

LICENCE PRO : ÉQUILIBRES D'OXYDORÉDUCTION ET TRAITEMENT DU FER ET DU MANGANÈSE

Oxydant, réducteur, nombre d'oxydation, applications aux traitements

1. Oxydants et réducteur

1.1. Oxydant

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter 1 ou plusieurs électrons.



1.2. Réducteur

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder 1 ou plusieurs électrons.

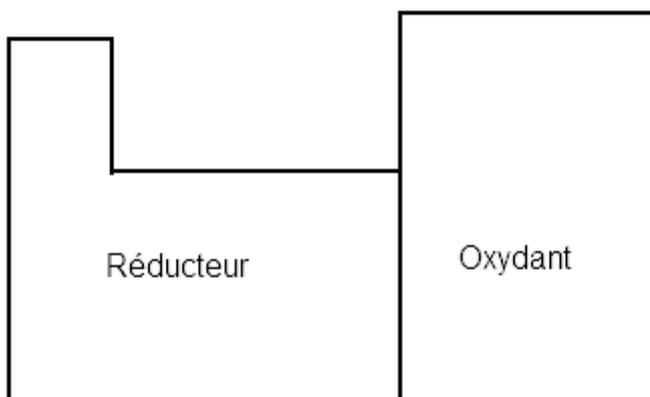


1.3. Réduction et oxydation

Une réduction transforme un oxydant en réducteur, c'est un gain d'électrons. (1.1)

Une oxydation transforme un réducteur en oxydant, c'est une perte d'électrons. (1.2)

1.4. Position dans la classification périodique



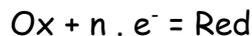
Les métaux sont, dans leur état d'atome, des réducteurs : Na, Ca, Cu, Fe

Les composés diatomiques à droite du tableau sont des oxydants : O_2 , F_2 , Cl_2

2. Couple oxydant/réducteur

2.1. Définition

Un couple oxydant/réducteur est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur, noté Ox/Red susceptible de s'échanger des électrons selon la $\frac{1}{2}$ équation suivante :



Remarque :

La $\frac{1}{2}$ équation d'oxydoréduction vérifie les lois de conservation

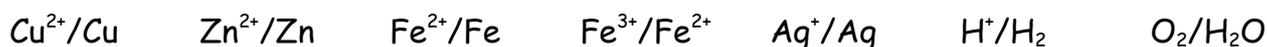
- conservation de la masse
- conservation de la nature des éléments
- conservation de la charge

Lorsque l'on équilibre les $\frac{1}{2}$ équations, on équilibre :

- O (élément oxygène) avec des molécules H_2O
- H (élément hydrogène) avec des ions H^+
- les charges avec des électrons e^-

2.2. Exemples de couple

Écrire les $\frac{1}{2}$ équation des couples suivants :



3. Potentiel standard E° (V)

Le potentiel standard d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur exprimée en volt (V) et notée E° . Ce potentiel appliquée aux couples d'oxydo-réduction permet de prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard E° est mesuré par rapport au couple proton/hydrogène (H^+ / H_2), de potentiel nul.

3.1. Classification

Quelques potentiels redox standard à 25°C :

	Oxydant	Réducteur	E° (V)	
	F ₂	F ⁻	2,87	
	S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01	
	H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77	
	MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69	
	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51	
	Au ³⁺	Au	1,50	
	PbO ₂	Pb ²⁺	1,45	
	Cl ₂ (g)	Cl ⁻	1,36	
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33	
	MnO ₂	Mn ²⁺	1,23	
	O ₂ (g)	H ₂ O	1,23	
	Br ₂ (aq)	Br ⁻	1,08	
	NO ₃ ⁻	NO(g)	0,96	
	Hg ²⁺	Hg	0,85	
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84	
	Ag ⁺	Ag	0,80	
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77	
	O ₂ (g)	H ₂ O ₂	0,68	
	I ₂ (aq)	I ⁻	0,62	
	Cu ²⁺	Cu	0,34	
	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	0,19	
	SO ₄ ²⁻	SO ₂ (aq)	0,17	
	S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09	
	H ⁺	H ₂ (g)	0,00	
	CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12	
	Pb ²⁺	Pb	-0,13	
	Sn ²⁺	Sn	-0,14	
	Ni ²⁺	Ni	-0,23	
	Co ²⁺	Co	-0,29	
	Cd ²⁺	Cd	-0,40	
	Fe ²⁺	Fe	-0,44	
	Zn ²⁺	Zn	-0,76	
	Al ³⁺	Al	-1,66	
	Mg ²⁺	Mg	-2,37	
	Na ⁺	Na	-2,71	
	K ⁺	K	-2,92	

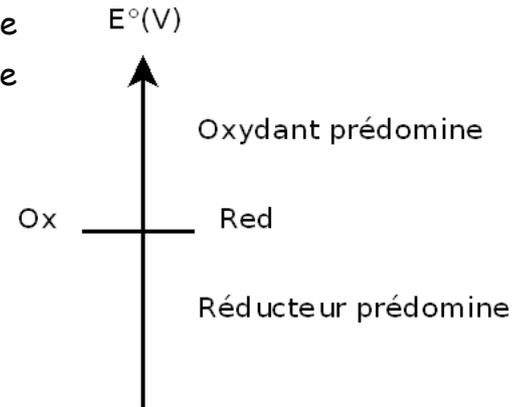
↑
pouvoir oxydant
croissant

↓
pouvoir réducteur
croissant

3.2. Diagramme de prédominance

On peut mesurer le potentiel d'oxydoréduction d'une solution avec une sonde redox. On estime alors l'espèce majoritaire du couple Ox/Red :

- $E_{\text{mesuré}} > E^\circ$: l'oxydant prédomine
- $E_{\text{mesuré}} < E^\circ$: le réducteur prédomine



4. Réactions d'oxydoréduction

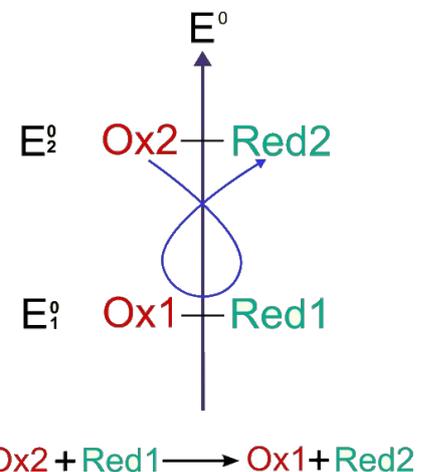
4.1. Prévion du sens de réaction

La réaction d'oxydoréduction se fait toujours entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Soit deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 tel que :

- $E^\circ_2 > E^\circ_1$
- alors l'oxydant le plus fort est Ox2
- et le réducteur le plus fort est Red1

La réaction se fait entre Ox2 et Red1.



4.2. Savoir écrire l'équation bilan

Une réaction d'oxydoréduction doit être équilibrée pour assurer un décompte exact des électrons mis en jeu, il faut donc combiner linéairement les demi-réactions (oxydation et réduction) de manière que le nombre d'électrons donnés soit exactement le nombre d'électrons acceptés : la réaction d'oxydoréduction est un échange strict d'électrons.

Méthode :

- A partir de l'énoncé, repérer les espèces qui vont réagir et noter les couples Ox/Red correspondants
- Comparer les potentiels standards $E^\circ(V)$ des deux couples et prévoir le sens de réaction
- Écrire les deux $\frac{1}{2}$ équations de chacun des couples
- Multiplier les $\frac{1}{2}$ équations de manière à ce qu'il y ait autant d'électrons mis en jeu
- Combiner (faire la somme) des deux $\frac{1}{2}$ équations afin de dresser l'équation bilan
- Vérifier (en éliminant) qu'il y a autant d'électrons captés que d'électrons cédés

5. Élimination du fer et du manganèse

Le fer et le manganèse sont naturellement présent dans les sols et se retrouvent ainsi facilement dans les eaux brutes (à des concentrations maximales de 10 mg/L de fer et 2 mg/L de manganèse) :

- dans les eaux de surface dont la concentration en oxygène dissous est faible (eau de lac)
- dans les eaux souterraines et provoque une consommation de l'oxygène dissous

Le fer peut aussi apparaître suite à un mauvais dosage du coagulant (chlorure ferrique), on parle alors de résiduel de coagulant. Il faut reprendre le dosage (2 mg Fe/ mg COD minimum) et réajuster le pH.

Le fer et le manganèse ne sont pas nuisibles pour la santé, mais il convient d'en contrôler les concentrations dans l'eau distribuée, car ils présentent des inconvénients à fortes concentrations :

- donner un goût métallique à l'eau (à partir de 50 $\mu\text{g/L}$ de Fe par exemple)
- tacher les vêtements au lavage et les équipements sanitaires
- peut oxyder les canalisations et se déposer puis induire un développement bactérien

5.1. Références de qualité :

- Fer Total : (Valeur max) 200 $\mu\text{g/L}$ (Valeur guide) 50 $\mu\text{g/L}$
- Manganèse total : (Valeur max) 50 $\mu\text{g/L}$ (Valeur guide) 20 $\mu\text{g/L}$

Le fer et le manganèse peuvent être associés sous forme de complexes à d'autres éléments ou insérés au sein de la matière organique.

Il convient donc de doser leur présence après minéralisation et obtenir ainsi leur valeur totale et pas uniquement dissoute.

Minéralisation : étape préalable pour doser l'ensemble d'une espèce (azote, fer, manganèse,...) qui serait associé à des complexes ou de la matière organique et qui n'est donc pas sous forme dissoute libre. On utilise généralement des acides fort afin de libérer les éléments à doser.

5.2. Principe de l'élimination du fer et du manganèse

Le fer se retrouve naturellement sous la forme d'ions ferreux Fe^{2+} , le manganèse sous la forme d'ion manganèse Mn^{2+} .

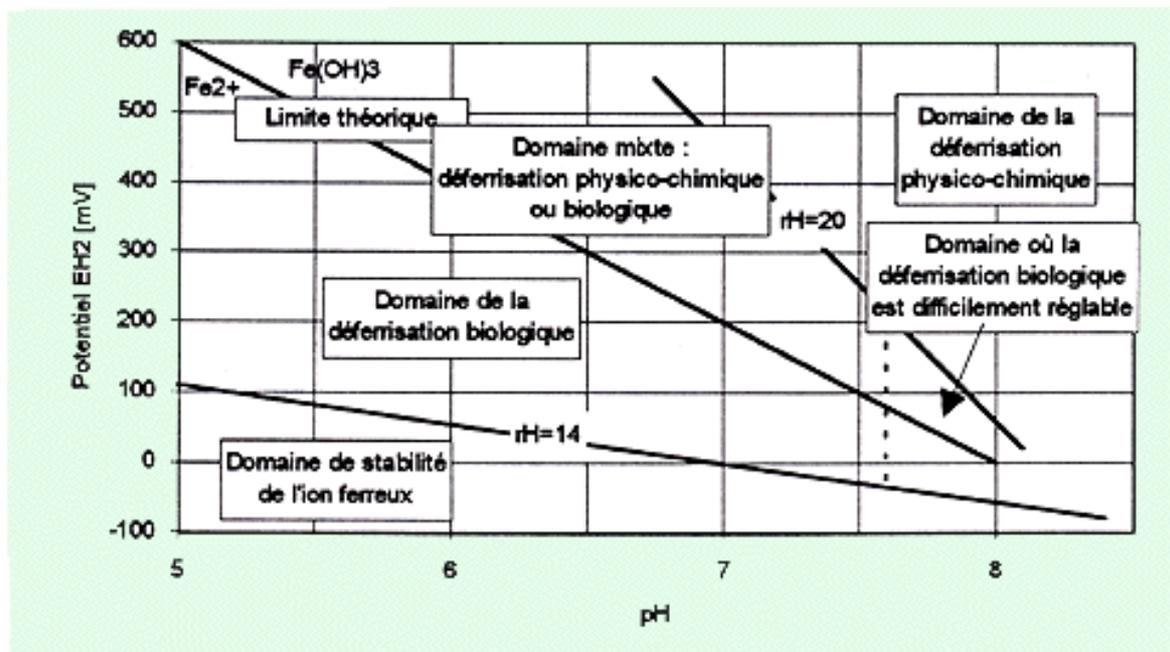
Ce sont des réducteurs, ils sont donc susceptibles d'être oxydés par :

- oxydation chimique (O_2 , O_3 , Cl_2 , ClO_2 , KMnO_4)
 - ou oxydation catalytique
 - ou oxydation biologique
- puis
- décantation des précipités obtenus
 - filtration

Le fer dissous est plus facile à éliminer que le manganèse dissous qui nécessitera un traitement plus poussé.

6. Élimination du Fer

6.1. Déferrisation physico-chimique



Ces procédés peuvent être conjoints d'une élimination du manganèse dissous. Ils permettent un démarrage immédiat mais présentent des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés.

Activité électronique : $rH_2 = 33,8 EH_2(V) + 2 pH$

6.1.1. Oxydation à l'oxygène de l'air

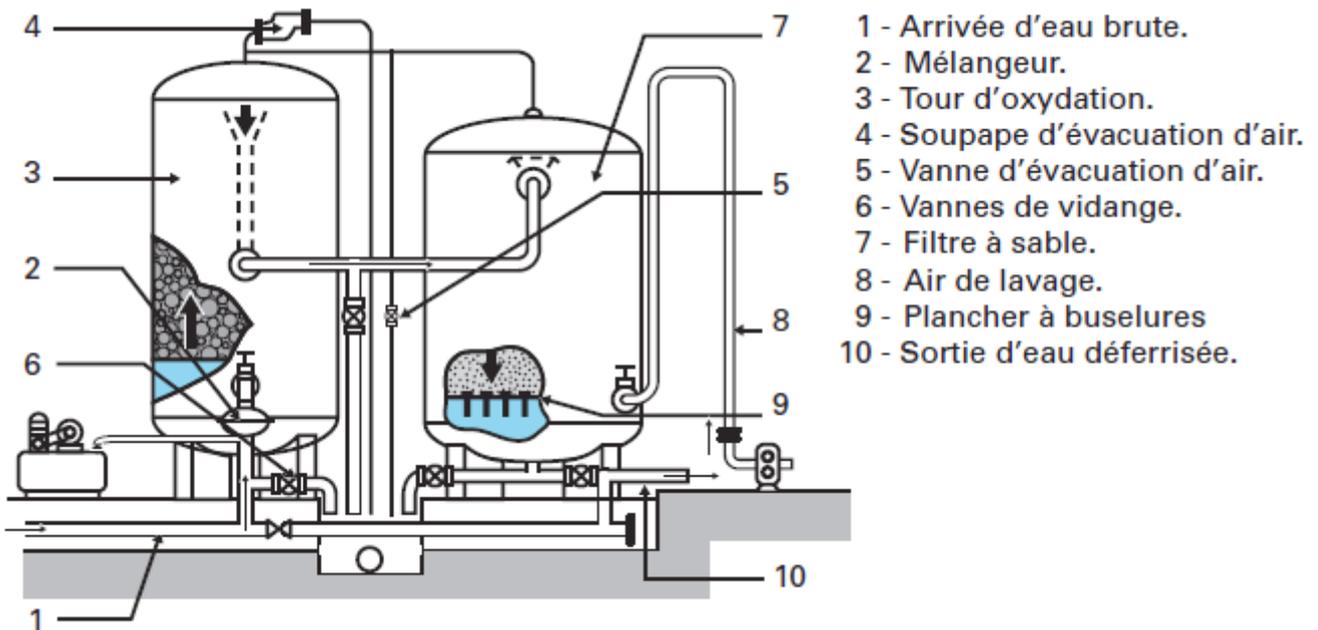
Ce procédé s'applique aux eaux brutes de concentration maximales 5 mg/L et dépourvue de manganèse dissous et de turbidité.

Cette réaction libère des ions H^+ et consomme donc du TAC. Elle se fera donc plus rapidement si le pH est élevé.

Elle permet aussi l'élimination du H_2S et du CO_2 agressif (par aération).

Mise en œuvre :

- **aération gravitaire** (cascade) suivi d'une filtration (ajout d'un décanteur si Fe important)
- **déferrisation sous pression** dans une tour de contact à pouzzolane puis filtration



Déferrisation sous pression au dioxygène de l'air

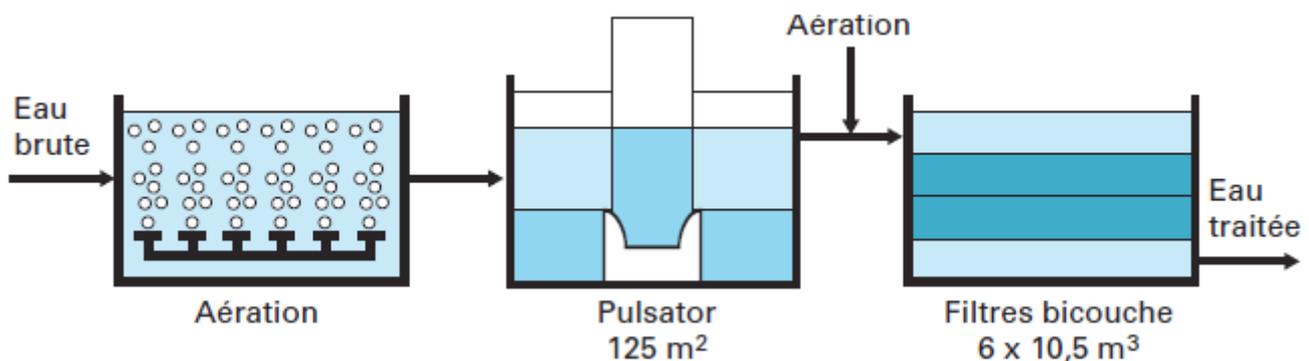
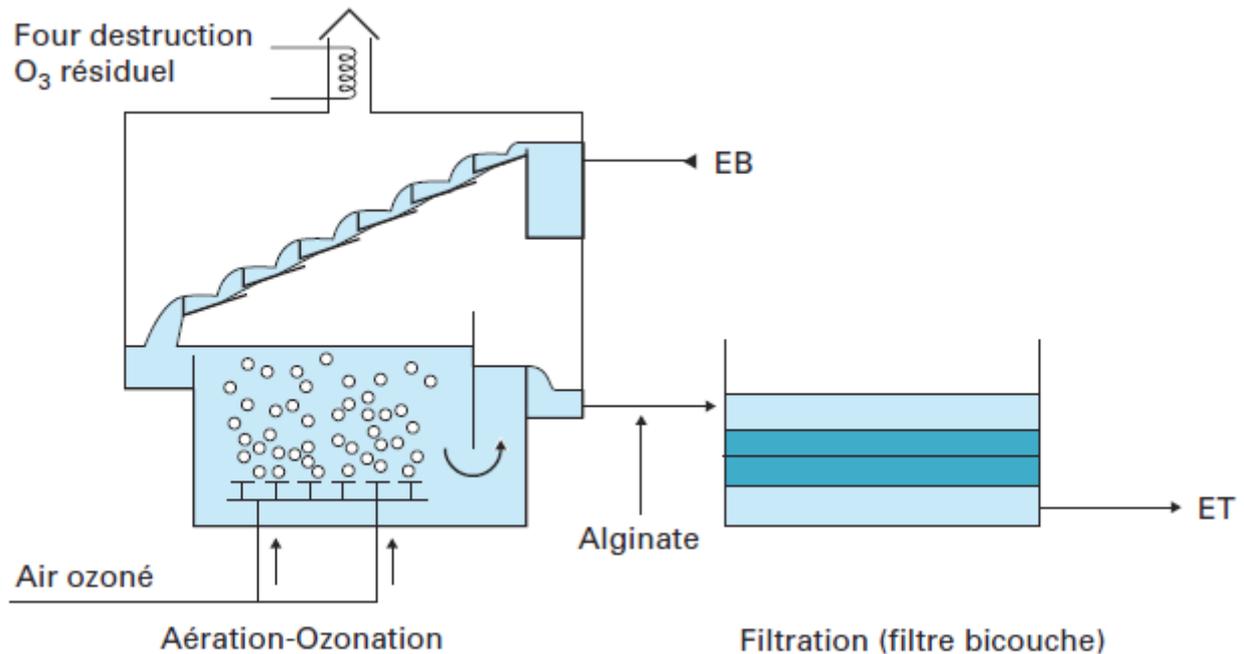


Illustration 1: Déferrisation par aération avec décantation/filtration

6.1.2. Oxydation par l'ozone

Cette réaction est utilisée lorsque l'eau brute contient de l'acide humique, des silicates et des phosphates.

L'eau brute arrive dans une tour d'ozonation, où elle réagit avec l'air ozoné puis subit une filtration.



Déferrisation à l'ozone puis floculation/filtration

6.2. Déferrisation biologique

6.2.1. Généralités

La déferrisation biologique repose sur le principe du développement de bactéries spécifiques du fer qui induisent une oxydation du fer. On poursuivra par une filtration.

6.2.2. Conditions optimales

- $\text{pH} > 7,2$
- $[\text{O}_2] > 2 \text{ mg/L}$
- Potentiel électrique $E > 100 \text{ mV}$

6.2.3. Mise en œuvre

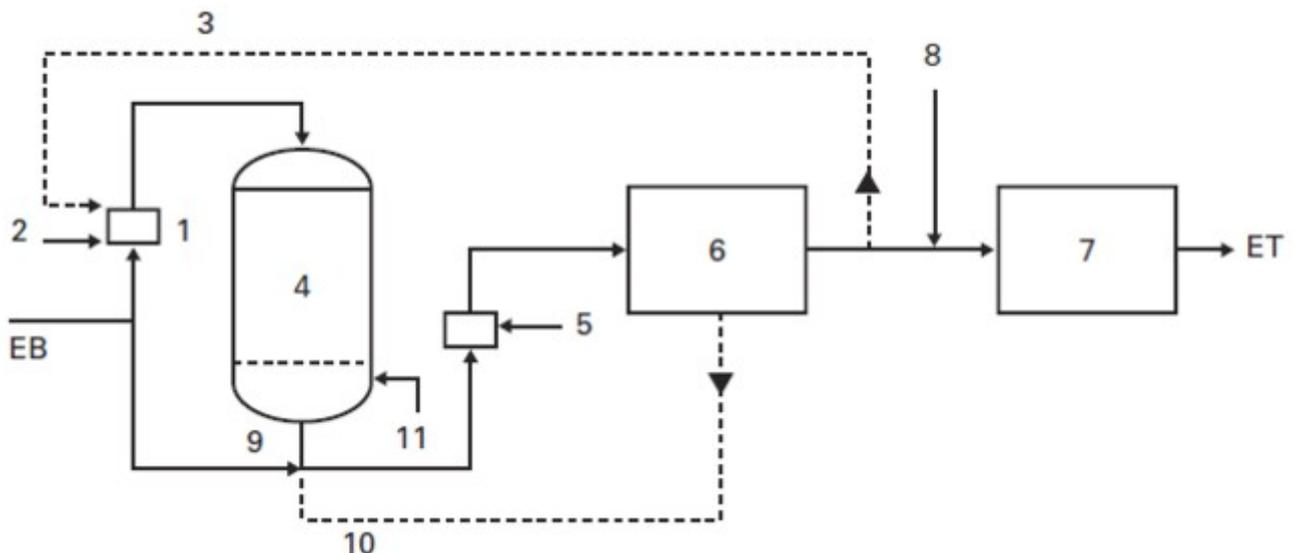
- système d'aération ménagée (apport O_2 pour les bactéries)
- un réacteur (sur support solide)
- système d'aération (pour réinjecter le dioxygène consommé)
- filtration

6.2.4. Avantages

- Oxydation rapide
- pas de réactif utilisé
- pas de correction de pH
- meilleur débit traité
- moins chère que la voie physico-chimique

6.2.5. Inconvénients

- Problème au démarrage (besoin d'ensemencement)
- mise en place d'une filière au KmnO_4 en parallèle
- très sensible à la pollution (est inhibé par H_2S et les hydrocarbures)
- est incompatible avec l'élimination du Mn^{2+} dans un même bassin
- les filtres doivent être lavés avec de l'eau filtrée non chlorée



Déferrisation biologique sous pression

Une installation de déferrisation biologique **sous pression** comprend :

- un système d'aération ménagée (1) ; cette aération peut être réalisée soit dans un mélangeur statique ou un pot de dissolution pour les installations sous pression avec injection d'air (2), soit par recirculation d'une partie de l'eau traitée aérée (3) ;
- un réacteur type **Ferazur** (Degrémont) (4) à grande vitesse de passage ;
- éventuellement un système d'aération complémentaire (5) pour porter la teneur en oxygène à la valeur convenable pour distribution ;
- éventuellement une citerne d'eau de lavage non chlorée (6) si le lavage ne peut se faire à l'eau brute ;
- une citerne d'eau traitée (7), après chloration (8) ;
- un ensemble de lavage comprenant le lavage à l'eau brute (9) ou à l'eau traitée (10) et un surpresseur de lavage (11).

6.3. Applications aux traitements

Exercice 1 : On traite l'eau brute d'une station d'eau potable, afin d'éliminer la présence d'ions manganèse Mn^{2+} , à la concentration initiale $[Mn^{2+}] = 0,100 \text{ mg/L}$. Les ions manganèse seront précipités sous forme de dioxyde de manganèse $MnO_{2(s)}$ par action du dichlore gazeux $Cl_{2(g)}$.

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont les suivants :



- Justifier qu'une réaction d'oxydoréduction puisse se produire
- Écrire les $\frac{1}{2}$ équations d'oxydoréduction mises en jeu
- Écrire l'équation bilan de cette réaction
- Calculer la masse de dichlore nécessaire pour éliminer 1 mg d'ions manganèse
- En déduire la masse de dichlore nécessaire pour traiter 250 m^3 d'eau brute

Exercice 2 :

L'eau brute contient, par moment, des ions Fe^{2+} à la concentration de $0,120 \text{ mg.L}^{-1}$. On souhaite alors ramener cette valeur à $0,050 \text{ mg.L}^{-1}$. Pour éliminer les ions Fe^{2+} , on effectue un traitement au permanganate de potassium.

Les produits de cette opération peuvent facilement être éliminés par filtration.

- Justifier qu'une réaction d'oxydoréduction puisse se produire.
- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives à chaque couple.
- En déduire l'équation de la réaction mise en jeu dans le traitement.
- Calculer la masse de permanganate de potassium nécessaire pour traiter un litre d'eau.

Couples	E° en V
MnO_4^- / MnO_2	1,68
Fe^{3+} / Fe^{2+}	0,77

Exercice 3 : Une eau brute présentant une concentration de 5 mg/L en Fe^{2+} est traitée par aération-filtration. Le débit de l'usine est $50 \text{ m}^3/\text{h}$

- Calculer la masse d' O_2 nécessaire pour éliminer 1 mg de fer. En déduire le taux de traitement de cette eau.
- Calculer la masse de dioxygène présent dans 1 m^3 d'air.
- En déduire le volume d'air nécessaire par heure. (débit horaire d'air)
- Calculer la masse de précipité alors formé en une heure.

Exercice 4 : Une eau brute présente une concentration en fer dissous Fe^{2+} égale à 8 mg/L.

Elle est traitée par action du dichlore gazeux. Le débit traité est $100 \text{ m}^3/\text{h}$

- Calculer la masse de Cl_2 nécessaire pour éliminer 1 mg de fer.
- En déduire le débit d'injection du dichlore.

Exercice 5 : On traite une eau souterraine contenant un excès de Mn^{2+} dissous avec une solution de permanganate de potassium. La concentration de l'eau brute est $C_{\text{Mn}^{2+}} = 20 \text{ mg/L}$.

On souhaite ramener cette concentration à 5 mg/L grâce au traitement mis en œuvre.

Le débit traité est de $125 \text{ m}^3/\text{h}$.

La concentration de la solution de permanganate de potassium utilisée est de : 0,1 mol/L.

- Écrire l'équation de réaction de traitement ($E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$)
- Calculer la masse de KMnO_4 à utiliser afin de traiter 1 mg de manganèse dissous.
- Calculer le flux de KMnO_4 (g/h) à utiliser pour traiter l'eau souterraine.

On injecte le KMnO_4 via une pompe doseuse de débit nominal 250 L/h .

- Calculer le débit d'injection du KMnO_4
- En déduire la position du vernier de la pompe doseuse.
- Réaliser un synoptique de fonctionnement avec les valeurs de l'énoncé et les valeurs calculées.

Exercice 6 : On choisit d'éliminer le fer par aération par cascades. Le but de cet exercice est de dimensionner la cascade. La concentration en Fe^{2+} à éliminer est de $12,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

Une contrainte technique impose une hauteur de marche de $0,3 \text{ m}$, ainsi chaque marche enrichie l'eau d'une concentration de $0,15 \text{ mg/L}$ en dioxygène dissous.

- Rappeler la masse de dioxygène nécessaire afin d'éliminer 1 mg de fer dissous.
- En déduire la masse de dioxygène nécessaire afin d'éliminer le fer dissous à traiter.
- Calculer le nombre de marches de la cascade et sa hauteur totale.

Exercice 7 : Le but de cet exercice est de déterminer l'intervalle de temps entre deux lavages successifs au niveau d'un filtre d'une usine de traitement. Le débit traité est de $150 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

Le filtre possède une vitesse de filtration de 5 m/h .

- Calculer la surface du filtre.

Le filtre possède une capacité de rétention de $0,25 \text{ Kg/m}^2$ en Mn^{2+} .

La concentration en Mn^{2+} à éliminer est de 5 mg/L .

- Calculer la capacité totale de rétention du filtre.
- Calculer le flux de Mn^{2+} à éliminer en kg/h .
- En déduire le temps de saturation du filtre (temps entre deux lavages successifs).