

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Chitosane : Extraction et application dans la  
synthèse des ferrates par voie électrochimique.**

**Présenté par :**

DERRAR Abderrahim Amar

EL FERTAS Nour el houda

**Encadré par :**

M<sup>me</sup> H.Hamitouche (promotrice)

M<sup>me</sup> N.Bennacer (Co-promotrice)

Année universitaire : 2020/2021

## **DEDICACE**

*Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour.  
C'est avec un très grand honneur que je dédie ce présent mémoire à :*

*Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les  
moments les plus pénibles de ce long chemin, MA MERE  
qui a été à mes côtés et ma soutenu durant  
toute ma vie, et MON PERE qui a sacrifié toute sa vie  
afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents*

*Spécial dédicace à ma binôme NOUR qui a partagé avec moi les moments  
difficiles de ce travail et sa famille.*

*À mes frères : Ziad et Ahmed*

*À ma sœur : Oumnia*

*À mon cousin : Imed*

*À Mes Grands-Mères*

*À toute ma famille : DERRAR et BOUMAZA pour leurs mots  
d'encouragement et leur gentillesse.*

*À Mes amis : Hassan, Rostom, Abdellah, Hicham, Amine et les amis de  
groupe " Zoomistes"*

*À Nabil et toute la famille de ALGERIAN PENA MADRIDISTA*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce  
projet soit possible, je vous dis merci.*

**ABDERRAHIM**

## **DEDICACE**

*C'est avec un très grand plaisir que je dédie ce travail*

*A la lumière de mes yeux, ma force, mon courage, la femme qui  
a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, la personne que j'aime  
le plus au monde, ma mère. Honnêtement, je ne sais pas ce que j'aurais fait sans  
toi.*

*A mon père qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. Ce travail est  
le fruit de tes sacrifice qui tu as consacré pour mon éducation et ma formation.*

*C'est grâce à vous que je suis arrivée aujourd'hui à ce niveau d'étude.*

*A mes chères petites sœurs, Djinine et Hadjer.*

*A mon binôme Derrar Abderrahim, qui a partagé avec moi les moments  
difficiles de ce travail.*

*A mes deux familles EL FERTAS et BERDJA, et à la mémoire de mon  
grand père qui nous a quitté cette année.*

*A toute mes amies, merci pour les mêmes, et à tous ceux que j'aime et qui  
m'aiment.*

*A ma petite famille LIGHT'S WORLD.*

**NOUR EL HOUDA**

## REMERCIEMENT

Avant tout, on remercie « **ALLAH** » le tout puissant qui nous a guidé tout au long de notre vie, qui nous a permis d'arriver aussi loin dans nos études, qui nous a donné le courage et la patience pour passer tous les moments difficiles, et qui nous a permis d'achever ce modeste travail.

Notre profonde et sincère gratitude est adressée à notre promotrice **Madame Hamitouche Houria**, pour avoir encadré ce modeste travail, pour sa disponibilité, sa gentillesse et tous ses conseils qui ont fait progresser ce travail.

Nous tenons à remercier les membres de **jury**, pour avoir examiné ce travail, et aussi **Pr.Zermane Faiza** notre chef d'option.

On remercie également notre ingénieure du laboratoire **Madame Djori Amel** pour son aide, sa gentillesse, et son soutien morale.

On présente aussi, nos remerciements à toutes personnes qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réussite de ce travail, surtout **Monsieur Dilmi Nacer** et **Monsieur Raoui Mohamed** doctorants à notre université.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى لإنتاج حديدات الصوديوم بالطريقة الكهروكيميائية، باستخدام خلية من جزأين مفصولة بغشاء كيتوزان الذي تم تحضيره في المختبر انطلاقاً من قشور الجمبري.

تم تحليل الكيتوزان المستخلص بواسطة الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية حيث انه تميز بمعايير فيزيائية وكيميائية.

الظروف التي تمت دراستها لإنتاج حديدات الصوديوم هي: كثافة التيار، تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم، زمن التحليل الكهربائي، تكوين ونوع الأقطاب الكهربائية ودرجة الحرارة المستعملة في التحليل الكهربائي.

تم تحليل حديدات الحديد المنتجة كمحلول وكمسحوق بواسطة الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية مرئية وحيود الأشعة السينية.

تمت دراسة تركيز حديدات الحديد التي تم الحصول عليها بمعايير مختلفة، وأظهرت النتائج أن التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية و الأشعة فوق البنفسجية على وجود حديدات الصوديوم، و أن الظروف المثلى لإنتاجها كانت كالتالي

(هيدروكسيد الصوديوم) = 20مول/ليتر كثافة التيار = 60 مملي أمبير / سم<sup>2</sup>. الوقت = 220 دقيقة. الأقطاب صلب عادي  
0.12 %C درجة الحرارة = 30 درجة مئوية.

## RESUME

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales pour la production des ferrates de sodium par la méthode électrochimique, à l'aide d'une cellule à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations, préparés au sein de laboratoire à la base des carapaces de crevette.

Le chitosane extrait chimiquement a été analysé par les techniques spectroscopiques infrarouge (IR) et par diffraction des rayons-X (DRX) et caractériser par des paramètres physico-chimiques.

Les paramètres étudiés pour la synthèse des ferrates sont : la densité de courant, la concentration de l'électrolyte, le temps de l'électrolyse, la composition et la forme des électrodes et la température d'électrolyse.

Les ferrates préparés en solution et en poudre ont été analysés par les techniques spectroscopiques à savoir UV-Visible, infrarouge (IR) et par diffraction des rayons-X (DRX). La concentration des ferrates obtenus avec différents paramètres a été étudié, Les résultats obtenus montrent que l'analyse par diffraction des rayon-X a identifié les ferrates et que les

conditions optimales pour la synthèse des ferrates de sodium sont :  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  et  $[\text{NaOH}] = 20 \text{ M}$ ,  $t = 220 \text{ min}$ , avec l'acier (0.12%C) et a  $T = 30^\circ\text{C}$ .

## **ABSTRACT**

The purpose of this work is to determine the optimum conditions for the electrochemical synthesis of sodium ferrates, using a two compartment cell separated by a laboratory prepared membrane based on chitosan extracted from shrimp shells.

The extracted chitosan was analyzed by IR and X-ray diffraction (XRD) and characterized by physicochemical parameters.

The effect of various operating parameters, such as current density, NaOH concentration, electrolysis duration, composition and type of electrodes and temperature on the electrochemical ferrate (VI) production was investigated.

The soluble and powder ferrates produced were analysed by UV, IR and X-ray diffraction (XRD).

Ferrate concentration with different parameters was studied, results showed that X-ray diffraction identified the sodium ferrate and that the optimum conditions for sodium ferrate synthesis were :  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{NaOH}] = 20 \text{ M}$ ,  $t = 3\text{h}30$  with iron (0.12%C) and at  $T = 30^\circ\text{C}$ .

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE 1

Tableau 1.1	Conditions optimales utilisés par des chercheurs similaire à notre travail.....	9
Tableau 1.2	Domaine d'application de chitosane.....	20
Tableau 1.3	Chronologie de quelques recherches sur le chitosane et ses applications associées.....	21

## CHAPITRE 2

Tableau 2.1	Nom, structure chimique, pureté et le rôle des produits utilisé.....	22
Tableau 2.2	Paramètres de la désacétylation.....	25
Tableau 2.3	La composition chimique d'électrode 0.087% C. ....	30

## CHAPITRE 3

Tableau 3.1	La teneur en eau et en cendre du chitosane.....	32
Tableau 3.2	Test de solubilité du chitosane. ....	33
Tableau 3.3	Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents électrodes, pour $i = 60 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 20 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 1\text{h}$ . ....	41

# LISTES DES FIGURES

## CHAPITRE 1

Figure 1.1	Structure moléculaire de ferrate.....	4
Figure 1.2	Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse des ferrates.....	6
Figure 1.3	La couleur violette des ferrates .....	10
Figure 1.4	Modes de vibrations des ferrates.....	11
Figure 1.5	Les trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse.....	11
Figure 1.6	Diagramme approximatif E°-pH des composés les plus répandus du fer .....	12
Figure 1.7	Applications principales de Fe <sup>VI</sup> . .....	13
Figure 1.8	schéma de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates dans une cellule à deux compartiments avec séparation par pont salin .....	16
Figure 1.9	Structure chimique de la chitine. ....	17
Figure 1.10	Structure chimique du chitosane. ....	18

## CHAPITRE 2

Figure 2.1	La carapace de crevette après lavage et séchage .....	23
Figure 2.2	Déminéralisation de carapace de crevette .....	23
Figure 2.3	Déprotéinisation de carapace de crevette .....	24
Figure 2.4	Désacétylation de carapace de crevette .....	25
Figure 2.5	La solution de gel .....	28
Figure 2.6	Montage expérimentale utilisé pour la synthèse électrochimique des ferrates.....	29

### CHAPITRE 3

Figure 3.1	Spectre IR du chitosane.....	34
Figure 3.2	Courbe de diffraction rayon-X de la chitine .....	34
Figure 3.3	Courbe de diffraction rayon-X du chitosane.....	35
Figure 3.4	Membrane à la base du chitosane .....	35
Figure 3.5	La couleur des ferrates avec différentes concentration.....	36
Figure 3.6	Les électrodes après l'électrolyse. ....	36
Figure 3.7	Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité de courant ; [NaOH]=20M,T=25 °C, t=1h.....	38
Figure 3.8	Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la concentration de la soude ; i=60mA/cm <sup>2</sup> , T=25°C, t=1h.....	39
Figure 3.9	Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse ; i=60mA/cm <sup>2</sup> , [NaOH]=20M, T=25 °C.....	40
Figure 3.10	Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents électrodes, pour i=60 mA/cm <sup>2</sup> et [NaOH]=20 M, T=25 °C, t=1h.....	41
Figure 3.11	Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la Température; i=60mA/cm <sup>2</sup> , [NaOH]=20M,.t=1h ;électrodes :acier ordinaire 0.12%C.....	42
Figure 3.12	Spectre UV-Visible du ferrate obtenu à la base de NaOH.....	43
Figure 3.13	Les ferrates (VI) en solution (avant filtration) et en poudre (après récupération).....	43
Figure 3.14	Spectre IR de la poudre des ferrates.....	44
Figure 3.15	Spectre DRX de la poudre des ferrates.....	45

## LISTE D'ABREVIATIONS

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
pH	Potentiel d'hydrogène	/
DA	Degré d'acétylation	%
DAA	Degré de désacétylation	%
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	/
UV	Ultra-violet	/
DRX	Diffraction rayon X	/
T	Température	°C
t	temps	h/min/s
I	L'intensité de courant	Ampère
i	La densité de courant	(mA /cm <sup>2</sup> )
C	Concentration	mol/l
F	La constante de Faraday	F=96500 C mol <sup>-1</sup>
n	Le nombre d'électron	n=6

# LISTE DES MATIERES

Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Abréviations	
INTRODUCTION .....	1
<b>CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
1.1. Le fer et ses composés .....	3
1.2. Les ferrates (VI) .....	3
1.3. Les ferrates (VI) alcalins .....	4
1.3.1. Historique de préparation des ferrates alcalins .....	4
1.3.2. Les méthodes de préparations des ferrates .....	5
1.3.2.1. Méthode par voie sèche .....	5
1.3.2.2 Méthode par voie humide .....	5
1.3.2.3 Méthode par voie électrochimique .....	5
1.4. Paramètres de la synthèse électrochimique .....	7
1.4.1. Electrolyte .....	7
1.4.2. L'anode .....	8
1.4.3. Cathode .....	8
1.4.4. Durée de l'électrolyse .....	8
1.4.5. Température .....	8
1.5. Les propriétés des ferrates .....	10
1.5.1. Les propriétés optiques .....	10

1.5.1.1 Couleur .....	10
1.5.1.2 Spectres d'absorption dans le visible .....	10
1.5.1.3. Analyse FTIR .....	10
1.5.2. Les propriétés physiques .....	11
1.5.2.1. Structure .....	11
1.5.3. Les propriétés chimiques .....	11
1.5.3.1. Stabilité .....	11
1.6. Applications des ferrates .....	12
1.6.1. Traitement des eaux .....	13
1.6.1.1. Coagulation-floculation .....	14
1.6.1.2. La désinfection .....	14
1.6.1.3. Oxydation des polluants organiques et inorganiques .....	14
1.6.2. Les batteries super-iron. ....	15
1.7. Types de séparations dans une cellule a deux compartiments .....	15
1.7.1. Le pont salin .....	15
1.7.2. Séparation par verre fritté .....	16
1.7.3. Séparation par membrane échangeuses de cations .....	16
1.8. Chitine et chitosane .....	17
1.8.1. Définitions .....	17
1.8.2. Production de la chitine et du chitosane .....	18
1.9. Propriétés du chitosane .....	18
1.9.1. Le degré de Désacétylation (DDA) .....	18
1.9.2. Le poids moléculaire .....	19
1.9.3. Solubilité .....	19

1.9.4. Viscosité .....	19
1.10. Les applications du chitosane .....	20

## **CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE**

1. Préparation des membranes .....	22
1.2. Extraction de la chitine et du chitosane .....	23
1.2.1. Le prétraitement .....	23
1.2.2. La déminéralisation .....	23
1.2.3. La déprotéinisation .....	24
1.2.4. La désacétylation .....	24
1.3. Caractérisation physico-chimique de chitosane .....	25
1.3.1. Teneur en cendres .....	25
1.3.2. Teneur en eau .....	26
1.3.3. Test de solubilité .....	26
1.3.4. Détermination du degré de désacétylation (DDA%) .....	26
1.3.4.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR .....	26
1.3.5 Analyse par diffraction rayons-X .....	27
1.3.6 Mesure du poids moléculaire par le viscosimètre .....	27
1.4. Préparation des membranes .....	28
2. Synthèse des ferrates .....	28
2.1. Appareillage et protocole de l'électrosynthèse des ferrates (VI) .....	28
2.2. Réactifs .....	29
2.3. Electrodes .....	30
2.3.1. Nettoyage des électrodes de fer .....	30
2.4. Paramètres étudié .....	30

2.4.1. Paramètre électrochimique à déterminer .....	30
2.5. Dosage des ferrates .....	31
2.6. Analyse des ferrates par spectre d'absorption dans le visible .....	31
2.7. Analyse des ferrates par spectre d'absorption IR .....	31
2.8. Principe de diffraction rayon X .....	31

### **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

1. Extraction du chitosane .....	32
1.1. Caractérisation physico-chimique du chitosane .....	32
1.1.1. Détermination de la teneur en eau et en cendre .....	32
1.1.1.1. Teneur en cendre .....	32
1.1.1.2. Teneur en eau .....	33
1.1.2. Détermination de la solubilité .....	33
1.1.3. Détermination du degré de désacétylation .....	33
1.1.3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR .....	33
1.1.4. Analyse par diffraction des rayons X .....	34
2. Préparation des membranes à la base du chitosane .....	35
3. Synthèse des ferrates .....	36
3.1. Observations et remarques macroscopiques .....	36
3.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse électrochimique des ferrates à partir de NaOH .....	37
3.2.1. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates .....	37
3.2.2. Effet de concentration sur la synthèse des ferrates .....	38
3.2.3. Effet de la durée d'électrolyse sur la synthèse des ferrates .....	39
3.2.4. Effet de la nature et la forme des électrodes sur la synthèse des ferrates.....	40
3.2.5. Effet de la température sur la synthèse des ferrates .....	42
3.3. Analyse des ferrates par spectre d'absorption dans le visible .....	42

3.4. Récupération de la poudre des ferrates .....	43
3.5. Analyse de la poudre des ferrates par spectroscopie IR .....	43
3.6. Analyse de la poudre des ferrates par diffraction de rayon-X .....	44
Conclusion .....	46
Références bibliographiques .....	47

## INTRODUCTION

Avec le développement rapide de l'économie et de la société, des problèmes environnementaux ont apparus. La pollution des eaux est l'une de ces problèmes menaçant l'humanité. Un grand nombre des canaux fluviaux sont coupés et pollués, et les eaux usées urbaines et les effluents industriels sont directement déchargés dans les fleuves et leur chemin continuera vers les différents sources d'eaux [1, 2].

Dans la perspective de la protection de l'environnement, le contrôle de la pollution de l'eau est devenu une préoccupation mondiale.

Le fer sous son état d'oxydation +6, plus connu sous le nom de ferrate (VI) a fait l'objet de nombreuses études, il est largement utilisé dans le traitement des eaux principalement en raison de son non toxicité et sa disponibilité [3, 4].

Les ferrates (VI) ont été identifiés comme un élément important pour la potabilisation, du fait de leur nature multifonctionnelle (oxydant, floculant, désinfectant et décolorant) et à leur capacité d'oxyder une large gamme de contaminants présents dans l'eau et les eaux usées[5, 6].

Il existe trois méthodes de production des ferrates, y compris les méthodes d'oxydation par voie humide, sèche et électrochimique [7]. La synthèse par voie sèche est un peu compliquée, elle nécessite beaucoup des réactifs de nature explosif, des températures très élevée et des fours spéciaux. D'autre part, la présence des produits toxique dans la voie humide comme l'hypochlorite ou le chlore rend le procédé de synthèse dangereux. La méthode électrochimique est également plus rentable, elle présente des avantages tels que la simplicité, la sécurité et elle permet d'obtenir du ferrate sous forme liquide et poudre, sans impuretés.

Cependant, plusieurs facteurs empêchent l'utilisation des ferrates à l'échelle industrielle comme le coût de fabrication et leur stabilité au cours du temps [8] , ceci nécessite plus de recherches et d'innovation pour surmonter ces problèmes et développer ainsi de nouvelles méthodes.

Dans ce but, ce travail est dédié à l'étude de la synthèse des ferrates (VI) par la méthode électrochimique à l'aide d'une cellule à deux compartiments séparés par une membrane en Chitosane extrait à partir des carapaces des crevettes.

Ce mémoire comporte trois chapitres, Le premier présent des généralités sur les ferrates (VI) et le Chitosane. Au début une étude bibliographique sur les ferrates et le Chitosane est fourni en détaillant leurs structures chimiques, leurs propriétés physico-chimiques, leurs procédés de préparation ainsi que leurs applications.

Dans le deuxième chapitre est abordé en détail les appareillages et les méthodes d'expérimentation. Les différentes méthodes d'analyses sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail et donnera leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale est présentée où elle résumera les résultats obtenus et quelques perspective pour la poursuite de notre étude.

# CHAPITRE 1

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre comporte deux grandes parties : la première partie propose un état de l'art sur les ferrates, leurs propriétés, l'histoire et leurs domaines d'utilisation. La deuxième partie présente des généralités sur le Chitosane et ses diverses applications. Cette présentation est basée sur les ferrates (VI) et leur synthèse par voie électrochimique.

### 1.1. Le fer et ses composés

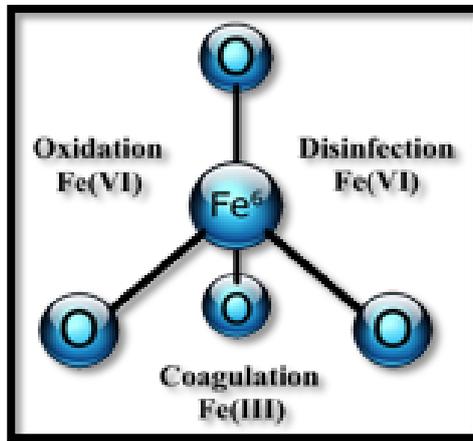
Le fer est un métal magnétique malléable. On le trouve sous différentes formes de minéraux dans la nature. Le fer est devenu l'un des éléments les plus utilisés dans les industries de l'acier et de la fonte grâce à ces excellentes propriétés.

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (environ 5%). À l'air libre humide, la forme métallique se corrode en formant un hydroxy-carbonate complexe appelé rouille. Il peut exister sous sa forme élémentaire ( $\text{Fe}^0$ ) et typiquement en solution (selon les conditions de pH et Eh) à l'état de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . En plus de trois états d'oxydation stables connus (1, 2, 3), des environnements oxydants forts causent l'apparition des états d'oxydation plus élevés (4, 5, 6).

Ces états d'oxydation sont appelés ferrates, dont l'état le plus stable et le plus simple à synthétiser est le ferrate 6 qui a été observé pour la première fois par Stahl en 1702 [9].

### 1.2. Les ferrates (VI)

Un sel rouge foncé oxydant fort, similaire au chromate et au sulfate. Le ferrate est formé de nombreuses manières (par exemple, en chauffant de la limaille de fer et du nitrate). La formule moléculaire de l'ion ferrate (VI) est  $\text{FeO}_4$ , et sa structure cristalline est tétraèdre, isomorphe avec chromate et permanganate. Le ferrate de sodium ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ) et de potassium ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) sont généralement utilisés pour traiter et purifier l'eau [10].



**Figure 1.1 :** Structure moléculaire de ferrate.

### 1.3. Les ferrates (VI) alcalins

#### 1. 3. 1. Historique de préparation des ferrates alcalins

Le ferrate a été découvert pour la première fois en 1702. Stahl a observé en 1715 l'apparaissant d'une couleur violet quand le sel fondu produit par un mélange de nitrate de potassium et de limaille de fer a été dissous dans l'eau. Plus d'un siècle plus tard, en 1834, le même composé s'est formé lors du chauffage d'un mélange de sel de potassium et de divers minerais de fer. En 1841, Poggendorff enregistre l'apparaissant de couleur violet lors de l'anodisation d'électrodes de fer dans des solutions alcalines. Dans le même temps, Frémy a proposé la formule  $\text{FeO}_3$  pour le composé coloré. Même si  $\text{FeO}_3$  n'a jamais été isolé, dans les années suivantes, différentes méthodes ont montré l'existence de l'état d'oxydation +6 du ferrate de baryum. Moeser a résumé ce travail dans une revue sur les ferrates et leur chimie.

La période la plus intéressante pour la production de ferrate a commencé au début du 20ème siècle avec le développement de la technologie des batteries alcaline Ni-Fe. Haber et Pick ont suivi l'influence de différents paramètres sur la synthèse électrochimique du ferrate (VI).

Plusieurs chercheurs ont étudié la production chimique de ferrate (VI) qui accompagne la procédure de purification. De plus, la technologie électrochimique a été étudiée par Tousek, Helferich et plus tard par Venkatadri et al .Le travail de ces trois derniers chercheurs est basé sur l'optimisation des conditions qui fournissent des rendements plus élevés pour la synthèse électrochimique du ferrate [11].

Les applications des ferrates ont améliorée, notamment son application en synthèse organique, anticorrosion et la protection de l'environnement. Les recherches récentes sur le ferrate (VI) incluent le développement de méthodes de caractérisation et les propriétés du ferrate [12].

### 1.3.2. Les méthodes de préparations des ferrates

En général, il existe trois méthodes pour préparer les ferrates (VI) :

1. L'oxydation par voie sèche en fondant différents minéraux oxydés du fer dans des milieux fortement alcalins et sous un courant d'oxygène.
2. L'oxydation par voie humide en utilisant un oxydant (l'hypochlorite ou le chlore) et le sel de Fe (III) en milieu fortement alcalin
3. La méthode électrochimique avec un milieu fortement alcalin (NaOH ou KOH), par oxydation anodique en utilisant des électrodes en fer [10].

#### 1.3.2.1. Méthode par voie sèche

La synthèse par voie sèche nécessite des températures supérieures ou égales à 500°C ce qui semble peu convaincant, cela est dû à la mauvaise stabilité thermique du ferrate de métal alcalin. De plus, la nature explosive du milieu réactionnel rend le processus de synthèse à haute température dangereux.

#### 1.3.2.2 Méthode par voie humide

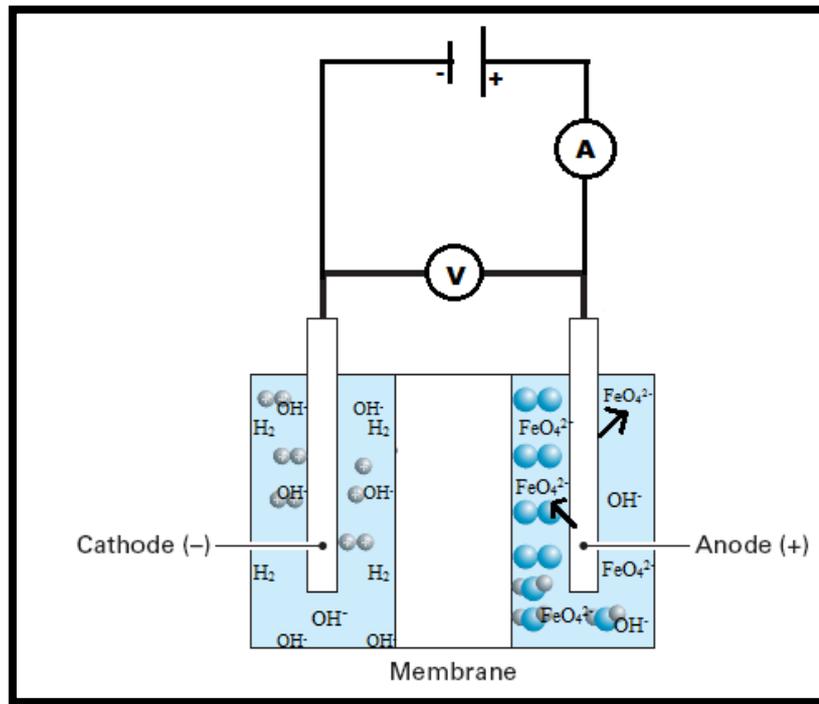
L'oxydation par voie humide se fait en milieu fortement alcalin par oxydation d'une solution ferrique pour former la solution de ferrate (VI). Comme la solution de ferrate peut se décomposer rapidement, les protocoles de précipitation, ceux de lavage et de séchage sont nécessaires pour obtenir un produit stable et solide, ce qui rend le processus de la synthèse par voie humide très coûteuse.

#### 1.3.2.3 Méthode par voie électrochimique

Cette méthode est la plus rentable pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés. Le principe de synthèse consiste à oxyder le fer brut ou des sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées [12].

Plusieurs efforts ont été faits pour synthétiser le ferrate(VI) par voie électrochimique. La préparation électrochimique du ferrate consiste généralement à oxyder le fer en Fe (VI) en placent des électrodes (Fer ou alliage) dans une cellule électrolytique contenant une solution alcaline forte (telle que NaOH ou KOH ou les deux) et faire passer un courant électrique [12]. Cette méthode est la plus rentable, la plus sécurisée et la plus facile pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés.

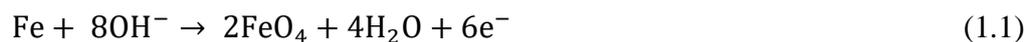
Le dispositif expérimental pour réaliser la synthèse par voie électrochimique est représenté sur la figure (1.2)



**Figure 1.2 :** Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse des ferrates.

A l'anode deux réactions compétitives ont lieu :

Oxydation simultanée du fer et du solvant selon :



A la cathode, seule la réduction du solvant en hydrogène a lieu :



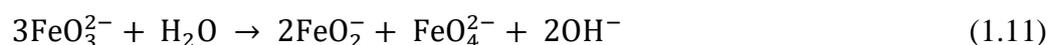
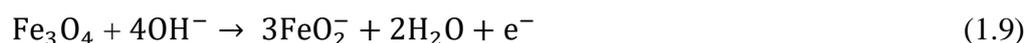
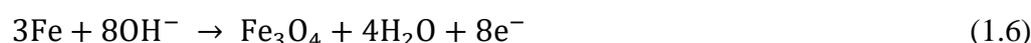
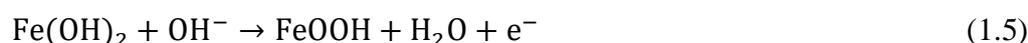
Les différentes étapes nécessaires pour assurer la formation des ferrates sont les suivantes :

1-La formation des espèces intermédiaires.

2-La formation du ferrate.

3-La formation d'une couche de passivation qui empêche la production des ferrates.

Les réactions suivantes montrent le comportement du fer en milieu alcalin fort ; principalement la dissolution active du fer et la réorganisation de la couche superficielle sont effectuées selon les réactions (1,4) - (1,7). Ils ont ensuite supposé que les oxydes et hydroxydes solides formés à la surface de l'anode sont dissous par interaction avec des ions hydroxyde qui se décomposent de la surface du fer et permettent à l'anode de se dissoudre en continu ((1.8) - (1.9)). Par la suite, la passivation va libérer une grande quantité d'oxygène, ce qui va interférer avec la passivation de transition (dissolution du fer), entraînant la formation du ferrate (VI) selon les réactions (1,10) - (1,12) [13].



#### 1.4. Paramètres de la synthèse électrochimique

Nombreuses études ont montrées que la production électrochimique de ferrate (VI) peut être affectée par plusieurs facteurs, principalement, type et concentration d'électrolyte composition et forme de l'anode, durée de l'électrolyse, température et densité de courant.

##### 1.4.1. Electrolyte

D'après les recherches effectuées, le rendement d'électrolyse est meilleur avec une solution de soude au lieu d'une solution de sel de potassium. En effet, la nature de l'hydroxyde joue un rôle important sur le rendement de la synthèse. La raison principale est la différence de solubilité des sels de sodium ou de potassium à alcalinité constante. Une autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée à la surface de l'électrode [7].

#### 1.4.2. L'anode

Quelle que soit la nature de l'anode (fer, fonte, acier, etc.), elle peut être synthétisée électro chimiquement. Cependant, de nombreuses études tentant de déterminer quelle anode offre les meilleures performances ont montré que l'efficacité d'oxydation du fer profond est très sensible à la composition de l'anode, en particulier à sa teneur en carbone. Par conséquent, les anions  $\text{FeO}_4^{2-}$  ont une coloration violette typique et sont plus intenses dans les alliages riches en carbone. D'autres éléments comme le manganèse et le silicium semblent d'avoir aucun effet sur le rendement de synthèse. Bouzek et al [14] ont étudié plus précisément l'effet de la morphologie du carbone dans les électrodes en fer (graphite ou carbure), et ils ont observé que cela affecte les propriétés de la couche d'oxyde-hydroxyde. Ils montrent que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) sont différentes selon la forme de carbone (sous forme graphitique ou sous forme de carbure).

Le carbure de fer élimine les propriétés de passivation de cette couche de la manière suivante : désintégration locale, de sorte que l'anode s'oxyde et se dissout en continue. La couche d'oxyde, plus poreuse, plus désordonnée est donc plus active.

Dans le cas du fer pur, la couche d'oxyde est compacte, donc moins solubilisable, elle protège plus l'anode contre la dissolution. Si le carbone est sous forme de graphite, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, autres chercheurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate(VI) en Fe III[15, 9].

#### 1.4.3. Cathode

Elle peut être en acier, en nickel, en fer ou en alliages tels que Ni-Mo ou Ni-V... [7].

#### 1.4.4. Durée de l'électrolyse

La concentration en Ferrate (VI) augmente avec le temps, mais elle suit une évolution non linéaire, parce que la couche d'oxyde à l'origine de la passivation, s'épaissit dans le temps et protège l'électrode de la dissolution. De ce fait, la durée de l'électrolyse ne doit pas être trop longue [15].

#### 1.4.5. Température

La température est un paramètre qui peut affecter de manière significative la synthèse du ferrate (VI). Premièrement, l'augmentation de la température peut favoriser la passivation de la surface d'électrode pendant le processus de polarisation anodique. Ceci est dû à

l'amélioration de l'interaction chimique entre la couche oxo-hydroxyde avec les groupes hydroxyde de la solution lors de la formation du produit soluble. Par conséquent, la surface de l'anode est exposée en continu à l'électrolyte et à la solution d'anode. De nombreux chercheurs ont observé cet effet positif de la température. D'autres chercheurs ont découvert que l'effet négatif de la température été visible, ce phénomène s'explique par le fait que l'augmentation de la température peut améliorer la cinétique de décomposition du ferrate (VI) [16].

**Tableau 1.1 :** Conditions optimales utilisés par des chercheurs similaire à notre travail.

Conditions optimales						
Auteurs	Temps (h)	Densité (mA/cm <sup>2</sup> ) ou Intensité (A)	Électrolyte	Température (°C)	Année	Réf
Ruobing Pi et al	4	51.5	[NaOH] = 12.0 mol/L	34 ± 2	2021	[3]
Sibel BARISCI	1.30	3A	[NaOH] = 16.0 mol/L	25	2018	[17]
Sibel BARISCI	3	3A	[NaOH] = 20.0 mol/L	25	2018	[10]
Xuhui Sun et al	3	3A	[NaOH] = 12.0 mol/L	35	2016	[18]
Abdellatif ELMaghraoui et al	1	1.3A	[KOH] = 14.0 mol/L	60	2015	[19]
En-long Yanga et al	1.30	4.5	[NaOH] = 16.0 mol/L	25	2012	[20]
Zuzana Mácová et al	3	10	[NaOH] = 14.0 mol/L	20	2009	[15]
Stuart Licht et al	1.30	1.6 A	[NaOH] = 14.0 mol/L	45	2002	[21]

## 1.5. Les propriétés des ferrates

### 1.5.1. Les propriétés optiques

#### 1.5.1.1 Couleur

L'ion  $\text{FeO}_4^{2-}$  a la même couleur que l'ion  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Une couleur violette profonde fut observé dans les solutions fortement alcalines, ils sont facilement identifiables par la couleur.



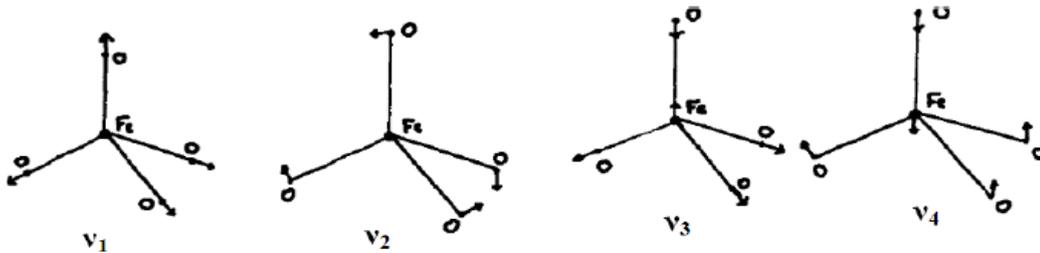
**Figure 1. 3 :** La couleur violette des ferrates.

#### 1.5.1.2 Spectres d'absorption dans le visible

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer est due à la présence de ferrates (VI) tétraédrique  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Son pic d'absorption à une longueur d'onde comprise entre 500 et 510 nm, il permet de différencier le ferrate (VI) d'autres formes dissoutes du fer. Cela rend le spectre d'absorption un outil approprié pour identifier le ferrate [22].

#### 1.5.1.3. Analyse FTIR

L'ion  $\text{FeO}_4^{2-}$  a une structure tétraédrique avec un atome de fer au centre. Par spectroscopie d'absorption infrarouge, les molécules tétraédriques ont quatre modes de vibration comme indiqué ci-dessous (figure 1.4) [25, 26].

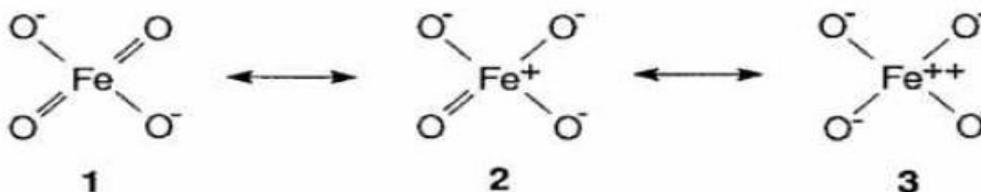


**Figure 1.4 :** Modes de vibrations des ferrates.

## 1.5.2. Les propriétés physiques

### 1.5.2.1. Structure

Les cristaux de ferrate ont une structure tétraédrique, de sorte que quatre atomes d'oxygène sont liés de manière covalente à l'atome de fer central à l'état d'oxydation +6. Les ions Fe (VI) peuvent avoir trois structures hybrides de résonance en solution à base d'eau, comme montré sur la figure (1.5) [25].



**Figure 1.5 :** Les trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse.

## 1.5.3. Les propriétés chimiques

### 1.5.3.1. Stabilité

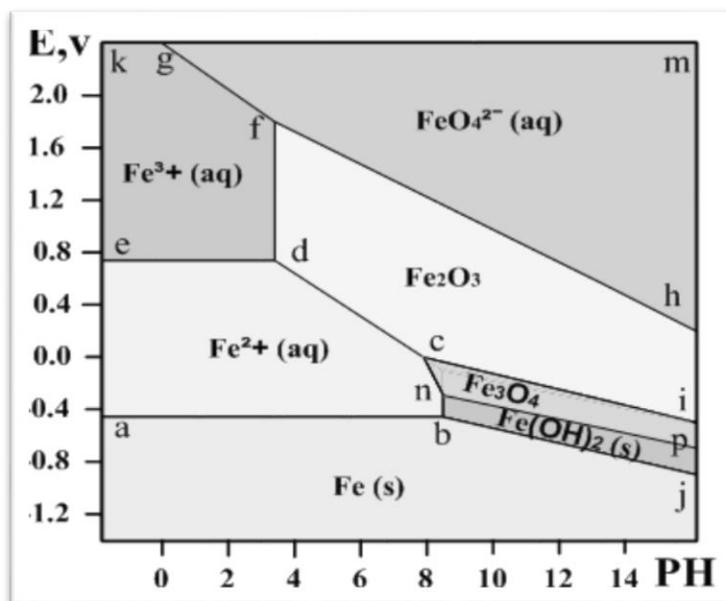
Selon Tsapin et al. les ferrates, dans la phase liquide, sont plutôt stable dans les solutions fortement alcalines à  $\text{pH} > 10$  ; dans le diagramme du  $E^\circ$ -pH, où  $E^\circ$  est le potentiel d'oxydation du système, les zones de stabilité de différentes phases ferrifères sont représentées (figure 1.5) [26]. Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure du diagramme.

Lorsque la dissolution de sels de ferrates dans l'eau, un dégagement d'oxygène aura lieu avec une précipitation de l'hydroxyde ferrique. Ce qui rend la solution de ferrate instable selon l'équation (1.13).



Le taux de décomposition des ferrates dépend de la concentration initiale de ferrate, des ions coexistant, du pH ainsi que de la température de la solution. Les solutions de ferrates sont plus stables quand elles sont plus diluées. Selon ces études, au stade initial les ions ferrates se décomposent rapidement mais à faible concentration en présence de KCl et KNO<sub>3</sub> ils sont stables, les phosphates retardent significativement leur décomposition.

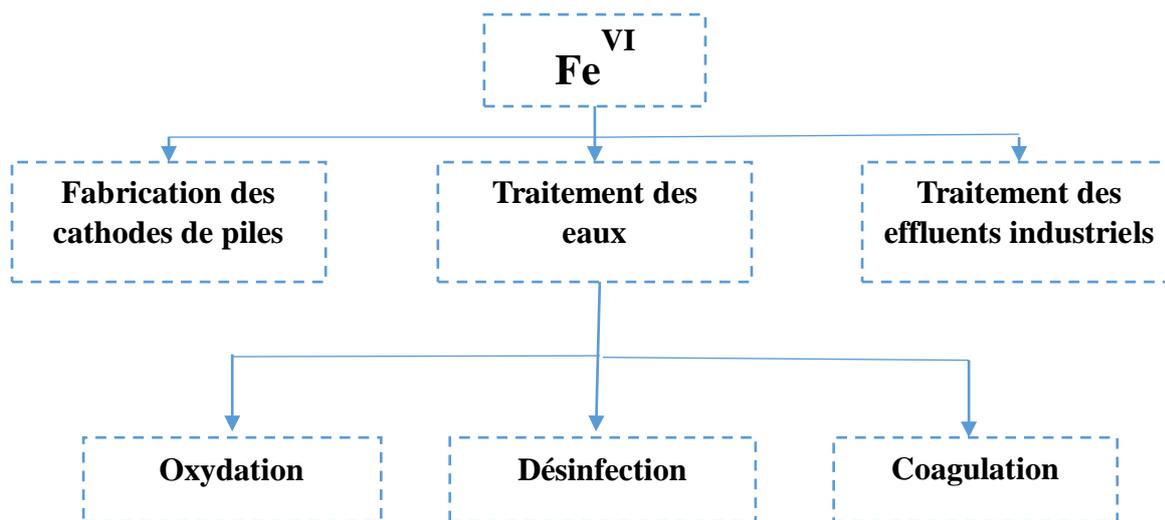
D'après les études effectuées pour étudier les facteurs affectant la stabilité des solutions de ferrates (VI). Il est signalé que la stabilité de solution de ferrate (VI) croît avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH [27].



**Figure 1.6 :** Diagramme approximatif E°-pH des composés les plus répandus du fer.

### 1.6. Applications des ferrates

Le ferrate joue un rôle important dans la purification des polluants dans l'eau et les eaux usées industrielles, en raison de leur utilisation prévue sous forme de solides non toxique. Fe (VI) est un oxydant très puissant [28]. Actuellement, un grand intérêt est porté sur le ferrate (VI) comme oxydant prometteur pour la synthèse organique et En tant que matériau pour les piles alcalines rechargeables. La figure (1.7) présente le diagramme de Fe<sup>+6</sup> avec ses principales applications qui seront décrites dans les paragraphes suivants [13].



**Figure 1.7 :** Applications principales de  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ .

### 1.6.1. Traitement des eaux

La coagulation et l'oxydation/désinfection sont deux processus importants dans le traitement de l'eau. La coagulation déstabilise les impuretés colloïdales et convertit les petites particules en gros agrégats, permettant leur élimination par précipitation et filtration. La désinfection dans le traitement de l'eau vise à tuer les organismes nuisibles (bactéries et virus) et à contrôler/éliminer les odeurs [23].

De grandes quantités de coagulants et d'oxydants/désinfectants sont utilisées pour traiter l'eau. Les coagulants les plus connus et les plus couramment utilisés sont le sulfate de fer et le sulfate Aluminium et chlorure ferrique [29]. Les oxydants/désinfectants les plus couramment utilisés sont Chlore, hypochlorite de sodium, dioxyde de chlore et ozone.

À une époque où la pollution de l'eau s'aggrave, nous avons besoin de réactifs chimiques capables d'atteindre la meilleure qualité d'eau. De tels réactifs doivent détruire les micro-organismes, oxyder et dégrader partiellement les impuretés organiques, et permettre l'extraction des colloïdes en suspension et des métaux lourds. Le réactif chimique potentiel répondant à ces critères peut être le ferrate (VI), et son utilisation comme réactif multifonctionnel apportera des avantages importants en termes de simplicité et de moindre coût (composé unique utilisant un seul système de dosage et de mélange, faible coût stœchiométrique et le moins production de boues aussi il pourrait éviter la formation de réaction produisant des éléments toxiques selon Jiang et Lloyd. C'est un oxydant très puissant en milieu acide. Le potentiel redox du ferrate (VI) dépasse celui de l'ozone, qui est en fait le

plus puissant de tous les oxydants désinfectants utilisés pour traiter et éliminer les eaux usées[30].

Le ferrate (VI) présente des propriétés de désinfectant, coagulant, désodorisant, décolorant, désulfurant, déphosphorant [31].

#### 1.6.1.1 Coagulation-floculation

La coagulation consiste à introduire dans l'effluent à traiter un produit capable de décharger les colloïdes généralement électronégatifs et de déstabiliser l'équilibre électrocinétique des particules en suspension. Pour cela, il faut neutraliser ou même inverser les charges des matières en suspension[31].

La floculation est l'agglomération de colloïdes déchargés. Elle résulte de collisions successives favorisées par une agitation mécanique. Un floculant est donc surtout un réactif de pontage inter-particulaire qui accroît la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floes.

Compte tenu de la charge négative des particules colloïdales contenues dans les eaux, les principaux coagulants sont des cations ajoutés généralement sous forme de produits minéraux comme le sulfate et le chlorure d'aluminium, le sulfate et le chlorure ferrique, le sulfate ferreux ou la chaux combinée au sulfate d'aluminium.

Donc l'utilisation de ferrate est mieux que les sels ferreux et ferriques parce qu'il déstabilise les particules colloïdales rapidement, et pour cela il est un coagulant de grande efficacité [31].

#### 1.6.1.2 La désinfection

La désinfection est le processus servant à tuer les organismes néfastes (bactéries et virus) et à contrôler les précurseurs d'odeur. Le ferrate été étudié comme une meilleure alternative de désinfection des eaux. La désinfection par le ferrate est influencée par plusieurs critères comme la dose de ferrate, le temps de contact et le pH de l'eau [32].

#### 1.6.1.3 Oxydation des polluants organiques et inorganiques

Les espèces de fer pontant à haute valence ont été utilisées dans de nombreuses réactions chimiques, biologiques et environnementales. Le rôle des fers pontant dans l'oxydation de molécules organiques a été étudié en mélangeant des complexes de fer avec le

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'étude de ces complexes peut améliorer notre compréhension du rôle de ces fers à haute valence dans la chimie des enzymes [33].

Dans la dernière décennie un intérêt pour les ferrates (Ferrate (VI), FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans les solutions aqueuses a commencé en raison de leur importance dans les technologies vertes de synthèse organique.

L'oxydation de plusieurs polluants inorganiques tels que le cyanure, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène a aussi été étudiée. Le ferrate (VI) est un oxydant fiable pour la dégradation de cyanure à pH de 8 à 12 et aux températures de 15 à 30°C. Plus de 22 % d'ammoniac peut être éliminé, lorsque le rapport molaire de ferrate (VI) dans l'ammoniac est supérieur à 1 et 99,9 % du sulfure d'hydrogène a été éliminé par le ferrate dans les eaux [33].

### 1.6.2. Les batteries super-iron

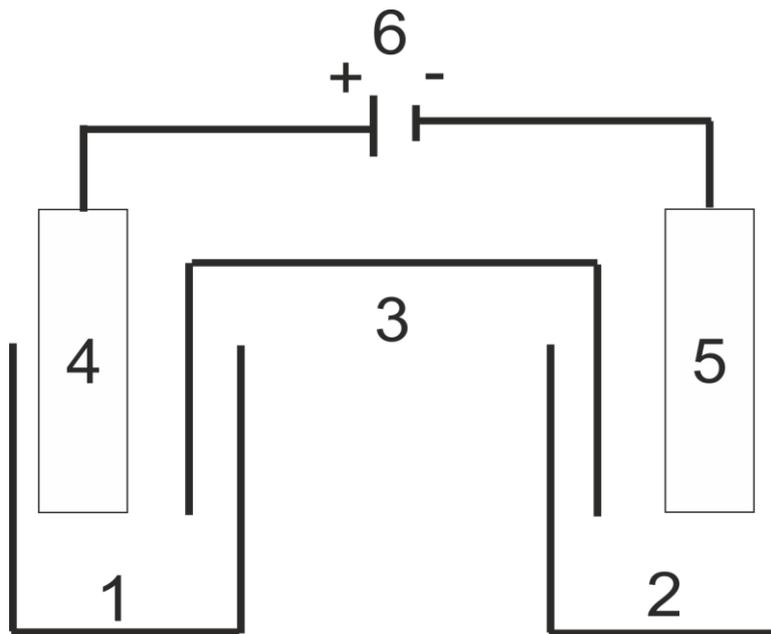
Depuis plus d'un siècle, l'utilisation de la batterie iron dans la chimie reste relativement inexplorée. Elle a été introduite en se basant sur le stockage élevé et les formes aqueuses et non-aqueuses des cathodes Fe(VI). Des cathodes de stockage électrochimiques basées sur les sels de Fe (VI), ont utilisées la méthode humide pour synthétiser le ferrate de potassium, baryum, strontium, ou lithium. Des méthodologies de synthèse électrochimique directe de sels de Fe (VI) solide ont été introduites [28].

## **1.7. Types de séparations dans une cellule à deux compartiments**

Selon les plusieurs études effectuées, les chercheurs on utilisés pour la synthèse électrochimique une cellule a deux compartiments. La séparation de cellule améliore l'augmentation de la concentration du ferrate et le rendement faradique, l'abaissement de la consommation électrique, et résoudre les problèmes rencontré au cours de la synthèse (dépôt sur l'anode, instabilité du ferrate, solubilité du ferrate).

### 1.7.1. Le pont salin

Isolation chimique des compartiments anodique et cathodique, le pont salin assure la conductivité ionique en permettant le passage du courant véhiculé par les ions (figure 1.8) [19].



**Figure 1.8 :** schéma de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates dans une cellule à deux compartiments avec séparation par pont salin.

1. Compartiment anodique ; 2. Compartiment cathodique ; 3. Pont salin ; 4. Plaque en fer ; 5. Plaque en platine ; 6. Générateur d'électricité.

### 1.7.2. Séparation par verre fritté

Pas de contact entre les solutions des deux compartiments, le passage d'électricité est assuré par le verre fritté ce qui permet la réalisation de la synthèse [34].

### 1.7.3. Séparation par membrane échangeuses de cations

C'est une membrane qui assure l'échange ionique et empêche le contact entre les deux solutions. On a utilisé des membranes à base de bio polymère le Chitosane, il est un polysaccharide cationique naturel, dérivé de la Chitine ce dernier est similaire à la cellulose. Le Chitosane est l'un des candidats parmi les nombreux polymères les plus prometteurs. Ce polymère naturel et non toxique présente des propriétés uniques et un potentiel d'applications considérable [35].

## 1.8. Chitine et Chitosane

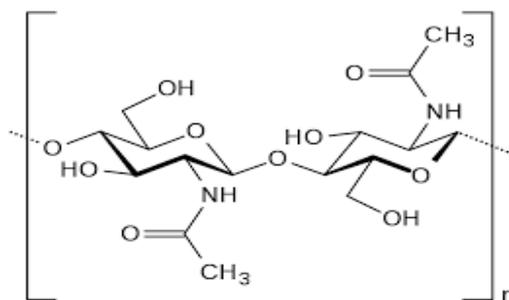
### 1.8.1. Définitions

La Chitine est un polymère naturellement synthétisé par des organismes vivants, elle est le principal produit dérivé de crustacés [36].

Ce bio polymère a été découvert en 1811 par le chimiste français Braconnot. Il est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose [37].

Il est traditionnellement extrait à partir des carapaces des crustacés depuis les années 70, pour des domaines d'application variés, tels que la pharmaceutique, la cosmétique, et le traitement des eaux [37].

Ce polymère constitué d'une chaîne linéaire d'unités de 2-acétamido-2-desoxy- $\beta$ -D-glucose liées par la liaison glycosidiques  $\beta$  (1-4) ( figure 1.9) [38].

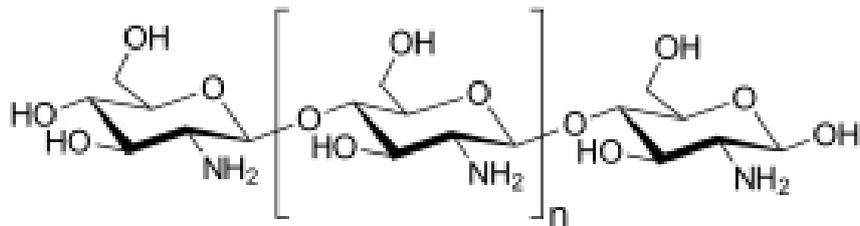


**Figure 1.9** : Structure chimique de la Chitine.

Contrairement à la Chitine, le Chitosane est rarement présent dans la nature. Le Chitosane, selon Cheung et al, parfois appelé Chitine désacétylée est un polysaccharide linéaire dérivé de la désacétylation partielle de la Chitine, sa structure chimique semblable à celle de la cellulose et qui s'adresse à toute une famille de copolymères est composée d'un arrangement aléatoire d'unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liées entre elles par des liaisons [39].

Les structures de la Chitine et du Chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C-2 : acétamide pour la Chitine et amine pour le Chitosane (figure 1.10). La Chitine et également le Chitosane sont caractérisés par la fraction de groupements N-acétamide résiduels appelée Degré d'Acétylation (DA).

Dans le cas de Chitosane, on utilise le pourcentage du Degré Désacétylation (DD%), qui correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de Chitine lors de la préparation du Chitosane. Les structures de la Chitine et du Chitosane sont donc caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide (figure 1.10), auxquels il convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au Chitosane [21,42].



**Figure 1.10** : Structure chimique du Chitosane.

### 1.8.2. Production de la Chitine et du Chitosane

La Chitine est présente dans les crustacés sous forme de complexe Chitine- protéines- minéraux. Elle est donc extraite en 3 étapes :

- Déminéralisation par l'acide chlorhydrique pour éliminer les minéraux.
- Déprotéinisation par la soude pour éliminer les protéines.
- Blanchiment (ou décoloration) par la présence d'un agent oxydant, c'est une étape facultative pour éliminer les pigments.

Enfin, la Chitine est désacétylée pour obtenir le Chitosane [41].

## **1.9. Propriétés du Chitosane**

### 1.9.1. Le degré de Désacétylation (DDA)

Le degré de Désacétylation (DDA) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl. Suite au procédé de désacétylation, le Chitosane devient riche en groupements amine hautement réactifs, ceci fait du degré de désacétylation un paramètre important, il influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du Chitosane et donc détermine les applications de ce dernier.

La désacétylation donne au Chitosane un avantage que la Chitine ne possède pas, pour pouvoir dissoudre la Chitine, il faut utiliser des solvants très toxiques tels le chlorure de lithium, tandis que le Chitosane se dissout dans les acides dilués comme l'acide acétique. Le

degré de déacétylation du Chitosane varie entre 56 et 99% avec une moyenne de 80%, dépendamment des espèces de crustacés et des méthodes de préparation [42].

Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet visible (UV), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

#### 1.9.2. Le poids moléculaire

Le poids moléculaire est considéré comme étant une des caractéristiques les plus importantes affectant la fonctionnalité du polymère en question. En général, les hautes températures, l'oxygène dissout, et la contrainte de cisaillement peuvent provoquer la dégradation du Chitosane, les chaînes de polymères se rompent ce qui induit la diminution de poids moléculaire.

La chromatographie, la viscosimétrie et la polydispersité sont des méthodes utilisées pour déterminer le poids moléculaire [35].

#### 1.9.3. Solubilité

Bien que la Chitine soit insoluble dans la plupart des solvants organiques, le Chitosane est facilement soluble dans les solutions acides diluées avec un pH inférieur à 6,0 par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. Des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide formique et l'acide lactique sont utilisés pour dissoudre le Chitosane. Selon Kalut la solution la plus utilisée est une solution d'acide acétique à 1%.

La constante d'acidité pKa du Chitosane est d'environ 6,3. Par conséquent, lorsque le DD% est faible, c'est-à-dire lorsqu'il y a moins de groupes amine, la solubilité du Chitosane est mauvaise. D'une manière générale, nous utilisons du Chitosane avec un DD% supérieur à 70% pour avoir une grande partie soluble [43].

#### 1.9.4. Viscosité

La viscosité du Chitosane dépend du degré de désacétylation. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le Chitosane est soluble donc sa viscosité est importante [44]. La viscosité dépend également de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle diminue lorsque la température augmente), du poids moléculaire (elle augmente lorsque le poids moléculaire augmente) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) [45].

## 1.10. Les applications du Chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le Chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...). Le Chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiants, ses actions anti-ulcère et antiacide anti-tumorale et immuno-activatrices. le tableau (1.2) représente les différents applications du Chitosane [42].

**Tableau 1.2 :** Domaines d'applications du Chitosane.

<b>Domaines d'applications</b>	<b>Applications</b>	<b>Propriétés</b>
Traitement des eaux	Coagulant et floculant	Fixation de métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources
Emballage	Additifs finaux pour la fabrication de papier et de carton sanitaire	Améliore les caractéristiques de finition de papier.  Fabrication des papiers avec une surface plus lisse et résistent mieux à l'humidité.
Agriculture	Agent additif de conservation  Agent antimicrobien  Agent moussant	Propriété antifongique et protectrices
Domaine médical	Pansement de la peau, les fils de suture en chirurgie, les implants ou les gommes de cicatrisation pour la réparation des os ou la chirurgie dentaire	Rétention d'eau- Effets hypocholestérolémies, antiulcéreux
Cosmétiques	Crème - lotions - vernis à ongles	Rétention d'humidité - adoucissement de la peau et des cheveux – surfactant

**Tableau 1.3** : Chronologie de quelques recherches sur le Chitosane et ses applications associées.

Evolution	Applications	Année	Réf
Adsorption de colorants à partir de solutions aqueuses dans le traitement des eaux usées	Sciences de l'adsorption	2008	[46]
Décontamination des polluants organiques	Biomédical Optical, nanomatériaux	2012	[47]
Nanoparticules de Chitosane induisant une haute protection	Vaccin contre la brucellose	2017	[48]
Double rôle physico-chimique pour inhiber la navette polysulfure	Batteries Li-S ultrastables	2018	[49]
Membrane de Chitosane hautement sélective en CO <sub>2</sub>	Amélioration de la séparation CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2019	[50]
Bio-imiter le système de récupération d'eau	Séparation eau-huile et traitement des eaux usées	2020	[51]
Membranes poreuses en cellulose avec nano fibres enrobées de Chitosane	Pansement cicatrisant cutané visualisé	2020	[52]

## CHAPITRE 2

### MATERIEL ET METHODE

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs et des protocoles expérimentaux utilisées pour la préparation des membranes et ceux issus de la synthèse de ferrates (VI) ainsi que des différentes méthodes d'analyses de Chitosane et de ferrate.

#### 1. Préparation des membranes :

Pour la préparation des membranes on a utilisé un bio-polymère, il s'agit du Chitosane. Nous avons procédé d'abord à l'extraction de la Chitine à partir des carapaces de crevettes en suivant deux étapes principales : déminéralisation pour l'élimination des sels minéraux et déprotéinisation pour l'élimination des protéines. Par la suite nous sommes passés à la désacétylation de la Chitine pour obtenir le Chitosane.

Les produits utilisés dans la préparation du Chitosane sont donnés dans le tableau (2.1) ; en indiquant leur nom, leur structure chimique, pureté et leurs rôles.

**Tableau 2.1:** Nom, structure chimique, pureté et le rôle des produits utilisé.

Nom selon IUPAC	Structure chimique	Pureté%	Rôle
Solution de l'acide chlorhydrique	HCL	37,5%	Déminéralisation de la Chitine.
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%	Déprotéinisation et désacétylation de la Chitine
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	99,5%	Solubilisation du Chitosane.

## 1.1. Extraction de la Chitine et du Chitosane

### 1.1.1. Le prétraitement

La matière première utilisée pour cette étude est la carapace de crevette rouge, obtenue à partir des poissonniers locaux de la ville de Blida. Les carapaces sont d'abord lavées avec l'eau de robinet puis séchées dans une étuve à 100°C pendant 24h puis broyées.



**Figure 2.1** : Les carapaces de crevette après lavage et séchage.

### 1.1.2. La déminéralisation

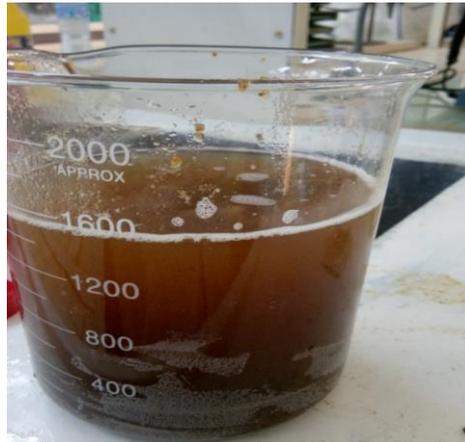
La déminéralisation s'effectue en ajoutant graduellement une solution d'acide chlorhydrique 5M (1 :10) (m : v) dans les carapaces de crevette pour contrôler le dégagement de gaz carbonique produit lors de la réaction (2.1). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h à température ambiante puis filtré dans un tamis et rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité (PH=7) [53].



**Figure 2.2** : Déminéralisation des carapaces de crevette.

### 1.1.3. La déprotéinisation

L'échantillon est introduit dans un bécher dans lequel est ajouté de NaOH 1.25 M (1 :10) (m : v) puis, placé dans une étuve à température 90°C pendant 18 h. Ceci est fait afin de retirer les protéines ainsi que d'autres matières organiques. le contenu du bécher est à nouveau filtré et rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité (PH=7) puis placé dans l'étuve à 90°C pendant 20h le produit obtenu dans cette étape est la Chitine [53].



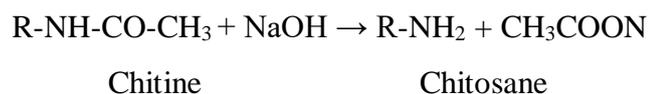
**Figure 2.3 :** Déprotéinisation des carapaces de crevette.

### 1.1.4. La désacétylation

La désacétylation est une réaction qui doit être effectuée dans des conditions très dures, avec un milieu basique (NaOH), car il est peu probable d'hydrolyser la Chitine.

Le processus utilisé est le suivant [54]:

- Traitement de la Chitine par NaOH 50% (m : v) (1 : 10),
- Agitation de la solution pendant 4h,
- Séchage de solution dans un four à 100°C pendant 18h,
- Filtration de la solution dans un tamis,
- Rinçage avec l'eau distillé à 45°C (jusqu'à neutralisation de pH) pour éliminer la soude résiduelle, selon la réaction suivante :



- Séchage dans une étuve à 50°C pendant 21h.

**Tableau 2.2 :** Paramètres de la désacétylation.

Paramètres	
Concentration NaOH (%)	50
Température (°C)	100
Temps (h)	18
Rapport (w/v)(g/ml)	1/10



**Figure 2.4 :** Désacétylation de la chitine.

### 1.3. Caractérisations physico-chimique du Chitosane

#### 1.3.1. Teneur en cendres

C'est une technique simple qui permet de mesurer le niveau d'efficacité de la déminéralisation des carapaces de crustacés. Le principe est de pesé 1g de Chitosane sec dans un creuset. On place ensuite le creuset dans un calcinateur à 500°C pendant 5 heures. Après refroidissement, Il est pesé à nouveau [55].

La teneur en cendre est exprimée selon l'équation suivante (2.1) :

$$\% \text{ cendres} = \frac{\text{poids du résidu calciné (g)}}{\text{poids de l'échantillon sec (g)}} * 100 \quad (2.1)$$

### 1.3.2. Teneur en eau

Pour estimer la perte d'eau dans le produit, 1g d'échantillon est prélevé et pesé puis placé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Après 30 min de refroidissement l'échantillon est pesé à nouveau [56].

La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante (2.2) :

$$\% \text{Humidité} = \frac{\text{poidsdel'échantillonhumide}(g) - \text{poidsdel'échantillonsec}(g)}{\text{poidsdel'échantillonhumide}(g)} \times 100 \quad (2.2)$$

### 1.3.3. Test de solubilité

Le test de solubilité a pour but de confirmer si le produit obtenu est le Chitosane ou la Chitine. Notre produit est testé pour sa solubilité dans les milieux acide, basique et neutre. Contrairement à la Chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le Chitosane est soluble dans les acides dilués comme l'acide acétique [57].

Ce test consiste à préparer 3 solutions pour chaque milieu : 1% d'acide acétique, 0,5M de NaOH et de l'eau distillé.

On pèse 0,05g de l'échantillon ajouté à 50ml de chaque solutions séparément et on les laisse sous agitation pendant 24h [58].

### 1.3.4. Détermination du degré de désacétylation (DDA%)

Le degré de désacétylation a un influence sur toutes les propriétés physico-chimiques (solubilité, teneur en eau etc...) du Chitosane et peut restreint son utilisation pour des applications très spécifiques. Plusieurs méthodes ont été développé pour caractériser le DD% du Chitosane, cependant le spectroscopie Infrarouge IR semblent le plus appropriées pour une caractérisation rapide et peu coûteuses[59].

#### 1.3.4.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR

La méthode la plus simple et la plus rapide pour calculer la DDA est la méthode de spectroscopie. La DDA de l'échantillon est déterminée à l'aide des formules suivantes (2.3) (2.4) [60] .

$$\text{DD\%} = \frac{A_{1320}/A_{1420} - 0.3822}{0.03133} \quad (2.3)$$

$$\text{DDA}\% = 100 - \text{DA}\% \quad (2.4)$$

Avec  $A_{1320} \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{1420} \text{ cm}^{-1}$  sont des absorbance des pics à  $1320 \text{ cm}^{-1}$  et  $1420 \text{ cm}^{-1}$ .

La spectroscopie FTIR a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre IR dans les conditions suivantes :

Mélanger 1 mg de Chitine et de Chitosane en poudre séparément avec 100 mg de KBr et les presser en pastilles sous une pression de 1 Gpa, dans la région de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  [60].

### 1.3.5. Analyse par diffraction rayons-X

L'analyse aux ray-X est utilisée pour détecter l'indice de cristallinité (CrI%), qui est déterminé par l'équation (2.5) [59].

$$\text{CrI}\% = \frac{(I_{max} - I_{am})}{I_{max}} \times 100 \quad (2.5)$$

$I_{max}$  : La valeur d'intensité à  $2\theta$  égale  $20^\circ$ .

$I_{am}$  : La valeur d'intensité à  $2\theta$  de  $10^\circ$ .

### 1.3.6. Mesure du poids moléculaire par le viscosimètre

La mesure de la viscosité a été effectuée par un viscosimètre .Selon la méthode de Mark-Houwink-Sakurada [61] :

On prépare une solution de chlorure de sodium NaCl (0,2 M) et d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 M) et on pèse cinq différentes masse de Chitosane ( $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.62 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.75 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.87 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ).

Dans chaque une des fioles de 25ml on verse 1ml d'acide acétique, on ajoute le Chitosane et on complète le volume avec le chlorure de sodium. Les solutions ont mis sous agitation pendant 4h.

On met la solution mère dans la cuve du viscosimètre puis on lit la valeur de la viscosité directement. On effectue les mêmes étapes pour l'ensemble des dilutions préparées. Finalement, on trace la courbe viscosité = f(concentrations du Chitosane)[62].

Le poids moléculaire viscosimétrique est calculé par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (2.6) :

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.6)$$

Avec :

$M_v$  : masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère

K et  $\alpha$  : sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement  $1,81 \times 10^{-3}$  ml/g et 0,93 pour des solutions de Chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M et NaCl 0,2M à température ambiante (20°C).

#### 1.4. Préparation des membranes

Les membranes de Chitosane sont préparées on solubilisant 2g de Chitosane en poudre dans 100ml d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique pendant 24h.

La solution de gel obtenue est coulée dans un moule en silicone (10 ml) et séchée à une température de 40°C [63]. Le résultat se présente dans la figure (2.5).



**Figure 2.5 :** Solution gel du Chitosane extrait.

## 2. Synthèse des ferrates

### 2.1. Appareillage et protocole de l'électrosynthèse des ferrates (VI)

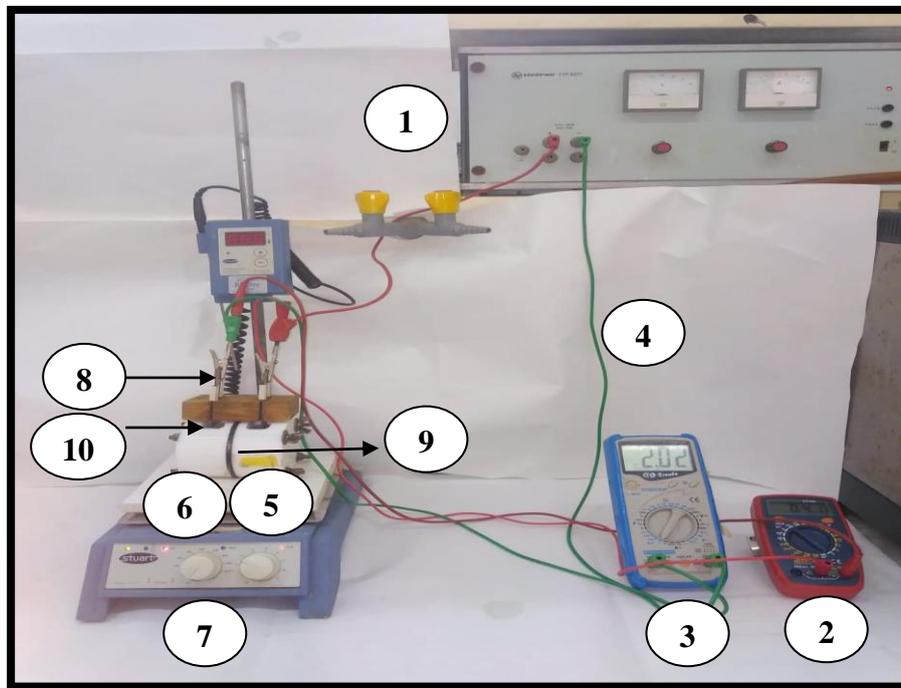
Le montage expérimental utilisé pour la production électrochimique des ferrates est montré sur la figure (2.6), il se compose d'une cellule électrolytique à deux compartiments séparé par une membrane, d'un générateur de courant, deux électrodes en acier (anode et cathode), d'un ampèremètre, d'un voltmètre et un agitateur.

La synthèse électrochimique a été réalisée dans une cellule électrolytique sous agitation modérée.

La cellule est séparée par une membrane pour permettre l'échange ionique, les électrodes métallique sont placées en parallèle à une distance déterminée, et ils sont lié à un

générateur de courant et un ampèremètre pour contrôler l'intensité et un voltmètre pour suivre la tension.

La solution de ferrates récupérée est ensuite filtrée et séchée pour obtenir le ferrate en poudre.



**Figure 2.6 :** Montage expérimental utilisé pour la synthèse électrochimique des ferrates.

1-générateur de courant / 2- Voltmètre / 3- Ampèremètre / 4-Fils électriques / 5- Compartiment anodique / 6- compartiment cathodique 7- plaques d'agitation / 8-Les plaques de fer/9-Membrane/10-Electrolyte (NaOH).

## 2.2. Réactifs

L'électrolyte utilisé est l'hydroxyde de sodium (NaOH). Des solutions à plusieurs concentrations (16M, 18M, 20M) sont préparées par dissolution des masses de NaOH dans l'eau distillée. Les solutions sont soumises à une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation complète.

## 2.3. Electrodes

Le choix des électrodes en fer se fait en fonction de la teneur en carbone et la teneur en fer. La teneur de carbone est de 0.087% et la teneur en fer varie entre 90% et 100% [64].

La composition chimique des électrodes en fer est donnée dans le tableau (2.3).

L'étude de la nature des électrodes est effectuée en utilisant cinq autres substrats métallique de différente pourcentage de carbone, acier avec une teneur en carbone de 0.12%, deux fontes (blanche et grise) et deux acier troué ( $r = 6\text{mm}, 3\text{mm}$ ). Les dimensions des plaques utilisées est  $10 \times 2.4 \times 0.1 \text{ cm}$ .

**Tableau 2.3** : La composition chimique d'électrode 0.087% C.

Élément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
%	0.087	0.0085	0.190	0.016	0.020	0.011	0.046	0.059	0.017	Balanc

### 2.3.1. Nettoyage des électrodes de fer [65].

Au cours des différents tests, les électrodes sont oxydées donc un nettoyage avant chaque expérience est nécessaire .les différentes étapes de nettoyage sont les suivantes :

- Polissage avec du papier abrasif 36, 60,80,280 mesh (pour enlever la couche de passivation après chaque essai),
- Rinçage avec l'eau distillée,
- Séchage à l'aide d'un papier filtre.

### 2.4. Paramètres étudié

Une étude paramétrique a été effectuée sur l'effet des différents paramètres sur la synthèse des ferrates par voie électrochimique, on cite :

1. Densité de courant ( $\text{mA /cm}^2$ ).
2. Concentration de l'électrolyte ( $\text{NaOH [M]}$ ).
3. Temps de réaction (min).
4. Type d'électrode.
5. Température de réaction ( $^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2.4.1. Paramètre électrochimique à déterminer

Le paramètre qu'on doit prendre en considération dans la production des ferrates par voie électrochimique est bien évidemment la concentration des ferrates [58].

- La concentration des ferrates est calculée par la formule suivante (2.7) [66] :

$$[C] = \frac{N \times V_{\text{versé}}}{3 \times V_f} \quad (2.7)$$

N: la normalité du sulfate d'ammonium ferreux  $n=0.085$ .

$V_{\text{versé}}$ : volume versé de la solution titrante (ml).

$V_f$ : volume de ferrate (ml).

### 2.5. Dosage des ferrates

Pour déterminer la concentration des ferrates obtenus, on utilise l'une des méthodes suivantes : méthode ampérométrique, méthode potentiométrique, spectroscopie, et méthode volumétrique, Cette dernière est utilisée dans notre étude. Le principe est basé sur l'échantillon de ferrate oxydant l'excès de solution ferreuse. Le titrage se fait par une solution de sel de Mohr. Le processus est détaillé dans le travail suivant [67].

### 2.6. Analyse des ferrates par spectroscopie UV-Visible

Les spectres visibles des ferrates synthétisés ont été enregistrés dans une gamme d'absorbance couvrant le domaine visible [400-600 nm] à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU EUROPA [27].

### 2.7. Analyse des ferrates par spectroscopie IR

Le spectre infrarouge des ferrates synthétisés ont été enregistrés en mode transmittance dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre IR SHIMADZU EUROPA [27].

### 2.8. Analyse par diffraction rayon-X

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et répandues pour l'identification de tout corps cristallisé; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg  $n\lambda = 2d\sin\theta$  [29, 70].

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre a deux objectifs, le premier est de présenter les résultats de l'extraction du Chitosane effectuée au sein de laboratoire ainsi que leurs caractérisations physicochimiques par IR et DRX et le deuxième est l'étude paramétrique de la synthèse électrochimique des ferrates et leurs caractérisations par UV-Visible, IR et DRX.

#### 1. Extraction du Chitosane

L'extraction chimique du Chitosane a été effectuée en 3 étapes principales ; déminéralisation, et déprotéinisation des carapaces de crevettes pour obtenir de la Chitine et enfin une désacétylation pour obtenir du Chitosane.

##### 1.1. Caractérisation physico-chimique du Chitosane

###### 1.1.1. Détermination de la teneur en eau et en cendre

Le résultat des deux caractérisations obtenues est regroupé dans le tableau (3.1) :

**Tableau 3.1** : La teneur en eau et en cendre du Chitosane.

<b>Teneur en eau</b>	<b>16,7%</b>
<b>Teneur en cendre</b>	<b>0,22%</b>

###### 1.1.1.1. Teneur en cendre

Le résultat obtenu pour l'évaluation du taux de cendre du Chitosane montre un taux de 0,22%. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue par Benhabiles qui a trouvé 0,18% [38].

La teneur en cendre permet de quantifier le taux de matières minérales présentes dans la matière première. Cette teneur varie en fonction du lieu d'exploitation des crevettes. Un Chitosane d'excellente qualité doit avoir une teneur en cendre inférieure à 1% [69].

#### 1.1.1.2. Teneur en eau

Suite au séchage à température 105°C, la teneur en eau est estimée à 16,7%. Cela indique que notre échantillon caractérisée par un faible pourcentage d'humidité liée à la rigidité de sa structure est complètement sec [70].

#### 1.1.2. Détermination de la solubilité

Le tableau montre la solubilité du Chitosane dans des différents milieux.

**Tableau 3.2** : Test de solubilité du Chitosane.

Solution	Chitosane extrait
Acide acétique	Soluble
Eau	Insoluble
NaOH	Insoluble

La solubilité du Chitosane a lieu en milieu acide dilué par protonation des groupements aminés du Chitosane sous la forme  $\text{NH}_3^+$ . Les facteurs qui influencent la solubilité du Chitosane sont le type et la concentration d'acide, la force ionique du milieu et le degré d'acétylation.

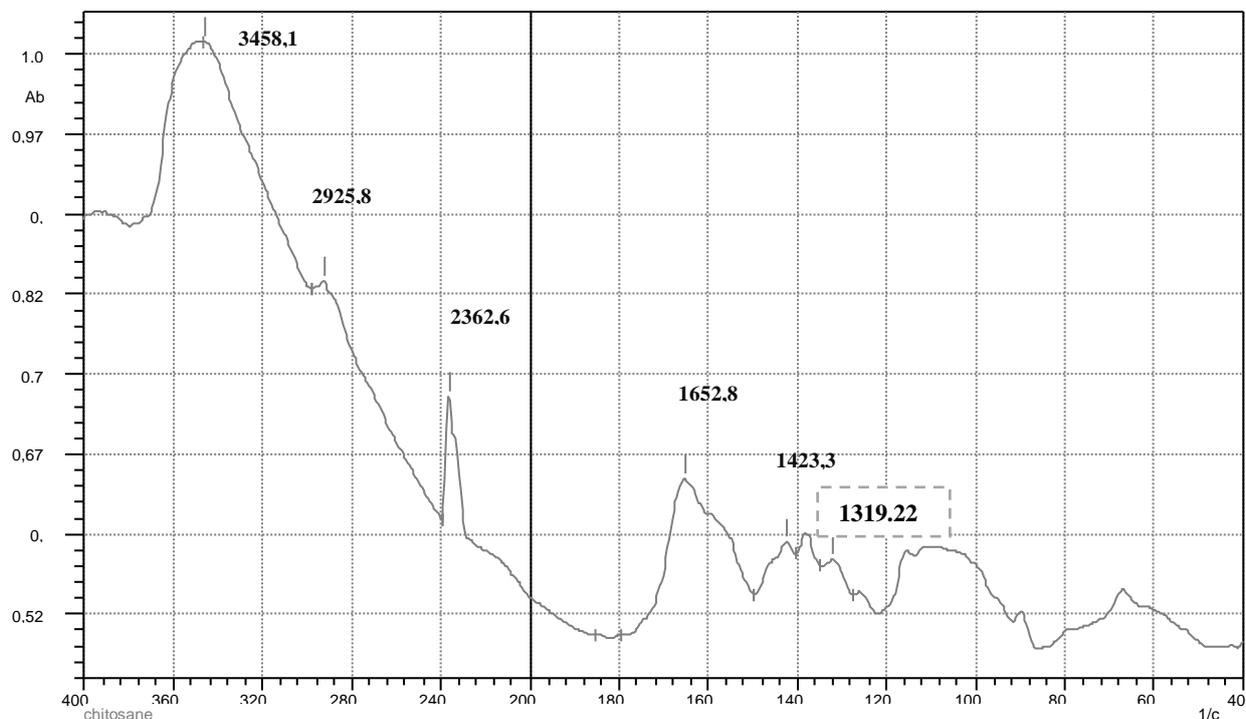
Par contre, il est insoluble dans l'eau et les solvants alcalins concentrés ou dilués. Cette insolubilité s'explique par la masse moléculaire de chaque chaîne polymère et la formation de liaisons hydrogène entre les différents groupements fonctionnels portés par chaque motif [37].

#### 1.1.3. Détermination du degré de désacétylation

##### 1.1.3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR

D'après la figure on remarque des pics d'absorption à 1420 et à 1320  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'étirement des liaisons C-H dans le groupement  $\text{CH}_3$ , et l'amide III résultant de C-N qui s'étend de la N-acétyl-glucosamine (figure 3.1) [71,72].

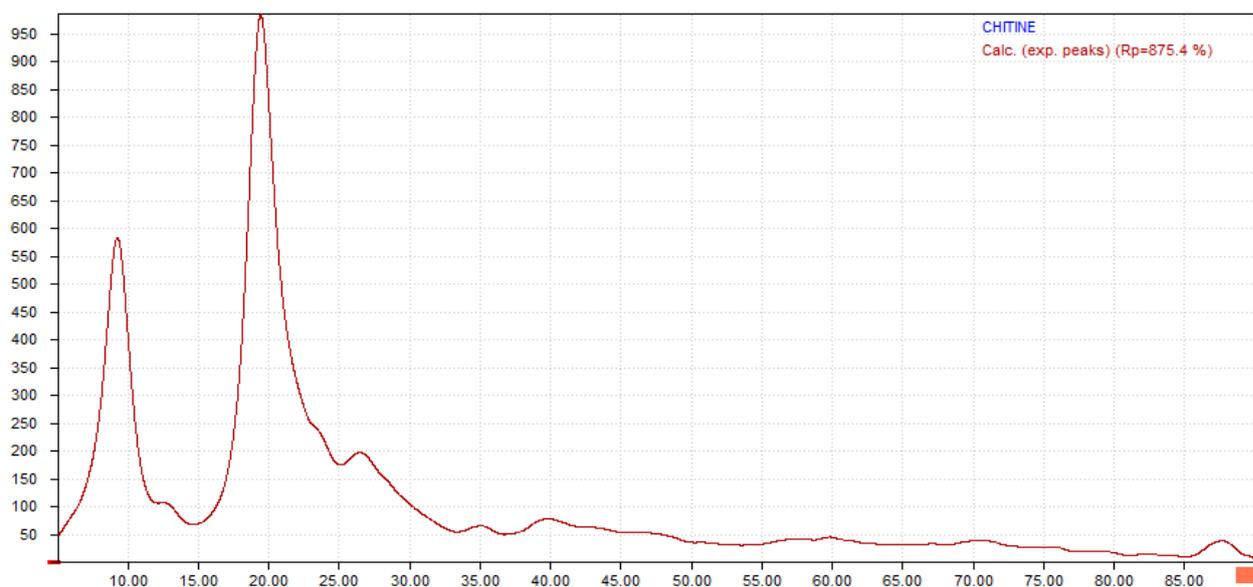
D'après les calculs effectués par les formules (2.3), (2.4) on a trouvé que le DDA est de l'ordre de 81.73% [72].



**Figure 3.1** : Spectre IR du Chitosane.

#### 1.1.4. Analyse par diffraction rayons-X

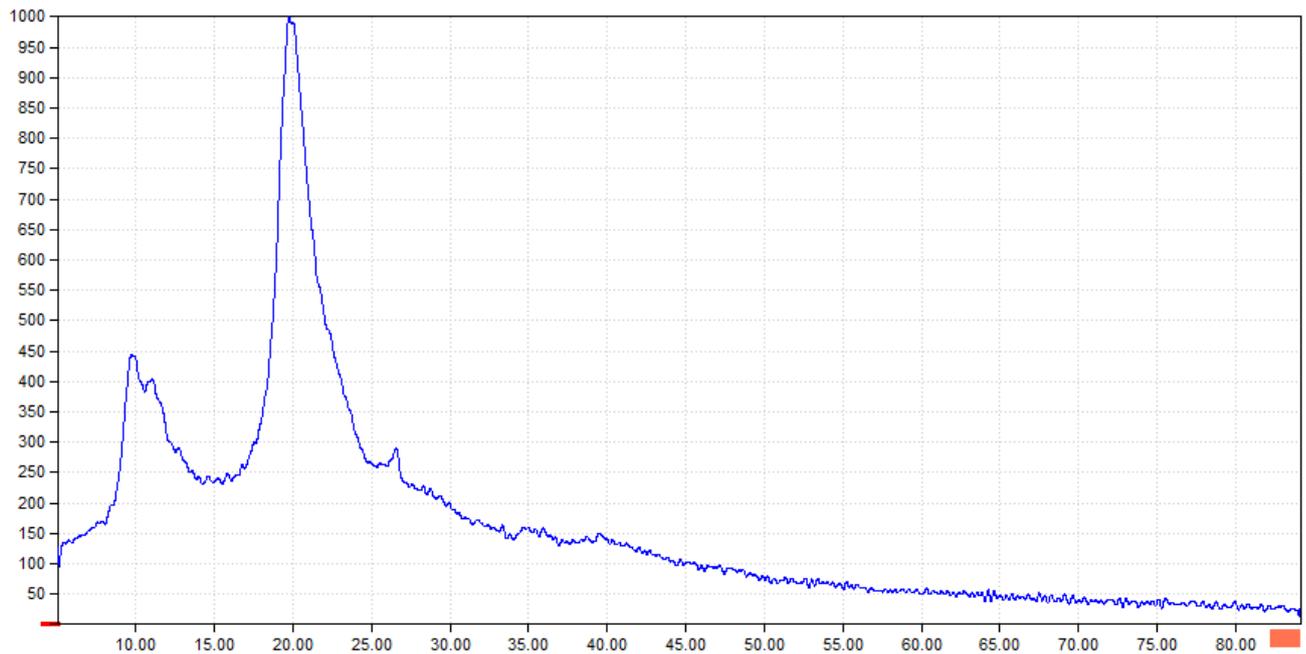
La figure (3.2) présente le diffractogramme de rayons-X de la Chitine, l'analyse montre l'apparition d'un pic cristallin dans la région des valeurs de  $2\theta$   $10^\circ$ ,  $20^\circ$  et  $35^\circ$ . Le même résultat a été trouvé par D. Vallejo-Domingues et al [73].



**Figure 3.2** : Courbe de diffraction rayon-X de la Chitine.

Le diffractogramme de la figure (3.3) montrent les différents pics caractéristiques de la structure du Chitosane, il apparait sous deux formes cristallines avec deux pics à  $2\theta=10^\circ$ ,  $2\theta=20^\circ$ , ce qui concorde avec le diffractogramme caractéristique du Chitosane [74].

L'analyse aux ray-X est utilisée pour détecter l'indice de cristallinité (CrI%), le degré de cristallinité (CrI) est calculé par l'équation (2.5) afin d'évaluer la cristallinité de la Chitine et du Chitosane. La valeur obtenue pour la Chitine est de 59.25% et 55.22% pour le Chitosane. Cette diminution de la valeur est due au désacétylation en raison des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui indique que la structure moléculaire du produit est dans un état semi-cristallin [73].



**Figure 3.3 :** Courbe de diffraction rayon-X du Chitosane.

## **2. Préparation des membranes à la base du Chitosane**

Le résultat de préparation des membranes à la base du Chitosane est représenté dans la figure (3.4).



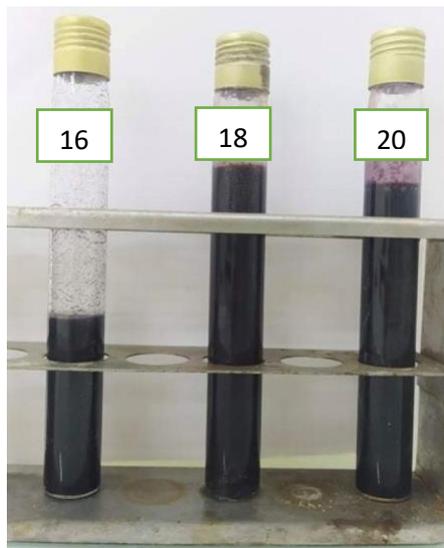
**Figure 3.4 :** Membrane à la base du Chitosane.

### 3. Synthèse des ferrates

#### 3.1. Observations et remarques macroscopiques

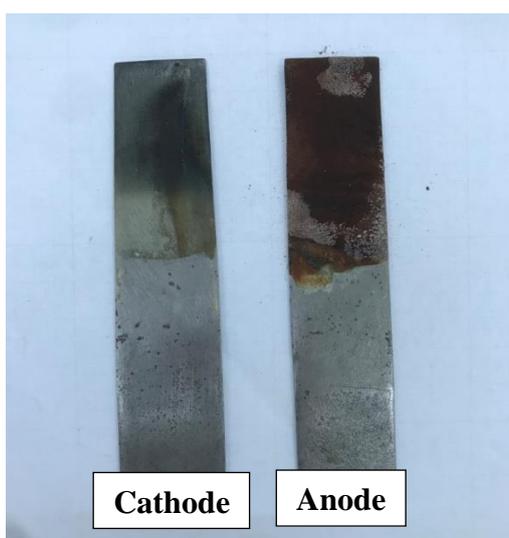
On remarque la formation d'une mousse blanche avec un dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode dû à la réduction des protons ( $H^+$ ) dans la solution.

On note aussi l'apparition d'une coloration violette au début de synthèse au niveau de l'anode, qui devient de plus en plus foncée au cours de la durée de l'opération comme l'indique la figure (3.5).



**Figure 3.5 :** Couleur des ferrates obtenus avec différentes concentration en NaOH.

On observe l'apparition d'une couche d'hydro-oxyde sur l'électrode anodique qui correspond à la formation des ferrates figure (3.6).



**Figure 3.6 :** les électrodes après l'électrolyse.

### **3.2. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse électrochimique des ferrates à partir de NaOH**

Pour tirer profit des performances de ferrate (VI) en tant que oxydant/coagulant/désinfectant pour le traitement des eaux à l'échelle industrielle et pour préparer le ferrate (VI) avec une grande stabilité et un faible coût de fabrication, il est important de comprendre le mécanisme et les propriétés de la ferrate (VI). Sur la base de cette sélection, on choisit les paramètres optimaux.

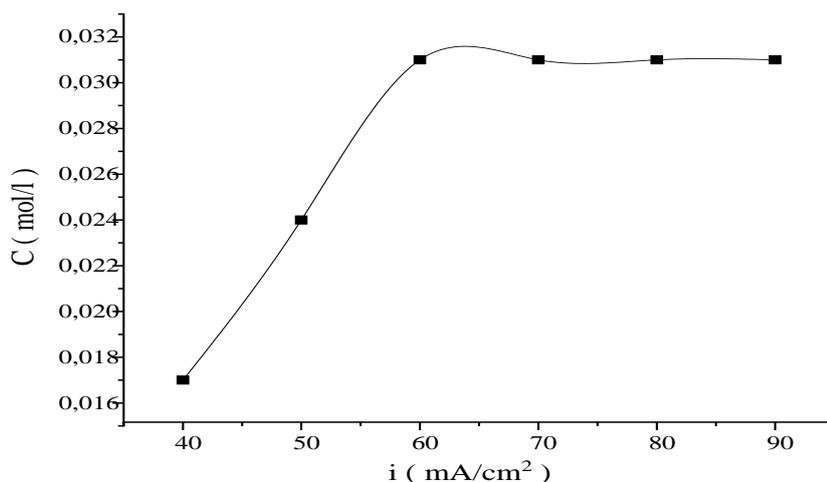
Les principaux paramètres suivants ont été cruciaux pour la synthèse électrochimique de ferrate (VI).

#### 3.2.1. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates

L'évolution de la concentration en ferrate produite en fonction de la densité de courant, au cours d'une heure d'électrolyse, avec une anode en acier ordinaire (0.087%C) et une concentration en NaOH de 20M à 25°C est illustrées sur la figure (3.7).

Un des principaux paramètres qui affectent la synthèse électrochimique de ferrate (VI) est la densité du courant qui affecte également la formation de ferrate (VI). Il a été signalé que la formation de gaz d'hydrogène sur la cathode augmente à mesure que la densité de courant augmente, ce qui abaisse la quantité des ferrates générées (VI).

L'énergie électrique à la surface des électrodes affecte les réactions électrochimiques aux interfaces, causant la formation d'une phase gazeuse ce qui réduit la zone de transfert. Les résultats de la figure (3.7) ont été confirmés par En-Long Yang et al [20].



**Figure 3.7 :** Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité de courant ; [NaOH]=20M, T=25°C, t=1h.

### 3.2.2. Effet de concentration de l'électrolyte sur la synthèse des ferrates

La composition de l'électrolyte et sa concentration sont également importants pour la formation de ferrate (VI). Le type d'électrolyte affecte la dissolution du fer, les couches des hydroxydes recouvrant la surface de l'anode et la solubilité des ferrates. NaOH est l'électrolyte principal pour la préparation électrochimique de ferrate. Cependant, il y avait plusieurs recherches sur le meilleur type d'électrolyte pour la synthèse électrochimique de ferrate(VI). Beaucoup de chercheurs ont découvert que le NaOH est plus efficace que le KOH en tant qu'électrolyte [17, 22, 30, 76, 77].

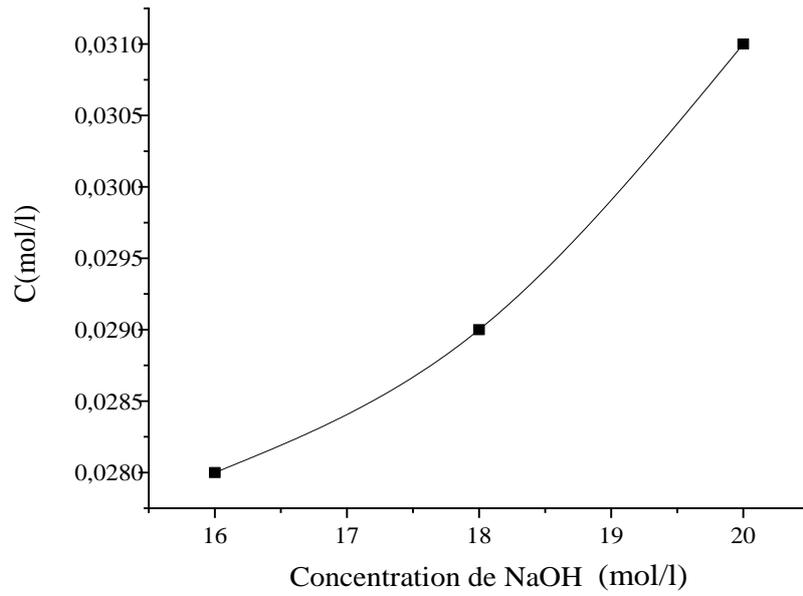
Il faut mentionner que l'utilisation du NaOH au lieu du KOH pour la synthèse des ferrates diminuerait le coût de la production. De plus, l'utilisation du ferrate de sodium, en particulier pour le traitement des eaux, est plus avantageuse car la limite permise pour la teneur en sodium dans l'eau est plus flexible que celle du potassium [76].

Dans cette étude, le NaOH le plus couramment utilisé a été choisi comme milieu alcalin. La concentration d'électrolytes est aussi importante que son type. Pour cette raison, différentes concentrations de NaOH ont été étudiées figure (3.8).

La concentration maximale du ferrate (0,0310 mol/l) a été obtenue en milieu NaOH de 20 M avec une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup>.

Un milieu alcalin concentré a un effet positif sur la dissolution du fer et la couche d'hydro-oxyde recouvrant l'anode, ce qui augmente également la stabilité du ferrate produit

L'augmentation de la concentration du ferrate (VI) jusqu'à 20M est expliquée par l'augmentation des ions hydroxydes  $[OH^-]$  dans la solution électrolytique [15].



**Figure 3.8 :** Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la concentration de la soude ;  $i=60\text{mA/cm}^2$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ .

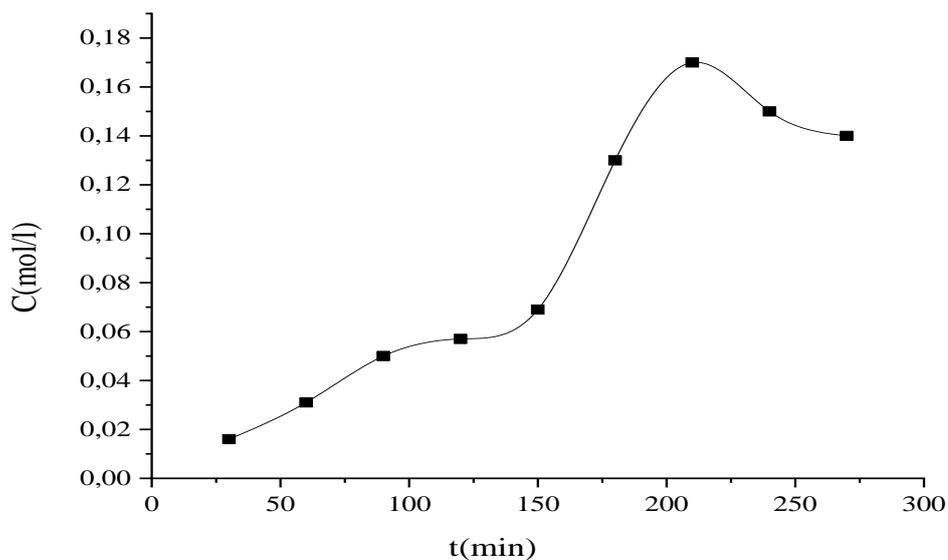
### 3.2.3. Effet de la durée d'électrolyse sur la synthèse des ferrates

La figure (3.9) montre l'évolution de la concentration en ferrate en fonction du temps d'électrolyse.

On observe une augmentation de la concentration jusqu'à 210 min (3h30), suivit d'une diminution au-delà de ce temps.

La diminution de concentration est interprétée par la passivation de l'anode, la couche hydro-oxyde s'épaissit tout au long de l'électrolyse et protège l'électrode de la dissolution et arrête la production du ferrate (VI). Le même comportement a été observé par Weichun et al [77], selon eux la formation de l'hydro-oxyde de fer au cours de l'électrolyse, catalyse l'auto-décomposition du ferrate selon la réaction (3.1) .





**Figure 3.9 :** Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse ;  $i=60\text{mA/cm}^2$ ,  $[\text{NaOH}]=20\text{M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

#### 3.2.4. Effet de la nature et la forme des électrodes sur la synthèse des ferrates

L'importance de la composition du matériau anodique a également été reconnue dans la littérature. La teneur en carbone des électrodes a un impact crucial sur le processus de dissolution de l'anode.

La comparaison entre les différents types d'électrodes utilisé (la fonte grise et blanche, l'acier 0.12%C, l'acier 0,087%C et l'acier troué ( $\varnothing=6\text{ mm}$  et  $\varnothing=3\text{ mm}$ )) (Tableau 3.3 et figure 3.11). Montre que l'acier ordinaire (0.12%C) donne les meilleurs résultats, la présence de carbone influence positivement la dissolution de l'anode[7].

L'acier ordinaire (0.087%C), donne une concentration faible, ceci est expliqué par le pourcentage élevé en fer (99%) qui cause la passivation de l'anode plus rapidement que d'autres matériaux [15].

Cependant d'après les résultats obtenu avec l'acier troué ( $\varnothing=6\text{ mm}$  et  $\varnothing=3\text{ mm}$ ), on constate que plus le diamètre des trous de la surface anodique immergée est grand, plus l'efficacité de la synthèse est élevée, ce qui est expliquer par l'augmentation possible de la surface spécifique active.

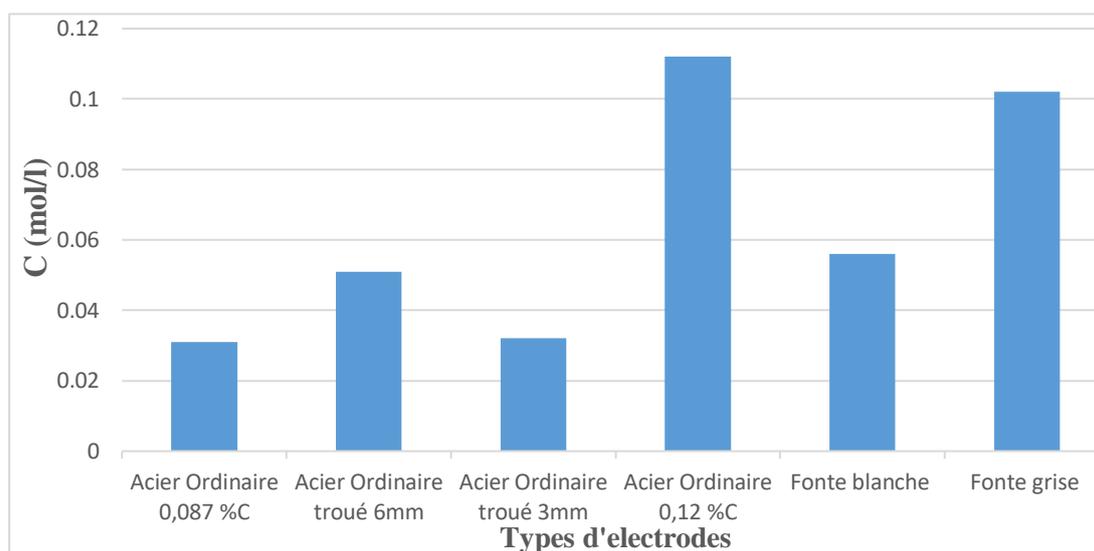
La fonte blanche a donné une concentration moyenne par rapport aux autres électrodes, elle contribue avec des espèces de fer à un état d'oxydation inférieur à  $\text{Fe}^{+6}$ , ce qui

accélère la décomposition du ferrate. Il faut mentionner que la fonte blanche donne des bons résultats avec le KOH comme électrolyte, ce dernier favorise la dissolution de carbure [7].

Dans le cas de la fonte grise, le carbone existe sous forme de graphite ce qui favorise la réaction de compétition (oxydation du solvant en oxygène). Le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate (VI) en  $\text{Fe}^{3+}$  [7].

**Tableau 3.3.** Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents électrodes, pour  $i=60 \text{ mA/cm}^2$  et  $[\text{NaOH}]=20 \text{ M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ .

Substrat métallique	Acier ordinaire	Acier ordinaire troué ( $\varnothing=6 \text{ mm}$ )	Acier ordinaire troué ( $\varnothing=3\text{mm}$ )	Acier ordinaire	Fonte blanche	Fonte grise
% C	0.087	0.087	0.087	0.12	3.42	3.47
C (mol/L)	0.031	0.051	0.032	0.112	0.056	0.102



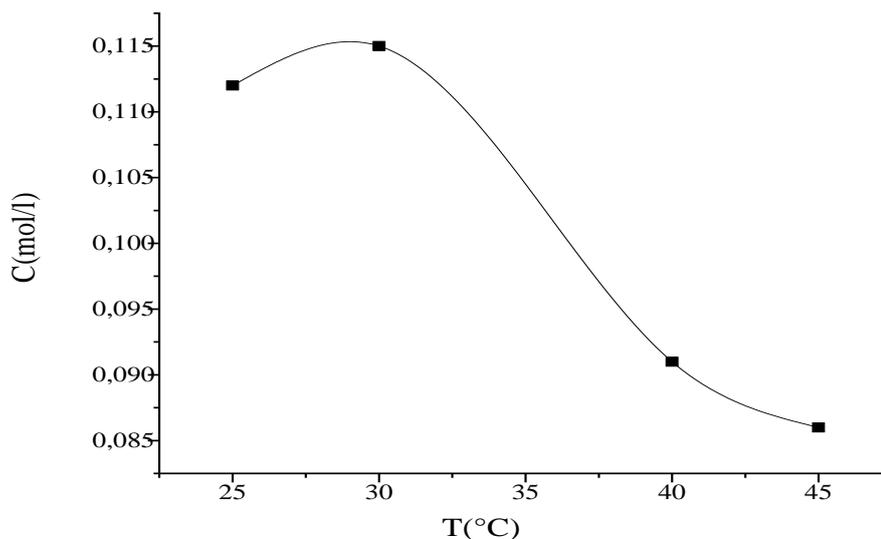
**Figure 3.10 :** Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents électrodes, pour  $i=60 \text{ mA/cm}^2$  et  $[\text{NaOH}]=20 \text{ M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ .

### 3.2.5. Effet de la température sur la synthèse des ferrates

D'après la figure (3.11) on remarque que pour une même durée d'électrolyse (60 minutes) et avec un acier 0.12%C à des températures différentes (25°C, 30°C, 40°C et 45°C), la concentration en ferrates est maximale pour 30°C. Cette dernière est la température optimale.

Selon Sibel et al [28] , la température a deux majeur impacts, elle favorise la dépassivation de l'anode et la décomposition du ferrate (VI) en même temps.

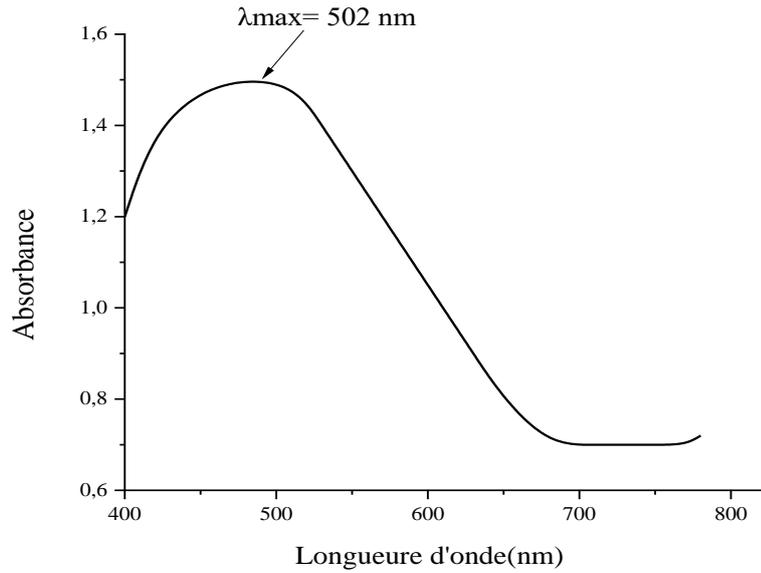
La diminution de concentration au-delà de 30°C est expliquée par la formation des hydroxydes de fer qui augmente avec l'augmentation de température, catalysant la décomposition du ferrate (VI) qui conduit à une diminution de la quantité de ferrate (VI) produite [76].



**Figure 3.11** : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la température ;  $i=60\text{mA/cm}^2$ ,  $[\text{NaOH}]=20\text{M}$ ,  $t=1\text{h}$  ; électrodes : acier ordinaire 0.12 %C.

### **3.3. Analyse des ferrates par la spectroscopie UV-Visible**

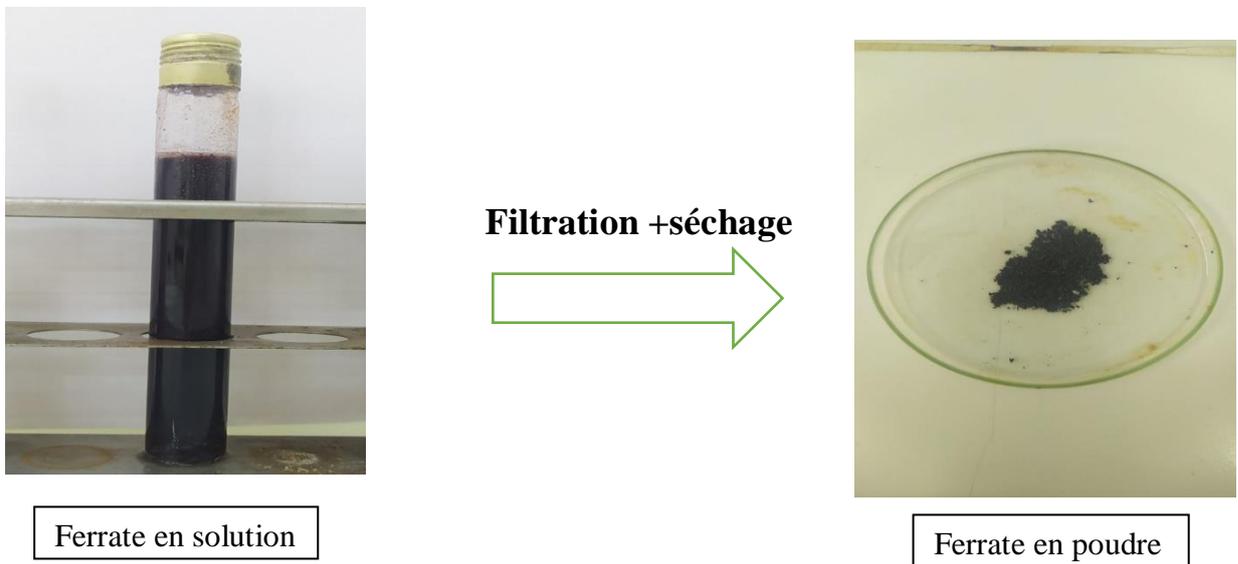
La figure (3.12) montre le spectre UV-Visible de la solution de ferrate. La longueur d'onde d'absorption maximale était de 502 nm, elle est située dans l'intervalle des longueurs d'onde caractéristiques de ferrate(VI) [500-510 nm] [22].



**Figure 3.12 :** Spectre UV-Visible du ferrate obtenu à la base de NaOH.

### 3.4. Récupération de la poudre des ferrates

On récupère la poudre par filtration sous vide de la solution des ferrates ensuite, on sèche la poudre récupérée dans une étuve.

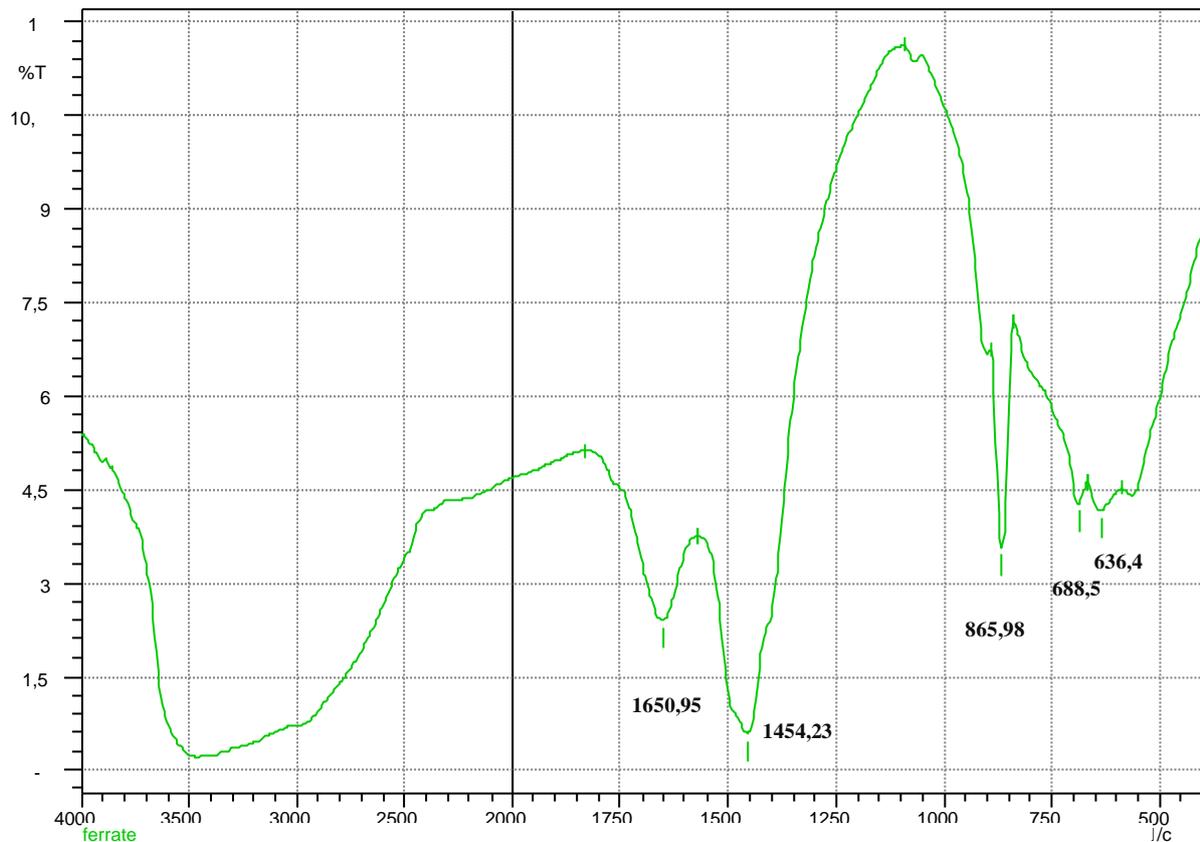


**Figure 3.13 :** Les ferrates (VI) en solution (avant filtration) et en poudre (après récupération).

### 3.5. Analyse de la poudre des ferrates par spectroscopie IR

La figure (3.14) montre les différents pics de transmittance infrarouge de ferrate(VI), le pic de la longueur d'onde de 865.98, est le pic caractéristique de ferrate de sodium[78].

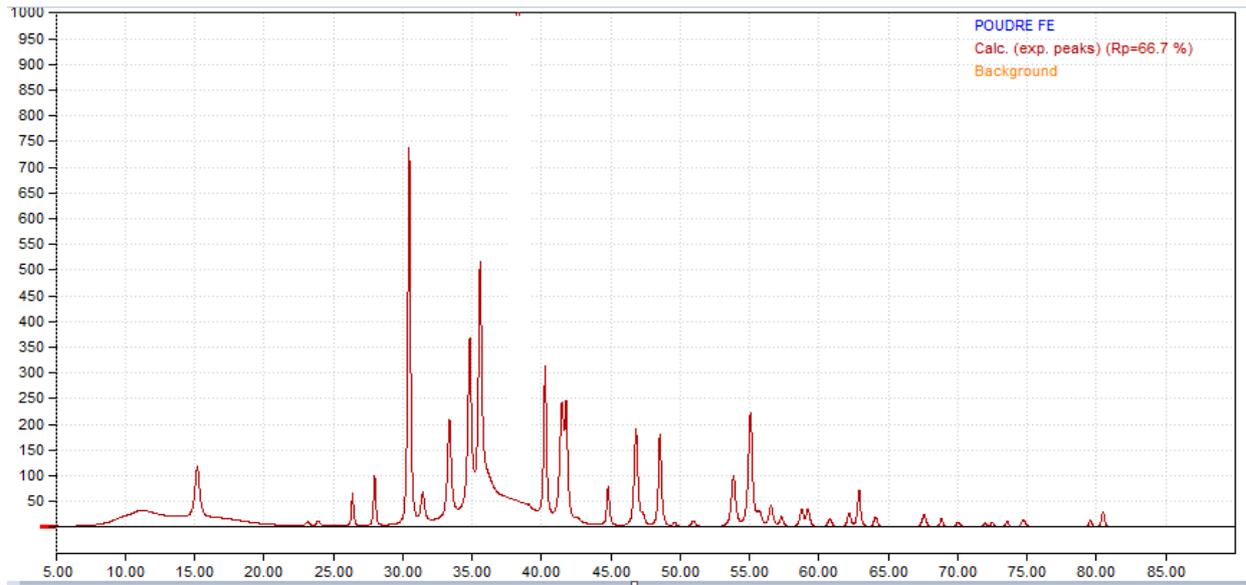
Les autres pics sont des impuretés [79]. L'analyse de ce spectre révèle que le produit contient du ferrate de sodium, mais qu'il n'est pas très pur.



**Figure 3.14 :** Spectre IR de la poudre des ferrates.

### 3.6. Analyse de la poudre des ferrates par diffraction rayon-X

Le pic de diffraction le plus fort apparaît à  $2\theta = 30,59$  ; ce qui est caractéristique de ferrate de sodium [78]. Divers autres pics de diffraction caractéristiques sont également présents ( $2\theta = 15.26, 33.39, 34.84, 35.57, 40.44, 41.89, 45$ ). La figure (3.15) est généralement en accord avec les travaux cités [78], ce qui indique que le produit est du ferrate de sodium.



**Figure 3.15 :** Spectre DRX de la poudre des ferrates.

## CONCLUSION

Ce travail est basé essentiellement sur l'extraction chimique de la chitine et du chitosane à partir des carapaces des crevettes. Le Chitosane extrait a été analysé par les techniques spectroscopiques (IR, DRX) et caractérisé par des paramètres physicochimiques. Par la suite, on a préparé des membranes à base du chitosane extrait pour les utiliser comme séparation dans une cellule électrochimique à deux compartiments, cette dernière a été employée dans la synthèse des ferrates de sodium.

Une étude paramétrique a été effectuée pour définir les conditions optimales de la synthèse des ferrates de sodium à savoir : la densité de courant, la concentration de l'électrolyte, la durée de l'électrolyse, la température du milieu et la composition et la forme des électrodes. Les ferrates préparés ont été analysés par les techniques spectroscopiques à savoir UV-Visible, IR et par diffraction des rayons-X (DRX).

Les résultats des analyses spectroscopiques et de la caractérisation physico-chimique montrent que le chitosane extrait a une solubilité élevée avec un degré de désacétylation important de 81.73% et la DRX a indiqué que le chitosane est de nature semi-cristalline. En fait, le diffractogramme du chitosane fait apparaître deux formes cristallines avec deux pics à  $2\theta=10^\circ$ ,  $2\theta=20^\circ$  identifiant le Chitosane.

D'autre part, les résultats obtenus, montrent qu'on a pu synthétiser les ferrates de sodium par voie électrochimique dans une cellule à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations (chitosane extrait).

L'analyse par diffraction des rayons-X a identifié les ferrates de sodium et que les conditions optimales pour la synthèse des ferrates sont :  $i= 60 \text{ mA/cm}^2$  et  $[\text{NaOH}]=20 \text{ M}$ ,  $t=220\text{min}$ , avec l'acier (0.12%C) et à  $T=30^\circ\text{C}$ .

En perspectives, nous envisageons de compléter ce travail en :

- Utilisant un mélange d'électrolyte (NaOH avec KOH), et leurs sels fondus.
- Utilisant d'autres types de membranes.
- Appliquant le ferrate généré à l'échelle laboratoire ainsi que à l'échelle industriel.

## REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Hua, D. A. Reckhow, and I. Abusallout, "Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources," *Chemosphere*, vol. 130, pp. 82–89, 2015.
- [2] J. Liu; Henry Lujan, Birendra Dhungana, William C Hockaday, Christie M Sayes, George P Cobb, Virender K Sharma; "Ferrate(VI) pretreatment before disinfection: An effective approach to controlling unsaturated and aromatic halo-disinfection byproducts in chlorinated and chloraminated drinking waters," *Environ. Int.*, vol. 138, no. March, p. 105641, 2020.
- [3] R. Pi, H. Liu, X. Sun, R. Zhang, J. Zhang, and V. K. Sharma, "Strategy of periodic reverse current electrolysis to synthesize Ferrate(VI): Enhanced yield and removal of sulfachloropyridazine," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 263, no. December 2020, p. 118420, 2021.
- [4] B. Pan; Mingbao Feng; Thomas J. McDonald; Kyriakos Manoli; Chuanyi Wang; Ching-Hua Huang; Virender K. Sharma., "Enhanced ferrate(VI) oxidation of micropollutants in water by carbonaceous materials: Elucidating surface functionality," *Chem. Eng. J.*, vol. 398, no. April, p. 125607, 2020.
- [5] F. He, X. Zhu, L. Zhong, Z. Li, and Y. Qian, "Nitric oxide removal from flue gas by ferrate(VI)/urea solutions," *Chinese Chem. Lett*, 2021.
- [6] S. T. McBeath and N. J. D. Graham, "Simultaneous electrochemical oxidation and ferrate generation for the treatment of atrazine: A novel process for water treatment applications," *J. Hazard. Mater.*, vol. 411, no. January, p. 125167, 2021.
- [7] M. Diaz; K. Doederer; J. Keller; M. Cataldo; B.-C. Donose; Y. Ali; P. Ledezma ; "Towards in situ electro-generation of ferrate for drinking water treatment: A comparison of three low-cost sacrificial iron electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 880, p. 114897, 2021.
- [8] C. Luo, M. Feng, V. K. Sharma, and C. H. Huang, "Revelation of ferrate(VI) unimolecular decay under alkaline conditions: Investigation of involvement of Fe(IV) and Fe(V) species," *Chem. Eng. J.*, vol. 388, no. October 2019, p. 124134, 2020.
- [9] Y. Lee, M. Cho, J. Y. Kim, and J. Yoon, "Chemistry of ferrate (fe(vi)) in aqueous

- solution and its applications as a green chemical,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 10, no. 1. pp. 161–171, 2004.
- [10] S. Barişçi, “Investigation of Different Reactor Configurations for Electrochemical Ferrate (VI) Synthesis,” *Int. J. Chem. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 89–94, 2018.
- [11] L. Hrnčiarikova, M. Gál, K. Kerekeš, and J. Híveš, “Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate(VI) production in molten NaOH,” *Electrochim. Acta*, vol. 110, pp. 581–586, 2013.
- [12] M. Alsheyab, J. Q. Jiang, and C. Stanford, “On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 3, pp. 1350–1356, 2009.
- [13] L. Nikolić-Bujanović, M. Čekerevac, M. Vojinović-Miloradov, A. Jokić, and M. Š. Simičić, “A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI),” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1931–1936, 2012.
- [14] K. B. and Z. Macova, “Anode material aspects of the electrochemical ferrate (VI) synthesis,” *Proceed, Int. Symp*, pp.9-18, 2004.
- [15] Z. Mácová, K. Bouzek, J. Híveš, V. K. Sharma, R. J. Terryn, and J. C. Baum, “Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI),” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2673–2683, 2009.
- [16] Z. Ding, C. Yang, and Q. Wu, “The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 19, pp. 3155–3159, 2004.
- [17] S. Barişçi, “Electrochemical Ferrate(VI) Synthesis with Cast Iron Shavings and Its Potential Application for Household Graywater Recycling,” *J. Environ. Eng.*, vol. 144, no. 9, p. 04018073, 2018.
- [18] X. Sun, Q. Zhang, H. Liang, L. Ying, M. Xiangxu, and V. K. Sharma, “Ferrate(VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, pp. 130–136, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.020.
- [19] A. EL MAGHRAOUI, A. ZEROUALE, and M. IJJAALI, “K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> Electrochemically Stable Synthesis Process,” *Int. J. Chem. Mater. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 79–85, 2015.

- [20] E. L. Yang, J. J. Shi, and H. C. Liang, "On-line electrochemical production of ferrate (VI) for odor control," *Electrochim. Acta*, vol. 63, pp. 369–374, 2012.
- [21] S. Licht, R. Tel-Vered, and L. Halperin, "Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds," *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 11, pp. 933–937, 2002.
- [22] C. Li, X. Z. Li, and N. Graham, "A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate," *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 537–543, 2005.
- [23] W. Gan, V. K. Sharma, X. Zhang, L. Yang, and X. Yang, "Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination," *J. Hazard. Mater.*, vol. 292, pp. 197–204, 2015.
- [24] Y. Song, Y. Deng, and C. Jung, "Mitigation and degradation of natural organic matters (NOMs) during ferrate(VI) application for drinking water treatment," *Chemosphere*, vol. 146, pp. 145–153, 2016.
- [25] A. Talaiekhosani, M. R. Talaei, and S. Rezania, "An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1828–1842, 2017.
- [26] A. I. Tsapin; M.G.Goldfeld; G.D.McDonald; K.H.Nealson; B.Moskovitz; P.Solheid; K.M.Kemner; S.D.Kelly; K.A.Orlandini "Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant," *Icarus*, vol. 147, no. 1, pp. 68–78, 2000.
- [27] E. Ostrosi, "Synthèse des ferrates ( VI ) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant," 2007.
- [28] S. Barişçi, F. Ulu, H. Särkkä, A. Dimoglo, and M. Sillanpää, "Electrosynthesis of ferrate (VI) ion using high purity iron electrodes: Optimization of influencing parameters on the process and investigating its stability," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 3099–3117, 2014.
- [29] W. Yu, Y. Yang, and N. Graham, "Evaluation of ferrate as a coagulant aid/oxidant pretreatment for mitigating submerged ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 298, pp. 234–242, 2016.
- [30] M. Alsheyab, J. Q. Jiang, and C. Stanford, "Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions," *Desalination*, vol. 254, no. 1–3, pp. 175–178,

- 2010.
- [31] A. R. Al Umairi, Z. T. How, and M. Gamal El-Din, “Enhanced primary treatment during wet weather flow using ferrate as a coagulant, coagulant aid and disinfectant,” *J. Environ. Manage.*, vol. 290, no. November 2020.
- [32] Ouadada Hocine, “Synthèse des ferrates par voie sèche caractérisation et application,” 2018.
- [33] HADJ-ALIM Chafika, “Effets des sels de ferrates de sodium sur le traitement de l’ eau du barrage Sidi M ’ hamed,” 2017.
- [34] M. O. Keddah, AbderrezakSaad, “Ferrates de sodium : Synthèse caractérisation et application dans l’ oxydation du glycérol,” 2017.
- [35] B. Fatima, “Préparation de chitosane à partir des carapaces de crevettes : étude et caractérisations,” 2018.
- [36] E. M. Dahmane, M. Taourirte, N. Eladlani, and M. Rhazi, “Preparation and characterization of  $\alpha$ -chitin whiskers, chitosan nanoparticles and chitosan nanoscaffold from *Parapenaeus longirostris*,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 8, pp. 2590–2598, 2016.
- [37] X. Wang, P. Zhou, X. Lv, and Y. Liang, “Insight into the structure-function relationships of the solubility of chitin/chitosan in natural deep eutectic solvents,” *Mater. Today Commun.*, vol. 27, no. March, p. 102374, 2021.
- [38] M. S. Benhabiles, R. Salah, H. Lounici, N. Drouiche, M. F. A. Goosen, and N. Mameri, “Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste,” *Food Hydrocoll.*, vol. 29, no. 1, pp. 48–56, 2012.
- [39] S. S. Vedula and G. D. Yadav, “Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 98, no. 2, p. 100017, 2021.
- [40] M. H. Zemmouri, “Le Chitosane ... est-il la molécule du siècle ?,” *R&D*, pp. 3–4, 2008.
- [41] K. Le Roux, “Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation

- du procédé,” p. 222, 2012.
- [42] B. Dhieb, “Développement et caractérisation de films biodégradables à base d ’ acide polylactique et de chitosane,” 2014.
- [43] T. A. Khan, K. K. Peh, and H. S. Ch’ng, “Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods,” *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 205–212, 2002.
- [44] R. F. Gamal, T. S. El-Tayeb, E. I. Raffat, H. M. M. Ibrahim, and A. S. Bashandy, “Optimization of chitin yield from shrimp shell waste by *Bacillus subtilis* and impact of gamma irradiation on production of low molecular weight chitosan,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 91, pp. 598–608, 2016.
- [45] S. Hajji, “Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 298–306, 2014.
- [46] G. Crini and P. M. Badot, “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 399–447, 2008.
- [47] N. Lin, J. Huang, and A. Dufresne, “Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, pp. 3274–3294, 2012.
- [48] M. Abkar, M. Fasihi-Ramandi, H. Kooshki, and A. S. Lotfi, “Oral immunization of mice with Omp31-loaded N-trimethyl chitosan nanoparticles induces high protection against *Brucella melitensis* infection,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 12, pp. 8769–8778, 2017.
- [49] Y. T. Chen “Mitigating Metal Dendrite Formation in Lithium-Sulfur Batteries via Morphology-Tunable Graphene Oxide Interfaces,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 2, pp. 2060–2070, 2019.
- [50] A. Jomekian, B. Bazooyar, J. Esmailzadeh, and R. M. Behbahani, “Highly CO<sub>2</sub> selective chitosan/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZIF-8 membrane on polyethersulfone microporous substrate,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 236, no. August 2019, p. 116307, 2020.
- [51] S. Al-Gharabli, B. Al-Omari, W. Kujawski, and J. Kujawa, “Biomimetic hybrid membranes with covalently anchored chitosan – Material design, transport and

- separation,” *Desalination*, vol. 491, no. May, p. 114550, 2020.
- [52] J. Xia, H. Zhang, F. Yu, Y. Pei, and X. Luo, “Supporting Information Super clear , porous cellulose membranes with chitosan-coated nanofibers for visualized cutaneous wound healing dressing Table S1 . Results of nitrogen elemental analysis Figure S1 . XRD patterns ( left ) and DSC thermograms ( right,” pp. 1–3.
- [53] Gregorio Crini ;Pierre-Marie Badot et Eric Guibal., “Chitine et chitosane du bio polymère a l’application,” vol. 978-2-8486, p. 304, 2009.
- [54] S. Kumari, P. Rath, A. Sri Hari Kumar, and T. N. Tiwari, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 3, pp. 77–85, 2015.
- [55] Pominville-Racette Mathie, “La transformation de carapaces de crevettes en chitosane » Rapport intermédiaire-groupe 1A. Université de Sherbrooke,” 2015.
- [56] Gririfa Soufyane ;Bourkaib Camilia, “Formulation d’une suspension médicamenteuse à libération prolongée . Université de Blida 1,” 2016.
- [57] B. Ahmed, “préparation des composites Argile-chitosane, application a la rétention des colorants,” *Univ. Tlemcen*, 2013.
- [58] Tahari Asma, “Synthese des ferrates par une cellule électrochimique a deux compartiments et leur caractérisation.Université Saad Dahleb Blida 1.” 2019.
- [59] BEN SEGHIR Bachir, “Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant,” *Fac. des Sci. la Technol. 8 Mai 1945 Guelma*, 2017.
- [60] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, and M. Rinaudo, “An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization,” *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 8, pp. 3569–3580, 2001.
- [61] herman l.wagner, “the Mark-Houwink-Sakurada Equation for Viscosity of Linear Polyethylene,” *J.Phys.Chem*, vol. 14. pp. 611–617, 1985.
- [62] R. P. ROBIN Corentin, WINDSOR Melissa, FAUBERT Tomy, ST-ONGE Maxime, MUGABA Jean-Claude, “La transformation de carapaces de crevettes en chitosane » .Rapport Intermédiaire-Groupe 1A . Université de Sherbrooke,” 2015.
- [63] H. Nagahama, H. Maeda, T. Kashiki, R. Jayakumar, T. Furuike, and H. Tamura,

- “Preparation and characterization of novel chitosan/gelatin membranes using chitosan hydrogel,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 76, no. 2, pp. 255–260, 2009.
- [64] R. I. Bouzek K., “Influence of anode material on current yield during feinte production by anodic iron dissolution Part I:current efficiency during anodic dissolution of grey cost iron to fenate in concentrate alkali hydroxide solutions,” *Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009.
- [65] Ghemaout Djamel, “Élimination des substances huimiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par electrocoagulation assistée d’un traitement magnétique de l’eau .Université Saad Dahleb Blida1,” 2008.
- [66] D. P. ; M. M. ; B. A. Cataldo Hernandez ; May, Andrew ; Wilkinson, *Analytical Quantification of Electrochemical Ferrates for Drinking Water Treatments*, no. January. 2016.
- [67] S. Licht and X. Yu, “Recent Advances in Fe ( VI ) Synthesis,” no. Vi, 2008.
- [68] A. Auzende, “Techniques Analytiques en Sciences Quelques techniques de la Minéralogie,” *Univ. Paris 7 Denis Diderot*, p. 85, 2019.
- [69] S. Fernandez-Kim, “Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan As Affected By Different Processing Protocols,” no. December, 2004.
- [70] Y. L. Huang and Y. H. Tsai, “Extraction of chitosan from squid pen waste by high hydrostatic pressure: Effects on physicochemical properties and antioxidant activities of chitosan,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 160, pp. 677–687, 2020.
- [71] M. Lei *et al.*, “Synthesis, characterization, and performance of carboxymethyl chitosan with different molecular weight as additive in water-based drilling fluid,” *J. Mol. Liq.*, vol. 310, p. 113135, 2020.
- [72] F. Hisham, M. H. Maziat Akmal, F. B. Ahmad, and K. Ahmad, “Facile extraction of chitin and chitosan from shrimp shell,” *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 2369–2373, 2021.
- [73] D. Vallejo-Domínguez *et al.*, “Ultrasound in the deproteinization process for chitin and chitosan production,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 72, 2021.
- [74] M. K. Rasweefali, S. Sabu, K. V. Sunooj, A. Sasidharan, and K. A. M. Xavier,

- “Consequences of chemical deacetylation on physicochemical, structural and functional characteristics of chitosan extracted from deep-sea mud shrimp,” *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 2, no. December 2020.
- [75] M. De Koninck, T. Brousse, and D. Bélanger, “The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: Effect of various operating parameters,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 10, pp. 1425–1433, 2003.
- [76] N. Kanari; N.Kanari, I.Filippova; F.Diot; J.Mochón; I.Ruiz-Bustinza; E.Allain; J.Yvona “Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas-solid reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 575, pp. 219–225, 2014.
- [77] W. He, J. Wang, C. Yang, and J. Zhang, “The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 10, pp. 1967–1973, 2006.
- [78] A. Munyengabe and C. Zvinowanda, “Synthesis and chemical stability studies of sodium ferrate(VI) solution,” *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 12, pp. 3029–3034, 2019.
- [79] K. Liu, Y. Yi, and N. Zhang, “Anodic oxidation produces active chlorine to treat oilfield wastewater and prepare ferrate(VI),” *J. Water Process Eng.*, vol. 41, no. January, p. 101998, 2021.