

Déferrisation de l'eau potable

Question simple

Spectrophotométrie UV-visible : principe et application à la détermination d'une concentration

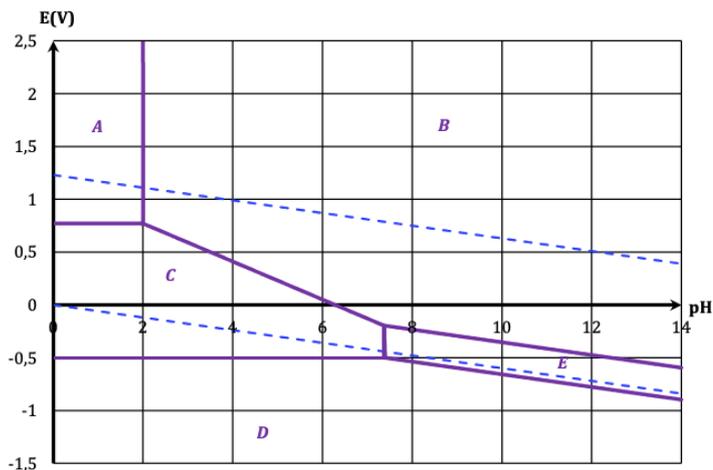
Question ouverte

La généralisation du recours au forage profond pour recapter les eaux minérales en s'affranchissant notamment des problèmes environnementaux, entraîne de plus en plus fréquemment la découverte d'eaux issues d'un milieu profond, réducteur et donc pouvant contenir du fer que l'on va fréquemment devoir éliminer. On parle alors de déferrisation. Le fer entraîne en effet, à des concentrations supérieures à 0,3 voire 0,1 mg/l, des effets indirects gênants pour l'utilisateur notamment d'ordre organoleptique (goût métallique de l'eau, turbidité, coloration rouge). Les techniques de déferrisation ont pour but de ramener les concentrations présentes en deçà des normes de potabilité des eaux destinées à la consommation humaine à savoir 0,2 mg/l pour Fe^{2+} (Décret du 3.1.1989).

On dispose d'une eau brute contenant du fer.

- 1) Proposer une méthode permettant de déterminer la concentration en fer dans cette eau brute.
- 2) Discuter la méthode de déferrisation par aération et ozonation d'une eau dont le pH est compris entre 5,5 et 8,5. L'écriture de la réaction modélisant la transformation supposée est attendue ainsi qu'une discussion sur son caractère favorable.

Document 1 : Diagramme E-pH du fer



Les frontières en trait plein délimitent les domaines de prédominance ou d'existence des espèces :

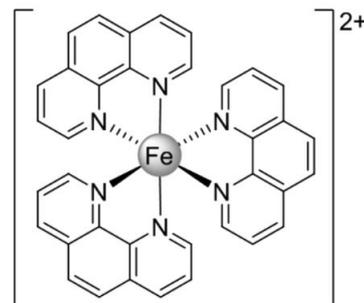
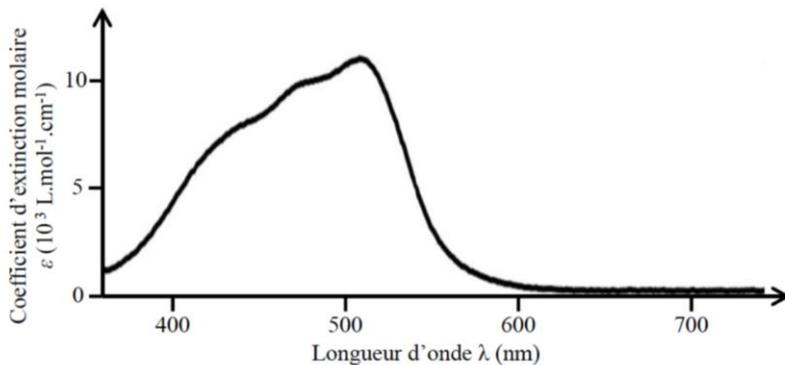
- Fe^{2+} (aq)
- Fe^{3+} (aq)
- Fe (s)
- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s)
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s)

Convention de tracé : la pression de tous les gaz est fixée à 1,0 bar

Document 2 : Le complexe $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$

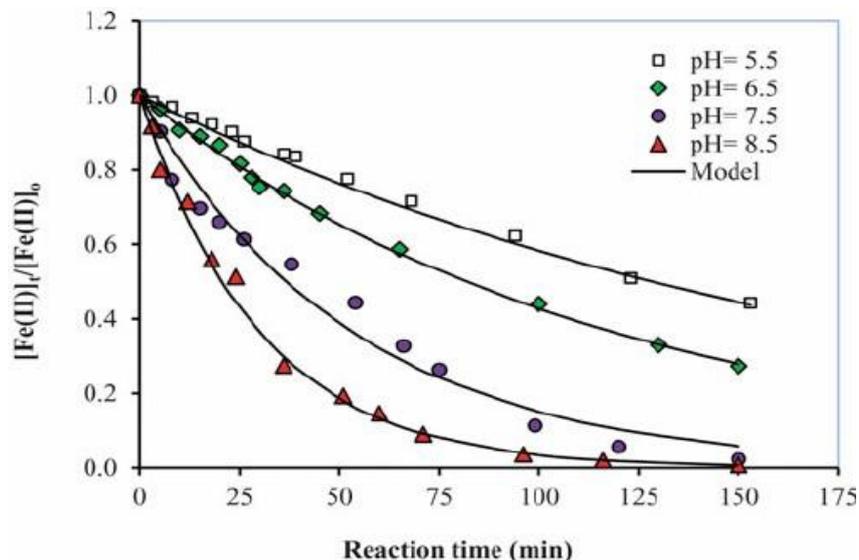
L'ion $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ donne avec l'orthophénanthroline (o phen) un ion complexe de couleur rouge orange de formule $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{2+}$. Cet ion complexe est stable dans une zone de pH comprise entre 2 et 9. On le placera en pratique, dans une solution tampon acide ethanoïque/ethanoate de pH = 4,75.

Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{2+}$ dans l'eau est le suivant :



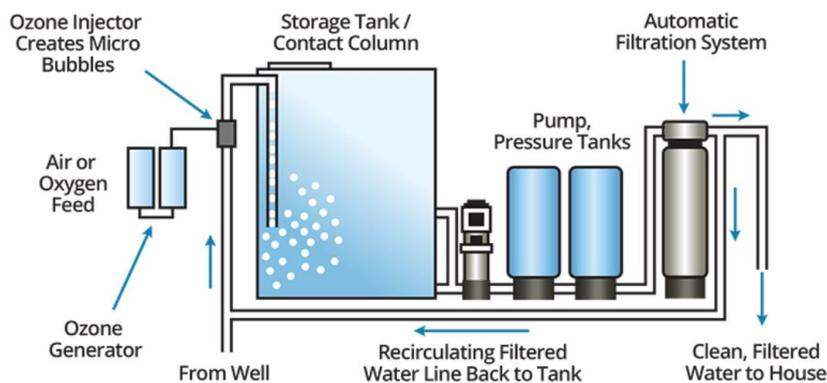
Document 3 : Déferrisation de l'eau par aération

Pour éliminer le fer, un traitement simple et efficace est d'effectuer une aération de l'eau. De l'air est injecté dans la solution pour atteindre la saturation en dioxygène dans l'eau et le solide qui se forme est filtré. Une étude réalisée à 25°C, dans une atmosphère saturée en dioxygène (donc à pression constante en dioxygène) à différents pH, et pour une concentration initiale en ions Fe^{2+} égale à 2,3 mg/L permet de tracer les courbes ci-dessous.

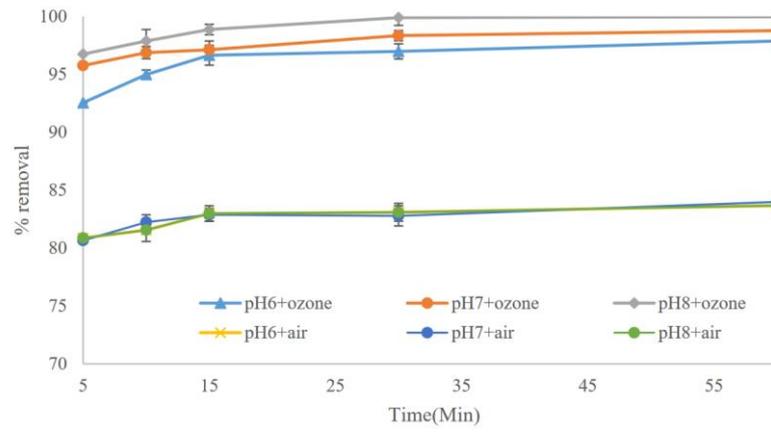


Document 4 : Déferrisation de l'eau par ozonation

Pour les eaux souterraines très chargées en fer, on préfère procéder par ozonation. De l'ozone (O_3) généré par oxydation de l'air, est mis en contact avec l'eau à déferriser. L'ozone est alors retransformé en dioxygène. On indique que $E^0(\text{O}_{3(g)}/\text{O}_{2(g)}) = 2,07 \text{ V}$ à 25°C. L'installation pour une ozonation est schématisée ci-dessous :



On représente ci-dessous le % de fer (initialement à une concentration en masse de 109 mg/mL) retiré d'une eau traitée par aération et par ozonation (sous un courant d'ozone à 0,57 mg/min) à différents pH.

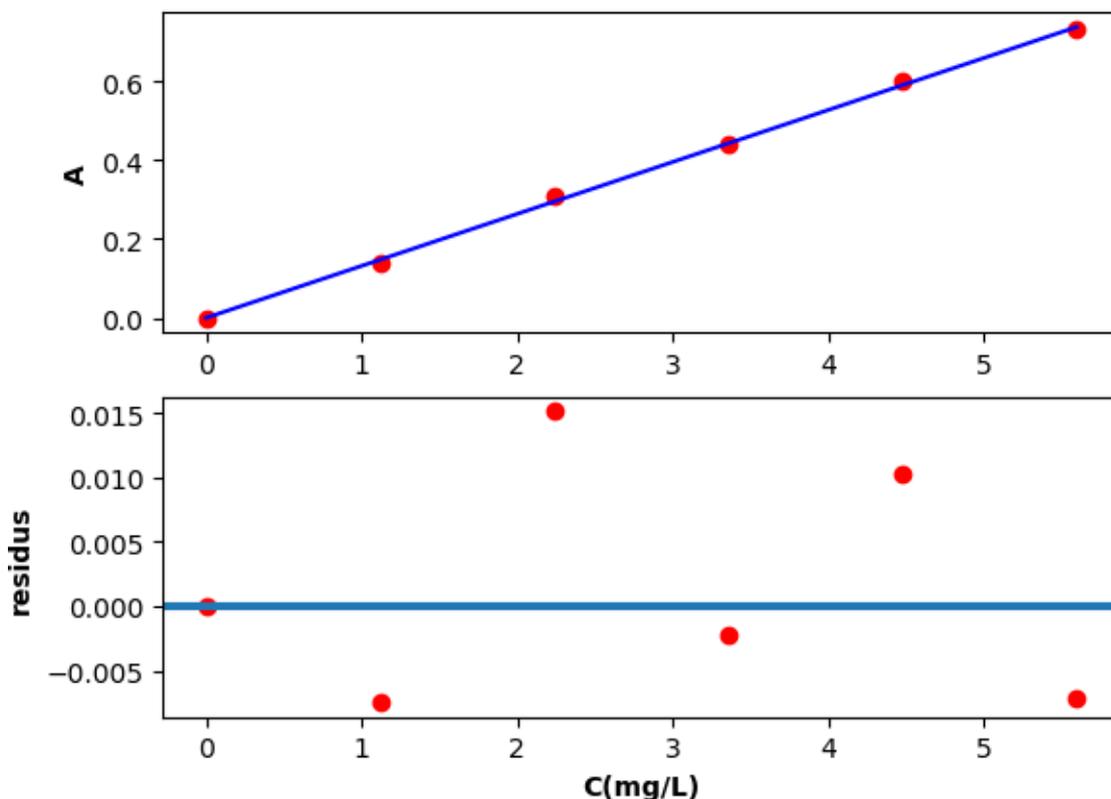


Documents supplémentaires

Une solution S_0 d'ions Fe^{2+} est préparée en pesant 0,098 g (+/-0,001 g) de sel de Mohr ($FeSO_4, (NH_4)_2 SO_4, 6 H_2O$; Masse molaire : 392,13 g/mole) et en complétant dans une fiole jaugée de 250 mL (+/-0.1mL) avec de l'eau acidifiée. On obtient une solution S_0 . On prépare les solutions S_i suivantes dans des fioles jaugées de 50 mL (+/-0.1mL). Les volumes de solution S_0 prélevés sont réalisés avec une burette (+/- 0,05 mL). On indique par ailleurs que les absorbances sont mesurées à +/- 1 %.

Solution	1	2	3	4	5	6
Volume (en mL) de solution S_0	0	1	2	3	4	5
Volume (en mL) de la solution d'ophen à $C=10^{-2}$ mol/L (dans l'éthanol)	2	2	2	2	2	2
Volume (mL) de solution tampon CH_3COOH/CH_3COO^- à 0,10 mol/L (pH = 4,8)	5	5	5	5	5	5
Eau distillée	43	42	41	40	39	38
Absorbance	0	0,14	0,31	0,44	0,60	0,73

Ces données nous permettent de tracer le graphique suivant :



Ces tracés sont réalisés à l'aide du script suivant :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 #Données
5 m0 = 0.098      #masse en g de sel de mohr
6 Mmohr = 392.13 #masse molaire en g/mol du sel de mohr
7 Mfer=56        #masse molaire en g/mol du fer
8 VfioleS0=250   #volume en mL de la fiole jaugée de la solution S0
9 VfioleSi=50    #volume en mL de la fiole jaugée des solutions S1 à S6
10 Aeau=0.49     #mesure de l'absorbance de la solution d'étude
11
12
13 VS0 = np.array([0,1,2,3,4,5]) # volume versé (en mL) de la solution S0
14 A = np.array([0,0.14,0.31,0.44,0.60,0.73]) # absorbance mesurée pour chaque solution S1 à S6
15
16 #Calcul des valeurs de concentration en masse de fer en mg/L#
17 C=
18
19 #Régression linéaire
20 p=np.polyfit(C,A,1)
21
22 #droite de régression
23 regression=
24
25 #Calculs des résidus
26 residus=
27
28 #Calcul de la concentration en masse de fer dans l'eau étudiée
29 Ceau=
30
31 #Tracé
32 plt.subplot(211)
33 plt.plot(C,A,'ro')
34 plt.plot(C,regression,'b')
35 plt.ylabel("A", fontweight="bold")
36
37 plt.subplot(212)
38 plt.plot(C,residus,'ro')
39 plt.xlabel("C(mg/L)", fontweight="bold")
40 plt.ylabel("residus", fontweight="bold")
41 plt.axhline(linewidth=3)
42 plt.show()
43
44 #écriture du résultat
45 print("la concentration en fer dans l'eau étudiée est:",Ceau,"mg/L")
46
```

L'exécution de la ligne 45 donne : « la concentration en fer dans l'eau étudiée est : 3.7212465332945084 mg/L »

La suite du script est le suivant :

```
48 N=10000
49
50 Ceau_sim=[]
51
52 for k in range(N):
53     m0_sim=np.random.uniform(m0-0.001,m0+0.001)
54     VfioleS0_sim=np.random.uniform(VfioleS0-0.1,VfioleS0+0.1)
55     VfioleSi_sim=np.random.uniform(VfioleSi-0.1,VfioleSi+0.1)
56     VS0_sim=np.random.uniform(VS0-0.05,VS0+0.05)
57     C_sim=1000*m0_sim/Mmohr*Mfer/(VfioleS0_sim*10**-3)*VS0_sim/VfioleSi_sim
58     A_sim=np.random.uniform(A-0.01*A,A+0.01*A)
59     p = np.polyfit(C_sim,A_sim,1)
60     Aeau_sim=np.random.uniform(Aeau-0.01*Aeau,Aeau+0.01*Aeau)
61     Ceau_sim.append(Aeau_sim/p[0])
62
63 u_Ceau=np.std(Ceau_sim,ddof=1)
```

Question 1 : Compléter les lignes 17, 23, 26 et 29. Discuter les courbes et le résultat obtenu.

Question 2 : Que permettent de calculer le bloc comprenant les lignes 48 à 63 ?

Correction

Question ouverte

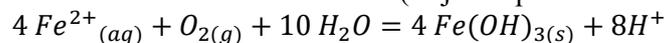
1) Proposer une méthode permettant de déterminer la concentration en fer dans cette eau brute.

Dosage par étalonnage, en rapport avec la question simple, après complexation préalable avec l'orthophénantroline. Le diagramme E-pH du fer (à compléter) montre qu'il est nécessaire de se placer à un pH inférieur à 7,5 pour s'assurer de la présence des ions Fe^{2+} . Un pH trop acide risquerait de protonner les atomes d'azote par lesquels les ligands se fixent au centre métallique. C'est la raison pour laquelle on utilise une solution tampon permettant de maintenir un pH autour de 4,8.

2) Discuter la méthode de déferrisation par aération et ozonation d'une eau dont le pH est compris entre 5,5 et 8,5. L'écriture de la réaction modélisant la transformation supposée est attendue ainsi qu'une discussion sur son caractère favorable.

Déferrisation de l'eau par aération

La superposition du diagramme E-pH de l'eau avec celui du fer, montre que le dioxygène et l'eau sont incompatibles, donc ils vont réagir favorablement ensemble. La réaction s'écrit (à ajuster par l'étudiant) :



ou en milieu basique : $4 Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2(g)} + 8 HO^- + 2 H_2O = 4 Fe(OH)_{3(s)}$

L'hydroxyde de fer (III) est alors aisément séparable par filtration.

Le document 3 montre que la cinétique d'oxydation du fer est d'autant plus rapide que le pH est élevé, ce que l'on peut confirmer avec un modèle cinétique. Il faut donc se placer à un pH plutôt basique (8,5) pour réaliser la déferrisation de l'eau.

Remarque : on peut orienter l'oral sur une étude du modèle cinétique en indiquant que les courbes modèles sont de la forme :

La vitesse de la réaction, si celle-ci admet un ordre s'écrit : $v = k[Fe^{2+}]^a[HO^-]^b(p_{O_2})^c$.

Pour un pH donné, la solution étant saturée, l'expression de la vitesse devient : $v = k_{app}[Fe^{2+}]^a$ avec $k_{app} = k[HO^-]_0^b(p_{O_2})_0^c$. Les points expérimentaux étant visuellement correctement approchés (voir cours), on en déduit : $a = 1$.

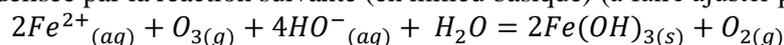
Par ailleurs, un relevé des temps de demi-réaction (voir cours : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} = \frac{\ln 2}{k[HO^-]_0^b(p_{O_2})_0^c} \Rightarrow \ln(t_{1/2}) =$

$\ln\left(\frac{\ln 2}{k(p_{O_2})_0^c}\right) - b \ln([HO^-]_0)$. Une lecture des temps de demi-réaction pour chaque pH et un tracé (calculatrice) de $\ln(t_{1/2})$ en fonction de $\ln([HO^-]_0)$ nous donnerait $b = 2$.

Déferrisation de l'eau par ozonation

Le document 4 montre que la méthode d'ozonation est très avantageuse par rapport à la méthode d'aération pour déferriser une eau très chargée en fer, et ce quel que soit le pH.

La transformation est modélisée par la réaction suivante (en milieu basique) (à faire ajuster par l'étudiant) :



Par ailleurs, au diagramme E-pH précédent on peut ajouter la courbe séparant les espèces $O_{3(g)}$ et $O_{2(g)}$

$$\begin{aligned} O_{3(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- &= O_{2(g)} + H_2O \\ E &= E^0(O_{3(g)}/O_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} \times \left(\frac{[H^+_{(aq)}]}{C^0} \right)^2 \right) = E^0(O_{3(g)}/O_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} \times \left(\frac{[H^+_{(aq)}]}{C^0} \right)^2 \right) \\ &= E^0(O_{3(g)}/O_{2(g)}) - 0,06 pH = 2,07 - 0,06 pH \end{aligned}$$

Les domaines entre les ions Fe^{2+} et l'ozone sont disjoints (« encore plus » que le fer et le dioxygène), ces deux espèces sont incompatibles, donc ils vont réagir favorablement ensemble (plus favorablement que le fer et le dioxygène).

Question supplémentaire 1 :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 #Données
5 m0 = 0.098 #masse en g de sel de mohr
6 Mmohr = 392.13 #masse molaire en g/mol du sel de mohr
7 Mfer=56 #masse molaire en g/mol du fer
8 VfioleS0=250 #volume en mL de la fiole jaugée de la solution S0
9 VfioleSi=50 #volume en mL de la fiole jaugée des solutions S1 à S6
10 Aeau=0.49 #mesure de l'absorbance de la solution d'étude
11
12
13 VS0 = np.array([0,1,2,3,4,5]) # volume versé (en mL) de la solution S0
14 A = np.array([0,0.14,0.31,0.44,0.60,0.73]) # absorbance mesurée pour chaque solution S1 à S6
15
16 #Calcul des valeurs de concentration en masse de fer en mg/L#
17 C= 1000*m0/Mmohr*Mfer/(VfioleS0*10**-3)*VS0/VfioleSi
18
19 #Régression linéaire
20 p=np.polyfit(C,A,1)
21
22 #droite de régression
23 regression=p[0]*C
24
25 #Calculs des résidus
26 residus=A-regression
27
28 #Calcul de la concentration en masse de fer dans l'eau étudiée
29 Ceau=Aeau/p[0]
30
31 #Tracé
32 plt.subplot(211)
33 plt.plot(C,A,'ro')
34 plt.plot(C,regression,'b')
35 plt.ylabel("A",fontweight="bold")
36
37 plt.subplot(212)
38 plt.plot(C,residus,'ro')
39 plt.xlabel("C(mg/L)",fontweight="bold")
40 plt.ylabel("residus",fontweight="bold")
41 plt.axhline(linewidth=3)
42 plt.show()
43
44 #écriture du résultat
45 print("la concentration en fer dans l'eau étudiée est:",Ceau,"mg/L")
46
```

Calcul de la concentration en masse de fer la solution S_0 :

$$n_{Fe,0} = n_{mohr} = \frac{m_{mohr}}{M(mohr)} \Rightarrow m_{Fe,0} = n_{Fe,0} \times M(Fe) = \frac{m_{mohr}}{M(mohr)} \times M(Fe)$$
$$\Rightarrow C_{Fe,0} = \frac{m_{Fe}}{V_{fioleS0}} = \frac{m_{mohr} \times M(Fe)}{M(mohr) \times V_{fioleS0}}$$

Calcul de la concentration en masse (en mg/L) de fer les solutions S_i (à rentrer ligne 17) :

$$C_{Fe,i} = 1000 \times \frac{m_{mohr} \times M(Fe)}{M(mohr) \times V_{S0}} \times \frac{V_i}{V_{fioleSi}}$$

Les graphiques montrent une répartition aléatoire des points expérimentaux autour de la droite de régression linéaire. Il semble donc y avoir un accord entre les points expérimentaux et la loi de Beer-Lambert.

Le résultat fourni par le script montre que cette eau n'est pas propre à la consommation.

Question supplémentaire 2 :

Le bloc 48-63 permet d'estimer l'incertitude sur la concentration en masse de fer dans l'eau étudiée.

Pour cela, on tient compte des différentes incertitudes fournis sur les paramètres d'entrée, dont les couples de valeurs (V_{S0} , A). Une méthode Monte-Carlo est ensuite lancée. Elle permet de générer N séries de points expérimentaux, d'effectuer N régressions linéaires, d'en déduire N coefficients directeurs et donc N valeurs de concentration en masse de fer. L'écart-type nous donne alors l'incertitude-type sur la concentration en masse de fer dans l'eau étudiée.