

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Option : Génie de la formulation

Intitulé du mémoire

**Ferrates de sodium : Synthèse,
caractérisation et application dans
l'oxydation du glycérol**

Présenté par :

Mohamed Oussama SAADH.HamitoucheAbderrezak KEDDAH

Encadré par :

Année universitaire 2016/2017

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى للتوليد الكهروكيميائي لحديدات الصوديوم في خلية ذات حجرتين مفصولتين بالزجاج المحجر، ثم استعماله في أكسدة الغليسول.

التحليل الطيفي (الأشعة فوق البنفسجية المرئية و الأشعة تحت الحمراء) حدد الحديديات، و الظروف المثلى كانت كالتالي: $T=25^{\circ}\text{C}$ و $(0.12\% \text{C})$ ، صلب عادي، القطب الموجب: صلب عادي $t=1\text{h}$ ، $[\text{NaOH}]=14\text{M}$ ، $i=18.97\text{mA}/\text{cm}^2$.
ثلاثة تركيزات مختلفة من الحديديات اضيفت ل 3مل من الغليسول في الأوساط (الحامض، المعتدل و الأساسي)، و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أظهر أكسدة الغليسول الى ألدهيد.

Résumé

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales pour la synthèse électrochimique des ferrates de sodium dans une cellule à deux compartiments avec séparation par verre fritté, puis de l'utiliser dans l'oxydation du glycérol.

L'analyse spectroscopique (UV-Visible et FTIR) a identifié les ferrates, et les conditions optimales sont : $i=18.97\text{mA}/\text{cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$, anode : acier ordinaire $(0.12\% \text{C})$ et $T=25^{\circ}\text{C}$.

Trois concentrations différentes de ferrates ont été ajoutées à un 3ml de glycérol dans les milieux (acide, neutre et basique), et l'analyse spectroscopique FTIR a montré que l'oxydation du glycérol en aldéhyde.

Abstract

The objective of this work is to determine the optimal conditions for the electrochemical synthesis of sodium ferrates in a two-compartment cell with a fritted glass separation, then utilizing it in glycerol oxidation.

The spectroscopic analysis (UV-Visible and FTIR) identified the ferrate, and the optimum conditions are: $i=18.97\text{mA}/\text{cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$, anode: regular steel $(0.12\% \text{C})$, and $T=25^{\circ}\text{C}$.

Three different concentrations of ferrate were added to 3ml of glycerol in the (acid, neutral and basic) environments, and the FTIR spectroscopic analysis showed the oxidation of glycerol into an aldehyde.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 :GENERALITES SUR LES FERRATES.....	3
1.1 Historique sur les ferrates.....	5
1.2 Domaines d'utilisation.....	6
1.3 Méthodes de synthèse	10
1.4 Mécanismes de génération électrochimique des ferrates.....	12
1.5 Paramètres de synthèse	12
1.6 Méthodes de caractérisation.....	15
1.7 Types de séparations.....	16
1.8 Le glycérol.....	17
1.9 Oxydation du glycérol.....	18
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE.....	20
2.1 Appareillage et protocole de l'électro-synthèse des ferrates (VI).....	20
2.2 Matériaux étudiés.....	21
2.3 Préparation de la surface.....	22
2.4 Concentrations utilisées.....	22
2.5 Paramètres électrochimiques à déterminer.....	22
2.6 Dosage des ferrates.....	23
2.7 Analyse des ferrates par spectre d'absorption dans le visible.....	23
2.8 Analyse des ferrates par spectre d'absorption IR.....	23
2.9 Application des ferrates obtenus dans l'oxydation du glycérol	23
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	24
3.1 Analyse des ferrates produits par spectroscopie.....	24
3.2 Optimisation des différents paramètres de synthèse.....	25
3.3 Etude de la stabilité des ferrates de sodium synthétisés.....	35
3.4 Oxydation du glycérol par les ferrates synthétisés.....	38

CONCLUSION.....	43
-----------------	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Diagramme de Pourbaix.....	4
Figure 1.2 : Structure moléculaire du ferrate	4
Figure 1.3 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de la synthèse des ferrates.....	11
Figure 1.4 : Modes de vibrations de la molécule de ferrate.....	16
Figure 1.5 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates dans une cellule a deux compartiments avec séparation par verre fritte	17
Figure 1.6 : Production industrielle conduisant au glycérol comme sous-produit.....	18
Figure 1.7 : Produits principaux de l'oxydation du glycérol.....	19
Figure 2.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse électrochimique des ferrates..	21
Figure 3.1 : Spectre visible du ferrate de sodium.....	24
Figure 3.2 : Spectre IR du ferrate obtenu à base de sodium.....	25
Figure 3.3 : Evolution de la concentration des ferrates (VI) obtenus en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, t=1h, anode : acier ordinaire (0.12%C), T=25°C.....	26
Figure 3.4 : Evolution du rendement en courant en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, t=1h, anode : acier ordinaire (0.12%C), T=25°C.....	27
Figure 3.5 : Evolution de la consommation d'énergie en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, t=1h, anode : acier ordinaire (0.12%C), T=25°C.....	27
Figure 3.6 : Evolution de la concentration des ferrates (VI) obtenus en fonction de la densité de courant pour la concentration d'électrolyte optimale 14M, t=1h, anode : acier ordinaire (0.12%C), T=25°C.....	28

Figure 3.7 : Evolution de la concentration des ferrates synthétisés en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$	29
Figure 3.8 : Evolution du rendement faradique en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$	30
Figure 3.9 : Evolution de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$	30
Figure 3.10 : Evolution de la concentration des ferrates synthétisés en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$	32
Figure 3.11 : Evolution du rendement faradique en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$	32
Figure 3.12 : Evolution de l'énergie consommée en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$	33
Figure 3.13 : Evolution de la concentration des ferrates en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.....	34
Figure 3.14 : Evolution du rendement faradique en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.....	34
Figure 3.15 : Evolution de l'énergie consommée en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.....	35
Figure 3.16 : Suivie de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes concentrations initiales du notre produit.....	36
Figure3.17 : Suivie de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes températures.....	37
Figure3.18 : Photos représentant la couleur des ferrates à différents instants (0-35-70-105-140min) à une température de 65°C	37
Figure 3.19 : Suivie de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différents pH.....	38

Figure 3.20 : Spectre IR du glycérol.....	38
Figure 3.21 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu acide.....	39
Figure 3.22 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu basique.....	40
Figure 3.23 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu neutre.....	40
Figure 3.24 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés.....	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Les oxydes de fer aux différents états d'oxydation du fer.....	3
Tableau 1.2 : Les domaines d'utilisation du ferrate et l'article détaillant l'utilisation avec l'année de publication.....	7
Tableau 1.3 : Les articles ayant fait varier les paramètres et la valeur optimum trouvée.....	14
Tableau 2.1 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier.....	22
Tableau 3.1 : Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différentes anodes, pour $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$	31

INTRODUCTION

Le ferrate (VI) est une espèce qui est connue depuis très longtemps comme agent oxydant très puissant [1]. L'oxydation du ferrate (VI) en Fe (III) qui est bénigne pour l'environnement, le classe comme un agent décontaminant de premier choix. Le ferrate peut oxyder les composés organiques ou inorganiques, ce qui le rend utilisable avec une large gamme de produits[2].

Plusieurs techniques pour la synthèse des ferrates (VI) ont été reportées, méthodes thermique, chimique, et électrochimique, cette dernière est simple, respectueuse de l'environnement et donne un produit pur.

Actuellement, il existe un besoin d'innovation pour développer les méthodes existantes de préparation, afin de réduire le coût de production et d'améliorer la stabilité du produit, pour cela une cellule électrochimique à deux compartiments avec séparation par verre fritté a été utilisée, cependant le processus reste toujours influencé par les différents paramètres de synthèse (densité de courant, concentration d'électrolyte, temps d'électrolyse, composition du matériau d'anode et température).

Le glycérol est un composé naturel au coût très bas de 0.32 euro/gramme, et en l'oxydant on obtient des produits à coût élevé qu'on peut utiliser dans différents domaines tel que : le glycéraldéhyde ou l'acide glycérique qu'on peut utiliser comme surfactants cationiques[3].

L'objectif du présent travail est d'abord de déterminer les paramètres optimaux de la synthèse des ferrates de sodium par voie électrochimique dans notre cellule à deux compartiments, les caractériser et d'étudier leur stabilité et ensuite d'utiliser le ferrate (VI) obtenu dans l'oxydation du glycérol.

Ce mémoire comporte trois chapitres. Le premier fournit une étude bibliographique sur les ferrates, leurs propriétés, leur préparation et leurs domaines d'application ainsi que sur le glycérol et son oxydation. Le second chapitre décrit l'appareillage et les méthodes utilisés dans ce travail. Le troisième présente les résultats de la synthèse des ferrates de sodium, les paramètres influant sur le processus y sont présentés et discutés et l'oxydation du glycérol par les ferrates a été tentée.

Notre manuscrit se termine par une conclusion et quelques perspectives pour la poursuite de notre étude.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES FERRATES

Le fer est un élément commun présent dans la nature, essentiellement à l'état solide Fe, avec les ions ferreux Fe(II) et ferrique Fe(III). En plus des trois états d'oxydation stables (0, +2, +3), des environnements oxydants forts causent l'apparition d'états d'oxydation plus élevés (+4, +5, +6, +8).

Tableau 1.1: Les oxydes de fer aux différents états d'oxydation du fer

Composé	Nom	Sel
FeO	Oxyde ferreux	Wustite
Fe ₂ O ₃	Oxyde ferrique	Hématite
Fe ₃ O ₄	Tétraoxyde de trifer	Magnétite
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Oxyde ferrique monohydraté	Goethite
FeOOH	Oxyhydroxide ferrique	Akaganéite
FeO ₂ ²⁻	Hypoferrite	Na ₂ FeO ₂
FeO ²⁻	Ferrite	NaFeO ₂ , KFeO ₂
FeO ₃ ²⁻	Ferrate(IV)	Na ₂ FeO ₃
FeO ₄ ⁴⁻	Ferrate(IV)	Na ₄ FeO ₄
FeO ₄ ³⁻	Ferrate(V)	K ₃ FeO ₄
FeO ₄ ²⁻	Ferrate(VI)	Na ₂ FeO ₄ , K ₂ FeO ₄
FeO ₅ ²⁻	Ferrate(VIII)	Na ₂ FeO ₅

Ces états d'oxydation sont connus comme ferrates. Parmi ces ferrates l'état +6 est le plus stable et le plus facilement synthétisable[4]. En fait, le Ferrate (VI) est stable pour une valeur de tension électrique qui varie entre 0 et 1, et un pH supérieur à 5.5 comme le montre le diagramme de Pourbaix ci-dessous[1].

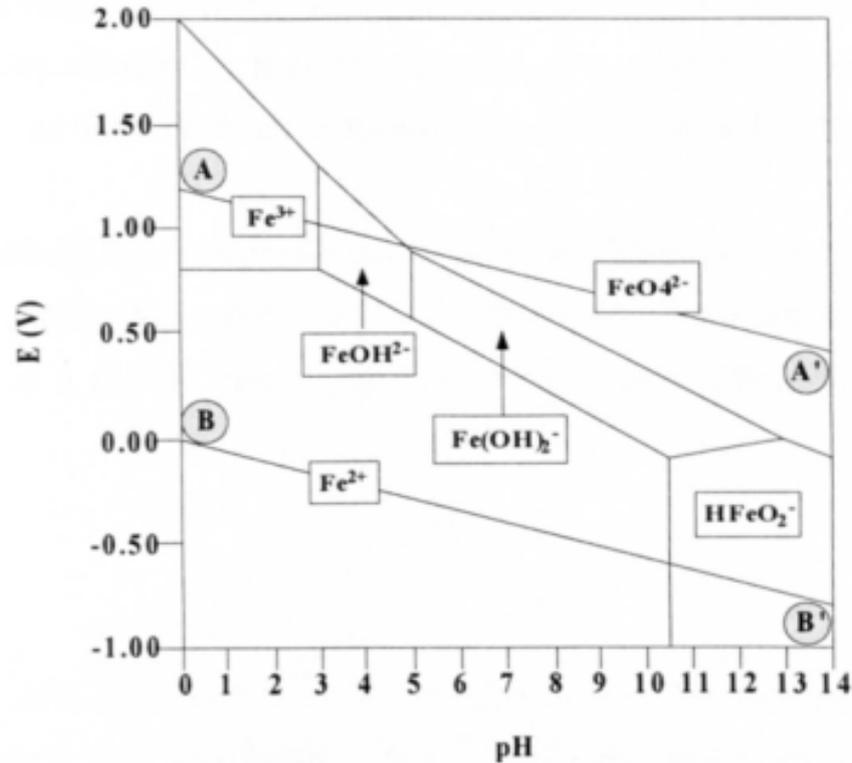


Figure 1.1 : Diagramme de Pourbaix pour le fer dans les solutions aqueuses

Plusieurs chercheurs qui ont étudié la chimie du ferrate lui donnent une structure tétraédrique. Partant du principe que les liaisons metal-oxygène sont très polarisées, on peut conclure que l'ion du ferrate consiste en un atome de fer ayant un état d'oxydation +6 entouré de quatre atomes d'oxygène, portant chacun une charge négative.

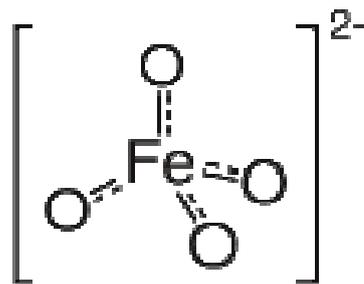


Figure 1.2 : Structure moléculaire du ferrate

L'ion de ferrate est un oxydant puissant et un coagulant et désinfectant efficace à des doses très faibles, et laisse des produits non désirés qui ne sont pas toxiques (essentiellement l'ion du ferrique)[1].

En raison de ses fortes propriétés oxydantes, le ferrate (VI) est relativement instable en présence d'eau et se décompose selon l'équation suivante [5] :



1.1 Historique sur les ferrates

La première description du ferrate a été donnée en 1702. En 1715 Stahl a observé l'apparition d'une couleur pourpre quand un sel fondu résultant d'une mixture de nitrate de potassium et de limaille de fer a été dissoute dans l'eau. Plus d'un siècle plus tard, en 1834, un composé identique a été formé durant le chauffage d'une mixture de potasse et d'une variété de minerais de fer. En 1841, Poggendorf a documenté l'apparition de la couleur pourpre dans l'oxydation anodique d'une électrode de fer dans une solution alcaline. Durant la même période, Frémy a suggéré la formule FeO_3 pour ce composé coloré. Même si FeO_3 n'a jamais été isolé, la présence de l'état +6 d'oxydation du ferrate de potassium et de baryum a été montrée par différentes méthodes dans les années suivantes. Moeser a résumé ce travail dans une revue sur les ferrates et leur chimie. La période suivante d'intérêt pour les composés de ferrate (VI) a commencé au début du 20ème siècle avec le développement de la technologie des batteries alcaline Ni-Fe. Haber et Pick ont suivie l'influence de différents paramètres sur la synthèse électrochimique du ferrate (VI).

Il y a eu une résurgence d'intérêt pour le ferrate (VI) durant les années 1950, essentiellement à cause de son potentiel d'oxyder des composés organiques relativement stables. Durant cette même période, différents chercheurs ont étudié la production chimique du ferrate (VI) suivie de procédures de purification, pendant que la méthode électrochimique a été sondée par Tousek et Helferich, et plus tard par Venkatadri et al. Le travail de ces trois derniers groupes s'est concentré sur l'optimisation des conditions qui donnent le plus haut rendement faradique pour une synthèse électrochimique.

Il y a eu une augmentation dans les nouvelles applications du ferrate (VI), en particulier son utilisation dans la synthèse organique, protection contre la corrosion, et la protection de l'environnement. Les recherches récentes sur le ferrate (VI) ont inclus le développement des méthodes de caractérisation et les propriétés du ferrate [5].

1.2 Domaines d'utilisation

- **Traitement des eaux**

La coagulation et l'oxydation/désinfection sont deux processus importants dans le traitement des eaux. La coagulation déstabilise les impuretés colloïdales et transforme des petites particules en grands agrégats, ce qui permet de les enlever par sédimentation et filtration. La désinfection dans le traitement des eaux est désignée pour tuer les mauvais organismes (bactéries et virus) et contrôler/enlever les odeurs.

Une large gamme de coagulants et oxydants/désinfectants peut être utilisée dans le traitement des eaux et des eaux usées. Les coagulants les plus communs incluent le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium et le chlorite ferrique, et les oxydants/désinfectants incluent le chlorite, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlorite, et l'ozone. Plus la pollution des eaux augmente et les normes d'approvisionnement en eau potable et de décharge d'eaux usées deviennent de plus en plus strictes, des réactifs chimiques plus efficaces doivent être développés pour obtenir de meilleures qualités d'eau traitée. Ces réactifs doivent désinfecter les micro-organismes, dégrader et oxyder les impuretés organiques et inorganiques et enlever les particules colloïdales suspendues, et les métaux lourds. Un réactif chimique qui peut potentiellement respecter ces critères est le sel de ferrate (VI). L'ion du ferrate (VI) a la formule moléculaire FeO_4^{2-} , et c'est un oxydant très fort. Sous conditions acides, le potentiel redox de l'ion du Ferrate (VI) est supérieur à celui de l'ozone et c'est le plus fort de tous les oxydants/désinfectants utilisés dans le traitement des eaux et des eaux usées. Durant le processus d'oxydation/désinfection l'ion ferrate (VI) va être réduit en ion de Fe(III) ou hydroxyde ferrique, ce qui génère un coagulant en une seule dose et unité [1].

- **Synthèse organique**

Les espèces de fer possédant une haute valence ont été utilisées dans de nombreuses réactions chimiques, biologiques et environnementales. Le rôle des espèces de fer possédant une haute valence dans l'oxydation de molécules organiques a été étudié en mélangeant des complexes de fer avec le H_2O_2 . L'étude de ces complexes peut améliorer notre compréhension du rôle de ces espèces de fer à haute valence dans la chimie des enzymes.

Dans la dernière décennie un intérêt pour les ferrates (Ferrate (VI), FeO_4^{2-}) dans les solutions aqueuses a commencé en raison de leur importance dans les technologies vertes de synthèse organique [6].

- **Les batteries super-iron**

Même si les espèces Fe(VI) sont connues depuis plus d'un siècle, leur chimie reste relativement inexplorée. Une batterie super-iron a été introduite en se basant sur le stockage élevé intrinsèque aux cathodes Fe(VI) et les formes aqueuses et non-aqueuses des cathodes Fe(VI). Des cathodes de stockage électrochimiques basées sur les sels de Fe(VI), ont utilisées la méthode humide pour synthétiser le ferrate de potassium, baryum, strontium, ou lithium, K_2FeO_4 , $BaFeO_4$, $SrFeO_4$, $LiFeO_4$.

Des méthodologies de synthèse électrochimique directe de sels de Fe (VI) solide ont été introduites [7].

Le tableau 1.2 regroupe quelques applications citées dans quelques publications.

Tableau 1.2 : Les domaines d'utilisation du ferrate et l'article détaillant l'utilisation avec l'année de publication

Domaines d'utilisation	Utilisation	Articles	Année
Traitement des eaux	Purification des eaux	Synthèse d'un sulfato-ferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux [8]	1994
	Traitement des eaux usées	Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment [9]	2001
	Traitement des eaux de surface et des eaux usées	Comparative Performance of	2004

		Potassium Ferrate in Wastewater and Water Treatment [1]	
	Dégradation des surfactants cationiques	Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant [10]	2005
	Traitement des déchets industriels contenant du cyanide	Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides : A green treatment [11]	2009
	Traitement des eaux usées	Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical [4]	2011
	Agents de guerre chimique	Treatment of chemical warfare agents by zero- valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite [12]	2011
	Traitement des eaux potables	Valorisation de la pyrite en vue de la synthèse de ferrate de potassium et de	2014

		sulfate ferrique appliqués dans le traitement des eaux potables [13]	
	Coagulation en prétraitement d'une ultrafiltration des eaux potables	Evaluation of ferrate as a coagulant aid/oxidant pretreatment for mitigating submerged ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment [14]	2016
Synthèse organique	Oxydant	Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and Mechanism [6]	2012
	Oxydant	Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination [15]	2015
	Oxydant	Mitigation and degradation of natural organic	2015

		matters (NOMs) during ferrate(VI) application for drinking water treatment [16]	
Batteries « super-iron »		Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds [7]	2002
		Synthesis and analysis of Ag ₂ FeO ₄ Fe(VI) ferrate super-iron cathodes [17]	2005

1.3 Méthodes de synthèse

En 1897, Moiser a été le premier à écrire une revue détaillée sur les ferrates décrivant trois méthodes de préparation :

a) Méthode sèche (thermique)

Cette méthode consiste à chauffer à très haute température (à partir de 500°C) des minéraux contenant du fer et des oxydants sous conditions fortement alcalines. Le problème de cette méthode est qu'elle implique une détonation et de hautes températures qui sont considérées dangereuses et difficiles à mettre en place [1], et afin d'obtenir un bon rendement et un produit pur elle demande des procédés et des réactifs additionnels ce qui la rend très coûteuse [18].

b) Méthode humide (chimique)

Cette méthode consiste à oxyder une solution basique de sel ferrique avec l'hypochlorite ou l'hypobromite [1]. Cette procédure donne 10 à 15% de rendement avec plusieurs étapes de séparation et de recristallisation et comme pour la méthode sèche, elle

demande des procédés et des réactifs additionnels afin d'obtenir un bon rendement et un produit pur, ce qui la rend aussi très coûteuse[18].

c) Méthode électrochimique (cellule électrolytique)

Cette méthode consiste à oxyder une anode en fer dans une solution fortement alcaline ou en utilisant une anode inerte dans une solution de ferrate[5]. Cette méthode est simple, respectueuse de l'environnement et donne un produit pur.

Le schéma ci-dessous représente le dispositif utilisé dans cette méthode de synthèse.

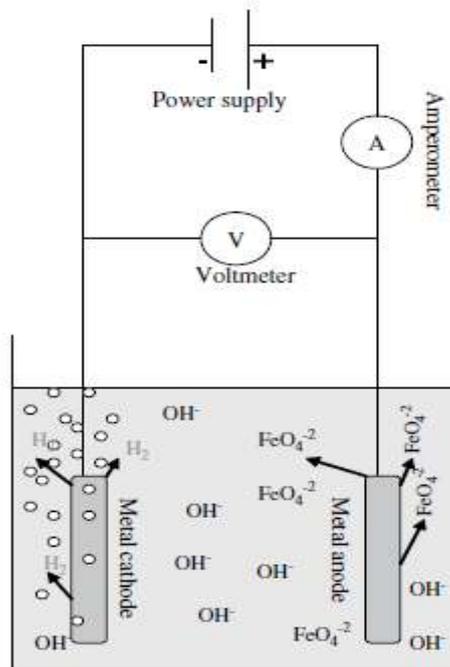
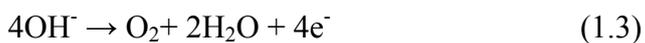


Figure 1.3 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates

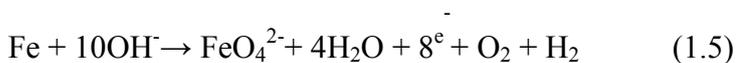
Réactions à l'anode:



Réaction à la cathode:



Réaction totale:

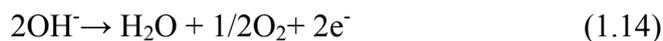
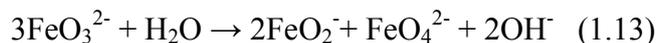
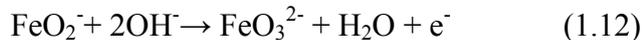
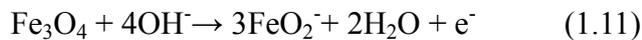
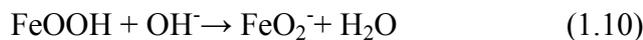
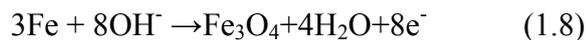
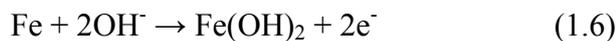


1.4. Mécanismes de génération électrochimique des ferrates

Récemment les chercheurs qui étudient la production du ferrate par méthode électrochimique tentent d'arriver à une meilleure compréhension des mécanismes de réaction d'électrode.

Barisci et al ont rapporté que la formation électrochimique de ferrate se fait en trois étapes :

1. La formation d'espèces intermédiaires
2. La formation du ferrate et la passivation de l'électrode
3. La formation d'une couche de passivation qui empêche la poursuite de la génération du ferrate.



La dissolution active du fer, et la restructuration de la couche en surface ont lieu selon les équations 1.6-1.9. La dissolution des oxydes solides et des hydroxydes formés sur la surface de l'anode par interaction avec les ions hydroxyle qui se décomposent de la surface du fer et permettent la dissolution en continu de l'anode selon les équations 1.10-1.11. Une passivation qui suit un dégagement intense d'oxygène qui gêne la transpassivation et par conséquent la formation du ferrate selon les équations 1.12-1.14[5].

1.5 Paramètres de synthèse

- **Densité de courant**

Ce paramètre est lié au potentiel d'électrode appliquée et donc aux réactions qui auront lieu à la surface de l'électrode. Un potentiel élevé implique la diminution du taux de

ferrate (VI) formé à cause de la désactivation accélérée de la surface de l'anode. La formation de ferrate est limitée par la vitesse de formation des produits intermédiaires qui peuvent gêner le processus de formation du ferrate. Donc pour un ensemble de conditions (matériaux d'électrode, électrolyte, température) il existe une densité de courant optimale. Alsheyab, Jiang et Pick ont obtenu le meilleur rendement faradique et la consommation électrique la plus faible pour une densité égale à 16A/m^2 [19].

- **Concentration d'électrolyte**

Ce paramètre affecte le dépôt sur l'anode. Les chercheurs ont trouvé qu'en utilisant une solution plus concentrée en OH^- , la désintégration du dépôt sur la surface de l'anode, et la stabilité du ferrate (VI) augmentent. Le premier travail dans ce domaine a été entrepris par Haber et Pick. Ils ont montré que le rendement faradique augmente en augmentant la concentration du NaOH dans la région limitée entre 14.5 et 18.5M. Les meilleurs résultats ont été enregistrés à une concentration de 14M de NaOH [5].

- **Temps d'électrolyse**

L'efficacité du processus de formation du ferrate est aussi affectée par le temps d'électrolyse. Puisque le ferrate (VI) est instable en milieu aqueux, l'augmentation du temps d'électrolyse va diminuer le taux de ferrate (VI) à cause de la décomposition. L'électrode est aussi désactivée durant l'électrolyse, à cause du dépôt sur la surface de l'anode. Ceci représente un problème pour la production industrielle parce qu'une réaction en continue a beaucoup plus d'avantages économiques. Finalement la réaction électrochimique demande un certain temps après application du courant avant le début de formation du ferrate (VI), ce qui indique qu'il y a un temps optimal. Macova, Bouzek, Hives, Sharma, Terryn, et Baum ont obtenu un rendement de 72% pour 30 minutes de synthèse [5].

- **Composition de matériel d'anode**

L'importance de la composition du matériel de l'anode a été découverte très tôt dans les recherches sur les ferrates. Le pourcentage de carbone a reçu le plus d'intention parce que c'est un composé qu'on retrouve souvent dans les matériaux en fer. Il y'a un commun accord entre les chercheurs que la présence de carbone dans le matériel d'anode influence positivement la synthèse. Macova, Bouzek, Hives, Sharma, Terryn, et Baum ont

trouvé que la fonte blanche (3.17% de carbone) donne un rendement faradique largement supérieur à celui du fer pur [5].

- **Température**

C'est un paramètre dont l'effet sur la synthèse a été observé dans les premiers essais. Il y a deux principaux impacts de l'augmentation de la température sur la synthèse des ferrates (VI). Le premier impact est la favorisation de la de-passivation sur la surface de l'électrode. Le second impact est une augmentation de la décomposition cinétique. Seulement récemment, une manière pour minimiser cet effet a été déterminée en utilisant une concentration minimum possible selon l'électrolyte utilisé[5]. El Maghraoui, Zerouale et Ijjaali ont obtenu un rendement faradique de 75% pour une température de 60°C[20]. Dans le tableau 1.3 on a cité quelques travaux sur la synthèse par voie électrochimique des ferrates.

Tableau 1.3 : Les articles ayant fait varier les paramètres et la valeur optimum trouvée

Article	Année	Cellule	Paramètre	Variation	Optimum
Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions [19]	2010	Cellule à un compartiment	Densité de courant	18-180 A/m ²	36 A/m ²
			Concentration d'électrolyte [NaOH]	10-20 M	16 M
			Pourcentage de carbone dans l'acier	0.1-0.12 %	0.11 %
On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater	2008	Cellule à un compartiment	Composition du matériau de l'anode	Fer pure Acier Fonte	Fonte (3.16% de carbone)
			L'électrolyte	LiOH NaOH KOH	NaOH

treatment – A review [18]					
Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) [5]	2008	Cellule à un compartiment	Composition du matériau de l'anode	Fer blanc Fer pure Acier riche en silicone	Fer blanc
			Densité de courant	0-40 mA/cm ²	9 mA/cm ²
			Temps d'électrolyse	0-400 min	70 min
			Concentration d'électrolyte [NaOH]	10-20 mol/dm ³	14 mol/dm ³
K ₂ FeO ₄ Electrochemically stable synthesis process [20]	2015	Cellule à deux compartiments	Densité de courant	0.6-1.5 A/dm ²	1.3 A/dm ²
			Temps d'électrolyse	40-72 min	60 min
			Température	48-64 °C	60 C

1.6 Méthodes de caractérisation

- **Analyse FTIR**

L'ion ferrate FeO₄²⁻ possède une structure tétraédrique, l'atome de fer se trouvant au centre. Par spectrographie d'absorption infrarouge, les molécules tétraédriques possèdent quatre modes de vibration représentés ci-dessous (figure 1.4) [21,22]:

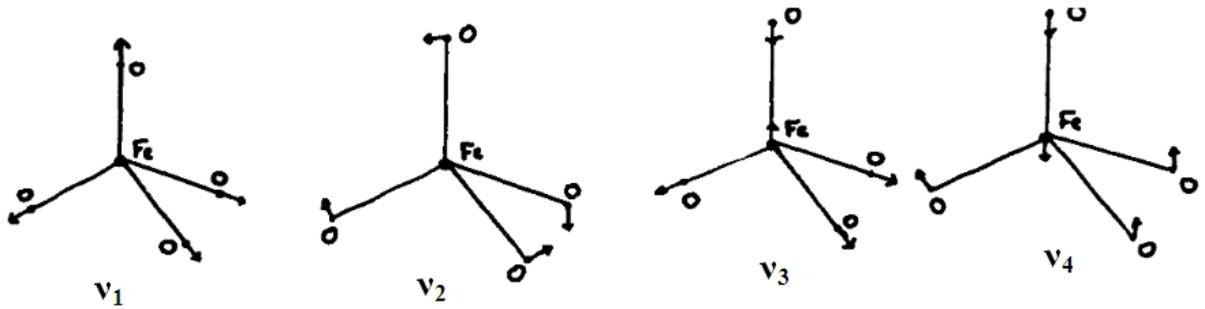


Figure 1.4 :Modes de vibrations de la molécule de ferrate.

- **Spectre d'absorption dans le visible :**

Le ferrate (VI) tétraédrique FeO_4^{2-} , à un pic d'absorption entre 505 et 510 nm. Ce spectre permet de différencier le ferrate (VI) d'autres formes dissoutes du fer. Cela rend le spectre d'absorption un outil approprié pour l'identification des ferrates, lorsque les échantillons se dissolvent[23].

- **Titrage (chromite)**

Ce titrage nous permet de déterminer la quantité de fer existant dans une solution ionique de Fe (VI), ou ce dernier est dissous dans une solution en tant que FeO_4^{2-} , afin d'oxyder le Cr (III) en chromate Cr (VI) :



Le chromate produit est titré avec une solution de sel de Mohr, en utilisant une solution de sulfate de diphénylamine de sodium comme indicateur coloré, le protocole expérimental est détaillé dans [24].

1.7 Types de séparations

Dans le but d'augmenter la concentration du ferrate et le rendement faradique, d'abaisser la consommation électrique, et d'essayer de palier aux problèmes fréquemment rencontrer (dépôt sur l'anode, instabilité du ferrate, solubilité du ferrate), plusieurs chercheurs ont utilisé la cellule à deux compartiments. Il existe trois types de séparations de cellule :

- **Séparation par membrane échangeuse de cations**

C'est une membrane qui empêche le contact entre les solutions des deux compartiments et permet le transfert des cations du compartiment cathodique vers le compartiment anodique, et empêche le passage des ions qui peuvent affecter notre réaction[24-27].

- **Le pont salin**

Pas de contact entre les solutions des deux compartiments, avec le transfert d'électricité à travers le pont salin[20].

- **Séparation par verre fritté**

Nous n'avons pas de contact entre les solutions des deux compartiments, mais le verre fritté assure le passage d'électricité ce qui permet la réalisation de la synthèse[2].

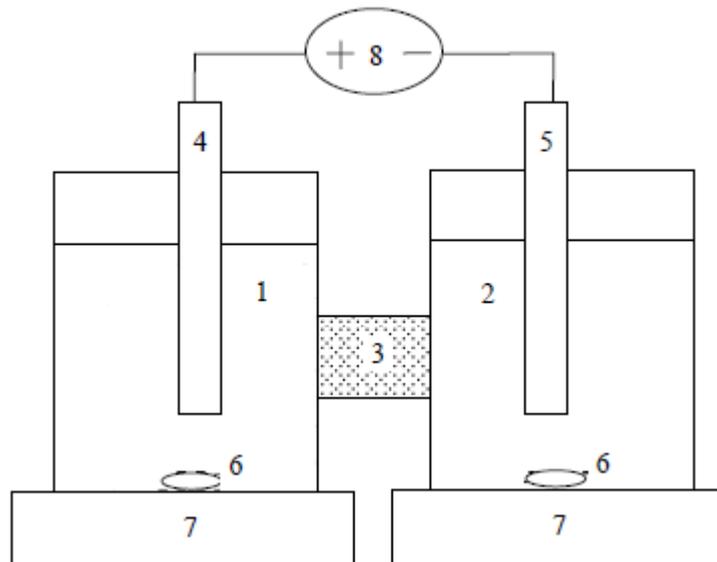


Figure 1.5 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates dans une cellule à deux compartiments avec séparation par verre fritté.

1. Compartiment anodique ; 2. Compartiment cathodique ; 3. Verre fritté ; 4. Plaque en fer ; 5. Plaque en platine ; 6. Barreau d'agitation ; 7. Agitateur magnétique ; 8 ; Générateur d'électricité

Le ferrate étant un oxydant fort, nous avons choisi de l'utiliser dans l'oxydation organique du glycérol

1.8 Le glycérol

Le glycérol est un composé organique naturel, c'est un produit non toxique, non dangereux, non volatil, biodégradable et recyclable, il est produit industriellement à partir des huiles végétales lors de la formation d'acides gras, de savon ou de biogazole. La figure 1.6 montre les différentes sources de récupération du glycérol.

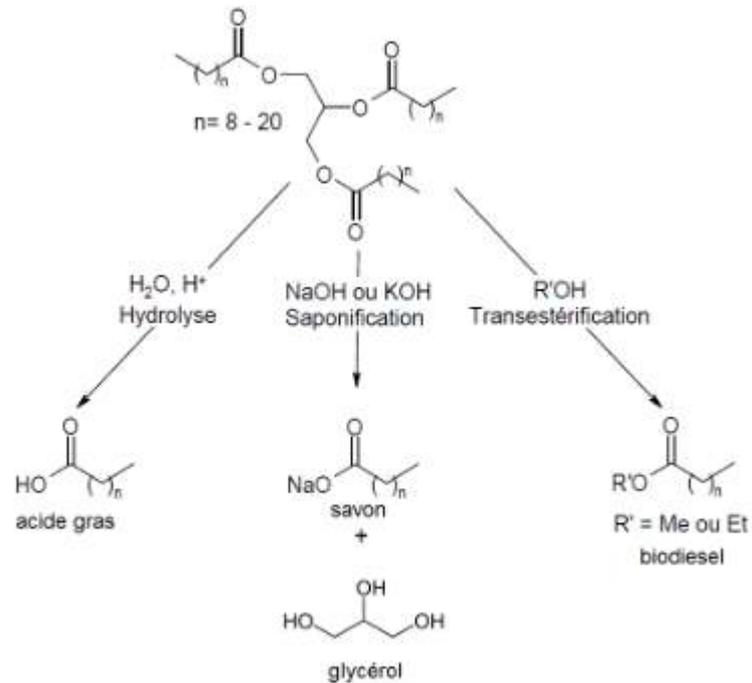


Figure 1.6 : Production industrielle conduisant au glycérol comme sous-produit

1.9 Oxydation du glycérol

Le glycérol possède une grande réactivité chimique grâce à ses trois groupements hydroxyles, chacun des atomes de carbone portant une fonction alcool peut subir des réactions d'oxydation. Il existe deux voies principales de réaction comme il est montré dans la figure 1.7, la première consiste en l'oxydation d'un atome de carbone portant un groupement « alcool primaire » (voie de gauche), alors que la seconde consiste en l'oxydation du carbone portant un groupement « alcool secondaire » (voie de droite).

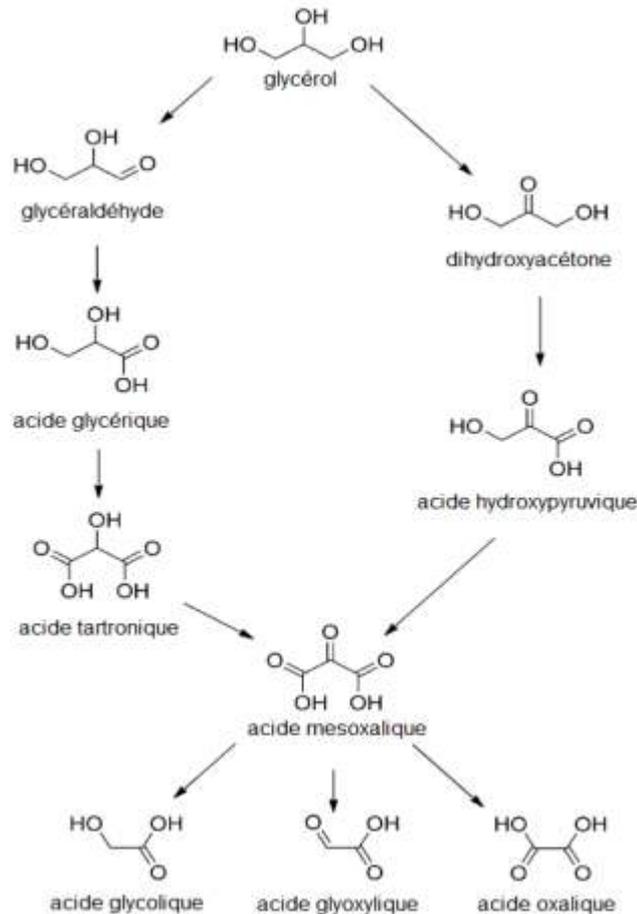


Figure 1.7 : Produits principaux de l'oxydation du glycérol

En pratique, toutes les espèces oxygénées obtenues par oxydation du glycérol sont commercialement utilisables (les monoglycerides, les polyglycerols, et les esters de polyglycerols ; utilisés comme émulsifiants dans l'industrie agroalimentaire mais aussi comme tensioactifs non ioniques en cosmétique) aussi (le carbonate de glycérol utilisé comme intermédiaire dans la formation de solvants verts) et (le propane-1,3-diol, le glyceraldehyde, l'acide glycerique, l'acroleine, et les aminoacides utilisés comme surfactants cationiques). Les produits obtenus à partir du glycérol peuvent aussi avoir des prix très élevés (glyceraldehyde 86.5€/g, acide glycerique 82.5 €/g et hydroxypyruvate 152€/g) surtout par rapport à son coût (0.32€/g) (Prix 2014)[3].

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODE

Ce chapitre décrit le montage utilisé pour la synthèse des ferrates, ainsi que les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation de ferrate (VI) de la solution alcaline (hydroxyde de sodium) et l'application de produit préparé dans l'oxydation avec le glycérol.

2.1 Appareillage et protocole de l'électro-synthèse des ferrates (VI)

Le montage expérimental utilisé pour la production électrochimique des ferrates est montré dans la figure 2.1, il se compose d'un générateur de courant, d'une cellule électrolytique à deux compartiments avec séparation par verre frité, de plaques métalliques (anode en acier et cathode en platine), d'un voltmètre, d'un ampèremètre, et de deux plaques (agitation et chauffage).

La synthèse électrochimique a été réalisée dans une cellule électrolytique en verre pyrex séparée au milieu par du verre frité, les deux plaques métalliques sont placées en parallèle à une distance déterminée l'une de l'autre, la synthèse se fait sous agitation modérée avec un générateur de courant et un ampèremètre pour contrôler l'intensité et un voltmètre pour suivre la tension.



Figure 2.1 : Montage expérimentale utilisé pour la synthèse électrochimique des ferrates.

1-Compartment anodique/ 2-compartment cathodique/ 3-verre fritté/ 4-anode en acier/ 5-cathode en platine/ 6- plaques d'agitation/ 7-generateur de courant/ 8-voltmetre/ 9-ampermetre.

2.2 Matériaux étudiés

La cathode impliquée dans notre expérience est une cathode en platine d'une surface de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. L'anode principalement utilisée dans l'expérience est une anode en acier de 0.12% en carbone, dont la composition chimique et massique est détaillée dans le tableau 2.1.

Pour étudier l'effet de la nature de l'anode sur la synthèse électrochimique des ferrates, quatre substrats métalliques ont été examinés. Ces derniers diffèrent par leur pourcentage en carbone : acier (0.12% et 0,087% C), deux fontes (blanche et grise).

Tableau 2.1 :Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier

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

2.3 Préparation de la surface

Avant chaque essai la plaque va être polie avec du papier abrasif de granulométrie de 280mesh, puis lavée avec de l'eau distillée.

2.4 Concentrations utilisées

La solution électrolytique employée dans notre projet est préparé à partir de NaOH à différentes concentrations (12M, 14M, 16M).

2.5 Paramètres électrochimiques à déterminer

Le rendement en courant ($R_f(\%)$) et l'énergie consommée (W) sont deux paramètres importants à prendre en considération dans la production du ferrate par méthode électrochimique.

Le premier paramètre est calculé par la formule suivante :

$$R_f(\%) = \frac{\text{Ferrate}_e}{\text{Ferrate}_t} \times 100$$

Ferrate $_e$: masse expérimentale de ferrate

Ferrate $_t$: masse théorique de ferrate calculée par loi de Faraday

$$\text{Ferrate}_t = \frac{MIt}{nF}$$

I : Intensité de courant (A), t : Temps d'électrolyse (s), M : Masse moléculaire du ferrate (g/mol), F : Constante de Faraday (96500C.mol⁻¹) et n représente le nombre d'électrons impliqué dans la réaction.

Le second paramètre est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$w = \frac{VIt}{m}$$

Avec:

W: énergie consommé en kWh/kg, V: Tension aux bornes, I: Intensité de courant (A), t: Temps d'électrolyse (h), m: masse du ferrate produite en kg.

2.6 Dosage des ferrates

Pour doser les ferrates on fait intervenir les méthodes suivantes: Dosage ampérométrique, potentiométrique, spectroscopique, volumétrique, ce dernier a été employé dans notre étude, son principe est basé sur l'oxydation d'une solution ferreuse en excès par un échantillon de ferrate, l'excès de Fe^{2+} est dosé par une solution de bichromate de potassium, le protocole est détaillé dans le travail suivant [24].

2.7 Analyse des ferrates par spectre d'absorption dans le visible

Les bandes d'absorption des ferrates synthétisés ont été déterminées en faisant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle du visible [400-600 nm] à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

2.8 Analyse des ferrates par spectre d'absorption IR

Le spectre infrarouge des ferrates synthétisés ont été enregistrés en mode transmittance dans le domaine $300-400\text{ cm}^{-1}$. Les analyses ont été faites dans un spectrophotomètre IR Bruckertensor (II).

2.9 Application des ferrates obtenus dans l'oxydation du glycérol

Nous avons préparé neuf tubes à essai, dans chaque tube, on a introduit 3 mL du glycérol. Dans les trois premiers tubes à essai, on a ajouté 1mL du ferrate à différentes concentrations (0,94, 0.87 et 0.84mmol/l) à pH=4. Dans la deuxième et la troisième série de trois tubes à essai de chacune, on a ajouté au glycérol le même volume des mêmes concentrations en ferrate mais une fois dans le milieu trop basique et une autre fois dans le milieu neutre.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse des ferrates produits par spectroscopie :

a) Spectroscopie UV-Visible

En raison de leur couleur violet les ferrates peuvent être détectés dans le domaine du visible (proche de l'infrarouge) entre 500 et 800nm. Labande d'absorption maximale de notre produit a été détecté à 502 nm selon la figure 3.1.

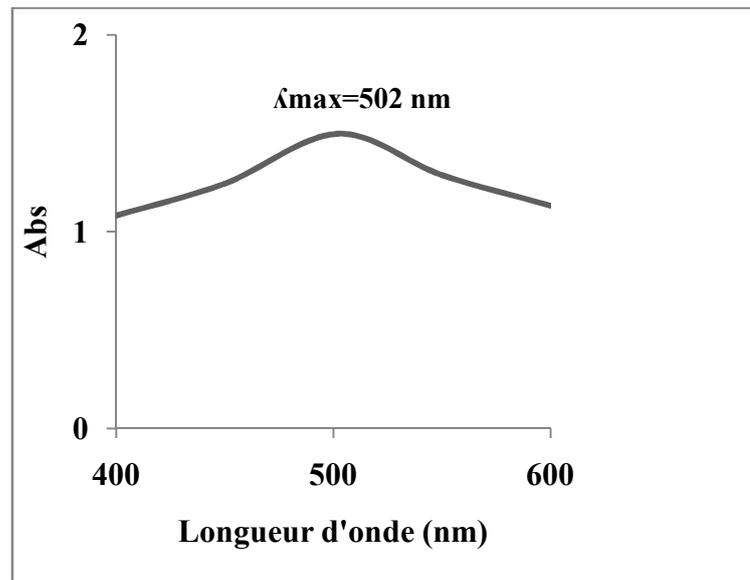


Figure 3.1 : Spectre visible du ferrate de sodium.

b) Spectroscopie IR

L'analyse de la figure 3.2 montre l'apparition d'une bande d'absorption vers 300cm^{-1} qui est attribuée à la déformation ν_3 du tétraèdre FeO_4^{2-} dans les ferrates de sodium [22].

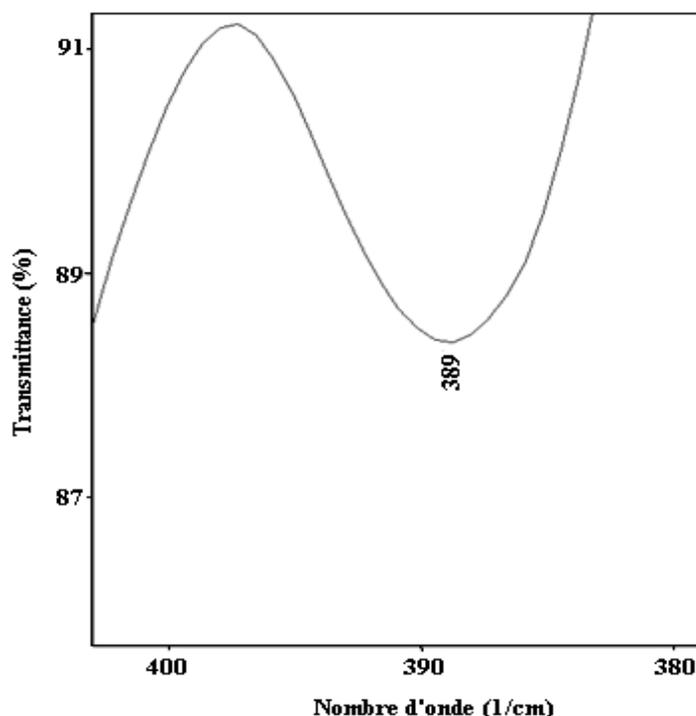


Figure 3.2 : Spectre IR du ferrate obtenu à base de sodium.

3.2 Optimisation des différents paramètres de synthèse

a) **Effet de la densité de courant et de la concentration d'électrolyte sur la synthèse des ferrates**

Les conditions optimales sont sélectionnées de telle façon que la concentration générée et le rendement en courant soient élevés et l'énergie consommée soit faible. Sur la base de cette sélection, on choisit nos concentrations et densités de courants optimaux en trouvant un compromis entre ces trois paramètres.

L'évolution de la concentration en ferrate produite, le rendement en courant ainsi que l'énergie consommée au cours d'une heure d'électrolyse, avec une anode en acier ordinaire (0.12%C) à 25°C en fonction de la densité de courant à différentes concentrations en NaOH sont illustrées sur les figures 3.3-3.5. La lecture de la figure 3.3 montre une augmentation de la concentration des ferrates synthétisés 12 à 14M puis une diminution de cette dernière de 14 à 16M.

L'augmentation de la concentration du ferrate (VI) générée entre 12 et 14M est expliquée par l'augmentation des ions hydroxydes dans la solution électrolytique, et la diminution entre 14 et 16M est expliquée par une diminution de la conductivité qui annule l'effet des ions OH⁻[2].

L'évolution du rendement en courant augmente avant 18.97mA/cm^2 puis diminue après cette valeur pour toutes les concentrations d'après la figure 3.4.

Une cellule avec une densité de courant élevée peut augmenter le potentiel et accélérer la synthèse des ferrates (VI). Mais une densité de courant trop élevée peut élever la température interne de la cellule et accélérer la cadence de décomposition du ferrate (VI)[2].

Pour la consommation d'énergie, elle augmente avec la densité de courant, ou nous avons enregistré pour toutes les concentrations la consommation la plus basse à $i=15.52\text{mA/cm}^2$ et la plus élevée à $i=22.41\text{mA/cm}^2$ (figure 3.5).

C'est pour ces raisons que la densité $i=18.97\text{mA/cm}^2$ et la concentration en NaOH de 14M ont été choisis.

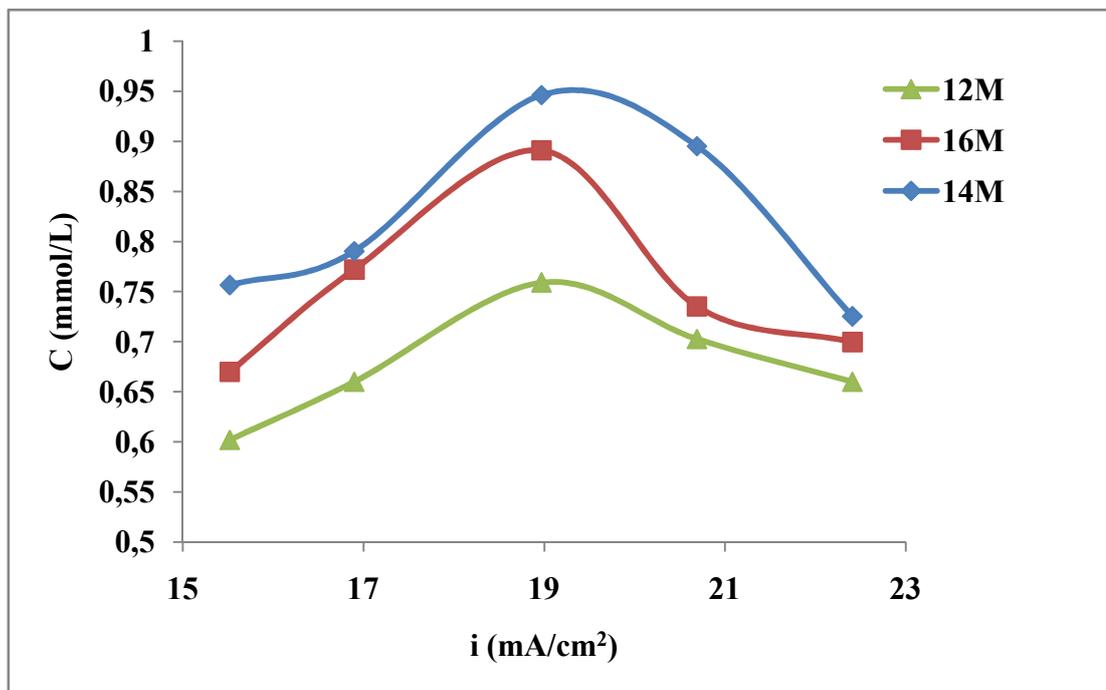


Figure 3.3 : Evolution de la concentration des ferrates (VI) obtenus en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, $t=1\text{h}$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^\circ\text{C}$.

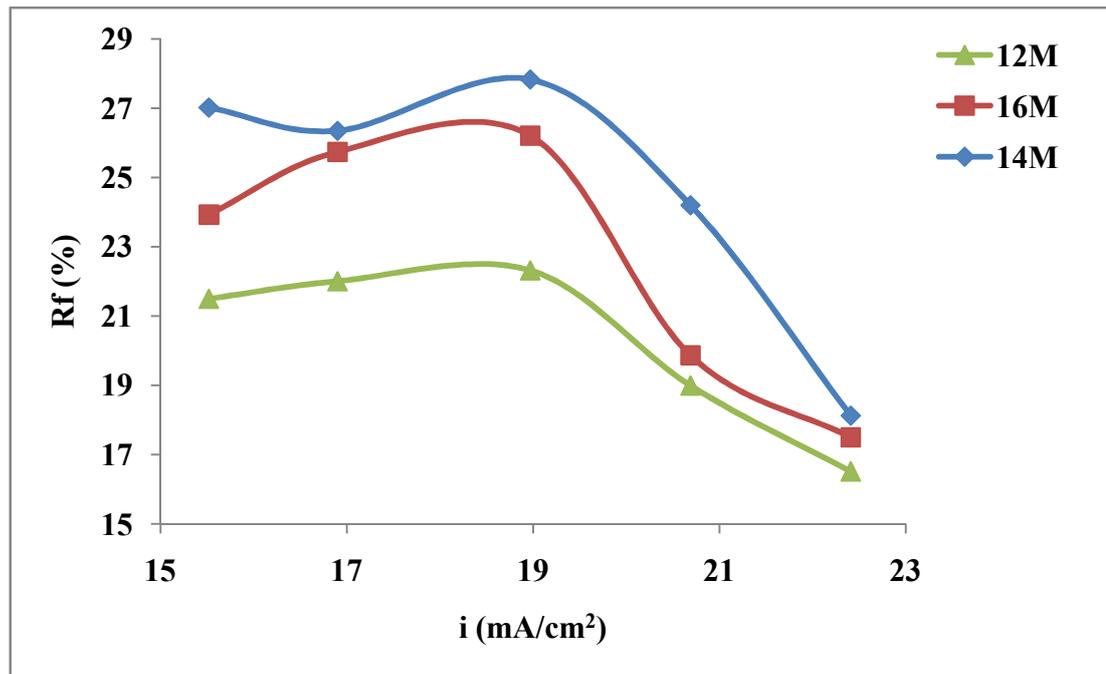


Figure 3.4 : Evolution du rendement en courant en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, $t=1h$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^{\circ}C$.

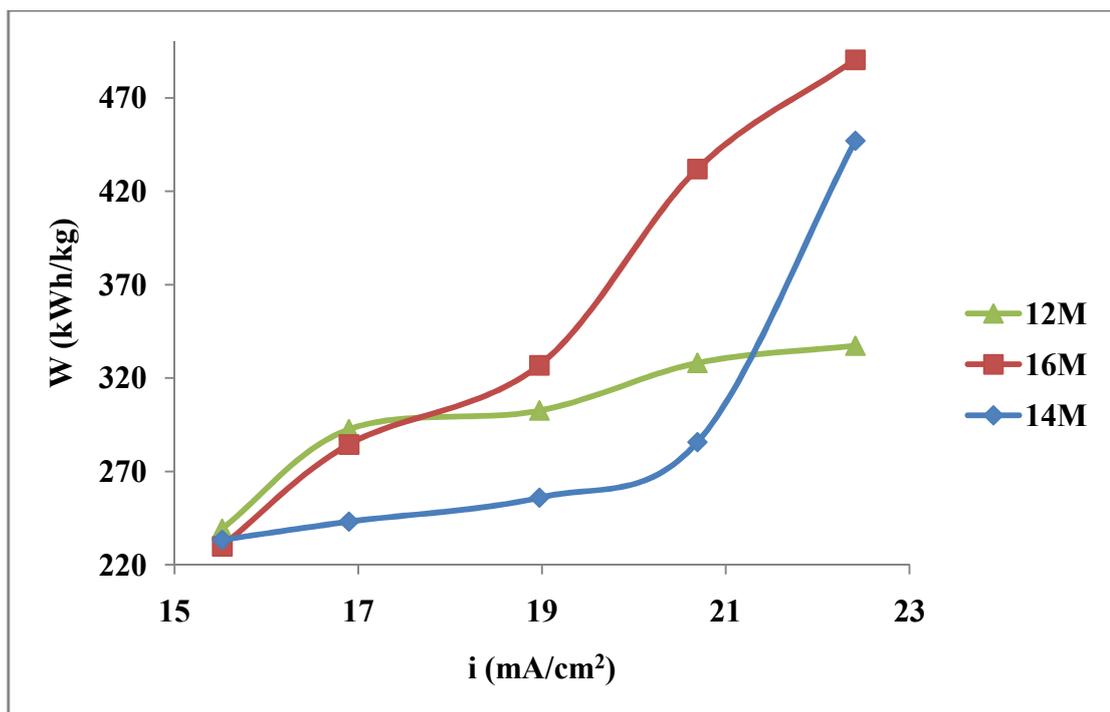


Figure 3.5 : Evolution de la consommation d'énergie en fonction de la densité de courant à différentes concentrations de NaOH, $t=1h$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^{\circ}C$.

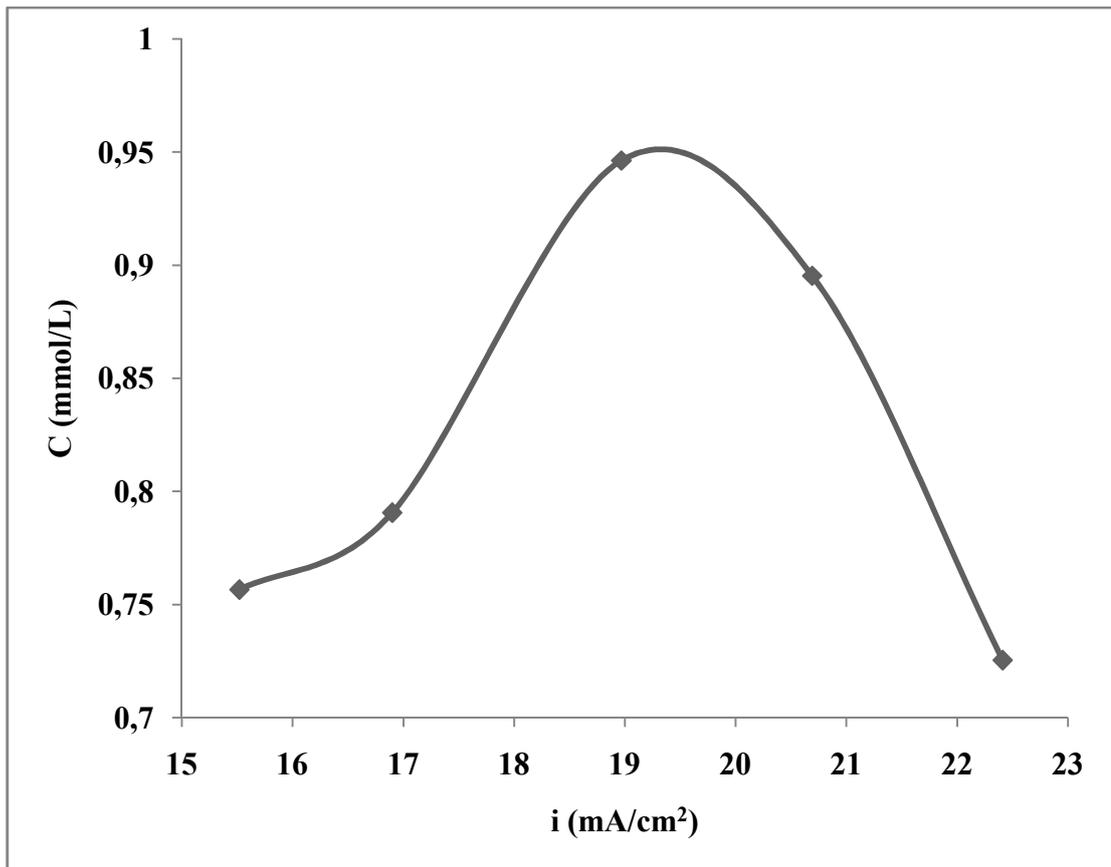


Figure 3.6 : Evolution de la concentration des ferrates (VI) obtenus en fonction de la densité de courant pour la concentration d'électrolyte optimale 14M, $t=1h$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^{\circ}C$.

b) Effet de la durée d'électrolyse sur la synthèse des ferrates

Les figures 3.7-3.9 montrent l'évolution de la concentration en ferrate, rendement en courant et l'énergie en fonction du temps d'électrolyse. L'analyse des courbes montre la diminution du rendement faradique d'une part et l'augmentation de l'énergie consommée d'autre part en fonction du temps, ainsi qu'une augmentation de la concentration avant 60min et une diminution après ce temps-là.

Avant 1h la synthèse est encore en marche et le ferrate est toujours en production, le phénomène qui se produit après 1h est interprété par la passivation de l'anode et l'auto décomposition du ferrate (VI) généré comme expliqué par Alsheyab, Jiang et Stanford[20].

La couche de passivation de l'anode s'épaissit tout le long de l'électrolyse, ce qui va conduire à la désactivation de la surface de l'anode et l'arrêt de production du ferrate (VI) [1].

La formation de l'hydroxyde ferrique au cours de l'électrolyse, catalyse l'auto décomposition du ferrate selon la réaction suivante :



La réaction de dégagement de l'oxygène selon l'équation :



Cette réaction devient dominante ce qui conduit à une augmentation de la consommation électrique, et engendre une diminution du rendement en courant.

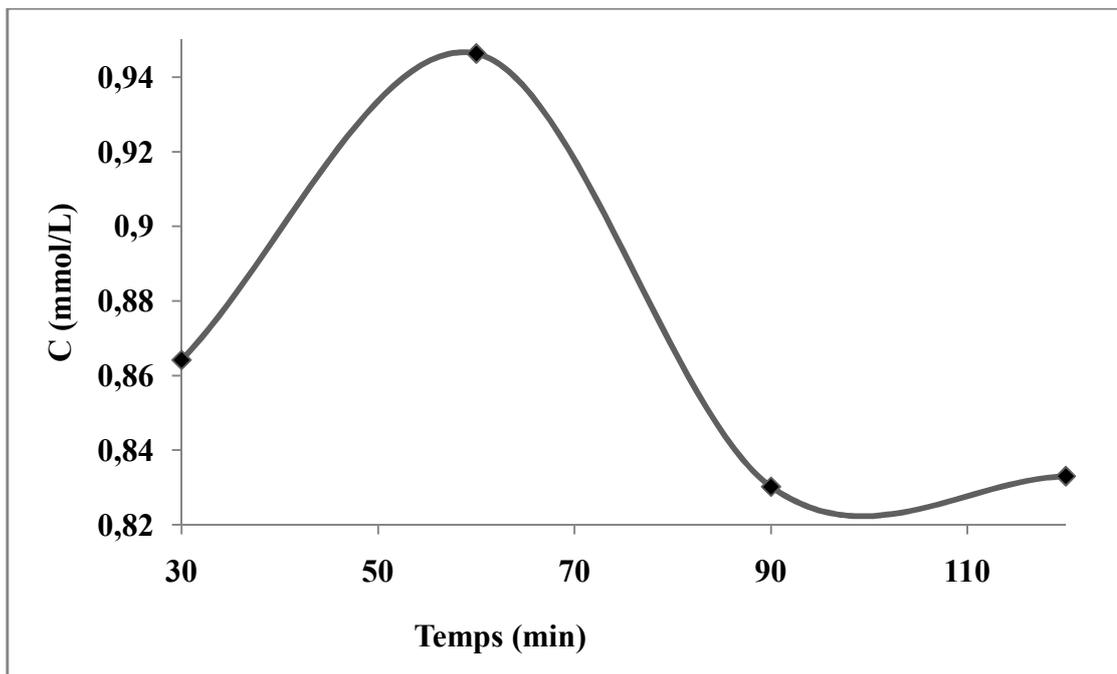


Figure 3.7 : Evolution de la concentration des ferrates synthétisés en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$.

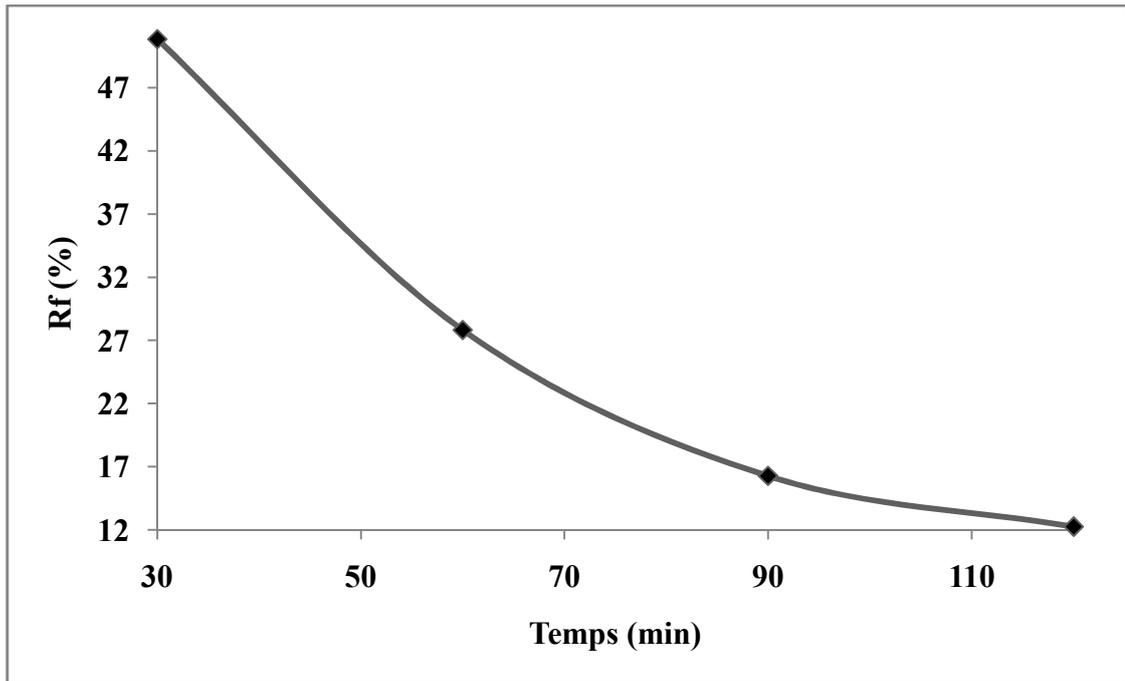


Figure 3.8 : Evolution du rendement faradique en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$.

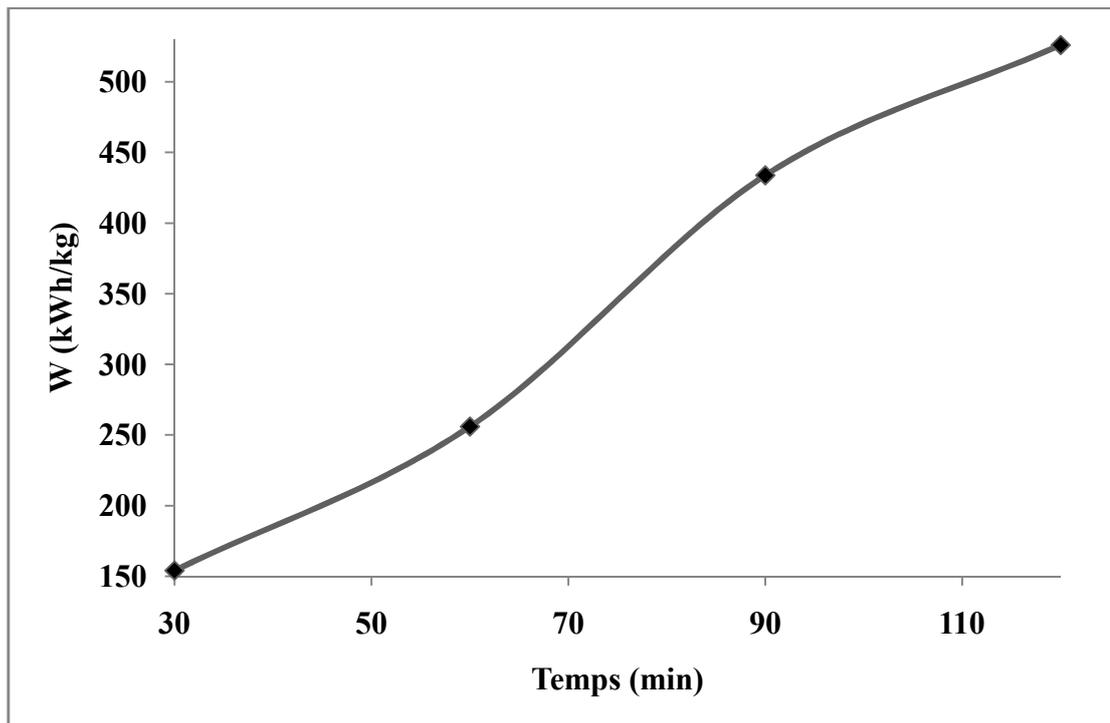


Figure 3.9 : Evolution de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, anode : acier ordinaire (0.12%C) et $T=25^\circ\text{C}$.

c) Effet de la nature de l'anode sur la génération électrochimique des ferrates

Le tableau 3.1 et les figures 3.10-3.12 montrent l'effet du pourcentage de carbone dans l'anode sur la concentration du ferrate (VI) obtenu, le rendement en courant et l'énergie consommée. Le meilleur résultat a été obtenu avec l'acier ordinaire (0.12%C).

La fonte blanche a donné une bonne concentration, mais un rendement en courant trop faible et une consommation d'énergie trop élevée.

L'acier ordinaire (0.087%C), qui contient (99% Fe) a donné les meilleurs résultats en rendement faradique et en consommation électrique, la concentration est faible, et ceci est expliqué par le pourcentage élevé en fer qui cause la passivation de l'anode plus rapidement que d'autres matériaux[2].

La fonte grise ou le carbone est présent sous forme de graphite, donne des résultats non satisfaisants, le graphite catalyse la décomposition du ferrate (VI) en Fe (III) et la réaction de dégagement de l'oxygène est privilégié [5].

Tableau 3.1 : Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différentes anodes, pour $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Substrat métallique	Acier ordinaire	Fonte blanche	Acier ordinaire	Fonte grise
% C	0.12%	3.42%	0.09%	3.47%
C (mmol/L)	0.9463	0.8033	0.7877	0.7763
Rf (%)	27.83	21.71	52.51	48.52
W (kWh/kg)	255.9615	375.1948	77.245	80.2685

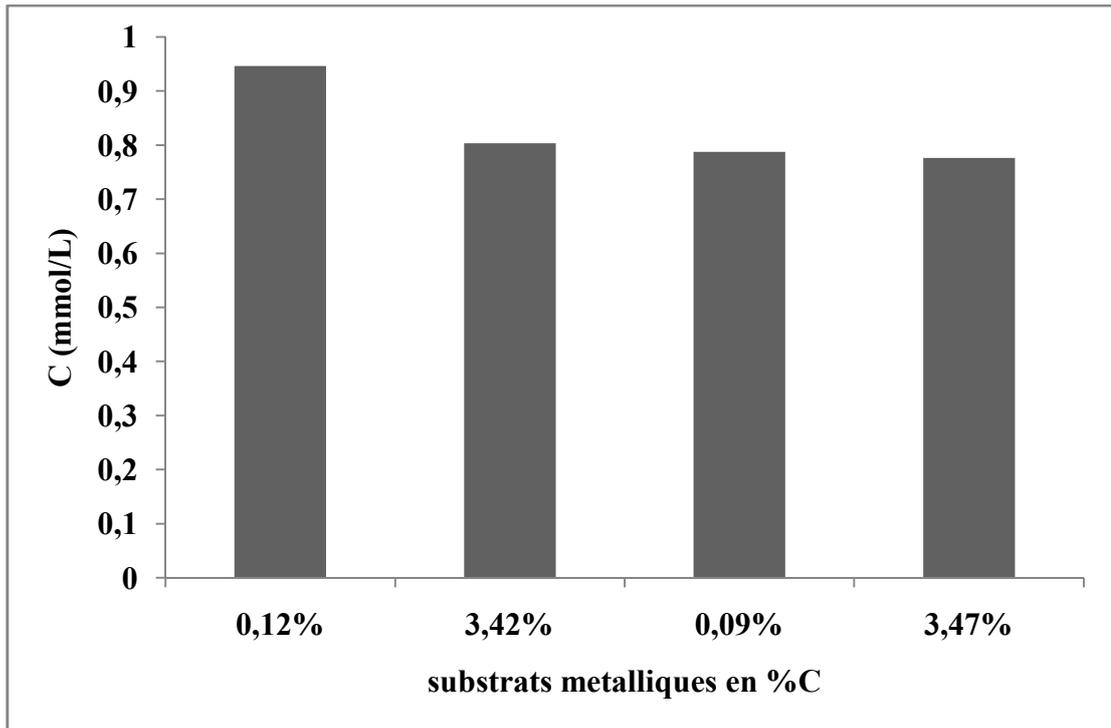


Figure 3.10 : Evolution de la concentration des ferrates synthétisés en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

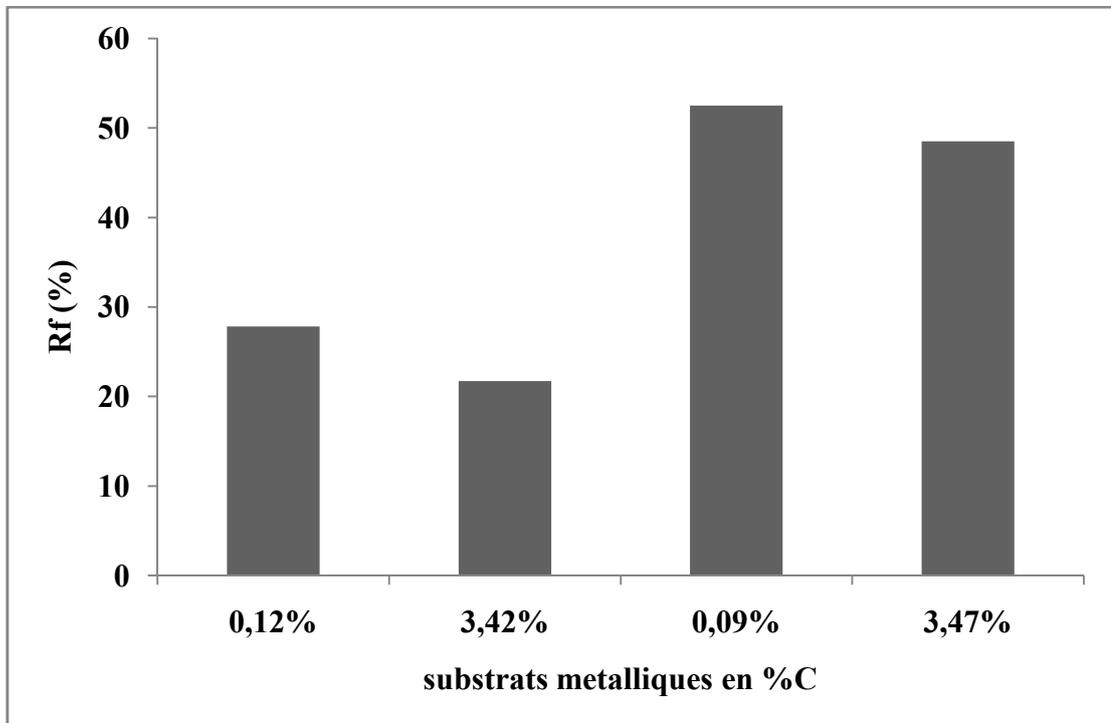


Figure 3.11 : Evolution du rendement faradique en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

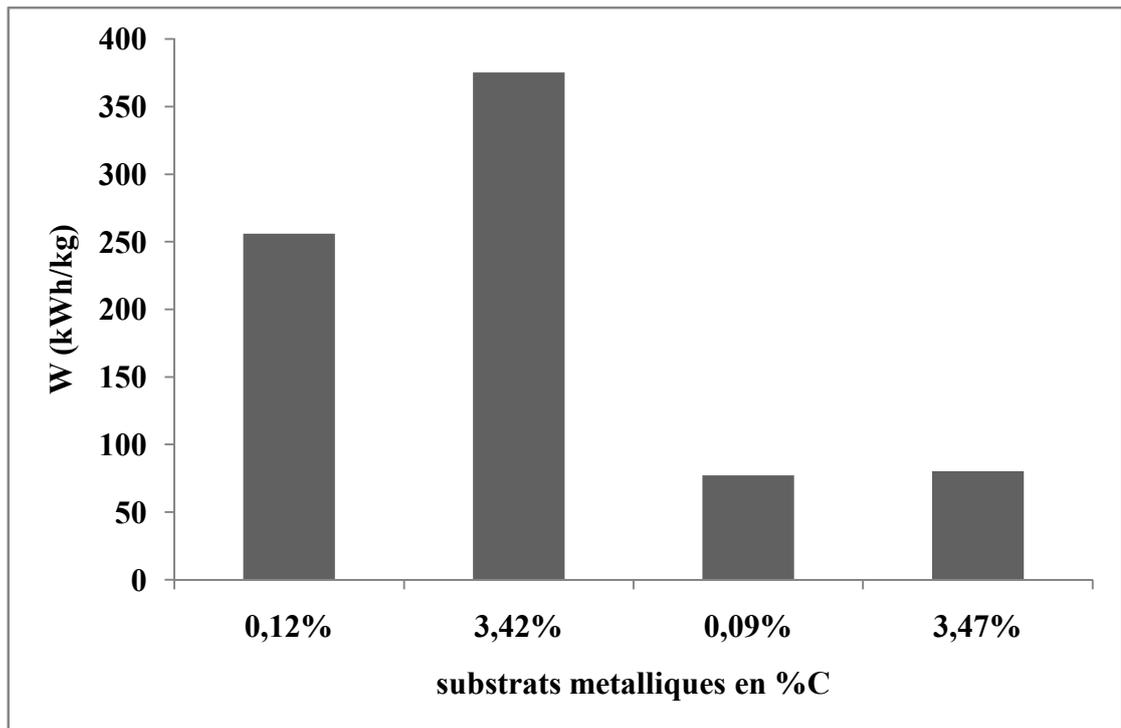


Figure 3.12 : Evolution de l'énergie consommée en fonction du substrat métallique, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$.

d) Effet de la température sur la synthèse des ferrates

Une élévation de la température favorise la de-passivation de l'anode et la décomposition du ferrate (VI) en même temps[5]. L'analyse des figures 3.13-3.15 montre qu'à partir de 25°C la diminution de la concentration en ferrate et le rendement en courant, ainsi que la consommation énergétique. On explique cela par une formation des hydroxydes ferriques (qui catalysent la décomposition du ferrate (VI)) plus importante à haute température, qui conduit à une diminution de la quantité de ferrate (VI) produite. Le meilleur résultat a été obtenu à 25°C avec une concentration de 0.9463mmol/L .

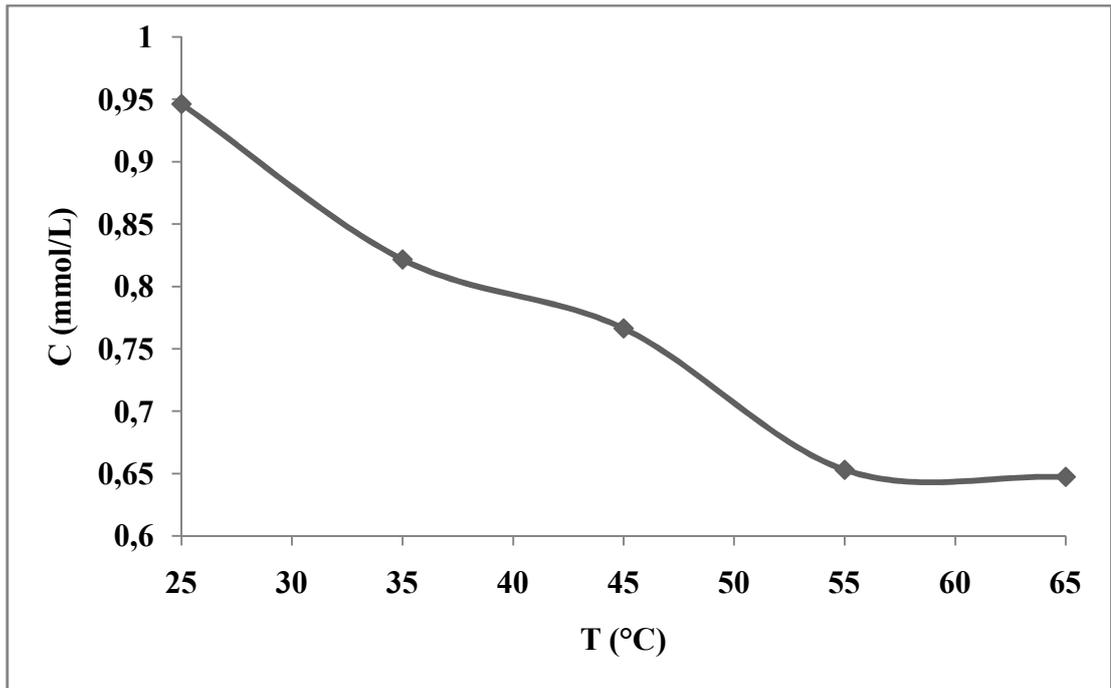


Figure 3.13 : Evolution de la concentration des ferrates en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.

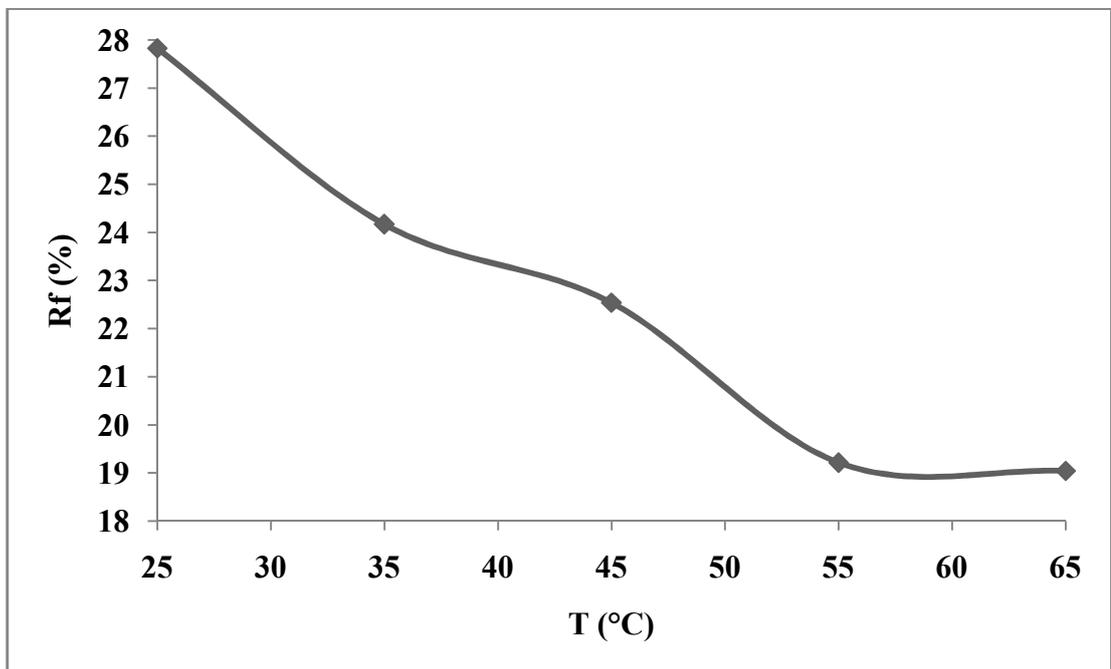


Figure 3.14 : Evolution du rendement faradique en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.

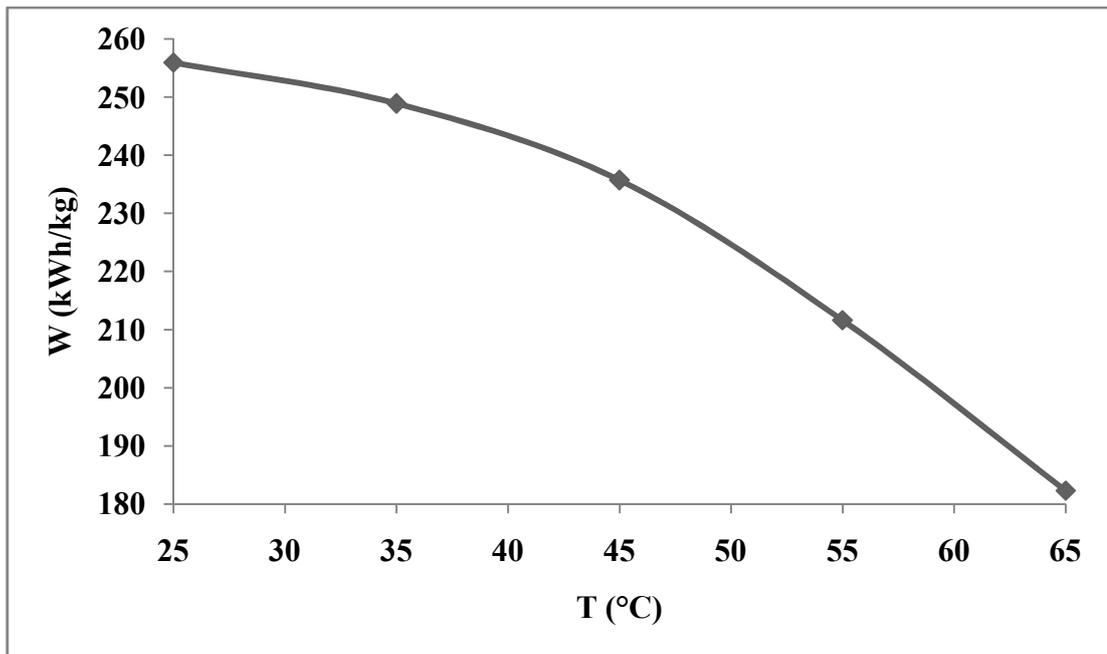


Figure 3.15 : Evolution de l'énergie consommée en fonction de la température, $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$ et anode : acier ordinaire.

e) Effet de la porosité du verre fritté :

Pour toutes nos expériences nous avons utilisés une séparation avec du verre fritté N°4, dans le but de voir l'effet de la porosité du verre fritté, nous avons réalisé deux expériences avec les mêmes conditions opératoires ($i=16.9\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=16\text{M}$, $t=1\text{h}$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^\circ\text{C}$) en changeant notre verre fritté (une avec le N°4 et une autre avec le N°3). Pour le N°4 les résultats ont été comme tel : $C=0.7721\text{mmol/L}$, $R_f=25.74\%$, $W=284\text{kWh/kg}$. Tandis que, pour le N°3 nous avons trouvé : $C=0.7112\text{mmol/L}$, $R_f=23.71\%$, $W=386\text{kWh/kg}$.

Nous remarquons que nous obtenons presque les mêmes résultats de concentration et de rendement en courant, mais une consommation électrique beaucoup plus élevée pour le verre fritté N°3. Porosité verre fritté (N°3=16-40 μm , N°4= 10-16 μm).

On peut conclure que plus la porosité augmente plus la consommation électrique augmente, ceci est peut être due à l'encombrement des ions dans les pores.

3.3 Etude de stabilité des ferrates de sodium synthétisés

L'analyse de la figure 3.16 indique que les ferrates subissent une décomposition dans le temps, et que cette décomposition n'est pas affectée par la concentration initiale du produit.

L'analyse des figures 3.17-3.18 montre que la température de la solution affecte la stabilité des ferrates, plus le milieu est chaud plus notre produit se dégrade.

L'analyse de la figure 3.19 indique que le pH affecte la stabilité du ferrate, plus le milieu est acide moins le produit est stable.

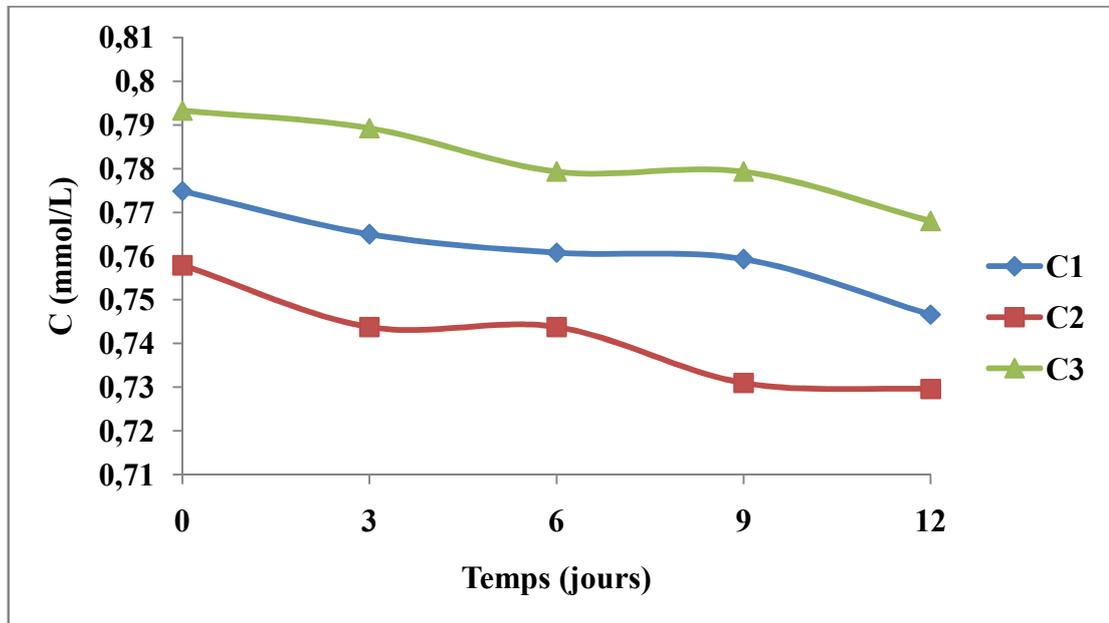


Figure 3.16 : Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes concentrations initiales du notre produit.

$C1_0=0.7749\text{mmol/L}$; $C2_0=0.7579\text{mmol/L}$; $C3_0=0.7933\text{mmol/L}$

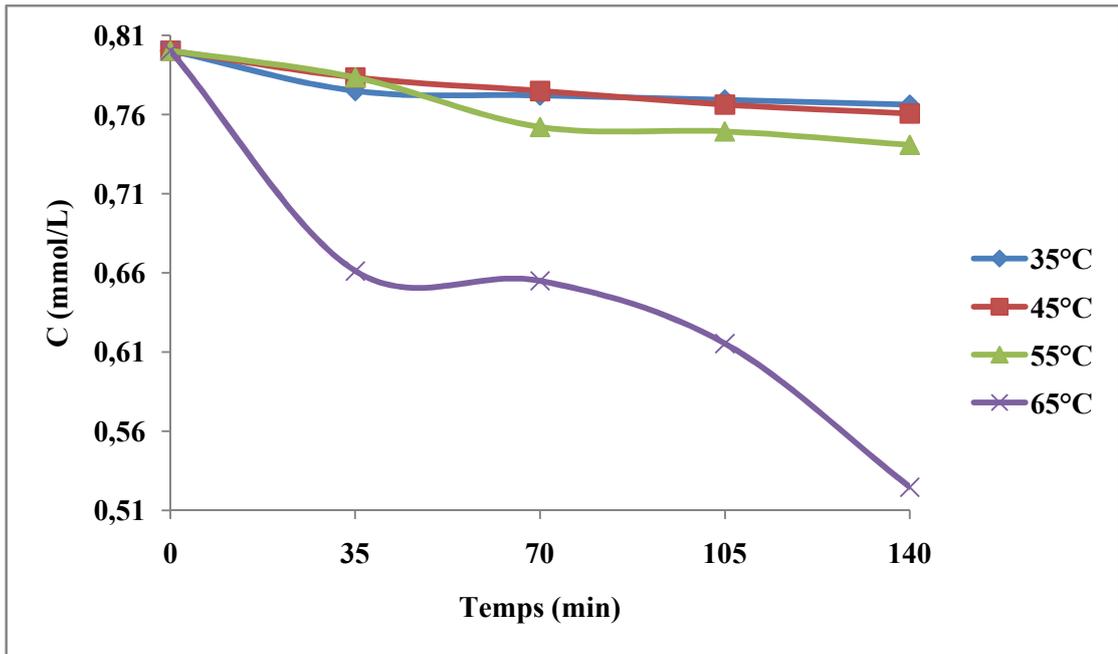


Figure 3.17 : Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes températures.

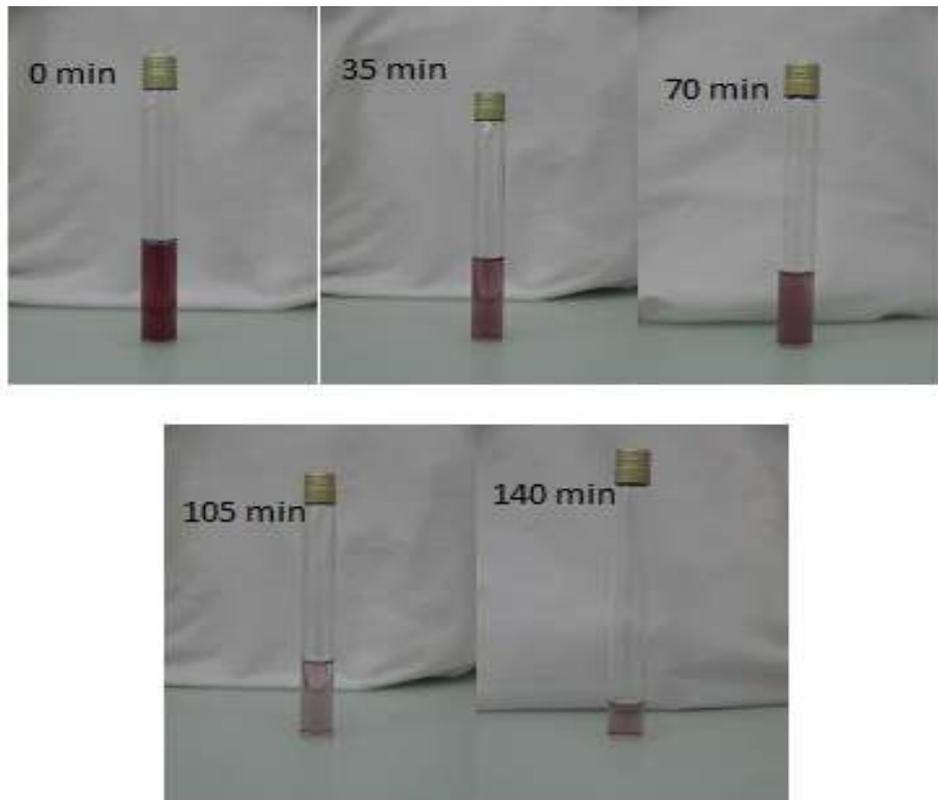


Figure 3.18 : Photos représentant la couleur des ferrates à différents instants (0-35-70-105-140 min) à une température de 65°C.

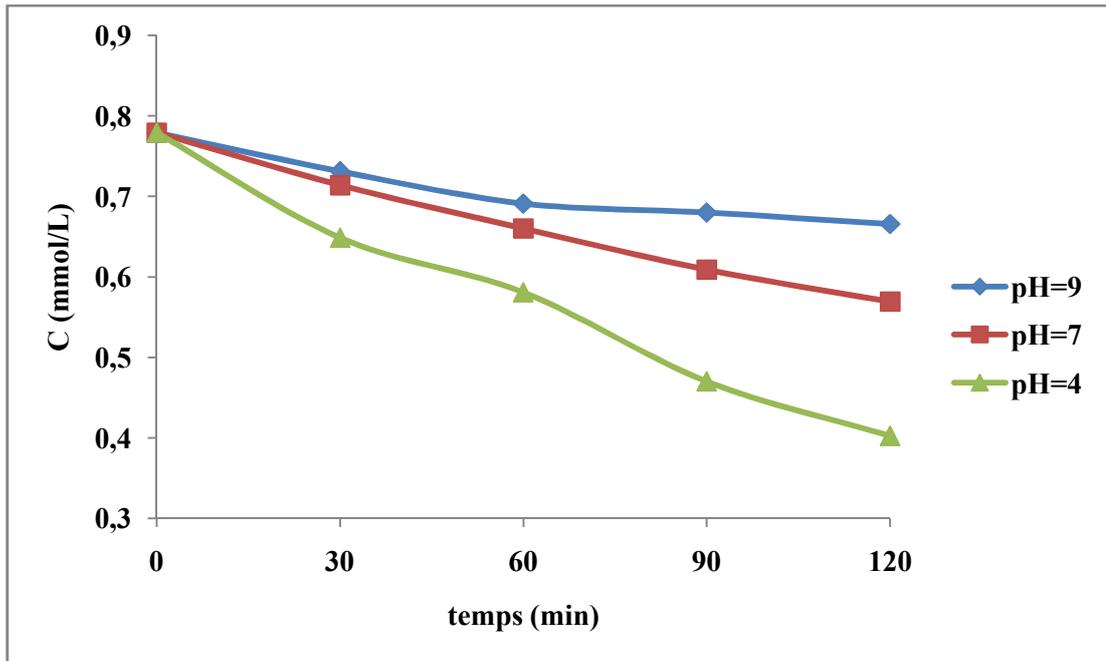


Figure 3.19 : Suivre de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différents pH.

3.4. Oxydation du glycérol par les ferrates synthétisés

Sur la figure 3.20, le spectre IR du glycérol est représenté. Nous pouvons clairement observer les vibrations des groupements hydroxyles à 3282 cm^{-1} ainsi que ceux de la vibration C-OH à 1030 cm^{-1} caractéristiques du glycérol.

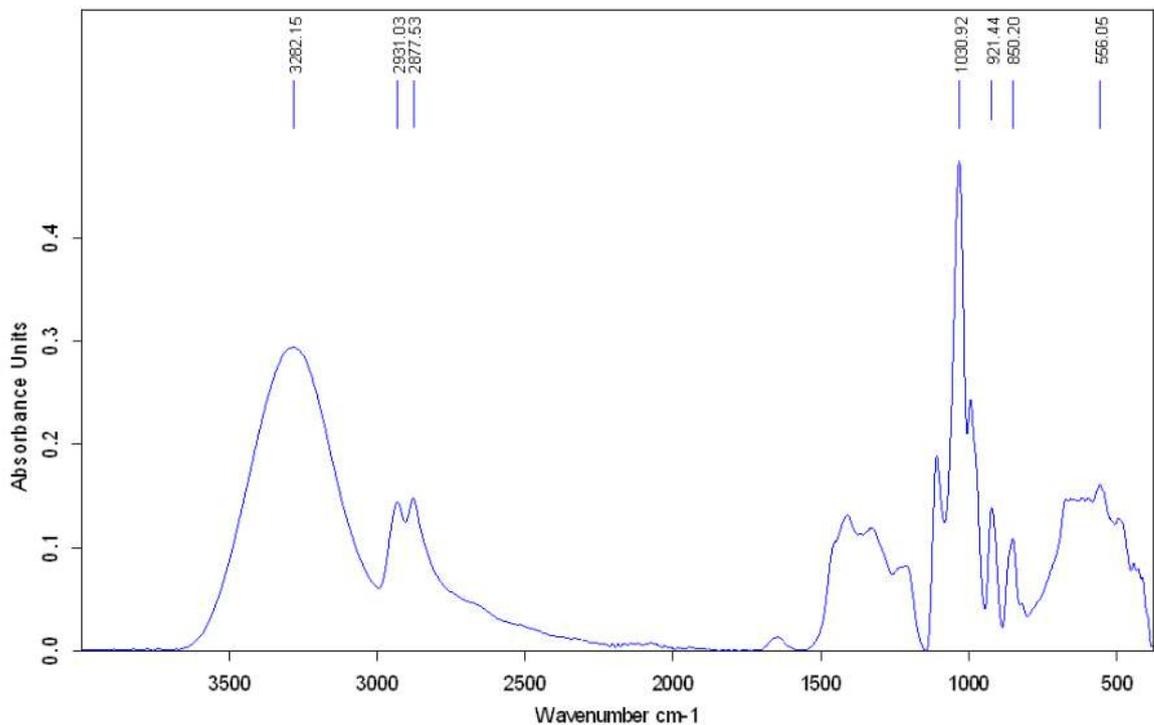
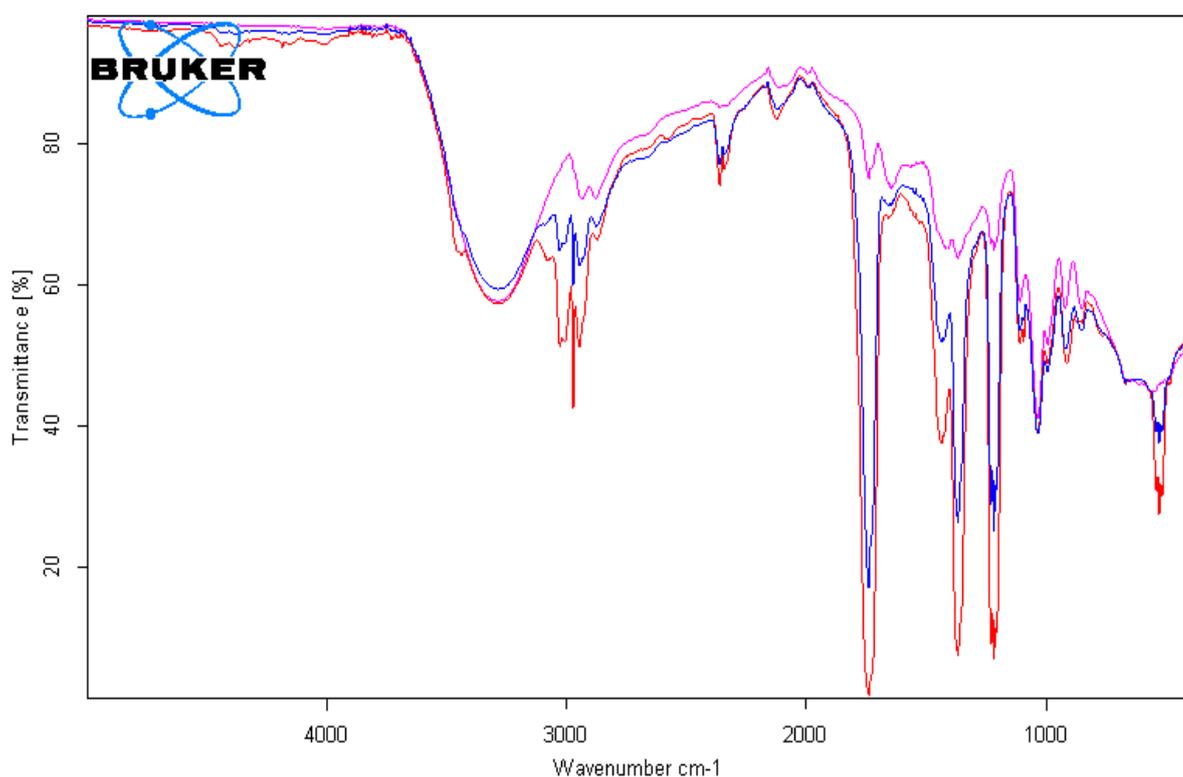


Figure 3.20 : Spectre IR du glycérol.

Les figures 3.21-3.23 montrent les spectres IR du glycérol en présence de différentes concentrations en ferrate de sodium obtenu par l'électro-synthèse, dans les milieux acide, basique et neutre respectivement.

L'analyse et la comparaison entre les spectres IR du glycérol seul et du glycérol en présence des ferrates à des concentrations diverses dans les trois milieux, révèle l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption au voisinage de 1720 cm^{-1} , identifiant le groupement ester, ce qui traduit l'oxydation du glycérol en aldéhyde. Par ailleurs, on peut remarquer que la présence du ferrate en faible concentration ($0,84\text{ mmol/L}$) en milieu basique et acide ne favorise pas la production de l'aldéhyde. En fait, le spectre démonstratif illustré sur la figure 3.24 montre les différentes bandes d'absorption de produit récupéré après la synthèse, ce spectre ressemble aux spectres IR des autres produits synthétisés, mais leur traitement n'était pas possible à cause de l'expiration de la licence de logiciel OPUS.



C:\Users\user\Documents\Lettreuch\Hamitouché\A84.0	A84	Instrument type and / or accessory	22/06/2017
C:\Users\user\Documents\Lettreuch\Hamitouché\A89.0	A89	Instrument type and / or accessory	22/06/2017
C:\Users\user\Documents\Lettreuch\Hamitouché\A94.0	A94	Instrument type and / or accessory	22/06/2017

Figure 3.21 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu acide.

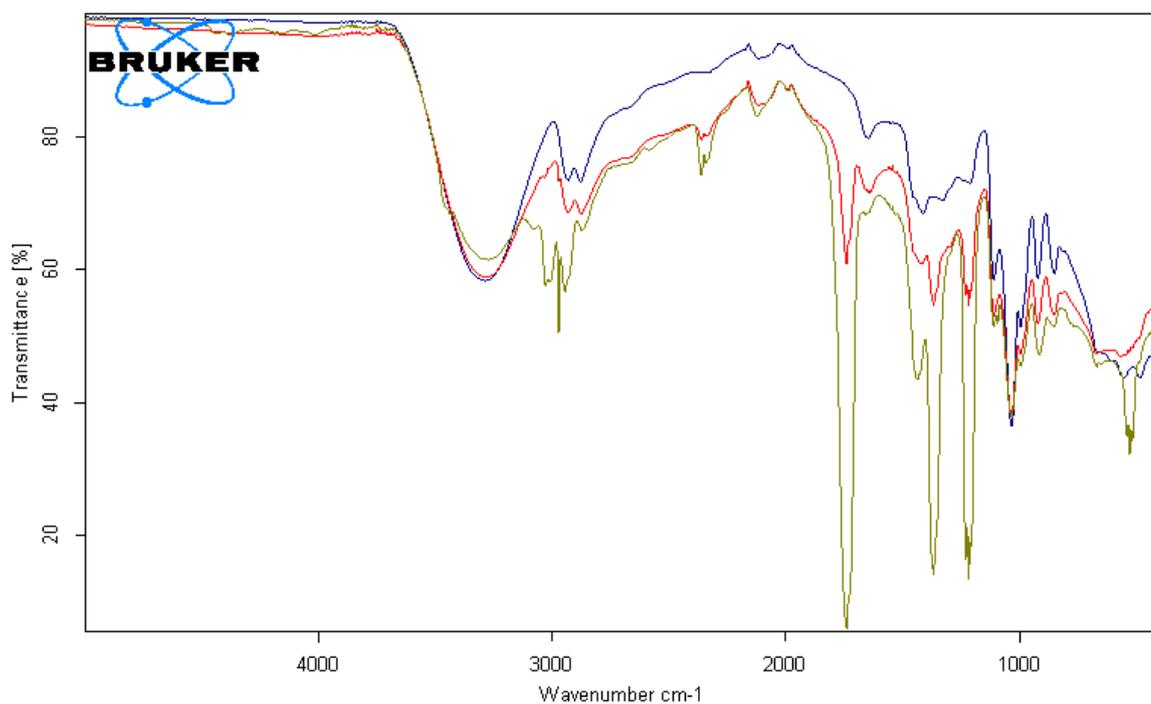


Figure 3.22 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu basique.

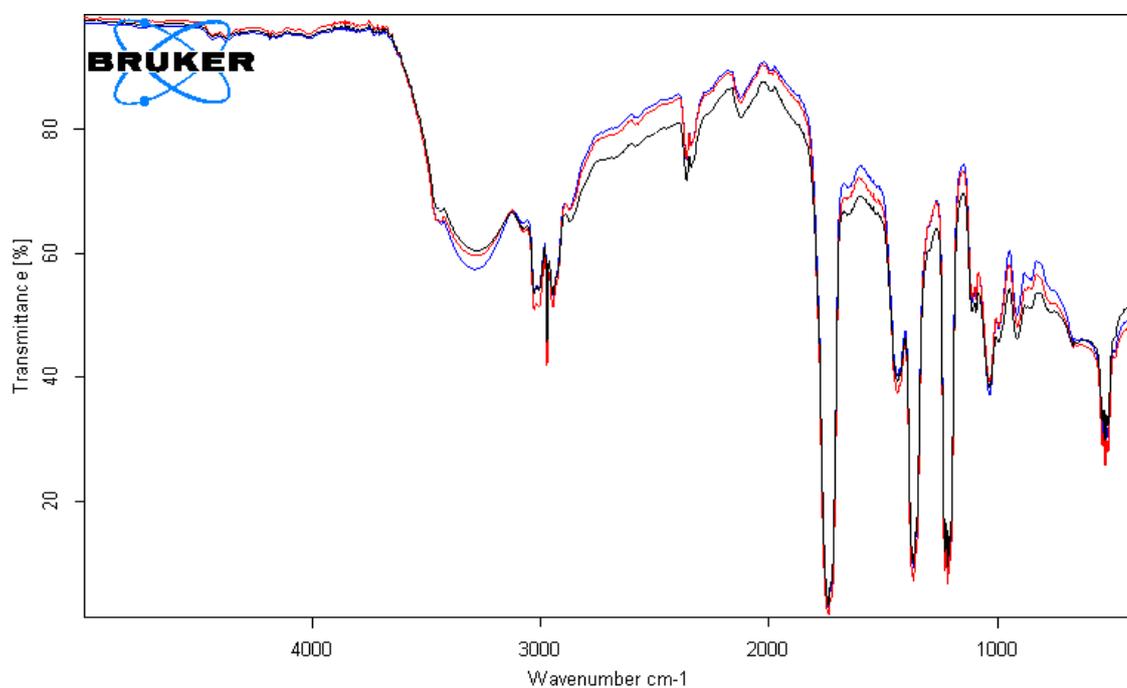


Figure 3.23 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés à différentes concentrations en milieu neutre.

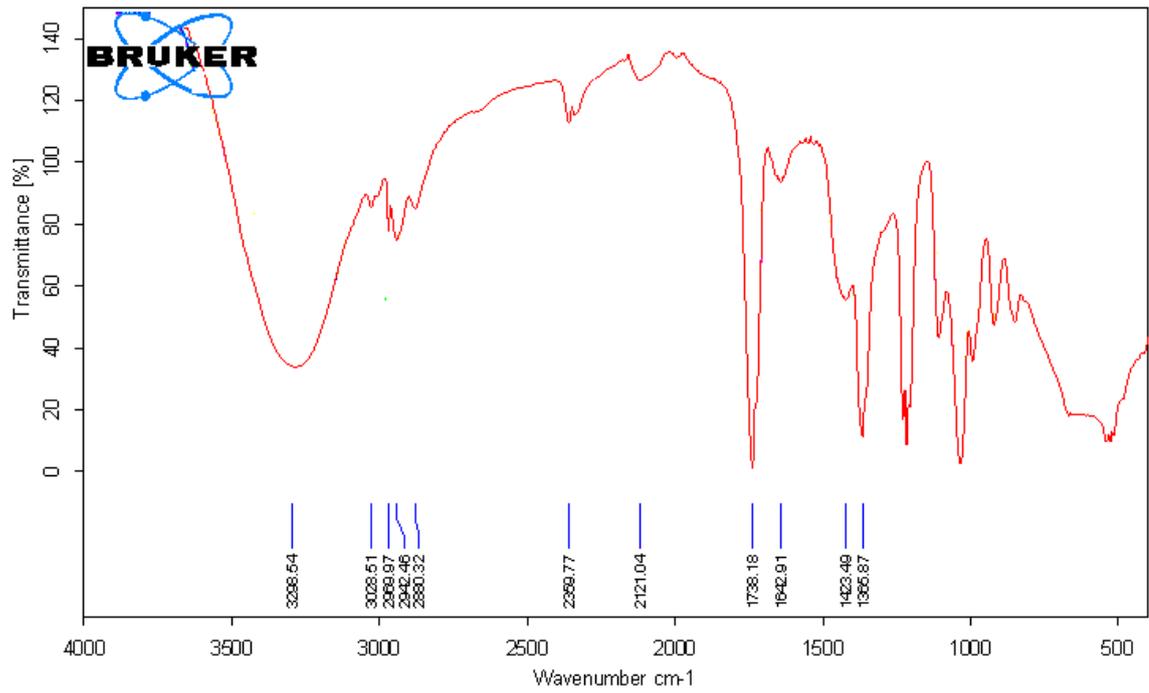


Figure 3.24 : Spectre IR du glycérol en présence des ferrates synthétisés.

CONCLUSION

Le but de ce travail est d'abord de faire une étude paramétrique de l'électro-synthèse des ferrates dans la cellule à deux compartiments afin d'optimiser les conditions opératoires en se basant sur les paramètres à savoir : la concentration des ferrates produites, le rendement en courant et l'énergie consommée. Les conditions étudiées sont : la densité du courant, la concentration d'électrolyte, le temps d'électrolyse, la nature de l'anode et la température.

Les ferrates trouvés ont été analysés par les techniques spectroscopiques (UV-Visible et FTIR). La stabilité des ferrates a été suivie par la détermination de la concentration des ferrates en fonction du temps de la température et du pH.

L'analyse des résultats trouvés, nous a permis de tirer les informations suivantes : on a pu synthétiser les ferrates de sodium par voie électrochimique dans une cellule à deux compartiments séparés par le verre fritté. Les conditions optimales de la synthèse sont : $i=18.97\text{mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}]=14\text{M}$, $t=1\text{h}$, anode : acier ordinaire (0.12%C), $T=25^\circ\text{C}$.

La stabilité des ferrates de sodium a été influencée par la température et le pH.

Le ferrate à des concentrations diverses a oxydé le glycérol en aldéhyde dans les milieux (basique, neutre et acide). Les aldéhydes peuvent être utilisés dans la fabrication des parfums, des solvants, des colorants, moyen de désinfection et pour les préparations organiques.

Pour la suite de cette étude on voudrait améliorer notre synthèse en utilisant un volume plus faible d'électrolyte, en utilisant d'autres types de séparations (membrane échangeuse de cations ; pont salin), ou en utilisant la méthode du remplacement d'anode.

REFERENCES

- [1] PanagouloupoulosAlexios, Comparative PerformanceofPotassium FerrateinWastewaterand Water Treatment, Civil Engineering, School of Engineering Center for EnvironmentalHealth Engineering Guildford, GU2 7XH, April 2004, 151pages.
- [2] LingDing , Removal of methyl mercaptan fromfoulgas by in-situ production of Ferrate (VI) for odour control, The hongkongpolytechnicuniversity, Department of civil and enviromental engineering, 2013,175 pages
- [3] ZalineevaAnna, Influence d'une modification par des éléments du groupe pde catalyseurs de palladium nanostructurés sur l'oxydationélectrocatalytique du glycérol, Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay LussacSecteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique, 28 Aout 2014, 160 pages
- [4] TiwariDiwakar, LeeSeung-Mok, Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters:A New Generation Green Chemical, Waste Water - Treatment and ReutilizationEdited by Prof. Fernando SebastiãjnGarcãaEinschlag, 01 April 2014, 276 pages
- [5] MácováZuzana, Bouzek Karel, HívesJán, Sharma Virender K,Terryn Raymond J, BaumJ. Clayton, « Researchprogress in the electrochemicalsynthesis of ferrate(VI) », *Electrochimica Acta*, 54, (2009), 2673-2683
- [6] SharmaVirender K, « Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics andmechanism », *Coordination ChemistryReviews*, 257, (2013), 495–510
- [7] LichtStuart, Tel-VeredRan, HalperinLeonid, « Direct electrochemicalpreparation of solid Fe(VI) ferrate, andsuper-ironbattery compounds », *Electrochemistry Communications*, 4, (2002), 933–937
- [8] AUBERTIN N, NEVEUX N, GERARDIN R, EVRARD O, « Synthèse d'un sulfatoferrate de potassiumet son efficacité dans le traitement des eaux », *REVUE DES SCIENCES DE L'EAU*, 1, (1996), 17-30

- [9] Jiang Jia-Qian, Lloyd Barry, « Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment », *Water Research*, 36 (2002), 1397–1408
- [10] Eng Yong Yong, Sharma Virender K, Ray Ajay K, « Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant », *Chemosphere*, 63, (2006), 1785–1790
- [11] SEUNG-MOK Lee, DIWAKARTiwari, « Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides : A green treatment », *Journal of Environmental Sciences*, 21, (2009), 1347–1352
- [12] Zboril Radek, Andrej Marek, Oplustil Frantisek, Machala Libor, Tucek Jiri, Filip Jan, Marusak Zdenek, Sharma Virender K, « Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite », *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, (2012), 126–130
- [13] Ramarison Jean de Dieu, Andrianaivoravelona Jacconnet Oliva, Ralinirina Holisoa Rantsaniaina, Rakotosaona Rijalalaina, Andriary Phillipe, Randrianarivelo Frédéric et Rajarison Harinaivo, « Valorisation de la pyrite en vue de la synthèse de ferrate de potassium et de sulfate ferrique appliqués dans le traitement des eaux potables », Centre National de Recherches Industrielle et Technologique, Département Matériaux et Génie Civil, BP6294 Antananarivo 101, Email : ddramaro@yahoo.fr;
- [14] Yu Wenzheng, Yang Yunjia, Graham Nigel, « Evaluation of ferrate as a coagulant aid/oxidant pretreatment for mitigating submerged ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment », *Chemical Engineering Journal*, 298, (2016), 234–242
- [15] Gan Wenhui, Sharma Virender K, Zhang Xing, Yang La, Yang Xin, « Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination », *Journal of Hazardous Materials*, 292, (2015), 197–204
- [16] Song Yali, Deng Yang, Jung Chanil, « Mitigation and degradation of natural organic matters (NOMs) during ferrate(VI) application for drinking water treatment », *Chemosphere*, 146, (2016), 145–153

- [17] LichtStuart, Yang Lan, WangBaohui, « Synthesis and analysis of Ag_2FeO_4 Fe(VI) ferrate super-iron cathodes », *Electrochemistry Communications*, 7, (2005), 931-936
- [18] AlsheyabMohammad, Jiang Jia-Qian, StanfordCecile, « On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review », *Journal of Environmental Management*, 90, (2009), 1350–1356
- [19] AlsheyabMohammad, Jiang Jia-Qian, StanfordCecile, « Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions », *Desalination*, 254, (2010), 175-178
- [20] EL MAGHRAOUI Abdellatif, ZEROUALE Abdelaziz, IJJAALIMustapha, « K_2FeO_4 ELECTROCHEMICALLY STABLE SYNTHESIS PROCESS », *International Journal of Chemistry and Materials Research*, 3(3), 2015, 79-85
- [21] Becarud Nicole, « Contribution a l'étude analytique des ferrates », rapports du commissariat de l'énergie atomique R 2895, Paris VIII.
- [22] Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd “Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment”, *Water Research* 36 (2002) 1397–1408.
- [23] OSTROSI. Etleva, « Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant », Thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2007.
- [24] Licht Stuart, YuXingwen, Recent Advances in Fe(VI) Synthesis, American Chemical Society, July 25 2008, 50 pages.
- [25] Wang Hongyu, Liu Yibing, ZengFancheng, SongShuang, « Electrochemical Synthesis of Ferrate (VI) by Regular Anodic Replacement », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, (2015), 7966 – 7976
- [26] Canizares P, Arcis M, Saez C, Rodrigo M.A, « Electrochemical synthesis of ferrate using boron doped diamond anodes », *Electrochemistry Communications*, 9, (2007), 2286–2290

[27] Híves J, Benová M, Bouzek K, Sitek J, Sharma V.K, « The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) formation in a molten Na/K hydroxide mixture », *Electrochimica Acta*, 54, (2008), 203–208