

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 : Eau, Environnement et Développement Durable

Intitulé du mémoire

Effet des sels de ferrates de sodium synthétisés électrochimiquement sur une eau de mer

Présenté par :

Mlle : BOUMAHDY FAHIMA

Mme : AMRANE KARIMA

Encadré par :

Mme. MESLI. C

Année universitaire 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce travail

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre

*À cette source de tendresse, de patience et de
générosité*

À ma mère !

À mon père Mohamed

À mon mari qui a toujours été à mes côtés

*À mes frères Rachid, Mohamed et mes sœurs Imene,
Fatima Zohra*

Ainsi que leurs enfants

À mes beaux-parents et à toute ma belle famille

À tous mes amis : Fahima, Hafsa, wafia

À tous les étudiants de la promotion 2016/2017

*Option : Eau, Environnement et développement
durable*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de
continuer*

Karima.

Dédicaces

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail :

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de
bonheur, mon père.*

*A la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, maman que
j'adore.*

*A mes très chères sœurs : **ABLA ,SIHAME et SAFAA***

*A mon frère **MOHAMED ALI***

Et toute ma famille.

*A mon binôme **karima** et sa famille.*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à son
élaboration*

Sans oublier

Ceux qui m'ont donné leurs conseils et leurs orientations

*A mes collègues de spécialité Eau, environnement et
développement durable, de la promotion 2017*

.

FAHIMA.

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier le bon « Dieu », tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre et pour dépasser toutes les difficultés.

Nous tenons à remercier sincèrement notre promotrice, Mme MesliChahrazad qui a su nous guider à travers ce projet de maîtrise. Un gros merci pour sa disponibilité, ses encouragements, son aide, ses conseils et ... ses corrections.

Nous voudrions également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté à nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Nos sincères remerciements à l'équipe technique de l'ADE de Chiffa pour les analyses effectuées chez eux.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à tous nos amis.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce mémoire

ملخص

تنفيذ التحليل الكهروكيميائي لملاح الحامض الحديدي وذلك باستخدام محلول NaOH، وذلك لتقييم قدرتها على التخثير وتطهير وإزالة الأحماض الدبالية في علاج مياه البحر.

في هذا الصدد يتم دراسة معايير معينة لتحديد الظروف المثلى لتكوين الحديديات، وهي كثافة التيار الكهربائي، تركيز المحلول، الوقت و درجة الحرارة. أظهرت النتائج أن يتم الحصول على أفضل عائد إنتاج الحديديات عند كثافة التيار قدرها 3,88 م أ / سم² الموافقة لشدة التيار الكهربائي 0,125 أ، تركيز المحلول 16 مول/ل،

بالإضافة إلى ذلك، لإجراء اختبارات على عينة من مياه البحر الخام، والتي اتخذت عند مدخل لمحطة تحلية مياه البحر في شاطئ النخيل بزرالدة أظهرت أن استخدام الحديديات تصنيعه بعد 15 دقيقة الموافقة لتركيز الحديديات 1,65 مغ / ل تسبب في خفض نحو 78,15 ٪ من تعكر المياه الخام، وحقن تركيز 0,55 مغ / ل من الحديديات كشفت تطهير كلي في القولون الكلي و البرازي والاشيريشيا القولونية لعينات الماء .

وباستخدام 5 مل من الحديديات ، تم الحد من الأحماض الدبالية الواردة في مياه البحر الى حوالي 91 ٪.

كلمات مفتاحية:

التحليل الكهربائي، الحديديات (VI)، NaOH، مياه البحر، التخثير، التطهير، حمض الدبالية.

RESUME

la synthèse électrochimique des ferrates (VI), en utilisant le NaOH comme électrolyte, afin d'évaluer son potentiel sur la coagulation, désinfection et l'élimination des acides humiques dans le traitement de l'eau de mer.

A ce propos, certains paramètres sont étudiés pour définir les conditions optimales de la synthèse des ferrates, à savoir, la concentration et la nature de l'électrolyte, la densité de courant, le temps de l'électrolyse et la nature des électrodes. Les résultats obtenus ont montré que le meilleur rendement de production de ferrates est obtenu pour une densité de courant $i=3,88 \text{ mA/cm}^2$ correspondant à une intensité de courant de 0,125 A, pour une électrode ayant une teneur de 0.112 % en carbone.

Par ailleurs, pour les essais effectués sur un échantillon d'eau de mer brute, prélevée à l'entrée de la station de dessalement de Palm Beach, ont montré que l'utilisation des ferrates synthétisés au bout de 15 minutes correspondant à une concentration en ferrates de 1.65 mg/l à provoquer un abattement d'environ 78.15% de la turbidité de l'eau brute, et l'injection d'une concentration en ferrates de 0.55mg/l a révélé une désinfection totale en coliforme totaux et fécaux et Escherichia coli des échantillons prélevés.

Pour 5 ml de ferrates ajoutés, la réduction des acides humiques contenus dans l'eau de mer, correspondent à un rendement d'élimination de l'ordre de 91 %.

Mots clés :

Electrolyse, Ferrates(VI), NaOH, eau de mer, coagulation, désinfection, acide humique.

ABSTRACT

the implementation of the electrochemical synthesis of ferrates (VI), using NaOH as an electrolyte, in order to evaluate its potential on coagulation, disinfection and elimination of humic acids in the treatment of sea water.

In this connection, certain parameters are studied in order to define the optimum conditions for the synthesis of the ferrates, the concentration of the electrolyte, namely the current density, the electrolysis time and the electrolyte temperature. The results obtained show that the best ferrous production efficiency is obtained for a current density $i = 3.88 \text{ mA /cm}^2$ corresponding to a current density of 0.125 A,

Furthermore, for tests carried out on a raw seawater sample taken at the entrance to the Palm Beach desalination plant, it was found that the use of ferrates synthesized after 15 minutes corresponding to a concentration of Ferrates of 1.65mg / l resulted in an abatement of approximately 78.15% of the turbidity of the raw water and injection of a ferrates concentration of 0.55 mg / l revealed complete disinfection in total and fecal coliform and Escherichia coli of the samples taken.

For 5 ml of ferrate added, the reduction of the humic acids contained in the sea water, corresponding to removal efficiency, is of the order of 91 %.

Keywords:

Electrolysis, Ferrates (VI), NaOH, sea water, coagulation, disinfection, humic acid.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE
I.1. Définition :	2
I.2. Historique :	2
I.3. Les propriétés des ferrates :	3
I.3.1. Les propriétés physiques :	3
I.3.1.1. Structure :	3
I.3.2. Les propriétés optiques :	4
I.3.2.1 Couleur :	4
I.3.2.2 Spectre d'absorption dans le visible :	4
I.3.3 Propriétés chimiques :	4
I.3.3.1 Stabilité :	4
I.4. La production des ferrates :	5
I.4.1. La préparation des ferrates par voie sèche :	6
I.4.2. La préparation des ferrates par voie humide :	6
I.4.3. La préparation des ferrates par méthode électrochimique:	6
I.5. Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates :	7
I.5.1. L'électrolyte :	7
I.5.2. L'anode :	8
I.5.3. La cathode :	8
I.5.4. Durée de l'électrolyse :	9
I.5.5. Température :	9
I.6. Caractérisation des ferrates(VI) :	9
I.6.1 Méthode par titrage volumétrique :	10
I.6.2 Méthode spectroscopique :	10
I.7. Les applications des ferrates :	10

I.7.1. Traitement et épuration des eaux :	12
I.7.1.1 Coagulation-floculation :	13
I.7.1.2. Oxydation des polluants organique et inorganique :.....	13
I.7.1.3. Désinfection :	14
I.7.2. Autres applications des ferrates :	14
I.7.2.1. Oxydant dans la destruction des algues :	14
I.7.2.2. Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène :.....	15
I.7.2.3. Oxydant dans les traitements des boues :.....	15
I.7.2.4.Oxydant dans la dégradation des tensioactifs :	15
I.8. Jar test :	16
I.8.1. Définition :	16
I.9. Ultrafiltration :	16
I.9.1. Définition :	16
I.9.2. Propriétés :	16

CHAPITRE II

L'EAU DE MER ET DESSALEMENT

II.1. Définition :	18
II.2. Composition de l'eau de mer :	18
II.2.1.Composition chimique :.....	18
II.2.2.Composition organique :.....	19
II.3. Caractéristiques de l'eau de mer :.....	20
II.4. Dessalement :	21
II.4.1. Les différents procédés de dessalement :	22
II.4.1.1. Procédé thermique :	22
II.4.1.2. Procédé à membrane :.....	22
II.3.1.2. Procédé à membrane :.....	21
II.5. Acides humiques :.....	23
II.5.1. Les humines :	23

II.5.2. Structure des acides humiques :	23
---	----

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction :	25
III.2. Dispositif experimental :	25
III.2.1. Réactifs :	26
III.2.2. Electrodes :	26
III.3. Nettoyage des electrodes en fer :	27
III.4. Technique analytique :	28
III.5. Caracterisation de l'eau de mer utilisée :	30
III.6. Analyses physico-chimiques et etudes bacteriologiques :	30
III.6.1. Analyse physico-chimique :	30
III.6.1.1. Matériel :	30
III.6.1.2. Méthodes d'analyses :	31
III.6.2. Analyse bactériologique :	32
III.6.2.1. Matériel biologique :	32
III.6.2.2. Recherche et dénombrement des Coliformes :	33
III.7. Acides humiques et leur preparation :	34
III.7.1. Mesure de l'absorption :	35
III.8. Ultrafiltration :	35
III.8.1. Dispositif experimental :	35
III.8.2. La cellule de filtration :	36
III.8.3. Nettoyage et conservation de la membrane :	36

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Observations et remarques macroscopiques :	37
IV.2. l'influence de La teneur en carbone de l'anode :	38
IV.2.1. Choix de l'anode :	38

IV.3. Etude de l'influence de la densité de courant, la durée d'électrolyse et la concentration d'électrolyte :	42
IV.4. Influence du rendement de production des ferrates sur l'énergie électrique consommée :	46
IV.5. L'influence du choix de l'électrolyte sur le rendement :	49
CHAPITRE V	APPLICATION SUR L'EAU DE MER
V.1. Analyses physico-chimique avant et après l'ajout de la solution des ferrates :	51
V. 1.1. Procédé de coagulation floculation par jar test :	51
V.2. Analyses bactériologiques avant et après l'injection de la solution des ferrates :	55
V.2.1. Analyses bactériologiques de l'eau brute:	55
V.2.2. Analyses bactériologiques après l'injection de la solution des ferrates :	56
V.3. Elimination des acides humiques par les ferrates :	57
V.4. La réduction des acides humiques par l'ultrafiltration :	58
V.4.1. Etude de la perméabilité hydrique :	58
V.4.2. Evolution du flux de perméation en fonction du temps :	59
CONCLUSION	64

LISTE DES ABREVIATIONS

Abs	L'absorbance
ADE	Algérienne des eaux
AH	Acide humique
BCPL	Bouillon pourpre de bromocresol
C	La concentration
EC	Energie de consommation électrique
F	Constante de faraday (96500 C mol^{-1})
f	Facteur de dilution
HCl	Acide chlorhydrique
I	Intensité de courant.
i	Densité de courant
KDa	Kilo daltons
L	La distance entre les électrodes
Mb	Membrane
MFI	Modified Fouling Index
m	La masse
m_{exp}	La masse expérimentale
m_{th}	La masse théorique
n	Nombre d'électron
OMS	Organisation mondial de la santé
R%	Le rendement de la formation des ferrates
UF	Ultrafiltration
S	La surface immergée de l'anode
SH	Substance humique
t	Le temps d'électrolyse
T	La température
TDS	Taux de salinité
ϵ	Le coefficient d'extinction

Δm_a	Différence de masse de l'anode
Δm_c	Différence de masse de la cathode
U	Potentiel (V)
V	Volumes (ml)

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Présentation de la molécule de ferrate.	2
Figure I.2. Les trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse.....	3
Figure I.3. La couleur violette des ferrates.	4
Figure I.4. Diagramme approximatif d'ordre technique de E°-pH des composés les plus Abondants de fer.....	5
Figure I.5. Diagramme de Fe ^{VI} avec ses principales applications	12
Figure II.1. Principaux composants de l'eau de mer.	19
Figure II.2. Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer.....	19
Figure II.3. Système de dessalement.....	21
Figure II.4. Structure d'acide humique selon Stevenson.....	24
Figure III.1. Montage d'électrolyse à température ambiante.....	25
Figure III.2. Schéma du montage pour les essais d'UF en laboratoire.....	35
Figure III.3. Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)	36
Figure IV.1. Variation de la coloration de la solution des ferrates au cours de l'électrolyse.	37
Figure IV.2 : Solution des ferrates après 120 minutes d'électrolyse.....	37
Figure IV.3. Electrodes après l'électrolyse.....	38
Figure IV.4. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 15 minutes d'électrolyse	41
Figure IV.5. Variation du rendement de production des ferrates en fonction de temps (14M).....	44
Figure VI.6. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (14M).	44
Figure IV.7. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (16M).	45

Figure IV.8. Variation du rendement de production des ferrates en fonction de temps (16M).....	46
Figure IV.9. Variation du rendement et l'énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse (14M).....	47
Figure IV.10. Variation du rendement et l'énergie électrique consommée en fonction de temps d'électrolyse (16M).....	48
Figure IV.11. L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates (16M).....	50
Figure. IV.12. Variation du rendement et l'énergie électrique consommée en fonction de temps d'électrolyse (KOH, 16M).....	50
Figure V.1. L'eau de mer après 30 minutes de décantation par le coagulant (FeCl ₃).....	51
Figure V.2. Variation du rendement en fonction de dose en coagulant (FeCl ₃).....	53
Figure V.3. l'eau de mer après 30 de la décontation par le coagulant Na ₂ FeO ₄	53
Figure V.4. Variation du rendement en fonction de dose en coagulant (Na ₂ FeO ₄).....	55
Figure V.5.lecture et dénombrement des colonies pour l'eau brute.....	56
Figure V.6. lecture et dénombrement des coliformes fécaux.....	56
Figure V.7. lecture après 24 h d'incubation pour l'eau brute apres l'injection des ferrates	57
Figure V.8. L'eau de mer (200 ml) +5 ml d'AH (20 mg/l) + 5 ml.....	57
Figure V.9. Evolution de la perméabilité hydraulique en fonction de temps	59
Figure V.10. Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=1 bars.....	60
Figure V.11. Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=2 bars.....	60
Figure V.12. Colmatage de la membrane d'UF.....	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.....	12
Tableau III.1. La composition chimique des électrodes en acier (A1).....	26
Tableau III.1. La composition chimique des électrodes en fer (A2).	27
Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer.....	30
Tableau VI.1. Les rendements de production des ferrates avec l'anode A ₁ pour différentes densités de courant.....	39
Tableau IV.2. Les rendements de l'anode A ₂ pour les différentes densités de courant.....	40
Tableau IV.3. Rendements de A1 pour les différentes densités de courant (16 M).	41
Tableau IV.4. Rendements de A2 pour des différentes densités de courant (16M).	42
Tableau IV.5. Variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées de l'électrolyse (14M).	43
Tableau IV.6. Variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées de l'électrolyse (16M).	46
Tableau IV.7. Variation du rendement de production des ferrates et l'énergie électrique consommée en fonction de temps (14M).	47
Tableau IV.8. Variation du rendement de production des ferrates et l'énergie électrique consommée en fonction de temps (16M).	48
Tableau IV.9. Variation du rendement en fonction de temps.	49
Tableau V.1. Variation des paramètres physico-chimiques en fonction des doses en coagulant (FeCl ₃).	52
Tableau V.2. Variation des paramètres physico-chimiques en fonction des doses en coagulant (Na ₂ FeO ₄).	54
Tableau V.3. Rendement d'élimination d'AH (1bar).	62
Tableau V.4. Rendement d'élimination d'AH (2bar).	62

CONCLUSION

CONCLUSION

L'application des ferrates synthétisés électro-chimiquement sur l'eau de mer semble donner des résultats intéressants d'un point de vue physico-chimique et bactériologique.

Dans une première étape une synthèse électrochimique des ferrates est effectuée, en utilisant le NaOH comme électrolyte. Certains paramètres sont étudiés pour définir les conditions optimales de la synthèse des ferrates à savoir, la densité de courant, le temps de l'électrolyse, la nature des électrodes et la concentration et la nature de l'électrolyte.

Il est à noter que :

- En comparant entre les résultats obtenus pour deux anodes différentes (A1 à 0.061% et A2 à 0.112%C). Il apparait nettement que le taux de carbone le plus élevé donne une meilleure production des ferrates, permettant au bout de 15 minutes d'électrolyse, d'obtenir un rendement de 95.65%, pour une densité de courant i de 3,88 mA/cm², correspondant à une intensité $I=0,125$ A.
- Un rendement d'élimination de la turbidité de l'eau de mer de l'ordre de 91.51 % est obtenu uniquement avec 1.65 mg/l des ferrates, comparativement à un coagulant dont la dose d'eau est d'environ 30 mg/l pour FeCl₃.
- Pour l'application sur l'eau de mer, une concentration de 0.55 mg/l de ferrate injecté, a révélé une désinfection totale des échantillons prélevés, à savoir l'élimination totale des coliformes fécaux et totaux, ainsi que l'Escherichia coli.
- De plus, il a été constaté une bonne réduction de la matière organique telle que les acides humiques, pour des doses de ferrates de sodium synthétisés (5ml de ferrates ajoutés) L'abattement est de près de 91 % il a été constaté de l'indice de colmatage de membrane était moins important pour la plus faible pression appliquer à savoir $p=1$ bar.

Les résultats obtenus au laboratoire sont très satisfaisant, il reste à les appliquer à grande échelle et d'évaluer l'aspect énergétique et économique de l'utilisation des ferrates (VI). D'autres essais sont à envisager en utilisant d'autres électrolytes tel que le Ba(OH)₂ et Li(OH)₂ et le mélange des derniers tels que NaOH et KOH.

**CHAPITRE I:
RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE II :
L'EAU DE MER ET
DESSALEMENT

**CHAPITRE
III :MATERIELS &
METHODES**

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CONCLUSION

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE V :
APPLICATION SUR L'EAU
DE MER

ANNEXE

I.1. DEFINITION :

Les ferrates sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6 (Figure I.1) [5].

Le Fe(VI) en tant qu'oxydant possède en effet un potentiel d'oxydation ($E^\circ \text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+} = 2,2 \text{ V}$) plus élevé que celui de l'ozone ($E^\circ \text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ V}$), du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,7 \text{ V}$), du permanganate ($E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,50 \text{ V}$), et du chlore ($E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$) ou encore du chlore.

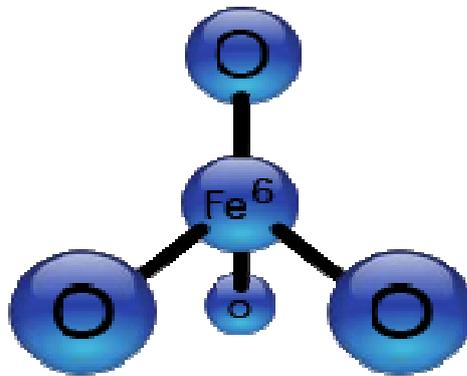


Figure I.1. Présentation de la molécule de ferrate.

Jusqu'à présent, seuls les ferrates alcalins de potassium, rubidium et césium ont été obtenus à l'état pur cristallisé. Les autres ferrates ne sont connus qu'en solution ou bien ils ont été isolés des solutions à l'état solide, mais avec une quantité importante d'impuretés. Les difficultés associées à la préparation des ferrates alcalins VI purs et cristallisés, proviennent essentiellement de leurs instabilités.

I.2. HISTORIQUE :

Un produit de couleur rouge-pourpre a été observé pour la première fois par Stahl [6] en 1702, lorsqu'il mena une expérimentation en réalisant un mélange de salpêtre et de fer puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion. La solution colorée a été identifiée par la suite comme le ferrate de potassium (K_2FeO_4). En 1834, Eckenberg et Becquerel, ont détecté la même couleur lorsqu'ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés avec la

potasse. En 1841, Poggendorff [7] a noté l'apparition de la couleur pourpre avec l'oxydation anodique d'une électrode de fer dans une solution alcaline forte.

La présence de l'état d'oxydation (six) dans les ferrates a été démontrée par diverses méthodes. Il y a eu un accroissement d'intérêt pour les ferrates à partir des années 1950, principalement en raison de son potentiel pour oxyder les composés organiques Haber et Pick[8] ont suivi l'influence des différents paramètres sur la formation électrochimique du ferrate (VI). Plusieurs chercheurs ont étudié la production chimique de ferrate (VI) avec accompagnement des procédures de purification. En plus les techniques électrochimiques ont été examinées par Tousek [9]. Les travaux des trois derniers groupes se sont basés sur l'optimisation des conditions qui donnent un rendement plus élevé pour la synthèse électrochimique des ferrates [8].

I.3. PROPRIETES DES FERRATES :

I.3.1. Propriétés physiques :

I.3.1.1. Structure :

Les cristaux des ferrates ont la structure tétraédrique, de telle sorte les quatre atomes d'oxygène sont collés en covalence sur l'atome central de fer dans l'état d'oxydation +6 [10].

Les ions de Fe(VI) peuvent avoir trois structures hybrides de résonance dans une solution aqueuse comme le montre la figure I.2 [11].

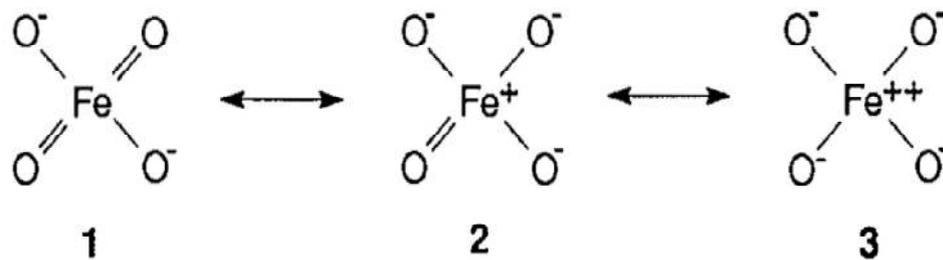


Figure I.2. Les trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse.

I.3.2. Propriétés optiques :**I.3.2.1. Couleur :**

L'ion ferrate est violet. Les divers ferrates connus ont des teintes variant du rouge bordeaux foncé au violet foncé (très semblable aux permanganates) suivant les cations associés. Ils sont assez facilement reconnaissables par leur couleur



Figure I.3. La couleur violette des ferrates.

I.3.2.2. Spectre d'absorption dans le visible :

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer s'explique par la présence de ferrates (VI) tétraédrique, FeO_4^{2-} , avec son pic d'absorption à une longueur d'onde comprise entre 505-510 nm et une extinction molaire de 1100-1300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ dans ces longueurs d'onde [12].

Ce spectre d'absorption est un outil approprié pour l'identification des ferrates, lorsque les échantillons se dissolvent.

I.3.3. Propriétés chimiques :**I.3.3.1. Stabilité :**

D'après Tsapin (2000)[12], les ferrates, dans la phase liquide, sont stables dans la solution fortement alcaline à $\text{pH} > 10$. Dans le diagramme du E° -Ph, où E° est le potentiel d'oxydation du système, sont représentées les zones de stabilité de différentes phases ferrifères (figure I.3).

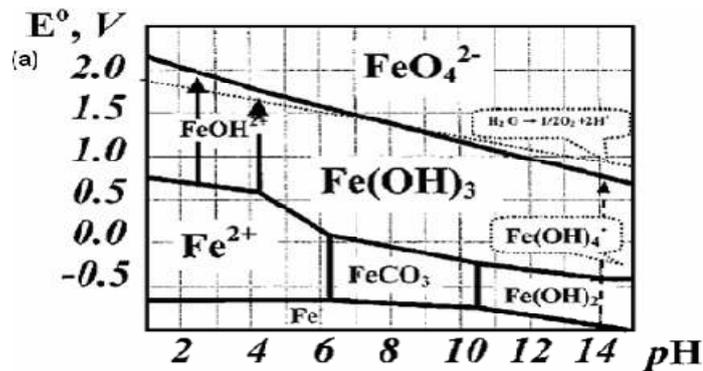


Figure I.4. Diagramme approximatif d'ordre technique de E° -pH des composés les plus Abondants de fer [12].

Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure du diagramme.

Lorsque les sels de ferrates se dissolvent dans l'eau, l'oxygène se dégage et l'hydroxyde ferrique précipite. Cela rend la solution ferrate instable.



Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de la concentration initiale des ferrates, du pH, ainsi que de la température de la solution. Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées [13].

Wagner et ses collaborateurs (1952) [14] ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates. Ils ont constaté que la stabilité d'une solution de ferrate croît avec l'augmentation de l'alcalinité et/ou le pH.

La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrates.

I.4. PRODUCTION DES FERRATES :

En général, il existe trois méthodes pour la synthèse des ferrates :

1-L'oxydation par voie sèche en chauffant/fondant de différents minéraux oxydés du fer sous conditions fortement alcalines et sous courant d'oxygène.

2-L'oxydation par voie humide, en utilisant le sel de Fe (III) en milieu fortement alcalin et en utilisant l'hypochlorite ou le chlore comme oxydant.

3-La méthode électrochimique, par oxydation anodique en utilisant le fer ou l'alliage de fer comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte.

I.4.1. Préparation des ferrates par voie sèche :

L'intérêt croissant de cette voie est dû au fait qu'elle permet d'éviter la réaction des ferrates avec l'eau. Ce procédé de préparation des ferrates a surtout attiré l'attention comme technologie verte dans le but de recycler divers composés résiduels du fer.

L'importance des réactions pour la préparation des ferrates par voie sèche réside principalement dans leur capacité à produire des ferrates alcalins(IV) ou (V) directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles (par exemple, l'oxyde de fer ou le fer), sans procédure électrochimique un peu compliquée. En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de ferrates (VI). Malgré les avantages, il faut mentionner que la synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500°C semble peu convaincante du fait de la faible stabilité thermique des ferrates alcalins. De plus, l'explosivité du milieu réactionnel rend le procédé de synthèses à haute température dangereux [15].

I.4.2. Préparation des ferrates par voie humide :

L'oxydation par voie humide procède par oxydation d'une solution ferrique pour former la solution de ferrate(VI) en milieu fortement alcalin. 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.

La méthode par voie humide, considérée comme la plus pratique, reste cependant très coûteuse[16].

I.4.3. Préparation des ferrates par méthode électrochimique:

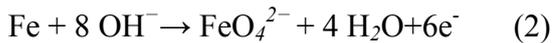
La première synthèse électrochimique des ferrates, due à Poggendorf [3], reste l'une des plus anciennes préparations électrochimiques. Cette méthode est la plus simple pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés. Le principe de synthèse consiste à oxyder le fer brut ou des sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées, ou dans leurs mélanges [17].

La préparation électrochimique de ferrate se compose généralement d'une anode sacrificielle dans une cellule d'électrolyse contenant une solution fortement alcaline telle

que NaOH ou KOH, ou les deux ensembles, avec un courant électrique servant à oxyder le fer en Fe (VI).

Le principe de base de la production des ferrates est représenté dans les équations suivantes :

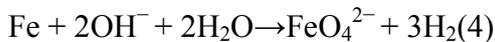
La réaction au niveau de l'anode :



La réaction au niveau de la cathode :



Réaction globale:



La formation des ferrates s'effectue en trois étapes :

1-La formation des espèces intermédiaires.

2-La formation de ferrate.

3-La formation d'une couche de passivation qui empêche la production des ferrates [17], Suggère que les réactions intermédiaires qui se déroulent avant la production des ferrates, sont décrites par les réactions (5) et (6). A ce stade, une couche d'oxyde de Fe(III) se forme à la surface d'anode, sont le résultat des deux réactions suivantes :



Les charges pourraient migrer de cette couche de passivation, mais peuvent rencontrer une résistance et donc la dissolution électrochimique peut avoir tendance à se produire sur certains sites actifs, au niveau où la couche d'oxyde est plus mince, puis les sites actifs, se développent en micro trous.

I.5. PARAMETRES DE SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE DES FERRATES :

I.5.1. L'électrolyte :

En raison de la stabilité des ions FeO_4^{2-} et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxyde alcalin très concentrées[18].

De nombreuses études ont montré que le NaOH donnait les meilleurs résultats [18].

En effet, la nature de l'hydroxyde est considérée comme facteur très important sur le rendement de la synthèse électrochimique des ferrates. La raison principale est la différence de solubilité des sels sodique ou potassique, à alcalinité constante. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée en surface de l'électrode.

I.5.2.L'anode :

Quelle que soit la nature de l'anode (fer, fonte, acier...), la synthèse électrochimique est possible. Cependant, de nombreuses études cherchant à déterminer quelle anode offrait le meilleur rendement, ont montré que le rendement d'oxydation du fer en ferrate est très sensible à la composition de l'anode et particulièrement à sa teneur en carbone.

Ainsi, la coloration violette caractéristique de l'anion FeO_4^{2-} est plus intense avec des alliages riches en carbone. Les autres éléments tels que le manganèse et le silicium ne semblent pas influencer les rendements de synthèse [18]. Plusieurs chercheurs [19], ont étudié plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure), ils ont observé qu'elle influence la nature des couches d'oxyde – hydroxyde. Ils montrent que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) sont différentes selon que le carbone est sous forme graphitique ou sous forme de carbure. Le carbure de fer supprime les propriétés passives de la couche par désintégrations locales, ce qui permet à l'anode d'être continuellement dissoute et oxydée. La couche d'oxyde, plus poreuse, plus désordonnée est donc plus active.

Bouzek et al (1999) [18], ont montré que la cémentite Fe_3C , réagissant sous polarisation anodique avec les ions OH^- , provoque une rupture locale de la couche passive protectrice et la formation d'une couche mince et poreuse qui facilite la synthèse des ferrates.

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, les auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate(VI) en $\text{Fe}^{(III)}$ [18], [19].

I.5.3. La cathode :

Elle peut être en acier, en nickel, en fer ou en alliages tels que Ni-Mo ou Ni-V... [19].

I.5.4. Durée de l'électrolyse :

La concentration en Fe(VI) augmente avec le temps, mais elle suit une évolution non linéaire car la dissolution 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. Il est important de considérer aussi la stabilité des solutions des ferrates (VI) dans ces milieux [4].

I.5.5. Température :

La température est un paramètre opérationnel important dont l'effet sur l'efficacité de la synthèse de ferrate (VI) a été observé dans les premiers stades de la recherche.

Il y a deux impacts de la température sur la production de ferrate (VI).

Premièrement, une augmentation de la température génère une dépassivation de la surface de l'électrode en cours de la polarisation anodique. Ceci est causé par une amélioration de l'interaction chimique de la couche d'oxo-hydroxyde avec l'anion hydroxyle pendant la formation de produits solubles. La surface fraîche du matériau d'anode en vrac est donc continuellement exposée à l'électrolyte et à la dissolution anodique, et le rendement intégral actuel de l'électrolyse s'augmente.

Cette influence positive de la température a déjà été observée par Pick et d'autres auteurs [4], [20],[21] et ils ont étudié différents matériaux d'anode en fer et en concluent que le fer pur a la plus forte tendance à former une couche de surface compacte et stable.

Une température plus élevée, 30-50°C selon les conditions d'électrolyse, est nécessaire pour résoudre ce problème.

En revanche, en utilisant un matériau d'anode à haute teneur en carbure de fer (Fe₃C) (généralement appelé fonte blanche) un rendement relativement élevé, lors de l'électrolyse prolongée, peut être réalisée à une température aussi basse que 20°C.

Deuxièmement, l'impact inverse est que l'augmentation de la température entraîne une amélioration de la cinétique de la décomposition homogène des ferrates [22].

I.6. CARACTERISATION DES FERRATES (VI) :

L'ion Ferrate (VI) a la formule moléculaire FeO₄²⁻, et sa solution aqueuse a une couleur caractéristique rouge-violet. L'ion FeO₄²⁻ a une structure tétraédrique analogue à la géométrie à l'état solide et les quatre liaisons Fe-O sont équivalentes à caractère covalent [21]. La littérature a révélé qu'il existe deux méthodes principales pour caractériser les

ferrates (VI) dans la pratique, on est la méthode de titrage volumétrique et l'autre est la méthode de spectroscopie.

I.6.1. Méthode par titrage volumétrique :

L'analyse de titrage volumétrique peut déterminer le ferrate avec précision. Considérant que le taux de décomposition de la solution acide ferrate est rapide, une solution tampon est nécessaire pour maintenir le pH de l'échantillon ferrate à 8, ce qui donnera plus de résultats analytiques fiables. Toutefois, les déchets de l'échantillon doivent être stockés et traités spécifiquement en raison de l'existence de chromite résiduel dans les déchets, si la méthode de titrage de chromite-ferreux a été utilisée, ou la présence d'arsénite si les méthodes ont été utilisées arsénite-bromate/arsénite-cérat. L'élimination de ces déchets devrait suivre la sécurité en laboratoire et des procédures standard de la santé [15].

I.6.2. Méthode spectroscopique :

La solution aqueuse d'ion ferrate a une couleur caractéristique rouge-violet, ce qui correspond au spectre d'absorption visible et le proche d'infrarouge, à environ 500 et 800 nm [21]. Le spectre d'absorption de ferrate de potassium à 505 nm a été confirmé par d'autres chercheurs dans leurs études [23], [24]. Parmi toute une série des méthodes de spectroscopie d'émissions /luminescence [25] pour la caractérisation de ferrate (VI), l'infrarouge (IR) a attiré plus d'attention car il peut être utilisé pour déterminer les ferrates soit quantitativement ou qualitativement [26].

I.7. APPLICATIONS DES FERRATES :

Les ferrates ont un rôle principal dans l'assainissement des polluants dans les eaux usées et des effluents industriels, grâce à son utilisation proposée comme un solide, non toxique.

Le Fe(VI) est un oxydant très puissant [24]. En ce moment, un grand intérêt est porté sur le ferrate(VI) comme oxydant prometteur et efficace pour la synthèse organique [27], [28] et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables [29],[30].

Les ferrates peuvent oxyder divers polluants synthétiques et organiques, désactiver des micro-organismes nuisibles, coaguler les particules colloïdales et abattre plusieurs métaux

(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cu^{2+}) et des métaux lourds et toxiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} et Hg^{2+}). Selon les résultats préliminaires, les déchets liquides radioactifs pourraient être décontaminés par le ferrate de sodium. En outre, les ferrates permettent de décolorer les eaux contaminées.

Les potentiels de réduction pour les couples $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ sont significativement faibles par rapport à celui du couple ($\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$). La réduction de $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ résultant en un produit non toxique suggère que le ferrate est un « friendly oxydant » pour l'environnement [31].

En milieu acide, le potentiel redox du ferrate (VI) dépasse celui de l'ozone, le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour traiter et dépolluer les eaux [15](Tableau I.1).

Tableau I.1. Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux

Désinfectant/Oxydant	Réaction	E°, V
Chlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
Acide hypochloreux	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,398
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxygène dissous	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
Ferrate (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

Grace à son pouvoir d'oxydation, le ferrate (VI) est devenu une espèce chimique multifonctionnelle utilisée dans plusieurs applications. La gamme d'utilisation des ferrates comprend non seulement le traitement des eaux et des effluents industriels, mais aussi la

fabrication des tensioactifs et beaucoup d'autres applications qui restent à découvrir (Figure I.7).

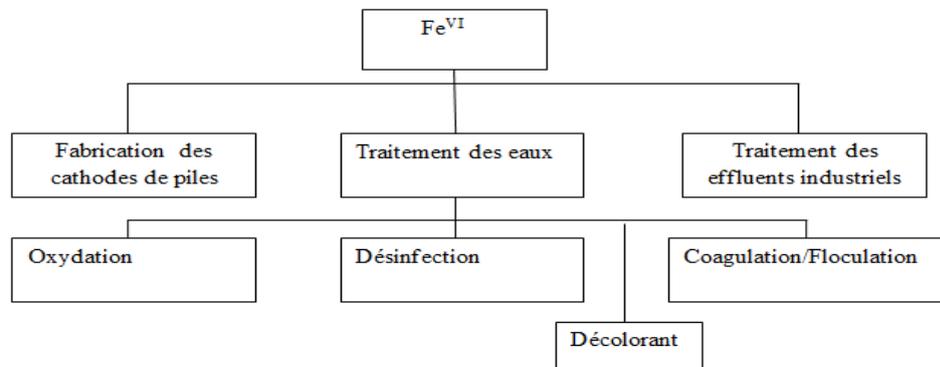


Figure I.5. Diagramme de Fe^{VI} avec ses principales applications.

I.7.1. Traitement et épuration des eaux :

Un nombre important de coagulants et oxydant/désinfectant sont utilisées pour traiter les eaux. Les coagulants les plus connus et utilisés sont le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium, ainsi que le chlore ferrique. Les oxydant/désinfectant les plus utilisés sont le chlore, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore et l'ozone.

A une époque où la pollution des eaux croît et où les standards de potabilité se durcissent, il faut disposer de réactifs chimiques qui permettent d'atteindre une qualité d'eau maximale. De tels réactifs doivent détruire les microorganismes, oxyder et dégrader partiellement les impuretés organiques et permettre d'extraire les colloïdes en suspension et les métaux lourds [30]. Un réactif chimique potentiel, remplissant ces critères, pourrait être le ferrate (VI) dont l'utilisation comme réactif multifonctionnel offrirait d'importants avantages en termes de simplicité et de moindre coût (usage d'un seul composé chimique, d'un seul système de dosage et de mélange, bas coût d'équivalent chimique et production minimale de boues). En outre, l'utilisation des ferrates dans le traitement des eaux pourrait éviter la formation de réaction produisant des éléments toxiques [4].

La réaction du ferrate (VI) en solution aqueuse montre que:

- La formation d'hydroxyde ferrique engendre un épisode de piégeage et de coagulation-floculation

- La réaction engendre un dégagement d'oxygène qui confère des propriétés oxydantes
- La décomposition de l'ion ferrate produit un milieu basique favorable à la précipitation des métaux lourds.

Le ferrate (VI) présente des propriétés de désinfectant, désodorisant, décolorant, désulfurant, déphosphorant [32].

I.7.1.1. Coagulation-floculation :

Certaines études ont montré que la turbidité résiduelle dans l'eau traitée aux ferrates était plus faible que celle de l'eau traitée par du sulfate ferreux et de nitrate ferrique [31].

L'avantage des ferrates est de déstabiliser les particules colloïdales en une minute, alors que les sels ferreux et ferriques ne l'achèvent qu'au bout de 30 minutes d'agitation. Cela ouvrirait la possibilité d'utiliser les ferrates comme coagulant de grande efficacité [33].

I.7.1.2. Oxydation des polluants organique et inorganique :

La nécessité d'éliminer les polluants organiques repose sur des critères de priorité selon leur toxicité, mutagénicité ou possible effet cancérigène. Ainsi pour développer le traitement d'eaux industrielles résiduaires, portant ces types de polluants, par le ferrate (VI), divers auteurs ont considéré leur oxydabilité et donc leur élimination potentielle. De nombreuses études ont montré que diverses variétés d'impuretés organiques peuvent effectivement être oxydées par des ferrates (VI).

Les composés organiques étudiées étaient : l'alcool, les composés carboxyliques, les amino-acides, le phénol, les composés inorganiques de l'azote, les mercaptans, la nitrosamine, la thio-urée, les thiosulfates, les oxoanions du chlore et les composés d'hydrazine. Le pourcentage d'oxydation de ces composés dépend de la dose de ferrate (VI). Ainsi, un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abattement des concentrations organiques. Dans l'étude de Waite et Gilbert [34], les pourcentages maximaux d'oxydation par des ferrates ont été atteints lorsque les rapports molaires de ferrates sur les impuretés organiques étaient de 3 à 5

L'oxydation de plusieurs polluants inorganiques tels que le cyanure, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène a aussi été étudiée [4]. Le ferrate 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 dans l'ammoniac est supérieur à 1 et 99,9% du sulfure d'hydrogène a été éliminé par le ferrate dans les eaux.

I.7.1.3. Désinfection :

La désinfection est le processus servant à tuer les organismes néfastes (bactéries et virus) et à contrôler les précurseurs d'odeur.

Après la découverte des effets négatifs sur la santé de produits résultants de la chloration, plusieurs efforts ont cherché à minimiser leur concentration lors de la désinfection de l'eau potable par le chlore. En considérant cette technologie coûteuse, d'autres désinfectants (comme le brome, l'iode, le dioxyde du chlore et l'ozone) ont été proposés comme alternative au chlore. Cependant, ces alternatives ont également été considérées comme toxiques pour la population. Pour ces raisons, le ferrate du potassium a été étudié comme

une meilleure alternative de désinfection des eaux. Murmann et Robinson (1974) [32] furent les premiers à observer les propriétés désinfectantes du ferrate lors d'étude d'efficacité du ferrate comme désinfectant à l'anéantissement de deux cultures pures de bactéries de laboratoire. Les critères comme la dose de ferrate, le temps de contact et le pH de l'eau influencent la désinfection par les ferrates. Ainsi, les bactéries ont été complètement détruites à une dose de 0-50 ppm de FeO_4^{2-} , 99,9% des *Escherichia coli* ont été tués, lorsque la dose de fer était de 6 mg.l^{-1} , le pH de l'eau à 8,2 et le temps de contact de sept minutes [32], [35].

I.7.2. Autres applications des ferrates :

I.7.2.1. Oxydant dans la destruction des algues :

L'eutrophisation des eaux de surface résulte d'un apport excessif en nutriments, particulièrement le phosphate qui stimule la croissance des algues, posant un grave problème écologique. Un prétraitement au ferrate de potassium accélère l'élimination des algues par un processus de sédimentation /coagulation. L'efficacité de l'élimination des algues a remarquablement augmenté lors d'un contact prolongé. L'hydroxyde ferrique dérivant de la décomposition du ferrate a amélioré la coagulation en augmentant la concentration des particules dans l'eau [36]

I.7.2.2. Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène :

La production de sulfure d'hydrogène dans les systèmes de collecte des eaux usées pose de sérieux problèmes de maintenance dans les égouts non seulement à cause de la toxicité et l'odeur du gaz, mais aussi à cause de la corrosion de produite par les produits d'oxydation du sulfure d'hydrogène sur le béton des égouts [37], [38]. Le ferrate peut oxyder le sulfure d'hydrogène en moins d'une seconde, à la différence d'autres oxydants, tels que l'hypochlorite, le permanganate de potassium et le chlore dont la réaction avec le sulfure d'hydrogène ne se produit qu'au bout de cinq minutes [39].

I.7.2.3. Oxydant dans les traitements des boues :

Le traitement au ferrate permet de réduire le dégagement d'odeurs désagréables des boues. Celui-ci peut, en effet, oxyder les composés soufrés et ammonies .La qualité des boues traitées par du ferrate est aussi améliorée par l'inactivation des microbes pathogènes, la réduction de leur volume et leur plus facile déshydratation .Avec sa puissance d'oxydation, le ferrate peut réduire les composés organiques dangereux dernièrement identifiés comme dis rupteurs d'endocrine [39].

I.7.2.4.Oxydant dans la dégradation des tensioactifs :

Les agents tensioactifs, appelés aussi surfactants sont des composés organiques dotés d'un groupe hydrophobe et d'un groupe hydrophile.

Les tensioactifs ne sont pas directement toxiques, mais ils altèrent l'arrangement des particules en suspension et la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans les eaux naturelles. Le ferrate peut être utilisé pour oxyder les tensioactifs cationiques en produits non toxiques [40].

I.8. Jar test :

I.8.1 : Définition :

L'origine du Jar test est difficile à retracer, son utilisation remonte à plusieurs décennies. Les avantages du Jar test sont importants; en voici quelques-uns :

- déterminer les doses optimales de produits chimiques (coagulants et aides-coagulants).
- prédire la qualité de l'eau décantée.
- déterminer le pH optimal de coagulation.
- déterminer la solidité des floccs formés.
- déterminer les intensités de mélange optimal, etc. [41].

L'essai de Jar test vise à reproduire en bécher des conditions similaires à celle retrouvées en usine, c'est-à-dire l'ajout des mêmes doses de produits chimiques, des mêmes temps de contact et des intensités de mélange.

I.9. Ultrafiltration :

I.9.1 : Définition :

L'ultrafiltration (UF) est une méthode de séparation membranaire par laquelle des particules en solution ou en suspension (nanoparticules, macromolécules, la plupart des virus) sont séparées du mélange liquide (sang, eau, lait, etc.) qui les contenait. La taille de ces matières varie entre 10^2 - 10^0 nanomètre (nm). L'ultrafiltration n'est pas fondamentalement différente de la microfiltration ou de la nano filtration, si ce n'est qu'elle retient des matières de tailles différentes de ces dernières. L'ultrafiltration est majoritairement utilisée pour séparer des particules dissoutes alors que la microfiltration est majoritairement utilisée pour séparer des particules en suspension [42].

I.9.2 : propriétés :

L'ultrafiltration est un procédé Baro-membranaire car le transfert a lieu sous l'effet de la pression. Cette pression transmembranaire (PTM) est entre 1 et 10 bars [50].

Ces membranes sont alors dites « basses pressions ». Le mécanisme de séparation se fait par tamisage : le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane. Les pores d'une membrane d'ultrafiltration sont entre 2 et 50 nm. Ils sont appelés des méso pores [43]

L'ultrafiltration présente deux caractéristiques qui en font une opération particulièrement adaptée au traitement de l'eau :

- d'une part, la taille des pores permet d'assurer la rétention des bactéries et des virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet d'allier sécurité alimentaire et conservation de l'équilibre minéral, tous deux indispensables pour une eau destinée à la consommation.
- d'autre part, l'ultrafiltration met en oeuvre des pressions transmembranaires relativement faibles comparées à la nano filtration ou l'osmose inverse, ce qui a pour conséquence de limiter les coûts d'exploitation associés à la consommation énergétique, cette dernière étant liée à la pression transmembranaire.

L'UF présente de nombreux avantages tels que de travailler à des températures ambiantes et la non utilisation de réactifs chimiques, par contre le colmatage des membranes perturbe le fonctionnement du procédé.

II.1. DEFINITION :

Le terme « eau de mer » regroupe l'eau salée des mers et des océans occupant 75% de la planète. Elles sont estimées à 1 340 millions de km³, ce qui représente 97.4 % de la capacité totale des grands réservoirs d'eau à la surface de la terre [44].

Aujourd'hui, dans de nombreuses régions du monde, les ressources en eau douce pour la production d'eau potable sont inexistantes ou insuffisantes vis-à-vis de la croissance démographique ou de la production industrielle. Par conséquent, des solutions telles que la réutilisation de l'eau et le dessalement des eaux de mer, deviennent des solutions clés, répondant en outre aux exigences du développement durable. La réutilisation de l'eau est principalement utilisée afin de fournir de l'eau pour l'irrigation, ou les procédés industriels, sont considérés comme une méthode indirecte de production d'eau potable. En revanche, le dessalement est en passe de devenir une méthode prépondérante pour la production d'eau potable dans les zones de pénurie en eau douce [45].

II.2. COMPOSITION DE L'EAU DE MER :

Sa composition varie d'une saison à une autre et d'une région à une autre ; d'une façon générale elle possède les compositions suivantes :

II.2.1.Composition chimique :

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium, magnésium, sulfates, carbonates (tableau II.1)).

La salinité moyenne des eaux des mers et des océans est de 35g/l (27.2g/l de NaCl, 3.8g/l de MgCl₂, 1.7g/l MgSO₄, 1.26g/l de CaSO₄, 0.86g/l de K₂SO₄) [46].

D'après [47] et [48], cette salinité peut être différente dans le cas de mers fermées tels que par exemple la mer méditerranée : 39 g/l, la mer rouge 40 g/l, mer caspienne 13g/l, mer morte 270g/l et Golfe arabo- persique 35 à 39g/l (Tableau 2). Les deux principaux sels sont Na⁺ et Cl⁻, qui en s'associant forment le chlorure de sodium ou « sel marin », que l'on extrait dans les marais salants pour obtenir du sel alimentaire.

Les gaz dissous comprennent principalement de 64% d'azote, 34% d'oxygène et 1,8% de dioxyde de carbone (soit 60 fois la proportion de ce gaz dans l'atmosphère terrestre).

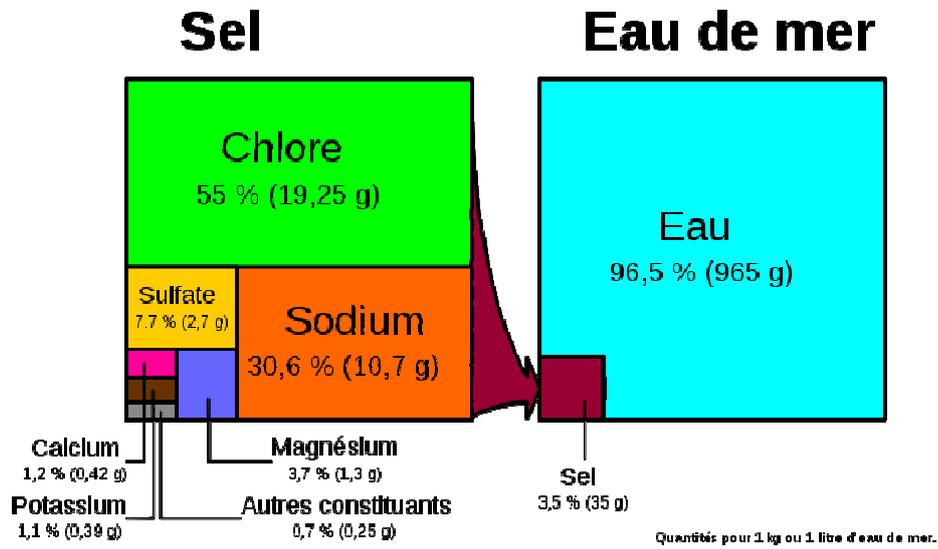


Figure II.1. Principaux composants de l'eau de mer

II.2.2.Composition organique :

La matière organique naturelle est responsable de la coloration des eaux. Elle est constituée d'un ensemble complexe et hétérogène de structure organique, de masse molécule et de groupements chimiques différents (Figure II.1) [49].

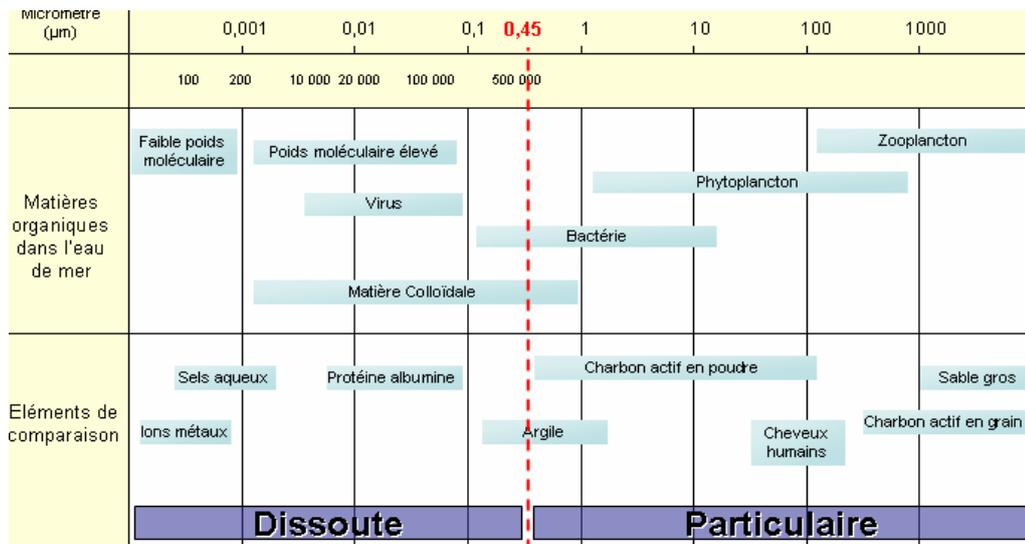


Figure II.2. Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer.

II.3. CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER :

- Le pH moyen des eaux de mer varie entre 7.5 et 8.4 : l'eau de mer est un milieu légèrement basique. [50]
- L'odeur de mer est due, selon Andrew Johnston (université d'East Anglia), au sulfure de diméthyle (DMS) [60]. Il serait plus précis de dire que le DMS est un composant de l'odeur de la mer, un autre étant les phéromones (dictyoptérènes) de certaines algues.
- Les températures océaniques s'étendent de -2 C° , qui est la température de congélation des eaux de mer, jusqu'à un peu plus de 30C° . La température moyenne de l'océan est de 4C° alors que celle de la méditerranée est de 13 C° [48].
- La conductivité de l'eau de mer nous donne une idée sur la quantité des sels dissous dans l'eau, elle est en relation avec la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente [51].
- La turbidité de l'eau de mer vient de la présence de divers matières en suspension et comme l'eau de mer est un milieu vivant, elle véhicule d'une part des matières minérales, et d'autre part des organismes vivants souvent microscopiques, des argiles, des matières organiques et inorganiques en fines particules ...etc. La turbidité varie en fonction de ces derniers paramètres, et la teneur en sable augmente et varie selon les courants et la profondeur des fonds [52].
- La masse volumique de l'eau de mer en surface varie de $1\ 020$ à $1\ 029\text{ kg/m}^3$, selon la température et la salinité. En profondeur, dans les océans, la haute pression peut augmenter la masse volumique jusqu'à des valeurs de l'ordre de $1\ 050\text{ kg/m}^3$.

L'eau de mer, comme la plupart des liquides, est quasiment incompressible.

Toutefois, si l'eau était vraiment incompressible, le niveau des océans serait 30 m plus haut qu'il n'est en réalité [53].

- La vitesse du son dans l'eau varie avec la température de l'eau et la pression, elle est donc sensible aux thermoclines ; elle est de l'ordre de $1\ 500\text{ m/s}$.

II.4. DESSALEMENT :

Le dessalement de l'eau (également appelé dessalage ou désalinisation) est un processus qui permet d'obtenir de l'eau douce (potable ou, plus rarement en raison du coût, utilisable pour l'irrigation) à partir d'une eau saumâtre ou salée (eau de mer notamment). En dépit du nom, il s'agit rarement de retirer les sels de l'eau, mais plutôt, à l'inverse, d'extraire de l'eau douce.

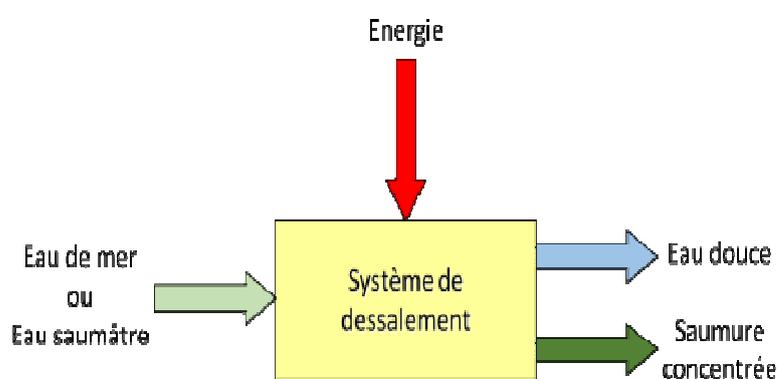


Figure II.3. Système de dessalement

Très généralement, il est plus simple et plus économique de rechercher des sources d'eau douce à traiter (eaux de surface, telles que lac et rivière, ou eau souterraine), que de dessaler l'eau de mer. Cependant, dans de nombreuses régions du monde, les sources d'eau douce sont inexistantes ou deviennent insuffisantes au regard de la croissance démographique ou de la production industrielle.

D'autre part, il est souvent rentable de combiner la production d'eau douce avec une autre activité (notamment la production d'énergie, car la vapeur disponible à la sortie des turbines, et perdue dans une usine classique, est réutilisable dans une station de dessalement dite thermique ou fonctionnant sur le principe de l'évaporation).

L'eau de mer est salée à peu près à 35 g.l^{-1} en général. Dans des régions comme le Golfe Persique, la salinité atteint 42 g.l^{-1} . Pour séparer le sel, il faut, d'un point de vue purement

théorique et sans perte d'énergie (dessalement isentropique), environ 563

Wh.m⁻³ [64].

Les systèmes de dessalement se caractérisent par leur rendement et le taux de sel résiduel.

Aujourd'hui, plus de 15 000 usines de dessalement sont en opération dans le monde, environ 50 % sont des usines de dessalement par osmose inverse [47].

II.4.1. Différents procédés de dessalement :

II.4.1.1. Procédé thermique :

Le procédé par distillation consiste à chauffer de l'eau salée avec production de la vapeur d'eau, qui, à son tour, se condense pour former de l'eau douce. L'eau est chauffée jusqu'à l'ébullition pour produire la quantité maximale de vapeur [54].

II.4.1.2. Procédé à membrane :

Les membranes sont utilisées sur le marché dans deux procédés :

- **L'osmose inverse OI** : Procédé qui consiste à séparer les substances dissoute d'une solution salée pressurisée en la faisant diffuser à travers une membrane. A mesure qu'une quantité de l'eau diffuse à travers la membrane, la concentration en sels de la fraction restante augmente. Dans le même temps, une partie de l'eau d'alimentation est rejetée sans être diffusée à travers la membrane d'OI [54].
- **Electrodialyse ED** : Procédé qui utilise la mobilité des ions d'un électrolyte soumis à un champ électrique, le dessalement étant assuré par des membranes qui éliminent sélectivement les sels, ce qui permet d'obtenir de l'eau douce [54].

II.5. ACIDES HUMIQUES :

Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, hydrophobes, chargés négativement, de couleur noire à brune foncée, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène (le rapport atomique O/C est environ de 0.5).

Il existe deux groupes d'acides humiques à propriétés différentes :

- Les acides humiques « jeunes » : encore peu polymérisés, proches des acides fulviques qui sont peu résistants à la biodégradation microbienne.
- Les acides humiques « évolués » ; à grosse molécule et à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales (acides humiques gris). Ils sont résistants à la biodégradation microbienne.

II.5.1. Les humines :

Les humines ressemblent beaucoup aux acides humiques mais diffèrent seulement par le fait qu'elles se trouvent en association très étroite avec les matériaux inorganiques traduisant la non solubilité dans toute la gamme du pH [55]. Il s'agit d'une fraction importante à la fois par la masse de carbone organique et par son rôle dans le cycle biogéochimique du carbone.

L'humine représente souvent plus de 50% du carbone organique des sols et plus de 70% du carbone organique des sédiments non consolidés.

II.5.2. Structure des acides humiques :

Les substances humiques peuvent être retrouvées partout dans la nature et elles influencent l'environnement par leurs caractéristiques structurelles et chimiques. Malgré plusieurs décennies de recherche, la structure des substances humiques reste jusqu'à présent mal définie. Les connaissances actuelles se limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces composés et reste l'un des aspects les moins connus [56].

A titre d'exemple, la Figure II.4 montre la structure modèle de l'acide humique selon Stevenson [57], qui est généralement la plus citée et permet de donner une idée sur la complexité structurale de ce type de molécule.

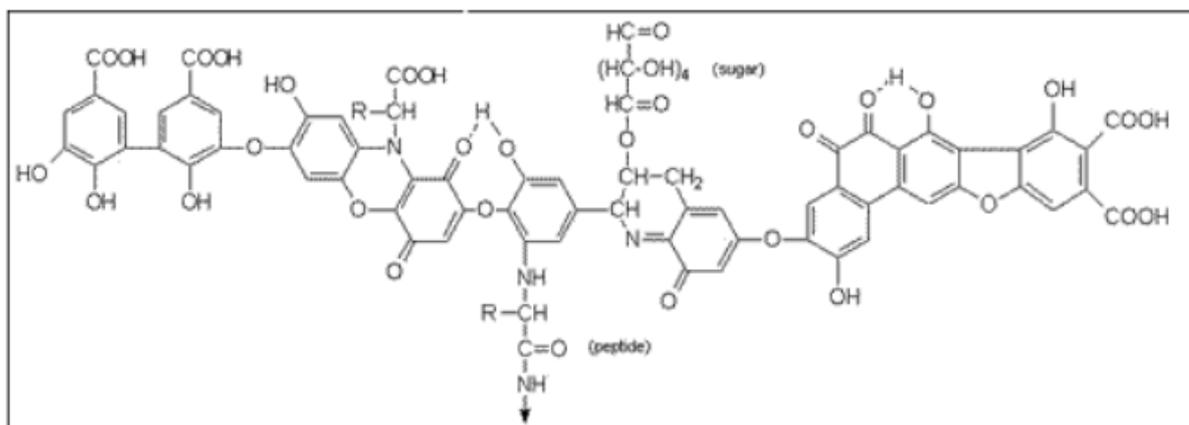


Figure II.4. Structure d'acide humique selon Stevenson [57].

III.1. Introduction :

Ce chapitre rapporte l'ensemble de matériel utilisé, des techniques adoptées pour les différentes manipulations, d'une part la production de ferrates en solution et d'autre part pour une application sur l'eau de mer.

III.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

L'unité d'électrolyse, comporte un réacteur d'électrolyse en verre, sous agitation magnétique. À une vitesse de 50 tours par minute, pendant toute la durée de l'électrolyse. Deux électrodes en acier, de même dimension, sont plongées dans un bécher de 250ml de volume et de 6cm de diamètre. Pour chaque électrode, la surface immergée (active) est de $32,18\text{cm}^2$ ($L=3,8\text{cm}$, $l=3,52\text{cm}$, $e=0,5\text{cm}$) et la distance les séparant est de 1cm.

Les électrodes sont branchées à une alimentation en courant continu. Nous avons fixé l'intensité du courant et nous avons suivi l'évolution de la différence de potentiel en utilisant, un générateur branché à un ampèremètre et un voltmètre.

L'opération d'électrolyse se déroule à température ambiante.

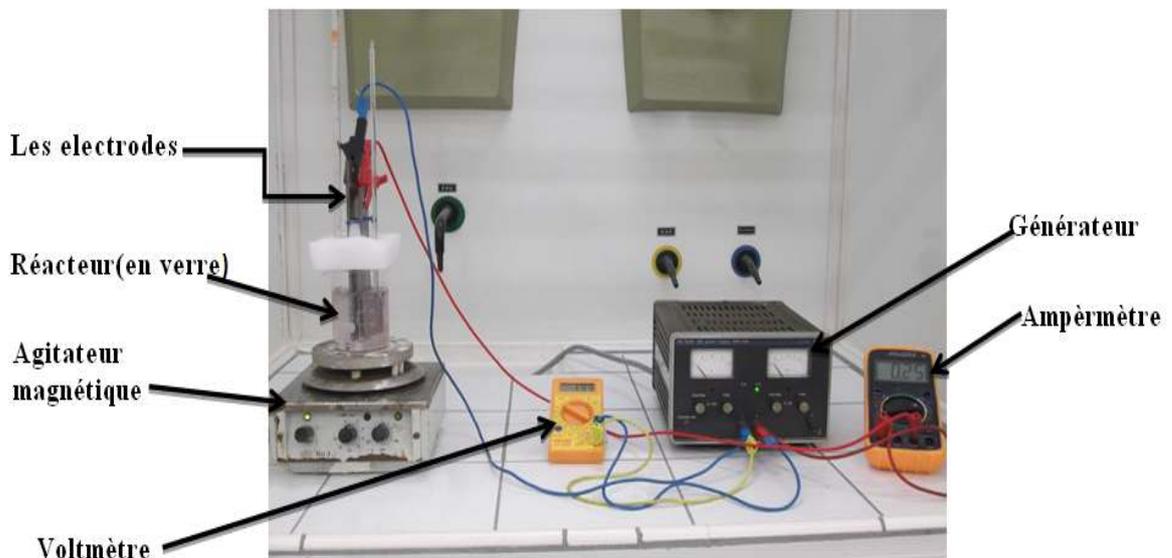


Figure III.1. Montage d'électrolyse à température ambiante.

III.2.1. Réactifs :

L'électrolyte utilisé est de l'hydroxyde de sodium NaOH commercialisé par la société Panreac. Des solutions concentrées à 14 M et 16 M de NaOH sont préparées [15].

La solution est soumise à une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation complète de la solution.

III.2.2 Electrodes :

D'après la littérature [19], le choix des électrodes est en fonction de leur teneur en carbone et de leur teneur en fer. La teneur en fer varie de 90% à 100% à l'anode, il est souhaitable qu'elle avoisine les 99%.

La composition chimique des électrodes en acier est obtenue en utilisant un spectrophotomètre optique au laboratoire de la base logistique de Beni Mered à BLIDA. Les caractéristiques sont consignées dans le tableau III.1.

Les premières électrodes utilisées, anode et cathode, ont une teneur en carbone de 0,061%, et une teneur en fer de 99,3%.

Tableau III.1. La composition chimique des électrodes en acier(A1).

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%
0,061	0,019	0,300	0,011	0,012	0,0044	0,050	0,0032
Al%	Cu%	Co%	Ti%	Nb%	V%	W%	Pb%
0,061	0,023	0,022	<0,0005	<0,0040	<0,0010	0,0081	<0,0020
Mg%	B%	Sb%	Sn%	Zn%	As%	Bi%	Ta%
<0,0005	0,0026	0,030	0,010	0,0038	0,025	<0,0015	<0,010
Ca%	Ce%	Zr%	La%	Se%	N%	Fe%	
0,0020	<0,0020	<0,0015	0,0005	<0,0020	0,029	99,3	

Les secondes électrodes avec lesquelles nous avons travaillé, ont la même cathode mais une anode à 0,112 % en fer et 99,2 % en carbone .tableau **III.2**.

Tableau III.2. La composition chimique des électrodes en fer (A2).

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%
0,112	0,027	0,330	0,0072	0,0072	0,0023	0,013	0,0023
Al%	Cu%	Co%	Ti%	Nb%	V%	W%	Pb%
0,176	0,012	0,010	0,0005	0,0040	0,0010	0,0097	0,0020
Mg%	B%	Sb%	Sn%	Zn%	As%	Bi%	Ta%
0,0047	0,0011	0,013	0,0057	0,0010	0,021	0,0015	0,010
Ca%	Ce%	Zr%	La%	Se%	N%	Fe%	
0,0020	0,0020	0,0015	0,0006	0,0049	0,015	99,2	

III.3. NETTOYAGE DES ELECTRODES EN ACIER :

Avant le début de chaque essai, les électrodes sont nettoyées afin d'éviter tout dépôt d'impuretés [36]. Pour se faire la Procédure suivante a été suivie :

- Décapage des électrodes à l'aide de papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation après chaque essai).
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Rinçage avec la solution de HCl (0.1 M) pendant 3min.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage dans l'étuve.

Les électrodes sont pesées avant et après chaque opération d'électrolyse pour déterminer la dose de fer libérée.

III.4. TECHNIQUE ANALYTIQUE :

L'absorbance UV à une longueur d'onde 505 nm caractéristique des ions ferrates [59], [19] est mesurée en utilisant un spectrophotomètre, avec une cellule en quartz de 1 cm.

Vu la non disponibilité des ferrates purs, pour le tracé d'une courbe d'étalonnage, de l'absorbance mesurée en fonction de la concentration des solutions de ferrate obtenues, une première approximation de cette dernière a été effectuée en utilisant la loi de Beer-Lambert, tout en respectant les faibles concentrations. Un facteur de dilution de 10 à 20 est préconisé

$$A = \epsilon LC$$

Où :

A : l'absorbance de la solution de ferrates.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm).

L : la distance entre les électrodes (cm).

C : la concentration de la solution de ferrates (mol/L).

Pour les ferrates, le coefficient d'extinction est de $1100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ à une longueur d'onde de 505nm [37].

Toutes les 5, 15, 30, 60, 90, 120 et 150 minutes, un échantillon de 5 mL de la solution de ferrates est prélevé de la solution colorée par pipetage [38]. Une mesure de l'absorbance de cet échantillon est effectuée à une longueur d'onde de 505 nm. Une dilution dans NaOH des échantillons est effectuée pour les fortes absorbances [38].

Le rendement de l'électrolyse est représenté comme étant le rapport de la masse expérimentale sur la masse théorique, calculé selon la loi de Faraday :

$$R\% = m_{\text{exp}} / m_{\text{th}}$$

$$m_{\text{exp}} = A f M V / \epsilon L$$

$$m_{th} = I t M / n f$$

Donc :

$$R \% = (A \times f \times n \times F) / (I \times t \times \epsilon \times L)$$

D'où :

A : L'absorbance à une longueur d'onde de 505 nm.

f : Le facteur de dilution.

n : Le nombre d'électron (n=6).

F : La constante de Faraday (F=96500 C mol⁻¹).

I : L'intensité de courant (A)

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire (cm⁻¹ M⁻¹).

L : La distance entre électrodes (cm).

M : La masse molaire des ferrates (g/mol) ; (120 g/mol).

V : Le volume des ferrates (l) ; (150 mL).

De plus :

L'énergie de consommation électrique est calculée selon cette loi (kWh/kg) [70].

$EC = U \cdot I \cdot t / m_{exp}$

U : Potentiel (V).

I : L'intensité de courant (A).

t : Temps (h).

m_{exp} : masse expérimentale produite (kg).

III.5. CARACTERISATION DE L'EAU DE MER UTILISEE :

L'eau de mer utilisée dans les différents essais est une eau provenant de l'entrée de la station de dessalement de Palm Beach. Le tableau III.3 regroupe les caractéristiques physico-chimiques de cette eau.

Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer.

Paramètres	Valeurs
pH	7,93
Température (°C)	21,6
TDS (g/L)	33,8
Conductivité (ms/cm)	50
Turbidité (NTU)	4,81

III.6. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET ETUDES BACTERIOLOGIQUES :**III.6.1. Analyse physico-chimique :**

Les modes opératoires des analyses physico-chimiques, sont fournis par le laboratoire d'analyse d'ADE de la Wilaya de BLIDA, qui applique les normes de l'OMS à température ambiante

III.6.1.1. Matériel :

Le matériel utilisé pour les différentes analyses physico-chimiques est constitué de :

-Un pH-mètre

-Un turbidimètre

-Un conductimètre

-Un jar-test, de type ISCO.

III.6.1.2. Méthodes d'analyses :

III.6.1.2.1.pH :

Principe : La mesure du potentiel chimique consiste à plonger une électrode de pH reliée à un pH-mètre dans un bécher contenant de l'eau à analyser.

Mode opératoire :

Etalonnage du pH-mètre,

Mettre environ 25 mL d'eau à analyser dans un bécher sous l'agitation magnétique,

Laisser stabiliser un moment,

Noter le pH.

III.6.1.2.2. Conductivité :

Principe : La mesure de ces paramètres physiques consiste à plonger une électrode reliée à un appareil multi-paramètres dans un bécher contenant l'eau à analyser.

Mode opératoire : Le même que pour le pH.

III.6.1.2.3.Turbidité :

Principe : Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et la lumière transmise permet la détection de matières non dissoutes.

Mode opératoire :

-Remplir une cuvette de mesure propre de l'échantillon à analyser.

-Bien homogénéiser.

-Effectuer rapidement la mesure.

Remarque : il est nécessaire de vérifier l'absence de bulles avant la mesure.

Expression des résultats : Les résultats sont exprimés en NTU.

III.6.1.2.4. Coagulation :

Principe : l'ajout d'un réactif coagulant pour l'agglomération des fines particules (colloïdes) contenues dans l'eau afin de former des gros particules qui sédimentent par le poids.

Mode opératoire :

Deux coagulants ont été utilisés dans les essais de jar-test, à savoir FeCl_3 et les sels de ferrates Na_2FeO_4 fraîchement synthétisés.

- Mesurer la turbidité initiale de l'eau par le turbidimètre.
- Remplir les 6 béchers du jar-test d'un litre d'eau de mer brute.
- Ajouter le coagulant, de dose croissante dans les 6 béchers.
- Faire une agitation rapide à une vitesse de 120 tours/min pendant 2 minutes, suivie d'une agitation lente de 40 tour/min pendant 20 min.
- A la fin de l'agitation, laisser les solutions pendant 30 minutes pour la décantation des floes.
- Prélever un échantillon de cette eau décantée et mesurer sa turbidité finale.
- calculer les rendements d'abattement de la turbidité chaque essai.

III.6.2. Analyse bactériologique :

III.6.2.1. Matériel biologique :

Des analyses bactériologiques ont été effectuées sur des échantillons d'eau de mer, prélevés à l'entrée de la station de dessalement.

III.6.2.2. Recherche et dénombrement des Coliformes:

Ce dénombrement se fait en milieu liquide en relisant 1 numération par la méthode de NPP (nombre le plus probable) il se fait suite a la succion de 2 testes, un teste presentif ou de Presempion qui permet la mise en évidence des coliformes totaux à 37 °C. un test confirmatif ou de confirmation.

D'EIJKMAN modifié par Mac Kenzie qui consiste en la mise en évidence de la fermentation de lactose à 44 °C et la production d'indole à 44 °C (E. coli+ precisament)

BCPL : existe en double et en simple concentration bouillon bilié avec pourpre de bromocresol avec cloche de durhan (pour colimetrie d'eau).

Mode opératoire :**Teste de présomption :**

- Prélever 50 mL de l'eau de mer à analyser et les mettre dans un flacon du milieu BCPL double concentration qui contient la cloche.
- Toujours à partir de l'échantillon à analyser, prélever cette fois ci, 10 mL et les mettre dans un tube BCPL(DC) contenant la cloche.
- Répéter cette opération 4 fois pour avoir 5 tubes (5×10 mL).
- Mettre 1 mL de l'eau de mer dans un tube BCPL mais cette fois simple concentration.
- Effectuer 4 répétitions pour avoir 5 tubes.
- L'incubation de la première préparation (50mL), la 2^{ème} (5×10mL) et la 3^{ème} (5×1mL) se fait 37 °C pendant 24 h.

Expression des résultats :

Un flacon ou un tube est ou un tube est considéré comme étant positif s'il présente à la fois un virage de couleur vers le jaune et aussi dégagement de gaz au niveau de la cloche (> 1/10^{eme})

Faits la somme des tubes pour avoir à la fin un numéro comportant 3 chiffres.

Faites correspondre les chiffre au niveau de la table de Mac Grady pour avoir le NPP, qui représente le nombre des coliformes totaux / 105mL \approx 100 mL de l'eau de mer.

Test de confirmation :

- A partir de chaque flacon ou des tubes positifs (par rapport au test préemptif), ou fait un repiquer (5 à 6 gouttes) chaque tube de milieu liquide BCPL sur un tube de milieu schubert contenant la cloche.
- L'incubation se fait à 44 °C pendant 24h.
- Après incubation rajouter le réactif de Kovacs

Expression des résultats :

- un tube est considéré comme tube positif s'il présente un anneau rouge (production d'indole et un dégagement de gaz dans la cloche)
- fait correspondre chaque tube positif par rapport à la préparation pour avoir un numéro de 3 chiffres.
- faits correspondre ces chiffres au niveau de la table pour avoir le NPP.
- Le NPP dans ce cas-là, correspondre au nombre des coliforme fécaux/100ml

III.7. ACIDES HUMIQUES ET LEUR PREPARATION DE LEUR SOLUTION :

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux fournis par la société ACROSS (USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1g/L préparée régulièrement en dissolvant 1g d'acide humique dans 62,5 mL de NaOH (2N), puis complétée jusqu'à 1L avec de l'eau distillé. Cette solution est agitée pendant 48 h, pour être ensuite conservé à une température de 4°C à l'abri de la lumière.

A partir de cette solution, une dilution par l'eau distillée a permis de préparer une solution de 20 mg/L.

III.7.1. Mesure de l'absorbance :

L'absorbance de la matière organique (acide humique), contenue dans l'eau de mer, est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (SCHIMADZU 1700) avec une cuve en quartz de 1cm à une longueur d'onde de 254 nm.

Les rendements de réduction de l'acide humique sont calculés à partir de la relation suivante :

$$R \% = [(A_{bi} - A_{bf}) / A_{bi}] * 100 \quad (1)$$

A_{bi} : absorbance initiale de la solution d'acides humique.

A_{bf} : absorbance finale de la solution d'acide humique.

III.8. L'ultrafiltration**III.8.1. Dispositif expérimental :**

La cellule d'UF est remplie de la solution à filtrer et l'air est complètement évacué du système, par une soupape située sur le couvercle de la cellule de filtration, mettant le système à pression atmosphérique. La bouteille d'azote assure la pression de l'opération, réglée par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur, situé sur la bouteille. Le perméat est récupéré par le bas de la cellule d'ultrafiltration. Le montage de filtration est schématisé dans la figure III.2 ci-dessous :

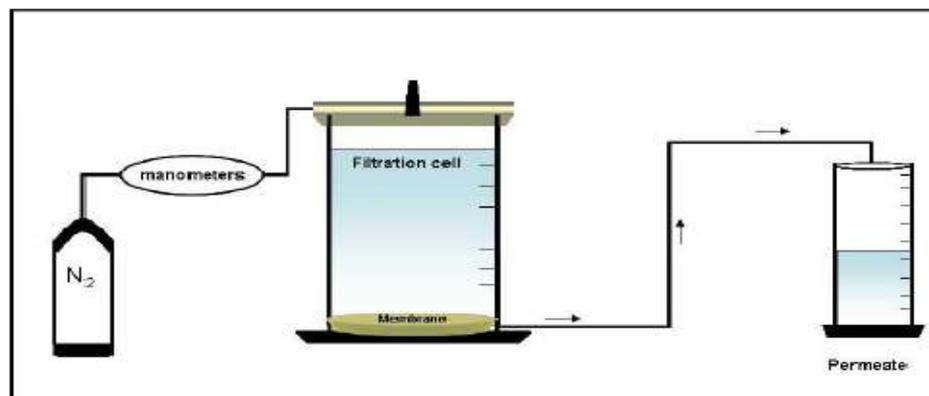


Figure III.2 Schéma du montage pour les essais d'UF au laboratoire

III.8.2. La cellule de filtration

La cellule de filtration est de type Amicon-Millipore 8200. Cette cellule est un cylindre en polyéthylène, pouvant contenir 180 ml de solution (voir Figure III.4). Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, et est connecté au tuyau de mise sous pression. La pression maximale d'opération est de 4,7 atm. La membrane repose sur une fine grille plastique.



Figure III. 3 Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore)

III.8. 3. Nettoyage et conservation de la membrane

Les membranes utilisées sont en : polyether-sulfone.

Après la filtration, la membrane est nettoyée selon le mode opératoire préconisé par le fournisseur des membranes, à savoir par un lavage basique qui consiste en une immersion de la membrane pendant 30 min dans 50 ml d'une solution de NaOH (0,1 M). Puis la membrane est nettoyée par de l'eau distillée et réutilisée pour un nouvel essai de filtration. La membrane nettoyée est conservée dans une solution d'éthanol à 10 % à une température de 4°C.

- Essais de filtration

Pour toutes les membranes utilisées, systématiquement un certain nombre d'étapes ont été reproduites pour chaque essai. Précédant toute étape de filtration, un test à l'eau distillée est effectué. En effet, ce rinçage a non seulement pour objectif d'éliminer les produits de conditionnement des membranes (le bisulfite et la glycérine), mais aussi de déterminer les performances initiales de la membrane avec une eau de référence.

IV.1. OBSERVATIONS ET REMARQUES MACROSCOPIQUES :

Lors des différentes expériences quelques observations ont été notées. Nous avons remarqué la formation d'une mousse, tout au début de l'expérience, qui disparaît avec le temps. Nous avons noté aussi l'apparition d'une coloration violette dès le début de l'opération d'électrolyse, qui devient de plus en plus foncée au cours de la durée de l'opération, comme l'indique les figures IV.1 et IV.2.

D'autre part nous avons observé un dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode.

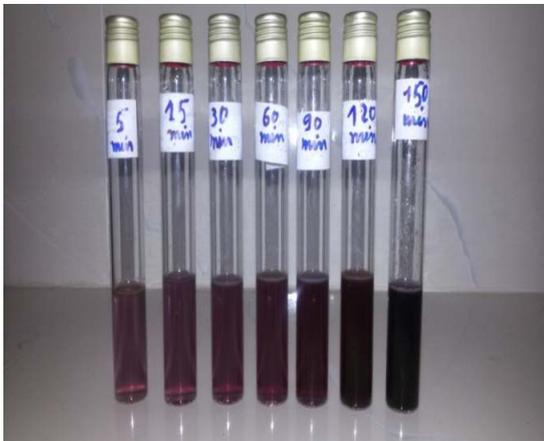


Figure IV.1 : Variation de la coloration de la solution des ferrates au cours de l'électrolyse.



Figure IV.2 : Solution des ferrates après 120 minutes d'électrolyse.

Pour que la production des ferrates se déroule dans des bonnes conditions, plusieurs paramètres sont assurés. Parmi les facteurs les plus influents, nous citerons la durée d'électrolyse, l'intensité de courant et la température de la solution de l'électrolyte. La composition chimique de l'anode est aussi prise en considération.

Le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode est dû à la réduction des protons (H^+) dans la solution.

Nous avons remarqué que plus le taux d'hydrogène dégagé est faible (correspondant à la densité de courant $i = 3,88 \text{ mA/cm}^2$), meilleur est le rendement de production de ferrates.

Les observations visuelles sur les électrodes font apparaître, une couche d'oxyde qui se dépose sur la surface immergée de l'anode dans la solution (figure IV.3) pendant la durée

de l'électrolyse. Cette couche de passivation qui se forme, s'épaissit avec le temps et protège ainsi l'électrode de sa dissolution (figure IV.3).

A ce titre, la densité de courant est un paramètre à ne pas négliger pour limiter cette couche de passivation. En effet, un fort potentiel appliqué implique des réactions parasites. Donc la diminution de la formation des ferrates est causée par la désactivation accélérée de la surface de l'anode.



Figure IV.3. Electrodes après l'électrolyse.

IV.2.INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ANODE.

IV.2.1.Choix de l'anode

Pour étudier l'influence de l'intensité de courant sur la production de ferrate en solution, deux anodes ayant des teneurs en carbone différentes ont été utilisées.

Le temps d'électrolyse retenu arbitrairement est de 2 heures sachant que celui-ci varie de 5minutes à5 heures d'après la littérature [16], [75].

Le calcul du rendement qui est représenté par le rapport de la masse expérimentale de l'anode après utilisation sur la masse théorique calculée, a permis d'établir le choix du type de l'anode, qui correspond au rendement maximal dans la production des ferrates.

A cet effet, pour les anodes A₁ et A₂ dont les pourcentages de carbone respectifs sont 0,079 % et 0,112%, l'influence de la densité de courant sur le rendement de l'électrolyse a été étudiée, permettant ainsi de déterminer la densité de courant optimale, correspondant au rendement d'électrolyse optimal. Pour choisir l'anode qui donne de meilleur rendement, nous avons pris un temps d'électrolyse de 15 minutes

A. La molarité de 14 M de NaOH:

2.1.1 L'anode A₁

L'anode A₁ dont la teneur de carbone est de 0,079 %, pour une densité de courant de 3,88 mA/cm² et 86,96% correspondant à une concentration d'environ $1,15 \times 10^{-3}$ mol. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les rendements de production des ferrates avec l'anode A₁ pour différentes densités de courant

i (mA/cm ²)	Δm_c (g)	Δm_a (g)	m_{th} (g)	m_{exp} (g)	R(%)
3,88	0,01	0,02	0,023	0,020	86,96
7,76	0,01	0,02	0,046	0,027	57,93
15,54	0,02	0,03	0,093	0,49	52,68
31,07	0,02	0,03	0,186	0,077	41,39

Avec :

Δm_c : Différence de masse de la cathode avant et après l'électrolyse.

Δm_a : Différence de masse de l'anode avant et après l'électrolyse.

m_{th} : masse théorique des ferrates.

m_{exp} : masse expérimentale des ferrates.

Anode A₂

Les rendements calculés dans les conditions opératoires déjà prédéfinies pour la production des ferrates pour l'anode A₂ sont consignés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Les rendements de l'anode A₂ pour les différentes densités de courant

i (mA/cm ²)	Δm _c (g)	Δm _a (g)	m _{th} (g)	m _{exp} (g)	R(%)
3,88	0,01	0,02	0,023	0,021	91,30
7,76	0,01	0,03	0,046	0,036	77,25
15,54	0,01	0,04	0,093	0,052	55,91
31,07	0,01	0,04	0,186	0,086	46,23

L'analyse des résultats obtenus, en utilisant l'anode A₂, pour une durée d'électrolyse de 2 heures, nous a permis de définir, que le meilleur rendement de production des ferrates, qui est de 91,30%, est obtenu pour une densité de courant de 3,88 mA/cm², correspondant à une concentration d'environ $1,17 \times 10^{-3}$ mol.

Selon les résultats obtenus pour l'anode A₁ et l'anode A₂, il est clair que l'Anode A2 de teneur en carbone égale à 0,112%, est très favorable pour une meilleure production des ferrates dans les conditions opératoires déjà précitées.

Une densité de courant de 3,88 mA/cm² équivalente à une intensité de courant de 0,125 A, nous a permis d'avoir les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates (figure IV.4), en effet, l'anode A₂ permet d'atteindre une augmentation substantielle du rendement de l'électrolyse d'environ 91,30% pour une densité de courant de 3,88 mA/cm².

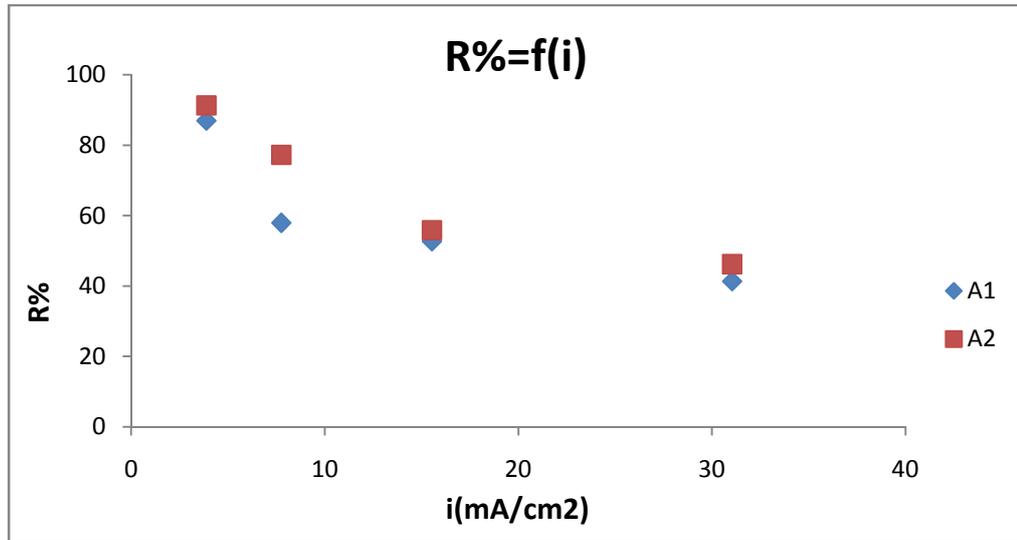


Figure. IV.4. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 15 minutes d'électrolyse

B.La molarité de 16 M de NaOH:

Anode A₁

Le rendement de production des ferrates varie entre 91,30% et 57,89% pour des densités de courant de 3,88, 7,76, 15,53 et 31,07 mA/cm². Les concentrations des ferrates obtenus sont de l'ordre de $1,15 \times 10^{-3}$ et $6,63 \times 10^{-3}$ mol/l. (tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Rendements de A1 pour les différentes densités de courant à (16 M).

I(A)	Δm_c (g)	Δm_a (g)	M_{th} (g)	M_{exp} (g)	I (mA/Cm ²)	R%
0,125	0,01	0,03	0,23	0,021	3,88	91,30
0,25	0,01	0,05	0,0466	0,041	7,76	87,98
0,5	0,02	0,06	0,093	0,061	15,53	65,59
1	0,05	0,07	0,186	0,11	31,07	57,14

Anode A₂

Selon les résultats présentés dans le tableau(IV.4), le meilleur rendement de production de ferrates est de 95,65% est obtenu pour une densité de courant de 3,88 mA/cm², correspondant à une concentration d'environ $1,23 \times 10^{-3}$ mol/l.

Tableau IV.4 : Rendements d'A2 pour des différentes densités de courant (16M).

I(A)	$\Delta m_c(g)$	$\Delta m_a(g)$	$M_{th}(g)$	$M_{exp}(g)$	I (mA/Cm ²)	R%
0,125	0,02	0,05	0,023	0,022	3,88	95,65
0,25	0,01	0,10	0,046	0,042	7,76	90,12
0,5	0,02	0,05	0,093	0,064	15,54	68,82
1	0,02	0,09	0,186	0,12	31,07	64,51

Conformément aux résultats obtenus pour l'anode A₁ et l'anode A₂, il apparait nettement qu'un taux de carbone de 0,112% (Anode A₂) est plus favorable à la production de ferrate dans les conditions déjà précitées. Une densité de courant de 3,88 mA/cm², équivalente à une intensité appliquée de 0,125 A, présente les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates (VI)

En effet, l'anode A₂ permet d'atteindre une augmentation substantielle du rendement de l'électrolyse d'environ 95,65% pour une densité de courant de 3,88 mA/cm².

Remarque : Les meilleurs rendements de production sont obtenus pour une densité de courant de 3,88 mA/ cm² avec du NaOH a une molarité de 16M pour anode A2.

IV.3.Etude de l'influence de la densité de courant, la durée d'électrolyse et la concentration d'électrolyte

Suite aux performances de l'anode A₂ pour la production des ferrates, comparativement à celles de l'anode A₁, le suivi de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates est effectué en utilisant A₂.

Les résultats obtenus en utilisant une solution de NaOH 14M, indique que le meilleur rendement de production des ferrates est de 86,96%, pour une densité de courant de 3,88 mA/cm². Les résultats sont présentés dans le tableau IV.5.

▪ **Pour NaOH 14M :**

Les résultats obtenus en utilisant une solution de NaOH 14M, indique que le meilleur rendement de production des ferrates est de 91,30%, pour une densité de courant de 3,88 mA/cm². Les résultats sont présentés dans le tableauIV.5.

Tableau IV.5. Variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées de l'électrolyse (14M).

t (min) i (mA/cm²)	15	30	60	90	120
3,88	91,30	76,60	58,06	49,29	45,79
7,76	77,25	49,13	43,54	39,42	35,13
15,54	55,91	41,93	29,73	26,83	21,44
31,07	46,23	32,43	19,94	17,87	14,09

On remarque une diminution du rendement après les 15 premières minutes, à différentes densités de courant (figure. IV.5).

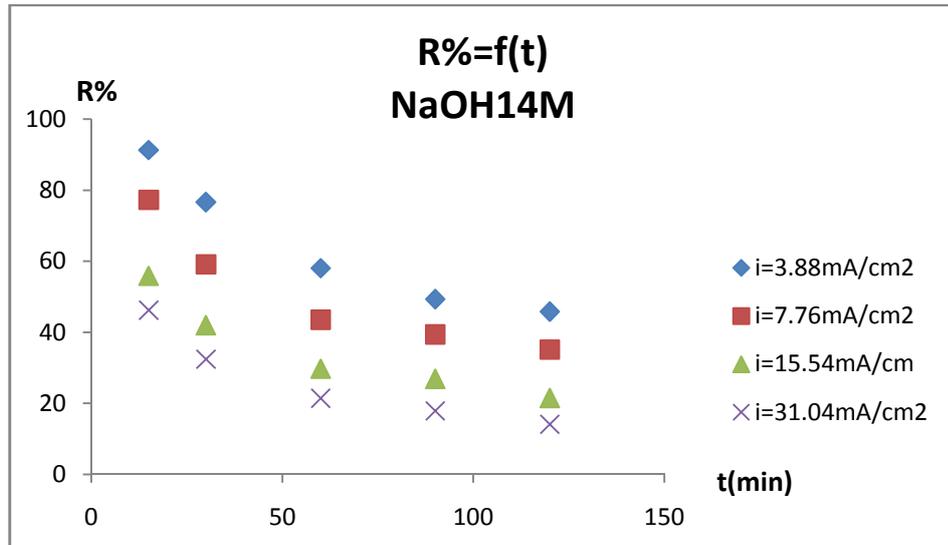


Figure .IV.5 : Variation du rendement de production des ferrates en fonction de temps à (14M).

Pour un temps d'électrolyse variant de 15 à 120 minutes et pour les densités retenues de 3,88 ; 7,76;15,54 et 31,07 mA/cm², il apparaît que la concentration des ferrates produite augmente en fonction de la durée de l'électrolyse dans les conditions opératoires citées ultérieurement (figure IV.6).

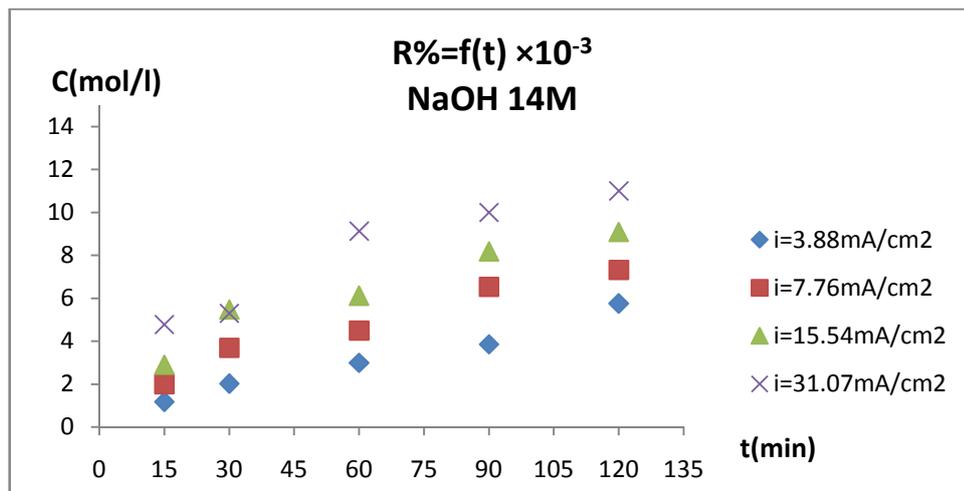


Figure. IV.6. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (14M).

▪ **Pour NaOH 16M :**

Les résultats obtenus en utilisant une solution de NaOH 16M, indique que le meilleur rendement de production des ferrates est de 95,65%, pour une densité de courant de 3,88 mA/cm². Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6.

Par ailleurs pour une densité de courant variant de 3,88 à 31,04 mA/cm², la concentration des ferrates reste pratiquement constante pendant toute la durée de l'électrolyse.

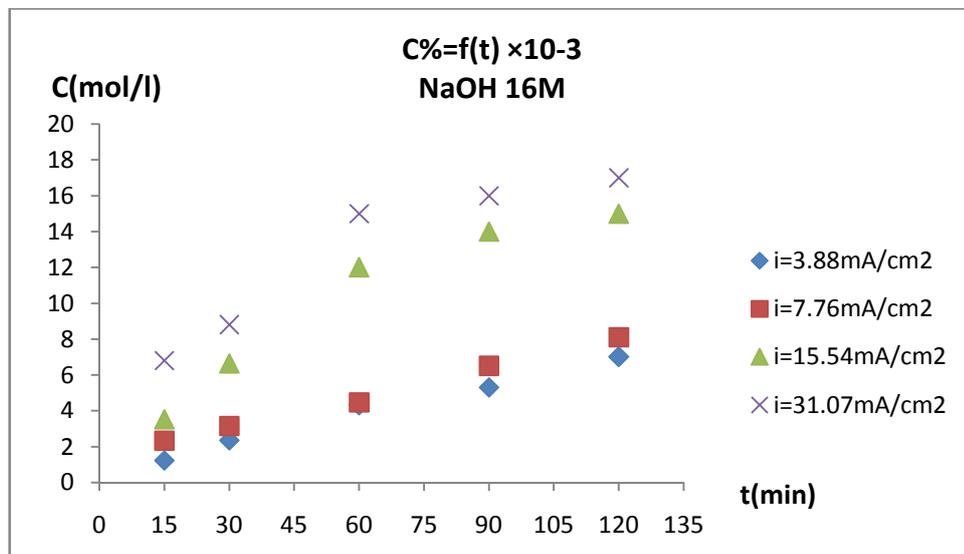


Figure IV.7. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (16M).

En se basant sur les méthodes de calculs du rendement de production des ferrates (annexe B), la variation du rendement en fonction de la durée d'électrolyse, pour différentes densités de courant (figure IV.8), révèle une diminution rapide du rendement pour atteindre au bout de 90 minutes, un état quasi-stationnaire.

Les meilleurs rendements obtenus pour une densité de courant de 3,88 mA/cm² varient de 63,15 à 95,65%. Le rendement optimal retenu est de 94,85% correspondant à un temps d'électrolyse de 15 minutes. En prenant en considération l'efficacité de la formation des ferrates (VI) et leur instabilité en solution au cours du temps, une durée de 15 minutes est à préconiser.

Tableau IV.6. Variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées de l'électrolyse (16M).

t (min) \ i (mA/cm ²)	15	30	60	90	120
3,88	95,65	89,36	70	60,57	63,15
7,76	90,12	61,29	43,54	39,42	37,83
15,54	68,82	64,51	51,35	44,72	36,19
31,07	64,51	43,24	34,85	25,02	20,13

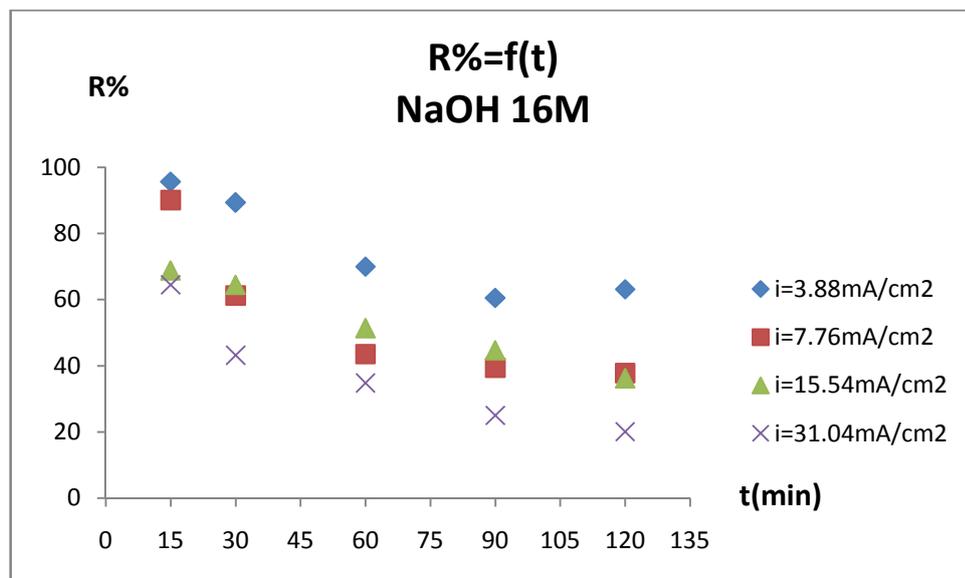


Figure .IV.8 : Variation du rendement de production des ferrates en fonction de temps (16M).

IV.4. INFLUENCE DU RENDEMENT DE PRODUCTION DES FERRATES SUR L'ENERGIE ELECTRIQUE CONSOMMEE :

Les résultats ont montré que les rendements les plus élevés, correspondaient aux plus faibles consommations d'énergie.

Pour ce qui est de la solution à 14M, un rendement de 91,30 engendre une consommation électrique de 3,38KWh/Kg. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Variation du rendement de production des ferrates et l'énergie électrique consommée en fonction de temps (14M).

t (min)	R%	E (Kwh/Kg)
15	91,30	3,38
30	76,60	3,94
60	58,06	5,25
90	49,29	6,17
120	45,79	6,52

La figure IV.9 montre que quand le rendement est le plus élevé, l'énergie électrique consommée est la plus basse, par contre, Après 60 minutes on remarque une croissance de l'énergie de consommation jusqu'à 6,52KWh/Kg avec une décroissance du rendement à 45,79% après 120 minutes d'électrolyse.

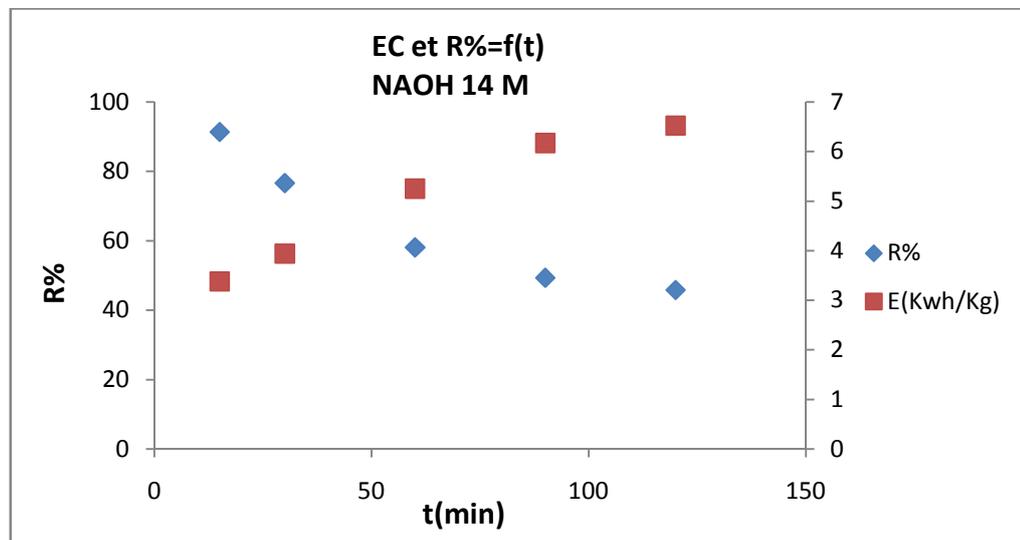


Figure. IV.9. Variation du rendement et l'énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse (14M).

Et pour la solution à 16M, le meilleur rendement de 95,65% correspond à une énergie de 3,15 KWh/Kg, pour une intensité de courant égale à 3,88 mA/cm² et un temps d'électrolyse de 15 minutes tableau IV.8.

Tableau IV.8. Variation du rendement de production des ferrates et l'énergie électrique consommée en fonction de temps (16M).

t (min)	R%	E (Kwh/Kg)
15	95,65	3,15
30	89,36	3,30
60	70	3,60
90	60,57	4,34
120	63,15	4,62

La figure IV.10, montre que pour les premières 15 minutes, le rendement de ferrates est le plus élevé, par contre l'énergie électrique consommée est la plus basse, mais après 60 minutes. On remarque aussi une croissance de l'énergie de consommation jusqu'à 4,62 KWh/Kg, avec une décroissance du rendement à 63,15%, après 120 minutes d'électrolyse.

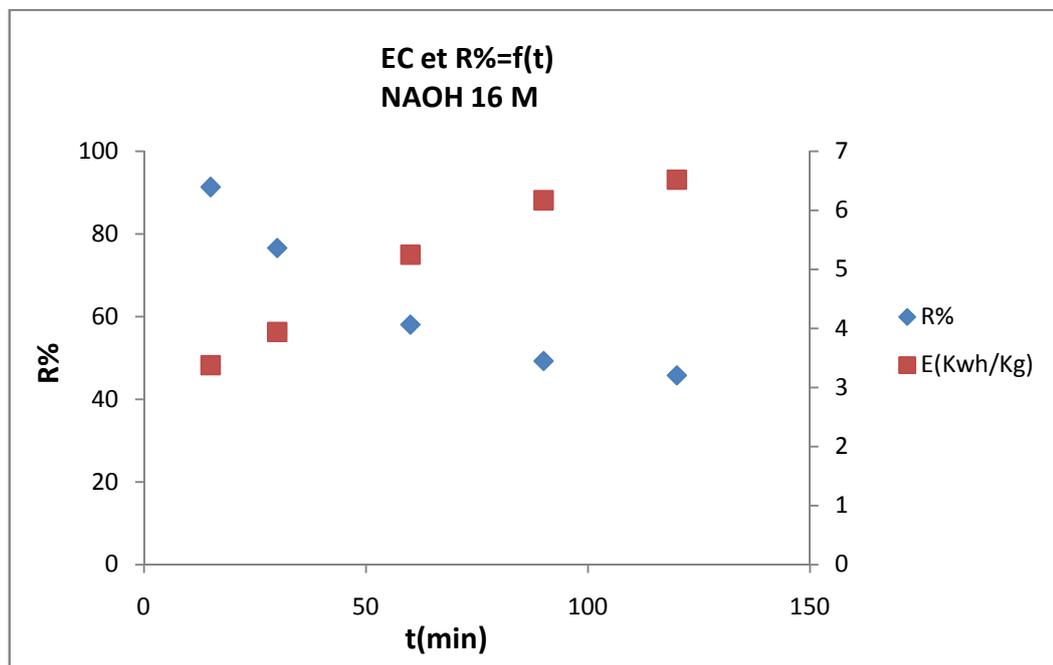


Figure. IV.10. Variation du rendement et l'énergie électrique consommée en fonction de temps d'électrolyse (16M).

IV.5. L'INFLUENCE DU CHOIX DE L'ELECTROLYTE SUR LE RENDEMENT :

Certains chercheurs [60] ont signalé que la NaOH est plus efficace que KOH en tant qu'électrolyte pour la production des ferrates

D'autre part certains chercheurs ont signalé dans leur expérimentations que le KOH était plus efficace [60].

Pour étudier l'influence de l'électrolyte sur le rendement de la production des ferrates, nous avons utilisé une solution de NaOH comme électrolyte, et nous avons fait la comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus en utilisant une solution de KOH, aux mêmes conditions opératoires.

Nous avons travaillé à une intensité de courant de 0,25A, correspondent à une densité de courant de 3,88mA/cm² pour un temps de 15 min, avec une solution de KOH préparée à 16M.

Les essais ont montré des différences importantes en ce qui concerne les rendements de production des ferrates, ainsi que les énergies consommées.

Tableau IV.9. Variation du rendement en fonction de temps

Temps (min)	R% NaOH	R%KOH	Ec de NaOH (kWh/kg)	Ec de KOH (kWh/kg)
15	95,65	20	3,15	14,19
30	89,36	15,74	3,30	17,65
60	70	13,98	3,60	20,09
90	60,57	10,71	4,34	18,75
120	63,15	8,42	4,62	32,65

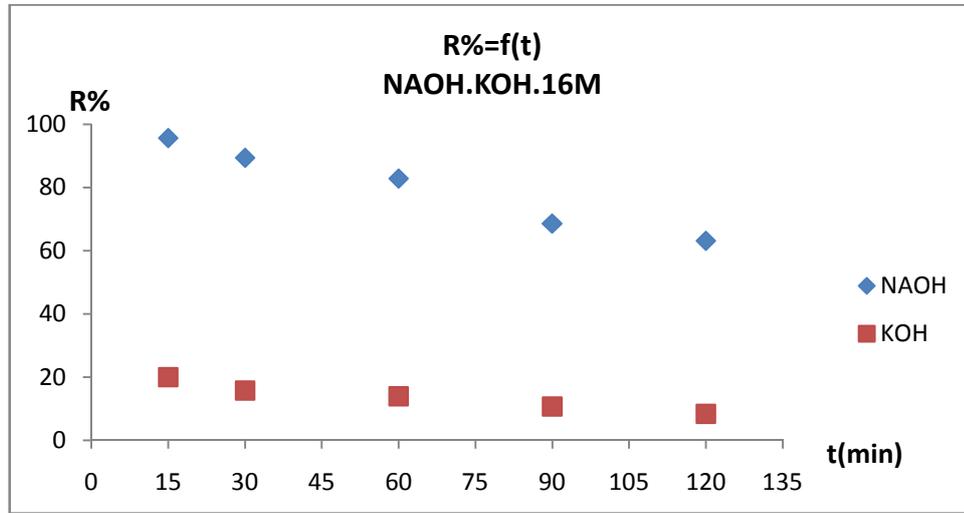


Figure. IV.11. L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates (16M)

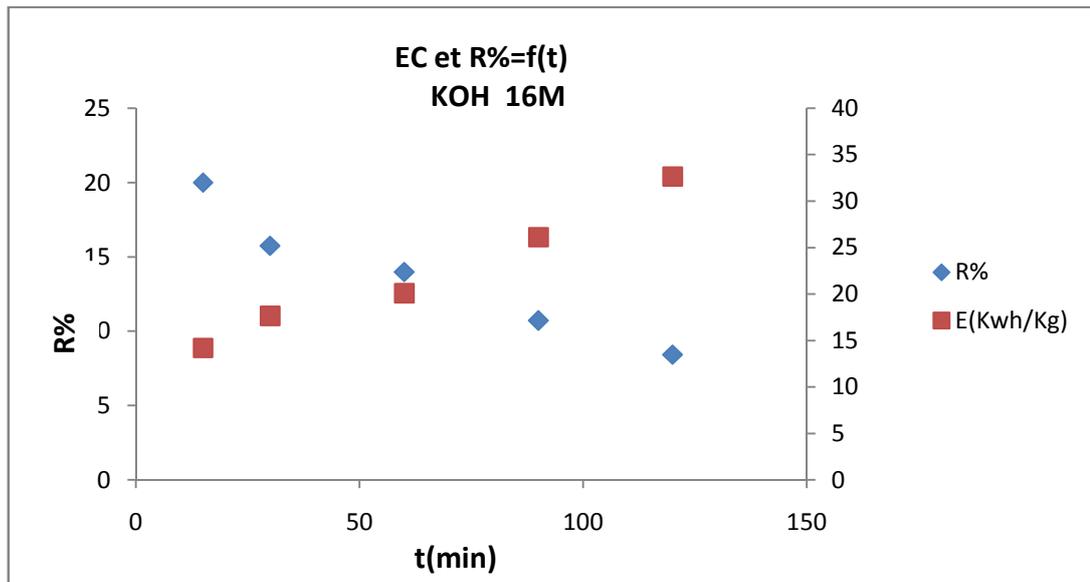


Figure. IV.12. Variation du rendement et l'énergie électrique consommée en fonction de temps d'électrolyse (KOH, 16M)

Nous avons remarqué que le NAOH est l'électrolyte qui donne les meilleurs rendements de production des ferrates, est une consommation la plus faible, en comparant les différents résultats obtenus.

V.1. Analyses physico-chimiques avant et après l'ajout de la solution des ferrates :

V.1.1. Procédé de coagulation floculation par Jar test

Pour vérifier l'efficacité des sels de ferrates comme coagulant, des essais sur jar-test ont été effectués, par ajout de deux différents coagulants, à savoir le FeCl_3 et le Na_2FeO_3 , à différentes concentrations.

Nous remplissons les six béchers de jar test par 1 litre d'eau brute de mer chacun, puis nous injecte des concentrations de coagulant d'une façon croissante et nous avons lancé l'agitation rapide (150 tours par 1 min), suivi d'une agitation lente (40 tours par 20 min). Enfin, nous laisse décanté pendant une durée de 30 minutes.

Après cette manipulation et selon le principe du jar-test les paramètres suivants : Turbidité, Conductivité et pH doivent être mesuré.



Figure V.1. l'eau de mer après 30 minutes de décantation par le coagulant (FeCl_3).

Tableau V.1. Variation des paramètres physico-chimiques en fonction des doses en coagulant FeCl_3 .

$[\text{FeCl}_3](\text{mg/L})$	0	10	20	30	40	50
Turbidité (NTU)	4,81	1,96	1,08	0,68	0,88	1,50
R (%)	39,95	75,53	86,51	91,51	89,01	81,27
Conductivité($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	60,3	60,2	59,5	59,5	59,6	60,1
pH	7,40	7,35	7,35	7,25	7,15	7,10

Les résultats présentés dans le tableau V.1 montrent que l'augmentation de la dose ajoutée de chlorure ferrique FeCl_3 a provoqué une diminution de la turbidité, jusqu'à une dose avoisinant les 30 mg/l en coagulant. Après cela, nous remarquons une augmentation de la turbidité, causée par la saturation de la solution saline, en FeCl_3 .

Le rendement d'élimination de la turbidité est calculé comme suit :

$$R\% = \frac{\text{turbidité initiale} - \text{turbidité finale}}{\text{turbidité initiale}} * 100 \quad (1)$$

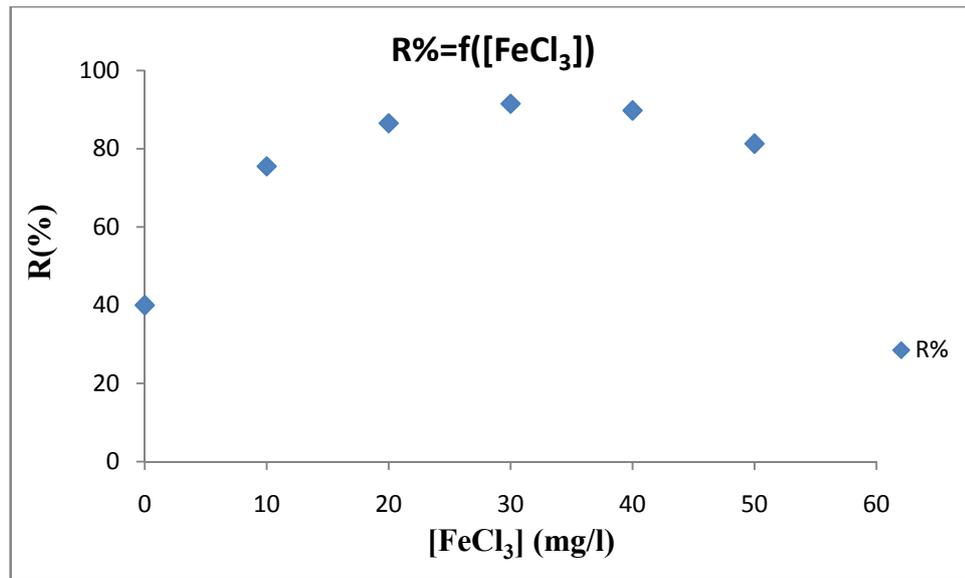


Figure V.2. Variation du rendement en fonction de dose en coagulant (FeCl_3).

Selon la figure V.3, nous constatons que le meilleur rendement de 91,51%, est obtenu pour une concentration de 30 mg/L de coagulant.

Pour Na_2FeO_4 :



Figure V.3. L'eau de mer après 30 minutes de décantation par le coagulant Na_2FeO_4 .

Nous avons préparé des sels de ferrates (Na_2FeO_4) aux conditions opératoires optimales trouvées précédemment, à savoir ($i = 3,88 \text{ mA/cm}^2$, $M_{\text{NaOH}} = 16 \text{ mol/L}$).

Le prélèvement des sels de ferrates a été effectué après une heure d'électrolyse ($\text{Abs} = 0,504$, $C = 4,58 \text{ mmol/L}$ correspondant $C_M = 0,55 \text{ g/L}$).

Puis nous avons rajouté des différents volumes de cette solution des sels de ferrates, correspondants à différentes concentrations (voir annexe C).

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Variation des paramètres physico-chimiques en fonction des doses en coagulant (Na_2FeO_4).

$[\text{Na}_2\text{FeO}_4](\text{mg/L})$	0	0,5	1,10	1,65	2,2	2,75
Turbidité (NTU)	4,80	2,7	2	1,78	2,41	3,2
R (%)	40,07	66,29	75,03	78,15	69,91	60,04
Conductivité($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	60,7	61,3	61,2	61,3	61,2	61,9
pH	7,30	9,22	9,46	9,60	9,66	10

Selon les résultats présentés dans le tableau V.3, nous remarquons une diminution de la turbidité initiale jusqu'à 1,78 NTU par l'ajout de 1,65 mg/L de sel de ferrates, correspondant au meilleur rendement d'élimination de la turbidité qui est de l'ordre de 78,15%.

L'augmentation de la conductivité et de pH est causé par les ferrates ajouté, et les complexes formés tels que FeOH_3 et les ions Fe^{3+} .

Nous avons remarqué un dépôt blanchâtre des sels au fond des béciers après decantation de la solution (Eau de mer +ferrates).

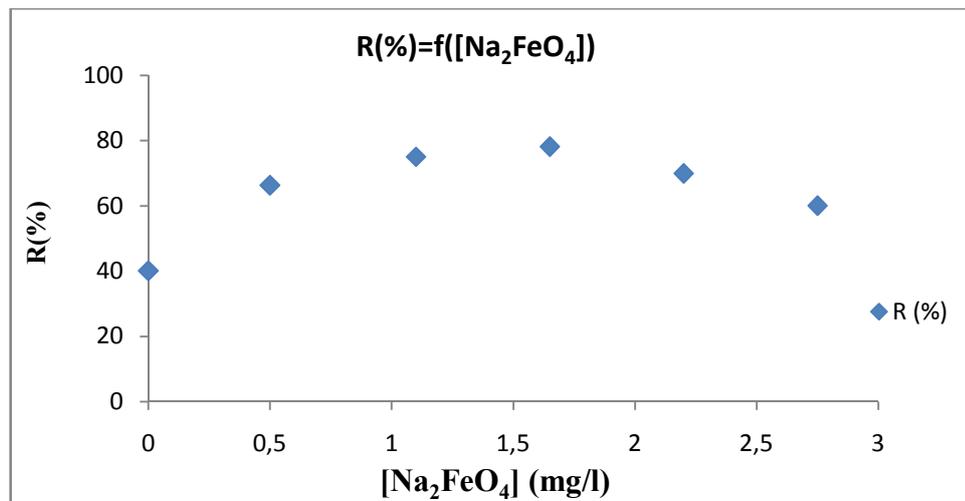


Figure. V.4. Variation du rendement en fonction de dose en coagulant (Na_2FeO_4).

Après la comparaison des résultats obtenus par les deux coagulants, nous avons constaté que les sels de ferrates sont le meilleur coagulant, à très faible concentration par rapport à $FeCl_3$.

V.2. Analyses bactériologiques avant et après l'injection des sels de ferrates

L'examen de l'eau destinée à la consommation humaine est d'une importance capitale, car elle mesure l'absence ou non de micro-organismes présents dans l'eau, qui peuvent être nocif pour la santé.

Pour voir l'efficacité des sels de ferrates comme désinfectant, l'analyse bactériologique des bactéries indicatrices de contamination fécale, a été faite en injectant sur les échantillons d'eau de mer, une certaine concentration de sels de ferrates synthétisés.

V. 2.1. Analyses bactériologiques de l'eau brute:

Pour l'analyse bactériologique, nous s'est basé beaucoup plus sur les bactéries indicatrices de contamination fécale, pour voir l'effet et l'efficacité de la solution des ferrates injecté dans l'eau de mer.

- Bactéries indicatrices de contamination fécale :
- Test de présomption :

Après 48 h d'incubation ,une première lecture a démontré une présence des petites colonies jaunes,pour lesquelles nous étions dans l'obligation de faire une dilution pour faire le dénombrement. Ce dernier a donné 14 colonies (figure V.5).



Figure V.5. Lecture et dénombrement des colonies pour l'eau brute.

- Test de confirmation :

Après l'incubation des tubes pendant 24heures, la lecture nous a permis de confirmer la présence des coliformes totaux après avoir effectué un test d'oxydase, et aussi la présence des coliforme fécaux , après la formation d'un anneau rouge lors de l'ajout de réactif de KOVACS,et qui montre la présence d' *Escherichia coli* dans l'eau brute, Ce dernier a donné 10 colonies (figure V.6).



Figure V.6. Lecture et dénombrement des coliformes fécaux

V.2.2. Analyses bactériologiques après l'injection de la solution des ferrates :

L'analyse bactériologique des bactéries indicatrices de contamination fécale, a été faite en injectant sur les échantillons d'eau de mer brute (250 mL), 5 mL de la solution des ferrates,

correspondant à une concentration de 1,2 mg/L obtenue pendant les 30 premières minutes de la synthèse.

- **Test de présomption :**

Après 24 heures d'incubation à une température de 37°C, la lecture a montré une absence totale des colonies, donc l'absence des coliformes totaux, fécaux et les *Escherichia coli* (figure V.7), Ceci indique que les bactéries ont été complètement détruites.



Figure V.7. Lecture après 24 h d'incubation pour l'eau brute après l'injection des ferrates

V.3. Elimination des acides humiques par les ferrates :

Pour les essais de l'eau de mer, dopée avec 10 mL d'acide humique à 20 mg/L, des volumes de 5 mL de ferrates.



Figure V.8. L'eau de mer (200 mL) + 5 mL d'AH (20 mg/L) + 5 mL de ferrates

Pour visualiser l'effet des ferrates sur élimination des acides humiques, nous procédons une lecture de leur concentration résiduelle par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 254 nm.

Courbe d'étalonnage :

Une courbe d'étalonnage de la concentration de l'acide humique dans l'eau de mer a été tracée, pour mieux visualiser le degré d'abattement des acides humiques par l'ajout des ferrates à cette dernière. (Voir annexe D)

V.4. Réduction des acides humiques par ultrafiltration :

Les paramètres étudiés durant l'UF sont essentiellement la perméabilité hydraulique de la membrane et le flux de perméation.

V.4.1. Etude de la perméabilité hydraulique

La mesure de la perméabilité hydraulique est un paramètre de suivi des performances hydrauliques des membranes.

Des tests de performance ont été réalisés pour la membrane d'UF afin de vérifier son intégrité et sa performance hydraulique.

Les résultats du test initial de la perméabilité à l'eau distillée pour la membrane vierge d'UF (5kDa, 1bar.2bars) sont représentés dans la figure V.9.(Voir annexe E)

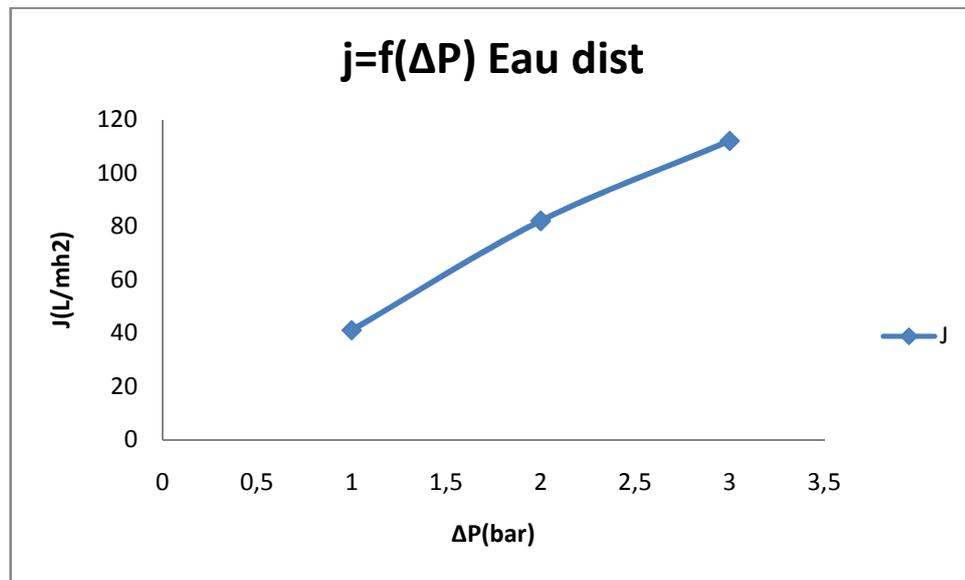


Figure.V.9. Evolution de la perméabilité hydraulique en fonction de ΔP

Il apparaît d'après la figure V.9 que la perméabilité hydraulique augmente linéairement en fonction de la pression transmembranaire, ce qui rend bien compte de la loi de Darcy, qui traduit la proportionnalité du flux de perméation en fonction de la perte de charge.

V.4.2 Évolutions du flux de perméation en fonction du temps

Les essais d'UF ont été effectués sur deux membranes organiques de seuil de coupure 5 kDa (dans la limite inférieure de l'UF) en polyéther sulfone. Des eaux de mer, dopées à l'acide humique à une concentration de 20 mg/l, et des eaux de mer, dopées à la même concentration d'acide humique plus des sels des ferrates à une concentration de 1,65 mg/L ont été utilisées.

Les pressions transmembranaires ont été fixées à 1 bar puis à 2 bars (figures V.10 et V.11).

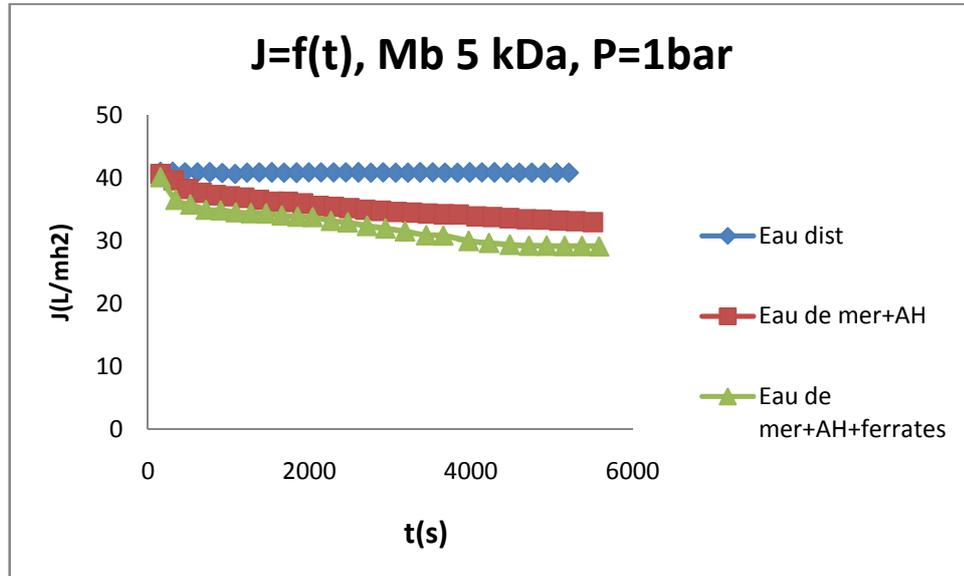


Figure.V.10. Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=1 bars.

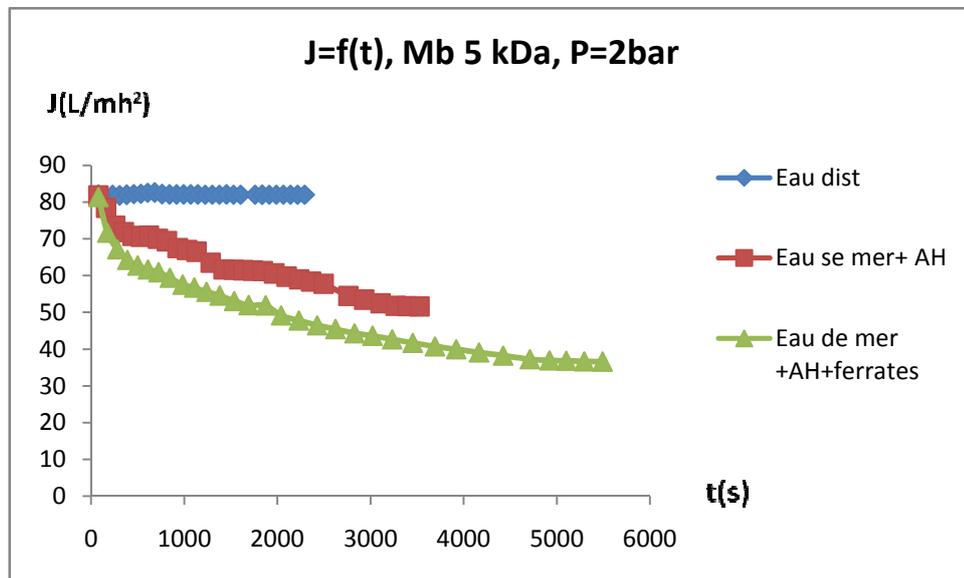


Figure.V.11. Evolution du flux de perméat en fonction du temps, (UF), Mb 5 kDa, P=2 bars.

Il apparaît que le flux de perméation d'une eau distillée reste constant tout au long de l'opération (figure V.10). Ce qui correspond au flux de perméation de la membrane de 5 kDa pour une pression de 1 bar.

Par ailleurs, la perméation d'eau de mer, dopée avec des acides humiques à une concentration de 20 mg/L, révèle un fort pouvoir colmatant de celle-ci, décrit par une chute de perméation dès les premiers instants, observé pour l'eau de mer dopée.

Les macromolécules organiques se déposent et s'accumulent sur la surface de la membrane, proportionnellement au volume de filtrat obtenu. Par conséquent il y a formation d'un gâteau qui limite considérablement la perméation(figure v.12).

Par ailleurs, l'augmentation de la pression transmembranaire ΔP , permet des flux de perméation proportionnels à cette dernière ($J = f(\Delta P)$). D'une manière abrupte, le dépôt sur la membrane peut être considéré comme incompressible.

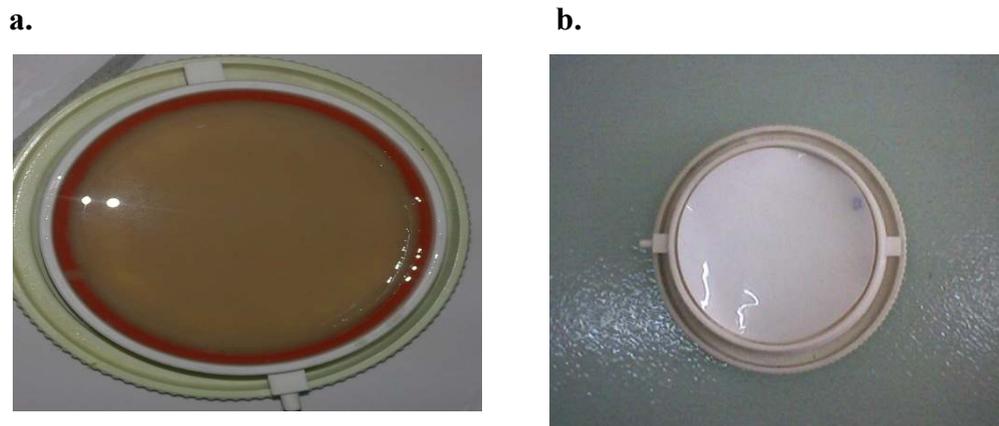


Figure V.12. Colmatage de la membrane d'UF

a. Membrane après UF b. Membrane propre

Pour une concentration des ferrates ajoutés à la solution d'eau de mer, dopée avec 10 mL d'AH à 20 mg/L, correspondant à une absorbance, le rendement d'élimination des AH est le suivant (tab V.3 et v.4).

1 bar :

Tableau V.3. Rendement d'élimination d'AH

t (min)	Concentration des AH dans l'eau de mer (mg /L)	R%	Concentration des AH dans l'eau de mer +ferrate (mg /L)	R%
0	27,05	0	34,52	0
30	19,58	27,61	12,94	62,51
60	19,11	29,35	5,23	84,84
90	19	29,75	2,88	91,65

2 bars :

Tableau V.4. Rendement d'élimination d'AH

t (min)	Concentration des AH dans l'eau de mer (mg /L)	R%	Concentration des AH dans l'eau de mer +ferrate (mg /L)	R%
0	29,23	0	36,11	0
30	21,35	26,95	22,41	37,93
60	21,11	27,77	21,17	41,37
90	20,64	29,38	29,38	55,38

Nous avons remarqué une bonne élimination de l'acide humique pour la dose de 5 mL des ferrates ajouté, à une pression de 1 bar, vu la diminution importante de concentration des acide humique de la solution mesurée (de 34,52 à 2,88mg/L). Ce qui correspond à un rendement d'élimination de l'ordre de 91%.

Tandis que pour une pression de 2 bars l'abattement de l'absorbance de la solution mesurée est moins important. Il correspond à un rendement d'élimination en acide humique de l'ordre de 55%.

- **Détermination de l'indice de colmatage (MFI-UF)**

Afin de mieux se rendre compte du colmatage des membranes, la notion de MFI-UF est introduite. Cet indicateur est la pente de la zone linéaire de la relation entre t/V et V (annexe E) :

$$t/V = \alpha + (\text{MFI-UF}) * V \quad (2)$$

Il est exprimé en (s/L^2) . Les MFI-UF sont calculés pour chaque procédé (figure V.1 à V.4). (Voir annexe F)

Il apparaît que d'après ce graphe que la courbe $t/V=f(V)$ varie linéairement, traduisant ainsi la filtration sur gâteau et que le colmatage prépondérant est un colmatage en dépôt.

Les valeurs calculées du MFI-UF confortent les observations précédentes, vis-à-vis de la variation du flux de perméat, en fonction du temps.

UF(1 bar Eau de mer +AH): $42 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

UF(1 bar Eau de mer +AH+ferrates): $83 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

UF(2 bar Eau de mer +AH): $58 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

UF(2 bar Eau de mer +AH+ferrates): $118 \times 10^3 \text{ s/L}^2$

De ces résultats il apparaît que la pression de 1 bar exercée sur la membrane d'UF, colmate beaucoup moins cette dernière, que si on appliquait sur elle une pression 2 fois plus grande ($P=2\text{bars}$).

INTRODUCTION

Au cours des vingt dernières années, une attention considérable a porté sur l'élimination des polluants par des réactions activées par des méthodes non traditionnelles. Les méthodes électrochimiques telles que l'oxydation directe, l'oxydation indirecte et les oxydants produits électrochimiquement ont été démontrées comme étant efficaces sur un certain nombre de polluants organiques dissous dans l'eau [1]. Les techniques électrochimiques ont été jugées adaptées aux études de dissolution des métaux dans les environnements aqueux et en fusion [2].

Les sels de ferrates (VI) ont fait l'objet de nombreuses études, et leurs applications sont de plus en plus variées et innovantes.

Leur importance s'avère progressive dans le traitement des eaux du fait de leur nature multifonctionnelle (oxydant, floculant, désinfectant, décolorant) [3].

Les ferrates apparaissent comme étant des éléments importants dans le développement de la chimie verte et leur application de plus en plus variée.

La préparation des ferrates à grande échelle suivant les procédés connus, est toujours entachée d'un ou plusieurs désavantages. Les ferrates ne sont pas encore disponibles dans le commerce du fait des problèmes liés à leur stabilité.

Actuellement, il existe un grand besoin de recherche et d'innovation afin d'améliorer les méthodes existantes de préparation des ferrates et développer ainsi de nouvelles méthodes [4] qui auraient pour but l'augmentation de la stabilité et du rendement des ferrates, la réduction du coût de production, ainsi que la réactivité de ferrates avec les contaminants. Dans cet esprit, ce travail est orienté vers l'étude de la synthèse des sels de ferrates (VI) par une méthode électrochimique et une application de ces ferrates sur l'eau de mer.

Ce mémoire comporte cinq chapitres.

Le premier fournit une étude bibliographique sur les ferrates et leur historique de préparation et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre comporte généralités sur l'eau de mer et le dessalement.

Les appareillages et les méthodes analytiques mis en œuvre dans ce travail sont présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux des ferrates synthétisés électrochimiquement.

Le cinquième chapitre regroupe les résultats d'une application des ferrates sur l'eau de mer brute en tant qu'un coagulant, désinfectant et un réducteur des acides humiques.

Enfin, ce travail de recherche s'achèvera par une conclusion résumant les principaux résultats obtenus.

INTRODUCTION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. De Francesco and P. Costamagna, *J. Clean. Prod*, 12 (2004) 159.
- [2]. Y. Jung, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 6784.
- [3]. Le brevet US n° 2536 703, Schreyer 2 janvier 1951.
- [4]. Etleva Ostrosi : « Synthèse des ferrates en utilisant le chlore comme oxydant »
Thèse de doctorat 15 octobre 2007 _ université de Nancy.
- [5]. Graham Hill; John Holman *Chemistry in context* (5th Ed.). Nelson Thornes p.202. ISBN 0-17-448276-0, 2000.
- [6]. Stahl G.E: «Opusculum Chimico-Physico-Medium», Hlae Magdeburgiae, p.742, 1715.
- [7]. Poggendorf J.C: «Pogg. Ann;54», p.161, 1841.
- [8]. Tousek J: «Electrochemical production of sodium ferrate» *Coll.Czech Chem.Commun.*27.pp.914-919, 1962.
- [9]. Helfrich B.Lang K: «Uber salze der eisensaure» *Z.Anorg.allg. Chem.*263,pp.169-174,1950.] ET Helferich [J.G. Ibanez, M. Tellez-Giron, D. Alvarez and E. Garcia-Pintor, Laboratory Experimentson: «The electrochemical remediation of the environment. Part Microscale production of ferrate», *J. Chem. Educ.*, 81251-254, 2004.
- [10]. M.L. Hoppe, E.O. Schlemper and R.K. Murmann: « Structure of dipotassium ferrate (VI) »*Acta Cryst.*, B.38 2237-2239,1982.
- [11]. B.E. Norcross, W.C. Lewis, H. Gai, N.A. Noureldin and D.G. Lee« The oxydation of secondary alcohols by potassium tetraoxoferrate(VI) », *Canad.J. Chem.*, 75 129-139 1997.
- [12]. Tsapin A.I.Goldfeld M.G,McDonald G.D;Nealson K.H;Moskovitz B;Solheid P;Kemner K.M;Kelly S..D;Orladini K.A;Iron(VI) «Hypothical candidate for the Marrtian oxidant»,*Icarus* 147,pp,68-78, 2000.
- [13]. Wagner W.F. GumpJ.R,HuertE.N: «Factor affecting the stability of aqueous potassium ferrate solution»*Anal.Chem.*,24,pp.1497-1498, 1952.
- [14]. Holt, P.K., Barton G.W, Wark, M. ET Mitchell, C.A. « A quantitative comparison between chemical dosing and EC » *Coll. Surf.Physicochem. Eng. Aspects* 211, 233-248, 2002.

- [15]. Jiang J.Q., Lloyd B., 2002: « progress in the development and use of Ferrate salts as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment» *Water research*, 36, pp.1397-1408, 2002.
- [16]. Lee Y.H., M. Cho., Kim J.Y., Yoon J., «Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its application as a green chemical», *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, pp.161-171, 2004.
- [17]. Denvir A., Petcher D: « Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool anode. *J. Appl. Electrochem.*», 26, pp.815- 822, 1996.
- [18]. Bouzek K., Rousar I.: « Influence of anode material on current yield during ferrate production by anodic iron dissolution Part III: current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate in concentrated alkali hydroxide solutions» *J. Appl. Electrochem*, 27, pp.679-684, 1997.
- [19]. Bouzak K. Schmidit M. J, Wragg A.A.: «Influence of the stability of electrochemically-prepared ferrate solution » *J. Chem. Tech. Biotech.*, 74, pp.1188-1194, 1999.
- [20]. Bouzak K. Schmidit M. J., «Electrochemical ferrate production-anode material aspects». *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 145, pp. 153-160, 1999
- [21]. Bouzak K., Schmidit M. J., Wragg A.A.: «Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate production by anodic iron dissolution.» *Electrochem. Commun.*, 1, pp. 370-374, 1999.
- [22]. B. Hefnerich, K. Lang Z. *Anorg. Allg. Chem.* 263, 169, (1950).
- [23]. Carrington A, Schonland D, Symons MCR.: « Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure.» *J Chem Soc*: 659–65. 1957.
- [24]. Wood RH. : «The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion» *J Am Chem Soc*; 80:2038–41. 1958.
- [25]. Carr J D, Kelter PB, Ericson AT. « Ferrate (VI) oxidation of nitrilotriacetic acid ». *Environ Sci Technol*; 15: 184–7. 1981], [Jia HD, Yang XL, Yang Y, Gao Y. «Direct spectrophotometric determination of ferrate(VI) ». *Chin J Anal Chem*; 27:617. 1999.
- [26]. Bouzak K. Schmidit M. J., «Electrochemical ferrate production-anode material aspects». *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 145, pp. 153-160, 1999], [Kulikov LA, Perfilov YD, Kopelev NS. « The iron charge state in solid cesium ferrate (VI) deduced from mossbauer absorption and emission-spectroscopy. » *J Phys Chem Solids* 56:1089–94. 1995.

- [27]. Delauden L., Laszlo P., 1996: «A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate. » *J. Org. Chem.* 61 pp. 6360-6370, 1996.
- [28]. Delauden L., Laszlo P., Lehance P.: «Oxidation of organic substrates with potassium ferrate in the presence of the K10 montmorillonite Tetrahedron» *Lett.*, 36 pp. 8505-8508. (1995).
- [29]. Licht S; Tel-Vered R; Halperin L; 2002: Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. *Electrochem. Commun.* 4, pp. 933-937, 2002.
- [30]. Lichet S; Wang B.H; Ghosh S; 1999-a: «Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery», *Science*, 285, pp. 1039-1042, 1999.
- [31]. Sharma V.K 2002: «Potassium ferrate VI An environmentally friendly oxidant», *Advan. Environ. Res.* 6, pp. 143-156, 2002.
- [32]. Murman R.K, Robinson P.R: «Experiments utilising FeO_4^{2-} for purifying water». *Water Research*, 8, pp. 546-547, 1974.
- [33]. Gray K.A; Wait T.D: «Coagulation and precipitation studies of the ferrate (VI) ion», National meeting of the Am. Chem. Soc. Env. Chem. Div; Washington D.C. 23, pp. 135-138, 1983.
- [34]. Gilbert M. B ; Wait T.D : « An investigation of the applicability of ferrate ion disinfection », *J. Am. Water Works Assoc.* 68, pp. 495-497, 1976.
- [35]. Vogels C.M ; Johnson M.D : «Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions», Technical completion report, Account number 01423922, New Mexico Wat. Res. Inst; New Mexico State University, 19 pages, 1998.
- [36]. Hoffmann M.R: «Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulphide by hydrogen sulfide in acidic solution. » *J. Env. Tech.* 11. pp. 61-66, 1977.
- [37]. Katronarou A. Hoffman M.R: « Catalytic autoxidation of hydrogen sulphide in wastewater. » *J. Env. Sci. Tech.* 25 pp. 1153-1160, 1991.
- [38]. Cadena F. Peter R.W: «Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulphide control». *J. Water Pollut. Control Fed.* 60, pp. 1259-1263, 1988.
- [39]. Kim ET Sharma V.K: «Innovative [Iron (VI)] technology in sludge treatment » *Proceed. Int. Symp.* Prague, pp. 83-92, 2004.

- [40]. Eng Y.Y.Sharma V.K;Ray A.K: « Ferrate (VI) Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant», *Chemosphere*, 63 pp1785-1790, 2005.
- [41]. Hudson et Wagner, 1981.
- [42]. Michel RUMEAU, « MEMBRANES, transferts », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 29 novembre 2015.
- [43]. (en) J. Rouquerol *et al.*, « *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)* », *Pure & Appl. Chem*, vol. 66, 1994, p. 1739–1758.
- [44]. Cardot, 1999 *Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau*. Edition : Ellipses. 247 p.
- [45]. Maurel, 2006 « dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres technique et des autre procédé non conventionnels d'approvisionnement en eaux douce » 2^{er} édition Lavoisier tec et Doc (2001) Paris P72 –73 – 75,85-87 -90.
- [46]. Gérard, 1996). *Chimie de l'eau de mer* montegut, 1996. collect : synthèses institut océanographique paris P16.
- [47]. Maurel « dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres technique et des autre procédé non conventionnels d'approvisionnement en eaux douce » 1^{er} édition Lavoisier tec et Doc (2001) Paris P5 ; 6 , 60 et 64-2001.
- [48]. Degremont « *Mémento technique de l'eau dixième édition Tome* » Pp41-42-55-73-7-284-308, 2005.
- [49]. Bartha, R. et Atlas, R.M. *the microbiology of aquatic oil spills*. *Advances in Applied Microbiology* 22, 225-266, 1977.
- [50]. Marchand et Kantin.R. *contaminants chimiques en milieux aquatiques 2^{ème} partie oceanis*.p694-1997.
- [51]. Komprobst jean – Michel, 2005 *substances naturelle d'origine marine*. *Chimio diversité, pharmaco diversité et biotechnologie Tome 1 lavoisier*.P22-23.
- [52]. komprobst jean – Michel, 2005 *substances naturelle d'origine marine*. *Chimio diversité, pharmaco diversité et biotechnologie Tome 1 lavoisier*.P22-23.
- [53]. André Louchet, *Les océans : Bilan et perspectives*, Paris, Armand Colin, coll. « *Cursus géographie* », 2015, 179 p. ([ISBN](#) 978-2-200-60209-3)
- [54]. Marchand et Kantin. R .*Contaminants chimiques en milieux aquatiques 2^{ème} partie oceanis*.p694-1997.

- [55]. Huang, P.M., Schintzer, M., « Interaction of soils minerals with natural organic and microbes », Soil Sci.Society of America Inc, Madison, Wisconsin, USA, 1986.
- [56]. Fabien, T., « Etude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexations d'acides humiques d'origine différente avec les ions Pb^{+2} et Cu^{+2} », Thèse de Doctorat, Faculté de van de Wetenschappen, Université de GENT, 2003.
- [57]. Stevenson, F.J., « Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter ». In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [58]. Helfrich B.Lang K: «Uber salze der eisensaure» Z.Anorg.allg. Chem.263, pp.169-174,1950.
- [59]. Schreyer J.M., T., « Potassium ferrate (VI), Inorg .Synthesis »,4,164-169,1953.
- [60]. M.Alsheyab et al. / desalination 254-175-178,2010.

ANNEXE A

Différence de masse des électrodes avant et après l'électrolyse :

- Pour $I=0,125$, $C=14M$, $T=25^{\circ}C$.

$$\Delta m_a = m_{ai} - m_{af} = 0,02g.$$

$$\Delta m_c = m_{ci} - m_{cf} = 0,001g.$$

Selon la loi de Faraday :

La masse théorique des ferrates :

$$m_{th} = ItM/nF$$

Où :

m_{th} : la masse théorique (g).

I : intensité de courant (A).

M : la masse molaire du ferrate ($M=120 \text{ g mol}^{-1}$).

n : nombre d'électron ($n=6$).

F : constante de faraday (96500 C mol^{-1}).

t : le temps d'électrolyse (s).

- Pour $I=0,125A$ et $t=15 \text{ min}$

$$m_{th} = (0,125 \times 15 \times 60 \times 120) / 6 \times 96500$$

$$m_{th} = 0,023g.$$

Par la loi de Beer Lambert:

$$A = \epsilon LC \rightarrow C = A / \epsilon L$$

$$C = Af / \epsilon L$$

f : facteur de dilution.

$$\epsilon = 1100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}, L = 1\text{cm}.$$

$$C = 0,125 \times 10 / 1100 \times 1 = 1,14 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

La masse expérimentale des ferrates :

$$C = m_{exp} / MV.$$

C : la concentration (mol).

m_{exp} : la masse expérimentale des ferrates (g).

M : la masse molaire de l'ion ferrate (VI) (g/mol); $M=120 \text{ g/mol}$.

V : volume de l'électrolyte (l) égal à 150 ml.

$$m_{\text{exp}} = C \times V \times M = 1,14 \times 10^{-3} \times 150 \times 10^{-3} \times 120.$$

$$m_{\text{exp}} = 0,020 \text{g.}$$

Le rendement en ferrates :

$$R\% = (m_{\text{exp}}/m_{\text{th}}) \times 100.$$

R% : le rendement de la formation des ferrates.

m_{exp} : la masse expérimentale des ferrates.

m_{th} : la masse théorique des ferrates.

$$R\% = (0,020/0,023) \times 100 = 86,95\%.$$

La densité de courant:

$$i = I/S.$$

i: densité de courant.

I : l'intensité de courant.

S : la surface immergée de l'électrode.

$$i = 0,125 \times 10^3 / 32,18.$$

$$i = 3,88 \text{ mA/cm}^2.$$

Energie:

E : énergie (kwh/kg)

I : l'intensité de courant (A)

U : voltage (v)

t : le temps (heure)

m_{exp} : la masse experimental des ferrates (Kg)

$$E = (I \times U \times t) / m_{\text{exp}}$$

$$E = (0,125 \times 2,13 \times (15/60)) / 0,020 = 3,33 \text{ Kwh/Kg}$$

ANNEXE B

**Les tableaux de la variation du rendement en fonction des certains facteurs à
température ambiante $T=25\pm 1^{\circ}\text{C}$.**

1.14M I=0,125 A U=2,13V i=3,88 mA/cm².

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,125	1,14	0,020	0,023	86,96	3,33
30	0,200	2,20	0,033	0,047	70,21	4,03
60	0,315	2,86	0,052	0,093	55,91	5,12
90	0,470	4,27	0,077	0,14	55	5,19
120	0,637	5,79	0,10	0,19	52,63	5,32

2.14M I=0,25 A U=2,39V i=7,76 mA/cm².

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,164	1,49	0,027	0,0466	57,93	5,53
30	0,240	2,18	0,039	0,093	41,94	7,66
60	0,266	2,41	0,043	0,186	23,12	13,89
90	0,300	3,42	0,049	0,279	17,5	18,29
120	0,333	6,05	0,054	0,37	14,59	22,13

3.14M I=0,5 A U=2,62V i=15,54 mA/cm².

t (min)	Abs	C *10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0.299	2,72	0,049	0,093	52,68	6,68
30	0,506	4,6	0,083	0,186	44,62	7,89
60	0,769	6,99	0,13	0,37	35,13	10,08
90	0,865	7,86	0,14	0,559	25,04	14,03
120	0,901	8,19	0,15	0,746	20,10	17,47

4.14M**I=1 A****U=3,16V****i=31,07 mA/cm².**

t (min)	Abs	C *10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,473	4,31	0,077	0,186	41,39	10,25
30	0,563	5	0,092	0,37	24,86	17,17
60	0,711	6,46	0,12	0,746	16,08	26,33
90	0,460	9,63	0,15	1,119	13,40	31,60
150	0,533	9,69	0,17	1,49	11,41	37,17

5.16M**I=0,125 A****U=2,19V****i=3,88 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,127	1,15	0,021	0,023	91,30	3,26
30	0,174	1,58	0,028	0,047	59,57	4,88
60	0,297	2,7	0,049	0,093	52,69	5,58
90	0,400	3,99	0,065	0,14	46,42	6,31
120	0,495	4,5	0,081	0,19	42,63	6,75

6.16M**I=0,25 A****U=2,31V****i=7,76 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,250	2,35	0,041	0,0466	87,98	3,52
30	0,406	3,69	0,066	0,093	70,96	4,37
60	0,496	4,51	0,081	0,186	43,55	7,13
90	0,550	5,89	0,09	0,279	32,25	9,62
120	0,500	4,55	0,082	0,37	22,16	14,08

7.16M I=0,5 A U=2,88V i=15,54 mA/cm².

t (min)	Abs	C *10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,373	3,39	0,061	0,093	65,59	5,90
30	0,474	4,31	0,078	0,186	41,93	9,23
60	0,661	6,00	0,11	0,37	29,73	13,09
90	0,684	6,22	0,11	0,559	19,67	19,63
120	0,760	6,91	0,12	0,746	16,08	24,00

8.16M I=1 A U=3,40V i=31,07 mA/cm².

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,700	6,36	0,11	0,186	57,14	7,73
30	0,480	10	0,15	0,37	40,54	11,33
60	0,663	12	0,22	0,746	29,49	15,45
90	0,886	16	0,29	1,119	25,91	17,58
120	0,896	16,29	0,29	1,49	19,46	23,45

ET POUR L' ANODE 2 (A2)

9.14M I=0,125 A U=2,27V i=3,88 mA/cm².

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,129	1,17	0,021	0,023	91,30	3,38
30	0,222	2,02	0,036	0,047	76,60	3,94
60	0,329	2,99	0,054	0,093	58,06	5,25
90	0,423	3,85	0,069	0,14	49,29	6,17
120	0,530	5,75	0,087	0,19	45,79	6,52

10.14M**I=0,25 A****U=2,28V****i=7,76 mA/cm².**

t (min)	Abs	C *10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,221	2,00	0,036	0,0466	77,25	3,96
30	0,340	3,69	0,055	0,093	59,13	5,18
60	0,494	4,49	0,081	0,186	43,54	7,04
90	0,718	6,53	0,11	0,279	39,42	7,77
120	0,805	7,32	0,13	0,37	35,13	8,77

11.14M**I=0,5 A****U=3,18V****i=15,54mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,320	2.9	0.052	0.093	55.91	7.64
30	0,480	5.48	0.078	0.186	41.93	10.19
60	0,672	6.11	0.11	0.37	29.73	14.45
90	0,450	8.18	0.15	0.559	26.83	15.9
120	0,500	9.09	0.16	0.746	21.44	19.87

12. 14M**I=1 A****U=3,19V****i=31,07 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,526	4,78	0,086	0,186	46,23	9,27
30	0,750	5,3	0,12	0,37	32,43	13,29
60	0,502	9,13	0,16	0,746	21,44	19,94
90	0,609	10	0,20	1,119	17,87	23,92
120	0,632	11	0,21	1,49	14,09	30,38

13.16M**I=0,125 A****U=2,22V****i=3,88 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,136	1,23	0,022	0,023	95,65	3,15
30	0,259	2,35	0,042	0,047	89,36	3,30
60	0,475	4,32	0,065	0,093	70	3,60
90	0,584	5,31	0,084	0,14	60,57	4,34
120	0,386	7,01	0,12	0,19	63,15	4,62

14.16M**I=0,25 A****U=2,41V****i=7,76 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,257	2,33	0,042	0,0466	90,12	3,58
30	0,347	3,15	0,057	0,093	61,29	5,30
60	0,492	4,47	0,081	0,186	43,54	7,43
90	0,700	6,51	0,11	0,279	39,42	8,21
120	0,892	8,11	0,14	0,37	37,83	8,61

15.16M**I=0,5 A****U=2,64V****i=15,54 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,389	3,53	0,064	0,093	68,82	5,16
30	0,732	6,65	0,12	0,186	64,51	5,50
60	0,600	12,00	0,19	0,37	51,35	6,94
90	0,774	14,00	0,25	0,559	44,72	7,92
120	0,820	15,00	0,27	0,746	36,19	9,78

16. 16M**I=1 A****U=2,73V****i=31,07 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻³ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,750	6,81	0,12	0,186	64,51	5,68
30	0,969	8,81	0,16	0,37	43,24	8,53
60	0,800	15,00	0,26	0,746	34,85	10,50
90	0,870	16,00	0,28	1,119	25,02	14,62
120	0,920	17,00	0,30	1,49	20,13	18,20

17. KOH 16M I=0,125 A**U=2,09V****i=3.88 mA/cm².**

t (min)	Abs	C*10 ⁻⁴ (mol/l)	m _{exp} (g)	m _{th} (g)	R%	E (Kwh/Kg)
15	0,282	2,56	0,0046	0,023	20	14,19
30	0,450	4,09	0,0074	0,047	15,74	17,65
60	0,765	6,95	0,013	0,093	13,98	20,09
90	0,928	8,43	0,015	0,14	10,71	26,12
120	0,950	8,63	0,016	0,19	8,42	32,65

ANNEXE C

Les concentrations massiques des sels de ferrates :

$$C_M = C \cdot M$$

Avec:

C_M : Concentration massique des ferrates (g/l)

C : Concentration molaire des ferrates (mol/l)

M : La masse molaire des ferrates (g/mol) ; 120 g/mol.

AN :

$$C_M = 4.58 \cdot 10^{-3} \cdot 120$$

$$C_{M(0)} = 0,55 \text{ g/l.}$$

Pour un volume de 1ml en ferrates :

$$0,55 \text{ g/l} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$C_M \longrightarrow 1 \text{ ml}$$

$$C_M = 0,55 \text{ mg/l.}$$

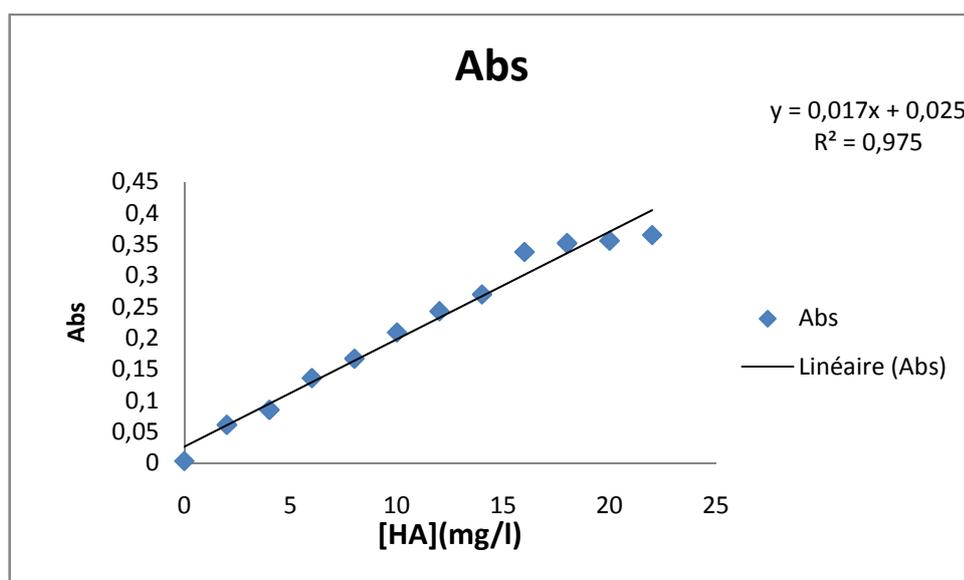
ANNEXE D

Acide Humique

Pour pH neutre :

Tableau D.1. Variation d'absorbance en fonction de la concentration d'acide humique.

[HA] (mg/l)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
Abs	0,003	0,061	0,085	0,136	0,167	0,209	0,243	0,270	0,338	0,352	0,356	0,365



FigureD. 1. Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'acide humique.

La courbe d'étalonnage : $A = 0,017C + 0,025$; $R^2 = 0,975$.

1 bar:

Tableau D.2.Variation de l'absorbance en fonction de temps

t (min)	Absorbance Eau de mer+AH(UF)	Absorbance Eau de mer+AH+ferrate(UF)
0	0,485	0,612
30	0,358	0,245
60	0,350	0,114
90	0,348	0,074

2 bars:

Tableau D.3.Variation de l'absorbance en fonction de temps

t (min)	Absorbance Eau de mer+AH(UF)	Absorbance Eau de mer+AH+ferrate(UF)
0	0,522	0,639
30	0,388	0,406
60	0,384	0,385
90	0,376	0,299

ANNEXE E

Ultrafiltration

t : temps d'UF (s)

V : Volume de perméat prélevé (ml)

J : flux de perméat (l/h.m₂) =V / t*S

S :surface de la membrane =28.7 cm²

Tableau E.1 Eau distillée, membrane 5 KDa, P=1 bars

t	V0	t/V	J(Mb 5)
152,97	5	30,59	41
305,94	10	30,59	41
459,02	15	30,60	40,99
612,47	20	30,62	40,96
765,78	25	30,63	40,95
920,96	30	30,69	40,86
1078,41	35	30,81	40,71
1226,15	40	30,65	40,91
1378,07	45	30,68	40,96

Tableau E.2 Eau distillée, membrane 5kDa, P=2bars

t	V	t/V	J(Mb 5)
76,48	5	15,29	82
153,90	10	15,39	81,5
229,73	15	15,31	81,9
306,68	20	15,33	81,8
382,51	25	15,30	81,98
457,68	30	15,25	82,22
533,44	35	15,24	82,3
607,65	40	15,19	82,57
683,44	45	15,18	82,59
763,36	50	15,26	82,16
840,72	55	15,28	82,06
917,03	60	15,28	82,07
993,45	65	15,28	82,07
1069,87	70	15,28	82,07
1146,29	75	15,28	82,07
1223,31	80	15,29	82,03
1300,08	85	15,29	82,01

Tableau E.3 Eau de mer +AH, (UF), membrane 5kDa , P=1bars

t(UF)	V(UF)	t/v(UF)	J(UF)
154	5	30,8	40,72
316	10	31,6	39,69
491	15	32,73	38,32
665	20	33,25	37,72
840	25	33,6	37,33
1013	30	33,76	37,14
1189	35	33,97	36,92
1371	40	34,27	36,59
1555	45	34,55	36,29
1729	50	34,58	36,27
1916	55	34,83	36
2113	60	35,22	35,61
2299	65	35,37	35,46
2490	70	35,57	35,26
2687	75	35,82	35,03
2881	80	36,01	34,83
3075	85	36,18	34,67
3266	90	36,29	34,56
3462	95	36,44	34,42

3660	100	36,6	34,27
3846	105	36,63	34,24
4065	110	36,95	33,94
4263	115	37,07	33,83
4471	120	37,26	33,66
4682	125	37,46	33,48
4878	130	37,52	33,42
5087	135	37,68	33,28
5292	140	37,8	33,18
5504	145	37,96	33,04

Tableau E.4 Eau de mer +AH+Ferrates, (UF), membrane 5kDa , P=1bars

t(UF)	V(UF)	t/V(UF)	J(UF)
156	5	31.2	40.20
343	10	34.3	36.57
525.56	15	35.03	35.80
716.77	20	35.83	35
898.53	25	35.94	34.9
1087.59	30	36.25	34.6
1275.12	35	36.43	34.43
1459.4	40	36.48	34.38
1655.3	45	36.78	34.1

1850.08	50	37.00	33.9
2038	55	37.05	33.85
2265	60	37.75	33.22
2473	65	38.04	32.96
2710	70	38.71	32.40
2940	75	39.2	31.99
3182	80	39.77	31.53
3446	85	40.54	30.94
3655	90	40.61	30.88
3971	95	41.8	30.00
4220	100	42.20	29.72
4481	105	42.67	29.39
4713	110	42.84	29.27
4935	115	42.91	29.23
5158	120	42.98	29.18
5370	125	42.96	29.18
5583	130	42.95	29.17

Tableau E.5 Eau de mer +AH, (UF), membrane 5kDa , P=2bars

t(UF)	V(UF)	t/V(UF)	J(UF)
76,61	5	15,32	81,86
159,85	10	15,98	78,47
255,6	15	17,04	73,61
349,2	20	17,46	71,84
442,85	25	17,71	70,81
532,86	30	17,76	70,62
619,21	35	17,69	70,90
716,46	40	17,91	70,03
813,57	45	18,07	69,38
928,87	50	18,57	67,52
1029,54	55	18,71	67,01
1131,23	60	18,85	66,53
1282,97	65	19,73	63,55
1422,86	70	20,32	61,71
1527,21	75	18,96	61,60
1631,68	80	19,48	61,50
1736,48	85	19,94	61,40
1841,63	90	20,32	61,30
1965,74	95	20,69	60,62
2098,98	100	20,98	59,76

2231,94	105	21,25	59,01
2361,44	110	21,46	58,43
2494,82	115	21,69	57,82
2761,37	120	23,01	54,51
2930,73	125	23,44	53,50
3107,20	130	23,90	52,48
3269,07	135	24,21	51,80
3395,39	140	24,25	51,72
3524,15	145	24,30	51,61

Tableau E.6 Eau de mer +AH+Ferrates, (UF), membrane 5kDa , P=2bars

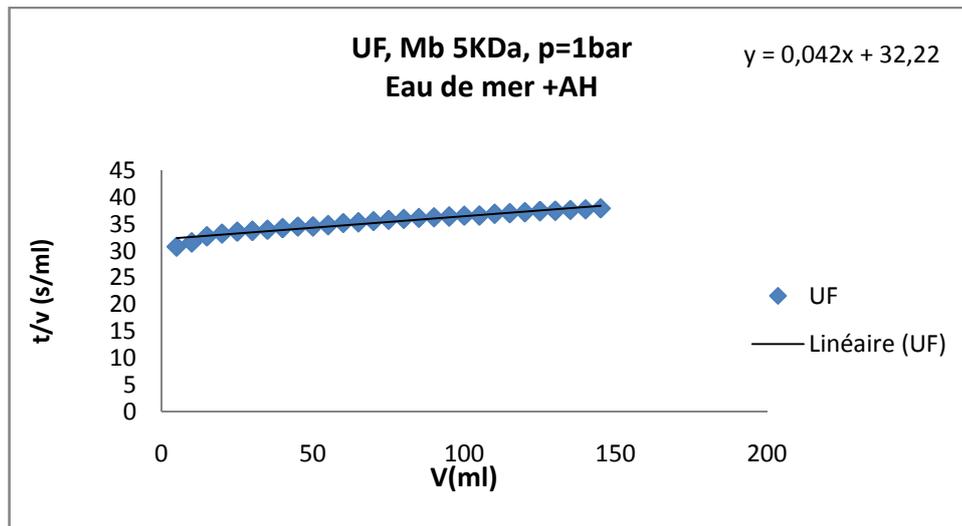
t(UF)	V(UF)	t/V(UF)	J(UF)
77	5	15,4	81,45
175	10	17,5	71,67
280	15	18,66	67,19
390	20	19,5	64,32
500	25	20,00	62,71
610	30	20,33	61,68
723	35	20,65	60,89
844	40	21,1	59,44
982	45	21,82	57,48
1106	50	22,12	56,70

1240	55	22,54	55,63
1380	60	23,00	54,53
1536	65	23,63	53,08
1690	70	24,14	51,95
1874	75	24,98	51,86
2040	80	25,5	49,19
2230	85	26,23	47,81
2428	90	26,97	46,49
2624	95	27,62	45,41
2829	100	28,29	44,33
3020	105	28,76	43,61
3231	110	29,37	42,70
3454	115	30,03	41,76
3690	120	30,75	40,79
3918	125	31,34	40,01
4166	130	32,04	39,14
4425	135	32,77	38,26
4709	140	33,63	37,29
4920	145	33,93	36,96
5100	150	34	36,89
5295	155	34,16	36,72
5490	160	34,31	36,56

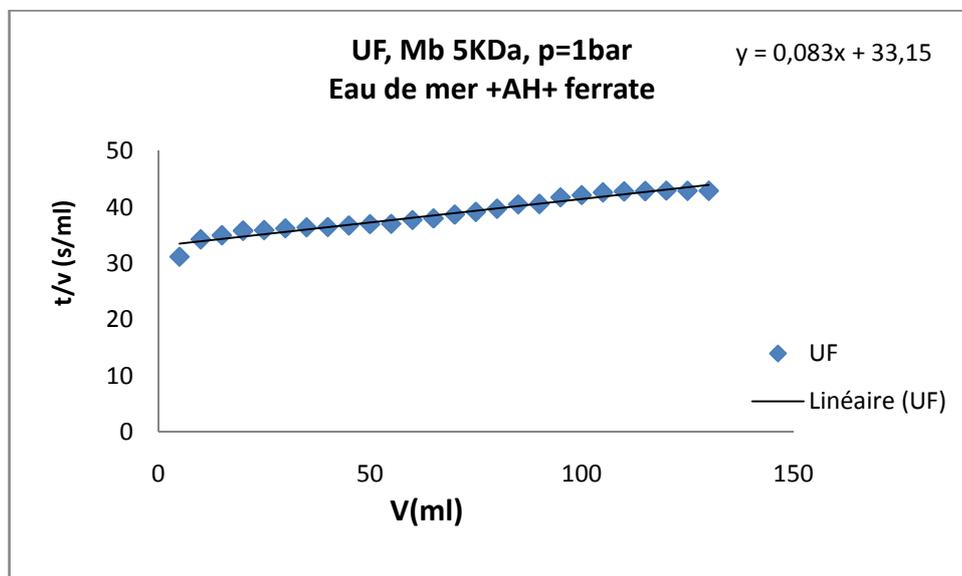
ANNEXE F

Indice de colmatage des membranes

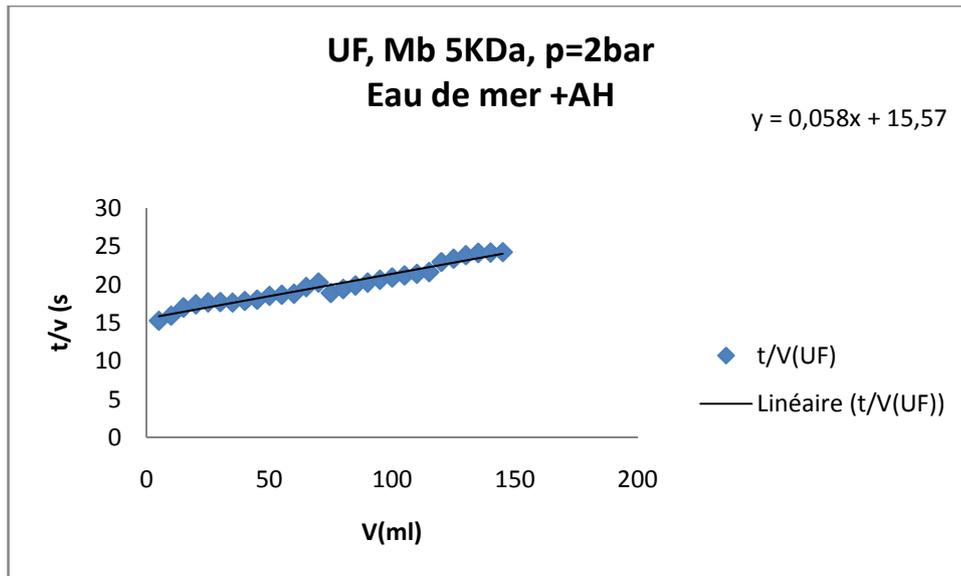
(MFI-UF)



FigureF.1 Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=1 bars



FigureF.2. Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=1 bars



FigureF.3 Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=2 bars

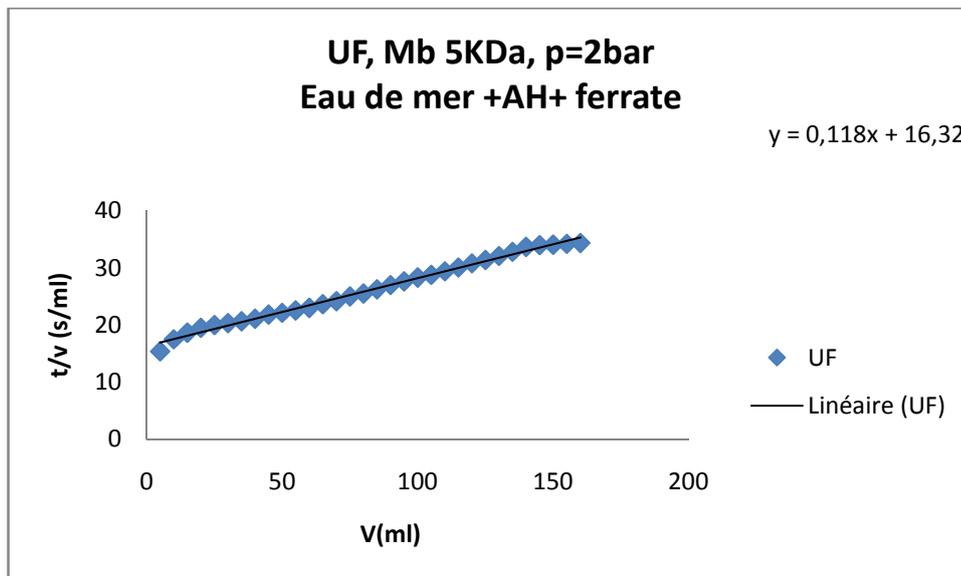


Figure V.4 Représentation de t/V en fonction de V, membrane 5KDa, P=2 bars