

**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 DIPLOME DE

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Intitulé du mémoire

**La synthèse électrochimique des ferrates (VI)  
et leurs applications dans le traitement des  
métaux lourds**

**Présenté par :**

Harrouche Yousra

Bouhacene Rania

**Encadré par :**

Mme : Hamitouche.H

Mme : Bennacer.N

Année universitaire 2019/2020



# **La synthèse électrochimique des ferrates (VI) et leurs applications dans le traitement des métaux lourds**

## REMERCIEMENTS

En préambule de ce mémoire, nous tenons tout d'abord à remercier « ALLAH » Tout puissant Qui nous a guidés sur le droit chemin et Qui nous a inspiré les bons pas et réflex. Sans sa Miséricorde, ce travail n'aurait pas abouti.

Nos vives gratitude vont à Mme : « Hamitouche » qui nous a fait l'honneur d'être notre promotrice, ainsi Mme « Bennacer » notre Co-promotrice, nous les remercier pour leur confiance manifeste, sagesse, Précieux conseils et leur foi dans l'action.

Je ne trouve pas les mots pour exprimer ma gratitude envers monsieur « Bouras » pour son engagement à nos côtés, son enseignement et son soutien tous au long de ces deux dernières années.

Nous ne pouvons pas achever ce mémoire sans exprimer notre gratitude au corps professoral et administratif de département de Génie des procédés à l'université de BLIDA1.

En fin nous adressons de sincères remerciements à toutes les personnes qui ont Contribuées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicace

C'est avec une profonde gratitude et sincère mots, que nous dédions ce modeste travail de fin d'étude à celles qui nous a arrosées de tendresse et d'espoir, à la source d'amour qui nous a bénies par ces prières... nos mamans

A nos pères dont leurs sacrifices, soutien et amour n'ont jamais cessé, et que par leurs encouragements on a pu surmonter tous les obstacles.

Que DIEU leur prête santé et longue vie.

Nous exprimons nos hautes expressions d'amour à nos frères et sœurs, pour leur soutien moral et leurs aides précieuses.

Je dédie ce travail spécialement à l'âme de mon grand-père, Puisse DIEU, le tout Puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

Une dédicace spéciale pour nos amis en témoignage de l'amitié qui nous uni, des souvenirs, et de tous les moments que nous avons passés ensemble.

Et a tous nos collègues de la promo 2019/2020

Sans oublié toutes les personnes que nous portons dans nos cœur.

## ملخص :

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو التخلص من المعادن الثقيلة الموجودة في مياه الصرف الصحي بواسطة جزيئات الحديديات (VI). قمنا باختيار الطريقة الكهروكيميائية لتحضير جزيئات الحديديات (VI) لانها ابسط طريقة للحصول على جزيئات الحديديات (VI) على شكل سائل و بدون شوائب.

لقد مكنا التوليف البيولوجرافي من إبراز التطبيقات المختلفة لـ جزيئات الحديديات (VI) و خاصة في مجال المعادن الثقيلة.

و أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن جزيئات الحديديات (VI) فعالة للغاية في القضاء على المعادن الثقيلة والملوثات الأخرى ( الطحالب، الأدوية، المبيدات، الأصباغ)

## Résumé :

L'objectif principal de cette étude est l'élimination des métaux lourds situés dans les eaux usées par les ferrates (VI). On a choisi la méthode électrochimique pour préparer les ferrates (VI) car elle est la plus simple pour obtenir les ferrates (VI) sous forme liquide et sans impuretés. La synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence les différentes applications des Ferrates (VI) et notamment dans le domaine des métaux lourds.

Les résultats obtenus montrés que les ferrates (VI) est très efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autre polluants (les algues, produits pharmaceutiques, pesticides, les colorants).

## Summary:

The main objective of this study is the elimination of heavy metals located in wastewater by ferrates (VI). We chose the electrochemical method to prepare the ferrates (VI) because it is the simplest to obtain the ferrates (VI) in liquid form and without impurities.

The bibliographical summary has enabled us to highlight the different applications of Ferrates (VI) and in particular in the field of heavy metals.

The results obtained shows that ferrate (VI) is very effective in removing heavy metals and other pollutants (algae, pharmaceuticals, pesticides, dyes).

## Table de matières

<b>I. Introduction générale</b> .....	<b>2</b>
---------------------------------------	----------

### **CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES FERRATES**

I. Introduction.....	3
I.1.Le fer et ses composé	3
I.2. Les Ferrates (IV) .....	4
I.3.Les Ferrates (V) .....	5
I.4.Les Ferrates des alcalins (VI) .....	5
I.4.1. Historique de préparation des ferrates alcalins .....	6
I.4.2. Propriétés des Ferrates .....	7
I.5. Synthèse du Ferrate.....	9
I.5.1. Préparation des Ferrates par voie électrochimique .....	11
I.5.2. Paramètres de synthèse électrochimique .....	12
I.6.Caractérisation du Ferrate (VI) synthétisé .....	16
I.6.1. Estimation quantitative du Ferrate (VI) .....	16
I.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	17
I.6.3. Méthode de diffraction des rayons X sur poudre (XRD).....	18
I.6.4. Etude au microscope électronique à balayage .....	18
I.6.5. Spectroscopie Mössbauer.....	18
I.6.6. Méthodes électrochimiques .....	18
I.7. Domaine d'utilisation des ferrates .....	19
I.7.1. Traitement des eaux .....	19
I.7.2. Avantages et inconvénients d'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels.....	23

### **CHAPITRE 2 : LES METAUX LOURDS**

II.1. Les eaux usées .....	25
II.1.1Définition.....	25

II.1.2. Les Origines des eaux usées .....	25
II.1.3. Caractéristiques des eaux usées .....	26
II.2. Les métaux lourds.....	26
II.2.1. Définition.....	26
II.2.2. Liste des métaux lourds .....	27
II.2.3. Caractéristiques des métaux lourds .....	28
II.2.4. Impact des métaux lourds sur l'environnement.....	29

### **CHAPITRE 3 : LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

III.1. Introduction .....	31
III.2. Les applications des ferrates (VI).....	31
III.2.1. Dans le traitement des algues vertes.....	31
III.2.2. Dans le traitement des édulcorants .....	33
III.2.3. Dans le traitement des pesticides.....	34
III.2.4. Dans le traitement des antibiotiques.....	34
III.2.5. Dans le traitement des produits pharmaceutiques .....	36
III.2.6. Dans le traitement des colorants.....	38
III.2.7. Dans le traitement des microbes.....	40
III.2.8. Dans le traitement des métaux lourds.....	42
III.2.9. La matière Organique.....	46
<b>Conclusion.....</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>48</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Présentation de la molécule du Ferrate $[\text{FeO}_4^{2-}]$ .....	4
<b>Figure I.2</b> : Structure Hybride de résonance de l'ion de fer.....	7
<b>Figure I.3</b> : Diagramme approximatif $E=f(\text{pH})$ des composées plus répandues de fer.....	8
<b>Figure I.4</b> : Cellule électrochimique pour la production de ferrate.....	11
<b>Figure I.5</b> : Les caractéristiques des eaux usées .....	26

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b> : Différents états d'oxydation du Fer.....	3
<b>Tableau I.2</b> : Avantages et inconvénients d'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels.....	23

## Abréviation

**DC** : Densité de courant.

**CA** : Courant alternatif.

**EA** : efficacité actuelle.

**CE** : consommation d'énergie.

**ABTS**: 2,2'-azino-bis,3-éthylbenzo-thiazoline-6-sulfonate.

**IRTF** : Infrarouge à transformation de Fourier.

**XRD** : Diffraction des Rayons X sur poudre.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**CV** : Voltmètre Cyclique.

**MES** : Matière en suspension.

**DCO** : demande chimique d'oxygène.

**DBO** : Demande biologique d'oxygène.

**HA** : Acide humique.

**PFC** : polyferric chloride.

**ACE** : Acésulfame potassique.

**PCP** : Pentachlorophénol.

**BDDE** : Electrode diamantée dopé aux bords.

**MON** : Matière organique naturel.

**RO16** : Réactive Orange 16.

## Introduction générale

Les Ferrates (VI) sont définis comme étant des composés du fer sous son état d'oxydation (+6). Ils se sont révélés être des oxydants très prometteurs, “verts” et déployés dans les technologies de traitement de l'eau [1].

L'importance des ferrates s'avère grandissante en raison de ses applications dans le traitement des eaux et des effluents industriels du fait de la nature multifonctionnelle du  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  (Oxydant, floculant, coagulant, désinfectant, décolorant, désodorisant, désulfurant, déphosphatant, ... etc.) [2].

Les Ferrates (VI) se caractérisent par des bonnes propriétés chimiques, souhaitables, telles qu'un potentiel redox extrêmement élevé ( +2,20 V en solution acide et + 0,72 V en solution alcaline). Grâce à ces propriétés uniques, le ferrate (VI) est capable d'éliminer les micro-organismes, les métaux, les virus, les divers types de micropolluants susceptibles d'exister dans les eaux usées, les composés inorganiques et/ou organiques (naturels et synthétiques) [3].

Les ions ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) se complexent avec les métaux alcalins (Li, Na, K et Rb) et aussi avec les alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba). Cependant, la plupart des travaux en relation avec cette thématique se sont concentrés sur la synthèse des sels de sodium et de potassium de Fe (VI) ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  et  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) en raison de leurs simplicités et de leurs stabilités [4].

Les ferrates ont l'avantage d'entraîner la formation d'hydroxydes de fer ( $\text{Fe}[\text{OH}]_3$ ) grâce à leur charge environnementale minimale et s'avèrent être de meilleurs désinfectants par rapport au chlore, chloramines et l'ozone et génèrent beaucoup moins ou pas de sous-produits de désinfection bromés [5] ni iodés [6].

Les inconvénients des ferrates se limitent à leur production difficile ainsi que leur stabilité due à la forte affinité électrochimique du fer hexavalent [7]. L'une des raisons est donc l'instabilité de la solution de ferrate produite par les méthodes traditionnelles de synthèse [8].

En général, il existe trois méthodes de préparation des ferrates (VI) : Oxydation par voie sèche, Oxydation par voie humide et Oxydation électrochimique. Cette dernière présente plusieurs avantages et a été largement étudiée puisqu'elle nécessite juste une faible demande de produits chimiques et de courts temps de synthèse [9]. Toutefois, l'efficacité de ce processus

dépend de la composition de l'anode, la concentration de l'électrolyte, du temps et de la température d'électrolyse.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres.

- Le premier chapitre fournit une recherche bibliographique sur les ferrates, leur historique de préparation en particulier sur les ferrates (VI), les méthodes de synthèse de ces derniers et leurs domaines d'utilisation.
- Le deuxième chapitre traite les métaux lourds situés dans les eaux usées et leurs impacts sur l'environnement.
- Les applications des ferrates (VI) sont décrites dans le troisième chapitre.

***Chapitre 1 :***  
***Généralités sur les***  
***ferrates***

## I. Introduction

L'état d'oxydation +6 du fer, ferrate (VI) [ $\text{FeO}_4^{2-}$ ], suscite un regain d'intérêt en raison de son potentiel en tant qu'oxydant Bénéfique pour la synthèse organique, en tant que produit chimique dans le développement d'une technologie plus propre « plus verte » pour les processus d'assainissement et comme alternative pour les cathodes de batterie respectueuses de l'environnement. Cet intérêt a conduit de nombreux chercheurs à concentrer leur attention sur la synthèse du ferrate (VI).

Que signifie le ferrate (VI) ?

### I.1. Le Fer et ses composés

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). Il existe aussi d'autres états d'oxydation exceptionnellement élevés (+4, +5, +6) qui sont nommés ferrates. Comme la montre la Figure 1, les plus stables sont les ferrates (VI) ( $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) [10].

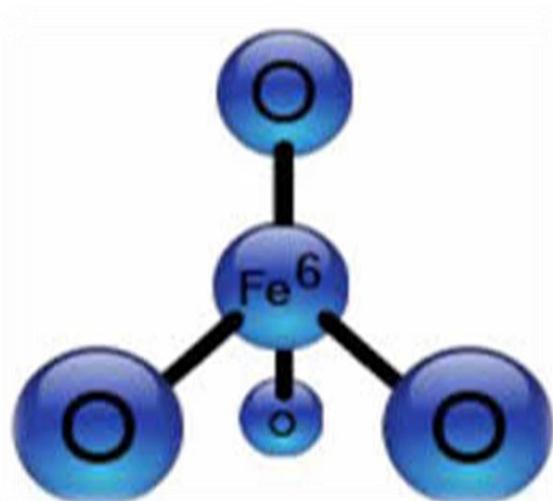
**Tableau I.1** : Différents états d'oxydation du fe.

N°	Composées	Nom
1	$\text{FeO}$	Oxyde Ferreux
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Oxyde Ferrique
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Oxyde Ferroso-ferrique
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Oxyde Ferrique monohydrate
5	$\text{FeOOH}$	Oxyhydroxyde Ferrique
6	$\text{FeO}_2^{2-}$	Hypo-Ferrite
7	$\text{FeO}^{2-}$	Ferrite
8	$\text{FeO}_3^{2-}$	Ferrate(IV)

9	$\text{FeO}_4^{4-}$	Ferrate(IV)
10	$\text{FeO}_4^{3-}$	Ferrate(V)
11	$\text{FeO}_4^{2-}$	Ferrate(VI)
12	$\text{FeO}_5^{2-}$	Ferrate(VIII)

L'ion  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  possède une structure tétraédrique comparable à sa géométrie covalente à l'état solide ( Jiang and Lloyd) [4]. (Figure I.1)

L'ion ferrate ( $\text{FeVIO}_4^{2-}$ ) a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés chimiques souhaitables, comme sa très grande capacité oxydante. Dans ce contexte, il a été utilisé comme oxydant vert dans divers domaines, telles que dans les transformations organiques synthétiques, la catalyse par oxydation de l'eau, l'assainissement des déchets et les cathodes de piles de grande capacité (Ciabatti et al. ) [4].



**Figure I.1** : Présentation de la molécule du ferrate  $[\text{FeO}_4]^{2-}$ .

## I.2. Les ferrates « IV »

Il existe trois types de composés du fer au degré d'oxydation « IV » : les metaferrates, les orthoferrates et les pentaoxoferrates.

- **Les metaferrates** : Ils se caractérisent par le rapport O/Fe qui est égal à 3. Leur formule est du type :  $\text{MFeO}_3$  où "M" est un élément divalent (alcalinoterreux,  $\text{Pb}^{2+}$ ) [11].

- **Les orthoferrates** : Se caractérisent par le rapport O/Fe égal à 4 dont la formule correspondante est  $M_2FeO_4$  où “M” est un élément divalent (alcalino-terreux tels que  $Ba^{2+}$  et  $Sr^{2+}$ ) [12].
- **pentaoxoferrates** : Se caractérisent par le rapport O/Fe égal à 5. Leur formule correspondante est du type  $M_3FeO_5$  où “M” est un élément divalent. Seul le pentaoxoferrate de baryum est décrit dans la littérature (Scholder1965) [13].

### I.3. Les ferrates « V »

Le composé  $K_3FeO_4$  est le seul sel de fer (V) cité dans la littérature. Wahl *et al.* (1956). Il a été synthétisé pour la première fois en 1956 grâce aux mélanges de  $Fe_2O_3$  et  $KOx$  chauffés à 400-500 °C sous oxygène. Néanmoins, le composé obtenu n’est pas pur puisqu’il est pollué par les composés  $KFeO_2$  et  $KOx$ . Scholder (1965) [4] l’a obtenu en mélangeant les composés  $Fe_2O_3$ ,  $KFeO_2$  ou  $K_2FeO_4$  avec de la potasse anhydre, sous courant d’oxygène entre 600 et 700 °C. Au-delà de 700 °C et sous oxygène, ce composé devient instable.

Enfin, le ferrate (V) a été obtenu sous forme d’un monocristal par mélange intime de  $K_2O_2$  et  $KFeO_2$  suivant un rapport 1,78/1, chauffé lentement, à une vitesse voisine de 60 à 70 °C par jour dans un récipient en argent jusque 470 °C. Il est ensuite recuit 18 jours à cette température, puis 5 jours à 350 °C (Hoppe et Mader) [14]. Par transparence, les monocristaux de  $K_3FeO_4$  sont de couleur rouge brun sombre. Ils sont altérables à l’air et doivent être conservés sous paraffine séchée. En solution, le composé  $K_3FeO_4$  se démanteler en  $Fe(VI)$  et  $Fe(OH)_3$ .

Le composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d’espace  $Pnma$ , de paramètres :  $a = 7,7016 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,092 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,837 \text{ \AA}$ . La structure est caractérisée par des groupements  $FeO_4$  isolés. Le fer est en site tétraédrique déformé ; l’arête O(1)-O(1) est très allongée et l’angle O(1)-Fe-O(1) a une valeur de 123°. Les distances Fe-O varient de 1,71 à 1,72 Å.

### I.4. Les ferrates des alcalins « VI »

#### I.4.1. Historique de préparation des ferrates alcalins

La première description du ferrate a été donnée 1702 [15]. En 1715, Stahl a observé l’apparition d’une couleur rouge-pourpre lorsqu’un sel fondu résultant d’une mixture de nitrate

de potassium et de limaille de fer a été dissoute dans l'eau [16]. Plus d'un siècle plus tard, en 1834 un composé identique a été formé durant le chauffage d'une mixture de potasse et de divers minerais de fer [17]. En 1841, Poggendorf a constaté l'apparition de la couleur pourpre dans l'oxydation anodique d'une électrode de fer dans une solution alcaline forte [18]. Dans la même période, Fermy, a suggéré une formule de  $\text{FeO}_3$  pour ce composé coloré [19], même s'il n'a jamais été isolé. La présence de l'État d'oxydation "+ 6" du ferrate de potassium et de baryum a été montrée par différentes méthodes plus tard. En effet, Moeser a publié son travail dans une revue sur les ferrates et de leur chimie. La période suivante d'intérêt notable pour les composés ferrates (VI) est apparue au début du XXème siècle avec le développement de la technologie des batteries alcaline Ni-Fe. Haber [20] et Pick [21] ont examiné l'influence de divers paramètres de processus sur la synthèse électrochimique du ferrate (VI).

A partir des années 1950, il y a eu, de nouveau, une résurgence d'intérêt pour les ferrates (VI) principalement à cause de leur potentiel à oxyder les composés organiques relativement stables [22]. Pendant ce temps, plusieurs chercheurs ont étudié la production chimique des ferrates (VI) par des techniques électrochimiques Tosěk[23] et Helferich[24] et plus tard par Venkatadri et al[25]. Ces auteurs ont mis l'accent sur l'optimisation des conditions qui offrent le plus haut rendement actuel pour la synthèse électrochimique du ferrate (VI). Les résultats obtenus ont montré une augmentation marquée du nombre de nouvelles demandes des ferrates (VI), en particulier dans l'utilisation en synthèse organique, la protection contre la corrosion et l'amélioration de l'environnement [26].

Des recherches plus récentes sur les ferrates (VI) ont également impliqué le développement de nouvelles techniques de caractérisation qui permettent de comprendre mieux les mécanismes réactionnels et les propriétés de ferrate (VI) [7].

Au cours des dernières années, beaucoup de nouvelles données ont été publiées sur la préparation des ferrates (VI) et leur application dans l'élimination de divers composés organo-inorganiques, radionucléides ainsi que sur le mécanisme de leur action [7].

## I.4.2. Propriétés des ferrates

### I.4.2.1. Propriétés physiques

#### ➤ Structure

- Les ions de Fe « VI » peuvent avoir trois structure hybrides de résonance dans une solution aqueuse.
- Les études basées sur l'analyse par diffraction des rayons X « XRD » des ferrates solides suggèrent une structure tétraédrique « Figure I.2 ». Dans le ferrate, l'ion «  $\text{Fe}^{6+}$  » situé au centre est lié de façon covalente à quatre atomes d'oxygène équivalents au coin du tétraèdre [29].

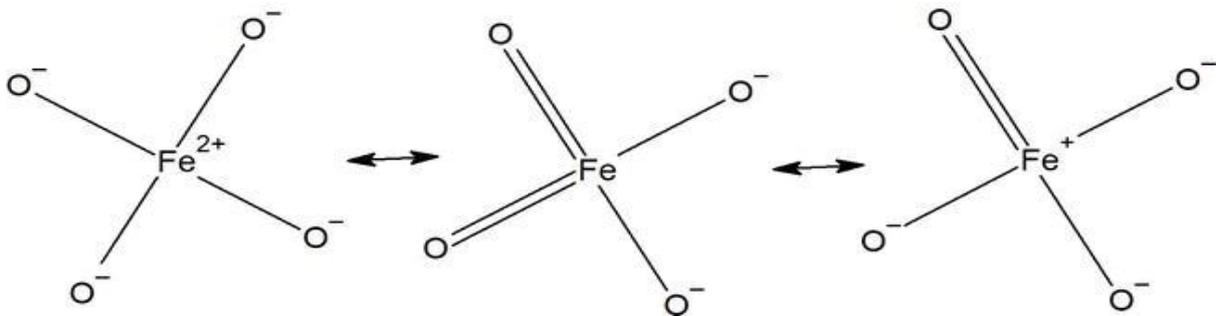


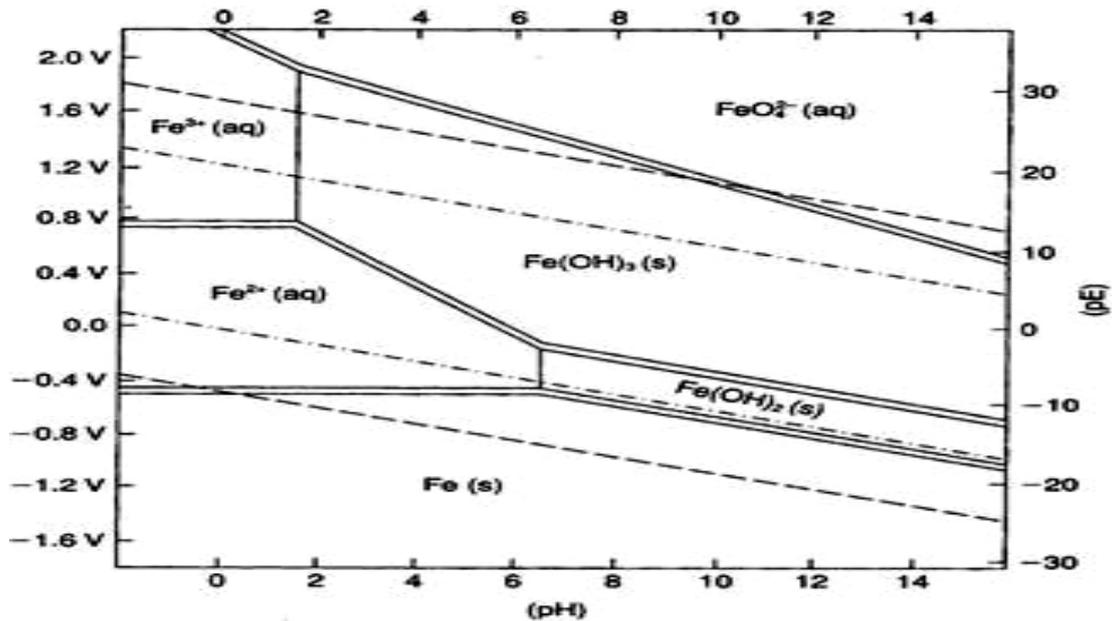
Figure I.2 : Structure hybride de résonance de l'ion de Fe « VI ».

### I.4.2.2. Propriétés chimiques

#### ➤ Stabilités

Le fer existe dans deux états d'oxydation : soit sous forme ferreux ( $\text{Fe(II)}$ ) soit sous forme ferrique ( $\text{Fe(III)}$ ). Toutefois, dans de fortes conditions d'oxydation, on peut obtenir un état d'oxydation plus élevé (+IV, +V et +VI) que l'on appelle ferrate. En se basant sur le diagramme  $E = f(\text{pH})$ , i connu sous le nom de diagramme Pourbaix (Figure I.3), nous pouvons visualiser la présence de diverses formes de fer à différents pH et dans un environnement oxydatif/réductif.

Un environnement réducteur est représenté généralement par de faibles valeurs de pE alors que des valeurs de pE élevées représentent plutôt un environnement oxydant. Les ferrates prédominent dans la région supérieure du diagramme E-pH, alors que le fer existe sous la forme  $\text{Fe(0)}$  au bas.



**Figure I.3 :** Diagramme approximatif  $E=f(\text{pH})$  des composés les plus répandus du fer.

En phase aqueuse, la stabilité du ferrate dépend de nombreux facteurs comme le pH, la température et la concentration de ferrate. Les ions ferrates et les molécules d'eau réagissent pour former de l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de l'oxygène gazeux et des ions hydroxydes (Eq1). En raison de la libération d'ions hydroxydes, le pH de la solution est très alcalin.

L'oxyde ferrique produit comme produit final un coagulant.



La solution de ferrate diluée serait plus stable qu'une solution concentrée.

La stabilité du ferrate s'améliore avec une augmentation du pH. La température de la phase aqueuse peut aussi influencer la stabilité du ferrate [27].

Des facteurs externes comme la lumière n'ont pas d'influence significative sur la stabilité du ferrate [28].

### I.4.2.3. Propriétés optiques

#### ➤ Couleur

L'ion  $\text{FeO}_4^{2-}$  a la même couleur que l'ion  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Toutefois, une couleur violette profonde fut observée dans les solutions fortement alcalines (Stahl, 1715) [15].

### ➤ Spectres d'absorption dans le visible

La technique UV-Vis connue sous le nom de méthode colorimétrique directe convient à la quantification de solution de ferrate liquide (VI). Elle est fondée sur la détermination de la concentration d'une solution en raison de l'intensité de la couleur absorbée. Dans le cas du ferrate (VI), la couleur violette foncée caractéristique correspond au spectre visible entre 500 et 800 nm. L'absorptivité molaire du sel de ferrate (VI) a été estimée entre 1150 et 1170  $M^{-1} cm^{-1}$ , ce qui peut aider à déterminer quantitativement la concentration de ferrate (VI) à pH égal 9.

Comme d'autres méthodes de chimie analytique, cette méthode est confrontée à certains inconvénients car certains sels tels que le ferrate de baryum (VI) se caractérisent par une faible solubilité, surtout en solution aqueuse. De plus, la plupart des sels de ferrates (VI) ont tendance à se décomposer en solution aqueuse en hydroxydes ferriques, ce qui peut provoquer quelques pics de bruit lors de l'analyse UV-Vis. Cela peut être évité en mélangeant le buer de phosphate avec une solution de ferrate (VI) pour former des complexes avec ces hydroxydes ferriques. Cette technique peut également être appliquée pour déterminer les constantes de vitesse des réactions du ferrate (VI) [29].

### **I.5. Synthèse du ferrate**

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser le ferrate de potassium (VI) " $K_2FeO_4$ ", le ferrate de potassium (V) " $K_3FeO_4$ " et le ferrate de sodium (IV) " $Na_4FeO_4$ " [30] par emploi des méthodes chimiques (voie humide), électrochimiques et thermiques (voie sèche).

Au moment de choisir une méthode de synthèse appropriée, il est nécessaire de tenir compte de sa difficulté expérimentale et de compromis entre la pureté et la quantité de ferrate préparé.

En général, la synthèse chimique humide et la synthèse électrochimique donnent un échantillon de ferrate de grande pureté mais les quantités de matières synthétisées sont relativement faibles. C'est pourquoi une telle approche ne convient pas à la production à grande échelle, c'est-à-dire à l'application des ferrates au traitement de l'eau. Par ailleurs, la synthèse thermique permet de préparer des quantités beaucoup plus élevées de ferrates (jusqu'à kg par cycle de synthèse) mais leurs puretés restent relativement faibles (environ 30 jusqu'à 50% de

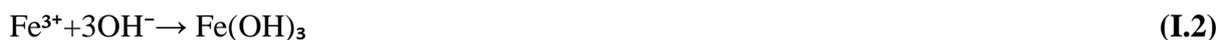
K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> dans l'échantillon) principalement dues à l'auto-décomposition des ferrates à haute température.

➤ **Oxydation par voie humide**

Connue depuis 1950, la méthode implique une réaction entre le chlorure ferrique et l'hypochlorite de sodium en présence d'un alcalin tel que l'hydroxyde de sodium. On obtient une récupération plus poussée du ferrate de potassium par précipitation avec de l'hydroxyde de potassium.

Bien qu'un pourcentage de récupération du ferrate de potassium aussi élevé que 96 % ait pu être obtenu. Le pourcentage de rendement maximal obtenu par des efforts continus été de 75 % [31].

Les principales réactions de ce processus sont les suivantes.



La méthode par voie humide considérée comme la plus pratique reste cependant très coûteuse.

➤ **Oxydation par voie sèche**

Cette méthode comporte des risques élevés car elle peut provoquer une explosion à température élevée. Les développements récents comprennent la synthèse du sel ferrate par calcination d'un mélange de peroxyde de potassium et d'oxyde ferrique à une température variant de 350 à 370 °C.

Une autre méthode consiste à oxyder l'oxyde de fer avec du peroxyde de sodium à une température de 370 °C avec un débit continu d'oxygène sec pour obtenir du ferrate de sodium. Le produit obtenu par cette réaction donne une solution colorée rouge-violet contenant l'ion tétraédrique FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [32]. Le pourcentage de récupération du ferrate ne dépassait pas 55 % selon cette méthode [33]. L'équation pour la réaction est donnée ci-dessous :



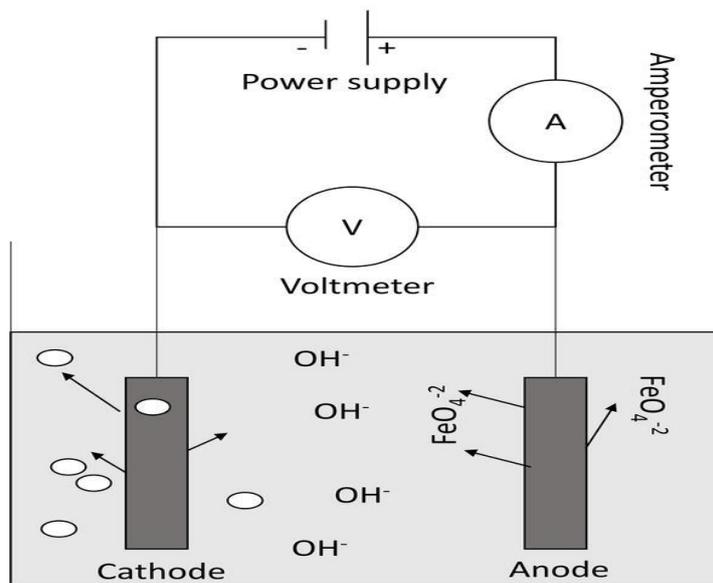
➤ **Oxydation par voie électrochimique**

La première synthèse électrochimique des ferrates (VI), due à Poggendorf (1841) [7] est la plus simple pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés.

Le principe de synthèse consiste à oxyder le fer brut ou des sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées ou dans leurs mélanges.

### I.5.1. Préparation des ferrates par voie électrochimique

Au cours de la synthèse électrochimique du ferrate, la dissolution anodique du fer se produit dans une solution fortement alcaline. Le courant appliqué au cours du processus de synthèse oxyde le fer en ferrate dans la solution alcaline (KOH ou NaOH) est montré dans la Figure I.4.



**Figure I.4 :** Cellule électrochimique pour la production de ferrate

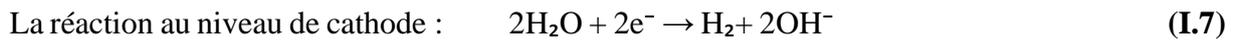
La synthèse électrochimique de «  $\text{FeO}_4^{2-}$  » en solution est généralement réalisée avec une cellule d'électrolyse à deux compartiments séparés par une membrane imperméable à l'anion.

Le fer à haute surface (fils, feuilles, particules) est normalement utilisé comme anode. L'électrolyte est généralement une solution alcaline à forte concentration (NaOH ou KOH).

Le rendement en Fe (VI) est fortement relié à divers paramètres de synthèse dont les matériaux de l'anode, le séparateur, l'électrolyte alcalin, la densité du courant anodique, la température et le temps d'électrolyse, etc).

L'optimisation de la génération de Fe (VI) en phase en solution électrochimique a été étudiée récemment par plusieurs auteurs.

Tels qu'il a été rapporté antérieurement, les électrolytes de NaOH supportent des vitesses de production et des efficacités de Fe (VI) en solution plus élevées que l'électrolyte de KOH à basse température. Par conséquent, dans la plupart des études de génération de Fe (VI) en solution à basse température, la base NaOH est généralement utilisée comme électrolyte alcalin.



Plusieurs étapes sont nécessaires pour assurer la formation des ferrates, Elles peuvent être décrites de la manière suivante :

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.

Cette synthèse a fait l'objet de nombreuses recherches et continue encore à être étudiée pour optimiser ses paramètres. D'ailleurs, la méthode électrochimique peut offrir une manière utile industriellement pour la production en masse de Fe(VI) et pourrait convenir à une génération in situ de solution de Fe(VI) [13].

## **I.5.2. Paramètres de synthèse électrochimique**

### **I.5.2.1. Electrolyte**

En raison de la stabilité des ions  $\text{FeO}_4$  et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction Fe (VI)/Fe(III) aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxydes alcalin très concentrées typiquement 5M selon " Denvir et Pletcher" [34].

De nombreuses études ont montré que les rendements d'électrolyse sont meilleurs avec une solution de soude qu'avec une solution de potasse [13].

En effet, la nature de l'hydroxyde joue un rôle important sur le rendement de la synthèse, ce qui peut s'expliquer à deux niveaux. La raison principale est la différence de solubilité des sels sodiques ou potassiques, à alcalinité constante. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée en surface de l'électrode.

### **I.5.2.2. Anode**

La synthèse des ferrates a lieu dans le domaine de transpassivation du fer. Ainsi, elle se déroule dans un domaine de potentiel où il y a compétition avec l'oxydation du solvant en oxygène et sur une surface passivée par un film d'oxy-hydroxyde. Selon Denvir et Pletcher[34], la concentration de ferrate (VI) augmente au cours du temps, mais non linéairement. Quelle que soit la nature de l'anode (fer, fonte, acier...), la synthèse électrochimique est possible. Cependant, de nombreuses études ont montré que le rendement d'oxydation du fer en ferrate (VI) est très sensible à la composition de l'anode et particulièrement à sa teneur en carbone. Ainsi, Denvir et Pletcher [34] remarquent que la coloration violette caractéristique de l'anion  $\text{FeO}_4^{2-}$  est plus intense avec des alliages riches en carbone contrairement aux autres éléments tels que le manganèse et le silicium qui ne semblent pas influencer les rendements de synthèse. Bouzek et Rousar[35] ont étudié plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure) et ont observé qu'elle influence la nature des couches d'oxyde-hydroxyde. Il a été montré que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) diffèrent selon que le carbone est sous forme graphitique ou sous forme de carbure. Le carbure de fer supprime les propriétés passives de la couche par des désintégrations locales, ce qui permet à l'anode d'être continuellement dissoute et oxydée. La couche d'oxyde, plus poreuse, plus désordonnée est donc plus active.

Plus récemment, Bouzek et al [36] ont montré que la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  peut réagir sous polarisation anodique avec les ions ( $\text{OH}^-$ ) en provoquant une rupture locale de la couche passive protectrice et la formation d'une couche mince et poreuse qui facilite la synthèse de ferrate. Dans le cas du fer pur, la couche d'oxyde est compacte et donc moins solubilisable : elle protège plus l'anode contre la dissolution. Si le carbone est sous forme de graphite, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, ces auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate (VI) en Fe (III).

### **I-5-2-3-Cathode**

Elle peut être en acier, en nickel, en fer ou en alliages tels que Ni-Mo ou Ni-V [13].

### **I.5.2.4. Durée de l'électrolyse**

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

Il est important de considérer aussi la stabilité des solutions de ferrates (VI) dans ces milieux.

#### **I.5.2.5. La Température**

La température est un paramètre opérationnel important dont l'effet sur l'efficacité de la synthèse du ferrate (VI) a été observé aux premiers stades de la recherche. La température a deux effets fondamentaux sur la production de ferrate (VI).

Une augmentation de la température produit une dépassivation de la surface de l'électrode au cours de la polarisation anodique. Ceci est causé par une augmentation de l'interaction chimique de la couche oxo-hydroxyde avec l'anion hydroxyle durant la formation des produits solubles.

La surface fraîche du matériau de l'anode est ainsi continuellement exposée à l'électrolyte et à la dissolution anodique et le rendement en courant intégral de l'électrolyse augmente.

Bouzek et al, a étudié différents matériaux d'anode de fer et a conclu que le fer pur avait la plus forte tendance à former une couche superficielle compacte et stable. Une température plus élevée, 30-50 °C selon les conditions d'électrolyse, est nécessaire pour surmonter ce problème. Par contre, l'utilisation d'un matériau d'anode à teneur élevée en carbure de fer (Fe<sub>3</sub>C) (communément appelé fonte blanche) permet d'obtenir un rendement relativement élevé en courant, pendant une électrolyse prolongée, à une température aussi basse que 20°C [9].

#### **I.5.2.6. Autres paramètres de synthèse importants**

La densité de courant appliquée et la durée de l'électrolyse ont des effets significatifs sur l'efficacité de la synthèse du ferrate. Le premier paramètre est lié au potentiel d'électrode appliqué et donc aux réactions qui auront lieu à la surface de l'électrode.

La formation du ferrate (VI) a lieu dans la région de transpassivation (dissolution de fer) où il est en concurrence avec le dégagement d'oxygène. Le potentiel élevé implique des réactions parasites, ce qui réduit le rendement faradique du ferrate (VI). La diminution de taux du ferrate (VI) formée également, à des potentiels anodiques plus élevés est causée par la désactivation accélérée de la surface d'anode.

À des potentiels anodiques insuffisants, la cinétique de la formation de ferrate (VI), est limitée par la vitesse de formation des produits intermédiaires qui peuvent gêner le processus

de formation du ferrate. Par conséquent, pour un ensemble de conditions, comme matériau d'électrode, la température, l'électrolyte, il existe une densité de courant optimale.

### **I.5.3. Etudes de la voie Electrochimique**

#### ➤ **Etude 1**

De nombreuses tentatives ont été faites pour générer du Fe (VI) par voie humide, voie sèche et électrochimiques (Máková et al) [13]. La synthèse électrochimique s'est récemment démarquée car elle est relativement simple et processus propre sans réactifs chimiques coûteux et produits toxiques. Plus important, il a le potentiel de génération en ligne et l'application direct sur le site (Jiang et al) [37], qui offre la possibilité de résoudre le problème de l'instabilité. Cependant, La génération électrochimique de ferrate (Fe(VI)) a souffert de la réduction significative d'efficacité de production de Fe (VI) due à la passivation d'anode. (Nikolić Bujanović et al) [38].

Les études précédentes portaient principalement sur l'impact de la température d'électrolyse, de la densité de courant, du type et des concentrations d'électrolyte, et de l'électrode d'anode afin d'atténuer la passivation de l'anode et maintenir une efficacité de production élevée de Fe (VI) (Nikolić-Bujanović et al) [38]. Parmi eux, l'impact de l'anode-électrode, en particulier la composition du matériau de l'anode, a fait l'objet d'études approfondies. D'autres études sont encore nécessaires afin de supprimer la passivation de l'anode et d'améliorer l'efficacité de la production de Fe (VI). En outre, le courant imposé était également prouvé pour affecter l'efficacité de production de Fe (VI). Bouzek et Rousar, ont comparé l'impact du courant alternatif continu et sinusoïdal (CA) superposé au courant continu, et ont suggéré que ce dernier peut augmenter la production de Fe (VI) de 82%. Cependant, la comparaison directe de la production de Fe (VI) sous différentes formes de courant d'anode (DC, onde CA carrée et onde CA triangulaire) n'a pas encore été effectuée. (Hrnčiarikova et al) [39].

K.M.WANG et al [40], ont étudiée l'efficacité de la génération électrochimique de Fe(VI) par anode de bobine de fer imposé avec un courant carré. Dans cette étude, voltampérométrie cyclique, microscopie électronique à balayage, et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour sélectionner de meilleures configurations d'électrode d'anode (fer fil, gaze de fer et bobine de fer). Les résultats indiquent que la bobine de fer avait le moindre degré de passivation. Différent formes d'onde de courant imposées

pendant la génération électrochimique de Fe (VI) ont également été étudiées, et bobine de fer imposée avec une onde carrée de courant alternatif (CA) peut atténuer la passivation de l'anode, ce qui entraîne une efficacité de la production de Fe (VI). Les conditions optimales pour la génération électrochimique de Fe (VI) ont été évaluées : la température optimale (40 °C), la densité de courant (10 mA / cm<sup>2</sup>), Période de cycle "AC" (15 s) et la concentration d'électrolyte (14 M de NaOH) ont été identifiées. En conséquence, une concentration de 0,12 mol / L du Fe (VI) et plus de 50% de l'efficacité du courant peut être atteinte après 3 h d'électrolyse.

➤ **Etude 2**

D'autre étude a été effectuée par Sibel Barışçı [41], le ferrate (VI) a été synthétisé électrochimiquement. L'efficacité actuelle (EA), la consommation d'énergie (CE), et le rendement en ferrate (VI) pendant la synthèse électrochimique du ferrate (VI) a été mesurée en utilisant des copeaux de fonte comme matériaux d'anode. En termes de le plus haut EA, la plus basse CE (2,5KWh/Kg), et le rendement en ferrate(VI), la concentration d'électrolyte (16 M de NaOH), la Température 30°C, courant appliqué de 3A et 90 min de temps d'électrolyse ont été trouvés comme conditions optimales pour la synthèse électrochimique du ferrate (VI) avec des copeaux de fonte. Cette configuration de réacteur avec des copeaux de fonte a fourni des valeurs d'EA beaucoup plus élevées (75%) par rapport aux autres études.

## **I.6. Caractérisation du ferrate (VI) synthétisé**

Une fois le produit synthétisé, il doit être caractérisé physiquement et chimiquement pour confirmer si le produit attendu s'est formé. Cependant, de nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser le ferrate (VI) produit en fonction de ses propriétés physiques et chimiques [29].

### **I.6.1. Estimation quantitative du ferrate (VI)**

➤ **Méthode d'analyse volumétrique**

Dans cette méthode, la solution de ferrate (VI) préparée peut oxyder le sel de chromite (en excès). Cependant, le chromate oxydé peut être ensuite titré avec une solution de sel de fer (II) en milieu acide. Lediphénylamine sulfonât de sodium peut en outre servir d'indicateur approprié. Même si la technique d'analyse volumétrique est utilisée pour l'analyse quantitative des sels de ferrate (VI), la dégradation de ces sels est très rapide en solution aqueuse. Ainsi, une solution tampon de phosphate est très nécessaire pour maintenir le pH de la solution de ferrate

(VI) à 8. Le plus gros inconvénient de cette méthode est que les déchets générés doivent être conservés et traités avant d'être rejetés car ils produisent du chrome résiduel hautement toxique pour les humains et l'environnement [42].

➤ **Méthode indirecte de détermination du ferrate (VI) par ABTS**

Lee Yoon et Von Gunten, ont proposé une méthode indirecte pour déterminer la plus faible concentration de ferrate (VI) qui peut être difficile à mesurer en utilisant (le 2,2'-azino-bis,3-éthylbenzo-thiazoline-6-sulfonate). Cependant, L'ABTS incolore interagit avec le ferrate (VI) pour générer "ABTS \* + "(un radical vert D'ABTS), qui montre normalement un pic représentatif à 415 nm [42].

### **I.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IRTF est une méthode fréquemment utilisée par de nombreux chercheurs pour caractériser différents sels de ferrate sous forme de poudre. Elle utilise normalement deux types de méthodes, qui sont la méthode de réflexion diffuse et la méthode Nujol. Lors de la mesure d'un spectre infrarouge à l'aide de la méthode de réflexion diffuse, l'échantillon de poudre n'est normalement pas mesuré directement, mais dilué dans un halogénure alcalin, tel que "KBr" en formant une feuille transparente dans la région infrarouge. Pour la méthode Nujol, l'échantillon est distribué dans un liquide d'indice de réfraction approximativement égal, et le spectre infrarouge est encore mesuré.

Généralement, la poudre est dispersée dans un liquide non volatil paraffine (Nujol) qui a une faible absorption dans la région infrarouge. IR-TF Fournit un pic primaire pour le sel de ferrate autour de  $808\text{ cm}^{-1}$  et un pic d'épaule peut également être observé approximativement à  $780\text{ cm}^{-1}$ , qui indiquent les vibrations d'étirement asymétriques de la liaison fer-oxygène dans le composé de ferrate (VI).

Plus l'intensité du pic vibratoire caractéristique du ferrate (VI) est forte, plus la pureté du ferrate préparé (VI) est également plus élevée. La FT-IR peut également être utilisé pour étudier les structures des polluants dégradés après avoir été exposés au ferrate comme oxydant [43].

### **I.6.3. Méthode de diffraction des Rayons X sur poudre (XRD)**

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est une autre méthode qui va de pair avec les analyses FT-IR et SEM afin de confirmer la cristallinité, les structures et les propriétés magnétiques des sels de ferrate (VI). L'analyse XRD est l'une des installations analytiques utilisées pour indiquer la présence de ferrate (VI), en démontrant l'isomorphisme avec d'autres sels de ferrate obtenus dans la littérature. L'étude menée par Lei, Zhou, Cheng et Du [44] a montré, à travers leurs résultats de XRD, une structure cristalline orthorhombique du sel de ferrate (VI).

### **I.6.4. Étude au microscope électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement utilisée pour caractériser les sels de ferrate (VI) sous forme de poudre en fournissant des micrographies ou des images structurales du produit [44].

### **I.6.5. Spectroscopie Mössbauer**

La spectroscopie Mössbauer permet de détecter l'état d'oxydation du fer. Ainsi, elle peut aider à déterminer le taux de dégradation de Fe (VI) dans l'ion du ferrate (VI) au cours du temps. Elle permet de vérifier la présence d'un ordre magnétique à basse température [45].

### **I-6.6. Méthodes électrochimiques**

#### ➤ **Voltampérométrie cyclique**

La technique de voltamètre cyclique (CV) a été présentée plus tôt pour quantifier Fe (VI) [46]. Courbes CV dans différents mélanges de solutions tures avaient été obtenues et interprétées afin d'élucider le mécanisme de la synthèse électrochimique de Fe (VI) en solutions fondues et aqueuses [9]. Courbes (CV) obtenu dans des solutions NaOH de 15 M au niveau d'une électrode Pt pour la réduction de  $K_2FeO_4$ . Une positive linéarité entre la densité de courant cathodique et racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui suggère indique que la réduction de Fe (VI) est limitée en diffusion [47].

#### ➤ **Potentiomètre**

Récemment, une nouvelle méthode de titrage potentiométrique utilisant un fil (Pt) en tant qu'électrode indicatrice a été développé pour déterminer ferrate (VI) dans la plage de concentration milli molaire en une solution alcaline forte [48]. Un électrode Ag / AgCl était l'électrode de référence et le titrant utilisé était le chrome (III) solution

d'hydroxyde. Cette méthode a éliminé l'erreur humaine associée à la détection de point final et à une précision accrue des résultats par rapport au titrage colorimétrique. Titrages utilisant la méthode aux chromites à diverses concentrations de ferrate (VI) dans les mêmes conditions ont également été menées. Les résultats suggèrent que la reproductibilité du titrage potentiométrique était environ 3 à 9 fois meilleure que celle de la chromite. La méthode potentiométrique était appropriée pour la détermination de la concentration de ferrate (VI) électrogénéré et sa désintégration en solution alcaline [48].

## **1.7. Domaine d'utilisation des ferrates**

La présence croissante de polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques, les colorants, les métaux lourds et les perturbateurs endocriniens, entre autres, dans les eaux usées a suscité une préoccupation croissante.

En raison de la nature récalcitrante de ces composés, ils restent plus longtemps dans les matrices environnementales et ne sont pas dégradés naturellement ou par des réactions biologiques. Les ferrates en tant qu'agents oxydants est un choix prometteur pour l'assainissement de l'eau et des eaux usées contenant des polluants récalcitrants. Ils sont capables d'oxyder les composés dans une période de temps plus courte par rapport au permanganate et au chromate.

### **1.7.1. Traitement des eaux**

La coagulation et la désinfection sont les deux opérations principales qui sont importantes pour assurer une bonne qualité de l'eau. Bien que la désinfection est un traitement tertiaire pour éliminer les agents pathogènes. La coagulation, quant à elle, déstabilise les colloïdes et les agrège pour y être déposés et ensuite enlevés.

Au fil des ans, la qualité de l'eau s'est rapidement détériorée en raison de l'augmentation de la pollution de l'eau. Par conséquent, des réactifs chimiques efficaces et des techniques de traitement sont nécessaires pour répondre aux normes strictes de qualité de l'eau.

De nos jours, divers procédés de désinfection sont utilisés telle que la chloration, l'irradiation UV et les processus d'oxydation avancés. A cause de leurs potentiels élevés (2.2V), les ferrates sont capables de traiter avec les deux exigences.

### **I.7.1.1. Dans l'Oxydation**

#### ➤ **Oxydation de la matière organique**

Les ferrates (VI) peuvent être utilisés de manière efficace et efficiente pour éliminer la matière organique présente dans les eaux usées. L'un des principaux avantages du traitement par ferrate est qu'il produit très moins de volume des boues et donc la facilite de traitement des boues.

La matière organique naturelle (MON) présente dans l'eau des rivières et des cours d'eau a été éliminée à l'aide de ferrate de potassium. Il a été observé une élimination de plus de 70% des acides humiques et fulviques en faisant varier le dosage des ferrates, le pH et la température de la suspension.

L'efficacité du ferrate et du chlore pour éliminer les matières organiques présentes dans les effluents traités secondaires a été comparée pour deux stations de traitement des eaux usées différentes par Gombos et al [49].

En comparant l'inactivation bactérienne, le ferrate (VI) et le chlore se sont tous deux révélés très efficaces, même à leurs plus faibles concentrations. Néanmoins, une élimination plus élevée de la DCO et du TCO a été observée pour le ferrate (VI) par rapport au chlore.

#### ➤ **Oxydation de la matière inorganique**

L'application des ferrates a été largement étudiée parmi les recherches pour l'élimination de la matière inorganique dans l'eau. Les polluants inorganiques tels que les métaux lourds, les sels inorganiques, les oligo-éléments et les complexes de métaux, entre autres, peuvent également être éliminés par le ferrate. Il existe essentiellement deux types de mécanismes dans l'oxydation du ferrate des composés inorganiques : le transfert à un électron et le transfert à deux électrons. En outre, la dégradation des inorganiques est observée pour être terminée en millisecondes à secondes. L'application de ferrates pour l'élimination du phosphate dans les usines municipales de traitement des eaux usées est une option réalisable et doit être explorée en détail. Lee et Zu [50] ont rapporté environ 80% d'élimination de phosphate avec une dose de ferrate de 7,5 mg.L<sup>-1</sup>.

Les ferrates sont également capables d'oxyder les métaux lourds comme le Zinc "Zn", le cuivre "Cu", Nickel "Ni" et le chrome "Cr". Aussi, ils sont capables d'oxyder les complexes

métalliques comme le cyanure de zinc “CN<sup>-</sup>”. L'efficacité du processus de traitement dépend du dosage de pH et de la concentration du Fe (IV) dans la suspension [7].

➤ **Produits pharmaceutiques**

La présence de composés pharmaceutiques actifs dans l'environnement aquatique peut entraîner de graves problèmes de santé pour l'organisme vivant. Le fort potentiel d'oxydation du Fe (VI) et sa capacité à éliminer les composés azotés et soufrés avaient attiré l'attention pour l'élimination des produits pharmaceutiques des eaux usées.

La cinétique d'élimination d'un médicament antibactérien sulfa-méthoxazole (SMX) à l'aide d'un oxydant de ferrate de potassium a été étudiée par Sharma et al.(2006). Ces auteurs ont constaté que les constantes de vitesse dépendent du pH et qu'à des concentrations plus élevées de ferrate de potassium (10 $\mu$ m), la demi-vie du composé s'est avérée être de 2 min à pH 7. Dans une autre étude similaire [51], lorsque la cinétique de l'élimination du médicament antiphlogistique ibuprofène (IBP) a été étudiée, les taux de dégradation diminuent avec une augmentation du pH, qui est liée à la protonation du Fe (VI).

➤ **Les pesticides**

Les procédés d'oxydation à base de Fe (VI) sont efficaces pour améliorer la biodégradabilité des eaux usées contenant des polluants organiques persistants tels que les pesticides. Dans une étude menée par Zhu et al [52], le prétraitement à base de ferrate des eaux usées contenant une concentration plus élevée d'al chloré a amélioré sa biodégradabilité et a entraîné l'élimination totale de l'al chloré en moins de 10 min dans des conditions optimisées.

➤ **Les composés phénoliques**

L'élimination des composés phénoliques des matrices environnementales a suscité une attention considérable ces dernières années en raison de ses propriétés récalcitrantes et dangereuses. L'élimination oxydative de ces types de composés de l'eau et des eaux usées à l'aide de ferrates (VI) a été largement étudiée par les chercheurs ces jours-ci.

Chen et al [53] ont examiné l'élimination de quatre types différents de composés phénoliques tels que le 2-benzylphénol, le phénol, le chlorophène et le 4-chlorophénol par le Fe (VI) à pH=8. Il a été observé que la présence de groupes chlore et benzyle contribue à l'augmentation de la réactivité du Fe (VI) avec les composés phénoliques et que la dégradation obéit à l'ordre séquentiel suivant : chlorophène > 4-chlorophénol > 2-benzylphénol > phénol.

Aussi, il a été établi la voie de dégradation complète et divers intermédiaires formés principalement par quatre voies, telles que l'hydroxylation du cycle benzénique, le clivage de la liaison C-C, la substitution de l'atome de chlore par un groupe hydroxyle et le couplage d'un seul électron.

### **I.7.1.2. Désinfection**

#### ➤ **Les bactéries**

Murmann et Robinson ont été les premiers à démontrer la propriété de désinfection du ferrate [54]. Les études de désinfection ont été menées sur deux souches pures de *Pseudomonas* Non recombinantes, combinant *Pseudomonas* et l'eau de la rivière Missouri. Ces auteurs ont observé que la destruction complète des bactéries se produisait à des concentrations de ferrate de 4, 50 et 100 ppm, respectivement, pour les trois échantillons testés. Il a été constaté que le ferrate (VI) pouvait tuer 99,9% des microbes, tels que *E. coli*, dans les 7 min du temps de contact et à une dose de 6 mg.L<sup>-1</sup> à un pH de 8. De plus, la capacité de désinfection s'est améliorée lorsque le pH était inférieur à 8.

Pour la même concentration de bactéries, un temps de contact de 17 min a été nécessaire pour atteindre le même niveau de désinfection lorsque la concentration de ferrate a été réduite à 2,4 mg.L<sup>-1</sup>. La performance du ferrate comme désinfectant pour l'eau potable a également été comparée au chlore. L'efficacité du ferrate en tant que désinfectant a également été étudiée sur des bactéries sporifères aérobies, ce qui suggère que le ferrate de sodium est un désinfectant puissant de ce groupe de bactéries. L'étude a montré que le ferrate de sodium était un meilleur indicateur que le chlore [55].

#### ➤ **Les algues**

L'eutrophisation des lacs et des rivières a augmenté rapidement en raison du rejet des éléments nutritifs dans les plans d'eau, en particulier le phosphate. Ainsi, l'élimination de ces proliférations d'algues est maintenant un défi majeur dans le traitement de l'eau potable. La coagulation conventionnelle est actuellement la méthode de choix pour l'élimination des algues dans les processus de traitement. Le sulfate de cuivre et le permanganate de potassium sont des produits chimiques qui sont le plus couramment utilisés pour contrôler la prolifération d'algues dans les lacs et les rivières.

Des études suggèrent que le prétraitement avec un oxydant améliore l'élimination des algues lors de la coagulation. Le Ferrate étant un excellent oxydant a donc été vérifié pour l'élimination des algues. L'élimination des algues par addition d'alun combinée à un prétraitement au ferrate améliore la coagulation des cellules d'algues. la peroxydation du ferrate améliorerait la coagulation des algues en gênant la stabilité des colloïdes d'algues [56].

➤ **Les micro-cystines**

Les cyanobactéries telles que Microcystis, Anabaena, Aphanizomenon, Oscillatoria, Cylindrospermopsis et Lyngbya sont connues pour produire des toxines qui affectent négativement la vie aquatique ainsi que les êtres humains. Certaines toxines communes produites par les cyanobactéries comprennent l'anatoxine-a, l'anatoxine-as [57].

Les micro-cystines sont composées d'un anneau peptidique cyclique de 7 acides aminés et d'hépatotoxines, qui sont des toxines hépatiques. Les ferrates dégradent essentiellement les toxines par oxydation des groupes amino des micro-cystines. Ainsi, la dégradation des toxines d'algues induite par les ferrates est fortement influencée par le pH [57].

**I.7.2. Avantages et inconvénients de l'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels**

**Tableau I.2.** Les Avantages et les inconvénients de l'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels.

Oxydant-désinfectant	Avantages	Inconvénients
<b>Chlore</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Faible cout.</li> <li>-Efficacité d'élimination élevée.</li> <li>-Disponibilité.</li> <li>-possibilité de stockage à long terme.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La possibilité de produire de sous-produits dangereux.</li> <li>-Toxicité pour les stations d'épuration de l'eau et des eaux usées.</li> <li>-La nécessite de déchlorer les eaux usées traitées avant les rejeter dans l'environnement.</li> </ul>

<p style="text-align: center;"><b>Ozone</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Haute capacité et vitesse d'oxydation et de désinfection élevée.</li> <li>-Sous-produits non toxiques.</li> <li>-Capacité d'élimination des odeurs et du gout.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-possibilité de rester quelques kystes et virus après la désinfection.</li> <li>-le prix élevé de la production d'ozone.</li> <li>-la production de sous-produits solides.</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Ferrate (VI)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capacité excessive d'oxydation et de désinfection.</li> <li>-sous-produits non toxiques.</li> <li>-capacité de coagulation des particules colloïdales.</li> <li>-Faible cout d'application.</li> <li>-La capacité d'élimination des métaux lourds et inorganiques.</li> <li>-capacité de coagulation, d'oxydation et désinfection simultanées.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Faible taux de production de ferrate(VI).</li> <li>- manque de stabilité pour le stockage a long terme.</li> </ul>

Grace à ces avantages des ferrates (VI) par rapport d'autres oxydants-désinfectants (Ozone, Chlore), et grâce à leur potentiel élevé (2.20V), les ferrates (VI) sont utilisables dans une large gamme des traitements, et donc utilisable dans le traitement des métaux lourds située dans les eaux usées.

***Chapitre 2 :***  
***Les métaux lourds***

## II.1. Les eaux usées

### II.1.1. Définition

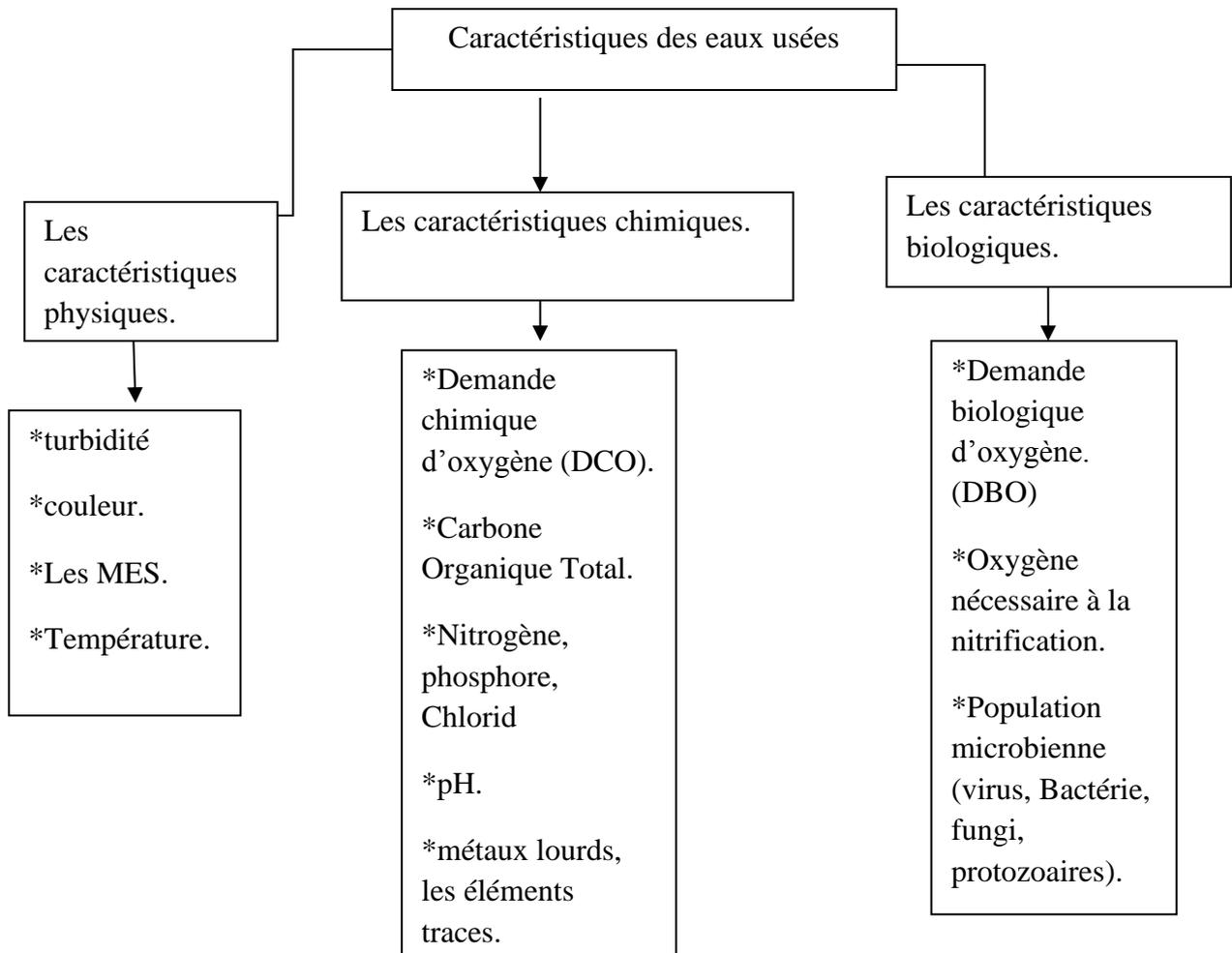
Selon REJSEK, les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine [58]. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles) [59].

### II.1.2. Les Origines des Eaux usées

Les eaux usées telles que définies dans l'introduction ont trois origines possibles :

- **Origine industrielle** : Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales [60].
- **Origine domestique** : Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout-à-l'égout » [59].
- **Origine Agricole** : Ce sont des eaux qui ont été par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité d'eaux. il s'agit principalement des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation), des produits phytosanitaires (herbicides, insecticides, fongicides..) [61].

### II.1.3. Caractéristiques des eaux usées



**Figure I.5 :** les caractéristiques des eaux usées.

## II.2. Les Métaux lourds

### II.2.1. Définition

Au terme de "métaux lourds" qui n'a aucune valeur scientifique ni juridique, on préfère maintenant celui d'éléments traces métalliques (ETM). Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [62].

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ). Les métaux lourds montrés sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces [63].

Les métaux lourds sont toxiques à cause de :

- La non-dégradabilité et donc leur persistance dans les milieux.
- Leur toxicité à faible concentration.

Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

### II.2.2. Liste des métaux lourds

Si les métaux lourds sont au nombre de 41, les éléments traces métalliques suivants sont les plus contrôlés [64].

- **L'arsenic (As)** : Constituant naturel de la croûte terrestre. Utilisé en métallurgie, tannerie, coloration des verres et céramiques, fabrication de pesticides et pour la conservation du bois. La toxicité de l'arsenic dépend essentiellement de sa forme chimique. Ses composés minéraux sont plus toxiques que ses composés organiques.
- **Le cadmium (Cd)** : métal lourd peu répandu dans la croûte terrestre. Il ne se trouve pas à l'état élémentaire dans la nature. Sa présence dans les eaux est surtout d'origine anthropique, notamment par les rejets industriels liés à la métallurgie, au traitement de surface, à la fabrication de céramiques, ...etc.
- **Le Cuivre (Cu)** : Existe dans la nature sous forme de chalcopyrite. Ses caractéristiques chimiques n'autorisent cependant pas l'existence de fortes concentrations dans les eaux naturelles. Utilisé dans les domaines d'électricité et de la métallurgie. Le cuivre métallique est insoluble dans l'eau, mais la plupart de ses sels sont solubles (Chlorures, nitrates, et sulfates de cuivre).
- **Le Chrome (Cr)** : présent naturellement dans les roches magmatiques et dans les sédiments calcaires et argileux, sa présence dans les eaux est en général due aux rejets d'eaux usées. Ses sels sont utilisés comme pigments dans l'industrie textile, la céramique, la verrerie et la photographie. Les dérivés du chrome se retrouvent dans l'eau essentiellement sous forme oxydée (le Chrome trivalent "Cr III" et le chrome hexavalent "Cr VI").

- **Le mercure (Hg)** : Métal lourd que l'on retrouve dans la croûte terrestre, plus fréquent dans les zones volcaniques. Du fait de sa grande volatilité. Le mercure peut être largement répandu dans la nature sous forme de traces. Sa présence dans le milieu est liée également à la combustion des combustibles fossiles et à l'élimination des déchets contenant du mercure (thermomètres, piles, peintures...)
- **Le Nickel (Ni)** : est une substance classée prioritaire par la DCE, la source principale de nickel dans les eaux naturelles est l'oxydation de la pyrite contenant du nickel substitué au fer. La pollution des eaux par le nickel peut également être liée aux rejets des eaux industrielles car il est employé dans la préparation des alliages, la production d'aciers inoxydables, les dépôts chimiques et électrolytiques. Il est utilisé aussi comme catalyseur en chimie organique.
- **Le plomb (Pb)** : présent naturellement même si des eaux naturelles avec présence de plomb sont assez rares. Utilisé dans l'imprimerie, la métallurgie (fonderie), dans l'industrie des batteries.
- **Le Zinc (Zn)** : existe dans les filons métallifères, essentiellement sous forme de la blende, dans le charbon, les bitumes et le pétrole. Le zinc et ses composés ont de très nombreuses applications industrielles : revêtement de métaux (galvanisation..), préparation d'alliages, imprimerie et teinture. Il peut également avoir une origine anthropique.

### **II.2.3. Caractéristiques des métaux lourds**

#### **II.2.3.1. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds**

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donner naissance à des complexes plus ou moins stables (Diard P) [65].

### **II.2.3.2. Importances physiologiques des métaux**

Certains éléments du tableau périodique sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se. Ce sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et les aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc... ne sont pas essentiels pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques (Mirghffari N) [66].

### **II.2.4. Impact des métaux lourds sur l'environnement**

Les métaux lourds sont naturellement présents dans l'environnement à l'état de trace (très faible quantité). Ils deviennent toxiques lorsque leurs concentrations deviennent trop élevées. La catastrophe environnementale et sanitaire de Minamata en est une bonne illustration (Japan au 1930 et 1960).

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux de provenance localisée, peut avoir des effets délétères (effets toxiques aigus ou chroniques) sur la vie aquatique à l'intérieur de la zone concernée.

La plupart des données publiées jusqu'à maintenant concernant les effets des métaux sur les organismes aquatiques envisagés cependant que ces effets nocifs se produisent à des concentrations supérieures à celles que l'on trouve généralement dans l'environnement.

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. Il a été affiché que les végétaux aquatiques accumulent des métaux lourds dans leurs tissus et c'est pourquoi ils ont été utilisés comme indicateurs biologiques pour le suivi de

la pollution par les métaux dans l'écosystème aquatique. Par ailleurs, selon certaines études, les métaux lourds ont aussi un impact négatif sur les communautés bactériennes telluriques.

En effet, les métaux lourds sont réputés toxiques pour la plupart des microorganismes du sol car ils affectent leurs croissances, leurs morphologies, et leurs métabolismes. Ces altérations conduisent à des réductions de la biomasse bactérienne.

Les métaux lourds peuvent aussi entraîner des modifications des communautés bactériennes (disparition des espèces les plus sensibles et sélection des espèces les plus résistantes aux métaux lourds) et également cela peut affecter leur activité enzymatique. Ainsi les microorganismes sont susceptibles d'être affectés au niveau de leurs activités, leur physiologie et leur diversité. Par conséquent, ces perturbations peuvent avoir des conséquences graves sur l'ensemble de l'écosystème (HUYNH Thi My Dung) [67].

***Chapitre 3 :***  
***La synthèse bibliographique***

### **III.1. Introduction**

Pour plusieurs d'années, diverses recherches ont été menées sur l'application du  $K_2FeO_4$  pour la dégradation de divers polluants dans l'eau et les eaux usées un exemple d'eaux usées dont l'épuration provoque De nombreux problèmes sont liés aux eaux usées provenant des teintures, du textile, l'industrie polygraphique et minière. Les eaux usées de l'industrie sont caractérisées par des nuisances considérables et de toxicité. Tout d'abord, leur composition contient les colorants et autres substances telles que : minéraux et silicone huiles, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides,

Détergents, acides inorganiques, oxydants forts utilisés Comme agents de blanchiment, ainsi que des adhésifs et des alcalis.

De plus, les eaux usées industrielles ont une couleur, de divers inhibiteurs et d'agents toxiques contenus sont peu biodégradables, parfois ils sont Caractérisés par des variations de la composition, de la réaction et la charge polluante. En raison de la diversité des eaux usées mentionnées.

L'utilisations des ferrates est devenu plus attrayante que d'autre produits chimiques existants actuellement en raison de ses propriétés coagulantes et oxydantes dans une seule unité de dosage et de mélange et en générant des sous-produits respectueux de l'environnement. (Simona KLIS) [112].

### **III.2. Les applications Des Ferrates (VI)**

#### **III.2.1. Dans le traitement des algues verte**

Les tours d'eau de refroidissement, en particulier les systèmes de recirculation ouverts qui sont accessibles à l'atmosphère et à la lumière du soleil, fournissent un environnement favorable à la croissance des micro-organismes. Les algues, les bactéries et les champignons sont trois micro-organismes importants que l'on trouve dans les tours de refroidissement à eau (Samimi) [68]. Ces organismes qui causent des complications sont des microbes communs du sol, aquatiques et aéroportés. Les algues et les tapis fongiques.

Peuvent entraver l'écoulement de l'eau, causer un aspect disgracieux et endommager les structures de la tour. La présence de ces types d'organismes peut aussi entraîner un encrassement des échangeurs de chaleur et une perte d'efficacité de refroidissement (McCoy) [69]. Il existe plusieurs espèces d'algues, ce qui le rend assez répandu dans le monde entier. Les

algues ont causé un problème croissant non seulement dans l'eau de refroidissement, mais aussi dans la production d'eau potable. L'élimination des algues de l'eau est difficile en raison de leur petite taille et de leur faible densité.

Différents procédés de traitement pour éliminer les algues dans l'eau ont été testés.

Liu et Liang [70], ont résumé de l'inactivation des algues par peroxydation par ferrate de potassium combinée à la coagulation de l'alun ( $K_2FeO_4$ +alun), la valeur maximale de l'élimination des algues était de près de 90% pour 5ml/l de Fe (VI) et 70mg/l d'alun.

Un autre groupe scientifique (Chan et al) [71], s'est concentré sur l'ozone comme oxydants, il permet d'éliminer 93% des algues à une concentration de 7mg/l et un pH de 8,7. D'autre groupe (Shen et al) [72], ont utilisé le couplage (Chlorine et le permanganate de potassium), le ( $Cl_2$ ) comme oxydant et le ( $KMnO_4$ ) comme coagulant, plus de 98% des algues verts peuvent être éliminées avec une dose de  $KMnO_4$  de 13mg/l.

D'autre étude a été effectuée par Ma et al [73], ont utilisé le  $K_2FeO_4$  comme oxydant, et les PFC et le couplage PFC/ $KMnO_4$  comme coagulants. Le  $K_2FeO_4$  est capable d'éliminer 92,8% des algues à un pH=10,8 et une  $[Fe(VI)]=17mg/l$ , les PFC seulement sont capable d'éliminer 90,6% des algues mais le couplage PFC/ $KMnO_4$  été capable d'atteint le taux d'élimination jusqu'à 94,8% pour 6mg/l de  $KMnO_4$ . D'autre groupe (Sharma et al) [74], s'est concentré sur les nanoparticules magnétiques de fer (Zéro-valent) "nZVI" et ferrate (VI), les conditions optimal sont :  $[Fe(VI)]=5mg/l$  et une taille moyenne 70nm et une surface ( $25m^2.g^{-1}$ ) du nZ(VI), et un pH=6-8, ces conditions conduit à 96% jusqu'à 99% d'élimination des algues. Les oxydants chimiques couramment utilisés, comme le chlore, l'ozone ou le dioxyde de chlore, ont une limitation. Les sous-produits de désinfection, en particulier les trihalométhanes, se forment après l'utilisation de chlore ou de dioxyde de chlore. La formation de trihalométhanes a également été observée lors de l'élimination des algues vertes par l'ozone. Le permanganate de potassium entraîne une augmentation du manganèse résiduel et de la turbidité et un large éventail de sous-produits toxiques pour l'environnement. Pour cette raison Kubinkova et al [75], Ont utilisé les ferrates comme traitement alternative pour éliminer les algues vertes.

Ils ont essayé une large gamme des paramètres (pH,  $T^{\circ}C$ , t,  $[FeO_4]$ ) pour déterminer les meilleures conditions pour éliminer les algues vertes. Ils ont retrouvé que les meilleures conditions (Conditions optimal) sont : un pH= 9,  $[FeO_4]=3ml$  dans 100ml d'eau traité,  $T=38^{\circ}C$  et t= 20min. Ces conditions conduites à 100% d'éliminations des algues vertes. Les produits de

réduction respectueux de L'environnement (Fe (III)) et les propriétés de coagulation favorisent l'application de ferrate pour le traitement de l'eau contaminée par des algues verts étudiés par rapport à d'autres méthodes telles que la chloration, l'ozone et l'utilisation de permanganate, où des produits nocifs sont produits.

### III-2-2-Dans le traitement des édulcorants

Les Édulcorants artificiels, qui sont largement utilisés comme substituts du sucre dans de nombreux produits quotidiens tels que des produits alimentaires (c-à-d., l'alimentation humaine et aliments pour animaux), produits pharmaceutiques et produits de soins personnels, ont été reconnus comme des contaminants émergents (Sharma et al) [76]. ACE est l'édulcorant artificiel le plus couramment utilisé qui a souvent été détecté dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les affluents et effluents des usines de traitement des eaux usées, à des concentrations élevées (up to 46 mg/l) (Wang et al) [77]. Récemment, il a été signalé que les effets négatifs des édulcorants artificiels sont plus sévères que prévu en raison de leur chronique et métabolite (Luo et al.)[78]. Plusieurs études sont effectuées Pour éliminer ce type de polluants. Un groupe scientifique (Soh et al) [79], ont utilisé le chlore comme traitement pour éliminer les ACEs, ils ont utilisé les conditions suivants : une  $[Cl_2]=25\mu M$ ,  $t=5h$  et la  $[ACE]=1\mu M$  et sans l'ajustement de pH. Le taux d'élimination été très faible 20% des ACEs ont éliminée. Dans la même année Soh et al [79], ont utilisée l'UV comme traitement, dans un  $pH=7$ ,  $t=5h$  et une  $[ACE]=1\mu M$ . 35% des ACEs ont éliminée. D'autre groupe (Ghosh et al) [80], ont traité les ACEs par le couplage lumière solaire/ $TiO_2$  dans un  $pH=6$ ,  $[TiO_2]=12521\mu M$  et la  $[ACE]=100\mu M$ , pendant une demi-heure, les ACEs ont complètement éliminée (100%). D'autre étude à été effectué par Wang et al [77], ils ont utilisée l'UV-Led/ $TiO_2$  comme traitement dans les conditions suivants : un  $pH=3$ ,  $t=2h$ ,  $[TiO_2]=188\mu M$  et la  $[ACE]=30\mu M$ , ces conditions permis d'éliminée 90% des ACEs.

Malgré les résultats des  $TiO_2$  sont bonne mais ils ont prend des temps plus loin et des concentrations très élevée. C'est pour cette raison Malini Ghosh et al [81], ont étudiée l'efficacité de ferrate (VI) avant et après l'activation par l'acide (HCl). La première expérience sans l'ajout de l'acide HCl et dans les conditions suivants : un  $pH=8.1$ , le rapport molaire  $[Fe(VI)]/(ACE)=6$ ,  $t=4h$  et la  $[Fe(VI)]=408,1\mu M$ . le taux d'élimination per le Fe(VI) seulement est de 67%. La deuxième expérience Ghosh et al, ont ajoutée l'acide HCl mais les conditions sont différentes.  $pH=7.6$ ,  $[HCl]=798\mu M$ ,  $t=60s$ , le même rapport et la même concentration du Fe(VI) que l'expérience première. Ces conditions permis d'éliminée 93,6% des ACEs. Donc le

Fe(VI) activé par l'acide(HCl) présente l'avantage d'une élimination rapide de l'ACE. Le plus important, après son application, Fe (VI) laisse une séparation facile (par exemple : magnétiquement) sous-produit inoffensif, Fe (III), initiant le processus de coagulation qui élimine les polluants particuliers et colloïdaux.

### **III.2.3. Dans le traitement des pesticides**

Les composés persistant polychloré, le pentachlorophénol (PCP), semble être un candidat idéal en raison de sa classification des polluants organiques persistants (Convention de Stockholm), et sa contamination généralisée dans l'eau.

Monfort et al [82], ont utilisé le Fe (VI) pour traiter les PCP dans l'eau. Le pH initial de la solution été ajusté à 7.2, 80% d'élimination du PCP a été obtenue par le ferrate (VI) à dose de 800 $\mu$ M. dans les mêmes conditions les oxydants conventionnels "persulfate, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et magnétite-activé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" sont capable d'éliminer seulement 10% du PCP, Donc les oxydants conventionnels sont inefficaces par rapport au ferrate (VI).

Mais à concentration de 8mM du Fe (VI) et un pH=7.2, l'élimination été 100%. D'autre groupe (Homolkova et al) [83], ont utilisé les Fe (VI) comme traitement mais à des conditions différentes. Le pH initial été ajusté à 9, le [Fe(VI)]=290 $\mu$ M et t=24h, le taux d'élimination de PCP dans l'eau a été 100% (élimination total).

Rai et al [84] et Sharma et al [85], disant que cette forte efficacité de dégradation peut être attribuée à forte réactivité du ferrate (VI) envers les portions riches en électrons (ERM).

### **III.2.4. Dans le traitement des antibiotiques**

De nos jours, avec la croissance démographique et l'expansion de l'industrie, le besoin d'eaux usées le traitement est devenu important (Yadav et al) [86]. Les eaux usées contiennent plusieurs polluants qui sont nocifs pour la santé humaine et animale (Aigberua et al) [87]. Les industries pharmaceutiques produisent des eaux usées contenant un large éventail de produits chimiques récalcitrants tels que les antibiotiques qui peuvent conduire à plusieurs problèmes environnementaux (Gadipelly) [88]. Antibiotiques représentent environ 15% du total des médicaments produits dans le monde entier et provoquent la mort de micro-organismes dans le traitement des eaux usées dans les systèmes biologiques tels que les boues activées. Il existe de nombreuses façons de libérer des antibiotiques dans les sources d'eau telles que pharmaceutique, les industries, les humains et animaux. Les antibiotiques sont excrétés dans

les eaux usées après utilisé pour le traitement des maladies infectieuses chez les humains et les animaux à travers leurs excréments.

L'azithromycine est un antibiotique qui est largement utilisé dans le traitement d'infections bactériennes, telles que la pharyngite streptococcique, la pneumonie, la diarrhée et l'inflammation intestinale. Les antibiotiques sont non biodégradables mais ils peuvent être éliminés des solutions aquatiques par traitement physico-chimique tels que l'électrocoagulation (Baran et al) [89], le bioréacteur à membrane osmotique (Raghavan et al) [90] et l'oxydation chimique processus (Karaolia et al) [91].

Parmi les différentes méthodes d'élimination des antibiotiques des solutions aquatiques, l'utilisation d'oxydants comme le chlore (Li et al) [92], l'ozone (ternes et al) [93], le dioxyde de chlore (Grabic et al) [94], les méthodes d'oxydation avancées (Audino et al) [95]. Le chlore est un oxydant à faible coût qui peut éliminer efficacement les antibiotiques, mais peut également produire des sous-produits dangereux tels que les trihalométhanes (Muskivong et al) [96], ce qui le rend impropre à l'élimination de l'azithromycine des solutions aquatiques. Bien que les oxydants tels que l'ozone et le chlore le dioxyde ne produit pas de sous-produits, ils sont chers.

Pour cette raison, Amirreza et al [97], ont utilisé Le Fe (VI), l'UV et les Nanoparticules de ZnO pour éliminer l'azithromycine dans les eaux usées. Il n'y a aucune étude publiée sur l'élimination de l'azithromycine des solutions aquatiques avec Ces trois processus.

Dans les trois traitements la concentration initiale de l'antibiotique est de 0,011 à 0,012.

Le taux d'adsorption des antibiotiques le plus élevé à été de 99,9% à un pH=2, T=25°C, HRT=15min et une concentration de 0,05mg/l des ZnO particules. Ces conditions, montrant que l'adsorbant était capable d'adsorber une quantité plus élevée d'antibiotique (l'azithromycine).

Dans le traitement par le Rayonnement UV, les conditions primaires sont : un pH=2, T=25°C, HRT=60min et la puissance de Rayonnement égale à 163mW/cm<sup>2</sup>. L'efficacité d'enlèvement atteinte à 41%. Mais l'augmentation de la Température de 25°C à 65°C a eu un effet significatif sur l'efficacité d'élimination des antibiotiques, car à cette température le taux d'élimination atteinte à 73%.

Le Fe (VI) été capable d'éliminé toute la quantité d'azithromycine dans l'eau usée (taux d'élimination est de 100%), à des conditions optimales : pH=2, T=65°C, HRT=20min et la

concentration de Fe (VI) est de 4mg/l. le Fe (VI) est une méthode appropriée pour éliminer l'azithromycine à partir des eaux usées.

Les résultats de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation Fe (VI), le rayonnement UV et les nanoparticules de ZnO étaient des méthodes efficaces pour l'élimination de l'azithromycine de l'eau. Pour les études futures, l'investigation d'une combinaison du processus d'oxydation du Fe (VI), du rayonnement UV et des nanoparticules de ZnO est recommandée.

### **III.2.5. Dans le traitement des produits pharmaceutiques**

Les eaux de surface sont affectées négativement par la présence des micropolluants tel que les produits pharmaceutiques les drogues légales et illégales et de leurs métabolites (Brodin et al) [98]. La plupart d'entre eux sont dégradées principalement par des processus microbiologiques. Plusieurs études ont montré que le traitement des eaux usées (STEP) n'est pas en mesure d'éliminer efficacement divers nouveaux types de produit pharmaceutique qui augmente considérablement leur présence dans les effluents des STEP des rivières et les sédiments. Les eaux usées des hôpitaux sont considérées comme l'une des principales sources des résidus pharmaceutiques (Reichert et al) [99] et divers micro-organismes (les bactéries résistantes). La capacité des processus biologiques tel que la nitrification et la dénitrification pour éliminer les types de bactéries résistantes est également limitée au minimum (Kummar 2009) [100]. Par conséquent l'utilisation de procédés d'oxydation avancés pour l'élimination de ces micropolluants et bactéries est intensivement étudiée. Ces techniques montrent une efficacité meilleure dans la dégradation de divers types de nouveaux produits pharmaceutiques synthétiques et les drogues par rapport au procédé traditionnel (Li et al) [101]. Les plus efficaces sont : la réaction de Fenton (FR), réaction de photo-Fenton, photolyse, Ferrate (VI), ozonisation, Électrode diamantée dopée aux bords (BDDE) l'un de matériaux d'électrodes le plus prometteur pour le traitement de micropolluants et bactéries résistantes dans les eaux usées (Mackul'ak et al) [102].

Dans cette étude Mackul'ak et al [103], sélectionnés les eaux usées de 4 instituts localisés dans Bratislava Slovaquie et une dans la République de Tchéquie.

La présence de micropolluants et bactéries résistantes aux antibiotiques a été étudiée par la technique SPIE LCMS et la culture sur l'antibiotique et sans antibiotique sélectif des supports de diagnostic respectivement après c'est technique les résultats montrant l'apparition de 74

produits pharmaceutiques fréquemment utilisé dans les cinq établissement de soins de santé mais l'analyse montrant relativement une concentration élevée de sept produits pharmaceutiques qui sont : Tramadol(2400ng/l), bisoprolol(5200ng/l), métoprolol(2600ng/l) sulfamethoxazole(1500ng/l), rantidine(1400ng/l), furosmide(1500ng/l), cotinine(6700ng/l) Et pour éliminer ses produits pharmaceutiques Mackul'ak et al choisi quatre méthodes qui sont: Réaction Fenton(RF), Réaction fenton modifiée(RFM), Ferrate(VI) et Le BDDE.

- Dans le cas des produits pharmaceutiques et médicaments, l'élimination la plus élevée a été observée pour la RF et RFM pour tous les produits pharmaceutiques étudié. Les deux systèmes on était capables d'éliminer tous les micropolluants 100 %, sauf pour la cotinine dont l'efficacité d'élimination est de 90 %. Le BDDE a été très efficace pour la dégradation de bisoprolol et métoprolol " 100%" mais dans le cas de tramadol et la cotinine l'efficacité de l'élimination était comparable à RF est a été faible "60 % " par rapport au résultat de RF "90 %".

Par rapport aux les deux processus précédents, l'oxydation par Ferrate (VI) n'as pas complètement éliminer les produits pharmaceutiques à fort potentiel d'oxydation qui se trouve dans tous les groupes pharmaceutiques étudiés (bisoprolol,metoprolol,..ect) tous ces composés se trouvant dans des solutions aqueuses généralement oxydée a des potentiels positif plus élevées que la demi-cellule standard de ferrate(VI) " 0,72V". De même, des ferrates capsules et on était utilisées pour l'oxydation des divers micropolluants provenant des eaux usées et a réussi à retirer la clarithromycine, la Valsartan et l'atémolol avec une efficacité plus de 80 %. Tramadol et Venlafaxine n'étaient partiellement oxydée. Mais il est possible de renforcer la décomposition du ferrate, soit en ajustant la valeur de pH à la région acide (pH~ 6,5) où la réduction standard des demi-cellules "potentiel du Ferrate est de 2,20V", en augmentant la concentration de Ferrate qui est légèrement plus cher.

- Dans le cas des bactéries résistantes aux antibiotiques, Mackul'ak et al concentrés sur des agents pathogènes tels que les bactéries coliformes (BCF) en particulier sur l'Escherichia coli et les Staphylocoques, en particulier sur Staphylococcus Aureus. (S.aureus). Dans cet échantillon d'eau usée non traitées de l'hôpital "Académicien Ladislav Derer", Mackul'ak et al détecté principalement des bactéries coliformes ( $10^5$  CFU/ml), la majorité des staphylocoques totaux ( $2.10^2$  CFU/ml) était représenté par S.aureus( $1,2 \cdot 10^2$ CFU/ml).

La capacité du BDDE et des Ferrate (VI) et la RF à éliminer les bactéries résistantes

aux antibiotiques montrant une grande efficacité dans les échantillons d'eaux usées aucune bactérie n'a été détectée "100% d'élimination".

Cette étude a confirmé la capacité significative des processus de l'oxydation tels que la RF et sa modification, Ferrate (VI) et le BDDE, pour éliminer une large gamme de produits pharmaceutiques, médicaments, et bactéries à un degré suffisant. Les procédés utilisés sont ni techniquement difficiles ni très coûteux.

### **III.2.6. Dans le traitement des colorants**

D'énormes quantités de colorants synthétiques sont utilisées dans des nombreuses industries, telles que les colorants, le cuir, le bronzage et les textiles. Dans l'industrie textile, il a été estimé qu'environ 10%-15% des colorants totaux utilisés ont été perdus au cours du processus de teinture et rejeté dans les eaux usées (Dong.Y et al) [104]. Plus de 60% des colorants fabriqués dans le monde sont des colorants azoïques (Saratale et al) [105], qui sont récalcitrants, non biodégradables, cancérigènes, mutagènes et toxiques (Ozdemir et al) [106]. Les eaux usées qui incluent les colorants azoïques doivent être traités efficacement pour prévenir les dommages possibles à la vie aquatique, car ils peuvent contenir différents polluants tels que les colorants avec diverses structures et matériaux auxiliaires textiles tels que les tensioactifs et alcool polyvinylique utilisés dans les processus de dimensionnement. Le rejet de ces types d'eaux usées colorées dans l'environnement aquatique provoque de graves dommages à l'environnement en bloquant indirectement la lumière du soleil en raison de leurs couleurs intenses et en diminuant la capacité d'oxygénation de l'eau de surface. En outre, ils ont également causé des problèmes esthétiques dans le milieu récepteur vers lequel ils sont déchargés. Par conséquent, ces types des eaux usées doivent être traités avant leur rejet.

Les colorants azoïques ne peuvent pas être dégradés biologiquement dans le cadre d'un traitement biologique aérobie conventionnel. Des méthodes de traitement chimique telles que l'adsorption, la coagulation et l'électrocoagulation basées sur le transfert de phase ne peut pas plus décomposer les colorants dans les eaux usées. Pour ces raisons, ces dernières années les méthodes d'oxydation chimique ont attiré beaucoup d'attention. Dans la littérature, il existe des études sur la dégradation des colorants azoïques par différentes méthodes d'oxydation telles que l'oxydation conventionnelle, le procédé Fenton, l'ozonation, la lumière ultraviolette (UV) -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sonication et oxydation avancée par les ferrates (VI) en raison de leurs fortes capacités d'oxydation. Dans l'oxydation conventionnelle des polluants dans les eaux et les eaux usées, le

permanganate de potassium est généralement utilisé comme un agent oxydant efficace. Cependant, son inconvénient majeur est qu'il est cher. Le procédé Fenton est une méthode d'oxydation avancée simple et très efficace, et ses sous-produits de réaction ne sont pas toxiques. Ainsi, Le procédé Fenton peut être une bonne alternative pour éliminer les polluants principalement sous forme soluble dans les eaux usées, mais il présente deux inconvénients importants limitant son utilisation : premièrement le procédé Fenton est un procédé redox dépendant du pH qui nécessite un milieu acide fort pour un traitement efficace.

Deuxièmes à la suite d'un traitement par le procédé Fenton, une quantité importante de boues chimiques (qui peuvent également contenir des métaux lourds et des polluants non oxydés) est fabriqué en tant que produit, en fonction de la quantité et du type de fer catalytique utilisé dans le processus (Sahinkaya et al) [107]. L'Ozonation, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la sonication sont des processus d'oxydation écologiques et efficaces. Cependant, ils ont besoin d'une grande quantité d'énergie électrique pour l'élimination efficace des polluants des eaux usées et donc leur coût d'exploitation peut être très haut. Par rapport aux autres alternatives de traitement, les coûts d'investissement de ces procédés, en fonction sur la charge et le type de polluants et le débit à traiter peut également être trop élevé. D'autre part, Le ferrate de potassium (VI) a été étudié pour éliminer divers polluants des eaux et des eaux usées de la dernière décennie. Il se révèle être un oxydant puissant dans une large gamme de pH et un oxydant respectueux de l'environnement avec des sous-produits non toxiques (Fe (III)). Le ferrate (VI) est un réactif chimique à double fonction avec une excellente oxydation et la capacité de coagulation. Avec ces avantages, il attire de plus en plus l'attention en tant qu'eau émergente et méthode de traitement des eaux usées, mais il n'existe que quelques études sur l'élimination de la couleur via le ferrate (VI). Li et al [108] investigué l'élimination de la couleur par oxydation du colorant azoïque orange II par le ferrate de potassium (VI) et le permanganate de potassium. Dans leur étude comparative, il a été constaté que le ferrate de potassium (VI) est un oxydant plus puissant que le permanganate de potassium. Dans une étude similaire, Han et al(2013) ont étudié les effets des anions (qui peuvent être trouvés dans les eaux usées textiles) sur l'élimination de la couleur par oxydation du colorant azoïque réactif rouge brillant X-3B à l'aide de potassium réactifs ferrate (VI) et permanganate de potassium. Ils ont prouvé que Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, et les anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> améliorés les réactions de décoloration, tandis que le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> anions les inhibent notamment. De plus, Han et al [109] a également montré que le ferrate de potassium (VI) est un réactif plus efficace à pH 4-9 que le permanganate de potassium, similaire aux résultats de l'étude de Li et al [108].

La sonication a également reçu une attention croissante ces dernières années, en particulier dans l'élimination des substances toxiques et composés dangereux de l'eau contaminée. La sonication est une méthode comprenant l'application d'irradiation par ultrasons de puissance sur le milieu liquide. Son résultat naturel est la formation de cavitation acoustique dans le milieu réactionnel. La cavitation acoustique est la formation sono- chimique de bulles microscopiques dans le liquide moyenne et l'effondrement de ces bulles en microsecondes. Conditions extraordinaires, à savoir points chauds de 5000 K et une pression de près de 1000 bar, se sont produits lors de l'effondrement des bulles de cavitation (Manickam et al) [110]. De ces conditions extrêmes, la cavitation acoustique a deux mécanismes principaux pour l'élimination des polluants dans les solutions: la production de radicaux oxydants libres forts tels que OH, O, N et H; et la décomposition thermique des composés hydrophobes volatils dans les bulles. Par conséquent, la sonication, en tant méthode d'oxydation avancée, a été expérimentée en la combinant avec le processus de Fenton et l'ozone et peroxyde d'hydrogène afin d'améliorer l'élimination des différents polluants dans les eaux contaminées.

Dans cette étude SAHINKAYA [111], à comparer l'efficacité individuelle et combinée du Ferrate (VI) et sonication Pour éliminer le réactif Orange16 (RO16).

Les conditions optimales ont été déterminées comme  $\text{pH} = 7$  et  $[\text{K}_2\text{FeO}_4] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  pour la méthode individuelle d'oxydation du ferrate (VI) et  $\text{pH} = 7$  et  $[\text{K}_2\text{FeO}_4] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  par sonication directe à  $0,50 \text{ W mL}^{-1}$  densité ultrasonique et fréquence fixe de 20 kHz pour la méthode sono-ferrate (VI).

L'efficacité de l'élimination des couleurs était de 85% par la méthode ferrate (VI) et 91% par la méthode sono-ferrate (VI). Des études cinétiques ont également été réalisées pour la décoloration de RO16 dans les conditions optimisées à température ambiante. Il a vu que la décoloration oxydative de RO 16 par l'intermédiaire de la méthode sono-ferrate(VI) est arrivé plus rapidement en raison de la production de radical " OH\*" par sonication par rapport à la méthode du ferrate(VI) individuel.

### **III.2.7. Dans la désinfection des microbes**

Récemment, il a été démontré que le ferrate est un désinfectant efficace pour les la désactivation de divers microbes du sol et des eaux souterraines, et il a été donc utilisé pour éliminer plusieurs sous-produits de la chimie classique (Yates) [135]. Les microbes sont un groupe diversifié des organismes qui sont intimement liés à la pollution des eaux usées. La

performance du ferrate de potassium (VI) a été comparée à celle de d'autres matériaux pour l'inactivation d'E. Coli, y compris l'hypochlorite de sodium, le sulfate ferrique et le sulfate d'aluminium (Jiang et al.)(136).

L'inactivation d'E. coli s'est produite à de très faibles concentrations et temps de contact. En outre, le processus d'inactivation n'a pas été affecté beaucoup par le pH, et un taux de désinfection plus élevé du ferrate a été enregistré comme par rapport à l'hypochlorite de sodium (Jiang et al.)(136). Récemment, le premier rapport sur l'effet comparatif du ferrate (VI) et du chlore traités de l'eau contaminée sur la dynamique des communautés bactériennes a révélé que ces produits chimiques peuvent avoir des mécanismes d'action différents (Li et al.)(137). Cette étude a utilisé les réactions en chaîne de la polymérase quantitative et le pyroséquençage de gènes ARNr 16S pour évaluer les bactéries viables et non viables populations après traitement au ferrate (VI) et au chlore. Dans les eaux usées le ferrate (VI) était un excellent oxydant et un coagulant ; il réduisait la DCO de 30% tout en tuant trois ordres de grandeur de bactéries supplémentaires que les produits chimiques conventionnels. Les parasites protozoaires comme le *Cryptosporidium Le parvum* et *Giardia lamblia* sont connus pour provoquer des maladies, et la méthode courante de désinfection au chlore est largement inefficace en raison de l'extrême résistance de ces parasites [141]. Parmi les nombreuses micros algues, les cyanobactéries sont à l'origine des problèmes d'une odeur dans l'eau potable, ce qui nécessite un produit chimique abordable comme solution. En utilisant une combinaison de ferrate (VI) et d'alun, le taux de l'élimination de cyanobactéries a augmenté de manière significative par rapport à l'alun pur comme coagulant (Jiang,) ; (Ma et Liu) [141] [138]. Ferrate (VI) a également désactivé efficacement le bactériophage MS2, qui est une bactérie entérique humaine qui se trouve dans l'eau potable (Hu et al.) ; (Jiang)(139) [141] . Le ferrate a montré une désactivation maximale de (99,99 %) à une dose de ferrate de 1,23 mg L<sup>-1</sup> (pH 7.0, 25 °C). Les propriétés de l'oxydation du ferrate permettent d'inactiver efficacement les microbes (Ramírez-Sánchez) [140]. L'oxydation de la membrane cellulaire microbienne peut se produire en raison de la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), qui peut augmenter la perméabilité cellulaire, ce qui entraîne une inactivation. Le ferrate est également apparu comme un nouveau désinfectant chimique pour des applications intéressantes telles que la désactivation des parasites des poissons (*Ichthyophthirius multifiliis*) (Ling et al.) [142] et l'élimination des cyanobactéries par exemple, (*Macrocyctis aeruginosa*) (Zhou et al) et (Hu et al )(143) [139].

Plusieurs rapports ont également illustré que le ferrate fonctionne également comme un désinfectant pour la désactivation des virus et des bactéries (Bandpei), (Jiang) [144] [141].

Le ferrate a également été utilisé comme désinfectant efficace pour d'autres des espèces bactériennes telles que *Bacillus cereus*, *Streptococcus bovis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Streptococci faecalis*, et *Salmonella typhimurium* dans l'eau (Sharma et al.) [145]. En outre, le ferrate a montré une bonne activité viricide dans l'eau brute et les eaux usées. Tous ces résultats suggèrent que le ferrate est un désinfectant prometteur pour la désactivation d'un large éventail d'organismes et de toxines émergentes dont de nombreux organismes résistants au chlore.

Le ferrate (VI) a également été appliquée pour oxyder différents polluants tels que les composés contenant du soufre et de l'azote. Les résultats ont montré que la réaction entre le Ferrate (VI) et les polluants contenant du soufre ou de l'azote a suivi la cinétique de réaction du premier ordre, la vitesse de réaction augmentant avec la diminution des valeurs du pH.

Aux valeurs stoechiométriques, le ferrate (VI) était capable d'oxyder le thiocyanate d'hydrogène, le thioacétamide, le sulfure, thiourée, et le cyanure en sous-produits non dangereux. Des chercheurs ont étudié l'impact du ferrate (VI) sur le benzène, le toluène et le xylène, chlorobenzène, nitrobenzène, aniline, allylbenzène et phénol. Le phénol et le naphthalène étaient également 100 % dégradés lors d'une étude réalisée par certains chercheurs (Caliphs M) [146].

### **III.2.8. Dans le traitement des métaux lourds**

L'augmentation de l'émission des métaux lourds présente un danger pour l'être humain et la vie aquatique. Divers types de métaux toxiques, tels que le Pb (II), le Cd (II), Cr (III), As (III) et Ni (II), proviennent de l'industrie minière, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes.

Pour cela plusieurs études ont été consacrées pour mettre en évidence le potentiel de ferrate utiliser pour traiter les contaminants métalliques toxiques avec les paramètres efficaces qui peuvent influencer la performance de traitement des métaux lourds tel que le pH de la solution ainsi que le temps de réaction et le dosage de ferrate. L'efficacité de l'élimination des ions de métaux lourds par le ferrate se situait entre 87% et 100% pour les métaux tels que le Cu, le Mn et le Zn (Lim et Kim.), (Rai) [127] [113].

Plusieurs métaux lourds comme le Cd (II), le Co (II), le Ni (II) et le Cu (II) ont été éliminés des milieux aqueux en utilisant du  $K_2FeO_4$  solide comme absorbant (Prucek)[114],

Ces auteurs ont observé la suppression complète des Co(II) et Cu(II) en utilisant un rapport pondéral entre les ions fer et métal inférieur à 1,0.

Des chercheurs ont étudié certains métaux lourds (fer, aluminium, le manganèse) provenant de drainage de minerai acide (Murshed) (Goodwill) [115] [116], leurs réactions d'oxydations lors de la mise en contact avec l'air et l'eau ce qui solubilise et produit de l'acide sulfurique et donc l'effluent s'acidifie. Le lessivage de cet effluent peut se pénétrer dans les nappes phréatiques et les aquifères et donc l'acidification des eaux douces, ces chercheurs ont proposé le ferrate comme une solution viable pour le traitement de drainage des minerais acides pour différentes raisons : son potentiel d'oxydation élevé dans un pH faible (Sharma) [117], oxyde le manganèse rapidement (Goodwill) [118] et il ne génère pas des sous-produits halogénés en commun des matrices d'eau (Jiang) [119]. Leur étude consiste essentiellement à examiner la capacité d'oxydation de ferrate dans le DMA et faire une évaluation générale sur les produits et la cinétique des réactions entre le ferrate et les métaux lourds présents dans le DMA. L'effluent qui a été choisi provient d'un bassin souterrain abandonné son pH est de 3.2 et l'acidité 134 mg/l et la concentration du Fe, Mn et Al est de 9.6, 11.2, 1.9 mg/l respectivement et deux formes de dosage ont été effectuées dans cette expérience : le dosage par les ferrates seulement et le dosage du ferrate en combinaison avec NaOH.

Les résultats ont montré que l'ajout de NaOH augmente le pH de manière significative et la concentration des métaux lourds atteint le minimum à une dose optimale de ferrate 25 mM, qui comprend une diminution des concentrations de Fe, Mn et Al respectivement de 90, 93 et 97% (Goodwill) [116]. D'autres études ont montré que lorsque le ferrate est combiné avec le système d'électrocoagulation on obtient une meilleure élimination de la demande chimique en oxygène qui est passée de 39.71% à 63.57% ainsi qu'une oxydation plus rapide de  $Fe^{2+}$  fournie par voie électrochimique de 34.02% à 4.63% avec une concentration optimale de ferrate de potassium de 0.01 Mm. (Djamel Ghernaout) [120].

Élimination du chrome des déchets radioactifs est essentielle car ces déchets nécessitent une immobilisation et un stockage coûteux dans les systèmes géologiques profonds.

Cependant, la technologie basée sur le ferrate a été capable de surmonter les inconvénients susmentionnés pour éliminer efficacement le chrome provenant de déchets basés sur l'oxydation de composés insolubles du chrome (III) au chromate soluble en utilisant du ferrate (Sylvester) et (Rai.) [121] [113].

Récemment le ferrate a été proposé comme une solution efficace à l'approvisionnement

d'urgence en eau en cas de catastrophe naturelle, les catastrophe entropique et les épidémies (COVID\_19) (Yang Deng) [122].les résultats montrent que le traitement combinés de ferrate et Fe (III) permet d'obtenir un (EWT) innovant viable et abordable. L'interaction entre le Fe(III) et le Fe(VI) produit plus d'oxydes de fer de grande taille, qui peuvent être facilement éliminés dans filtration en aval par tamisage mécanique, par rapport au ferrate(VI) seul, ce qui diminuant la turbidité filtrée de 2.05NTUa 0.33NTU à un dosage de Fe(VI):Fe(III) de 1 :2, le fer résiduel est tombé à 0,83, 0,74 et 0,58 mg/L, ce qui correspond à 17 %, 15 % et 12 % de fer dosé, pour Fe(VI):Fe(III) = 2:1, 1:1 et 1:2, respectivement. Et les concentrations de métaux lourds associés avec ces petites particules lorsque Fe (VI) : Fe (III) variait de 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 à 0:1, les concentrations résiduelles de Pb et d'As ont diminué de 13, 9, 8, 7 à 2 µg/L et de 9, 6, 5, 3 à 2 µg/L, respectivement, tandis que le Cd résiduel est passé de 16,21, 35, 39 à 52 µg/L , [122].

### **Les paramètres influençant l'élimination des métaux toxique par le ferrate**

#### ➤ **Le Dosage des Ferrates**

Il a été prouvé que l'élimination de l'arsenic atteint le maximum avec un dosage plus élevé de Fe (6) ,2mg/l réduit la concentration de l'arsenic de 517 à moins de 50 µg/l alors que d'autre études ont démontré que l'augmentation du dosage de ferrate peut provoquer des impacts négatifs sur l'eau : par exemple le surdosage de Fe (6) peut générer Al (7) ce qui pourrait causer des problèmes de qualité de l'eau pendant le processus d'oxydation du Mn (2) par Fe (6) Shuyu Dong) [124]. Aussi, il a été prouvé que l'augmentation de concentration des ferrates jusqu'à 30mg/l a permis d'obtenir un taux d'élimination de 98.97% du Cd. Aussi la concentration du Cd diminue avec l'augmentation du pH qui est peut être expliqué par la formation de Cd (OH)<sup>+</sup>,Cd(OH)<sub>2</sub> (lee et al) (Qian Zhao ) [123] [125].

#### ➤ **Le pH**

(Prucek) ont étudié l'effet des valeurs de pH allant de 5 à 10 sur l'élimination des métaux en utilisant le ferrate (VI) comme absorbant, et l'efficacité de l'élimination d'ions de métaux lourds a été grandement amélioré par l'augmentation du pH [114]. L'efficacité de l'élimination était faible pour le Cd (II) à un pH plus faible ; toutefois, le Cd (II) a été complètement éliminé à pH 10,0. De même, l'élimination complète de Al (III) était observée dans la gamme de pH 5,5-9,0, et le taux d'élimination a été réduite à 50 % à un pH de 10. (Shuyu Dong) [124].

➤ **Le temps de la réaction**

L'étude du temps de réaction dans les traitements au Fe (VI) est nécessaire pour trouver les conditions de réaction optimales applicables aux opérations réelles. Des études ont montré qu'il est bénéfique pour l'élimination des métaux avec l'allongement du temps de réaction, alors que l'effet d'élimination des métaux lourds est resté inchangé lorsque le temps de réaction dépasse 30 minute. (Shuyu Dong) [124].

➤ **La température**

La température de la réaction influence sur l'effet de ferrate dans le traitement des métaux lourds, le taux d'élimination de Tl a réduit de 92% à 82% avec l'augmentation de la température de 20°C à 30°C. (Shuyu Dong,) [124].

Les metalloïdes aussi peuvent être éliminer par le ferrate comme le sélénium dans son état d'oxydation Se (IV). Une étude a montré que la combinaison de ferrate avec les ions Mn (II) conduit à la formation des nanoparticules  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn (II). Le sélénium pourrait être éliminé par ces nanostructures par la combinaison de l'adsorption de surface et de la coprécipitation. L'efficacité de l'élimination a augmenté avec l'augmentation du dosage de Mn (II). Lorsque la dose de Mn (II) portée à 9 mg/L, le ferrate à 1mg/L Plus de 85 % de Se total a été retiré en 2 minutes. Après 45 minutes de réaction, l'élimination est légèrement augmenté et dépasse 90 %, et la concentration des Se était significativement inférieur à 40 µg/L, ce qui satisfait l'OMS .l'élimination est dans une fourchette de 89 % à 98 % dans une large gamme de pH (pH 4,0-9,0) ,aussi les résultats ont prouvé que La l'ajout simultané de K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Mn(II) a pu résister à l'effet négatif de lions coexistant tel que tels que Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub>, mais l'acide humique et le phosphate a inhibé l'élimination du Se. (Zaitsev Viktor).

➤ **La matière organique**

Des études ont montré que la présence de NOM inhibe l'élimination des métaux lourds par le ferrate (VI). Par exemple, (Ma et al ; Liu et al.) [147] [126] ont étudié l'effet de l'élimination des métaux lourds par le ferrate (VI) [124].

(Lu et al) ont étudié l'effet de l'acide humique (HA) sur l'élimination du thallium par Ferrate (VI). Le taux d'élimination de Tl a été réduit de 90 % à 30 % avec une augmentation de la concentration en HA de 0 à 10 mg C/L. Le résultat révèle que l'HA envelopperait la pour

empêcher son interaction avec d'autres espèces, ce qui entraîne une diminution de la suppression de TI. Cependant, (Lim & Kim) ont étudié la possibilité de retirer simultanément les deux métaux lourds et NOM de l'eau de rivière par ferrate (VI). Une grande efficacité a été obtenue sur le traitement simultané des métaux lourds et de la NOM. [127] [124].

### III.2. 9. Dans le traitement de la matière organique

Diverses recherches ont été effectuées sur l'application de  $K_2FeO_4$  pour la dégradation de la matière organique MON (les acides humique et les acides fulvique) en particulier qui provient de la décomposition progressive des résidus de culture, végétaux, animaux et autres organismes vivants dans le sol. La matière organique est très importante pour la circulation des nutriments dans l'environnement et joue un rôle important dans la rétention de l'eau dans le sol. Cette capacité de rétention pose des problèmes dans le traitement de l'eau, dans un milieu aqueux la matière organique se lie avec différents ions métalliques et des minéraux en raison de sa grande réactivité, elle peut générer des sous-produits qui peuvent être toxiques et dangereux à l'environnement. Des chercheurs ont prouvé que l'utilisation de  $K_2FeO_4$  pour oxyder l'alcool furfurilique extrait des sédiments de fond du réservoir d'eau chinois, a permis d'éliminer 90 % de cet acide. La dose d'AF appliquée était de 2 mg/L, et  $K_2FeO_4$  de 6,8 mg/L, à un pH de 7,1-7,8. (Lim & Kim,)[128] indiquent que la suppression de MON par  $K_2FeO_4$  à pH 3 est favorable qu'à 7,8 ou 11. D'autre part (Gan et al.) [129] fournissent des données supplémentaires non seulement sur la suppression de la MON mais aussi la réduction des sous-produits. [129]. Ils ont oxydé la matière organique naturelle (FA et HA) de la rivière Suwannee aux États-Unis (teneur en oxygène dissous, DOC 3 mg/L, pH 7) et on a obtenu une réduction de 12 % et 28 % du DCO avec l'utilisation 1 mg/L et 20 mg/L respectivement de  $K_2FeO_4$ [112].

(Sun et al.) ont proposé un nouveau DEET (N,N-diéthyl-3-toluamide) par le procédé d'oxydation combinée de  $K_2FeO_4$  et d'ions sulfite [130]. Les résultats des tests obtenus ont montré que les sulfites en combinaison avec  $K_2FeO_4$  peuvent améliorer de manière significative le taux de dégradation du DEET. La combinaison de  $K_2FeO_4$  et de  $Na_2SO_3$  a permis d'éliminer 78% de DEET de la solution dans un délai de 10 secondes. Il a également été vérifié comment la concentration de DEET affecte son efficacité de dégradation. À une concentration constante d'ions Fe (VI) (100  $\mu M$ ) et  $Na_2SO_3$  (400  $\mu M$ ) pour  $DEET < 7 \mu M$ , l'élimination presque complète du DEET (95%) en 10 s, à un pH de 8 a été atteinte. Pour les doses de  $7 \mu M < DEET < 30 \mu M$ , soit un retrait de 45 % seulement, en 10 s, à un pH de 8 a été constaté. L'efficacité de la dégradation du DEET dans le système Fe (VI)/ $Na_2SO_3$  était étroitement liée

aux doses des deux réactifs, la concentration initiale de DEET et la valeur du pH. Il a également été montré que la présence d'acides humiques, de chlorure, de bicarbonate et les ions carbonates, ont clairement inhibé la décomposition de DEET. [112]. Le ferrate interagit également avec divers groupes fonctionnels associés à la NOM (Darko) [131]. Une étude a révélé que le ferrate a complètement oxydé la Tétracycline dans 1 min en utilisant un rapport molaire de 10:1 ([Fe(VI)] : [tétracycline]) (Ma et al) [132]. La minéralisation (~ 15%) de la molécule mère est faible en utilisant le ferrate comme oxydant, ce qui indiquait la possibilité de générer des produits oxydés intermédiaires sans leur conversion en CO<sub>2</sub>. Le ferrate oxyde efficacement la triméthopime oxydée (TMP) en 3,4,5 triméthoxybenzaldéhyde (TMBA) et la 2,4- dinitropyrimidine (DNP) tout en attaquant l'amine de TMP pour transformer la diaminopyrimidine (DAP) en DNP. De même, le ferrate est largement utilisé comme oxydant pour l'oxydation des antibiotiques tels que  $\beta$ -lactam, tétracycline et fluoroquinolone [148]. La cinétique de réaction pour l'oxydation des  $\beta$ -lactames par ferrate ont été étudiés en utilisant divers antibiotiques contenant du  $\beta$ -lactam, y compris la cloxacilline (CLOX), l'ampicilline (AMP), l'amoxicilline (AMX), pénicilline G (PENG) et céphalosporine (céphalexine, CEX) (Sharma et al.).[113].

D'autres chercheurs ont proposé le ferrate pour traiter les eaux de fracturation qui sont caractérisées par des composants complexes, comme le fait de contenir du pétrole brut, les additifs organiques, le sable de céramite et d'autres substances. En plus des hydrocarbures aromatiques polycycliques des hydrocarbures et des dérivés du benzène. Ces matières organiques sont stables et difficiles à biodégrader. La gomme de guar a été identifiée comme la principale substance nécessitant un traitement. Les résultats ont révélé que le ferrate est très efficace pour la démulsiification. À 45 °C, une concentration de ferrate de potassium de 5 mg/L, un pH de 10 et un temps de désémulsification de 4 h, l'efficacité de la désémulsification était de 91,8 %, et la DCO a diminué de 52,3 % (de 5190 mg/L à 2476 mg/L), la viscosité a diminué de 1,45 cp à 1,38 cp, et la teneur des substances en suspension a diminué de 93 mg/L à 47 mg/L, ( Hongjing Han).

# *Conclusion*

## Conclusion

Le ferrate (VI) est apparu comme l'un des espèces chimiques vertes et multifonctionnelles qui peuvent être utilisées pour le traitement des sols et des eaux usées contaminés par divers produits chimiques (organiques, inorganiques) et des microorganismes (bactéries, champignons, et virus). Les utilisations multifonctionnelles de ferrate (VI) sont importantes et on inclue :

- L'utilisation comme oxydant pour la transformation des produits chimiques.
- L'utilisation comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds.
- L'utilisation comme désinfectant pour la désactivation des bactéries.

Les ferrates sont des oxydants puissants pouvant oxyder des divers composés chimiques sans produire des sous-produits toxiques. L'auto-décomposition des ferrates (VI) dépend sur de nombreux facteurs dont le pH, les concentrations initiales, le type d'électrolyte, la température, le temps, alcalinité (et autres propriétés physico-chimiques).

Les ferrates (VI) présentent une forte élimination par l'oxydation des nouveaux contaminants tels que les polluants organiques les composés (hydrocarbures, alcools, phénols, soufre et azote).

Enfin, les produits chimiques et les microbes dangereuses doit être traitée efficacement tout en maintenant des normes de qualité pour garantir la santé humaine.

*Références  
bibliographiques*

- [ 1] **M.A. CataldoHernández, A. Bonakdarpour, J.T. English, M. Mohseni, D.P.Wilkin sona.** “ Membrane-based electrochemical flow reactor for generation of ferrates at near neutral pH conditions React”. Chem. Eng,4(6) ,(2019), pp. 1116-1125.
- [2] **Petr Zajíček , Michal Kolár, Robert Pucek, Václav Ranc, Petr Bednár, Rajender S. Varma,Virender K. Sharma, RadekZboril,** "Oxidativedegradation of triazine- and sulfonyleurea-based herbicides using Fe(VI): The case study of atrazine and iodosulfuronwithkinetics and degradationproducts, Separation and Purification Technology” 156 ,(2015) ,pp.1041–1046,.
- [3] **Kubiňáková E, Híveš J, Gál M, Fašková.A** “Effect of ferrate on green algae removal”.24(27), 2017, pp.21894–21901.
- [4] **Prabhat KumarRai<sup>a</sup>JechanLee<sup>b</sup>Suresh KumarKailasa<sup>c</sup>.** “A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater”. Environmental Research ,160, (January 2018), pp.420-448.
- [5] **V.K. Sharma**Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): “one- electron and two-electron transfer steps”. Environ. Sci. Technol., 44 (13), (2010), pp. 5148- 5152.
- [6] **J.Shin, U. Von Gunten, D.A. Reckhow, S. Allard, Y. Lee.**“Reactions of ferrate(VI) with iodide and hypiodous acid: kinetics, pathways, and implications for the fate of iodine during water treatment Environ”. Sci. Technol., 52 (13), (2018), pp. 7458-7467
- [7] **Libor Machala,Petr Zajíček,Jan Kolařík,Tomáš MackuľakJan Filip.**“Ferrates as Powerful Oxidants in Water Treatment Technologies”,(2020) ,pp 177-201
- [8] **D. Ghernaout, M.W. Naceur** “Ferrate (VI): in situ generation and water treatment - a review , Desalin”. Water Treatment,30 n° (1–3) ,(2011), pp. 319-332
- [9] **Z. Macova, K. Bouzek, J. Hives, V.K. Sharma, R.J. Terryn, J.C. Baum.**”Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI). Electrochim. Acta, 54 (10) ,(Apr-2009), pp. 2673-2683
- [10] **Moeser L., Borck H.** “Über verbindungen die Eisensuperoxyd, FeO<sub>4</sub>, enthalten, Ber”. Deutch. Chem.(42),(1909), p.4279.

- [11] **Scholder R., Bunsen H.V., Zeiss W.** “Über orthoferrate IV, Z. Anorg. Allg. Chem “vol 283, (1956), pp. 330-337.
- [12] **Scholder R., 1965.** “Über alkali-oxo-metallate (V) der elemente chrom, mangan, eisen und kobalt,Bull”. Vol 7,(1965),pp. 1112-1114.
- [13] **Etleva Ostrosi.**“Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant“. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine,2007.
- [14] **J.W. Mellor.** “A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry“, Longmans, Green & Co., London, (1924),pp. 929–937.
- [15] **Eisen teil D.** “Gmelins Handbuch Verlag Chemie, Weinheim”,(57), (1932),pp.912.
- [16] **A.Becquerel .** “Ann. Chim. Phys”, (51), (1834), pp. 105.
- [17] **J.C. Poggendorf.** “Prog. Ann”( 54), (1841), pp.372.
- [18] **E.C. Fremy.**”R. Acad”. Sci. Paris, vol(14), (1842), p. 442.
- [19] **F. Haber** “Elektrochem”,(7), (1900), p. 215.
- [20] **W. Pick.** “Elektrochem”,(7), (1901), p. 713.
- [21] **L.T. Ockerman, J.M. Schreyer.**”Chem. Soc”. Vol (73), (1951), p. 5478.
- [22] **J. Toušek.** “PhD Thesis”,ICT, Prague, (1959).
- [23] **B. Helferich, K. Lang.**” Allg. Chem”, vol(263), (1950), p.169.
- [24] **A.S. Venkatadri, H.H. Bauer, W.F. WagnerJ.**“ Transpassive dissolution of iron to Ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions.” *Electrochemica acta*, 30(2), (February 1985), pp.173-18”.
- [25] **F. Kazama, J. Ferment.**“Respiratory inhibition of sphaerotilus by potassium ferrate”. *Journal of fermentation and Bioengineering*”, 67(6),(1989), pp.369-373.
- [26] **Ansaf V. Karim, Sukanya Krishnan, Lakshmi Pisharody , Milan Malhotra.** “Application of Ferrate for Advanced Water and Wastewater Treatment”,(10 June 2020).

- [27] **Wagner WF, Gump JR, Hart EN.** “Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions”. *Analytical Chemistry*,24,(1952), pp.1497-1498
- [28] **Rai, P. K.Lee, J.Kailasa, S. K. Kwon, E.Tsang, Y. S.Kim, K. H.** “Environ Res“. 160,( 2018), pp 420-448 .
- [29] **Caliphs.M.Zvinowanda.** “Production, Characterization and Application of Ferrate(VI) in Water and Wastewater Treatments”.*Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 6(25), November 2019.
- [30] **Mura S, Malfatti L, Greppi G, Innocenzi P.**”Ferrates for water remediation”,*Rev Environ Sci Biotechnol*,16(1), (2017),p.p 15–35.
- [31] **Thompson GW, Ockerman L, Schreyer JM.** ”Preparation and purification of potassium ferrate VI”. *Journal of the American Chemical Society*,73(3),(1951),pp.1379-1381.
- [32] **Jiang J-Q, Lloyd B.** “Development of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment”. *Water Research*. 36, 2002,pp.1397-1408.
- [33] **Perfiliev YD, Tambiev AK, Konnychev MA, Skalny AV, Lobakova ES, Kirpichnikov MP.** “Mössbauer spectroscopic study of transformations of iron species by the cyanobacterium *Arthrospira platensis* (formerly *Spirulina platensis*)”. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*.48,2018,pp.105-110
- [34] **Denvir A., Pletcher D.**”Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool bed anode”,*J. Appl. Electrochem.*, (26),1996, pp. 815-822.
- [35] **Bouzek .K, Rousar.I.** ”Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI)in concentrated alkali hydroxide solutions”. *J. Appl. Electrochem.*, 26, (1996), pp. 919-923.
- [36] **Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., Bergmann H.**”Electrochemical ferrate (VI) production - anode material aspects”, *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 145,199, pp. 153-160.
- [37] **Jia-Qian.Jiang,H.B.P.Durai,R.Winzembacher,M.Petri,W.Seitz.**“Drinking Water Treatment by in situ generated Ferrate(VI)”,*Journal Desalination and water*

tratament,vol(55)n°(3),(2015),p.p.731-739.

[38] **Ljiljana Nikolić-Bujanović, Milan Čekerevac, Mirjana Vojinović**

**Miloradov, Anja Jokić, Miloš Simičić.** “A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI)”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 18, Issue 6, (25 November 2012), Pages 1931-1936.

[39] Lucia Hrnčiariková Miroslav Gál ,Kamil Kerekeš,Ján Híveš . **“Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate(VI) production in molten NaOH”**, *Electrochimica Acta*, Volume 110, (1 November 2013), Pages 581-586.

[40] **K.M. Wanga , J. Shub , S.J. Wangb , T.Y. Honga , X.P. Xua , H.Y. Wang.** “Efficient electrochemical generation of ferrate(VI) by iron coil anode imposed with square alternating current and treatment of antibiotics”. *Journal of Hazardous Materials*, 384, (February 2020), 121-458.

[41] **Sibel Barışçi.** “Electrochemical Ferrate (VI) Synthesis with Cast Iron Shavings and Its Potential Application for Household Graywater Recycling”., *Journal of environmental Engineering*, 144(9), (September 2018).

[42] **Tiwari.D, Lee, S.M.** “Ferrate(VI) in the treatment of wastewaters : A new generation green chemical. In: Einschlag, F. S. G. (Ed.) *Waste Water-Treatment and Reutilization*”. InTech, Rijeka, Croatia, Chapter 12, 2011, pp.241.

[43] **Ciabatti.I, Tongnotti.F, Lombardi.L.** “Desalination“, 250(1), 2011, pp 222-228.

[44] **Lei.B, Zhou.G, Cheng.T, Du.J.** “*Asian Journal of Chemistry*“, 25(1) (2013).

[45] **Stanford, C.; Jiang, J. Q.; Alsheyab, M.** “*Water, Air, & Soil Pollut*“., (2010), 209 (1-4), pp 483-488.

[46] **Venkatadri, A.S.; Wagner, W.F.; Bauer, H.H.** “Ferrate(VI) analysis by cyclic voltammetry”. *Anal. Chem.* 1971, (43), 1115–1119.

[47] **Licht, S.; Naschitz, V.; Halperin, L.; Halperin, N.; Lin, L.; Chen, J.; Ghosh, S.; Liu, B.** “Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization”. *J. Power Sources.* 101, 2001, 167–176.

- [48] **Golovko, D.A.; Sharma, V.K.; Suprunovich, V.I.; Pavlova, O.V.; Golovko, I.D.; Bouzek, K.; Zboril, K.** “A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions”. *Anal. Lett.* 44(7),2011,pp.1333-1340.
- [49] **Gombos E, Barkács K, Felföldi T, Vértes C, Makó M, Palkó G.** “Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology”. *Microchemical Journal.* 107,(2013), pp.115-120.
- [50] **Lee Y, Zu C.** “Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal”. *Environmental Science & Technology*,43(10), (2009) ,pp.3831-3838
- [51] **Ma Y, Gao N, Li C.** “Degradation and pathway of tetracycline hydrochloride in aqueous solution by potassium ferrate”. *Environmental Engineering Science*,29(5),(2012),375-362.
- [52] **Chen Y, Xiong Y, Wang Z, Chen Y, Chen G, Liu Z.** “UV / ferrate (VI) oxidation of profenofos: Efficiency and mechanism”. *Desalination and Water Treatment.* (55), 2015, 506-513.
- [53] **Chen J, Qi Y, Pan X, Wu N, Zuo J, Li C.** “Mechanistic insights into the reactivity of ferrate (VI) with phenolic compounds and the formation of coupling products”. *Water Research*, 158 (8),( july 2019),pp.338-349.
- [54] **Gilbert MB, Waite TD, Hare C.** “Analytical notes — an investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection”. *Journal of American Water Works Association.* 1976;68(9):495-497
- [55] **Hjelmsø MH, Hellmér M, Fernandez-Cassi X, Timoneda N, Lukjancenko O, Seidel M.** “Evaluation of methods for the concentration and extraction of viruses from sewage in the context of metagenomic sequencing”. *PLoS One.* 2017;(12);170-199.
- [56] **Ma J, Liu W.** Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation”. *Water Research.* 2002;36:871-878
- [57] **Deng Y, Wu M, Zhang H, Zheng L, Acosta Y, Hsu TTD.** “Addressing harmful algal blooms (HABs) impacts with ferrate (VI): Simultaneous removal of algal cells and toxins for drinking water treatment”. *Chemosphere.*,186, 2017,pp.757-761

- [58] **Chenini F., Trad M., Rejeb S., Chaâbouni Z et Xanthoulis D.** “Optimisation et durabilité du traitement et de l’utilisation des eaux usées en agriculture. Faculté des sciences agronomiques, Tunisie, (2002),pp.71.
- [59] **Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A.** “Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France “. Rapport ORS, (2004), 220p.
- [60] **Edline F.** “L’épuration biologique des eaux résiduaires“. Ed. CEBEDOC, Paris, 1979, 306p
- [61] **Desjardins R.** Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, 1997,303p.
- [62] **Gérard M.** “Les effets des métaux lourds sur l’environnement et la santé“ .Sénateur France 2001.
- [63] **Fourest E.** “Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d’un procédé d’épuration des effluents aqueux contaminés“. Thèse de Doctorat de l’université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [64] **O.Bouras.** “Pollution du sol“. Université Saad Dahleb Blida, 2020.
- [65] **Diard P.** “Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d’épuration. Mise en œuvre d’un procédé de biosorption à contrecourant“, Thèse de doctorat de l’INSA Lyon, France, (1996).
- [66] **Mirghffari N.** “Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles“. Thèse de doctorat de l’INP. Lorraine,France (1998).
- [67] **HUYNH Thi My Dung** .“Impact des métaux lourds sur l’interaction plante/ver de terre/microflore tellurique“, thèse de doctorat spécialité Ecologie Microbienne , Université Paris Est ,2009.
- [68] **Samimi A.** “Micro-organisms of cooling tower problems and how to manage them”.

- [69] **McCoy F .W.** “Microbiology of cooling water”. Chemical Publishing Co. Inc., New York, 3, (1988),pp.139–146
- [70] **Liu W, Liang YM.** “Use of ferrate(VI) in enhancing the coagulation of algae-bearing water: effect and mechanism study”. ACS Symp Ser 985,2008, pp.434–445.
- [71] **Chen JJ, Yeh HH, Tseng I.** “Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – pilot and bench scale tests”. Chemosphere 74, 2009, pp.840–846.
- [72] **Shen Q, Zhu J, Cheng L, Zhang J, Zhang Z, Xu X.** “Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation”. Desalination 271, 2011, pp.236–240.
- [73] **Ma X, Zhang Z, Li Q, Hu S, Wang H, Li J, Chen J.** “Simultaneous removal of algae and its odor metabolites in raw water by potassium ferrate”. Desalin Water Treat 52, 2014,pp 357–364.
- [74] **Sharma VK, Chen L, Marsalek B, Zboril R, O’Shea KE.** “Dionysiou DD Iron based sustainable greener technologies to treat cyanobacteriaand microcystin-LR in water”. Wa Sci Technol 1, 2017, 107–114.
- [75] **Emília Kubiňáková<sup>1</sup> & Ján Híveš<sup>1</sup> & Miroslav Gál<sup>1</sup> & Andrea Fašková<sup>1</sup>.**” Effect of ferrate on green algae removal“. Environ Sci Pollut Res, 24,(2017), pp.21894–21901.
- [76] **Sharma, V.K., Oturan, M., Kim, H.**“ Oxidation of artificial sweetener sucralose by advanced oxidation processes: A review”. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 2014, pp.8525-8533.
- [77] **Wang, Z., Nguyen Song ,Thuy Thuy, G. Srivastava, V. Ambat.I, Sillanpaa.M.** “ Photocatalytic degradation of an artificial sweetener (Acesulfame-K) from synthetic wastewater under UV-LED controlled illumination”. Process Saf. Environ. Protect. 123, 2019, pp.206-214.
- [78] **Luo, J., Zhang, Q., Cao, M., Wu, L., Cao, J., Fang, F., Li, C., Xue, Z., Feng, Q.** “Ecotoxicity and environmental fates of newly recognized contaminantsartificial sweeteners: A review”. Sci. Total Environ. 653, 2019, pp.1149-1160.

- [79] **Soh, L., Connors, K.A., Brooks, B.W., Zimmerman, J.** “Fate of sucralose through environmental and water treatment processes and impact on plant indicator species”. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2011, pp.1363-1369.
- [80] **Ghosh, M., Chowdhury, P., Ray, A.K.** “Study of solar photocatalytic degradation of Acesulfame K to limit the outpouring of artificial sweeteners”. *Separ. Purif. Technol.* 207, 2018, pp.51-57.
- [81] **Malini Ghosh , Kyriakos Manoli , Justin B. Renaud , Lyne Sabourin , George Nakhla , Virender K. Sharma, Ajay K. Ray.** “Rapid removal of acesulfame potassium by acid-activated ferrate(VI) under mild alkaline conditions”. 230, (September 2019), pp. 416-423.
- [82] **Olivier Monfort ,Muhammad Usman, Khalil Hanna.**“ Ferrate (VI) oxidation of pentachlorophenol in water and soil”. *Chemosphere* ,253, (2020) ,pp.126-550.
- [83] **Homolkova, M., Hrabak, P., Kolar, M., Cernik, M.** “Degradability of chlorophenols Using ferrate (VI) in contaminated groundwater”. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, (2016), pp.1408-1413.
- [84] **Rai, P.K., Lee, J., Kailasa, S.K., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., Ok, Y.S., Kim, K.H.** “A critical review of ferrate (VI)-based remediation of soil and groundwater”. *Environ. Res.*160, (2018), p p . 420-448.
- [85] **Sharma, V.K., Chen, L., Zboril,R.** “Review on high valent Fe VI (ferrate): a Sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals”. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 ,(2016), pp.18-34.
- [86] **Yadav, K.K.; Kumar, S.; Pham, Q.B.; Gupta, N.; Rezanian, S.; Kamyab, H.; Yadav, S.; Vymazal, J.; Kumar, V.; Tri, D.Q.** “Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review. *Ecotoxicol*”. *Environ. Saf.* 182, 2019, pp.109-362.
- [87] **Aigberua, A.; Tarawou, T.**“Water Quality Index (WQI) Assessment along Inland Fresh Waters of Taylor Creek in Bayelsa State, Nigeria”. *J. Environ.Treat. Tech* 7,(2019), pp.260– 269.

- [88] **Gadipelly, C.; Pérez-González, A.; Yadav, G.D.; Ortiz, I.; Ibáñez, R.; Rathod, V.K.; Marathe, K.V.** “Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2014, pp.11571–11592.
- [89] **Baran, W.; Adamek, E.; Jajko, M.; Sobczak, A.** “Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation”. *Chemosphere*, 194, 2018, pp.381–389.
- [90] **Raghavan, D.S.S.; Qiu, G.; Ting, Y.-P.** “Fate and removal of selected antibiotics in an osmotic membrane bioreactor”. *Chem. Eng. J.* 334, 2018, pp.198–205.
- [91] **Karaolia, P.; Michael-Kordatou, I.; Hapeshi, E.; Alexander, J.; Schwartz, T.; Fatta-Kassinos, D.** “Investigation of the potential of a Membrane BioReactor followed by solar Fenton oxidation to remove antibiotic-related microcontaminants”. *Chem. Eng. J.* 310, 2017, pp.491–502.
- [92] **Li, B.; Zhang, T.** “Different removal behaviours of multiple trace antibiotics in municipal wastewater chlorination”. *Water Res.* 47, 2013, pp.2970–2982.
- [93] **Ternes, T.A.; Stüber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; Teiser, B.** “Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater”. *Water Res.* 37, 2003, pp.1976–1982.
- [94] **Hey, G.; Grabic, R.; Ledin, A.; La Cour Jansen, J.; Andersen, H.** “Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater”. *Chem. Eng. J.* 185, 2012, pp.236–242.
- [95] **Audino, F.; Toro Santamaria, J.M.; Del Valle Mendoza, L.J.; Graells, M.; Pérez-Moya, M.** “Removal of paracetamol using effective advanced oxidation processes”. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, 2019, pp 505.
- [96] **Musikavong, C.; Wattanachira, S.; Marhaba, T.F.; Pavasant, P.** “Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation”. *J. Hazard. Mater.* 127, (2005), pp.48–57.
- [97] **Amirreza Talaiekhosani, Sahar Joudaki, Farhad Banisharif, Zeinab Eskandari, Jinwoo Cho, Ghasem Moghadam and Shahabaldin Rezanian.** “Comparison of Azithromycin Removal from Water Using UV Radiation, Fe (VI) Oxidation Process and ZnO Nanoparticles”.

Int. J. Environ. Res. Public Health,17, (2020), pp.17-58.

[98] **Brodin T, Fick J, Jonsson M, Klaminder J.** “Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations. *Science* 339, 2013, pp.814–815.

[99] **Reichert JF, Souza DM, Martins AF.** “Antipsychotic drugs in hospital wastewater and a preliminary risk assessment”. *Ecotoxicol Environ Saf* 170, 2019, pp.559–567.

[100] **Kummerer K.** “Antibiotics in the aquatic environment - a review -Part II”. *Chemosphere* 75, 2009, pp.435–441.

[101] **Li C, Lu JJ, Liu J, Zhang GL, Tong YB, Ma N.** “Exploring the correlations between antibiotics and antibiotic resistance genes in the wastewater treatment plants of hospitals in Xinjiang”. *China Environ Sci Pollut Res* 23, 2016, pp.15111–15121.

[102] **Mackuľak T, Birošová L, Bodík I, Grabic R, Takáčová A, Smolinská M, Hanusová A, Híveš J, Gál M.** “Zerovalent iron and iron(VI): effective means for the removal of psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs from wastewaters. *Sci Total Environ* 539, (2016), pp.420–426.

[103] **Tomáš Mackuľak<sup>1</sup>, Roman Grabic, Viera Špalková<sup>1</sup>, Noemi Belišová<sup>1</sup>, Andrea Škulcová, Ondřej Slavík, Pavel Horký, Miroslav Gál, Jan Filip, Ján Híveš, Marian Vojs, Andrea Vojs Staňová, Alžbeta Medved'ová, Marián Marton, Lucia Birošová.** “Hospital wastewaters treatment: Fenton reaction vs BDDE vs Ferrate (VI) “. *Environmental Science and Pollution Research* 26, (2019), pp.31812–31821.

[104] **Dong, Y. M.; He, K.; Zhao, B.; Yin, Y.; Yin, L.; Zhang, A.** “Catal”. *Commun.* 8, 2007, pp.1599-1603.

[105] **Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P.** “Bioresour”. *Technol.*100, (2009), pp.3897-3905.

[106] **Ozdemir, C.; Oden, M. K.; Sahinkaya, S.; Kalipci, E.** “CLEAN-Soil Air Water”. 39,(2011),p p . 60-67.

[107] **Sahinkaya, S.; Kalpc, E.; Aras, S.** “Process Saf. Environ”. 93, (2015), pp.274-281.

[108] **Li, G.; Wang, N.; Liu, B.; Zhang, X.** “Desalination“.249, (2009), pp.936-941.

- [109] **Han, Q.; Dong, W.; Wang, H.; Liu, T.; Sun, F.; Ying, Y.; Yan, X.** “Sep. Purif. Technol”. 108, (2013), pp.74-82.
- [110] **Manickam, S.; Ashokkumar, M.** “Cavitation: A Novel Energy Efficient Technique for the Generation of Nanomaterials” .Pan Stanford Publications: Singapore, 2014.
- [111] **SERKAN SAHINKAYA** . “Decolorization of reactive orange 16 via ferrate (VI) oxidation assisted by Sonication “.Turk J Chem 41, (2017), 577-586.
- [112] **Simona KLIS , Krzysztof BARBUSIŃSKI , Maciej THOMAS , Anna MOCHNACKA** (application of potassium ferrates(VI) for oxidation of selected pollutants in aquatic environment.). Architecture civil Engineering environment,12,(2019),pp.129-137.
- [113] **Prabhat Kumar Raia, Jechan Leeb, Suresh Kumar Kailasac, Eilhann E. Kwonb,□, Yiu Fai Tsangd, Yong Sik Oke, Ki-Hyun Kimf,** (A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater). Environmental Research, 160,(2018), pp.420-448.
- [114] **Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R.S., Sharma, V.K., Zbořil, P.K. Rai et al.** (Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides) ACS Sustainable Chem. Eng.4(1), 2016,pp.18–34
- [115] **Murshed, M., DA. Rockstraw, A.T. Hanson, and M. Johnson.** ( Rapid oxidation of sulfide mine tailings by reaction with potassium ferrate).Environ Pollut, 125(2),2003,pp.245.
- [116] **Joseph E. Goodwill,\* Julie LaBar, Debbie Slovikosky, and William H. J. Strosnider** (Preliminary Assessment of Ferrate Treatment of Metals in Acid Mine Drainage) . Journal of Environmental Quality, August ,(15 August 2019).
- [117] **Sharma, V.K., L. Chen, and R. Zboril.**( Review on high valent Fe<sup>VI</sup> (ferrate): A sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals). ACS Sustainable Chem. Eng.4(1), 2016,pp.18–34.
- [118] **Goodwill, J.E., X. Mai, Y. Jiang, D.A. Reckhow, and J.E. Tobiason.**( Oxidation of manganese (II) with ferrate: Stoichiometry, kinetics, products, and impact of organic carbon).Chemosphere,159,(Sep2016),pp.457-464.

- [119] **Jiang, Y., J.E. Goodwill, J.E. Tobiason, and D.A. Reckhow.** (Bromide oxidation by ferrate (VI): The formation of active bromine and bromate). *Water Res*,1(96),(June 2016), pp.188-197.
- [120] **Djamel Ghernaout, \*, Nouredine Elboughdiri** (Water Disinfection: Ferrate (VI) as the Greenest ChemicalA Review).*Applied Engineering* 3(2),(December 2019),pp.171-180.
- [121] **Sylvester, P., Rutherford, L., Gonzalez-Martin, A., Kim, J., Rapko, B.M., Lumetta, G.J.** (Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank Waste) 2001.*Environ Sci Technology*, 35(1),(January 2001),pp 216.
- [122] **Zheng, L., Cui, J., & Deng, Y.** (Emergency Water Treatment with Combined Ferrate(VI) and Ferric Salts for Disasters and Disease Outbreaks).*Advance Article* 2020.
- [123] **Lee, Y., Um, I. H., & Yoon, J.**(Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation), *Environ Sci Technol*,37 (24),(15 Dec 2003), pp.5750-6000).
- [124] **Shuyu Dong, Yao Mu and Xuhui Sun** (Removal of toxic metals using ferrate (VI): A review). *Water Science and Technology*, 80(3), (November 2019).
- [125] **Qian Zhao, Ning Wang** (Aqueous cadmium removal with ferrate: Influencing factors, removal mechanism, and effect of coexisting ions) 2019.
- [126] **Liu, Y., Wang, L., Wang, X., Huang, Z., Xu, C., Yang, T., Zhao, X., Qi, J. & Ma, J.**( Highly efficient removal of trace thallium from contaminated source waters with ferrate: role of in situ formed ferric nanoparticle). *Water Res*, 1(124),(22july2017),pp.149-157.
- [127] **Lim, M. & Kim, M. J.** (Effectiveness of potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water). *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1), (September 2010),pp.313-322
- [128] **Lim, M., & Kim, M. J.**( Removal of natural organic matter from river water using potassium ferrate(VI)). *Water, Air & Soil Pollution* (2009)
- [129] **Gan, W., Sharma, V. K., Zhang, X., Yang, L., & Yang X.** (Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate (VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination).*Journal of Hazardous Materials*,Mar 2015, 292,197-204
- [130] **Sun, S., Pang, S. Y., Jiang, J., Ma, J., Huang, Z.Zhang, J., Liu, Y., Xu, C., Liu, Q., & Yuan, Y.**(The combination of ferrate(VI) and sulfite as a noveladvanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants) .*Environ Sci Technol*.(2Oct 2018) ;52(19),pp.11319–11327.

- [131] **Darko, B., Jiang, J.Q., Kim, H., Machala, L., Zboril, R., Sharma, V.K.** (Advances made in understanding the interaction of ferrate(VI) with natural organic matter in water). In: Ahuja, S. (Ed.), *Water Reclamation and Sustainability*. Elsevier, 2013, pp. 183–197.
- [132] **Ma, Y., Gao, N., Li, C.** (Degradation and pathway of tetracycline hydrochloride in aqueous solution by potassium ferrate). 2012. *Environ Eng Sci.*; 29(5), (May 2012), pp. 357–362.
- [133] **Sharma, V.K., Chen, L., Zboril, R.** (Review on high valent FeVI (Ferrate): a sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals). 2016. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4(1), 2016, pp. 18–34
- [134] **Hongjing Han, Jinxin Li, Qin Ge, Yizhen Wang, Yanguang Chen and Baohui Wang** \*(Green Ferrate(VI) for Multiple Treatments of Fracturing Wastewater: Demulsification, Visbreaking, and Chemical Oxygen Demand Removal). *Int J. Mol. Sci.*, 20(8), (Apr 2015), pp. 1857.
- [135] **Yates, B.J., Zboril, R., Sharma, V.K.**, 2014. (Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review). *J. Environ. Sci. Health Part A* 49 (14), 1603–1614. 2014.
- [136] **Jiang, J.** (Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation). *146(3)*, 2007, pp. 617–23.
- [137] **Li, C., Dong, F., Feng, L., Zhao, J., Zhang, T., Cizmas, L., Sharma, V.K.** (Bacterial community structure and microorganism inactivation following water treatment with ferrate(VI) or chlorine). *Environmental Chemistry Letters* volume 17, pages 1039–1044 (2019).
- [138] **Ma, J., Liu, W.** (Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation). *Water Res.* 36 (4), 2002, 871–878.
- [139] **Hu, L., Page, M.A., Sigstam, T., Kohn, T., Mariñas, B.J., Strathmann, T.J.** (Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate (VI)). *46(21)*, 2012, pp. 1207–1208.
- [140] **Ramírez-Sánchez, I.M., Bandala, E.R.** (Use of Ferrate and Ferrites for Water Disinfection. In: *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*), chapter 6, 2016, pp. 145–159.
- [141] **Jiang, J.Q.** (Advances in the development and application of ferrate (VI) for water and wastewater treatment). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(2), (February 2014), pp. 165–177.

- [142] **Ling, F., Wang, J.-G., Liu, Q.-F., Li, M., Ye, L.-T., Gong, X.-N.** (Prevention of Ichthyophthirius multifiliis infestation in goldfish (*Carassius auratus*) by potassium ferrate(VI) treatment). 142 (3), (March 2015), pp.473-479.
- [143] **Zhou, D.M., Jin, S.Y., Wang, Y.J., Wang, P., Weng, N.Y., Wang, Y.**( Assessing the impact of iron-based nanoparticles on pH, dissolved organic carbon, and nutrient availability in soils. Soil Sediment Contam). An International Journal, 21(1), 2012, p.p 101-114.
- [144] **Bandpei, A.M., Fakhri, Y., Khodadadi, R., Mohammadi, H., Mirzaei, N., Alinejad, A.A.,Bahmani, Z.,.** (The evaluation of the application efficiency of potassium ferratefor advanced treatment of municipal wastewater). International Journal of Pharmacy and Technology, 7 (3). 2015, pp. 9887-9897.
- [145] **Sharma, V.K., Zboril, R., Varma, R.S.** (Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies) . Acc. Chem. Res.48 (2), 2015, 182–191.
- [146] **Caliphs M Zvinowanda, Alexis Munyengabe** (Production, Characterization and Application of Ferrate (VI) in Water and Wastewater Treatments ).Brizilian journal of analyticial Chemistry, 6 (25), 2019
- [147] **Ma, J., Liu, W., Zhang, Y., Li, C.** (.Ferrates).J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1, 28–29.
- [148] **Sharma, V.K., Liu, F., Tolan, S., Sohn, M., Kim, H., Oturan, M.A.** (Oxidation of  $\beta$ - lactam antibiotics by ferrate (VI)). Chemical Engineering Journal, Elsevier, 2013, 221 (1), pp.446-451