

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 PROCÉDES

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse des ferrates par voie sèche
caractérisation et application**

Présenté par :
Ouadada Hocine

Encadré par :
M^{me} : H.Hamitouche

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

*La meilleure introduction pour cet humble manuscrit serait de remercier **ALLAH** qui a éclairé notre chemin et a facilité notre tâche.*

*Je présente mes remerciements à ma promotrice **M^{me} Houria Hamitouche** qui m'a suivie le long de ce projet et m'a conseillé pour la rédaction de ce mémoire.*

*Je présente aussi mes remerciements au laboratoire de recherche de **Mr ISSAADI. R** où on a réalisé notre travail, avec l'équipe du laboratoire.*

*Je présente aussi mes remerciements à **M^{me} Fatiha. H** ingénieur du Laboratoire de Matériaux à l'Université de Blida 1.*

Je présente aussi mes remerciements à mes amis de spécialité qui m'ont aidé dans mon travail.

Sans oublier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Dédicace.

*Avec l'aide et la grâce d'ALLAH est achevé ce modeste travail que je dédie
A mes parents et mes sœurs pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes
années d'étude*

*A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce
travail*

*A tout le personnel et tous mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de
mes études, au niveau de l'université SAAD DAHLEB BLIDA.*

Ouadada Hocine.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى لإنتاج كيريتات حديديات البوتاسيوم بالطريقة الجافة واستخدامه كقطب موجب في خلية كهروكيميائية.

حددت الظروف المثلى عن طريق التحليل الطيفي (الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء)

وهي: $T = 35^{\circ}\text{C}$, $t_r = 50\text{min}$, $D_p = 200\mu\text{m}$, $R = 1$, $t = 10\text{ min}$

تم الكشف عن كثافة منخفضة للشحنة وهي 2.2 mA و فرق كمون 1.743V ، وكانت حديديات البوتاسيوم مستقرة في المحاليل القلوية.

Résumé

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de synthèse par voie sèche des sulfato-ferrates de potassium et les utiliser comme cathode dans une pile électrochimique.

L'analyse spectroscopique (UV-Visible et IR) a identifié les ferrates, et les conditions optimales de synthèse sont : $t=10\text{min}$, $R (K/Fe)=1$, $D_p=200\mu\text{m}$, $t_r=50\text{min}$, $T=35^{\circ}\text{C}$.

Une intensité de 2.2 mA et une force électromotrice de 1.743 V sont obtenues en utilisant les ferrates comme cathode.

Summary

The objective of this work is to determine the optimal conditions for the dry synthesis of potassium ferrates and used as cathode in an electrochemical.

The spectroscopic analysis (UV-Visible and IR) identified the ferrates, the optimal conditions are : $t = 10\text{min}$, $R = 1$, $D_p = 200\mu\text{m}$, $t_r = 50\text{min}$, $T = 35^{\circ}\text{C}$.

A low coron intensity was detected by the multimeter (2.2mA and 1.743V), and the ferrates of potassium are stable in the alkaline solutions.

Table de matières

Introduction	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES FERRATES.....	3
1.1 Historique sur les ferrates.....	5
1.2 Méthodes de caractérisation.....	6
1.3 Domaines d'utilisation.....	6
1.4 Méthodes de synthèse.....	11
1.5 Batterie super iron	20
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE.....	22
2.1 Appareillage et protocole de synthèse des ferrates (VI).....	23
2.2 Produits utilisés	23
2.3 Paramètres étudiés.....	23
2.4 Analyse des ferrates obtenus par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	23
2.5 Analyse des ferrates par spectre d'absorption IR.....	24
2.6 Application des ferrates synthétisés dans une pile électrochimique.....	24
CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION.....	26
3.1. Couleur des ferrates synthétisés.....	26
3.2. Analyse des ferrates produits par spectroscopie.....	27
3.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse par voie sèche des sulfato-ferrates de potassium.....	28
3.4. Application des ferrates dans une pile électrochimique.....	37
CONCLUSION.....	39

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Diagramme de Pourbaix pour le fer dans les solutions aqueuses.....	4
Figure 1.2 : Structure moléculaire du ferrate.....	4
Figure 1.3 : Modes de vibrations de la molécule de ferrate.....	6
Figure 1.4 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates.....	12
Figure 1.5: L'évolution des pastilles de potassium au cours de la réaction.....	15
Figure 2.1. Montage expérimental utilisé pour la synthèse des ferrates par voie sèche. 1-Agitateur mécanique, 2-Cellule électrochimique à double parois, 3-Bain marie.....	22
Figure 2.2 : Montage expérimental de la pile électrochimique testée.....	24
Figure 3.1. . Photo représentant la couleur de sulfato-ferrates de potassium synthétisé....	26
Figure 3.2. Spectre UV-Visible de sulfato-ferrates de potassium synthétisé.....	27
Figure 3.3. Spectre IR des ferrates obtenus.....	28
Figure 3.4 : Spectres visibles des ferrates obtenus à différents temps de séchage.....	29
Figure 3.5. Variation de l'Absorbance des ferrates en fonction du temps de séchage de sulfate de fer hydraté.....	30
Figure 3.5 : Photo présentant la couleur des ferrates à différents temps de séchage de sulfates de fer hydraté.....	31
Figure 3.7. Spectres visibles à différents rapports massiques entre (K/Fe).....	32
Figure 3.8. Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du rapport K/Fe.....	32
Figure 3.9. Spectre visible des ferrates obtenus à différents diamètres des particules.....	33

Figure 3.10. Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du diamètre des particules.	34
Figure 3.11 : Spectre visible des ferrates obtenus à différents temps de réaction.....	35
Figure 3.12 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du temps de réaction.....	35
Figure 3.13 : Spectre visible des ferrates obtenus à différentes températures.....	36
Figure 3.14 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction de la température de la réaction.....	37

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.....	8
Tableau 1.3 : quelques publications sur la synthèse par voie sèche des ferrates.....	19
Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines.....	20
Tableau 3.1 : Temps de décharge de la pile sans ferrates.....	38
Tableau 3.2 : Temps de la charge de la pile sans ferrates.....	38
Tableau 3.3 : Temps de la décharge de la pile à base des ferrates.....	38
Tableau 3.4 : Temps de la charge de la pile à base des ferrates.....	38

INTRODUCTION

Les ferrates (VI) sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6 [1]. Leur importance s'avère grandissante dans le traitement des eaux et des effluents industriels du fait de la nature multifonctionnelle du Fe^{VI} (oxydant, floculant, désinfectant, décolorant, désodorisant, désulfurant etc.). Actuellement, un grand intérêt est porté sur le ferrate (VI) comme un super-oxydant prometteur pour la synthèse organique, et comme cathode (super iron) pour les piles alcalines rechargeables [2].

En outre, le ferrate est considéré comme un oxydant moins dangereux pour l'environnement.

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 de nouvelles méthodes qui auraient pour but l'augmentation de stabilité et le rendement de ferrates, la réduction du coût de production, ainsi que la réactivité de ferrates avec les contaminants.

Jusqu'à ce jour, trois méthodes classiques pour la préparation de ferrates (VI) existent : l'oxydation par voie sèche, par voie humide et la méthode électrochimique [3]. Que la synthèse s'effectue par voie humide ou électrochimique, elle est toujours onéreuse à mettre en œuvre car elle fait intervenir plusieurs étapes à faibles rendements du fait de la réactivité de FeO_4^{2-} sur l'eau.

L'intérêt croissant de voie sèche est 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 directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles, sans procédures électrochimiques compliquées ni préparation préliminaire des réactifs. En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de

ferrates (VI) sans utiliser de longues procédures de production des ferrates par voie humide par exemple. 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 synthèse à haute température dangereux.

L'objectif du présent travail est d'abord de déterminer les paramètres optimaux de la synthèse de sulfato-ferrates de potassium par voie sèche à des températures faibles, les caractériser et d'utiliser le ferrate (VI) obtenu comme cathode dans le fonctionnement d'une pile électrochimique.

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 les batteries à cathode de ferrate (*super iron*). Le second chapitre décrit l'appareillage et les méthodes utilisés dans ce travail. Le troisième présente les résultats de la synthèse des sulfato-ferrates de potassium, les paramètres influant sur le processus y sont présentés et discutés et l'essai sur les piles a été tenté.

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.

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 [7]. 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 [4].

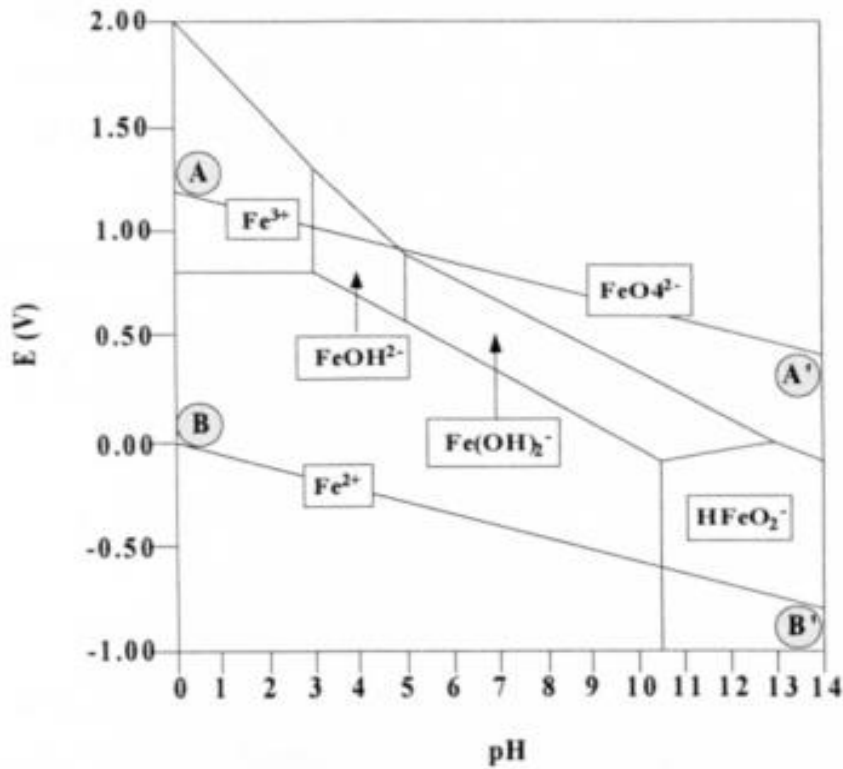


Figure1.1 : Diagramme de Pourbaix pour le fer dans les solutions aqueuses.

Plusieurs chercheurs qui ont étudié la chimie du ferrate lui donnent une structure tétraédrique. Partant du principe que les liaisons métal-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.

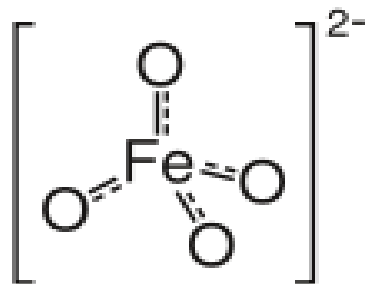


Figure 1.2 : Structure moléculaire du ferrate.

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) [4].

En raison de ses fortes propriétés oxydantes, le ferrate (VI) est relativement instable en présence d'eau et se décompose selon l'équation suivante [8] :



1.3 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, Poggendorff 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 [8].

1.4 Méthodes de caractérisation

- **Analyse FTIR**

L'ion ferrate FeO_4^{2-} 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) [24,25]:

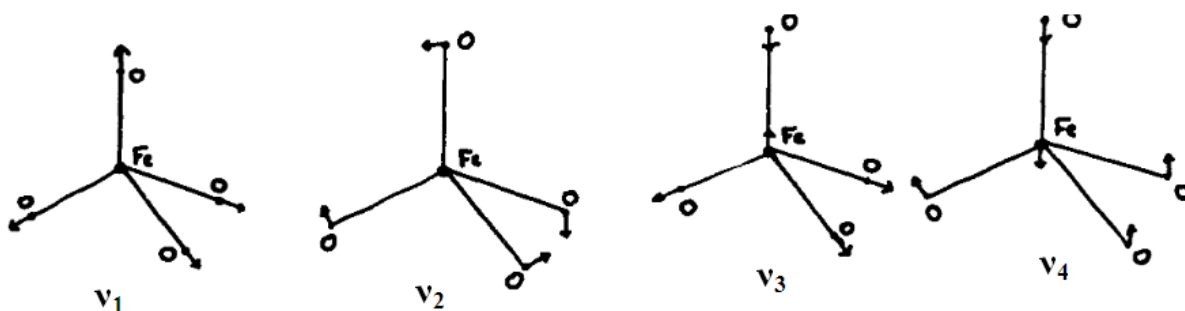


Figure 1.3 : Modes de vibrations de la molécule de ferrate.

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

Le ferrate (VI) tétraédrique FeO_4^{2-} a 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 [27].

1.5 Domaines d'utilisation

- **Traitement des eaux**

La coagulation et l'oxydation/désinfection [23,24] 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 [4,25].

- **Synthèse organique**

Les espèces de fer pontant à haute valence ont été utilisées dans de nombreuses réactions chimiques, biologiques et environnementales. Le rôle des fers pontant dans l'oxydation de molécules organiques a été étudié en mélangeant des complexes de fer avec le H_2O_2 . L'étude de ces complexes peut améliorer notre compréhension du rôle de ces fers 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 [9].

- **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 [10].

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 [11]	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 [12]	2001
	Traitement des eaux de surface et des eaux usées	Comparative Performance of Potassium Ferrate in Wastewater and	2004

		Water Treatment [4]	
	Dégradation des surfactants cationiques	Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant [13]	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 [14]	2009
	Traitement des eaux usées	Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical [7]	2011
	Agents de guerre chimique	Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite [15]	2011
	Traitement des eaux potables	Valorisation de la pyrite en vue de la synthèse de ferrate	2014

		de potassium et de sulfate ferrique appliqués dans le traitement des eaux potables [16]	
	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 [17]	2016
Synthèse organique	Oxydant	Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and Mechanism [9]	2012
	Oxydant	Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds	2015

		followed by chlorination [18]	
	Oxydant	Mitigation and degradation of natural organic matters (NOMs) during ferrate(VI) application for drinking water treatment [19]	2015
Batteries « super-iron »		Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds [10]	2002
		Synthesis and analysis of Ag_2FeO_4 Fe(VI) ferrate super-iron cathodes [20]	2005

1.6 Méthodes de synthèse

Les diverses méthodes utilisées pour préparer les ferrates peuvent se répartir en trois groupes :[21] :

-La méthode électrochimique, par oxydation anodique en utilisant le fer ou l'alliage comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte, cette méthode a été utilisée pour la première fois par Poggendorf en 1841 [6].

-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.

-L'oxydation par voie sèche en chauffant/fondant différents minéraux oxydés du fer sous conditions fortement alcalines et sous courant d'oxygène. [11]

a) 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 ferrique [5].

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

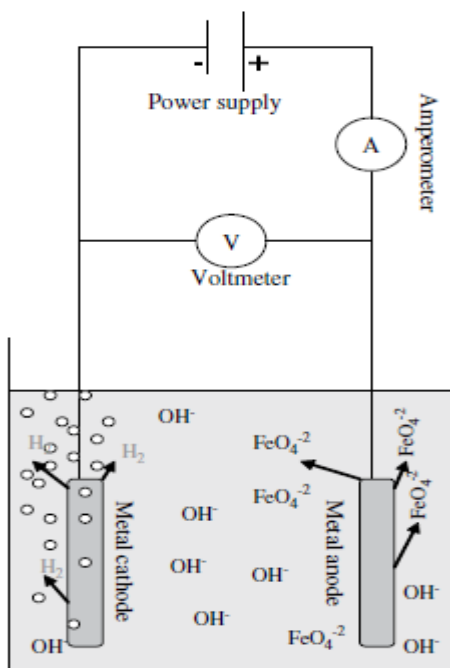
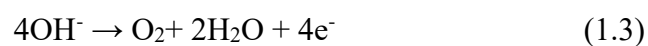
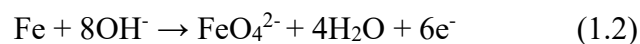


Figure 1.4 : Représentation schématique de la méthode électrochimique de synthèse des ferrates

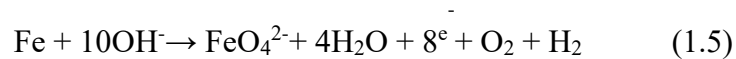
Réactions à l'anode :



Réaction à la cathode :



Réaction totale :



b) Méthode humide (chimique)

Cette méthode consiste à oxyder une solution basique de sel ferrique avec l'hypochlorite ou l'hypobromite [4]. 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 [22].

c) Méthode sèche (thermique) [11]

L'intérêt croissant de cette voie est 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 (Lee et al. 2004). L'importance des réactions pour la préparation des ferrates par voie sèche réside principalement dans leur capacité à produire des ferrates alcalins (IV) ou (VI) directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles (par exemple, l'oxyde de fer ou le fer), sans procédures électrochimiques compliquées ni préparation préliminaire des réactifs (Thompson, 1985-a). En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de ferrates (VI) sans utiliser de longues procédures de production des ferrates par voie humide. 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 synthèse à haute température dangereux (Jiang et Lloyd, 2002).

1. Synthèse du ferrate de potassium

Wahl et al. (1956) préparent le ferrate de potassium en chauffant un mélange de Fe_2O_3 et de KOH sous air ou sous courant d'oxygène. K_xO ($1/2 < x < 1$) se forme partiellement et provoque l'oxydation. La température et le rapport K/Fe jouent un rôle important. A 450 °C sous oxygène, pour différentes valeurs de ce rapport, les composés suivants se forment :

K/Fe = 1 ferrite KFeO_2 vert

K/Fe = 2 ferrate (VI) K_2FeO_4

$K/Fe = 3$ ferrate (V) K_3FeO_4 noir

Un mélange particulière des réactifs comprenant un nitrate ou nitrite alcalin et un oxyde de fer (l'hématite, la magnétite ou un composé de fer dont la décomposition thermique donne de l'hématite) a été utilisé par Thompson (1985-a) pour produire des ferrates alcalins (IV) et (VI). Le mélange des réactifs est chauffé entre 780 et 1100 °C, pendant 5 à 180 minutes en atmosphère anoxique, pour produire au moins un des ferrates (IV) et (VI). Le rapport molaire entre le nitrate ou nitrite alcalin et le composé du fer varie d'environ 4 à 8. Le même auteur invente la même année (Thompson, 1985-b) un autre procédé pour préparer à sec les ferrates d'alcalins ; selon le brevet, les ferrates de métaux alcalins (IV) et (VI) sont produits par :

1. la réaction de l'oxyde de fer avec un oxyde alcalin ou un peroxyde à haute température sous atmosphère d'oxygène ; ou
2. la réaction du fer avec du peroxyde alcalin à haute température sous atmosphère d'oxygène.

Les composés de métaux alcalins utilisés dans les deux réactions de production de ferrate sont ceux du potassium. Le rapport molaire entre l'oxyde de fer et le composé alcalin, pour la réaction (1), est d'environ 1/8 et pour la réaction (2) 1/2,5. Dans les deux cas, les réactifs solides sont broyés et mélangés en étapes simultanées ou séquentielles dans des proportions appropriées à la réaction souhaitée. Le produit résultant des réactions est une masse solide noire qui contient le ferrate alcalin (IV), ainsi que d'autres produits, y compris le ferrate (VI) d'alcalins dont le rendement est considérable et qui, par dissolution dans l'eau, produit l'ion ferrate FeO_4^{-2} .

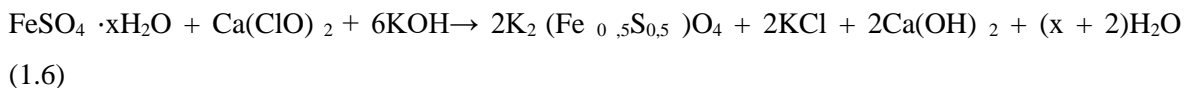
a) Synthèse du sulfato-ferrate de potassium

Cette synthèse repose sur l'idée qu'on peut stabiliser le groupement FeO_4^{-2} en substituant une part des atomes de fer par des cations à structure électronique de gaz rare. De plus, l'insertion d'un cation étranger X (8-m) dans le réseau de K_2FeO_4 , est d'autant plus facile que K_2XO_4 est isomorphe de K_2FeO_4 . Par suite, il serait possible de former une solution solide du type $K_2(Fe,X)O_4$. En tenant compte de ces remarques, on peut conclure que le soufre constitue un élément intéressant pour deux raisons : K_2SO_4 est isostructural de K_2FeO_4 et le soufre (VI) possède la configuration électronique de gaz rare (1s) 2 (2s) 2 (2p) 6.

1. Procédé utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant

Neveux (1993) a mis au point un procédé de synthèse original conduisant à la formation du sulfato-ferrate de potassium $K_2(Fe,S)O_4$ considéré comme stable dans le temps. La réaction se déroule à température ambiante et consiste à mélanger trois réactifs solides :

- le sulfate ferreux heptahydraté $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ comme sel de fer de départ,
- l'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2$ comme oxydant,
- la potasse KOH comme base. L'équation de réaction s'écrit comme suit :



La synthèse s'effectue en une à deux heures, selon une réaction solide-solide entre les différents réactifs. Les cristaux de ferrate se forment lorsque le mélange de sulfate ferreux et d'hypochlorite de calcium entrent en contact avec la surface des pastilles de potasse. La cristallisation se poursuit autour du noyau que constitue chaque pastille, par migration des ions issus du mélange réactionnel via l'eau d'hydratation des pastilles de KOH (15 %) et celle du sulfate ferreux. La réaction continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de potasse au centre des pastilles. Les pastilles récupérées après le tamisage et séchage sont creuses et de couleur pourpre. L'évolution des pastilles au cours de la réaction est représentée en figure. 1. 4.

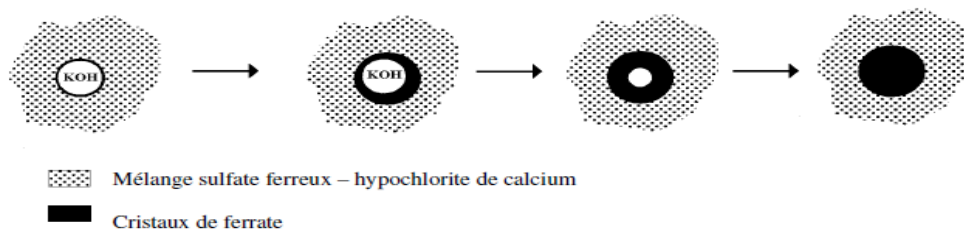


Figure 1.5 : L'évolution des pastilles de potassium au cours de la réaction.

Le brevet de Kneip et al. (2005) de Young et Thompson améliore le procédé de synthèse de sulfato-ferrate de métaux alcalins du brevet français d'Evrard et al. (1991).

La méthode de préparation des ferrates de métaux alcalins comprend les étapes suivantes :

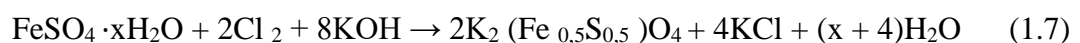
1. la préparation du mélange de réaction contenant au moins un sel de fer, un hypochlorite de métaux alcalin ou alcalino-terreux et un hydroxyde de métaux alcalin,
2. le chauffage du mélange préparé précédemment entre 45 et 75 °C,
3. la récupération du ferrate de métaux alcalins formé dans l'étape 2

L'étape (2) permet d'assurer le contrôle de l'hygrométrie du milieu réactionnel. De plus, elle évite la longue étape de déshydratation faisant partie du procédé décrit dans le brevet français (Evrard et al., 1991).

Le chauffage est réalisé sous air ambiant qui contient du dioxyde de carbone. Les granules, composés au cœur de ferrate de potassium et à la surface d'une couche protectrice contenant au moins un carbonate de métaux alcalin, sont séparés par tamisage. Les granules sont particulièrement stables et assez durs, ils peuvent passer au moins 6 mois sans s'altérer.

2. Procédé utilisant le chlore comme oxydant

Kanari et al. (1999-a) sont parvenus à synthétiser le sulfato-ferrate de potassium en utilisant le chlore gazeux comme oxydant. L'hypochlorite de calcium a été remplacé par le chlore en raison de ce que le chlore par son faible coût améliore la rentabilité économique de la synthèse. La réaction de synthèse peut être écrite comme suit :



La synthèse est conduite à température ambiante et sa réaction globale est exothermique, son produit contient environ 60 % de fer hexavalent.

b) Synthèse du ferrate de sodium

Après Rosell (1895) beaucoup d'autres scientifiques ont étudié la synthèse du ferrate de sodium en voie sèche.

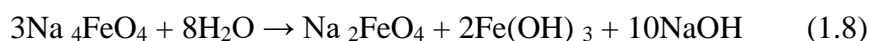
Ainsi, Wallace et Fleck (1921) observent qu'après chauffage de cinq grammes d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 550 °C, pendant quatre heures, dans un creuset couvert en fonte, il se forme une suspension aqueuse avec un précipité de couleur pourpre qui se

transforme au cours de temps (ou après ajout d'eau) en hydroxyde ferrique ; selon eux le précipité pourpre correspond probablement au ferrate de sodium.

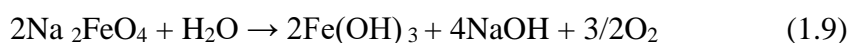
D'Ans et Löffler (1930) montrent qu'après chauffage à 900 °C du mélange résultant de la réaction de Fe₂O₃ avec du NaOH se forment la ferrite de sodium Na₂Fe₂O₄ et le ferrate de sodium Na₂FeO₄.

Le ferrate du sodium Na₆FeO₆, a été préparé par Croatto (1949), en faisant réagir Fe₂O₃ et Na₂O₂ au rapport molaire de 1/6 entre 350 et 450 °C.

En 1966, Payusov et Vilnyanskii tentent de synthétiser le ferrate de sodium selon la méthode D'Ans et Löffler. Le produit obtenu comme résultat d'un chauffage de trente minutes d'un mélange d'oxyde du fer et de soude sous air à la température de 900 °C n'est pas un mélange du ferrite de sodium (III) et du ferrate de sodium (VI), mais un ferrate de sodium (IV) qui se décompose rapidement sous l'influence d'humidité atmosphérique. Le ferrate de sodium (IV) de couleur noire se transforme au bout d'une heure à l'air en un mélange sombre de ferrate (VI) et d'hydroxyde de Fe^{III}. Puis, le ferrate (VI) obtenu est converti, au bout de 10 à 12 heures à l'air, en hématite. Au contraire, si ce ferrate est conservé à l'abri de l'air, il reste stable durant cinq mois. Ces observations ont encouragé les scientifiques russes à préparer le ferrate de sodium (VI) par voie solide. La synthèse de Na₂FeO₄ a été réalisée en laissant à l'air, durant quinze minutes à une heure, une poudre de ferrate (IV). Ils ont aussi étudié la stabilité thermique du ferrate (VI). Ainsi, ils ont observé que le Fe(VI) et le Fe^{III} sont présents à une température inférieure à 350 °C, au-delà le Fe(VI) est réduit en Fe(IV) qui est stable jusqu'à 1100 °C en présence de NaOH. Au-delà de 1100 °C aucun ferrate n'est détecté. Selon les auteurs, la stabilité du ferrate (VI) s'accroît en milieu de carbonate de sodium Na₂CO₃ et de chromate de sodium Na₂CrO₄. Enfin, ils se sont intéressés à la stabilité des ferrates de sodium en solutions aqueuses. Le ferrate (IV) se transforme immédiatement en hydroxyde ferrique (III) et ferrate (VI), lorsqu'il se dissout dans l'eau ou dans les solutions alcalines de soude. La réaction de transformation du ferrate (IV) en ferrate (VI) s'écrit :

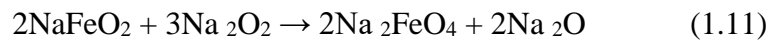
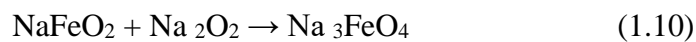


Le ferrate de sodium Na₂FeO₄ se décompose après en hydroxyde ferrique et oxygène selon l'équation :

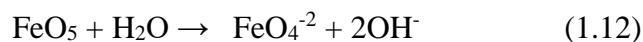


La procédure décrite précédemment pour la préparation de ferrate de potassium par Thompson (1985-b) s'applique aussi à la préparation de ferrate de sodium.

Martinez-Tamayo et al. (1986) ont étudié le comportement du système Na_2O_2 - FeSO_4 . Leur étude comprend des résultats obtenus par l'utilisation de la spectroscopie infra-rouge, la diffraction-X et l'analyse thermique. Ils ont obtenu les ferrates (V) et (VI) dont la nature dépend du rapport molaire de réactifs initiaux. Les rapports molaires entre les réactifs utilisés Na_2O_2 et FeSO_4 varient de 0,5/2 à 7/2. Ils ont ainsi observé que la réaction entre Na_2O_2 et FeSO_4 ($R = 3/2$), à 300 °C conduit à la formation de ferrite de sodium. La réaction s'écrit :



Kisselev et al. (1989) ont largement étudié système Na-Fe-O. Ils ont montré qu'on peut préparer le ferrate (IV) de sodium pur, de formule Na_2FeO_3 et le ferrate (VI) de formule $28 \text{Na}_4\text{FeO}_5$. Ainsi, dans leur étude, ils obtiennent du ferrate de sodium Na_2FeO_3 en chauffant le mélange de Na_2O_2 et Fe_2O_3 sous oxygène à une température vers 400 °C. Le rapport molaire Na/Fe amenant aux meilleurs résultats est de 2. Après examen, le produit résultant contenait des anions qui ont été instantanément hydrolysés pour former un ion tétraédrique de FeO_4^{-2} , dont la dissolution dans l'eau donne une solution rouge-violet



Les auteurs préparent aussi le ferrate de sodium $\text{Na}_4\text{Fe(VI)O}_5$ en faisant réagir Fe_2O_3 et Na_2O_2 sous courant d'oxygène. Ils constatent que le rendement de ferrate dépend du rapport molaire Na/Fe ainsi que des conditions de synthèse. Pour obtenir le Fe(VI), il faut avoir un rapport molaire Na/Fe de 4, une température d'environ 370 °C et plus de 12 heures de temps de réaction. En outre, un rendement quantitatif n'est obtenu qu'en adoptant un programme multi étapes de température, y ajoutant une étape pour évaporer le tétrachlorure de carbone CCl_4 (utilisé pour initier la réaction de mélange) et activer la surface.

Kopelev et al. (1992) préparent le ferrate de sodium $\text{Na}_4\text{Fe(VI)O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Fe(IV)O}_3$ selon la procédure de Kisselev et al. (1989). Ils effectuent une étude approfondie de ces ferrates par spectroscopie Mössbauer. Les résultats obtenus indiquent que le déplacement

isomérique de Na_2FeO_3 est $\delta = -0,18 \text{ mms}^{-1}$ et de Na_4FeO_5 , $\delta = -0,54 \text{ mms}^{-1}$ ce qui confirme le degré d'oxydation du fer dans les ferrates de sodium (IV) et (VI).

Les ferrates (VI) ont aussi été préparés à partir de déchets galvanisés (Cici et Cuci, 1997). Les déchets ont été mélangés avec de l'oxyde ferrique dans un four à $800 \text{ }^\circ\text{C}$,

l'échantillon a été refroidi et mélangé avec du peroxyde de sodium solide puis chauffé progressivement pendant quelques minutes. A la fin, les mélanges ont été fondus puis refroidis en donnant le ferrate de sodium :



L'utilisation des déchets galvanisés pour la synthèse de nouveaux composés chimiques offre le double intérêt de réduire le coût des matières premières et de l'énergie, mais aussi de diminuer la pollution due aux déchets industriels.

Dans le tableau 1.3 on a cité quelques travaux sur la synthèse par voie sèche des ferrates.

Tableau 1.3 : quelques publications sur la synthèse par voie sèche des ferrates.

Synthèse des ferrates	Articles	Année	Travaux
Synthèses du ferrate de potassium	Wahl et al	1956	<p>Fe₂O₃ et KOH et O₂</p> <p>T°=450°C</p> <p>K/Fe=1 Ferrite (KFeO₂) vert</p> <p>K/Fe=2 Ferrate VI (K₂FeO₄) pourpre</p> <p>K/Fe=3 Ferrate V K₃FeO₄ noir</p>
	Thompson(a)	1985	<p>Nitrate ou nitrile alcalin et un oxyde de fer</p> <p>T° [780-1100°C]</p> <p>t [5-180min]</p> <p>KNO₃/Fe=[4-8]</p> <p>Ferrate VI et Ferrate IV</p>
	Thompson(b)	1985	<p>1/l'oxyde de fer avec un oxyde alcalin ou un peroxyde à haut température sous atmosphère O₂</p> <p>(K/Fe=1/8)</p> <p>2/ fer avec peroxyde alcalin à haut température sous</p>

			$O_2(K/Fe=1/2.5)$
Utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant.	Neveux	1993	T° ambiante. Sulfate de fer heptahydraté Hypochlorite de calcium La potasse KOH
	Kneip et al	2005	Sel de fer, hypochlorite de métaux alcalin ou alcalino-terreux, et hydroxyde de métaux alcalin. T° [45-75°C]
Utilisant le chlore comme oxydant	Kanari et al	1999	L'hypochlorite de calcium a été remplacé par le chlore
Synthèse de ferrates de sodium	Wallace et Flack	1920	Chauffage de 5g NaOH T° [550°C] t=4h
	Ans et Loffler	1930	Fe_2O_3 et NaOH T°=900°C
	Croatto	1949	Fe_2O_3 et Na_2O_2

			Na/Fe=1/6 T° [350 et 450°C]
	Payusov et Vilnyanskii	1966	Fe ₂ O ₃ et NaOH et l'aire T°=900°C Fe(IV) et Fe ^{III} t=1h Fe(VI) t= 10h à 12h
	Martinez-Tamayo et al	1986	Na ₂ O ₂ et FeSO ₄ R=3/2, T°=300°C NaFeO ₂ T°=750 et R≥4/2 NaFeO ₃ (ferrates (IV)) Na ₂ FeO ₄ (ferrates (VI))
	Kisseleve et al	1989	Fe ₂ O ₃ et NaOH et O ₂ T°=400°C R=2 ferrates (IV) (NaFeO ₃) ferrates (VI) (Na ₂ FeO ₄)

			$T^{\circ}=370^{\circ}\text{C}$ $R=4 \quad t=12\text{h}$ Na_4FeO_5
	Kopelev et al	1992	Spectroscopie Mössbauer ferrates IV (NaFeO_3) $\delta=-0.18\text{mms}^{-1}$ ferrates VI (Na_2FeO_4) $\delta=-0.54\text{mms}^{-1}$
	1997	Cici, Cuci et Fe_2O_3 $T^{\circ}=800^{\circ}\text{C}$ Refroidir le mélange et mélange avec de Na_2O_2 Puis chauffé progressivement quelque min, les mélanges fondus et refroidis $\rightarrow \text{Fe(VI)}$	

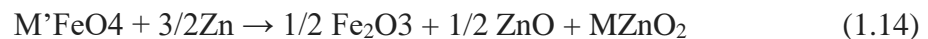
1.5. Batterie super iron :

Une pile électrochimique est un système électrochimique qui sert à transformer l'énergie électrochimique (réactions oxydo-réduction) en énergie électrique [26]. On distingue deux grandes catégories de piles, les piles jetables, (ou piles primaires) et celles

qui se rechargent ; les accumulateurs ou piles rechargeables (Piles secondaires) ou batteries. Les Principaux types de piles qu'on peut trouver sont : pile zinc/carbone, pile leclanché, pile zinc/air, pile au mercure, pile à oxyde d'argent, pile alcaline, cette dernière est très performante, avec une grande capacité de stockage, a une longue durée de vie. Une seule pile alcaline peut remplacer 3,5 piles zinc/carbone. En fait, les piles alcalines qui existent sont conçues généralement avec une cathode d'oxyde de lithium ou de magnésium mais ces cathodes sont néfastes pour l'environnement, c'est pour cette raison que les recherches s'orientent vers l'utilisation d'autres cathodes verts tels que les ferrates.[27]

Les accumulateurs « Super-iron » (Super-fer, Super-ferrate) désignent une catégorie de batterie électrique rechargeable de capacité élevée, annoncée et testée à la fin des années 1990. Ils utilisent à la cathode en ferrates et l'anode en zinc [28].

La réaction mise en jeu dans la pile est la suivante :



1.5.1 Les avantages de la pile super-fer [30]

- A la différence des batteries alcalines et à hydrure métallique (utilisant un électrolyte d'hydroxyde de potassium) en grande partie limitées par leur cathode, ces nouvelles batteries sont compatibles avec les anodes alcalines de zinc et d'hydrures métalliques, tout en ayant une plus grande capacité d'acceptation d'électrons à la cathode.
- Elles utilisent en outre des matériaux de bases non-rare et moins polluants.
- Des cathodes en fer (VI/III) permettent d'utiliser des sels faiblement solubles tels que K_2FeO_4 (ferrate de potassium) et $BaFeO_4$ (ferrate de baryum) avec des capacités respectives de 406 et 313 milli ampères-heures par gramme.
- Les batteries « Super-iron » (super-fer) stockent 50 % d'énergie de plus que les piles alcalines classiques.

Une cellule à cathode de fer(VI) et anode d'hydrure métallique est très significativement rechargeable (à 75 %).

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre est consacré à la description de dispositif utilisé pour la synthèse des ferrates par voie sèche et le protocole expérimental, ainsi que les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des sulfato-ferrates de potassium préparés.

2.1/ Appareillage et protocole de synthèse des ferrates (VI)

Le montage expérimental utilisé pour la production des ferrates par voie sèche est montré sur la figure 2.1, il se compose d'un bain marie, d'une cellule électrolytique en verre pyrex à double parois, d'agitateur mécanique à hélice.

La synthèse des ferrates par voie sèche a été réalisée dans une cellule électrolytique sous agitation. Pour maintenir la température constante au cours de la réaction un bain marie a été employé.

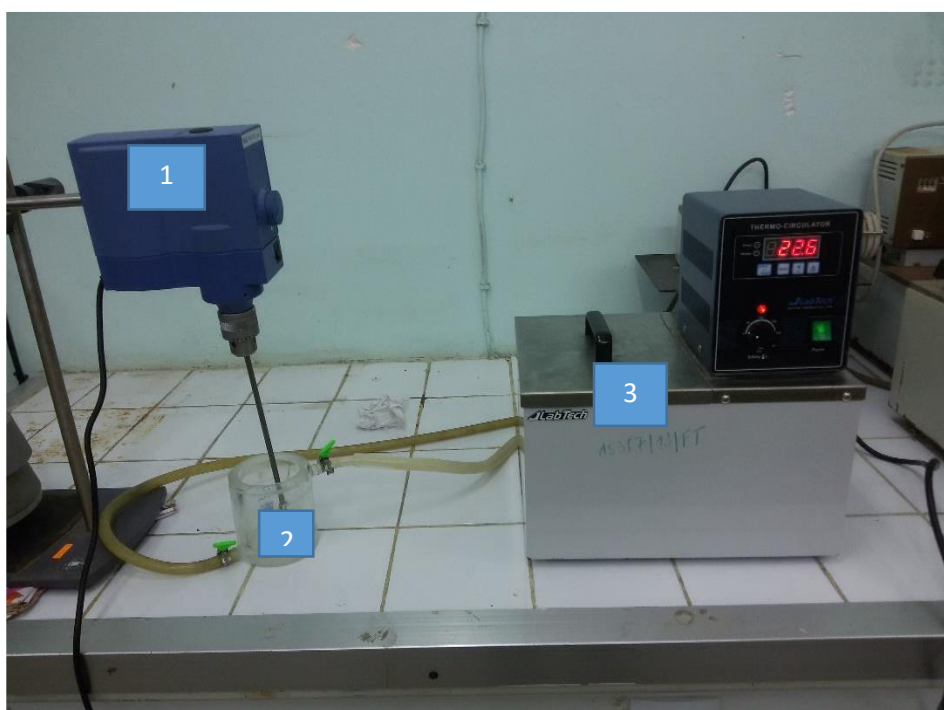


Figure 2.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des ferrates par voie sèche. 1-Agitateur mécanique, 2-Cellule électrochimique à double parois, 3-Bain marie.

2.2. Produits utilisés

Le tableau 2.1 regroupe les produits chimiques utilisés lors de la synthèse de notre super-oxydant.

Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines.

Produit utilisé	Rôle	Origine
Sulfates de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Source de fer	Sigma-Aldrich
Hypochlorite de calcium ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)	Oxydant	ALLIANCE CHIMIE ALGERIE, Spa
Hydroxyde de potassium (KOH)	Source de potassium	Sigma-Aldrich
Ethanol absolue	Purification	Sigma-Aldrich

2.3. Paramètres étudiés :

Une étude paramétrique a été effectuée sur l'effet des différents paramètres cités ci-dessous sur la synthèse de notre produit par voie sèche :

- 1/ Temps de séchage de sulfate de fer (t).
- 2/ Diamètre des particules (D_p).
- 3/ Rapport entre (k/Fe).
- 4/ Durée de la réaction (tr).
- 5/ Température de réaction (T).

2.4. Analyse des ferrates obtenus par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les bandes d'absorption maximales des ferrates synthétisés ont été déterminées en faisant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle du visible [300-600 nm] à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1700.

2.5. Analyse des ferrates par spectroscopie d'absorption IR

Le spectre infrarouge des ferrates synthétisés ont été enregistrés en mode transmittance dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ sur un spectrophotomètre IR Bruker tensor (II).

2.6 Application des ferrates synthétisés comme cathode dans une pile électrochimique

Sur la figure 2.2, le montage expérimental utilisé pour notre application est illustré. Il comporte les éléments suivants :

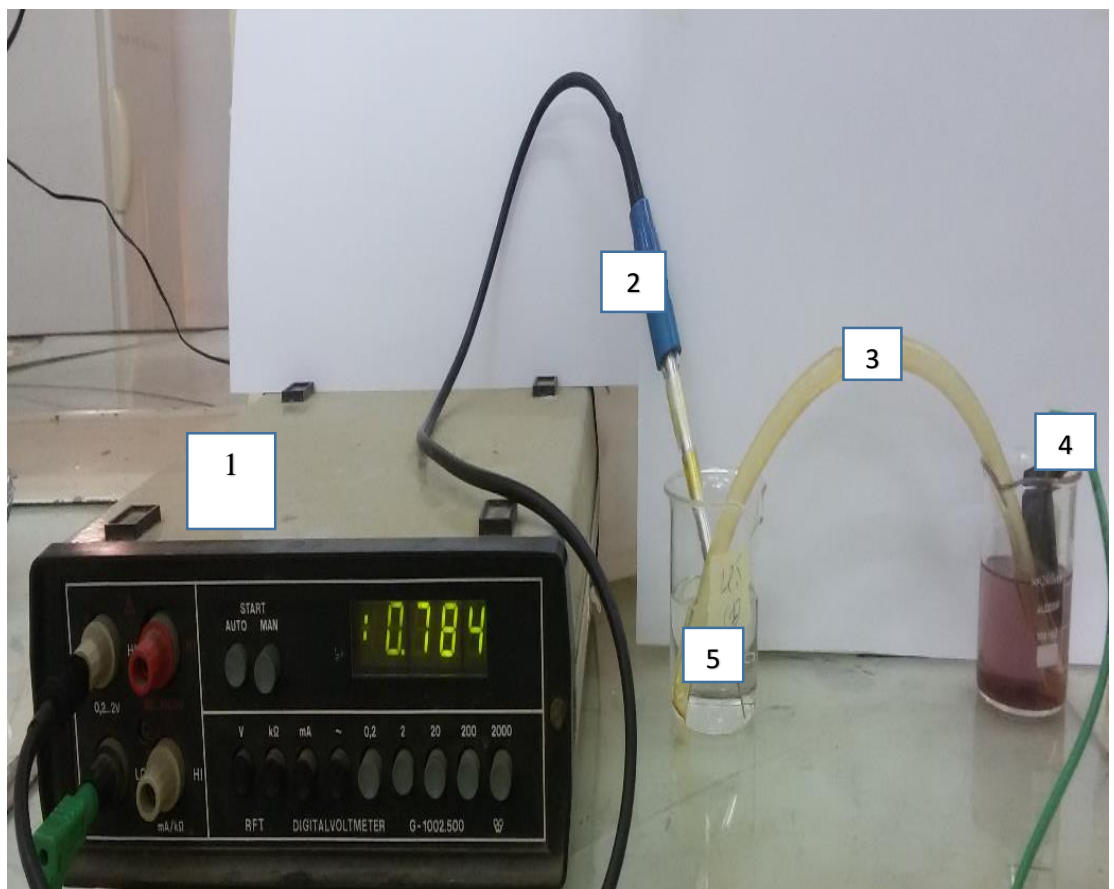


Figure 2.2 : Montage expérimental de la pile électrochimique testée.

- 1- Multimètre pour indiquer les valeurs de l'intensité de courant et la différence de potentiel.
- 2- Electrode de platine comme cathode.
- 3- Pont salin pour assurer le contact entre les deux compartiments,
- 4- Electrode de zinc comme anode,

5- Bêcher à gauche contient de KOH 10M, bêcher à droite contient de KOH 10M + sulfato-ferrates de potassium.

On a travaillé à température ambiante.

La force électro-motrice obtenue va être affichée par un multimètre.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de la synthèse des sulfato-ferrates de potassium par voie sèche et leur caractérisation par UV-Visible et IR. Un essai de faire fonctionner une pile électrochimique à cathode en ferrate a été effectué.

3.1. Couleur des ferrates synthétisés

La figure 3.1 illustre la couleur des ferrates obtenus par voie solide. En fait, l'ion ferrate FeO_4^{2-} assez facilement reconnaissables par leur couleur violette. [30]



Figure 3.1 : Photo représentant la couleur de sulfato-ferrates de potassium synthétisé.

3.2. Analyse des ferrates produits par spectroscopie

a) Spectroscopie UV-Visible [27]

En raison de leur couleur violet les ferrates peuvent être détectés dans le domaine du visible (proche de l'infrarouge) entre 500 et 800nm. Les bandes d'absorption

maximales de notre produit dans différentes conditions opératoires sont situées dans l'intervalle [500 et 510 nm], ce qui caractérise le ferrate (VI) tétraédrique, FeO_4^{2-} . à titre d'exemple voir la figure 3.2.

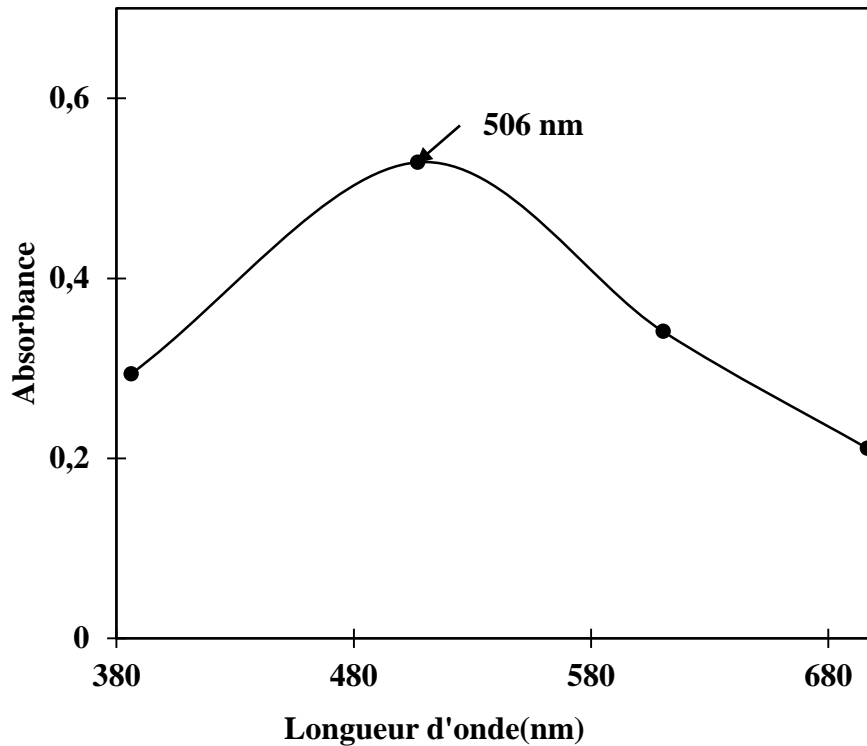


Figure 3.2 : Spectre UV-Visible de sulfato-ferrates de potassium synthétisé.

b) Par spectroscopie IR

L'analyse de la figure 3.3 montre, l'apparition d'une bande d'absorption, au voisinage de 800 cm^{-1} qu'est attribuée à la déformation du tétraèdre FeO_4^{2-} dans les ferrates. [13]

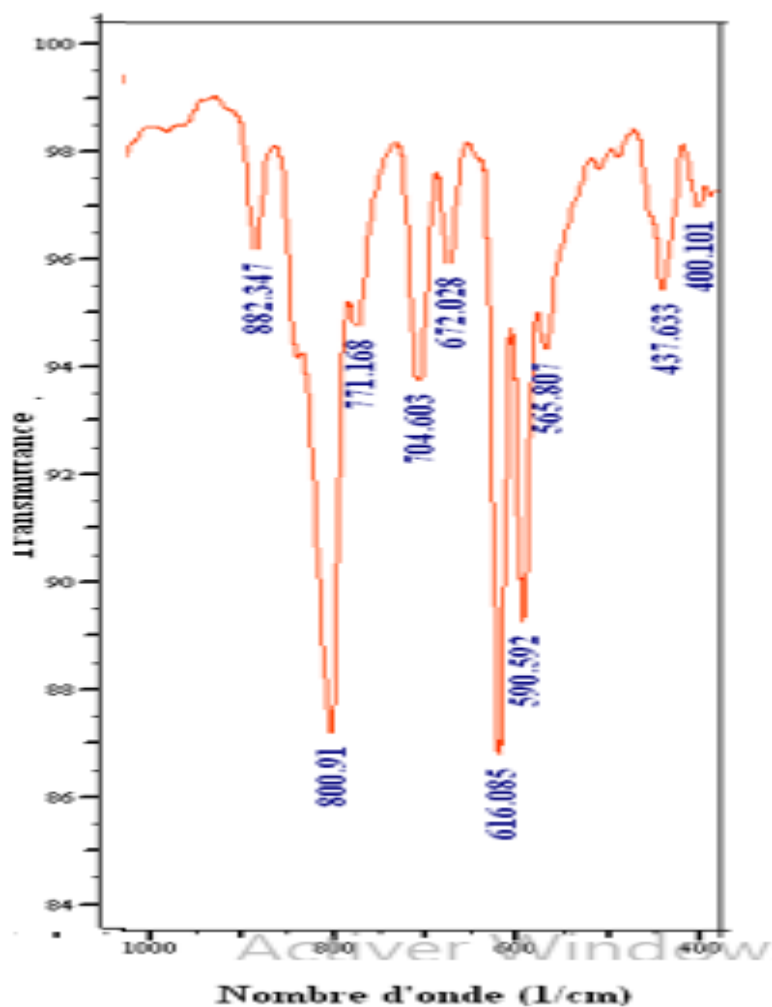


Figure 3.3 : Spectre IR des ferrates obtenus.

3.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse par voie sèche des sulfato-ferrates de potassium [31]

Pour cette étude paramétrique, on a utilisé la spectrophotométrie UV-Visible.

3.3.1. Effet de séchage de sulfate de fer heptahydraté

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



Etant donné que les sulfates de fer utilisé pour préparer les ferrates sont sept fois hydratés donc la présence de cette humidité peut influencer notre synthèse, c'est pour cette raison qu'on a pensé à sécher ce réactif à une température de 90°C. Les réactions sont réalisées pour les conditions opératoires suivantes : m (FeSO₄, 7H₂O)=3g, m (KOH) = 3g,

m (ca(ClO)₂)=1.55g, t = 10 min, R (K/Fe)= 1, t_r= 20 min, D_p= 200μm, différents temps de séchage (0-75 min).

Les résultats obtenus de cette étude de premier paramètre sont présentés sur les figures 3.4.et 3.5.

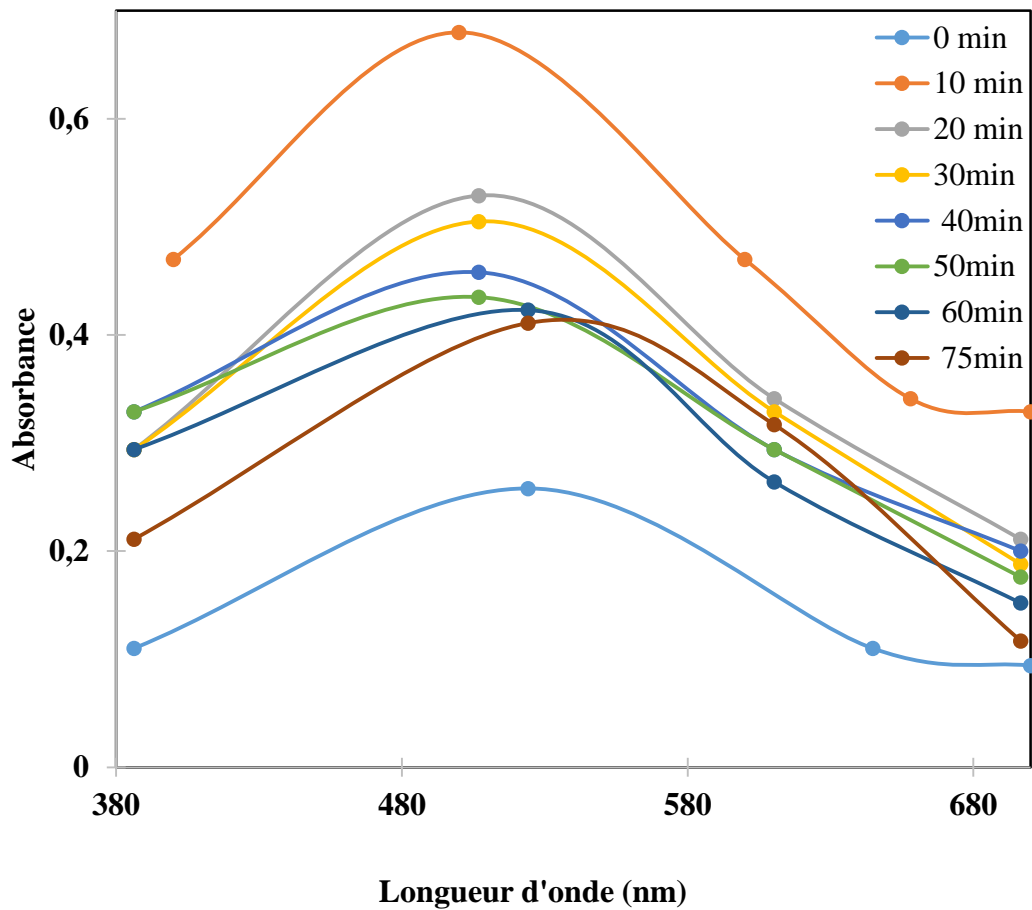


Figure 3.4 : Spectres visibles des ferrates obtenus à différents temps de séchage.

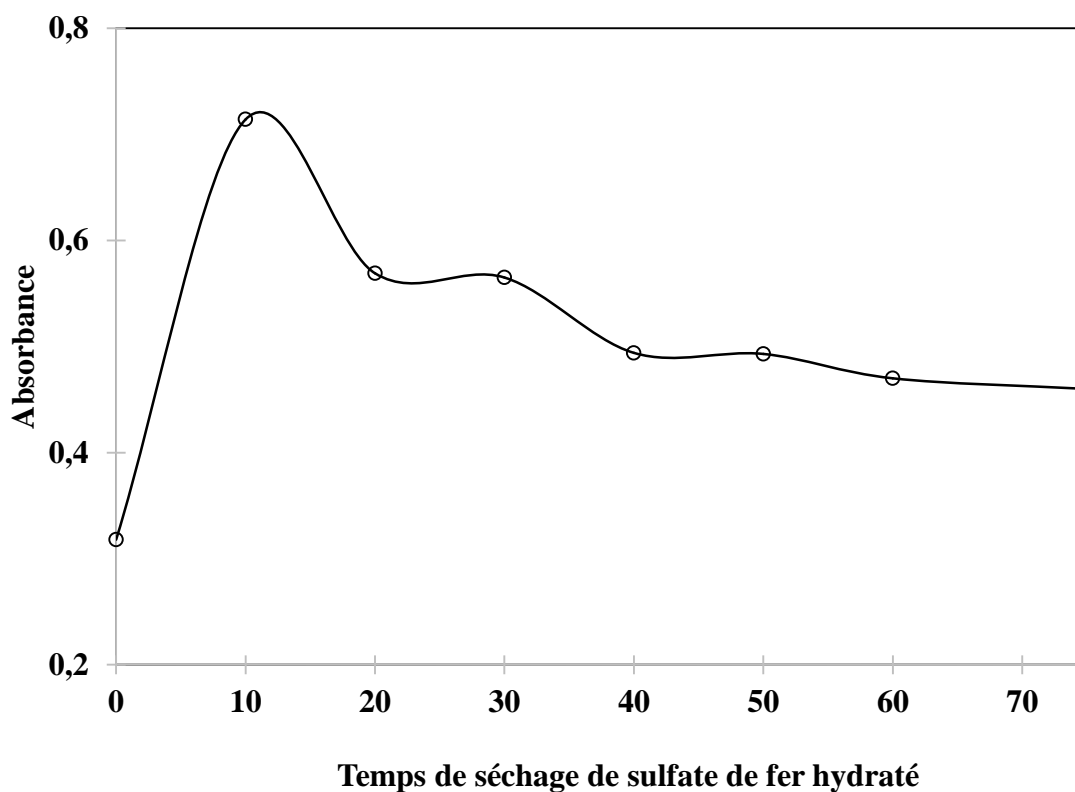


Figure 3.5 : Variation de l’Absorbance des ferrates en fonction du temps de séchage de sulfate de fer hydraté.

L’analyse de la figure 3.4 montre que les différents produits obtenus pour différents temps de séchage de sulfate de fer hydraté sont des ferrates identifiés par une longueur d’onde maximale comprise entre 500 et 510 nm. Alors que, la figure 3.5 indique que la meilleur densité optique et donc la meilleur concentration est obtenue pour une durée de séchage de 10 min, cela peut être traduit par le fait que plus la durée de séchage est longue, plus on élimine la quantité minimale nécessaire pour effectuer la réaction.

La figure 3.6 représente la couleur des ferrates selon leur densité optique, plus la densité est élevée, plus la couleur est foncée.

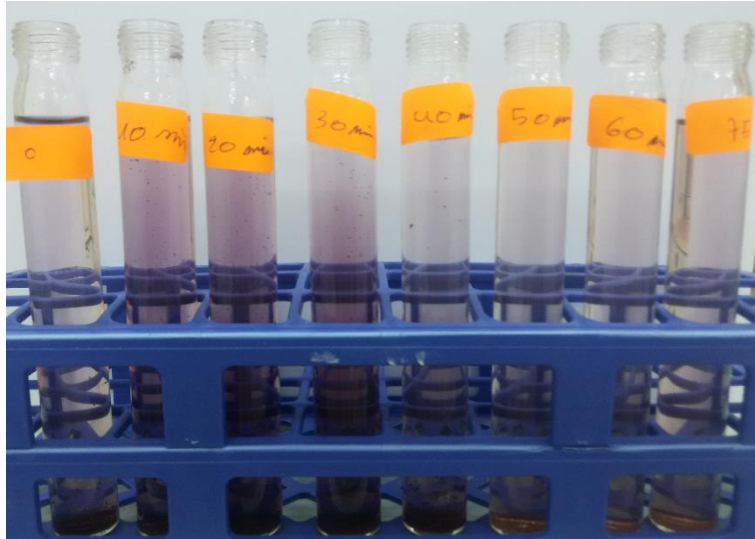


Figure 3.6 : Photo présentant la couleur des ferrates à différents temps de séchage de sulfates de fer hydraté.

3.3.2. Effet du rapport massique K/Fe [11]

Pour étudier l'effet du rapport massique entre la potasse et le sulfate de fer hydraté après avoir fixé le temps de séchage de sulfate de fer hydraté à 10 min. on a travaillé avec différents rapport (0.5-2.5). Les paramètres fixés : $m(\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}) = 3\text{g}$, $m(\text{KOH}) = 3\text{g}$, $m(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = 1.55\text{g}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $t_r = 20\text{ min}$, $R(\text{K/Fe}) = 1$, $D_p = 200\mu$. De cette étude, deux figures 3.6 et 3.7 sont enregistrées.

Avec ces conditions opératoires, on a pu confirmer la présence des ferrates dans chaque échantillon et cela en se basant sur la figure 3.7 où les bandes d'adsorption maximales sont situées dans le domaine [505-510 nm].

La figure 3.8 montre que le rapport massique $\text{K/Fe} = 1$ donne la bonne concentration en ferrate et un rapport supérieur ou inférieur au rapport optimal produit une concentration faible, ce résultat est confirmé par plusieurs travaux. [11 ,31]

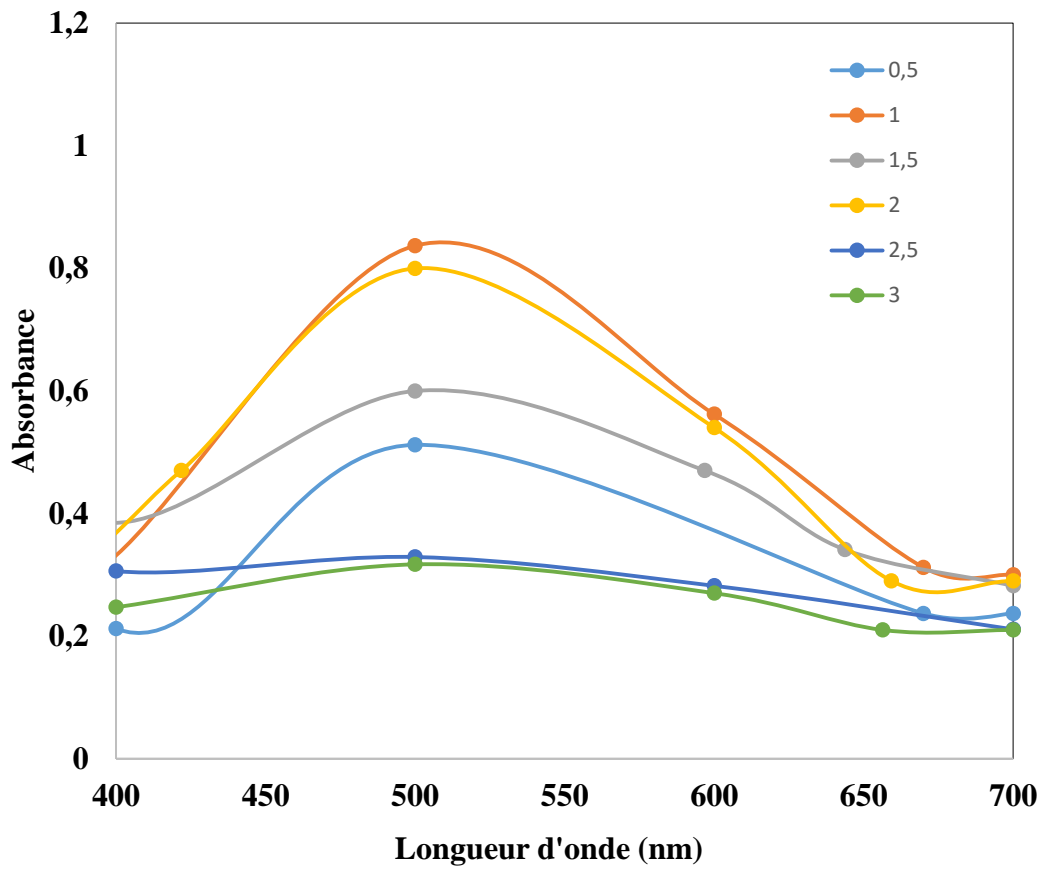


Figure 3.7 : Spectres visibles à différents rapports massiques entre (K/Fe).

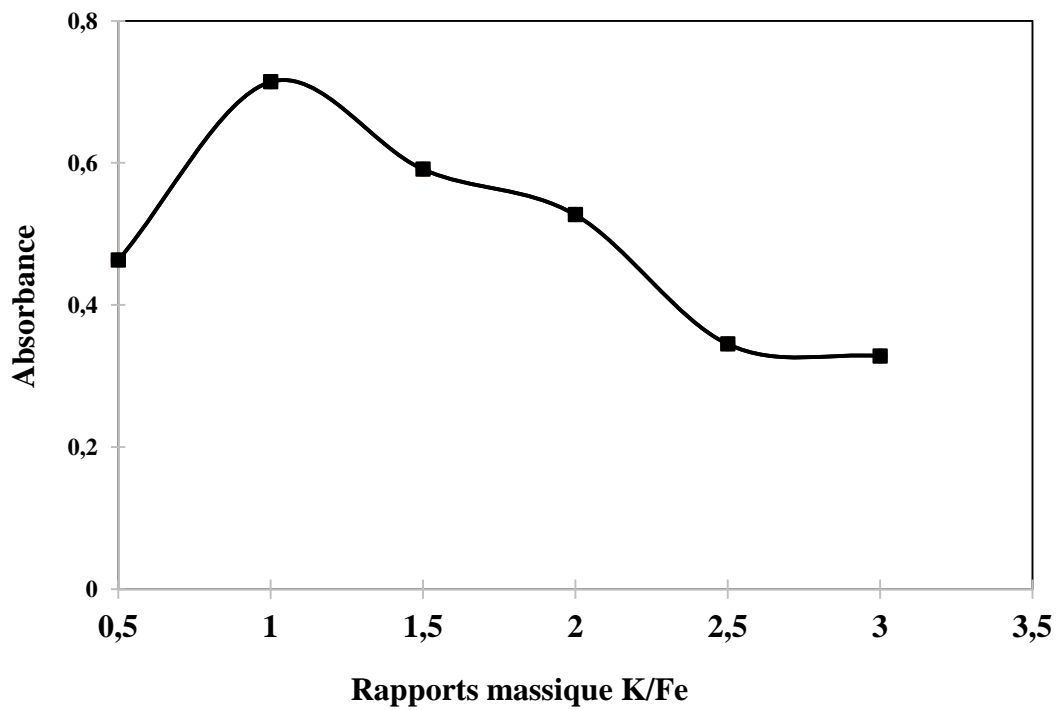


Figure 3.8 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du rapport K/Fe.

3.3.3. Effet de diamètre des particules des réactifs (sulfate de fer(II) et hypochlorite de calcium) sur la synthèse des ferrates [11]

Les résultats obtenus de cette partie d'étude sur l'effet de diamètre des particules des réactifs (sulfate de fer(II) et hypochlorite de calcium) sur la synthèse sont représentés sur les figures 3.9 et 3.10. Les paramètres fixés sont : $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=3\text{g}$ $m(\text{KOH})=3\text{g}$, $m(\text{Ca}(\text{ClO})_2)=1.55\text{g}$, $T=35^\circ\text{C}$, $t_r=20\text{min}$, $D_p=200\mu\text{m}$, $R(\text{K}/\text{Fe})=1$.

De la figure 3.9, on peut identifier les ferrates par leurs longueurs d'onde maximales situées dans l'intervalle [505-510 nm].

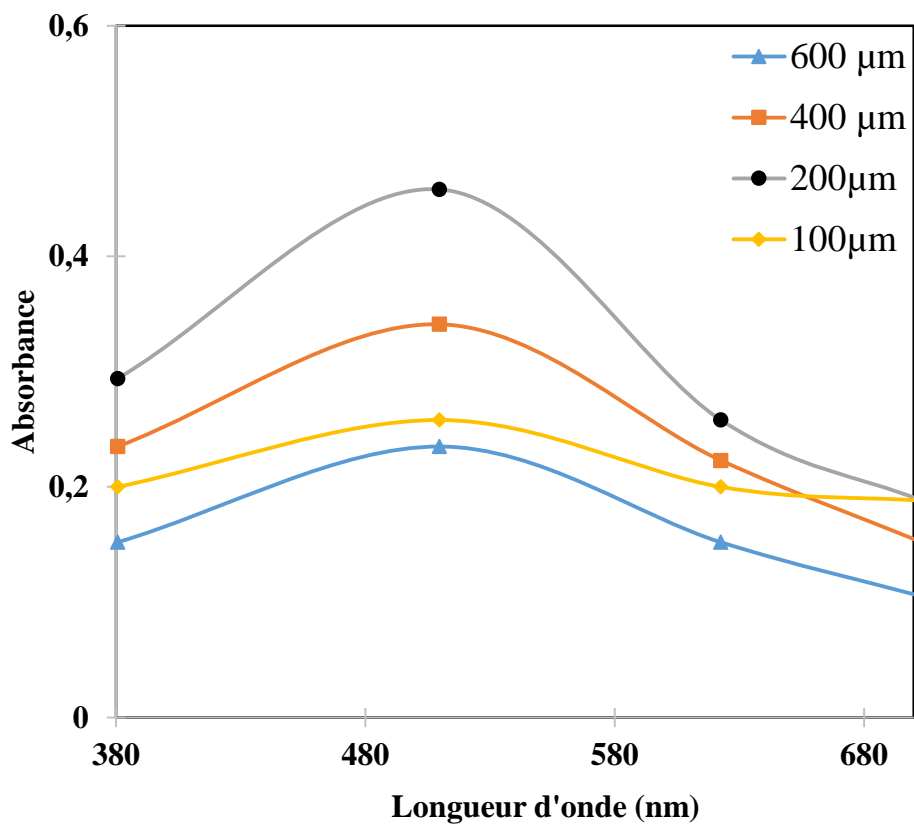


Figure 3.9 : Spectre visibles des ferrates obtenus à différents diamètres des particules.

La figure 3.10 montre clairement que le diamètre optimal pour une bonne concentration en ferrate est 200µm.

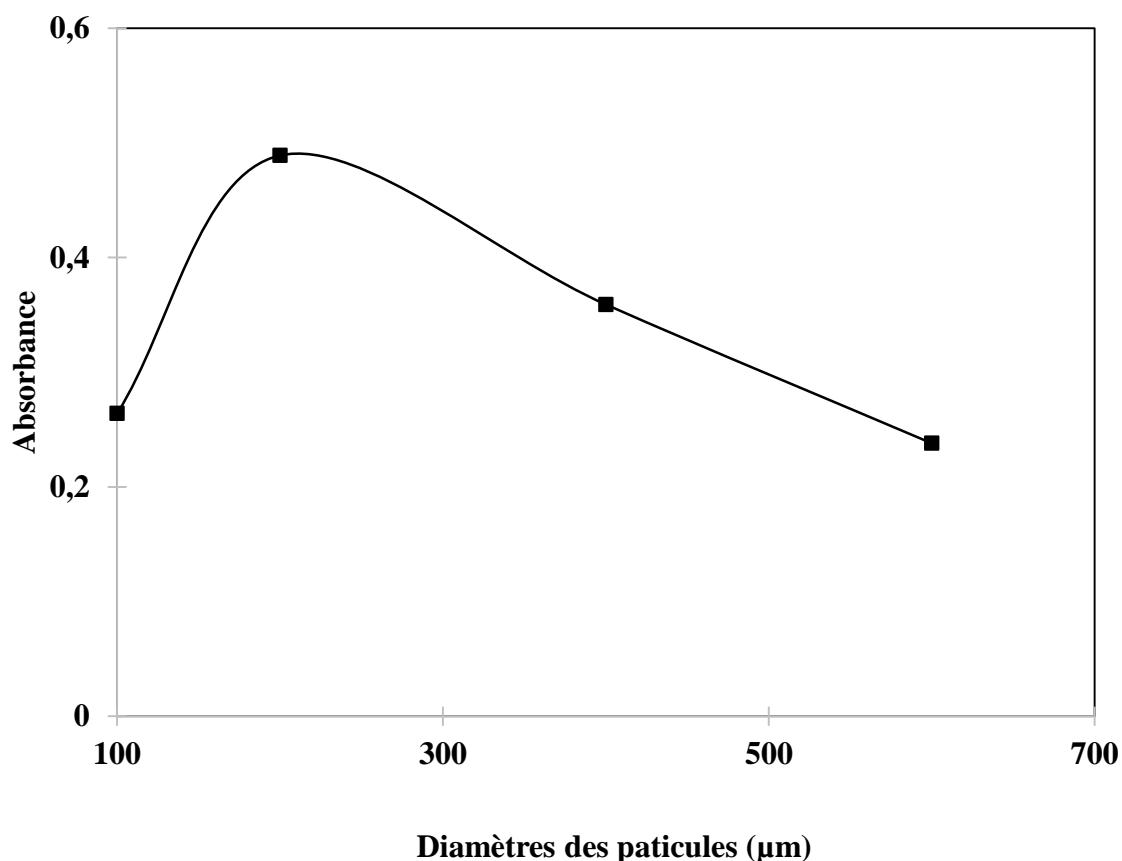


Figure 3.10 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du diamètre des particules.

3.3.4. Effet du temps de réaction sur la synthèse des ferrates [11]

Le temps de la réaction est un facteur important dans la synthèse des ferrates, on peut suivre la disparition des pastilles de KOH. Les réactions sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes : $m(\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}) = 3\text{g}$, $m(\text{KOH}) = 3\text{g}$,

$m(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = 1.55\text{g}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $\text{tr} = 60\text{ min}$, $D_p = 200\ \mu\text{m}$, $R(\text{K}/\text{Fe}) = 1$. Les résultats trouvés sont illustrés sur les figures 3.11 et 3.12

Avec ces différents temps de réaction, la synthèse des ferrates a été faite et cela est prouvé par les bandes d'absorption maximales qui apparaissent entre 500 et 510 nm sur la figure 3.11. D'autres parts, la figure qui présente l'évolution de la densité optique en fonction des temps de réaction suggère l'augmentation de la concentration en ferrate obtenue en fonction du temps de réaction jusqu'à atteindre une valeur maximale à 50 min au-delà elle reste constante à 60 min.

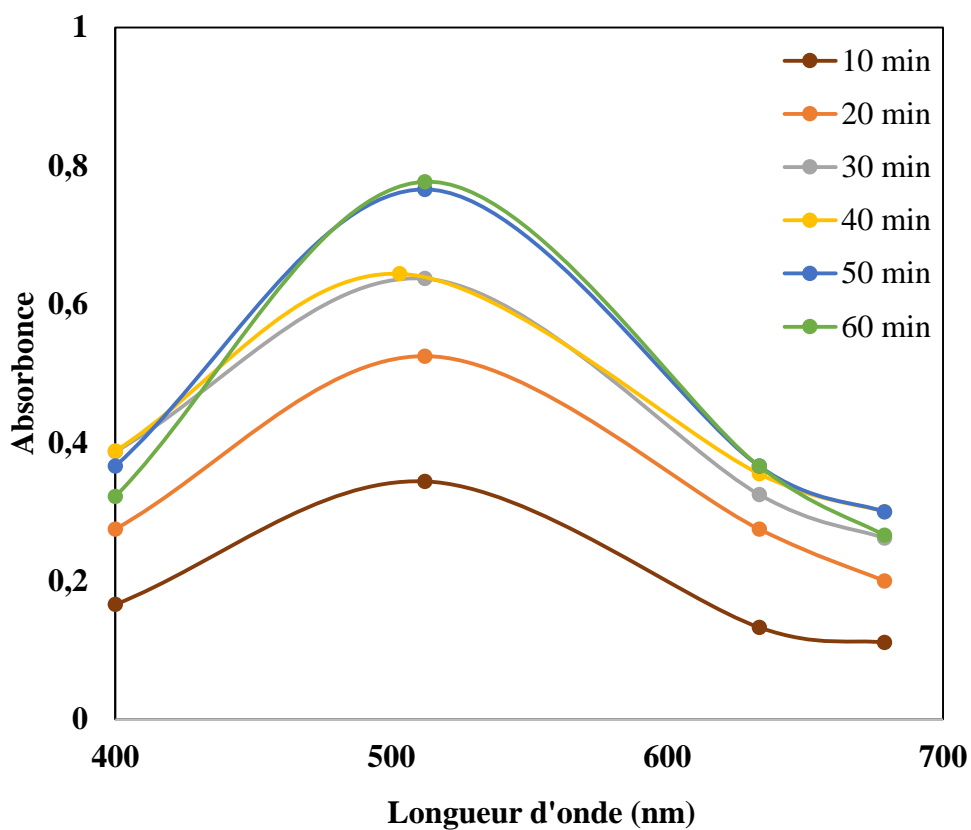


Figure 3.11 : Spectre visibles des ferrates obtenus à différents temps de réaction.

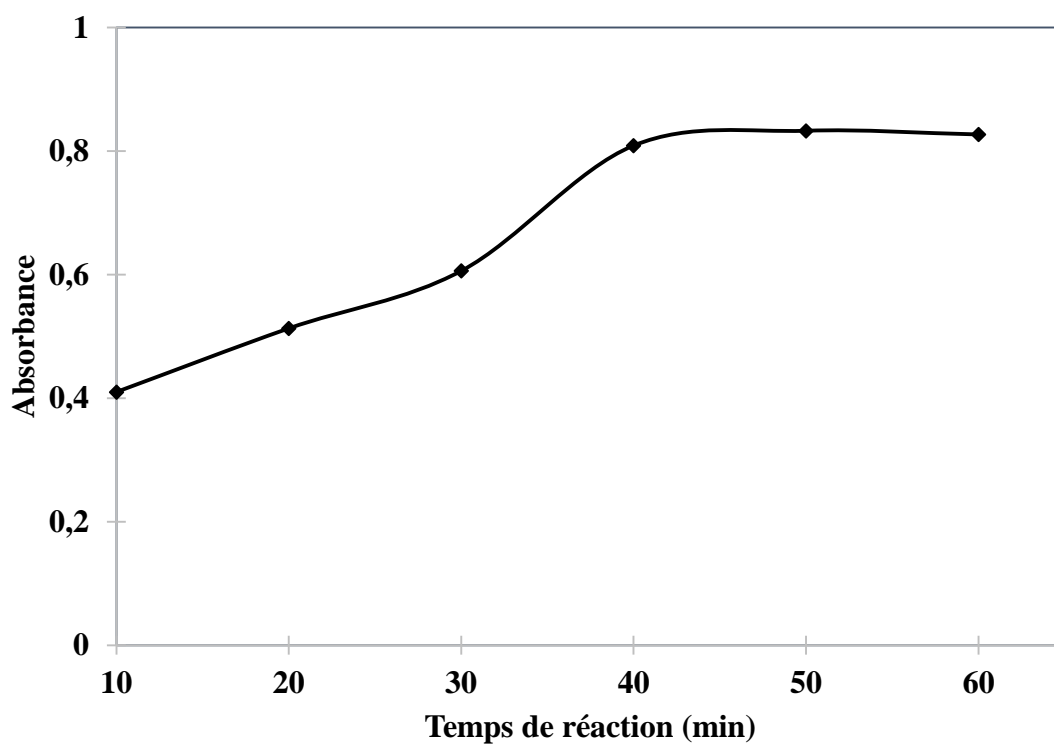


Figure 3.12 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction du temps de réaction.

3.3.5. Effet de la température de la réaction sur la synthèse des ferrates [11]

La température est un paramètre essentiel dans une réaction chimique, son étude est donc nécessaire. Les réactions sont effectuées dans les conditions opératoires suivantes : $m(\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O})=3\text{g}$, $m(\text{KOH})=3\text{g}$, $m(\text{Ca}(\text{ClO})_2)=1.55\text{g}$, $T=35^\circ\text{C}$, $t_r=60\text{min}$, $D_p=200\ \mu\text{m}$, $R(\text{K}/\text{Fe})=1$.

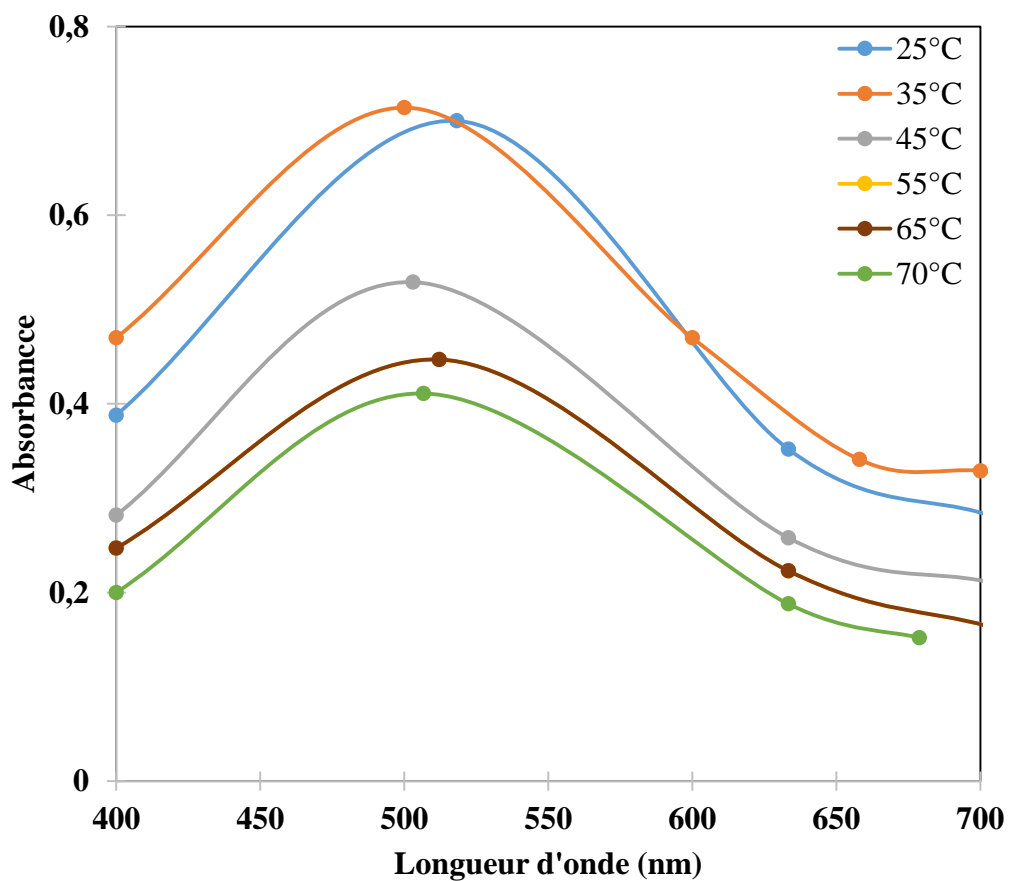


Figure 3.13 : Spectre visibles des ferrates obtenus à différentes températures.

De la figure 3.13, on peut constater qu'on a réussi la synthèse des ferrates et la lecture de la figure 3.14, on peut déduire que la température optimale de synthèse est de 35°C .

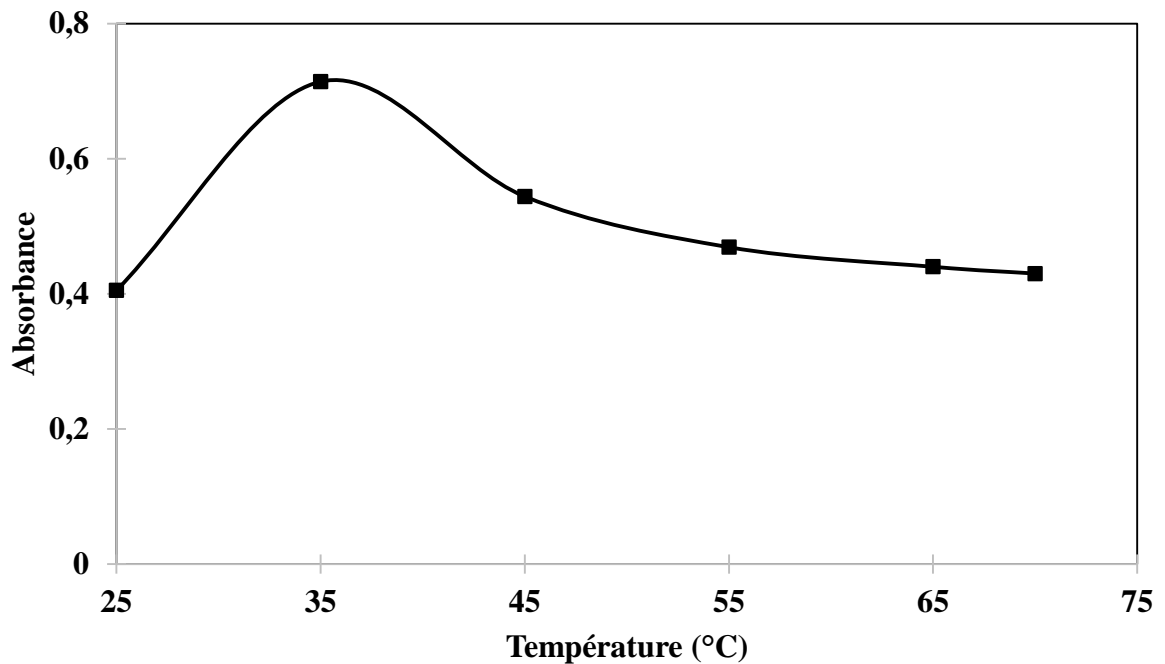


Figure 3.14 : Variation de l'absorbance des ferrates en fonction de la température de la réaction.

3.4. Application des ferrates synthétisés comme cathode dans une pile électrochimique [22,27,28]

Une pile électrochimique est un système électrochimique qui sert à transformer l'énergie électrochimique (réactions oxydo-réduction) en énergie électrique. On distingue deux grandes catégories de piles, les piles jetables, (ou piles primaires) et celles qui se rechargent ; les accumulateurs ou piles rechargeables (Piles secondaires) ou batteries. Les Principaux types de piles qu'on peut trouver sont : pile zinc/carbone, pile leclanché, pile zinc/air, pile au mercure, pile à oxyde d'argent, pile alcaline, cette dernière est très performante, avec une grande capacité de stockage, a une longue durée de vie. Une seule pile alcaline peut remplacer 3,5 piles zinc/carbone. En fait, les piles alcalines qui existent sont conçues généralement avec une cathode d'oxyde de lithium ou de magnésium mais ces cathodes sont néfastes pour l'environnement, c'est pour cette raison que les recherches s'orientent vers l'utilisation d'autres cathodes verts tels que les ferrates.

Pour mettre en évidence le fonctionnement de notre pile, on a fait des essais préliminaires en préparant deux montages expérimentaux, le premier en absence des ferrates et le deuxième en son présence.

Les résultats obtenus sans ferrates sont regroupés dans le tableau 3.1 et 3.2. on peut constater que la valeur de la force électromotrice affichée, dès la première seconde est de 1.438 V et aucune intensité de courant n'est affichée.

Tableau 3.1 : Temps de décharge de la pile sans ferrates.

t (min)	I (mA)	E (V)
0	0	1.438
40	0	1.411

Tableau 3.2 : Temps de la charge de la pile sans ferrates.

t (min)	I (mA)	E (V)
0	0	1.411
17	0	1.420

En présence des ferrates, les expériences montrent, que la valeur de la tension aux bornes enregistrée est de 1.743 V, cette valeur est plus élevée que celle obtenue sans ferrates. En outre, une intensité de courant est affichée en présence des ferrates.

Tableau 3.3 : Temps de la décharge de la pile à base des ferrates.

t (min)	I (mA)	E (V)
0	2.2	1.743
60	2.2	0.943

Tableau 3.4 : Temps de la charge de la pile à base des ferrates.

t (min)	I (mA)	E (V)
0	2.2	0.943
45	2.2	1.465

CONCLUSION

L'objectif de notre étude consiste à déterminer les paramètres optimaux de la synthèse de sulfato-ferrates de potassium par voie sèche à des températures faibles, les caractériser et d'utiliser le ferrate (VI) obtenu comme cathode dans le fonctionnement d'une pile électrochimique.

Les ferrates trouvés ont été analysés par les techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR) et la diffraction des rayons X.

Les paramètres optimaux de la synthèse de sulfato-ferrates de potassium par voie sèche sont : le temps de séchage de sulfate de fer hydraté=10 min, le rapport K/Fe =1, le diamètre des particules = 200 μm , le temps de réaction = 50 min et la température = 35°C.

Une force électromotrice élevée a été enregistrée en présence des ferrates que leur absence, une intensité en courant de 2.2 mA a été affichée.

Pour la suite de ce travail, une étude approfondie sur le mécanisme de la synthèse par voie sèche et le fonctionnement de la pile est souhaitée.

Liste de références

- [1] Sibel Barışçı, Feride Ulu, Heikki Särkkä, Anatholy Dimoglo1 and Mika Sillanpää, “Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3099 – 3117
- [2] Petr Zajíček, Michal Kolár, Robert Pucek, Václav Ranc, Petr Bednár, Rajender S. Varma, Virender K. Sharma, Radek Zboril, "Oxidative degradation of triazine- and sulfonylurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products”, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 1041–1046,
- [3] Vanessa Peing, some Frayret, Thierry Pigot, Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate(VI): Comparison with various oxidants, *Journal of Environmental Management* 157 (2015) 287-296, Xuhui Sun, Qi Zhang, He Liang, Li Ying, Meng Xiangxu, Virender K. Sharma, Ferrate(VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.020>
- [4]. Mohammad Alsheyab, Jia-Qian Jiang, Cecile Stanford “Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions”, *Desalination* 254 (2010) 175–178.
- [5]. Panagouloupoulos Alexios, Comparative Performance of Potassium Ferrate in Wastewater and Water Treatment, Civil Engineering, School of Engineering Center for Environmental Health Engineering Guildford, GU2 7XH, April 2004, 151pages.
- [6]. Alexios Panagouloupoulos, ‘Comparative Performance of Potassium Ferrate in Wastewater and Water Treatment, thèse PHD, University of Surrey, Londres, 2004.
- [7]. Mohammad Alsheyab, Jia-Qian Jiang, Cecile Stanford “Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions”, *Desalination* 254 (2010) 203–208.
- [8]. Alsheyab Mohammad, Jiang Jia-Qian, Stanford Cecile, « 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.
- [10]. Sibel Barışçı, Feride Ulu, Heikki Särkkä, Anatholy Dimoglo1 and Mika Sillanpää,

“Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3099 – 3117.

[11]. OSTROSI. Etleva, « Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant », Thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2007.

[12]. Becarud Nicole, « Contribution a l'étude analytique des ferrates », rapports du commissariat de l'énergie atomique R 2895, Paris VIII.

[13]. 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.

[14] Sharma Virender K, « Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds : Kinetics and mechanism », *Coordination Chemistry Reviews*, 257, (2013), 495–510

[15] Licht Stuart, Tel-Vered Ran, Halperin Leonid, « Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds », *Electrochemistry Communications*, 4, (2002), 933–937.

[16] AUBERTIN N, NEVEUX N, GERARDIN R, EVRARD O, « Synthèse d'un sulfatoferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux », *REVUE DES SCIENCES DE L'EAU*, 1, (1996), 17-30.

[17] Eng Yong Yong, Sharma Virender K, Ray Ajay K, « Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant », *Chemosphere*, 63, (2006), 1785–1790.

[18] SEUNG-MOK Lee, DIWAKAR Tiwari, « 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.

[19] Tiwari Diwakar, Lee Seung-Mok, *Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical*, Waste Water - Treatment and Reutilization Edited by Prof. Fernando Sebastián García Einschlag, 01 April 2014, 276 pages.

[20] Zboril Radek, Andrle 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.

[21]Xuhui Sun, Qi Zhang, He Liang, Li Ying, Meng Xiangxu, Virender K. Sharma, Ferrate(VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.020>

[22] Ramaroson Jean de Dieu, Andrianaivoravelona Jaconnet Oliva, Ralinirina Holisoa Rantsaniaina, Rakotosaona Rijalalaina, Andrianary 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, BP 6294 Antananarivo 101, Email : ddramaro@yahoo.fr;

[23] 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.

[24] 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.

[25] 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.

[26] Licht Stuart, Yang Lan, Wang Baohui, « Synthesis and analysis of Ag₂FeO₄ Fe(VI) ferrate super-iron cathodes », *Electrochemistry Communications*, 7, (2005), 931-936.

[27] Stuart Licht *, Baohui Wang, Susanta Ghosh, Jun Li, Ran Tel-Vered« Enhanced Fe(VI) cathode conductance and charge transfer: effects on the super-iron battery» *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 535–540

[28] Stuart Licht *, Baohui Wang, Gang Xu, Jun Li, Vera Naschitz«Solid phase modifiers of the Fe(VI) cathode : effects on the super-iron battery» Electrochemistry Communications 1 (1999) 527–531

[29] Les accumulateurs « Super-iron »1990 Wikipédia

[30]Wei Guan, Zhigang Xie, and Jia Zhang, Preparation and Aromatic Hydrocarbon Removal Performance of Potassium Ferrate, Journal of Spectroscopy, Volume 2014, Article ID 171484, 8 pages

[31] office européen des brevetsEP 035484381

