

INTRODUCTION

Les ferrates (VI) sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6. Le Fe^{VI} en tant qu'oxydant possède un potentiel d'oxydation plus élevé que celui de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène, du permanganate ou encore du chlore. En effet, Des règlements environnementaux exigeants encouragent l'utilisation des ferrates comme agent décontaminant de premier choix. Dans la mesure où, après son utilisation, le ferrate est transformé en hydroxyde de fer et/ou oxydes, La science des ferrates est assez ancienne, mais bon nombre de ses résultats ont été délaissés et se révèlent seulement maintenant en raison de leur intérêt technique ou académique [1].

Dans la dernière décennie, 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 Fe^{VI} (oxydant, flocculant, coagulant, désinfectant, décolorant, désodorisant, désulfurant, déphosphatant, etc.). En fait, de nombreuses études ont montré qu'une variété de polluants organiques et inorganiques peuvent effectivement être oxydés par des ferrates (VI). Egalement, Les ferrates sont considérés comme des « Super Iron. » dans les piles alcalines rechargeables et comme candidat dans les procédés verts de synthèse organique [2-10].

En effet, les ferrates (VI) sont des réactifs chimiques potentiels, pour détruire les microorganismes, et permettre d'extraire les colloïdes en suspension et les métaux lourds

De nombreux chercheurs ont tenté de synthétiser le $\text{Fe}(\text{VI})$ par les méthodes chimiques humide ou sèche, et la méthode électrochimique. Cette dernière a un grand potentiel, car elle est simple, propre, rentable, elle ne nécessite pas des températures élevées ou des agents oxydants, elle ne nécessite pas des réactifs chimiques coûteux et elle est plus prometteuse et elle devient un procédé économiquement concurrentiel à l'échelle industrielle [2, 8, 9].

Actuellement, il existe un grand besoin de recherche et d'innovation afin d'améliorer et de développer les méthodes existantes de préparation des ferrates auraient pour but l'augmentation de stabilité et le rendement de ferrates, la réduction du coût de production,

ainsi que la réactivité de ferrates. En fait, les ferrates ne sont pas encore disponibles dans le commerce du fait des problèmes liés à leur stabilité, car l'instabilité des ferrates dans le temps pénalise le stockage d'un produit chimique prêt à être commercialisé.

Cependant, peu de progrès ont été accomplis dans la synthèse électrochimique efficace de Fe (VI), parce que le processus est fortement influencé par la composition et la géométrie du matériau d'anode, la concentration de l'électrolyte, la température, et le type de la cellule [2].

L'objectif du présent travail est de déterminer les paramètres optimales de la synthèse des ferrates de métaux alcalins (K, Na) par voie électrochimique, et d'étudier la stabilité des ferrates obtenus.

Ce mémoire comporte trois chapitres. Le premier fournit une étude bibliographique sur les ferrates et leur préparation plus particulièrement par voie électrochimique, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application. L'appareillage et méthodes utilisés dans ce travail sont décrits dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse des ferrates de sodium et de potassium. Les paramètres influant sur le processus de synthèse des ferrates y sont présentés et discutés. Enfin, les conclusions générales et les développements possibles de ce travail sont décrits.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse de ferrates.....	6
Figure 1.2 : Modes de vibration de la molécule de ferrate.....	12
Figure I. 3 : Diagramme approximatif E-pH des ferrates (VI).....	14
Figure 2.1 : Dispositif expérimental de synthèse de ferrates.....	23
Figure 3.1 : Photo représentant la couleur des ferrates obtenus à partir de différentes concentrations en NaOH.....	27
Figure 3.2 : Photo représentant la couleur des ferrates obtenus à partir de différentes concentrations en KOH.....	28
Figure 3.3 : Spectre Visible du ferrate obtenu à base de sodium.....	29
Figure 3.4 : Spectre Visible du ferrate obtenu à base de potassium.....	29
Figure 3.5 : Spectre Visible du ferrate obtenu à base de mélange de NaOH et KOH.....	30
Figure 3.6 : Spectre IR du ferrate obtenu à base de sodium.....	30
Figure 3.7 : Spectre IR du ferrate obtenu à base de potassium.....	31
Figure.3.8 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité du courant à différentes concentration de soude.....	33
Figure.3.9 : Evolution du rendement faradique à différentes concentration de soude en fonction de la densité de courant.....	33
Figure.3.10 : Evolution de l'énergie consommée à différentes concentration de soude en fonction de la densité de courant.....	34
Figure.3.11 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité de courant; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$	34
Figure.3.12 : Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la densité de courant ; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, et $t = 1\text{h}$	35

Figure.3.13 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité du courant à différentes concentration de potasse.....	36
Figure.3.14 : Evolution du rendement faradique à différentes concentration de potasse en fonction de la densité de courant.....	37
Figure.3.15 : Evolution de l'énergie consommée à différentes concentration de potasse en fonction de la densité de courant.....	37
Figure 3.16 : Evolution de la concentration des ferrates en fonction de la température, $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $t = 1 \text{ h}$	38
Figure.3.17 : Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la température, $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $t = 1 \text{ h}$	38
Figure 3.18 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus dans 18 M de KOH en fonction de la température.....	39
Figure.3.19 : Evolution du rendement faradique et l'énergie consommée dans 18 M de KOH en fonction de la température.....	40
Figure 3.20 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$	41
Figure.3.21 : Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, et $T = 25^\circ\text{C}$	41
Figure 3.22 : Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35^\circ\text{C}$	42
Figure.3.23 : Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, et $T = 35^\circ\text{C}$	43
Figure 3.24 : Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes concentration en NaOH.....	45
Figure 3.25 : Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps (longue durée) à différentes concentration en NaOH.....	45
Figure 3.26 : Suivi de la stabilité du ferrate de sodium en fonction du temps à différentes températures.....	46
Figure 3.27 : Photos représentant l'effet décolorant du ferrate.....	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier.....	22
Tableau 3.1. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents anodes, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.....	43
Tableau 3.2. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de potassium avec les différents anodes, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.....	44
Tableau 3.3. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates à base d'un mélange de NaOH et KOH, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.....	47

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

Intitulé du mémoire

LA SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE D'UN SEL DE FERRATE STABLE ET LEUR CARACTERISATION

Présenté par :

MEDJEBEUR NABIL

Encadré par :

Mme HAMITOUCHE.H

Année universitaire 2015/2016

REMERCIEMENT

En premier lieu, Je remercie Dieu le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la force de concevoir ce modeste travail.

Mes plus vifs et sincères remerciements s'adressent à notre responsable de master Madame ZERMANE Faiza et aussi à ma directrice de thèse Madame HAMITOUCHE Houria pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer dans la réalisation de ce travail de thèse et de proposer ce sujet d'une valeur scientifique, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

C'est un plaisir autant qu'un devoir d'exprimer mes gratitude à tous les personnes ayant contribué, chacun à sa manière, pour le bon déroulement de notre formation.

Je tiens également à remercier tout les membres jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, Un très grand merci à mes parents pour leurs innombrables sacrifices, à mes frères, à mes collègues de technologie des matériaux et mes amis qui m'ont toujours entouré et aidé de près ou de loin.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى للتوليف الكهروكيميائية للحديديات التي تستند على هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد البوتاسيوم و مختلف المعلمات المدروسة هي التركيز المنحل بالكهرباء ، كثافة التيار ودرجة الحرارة والوقت الكهربائي والتركيب وشكل القطب الكهربائي الموجب.

المعايير المستخدمة لهذه الدراسة هي مردود التيار و الطاقة المستهلكة. الحديديات المنتجة تم تحليلها بواسطة التقنيات الطيفية (الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء).

تمت دراسة استقرار الحديديات التي تم الحصول عليها مع المعلمات المختلفة والنتائج التي تم الحصول عليها تظهر أن التحليل الطيفي محدد الحديديات والظروف المثلى لتركيب حديديات الصوديوم هي:

$i=11.96 \text{ mA/cm}^2$ و $[\text{NaOH}]=16 \text{ M}$ و $t = 1 \text{ h}$ و الحديد الزهر الأبيض

اما بالنسبة لحديديات البوتاسيوم فالشروط هي :

$i = 11.96 \text{ mA / cm}^2$, $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$ و $T = 35 \text{ }^\circ \text{C}$ و الحديد الزهر الأبيض

RESUME

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales pour la génération électrochimique des ferrates à base de NaOH et KOH, les différents paramètres étudiés sont : la concentration en électrolyte, la densité du courant, la température, la durée d'électrolyse et la composition et la forme de l'anode.

Les critères utilisés pour cette étude sont le rendement du courant et l'énergie consommée.

Les ferrates préparés ont été analysés par les techniques spectroscopiques (UV-Visible et IR).

La stabilité des ferrates obtenus avec différents paramètres a été étudié, Les résultats obtenus

montrent que l'analyse spectroscopiques a identifié les ferrates et que les conditions optimales

pour la synthèse des ferrates de sodium sont : $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}]=16 \text{ M}$, $t=1\text{h}$ et

avec la fonte blanche, tandis que pour les ferrates de potassium, les conditions sont : $i = 11,96$

mA/cm^2 et $[\text{KOH}]=18 \text{ M}$, $T=35 \text{ }^\circ \text{C}$ et avec la fonte blanche.

ABSTRACT

The objective of this work is to determine the optimum conditions for the electrochemical generation of ferrates based KOH and NaOH, the different parameters studied are: the electrolyte concentration, current density, temperature, electrolysis time and the composition and shape of the anode.

The criteria used for this study are the current efficiency and energy consumption. Ferrate prepared were analyzed by spectroscopic techniques (UV-visible and IR). Stability of ferrate obtained with different parameters was studied. The results obtained show that the spectroscopic analysis identified the ferrate and the optimum conditions for the synthesis of sodium ferrate are: $i = 11.96 \text{ mA / cm}^2$ and $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $t = 1 \text{ h}$ and white cast iron, while for the potassium ferrate, the conditions are: $i = 11.96 \text{ mA / cm}^2$ and $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ \text{C}$ and the white cast.

الهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى للتوليف الكهروكيميائية للحديديات التي تستند على هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد البوتاسيوم و مختلف المعلمات الدروسة هي: التركيز المنحل بالكهرباء ، كثافة التيار ودرجة الحرارة والوقت الكهربائي والتركيب وشكل القطب الكهربائي الموجب.

المعايير المستخدمة لهذه الدراسة هي مردود التيار و الطاقة المستهلكة. الحديديات المنتجة تم تحليلها بواسطة التقنيات الطيفية (الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء).

تمت دراسة استقرار الحديديات التي تم الحصول عليها مع المعلمات المختلفة والنتائج التي تم الحصول عليها تظهر أن التحليل الطيفي محدد الحديديات والظروف المثلى لتركيب حديديات الصوديوم هي:

$i=11.96 \text{ mA/cm}^2$ و $[\text{NaOH}]=16 \text{ M}$ و $t = 1 \text{ h}$ و الحديد الزهر الأبيض

اما بالنسبة لحديديات البوتاسيوم فالشروط هي :

و الحديد الزهر الأبيض و $T = 35^{\circ} C$ و $[KOH] = 18 M$, $i = 11.96 mA / cm^2$

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
CHAPITRE 1 : étude bibliographique.....	4
1.1. Le Fer et ses composés.....	4
1. 2. Les ferrates (VI) alcalins.....	5
1. 2. 1. Historique de préparation des ferrates alcalins.....	5
1.2.2. Préparation des ferrates alcalins par voie électrochimique.....	6
1.3. Mécanisme de la génération électrochimique des ferrates.....	7
1.4. Paramètres de synthèse électrochimique.....	8
1.4.1. Température.....	8
1.4.2. Electrolyte.....	9
1.4.3. Anode.....	9
1.4.4. Autres paramètres de synthèse importants.....	10
1.4.5. Cathode.....	11
1.4.6. Durée de l'électrolyse.....	11
1.5. Propriétés optiques.....	11
1.5.1. Couleur.....	11
1.5.2. Spectres d'absorption dans le visible.....	11
1.5.3. Spectre d'absorption dans l'infrarouge.....	12
1.6. Propriétés chimiques.....	13
1.6.1. Stabilité.....	13
1.6.2. Données thermodynamiques.....	15
1.7. Applications des ferrates.....	15
1.7.1. Application des ferrates dans le traitement des eaux.....	16
a. Dans la coagulation-floculation.....	16
b. Dans l'oxydation des polluants organique et inorganique.....	17
c. Dans la désinfection.....	17
d. Dans l'élimination d'arsenic dans l'eau potable.....	18

1.7.2. Autres applications des ferrates.....	18
a. Oxydant dans la destruction des algues.....	18
b. Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène.....	18
c. Désinfectant dans le contrôle de biopollution.....	19
d. « Super Iron » dans les piles.....	19
e. Oxydant dans le traitement des boues.....	19
f. Oxydant dans la destruction d'œstrogènes hormonaux.....	20
j. Oxydant dans la dégradation des tensioactifs.....	20
CHAPITRE 2 :Aspect expérimental.....	22
2.1. Appareillage et protocole de l'électro-synthèse des ferrates (VI).....	22
2.2. Matériaux étudiés.....	22
2.3. Préparation de la surface de matériau métallique.....	23
2.4. Electrolytes utilisés.....	24
2.5. Paramètres électrochimiques à déterminer.....	24
2.6. Dosage des ferrates.....	24
2.7. Analyse de ferrates par spectres d'absorption dans le visible.....	25
2.8. Analyse de ferrates par spectres d'absorption IR.....	25
CHAPITRE3 :Résultats et discussions.....	27
3.1. Couleur des ferrates synthétisés.....	27
3.2. Analyse des produits obtenus par spectroscopie.....	28
a. Par spectroscopie UV-Visible.....	28
b. Par spectroscopie IR.....	28
3.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse électrochimique des ferrates à partir de NaOH et de KOH.....	31
3.3.1. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates.....	31
3.3.2. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates de potassium.....	35

3.4. Effet de la température sur la synthèse des ferrates.....	36
3.4.1. Ferrates de sodium.....	36
3.4.2. Ferrate de potassium.....	39
3.5. Effet de la durée d'électrolyse sur la synthèse des ferrates	39
3.5.1. Ferrate de sodium.....	39
3.5.2. Ferrate de potassium.....	42
3.6. Effet de la nature et la forme de l'anode sur la génération électrochimique des ferrates.....	42
3.7. Etude de stabilisation de ferrate de sodium synthétisé.....	44
3.8. Effet de mélange des deux hydroxydes sur la synthèse des ferrates.....	46
3.9. Effet décolorant des ferrates.....	47
Conclusions générales.....	49

REFERENCES

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre propose un état de l'art sur les ferrates, leurs propriétés, et leurs méthodes de préparation, ainsi que leur large gamme d'applications. L'accent est mis sur l'étude de ferrates (VI) de métaux alcalins et leur synthèse par voie électrochimique.

1.1. Le fer et ses composés

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre (env. 5 %). A l'air libre humide, la forme métallique se corrode en formant un hydroxy-carbonate complexe appelé rouille. Dans la nature, les minerais de fer exploitables sont essentiellement l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 , la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ et la limonite $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Le fer peut exister sous sa forme élémentaire (Fe^0) et typiquement en solution (selon les conditions de pH et E) à l'état de Fe(II) et Fe(III), parce qu'il est un métal de transition. Quand le degré d'oxydation du fer dépasse trois, les composés correspondants sont dénommés « ferrates ». Les plus connus, les plus stables et les mieux étudiés sont les ferrates (VI). Cependant, de nombreuses études ont aussi indiqué l'existence de ferrates (IV) voire de ferrates (V) [8].

En fait, Trois types de composés du fer au degré d'oxydation IV sont cités dans la littérature : *les métaferrates* (leur formule est MFeO_3 si M est un alcalinoterreux ou $\text{M}'_2\text{FeO}_3$ si M' est un métal alcalin), *les orthoferrates* (la formule est M_2FeO_4 si M est un alcalinoterreux ou la formule est $\text{M}'_4\text{FeO}_4$ si M' est un métal alcalin) et *les pentaoxoferrates* (formule du type M_3FeO_5 où M est un élément divalent). Cependant, le fer au degré d'oxydation V a la formule M_3FeO_4 , M est métal alcalin

Le ferrate (VI) a été décrit pour la première fois en 1702 [11] comme un produit pourpre dans les solutions fortement alcalines. Les ferrates (VI) tels que les sels de potassium, de sodium, de baryum, de lithium, de césium, d'argent, et même un peu de sels d'ammonium tel que le tétraalkylammonium ont été décrits par plusieurs chercheurs.

1. 2. Les ferrates (VI) alcalins

1. 2. 1. Historique de préparation des ferrates alcalins

Un produit instable de couleur rouge-pourpre a été premièrement observé par Stahl en 1702 [11], lorsqu'il mena une expérimentation en faisant exploser un mélange de salpêtre et de fer puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion. La solution colorée a été par la suite identifiée comme le ferrate de potassium (VI) (K_2FeO_4). En 1834, Eckenberg et Becquerel, ont détecté la même couleur lorsqu'ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés à la potasse [11]. Au cours d'investigations sur les acides métalliques, Fremy (1841) découvrit les ferrates [8,11]. Il étudia le problème d'une manière plus fondamentale que Stahl et Eckenberg (qui, accidentellement et indépendamment, redécouvrirent le ferrate de potassium). A partir du janvier 1841, l'étude de Fremy fut publiée dans différentes revues où il montra qu'il était possible d'obtenir une combinaison de l'acide ferrique avec les bases par voie sèche et humide. Il synthétisa le ferrate de potassium en calcinant du peroxyde de potassium avec de l'oxyde ferrique. En plus de voie sèche, Fremy (1841) produisait aussi le ferrate de potassium par voie humide en faisant passer du chlore dans une suspension « d'hydrate de peroxyde de fer » dans la potasse très concentrée, En 1897, Moeser était le premier à décrire d'une façon détaillée la structure chimique des ferrates.

En effet, jusqu'à ce jour trois méthodes classiques pour la préparation de ferrates (VI) existent [2] :

1. L'oxydation par voie sèche en chauffant/fondant différents minéraux oxydés du fer sous conditions fortement alcalines et sous courant d'oxygène,
2. L'oxydation par voie humide, en utilisant le sel de Fe^{III} en milieu fortement alcalin et en utilisant l'hypochlorite ou le chlore comme oxydant,
3. La méthode électrochimique, par oxydation anodique en utilisant le fer ou l'alliage comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte, cette méthode a été utilisée pour la première fois par Poggendorf en 1841[11].

La synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500 °C semble peu convaincante du fait de la faible stabilité thermique des ferrates alcalins. De plus, l'explosivité du milieu réactionnel rend le procédé de synthèse à haute température dangereux. D'autres part, la méthode par voie humide est considérée la plus pratique, mais son coût est très élevé et la procédure de préparation longue malgré les améliorations effectuées dans les protocoles expérimentaux. Les études menées sur l'application et la

préparation de ferrates s'avèrent encore insuffisantes.

La méthode électrochimique est la plus simple et la plus rapide pour obtenir du ferrate de sodium par exemple sous forme liquide et sans impuretés. Cette méthode a fait l'objet de nombreuses recherches et continue encore d'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} . Elle devient un procédé économiquement concurrentiel à l'échelle industrielle. Elle est facile, commode, sûre et peu coûteuse, et éviterait en outre les problèmes chimiques et les effets nocifs secondaires rencontrés lors des procédés généralement utilisés pour leur production.

1.2.2. Préparation des ferrates alcalins par voie électrochimique

Cette méthode est la plus simple pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés. Le principe de la synthèse consiste à oxyder le fer brut ou de sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées. Le schéma ci-dessous (figure.1. 1) présente le dispositif expérimental pour réaliser la synthèse.

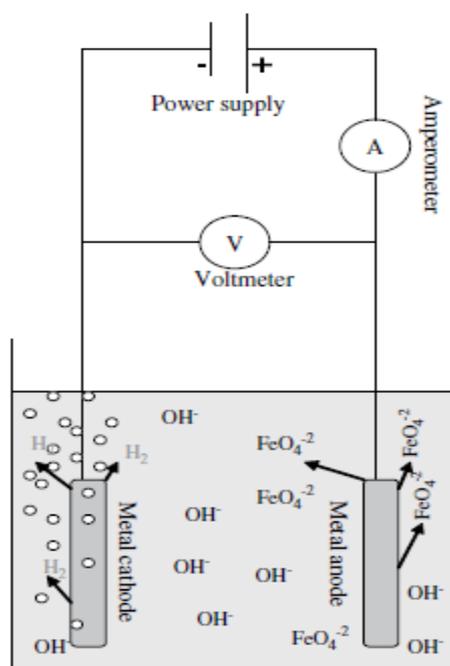
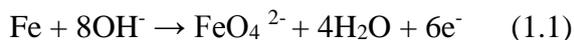


Figure 1.1. Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse de ferrates.

A l'anode deux réactions compétitives ont lieu :

- Oxydation simultanée du fer et du solvant selon :



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



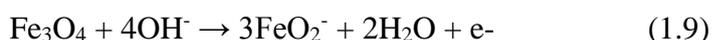
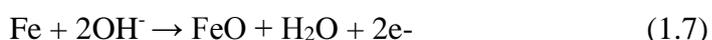
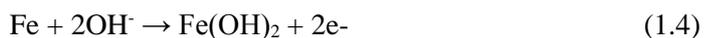
1.3. Mécanisme de la génération électrochimique des ferrates

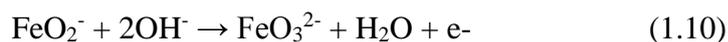
Plus récemment, la tendance des recherches sur la production électrochimique de ferrate s'oriente vers l'optimisation d'une meilleure compréhension du mécanisme de réaction d'électrode. Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer les détails mécanistiques, en se basant principalement sur les connaissances sur le processus de corrosion du fer dans des environnements alcalins [8,12]. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer le processus de formation du ferrate (VI) dans la cellule électrochimique.

Barışçı et al [1] ont rapporté que la formation électrochimique de ferrate se fait en trois étapes:

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

Les équations ci-dessous montrent le comportement du fer dans les milieux fortement alcalins; principalement, la dissolution active du fer, et la restructuration de la couche en surface ont lieu selon l'équation. (1.4)- (1.7). Ensuite, ils ont supposé que les oxydes solides et les hydroxydes formés sur la surface de l'anode, sont dissous par interaction avec les ions hydroxyle qui se décompose de la surface du fer et permet la dissolution en continu de l'anode ((1.8), (1.9)). Passivation, par la suite, d'un dégagement intense d'oxygène qui gêne la transpassivation (dissolution du fer), et par conséquent la formation du ferrate (VI) selon des réactions de l'équation. (1.10)- (1.12).





Les mêmes auteurs ajoutent qu'au cours de la dissolution anodique du fer dans la région transpassive, la surface de l'anode devient de plus en plus recouverte d'oxydo-hydroxydes de fer. La détérioration locale de la couche passive et la formation d'une couche d'oxydo-hydroxyde poreuse favorise la formation du ferrate à des potentiels proches du potentiel de dégagement d'oxygène en compétition. L'efficacité de la synthèse dépend de la résistance de la couche d'oxyde-hydroxyde et les conditions opératoire de synthèse.

En fait, la génération électrochimique a fait l'objet de nombreuses recherches et continue encore d'être étudiée pour optimiser ses paramètres. La formation du ferrate dans un milieu aqueux se fait à des potentiels d'électrode qui dépassent la stabilité électrochimique du solvant. Ce qui signifie que la décomposition de l'eau représente une réaction parasite importante. La formation du Ferrate (VI) ne peut concurrencer efficacement le dégagement d'oxygène dans la région transpassive à potentiel bas. Dans cette plage de potentiel, la surface d'anode est toujours recouverte par une couche peu compacte.

Les propriétés protectrices de la couche inhibent le processus de dissolution du matériau d'anode. La cinétique de dégagement de l'oxygène, est le principal facteur influençant l'efficacité de la synthèse de ferrate (VI). En fait, la composition et la structure de cette couche sont fortement dépendantes des conditions opératoires [12].

1.4. Paramètres de synthèse électrochimique

La production électrochimique du ferrate (VI) peut être remarquablement influencée par de nombreux facteurs, principalement, la densité de courant, le type et la concentration de l'électrolyte, la composition et la forme de l'anode, la température et la durée d'électrolyse.

1.4.1. Température

La température est un paramètre qui peut influencer significativement la synthèse de ferrate (VI). Tout d'abord, une augmentation de la température peut favoriser la dépassivation de la surface de l'électrode au cours de la polarisation anodique. Ceci est dû à une amélioration de l'interaction chimique de la couche oxo-hydroxyde avec le groupe hydroxyde de la solution pendant la formation du produit soluble. La surface de l'anode est donc

continuellement exposée à l'électrolyte et à la dissolution anodique. Cette influence positive de la température était observée par plusieurs auteurs. D'autres chercheurs ont constaté que le rôle négatif de la température peut être constaté, ce phénomène a été expliqué par : l'augmentation de la température peut provoquer une amélioration de la cinétiques de la décomposition du ferrate (VI) [12].

1.4.2. Electrolyte

De nombreuses études ont montré que les rendements d'électrolyse sont meilleurs avec une solution de soude qu'avec une solution de potasse. En effet, la nature de l'hydroxyde joue un rôle important sur le rendement de la synthèse, La raison principale est la différence de solubilité des sels sodiques et potassiques, à alcalinité constante. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxo-hydroxyde formée en surface de l'électrode.

La couche de la surface de l'anode est influencée à la fois par la concentration et la composition de l'électrolyte. Il a été constaté qu'une solution plus concentrée en OH^- , favorise à la fois, la rupture de la couche formée sur l'anode et l'augmentation de la stabilité du ferrate (VI) produit [12].

1.4.3. Anode

De nombreux chercheurs ont appliqué plusieurs types de matériaux avec des compositions différentes (par exemple le fer pur, barre de fer, poudre de fer, la laine de fer, magnétite poreuse, fonte blanche et fonte grise) pour améliorer l'efficacité de processus de synthèse électrochimique des ferrates. Deux critères sont pris en considération pour la sélection de l'anode: la teneur en fer et en carbone et leur porosité. La teneur en fer est comprise entre 90 et 100%. L'anode et la cathode peuvent être en fer pur, fonte malléable, fonte ductile, acier au carbone, acier inoxydable ou leurs combinaisons. La forme des électrodes peut être : pièce métallique, tissée, plaque plane, tige et leurs combinaisons. La forme de l'électrode est choisie de telle façon à obtenir le maximum de surface spécifique (active) [12].

Quelle que soit la nature de l'anode (fer, fonte, acier...) la synthèse électrochimique est possible. Cependant, de nombreuses études cherchant à déterminer quelle anode offrait le

meilleur rendement, ils 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. Des études avec des alliages de fer contenant différentes quantités de carbone ont été menées [2].

Il a été rapporté que le rendement en courant pendant la production électrochimique des ferrates augmente avec la teneur en carbone de l'anode en acier utilisé [12]. En fait, la coloration violette caractéristique de l'anion FeO_4^{2-} est plus intense avec des alliages riches en carbone [13].

D'autres auteurs ont étudié plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure), sur les propriétés (porosité, compacité) des couches d'oxyde-hydroxyde formées. Le carbure de fer comme dans la fonte blanche réagit sous polarisation anodique avec les ions OH^- provoque une rupture locale de la couche passive protectrice et la formation d'une couche mince et poreuse, plus active qui facilite la synthèse de ferrate [12]. Si le carbone est sous forme de graphite comme dans le cas de la fonte grise, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, les auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate (VI) en Fe (III). Dans le cas du fer pur, la couche d'oxyde est compacte qui protège plus l'anode contre la dissolution.

En plus de sa composition, la géométrie de l'anode, en particulier sa surface spécifique, peut augmenter de manière significative l'efficacité de la production de ferrate (VI). Plusieurs auteurs ont rapporté l'utilisation d'anodes de fer en trois dimensions sous la forme de fer en laine, des morceaux de fonte, des boulettes de fer en poudre, la magnétite poreuse (Fe_3O_4) afin d'augmenter la surface spécifique disponible pour la réaction. La porosité de la l'anode joue un rôle positif important dans la cinétique de la réaction de synthèse de ferrate (VI) par inhibition de passivation de l'anode.

1.4.4. 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.

1.4.5. Cathode

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

1.4.6. 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.

Le ferrate (VI) est relativement instable en milieu aqueux, ce qui explique que l'augmentation de la durée de l'électrolyse, va diminuer la quantité en ferrate (VI) en raison de sa décomposition et la désactivation progressive de la surface de l'anode pendant l'électrolyse, du au phénomène de passivation de la surface anodique. Cela représente un obstacle sérieux pour la production industrielle de ferrate (VI) parce qu'un processus continu présente des avantages économiques importants

1.5. Propriétés optiques

1.5.1. Couleur

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

1.5.2. Spectres d'absorption dans le visible

L'étude de spectre d'absorption des ferrates dans le visible montre que:

Il y a une forte liaison σ , qui peut être figurée comme construite à partir des orbitales hybrides d^3s , recouvrant les orbitales 2p de l'oxygène correspondant. Les électrons extérieurs sont localisés autour de l'atome métallique par une orbitale double et des électrons du niveau liant concentrés principalement sur les atomes d'oxygène.

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer

s'explique par la présence de ferrate (VI) tétraédrique, FeO_4^{2-} , avec son pic d'absorption à 505-510 nm et une extinction molaire de 1100-1300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ dans ces longueurs d'onde. Ce spectre permet de différencier le ferrate (VI) d'autres formes dissoutes du fer. Cela rend le spectre d'absorption un outil approprié pour l'identification des ferrates, lorsque les échantillons se dissolvent [14].

1.5.3. Spectre d'absorption dans l'infrarouge

L'ion ferrate FeO_4^{2-} possède une structure tétraédrique, l'atome de fer hexavalent se trouvant au centre de gravité du tétraèdre comme dans le cas du chromate. Par spectrographie d'absorption infrarouge, les ferrates présentent les bandes caractéristiques des molécules du type XY_4 . De telles molécules tétraédriques possèdent quatre modes de vibration représentés ci-dessous :

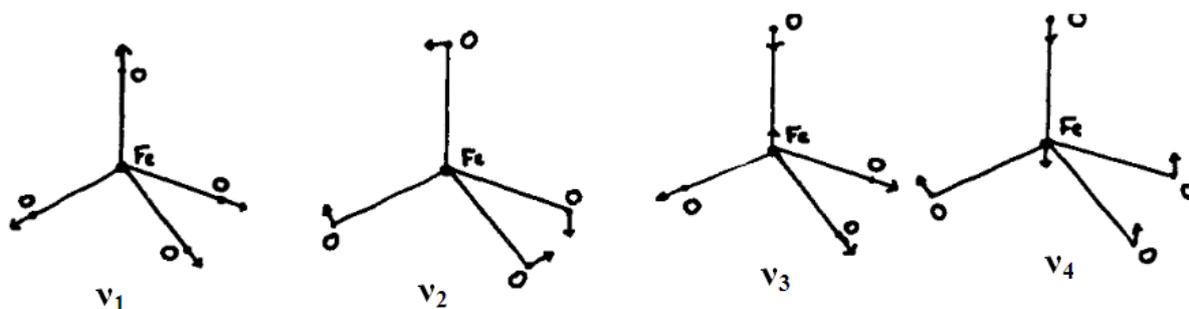


Figure 1.2. Modes de vibration de la molécule de ferrate

Ces quatre modes de vibration v_1 , v_2 , v_3 et v_4 sont tous actifs en diffusion Raman, alors que seuls v_3 et v_4 conduisent à une absorption infrarouge (modes de vibration liés à un changement de moment dipolaire).

Les vibrations v_1 et v_4 représentent des vibrations de valence, l'une v_1 est simple, tandis que v_4 est triplement dégénérée (puisque l'on peut envisager trois manières de faire vibrer un tétraèdre suivant ce mode). Les vibrations v_2 et v_3 correspondent à des déformations du tétraèdre : v_2 , double dégénérée, v_3 , triple dégénérée. En fait, ces considérations sont valables pour des molécules pouvant vibrer librement, en particulier ne faisant pas partie d'une structure cristalline, où elles sont gênées par des phénomènes de couplage plus ou moins marqués, mais dont il est difficile de séparer l'influence de celle des vibrations moléculaires proprement dites. Ces remarques seront sans doute mieux applicables à des solutions diluées.

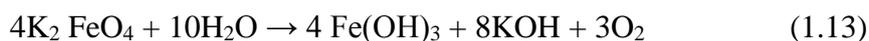
Les bandes caractéristiques des ferrates dans le domaine IR sont d'environ 300 et 800 cm^{-1} [10-15].

1.6. Propriétés chimiques

1.6.1. Stabilité

Le ferrate (VI), dans la phase liquide, est plutôt stable dans les solutions fortement alcalines à $\text{pH} > 10$; même sous ces conditions, le fer (VI) est presque réduit par la plupart des matières organiques ; dans le diagramme du E° -pH, où E° est le potentiel d'oxydation du système, les zones de stabilité de différentes phases ferrifères sont représentés (figure 1.2).

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



Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de la concentration initiale de ferrate, des ions co-existants, du pH ainsi que de la température de la solution [10].

Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées. Selon ces auteurs, les ions ferrates se décomposent rapidement au stade initial et sont relativement stables à faible concentration, la présence de KCl, KNO_3 et phosphates retardent significativement leur décomposition.

Des chercheurs ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates (VI). Ils ont constaté que la stabilité de solution de ferrate (VI) croît avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH. La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrate. Une longue période stable a été observée à température basse (0,5 °C) de solution du ferrate [1].

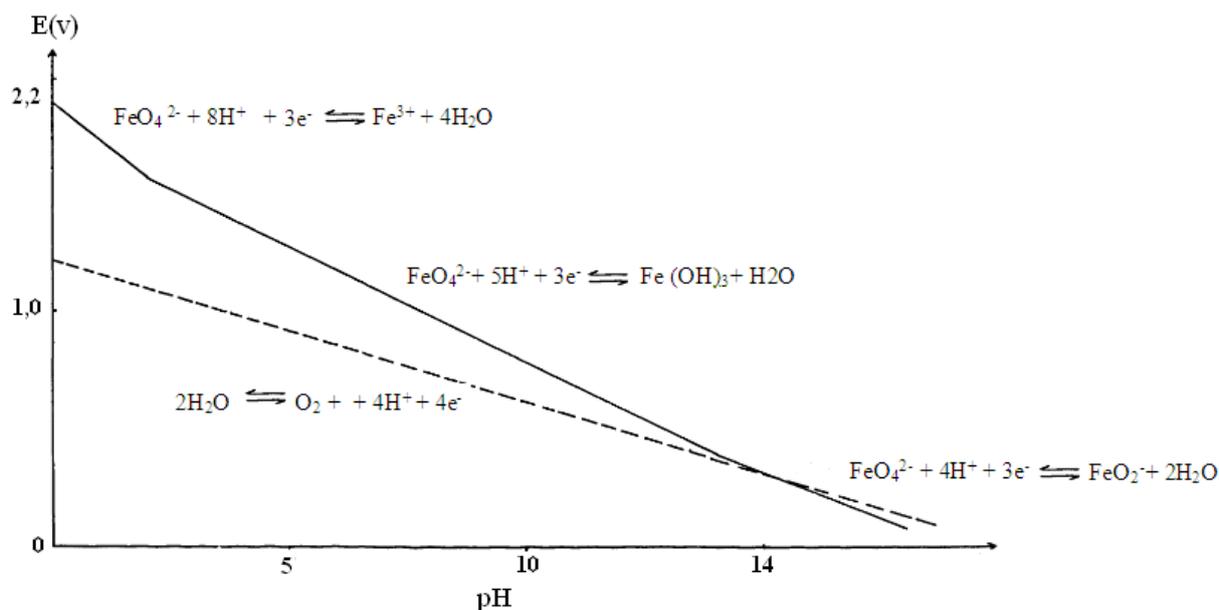
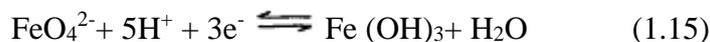


Figure I. 3. Diagramme approximatif E-pH des ferrates (VI).

De pH 0 à pH 2, on aurait réduction de Fe^{VI} en Fe^{III} qui se dissout dans la solution en donnant des ions ferriques:



De pH 2 à pH 14, les ions ferriques formés donnent un précipité d'hydroxyde ferrique:



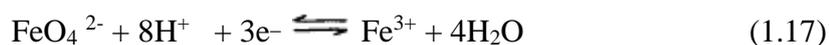
L'hydroxyde ferrique se redissout partiellement en donnant l'ion FeO_2^- :



En effet, tous les systèmes $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ ont des potentiels plus élevés que le système de réduction de l'eau ; par conséquent, normalement on devrait avoir réduction de l'ion ferrate en solution aqueuse dans tout le domaine de pH jusqu'à pH 14 et par suite l'ion ferrate devrait se décomposer instantanément dans l'eau avec dégagement d'oxygène ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$); il ne devrait être stable que dans les milieux très alcalins. En réalité, les systèmes oxydo-réducteurs considérés sont lents, propriété qui permet d'expliquer ce que l'on observe dans la pratique, à savoir que le ferrate de potassium est suffisamment stable dans l'eau pour permettre par exemple une colorimétrie.

La lumière n'a pas d'effet mesurable sur la décomposition des ferrates pour une exposition inférieure à deux heures.

Les potentiels de réduction pour $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ont été estimés à 2,20 V et 0,72 V dans les solutions acides et alcalines respectivement selon les réactions ci-dessous :



1.6.2. Données thermodynamiques

L'enthalpie de formation de $\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq})$ est $\Delta H_f = -115 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, l'entropie est $\Delta S = -9 \pm 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et l'énergie libre de formation $\Delta G_f = -77 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

1.7. Applications des ferrates [14].

Fe^{VI} est un oxydant très puissant, sa puissance d'oxydation augmente de Cr à Mn à Fe. Actuellement, un grand intérêt est porté sur le ferrate (VI) comme oxydant prometteur pour la synthèse organique et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables.

Les ferrates peuvent oxyder divers polluants synthétiques et organiques, désactiver des micro-organismes nuisibles, coaguler des particules colloïdales et abattre plusieurs métaux (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cu^{2+}) et des métaux lourds et toxiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} et Hg^{2+}). Selon des résultats préliminaires, les déchets liquides radioactifs pourraient être décontaminés par le ferrate de sodium. En outre, les ferrates permettent de décolorer les eaux contaminées.

La réduction de Fe^{VI} en Fe^{III} résultant un produit non toxique suggère que le ferrate de potassium est un « friendly oxydant » pour l'environnement.

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

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

fabrication des piles, l'élimination de sulfure d'hydrogène, le traitement des boues, la dégradation des tensioactifs et beaucoup d'autres applications qui restent à découvrir.

1.7.1. Application des ferrates dans le traitement des eaux [14].

Nombre important de coagulants et oxydants/désinfectants sont utilisés pour traiter les eaux. Les coagulants les plus connus et utilisés sont le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium, ainsi que le chlorure ferrique. Les oxydants/désinfectants les plus utilisés sont le chlore, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore et l'ozone.

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

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

1. la formation d'hydroxyde ferrique engendre un épisode de piégeage et de coagulation-floculation,
2. la réaction engendre un dégagement d'oxygène qui confère des propriétés oxydantes,
3. la décomposition de l'ion ferrate produit un milieu basique propice à la précipitation des métaux lourds.

Le ferrate (VI) présente des propriétés de désinfectant, désodorisant, décolorant, désulfurant, déphosphatant.

a) Dans la coagulation-floculation

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

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

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

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

b) Dans l'oxydation des polluants organique et inorganique

De nombreuses études ont montré que diverses variétés d'impuretés organiques peuvent effectivement être oxydées par des ferrates (VI). Les composés organiques étudiées étaient : l'alcool, les composés carboxyliques, les amino-acides, le phénol, les composés inorganiques de l'azote, les mercaptans, la nitrosamine, la thiourée, les thiosulfates, les oxoanions du chlore et les composés de l'hydrazine. Le pourcentage d'oxydation de ces composés dépend de la dose de ferrate (VI). Ainsi, un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abattement des concentrations organiques.

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

c) Dans la désinfection

Le ferrate du potassium a été étudié comme une meilleure alternative de désinfection des eaux.

Les critères comme la dose de ferrate, le temps de contact et le pH de l'eau influencent la désinfection par les ferrates (VI).

d) Dans l'élimination d'arsenic dans l'eau potable

La contamination des ressources en eau potable est un fléau dans plusieurs régions du monde, où la population court le danger de développer des cancers dus à l'empoisonnement chronique. L'arsenic (III) est plus toxique et mobile que l'arsenic (V). Donc, il est fortement souhaitable d'oxyder l'espèce As^{III} afin d'immobiliser l'arsenic. En s'appuyant sur ses propriétés oxydante et coagulante, le Fe^{VI} peut être utilisé comme nouvel agent d'élimination de l'arsenic, diminuant la teneur en arsenic de l'eau potable en utilisant le ferrate de potassium.

1.7.2. Autres applications des ferrates

a) Oxydant dans la destruction des algues

L'eutrophisation des eaux de surface résulte d'un apport excessif en nutriments, particulièrement le phosphate qui stimule la croissance des algues, posant un grave problème écologique. Un prétraitement au ferrate de potassium accélère l'élimination des algues par un processus de sédimentation/coagulation avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. L'efficacité de l'élimination des algues a remarquablement augmenté même pour une courte période de pré-oxydation et elle a de plus augmenté lors d'un contact prolongé. L'hydroxyde ferrique dérivant de la décomposition du ferrate a amélioré la coagulation en augmentant la concentration des particules dans l'eau.

b) Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène

Le Fe^{VI} pourrait aussi être utilisé pour éliminer efficacement le sulfure d'hydrogène dans les solutions aqueuses. Le sulfure d'hydrogène se forme dans de nombreux secteurs de l'activité humaine comme les eaux urbaines et industrielles, les lacs, les eaux naturelles, l'industrie pétrolière, l'industrie chimique, l'industrie papetière, les tanneries, les industries textiles. La production de sulfure d'hydrogène dans les systèmes de collecte des eaux usées pose de sérieux problèmes de maintenance dans les égouts non seulement à cause de la toxicité et de l'odeur du gaz, mais aussi à cause de la corrosion produite par les produits d'oxydation du sulfure d'hydrogène sur le béton des égouts. Le ferrate (VI) peut oxyder le sulfure d'hydrogène en moins d'une seconde, à la différence d'autres oxydants, tels que l'hypochlorite, le permanganate de potassium et le chlore dont la réaction avec le sulfure d'hydrogène ne se produit qu'au bout de cinq minutes

c) Désinfectant dans le contrôle de biopollution

Plusieurs industries sont confrontées à la formation d'un film microbologique (biofilm) sur les surfaces solides. Cette adhésion de bactéries à la surface des condenseurs des centrales électriques conduit à la réduction d'énergie produite par unité de fuel consommée. Le maintien de l'efficacité du condenseur nécessite généralement un traitement fréquent par un puissant oxydant. La chloruration permet de maintenir propre les tubes du condenseur, mais le chlore résiduel ainsi que les produits d'oxydation sont toxiques à divers titres. D'autres oxydants sont aussi désavantageux, puisqu'ils ne permettent pas de contrôler la croissance du film, ils sont soit toxiques pour l'environnement, soit coûteux. Le Fe^{VI} , étant fiable pour l'environnement, a montré son efficacité dans le contrôle de la croissance du film ce qui suggère son utilité comme désinfectant dans le contrôle de la biopollution.

d) « Super Iron » dans les piles

Le Fe^{VI} dans les piles, est nommé « Super Iron », et qui absorbe plus d'électrons que le dioxyde de manganèse. La pile comprend une anode de zinc, une cathode de dioxyde de manganèse et un électrolyte : l'hydroxyde de potassium. Dans le processus de déchargement, l'anode de zinc perd deux électrons via l'électrolyte qui passent à travers le circuit électrique. La cathode d'oxyde de manganèse (MnO_2) prend ces électrons pour former Mn_2O_3 . La pile « Super Iron » remplace le dioxyde de manganèse par du ferrate du potassium (VI).



La pile « Super Iron » possède une énergie élevée avec une capacité dépassant de 47 % celle de la pile standard en dioxyde de manganèse de la même taille. D'autres avantages sont une meilleure conduction d'électricité et un meilleur rechargement.

e) Oxydant dans le traitement des boues

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

f) Oxydant dans la destruction d'œstrogènes hormonaux

Par oxydation, le ferrate (VI) détruit les œstrogènes hormonaux trouvés dans les eaux usées, les eaux usées traitées, les eaux de surface et même dans l'eau potable. Les meilleures conditions pour une élimination maximale, voire complète d'œstrogène sont : pH 9 et un rapport molaire ferrate/œstrogène de 3.

j) Oxydant dans la dégradation des tensioactifs

. Les tensioactifs sont contenus dans les produits pharmaceutiques, la nourriture, les textiles, les cosmétiques et les détergents. Les tensioactifs ne sont pas directement toxiques, mais ils altèrent l'arrangement des particules en suspension et la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans les eaux naturelles. Le ferrate (VI) peut être utilisé pour oxyder les tensioactifs cationiques en produits non toxiques.

Conclusions

L'importance de l'étude de ferrates (VI) repose sur leurs applications de plus en plus diversifiées et innovantes.

Le ferrate (VI) est le composé le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux et des polluants dans les eaux. Grâce à son caractère multifonctionnel, le ferrate (VI) possède une large gamme d'applications telles que le traitement des eaux et des effluents industriels, la fabrication des piles, l'élimination de sulfure d'hydrogène, le traitement des boues, la dégradation des tensioactifs et beaucoup d'autres applications.

Chapitre 2

Aspect expérimental

Ce chapitre est consacré à la description de dispositif utilisé pour la synthèse des ferrates et le protocole expérimental, ainsi que les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation de ferrates (VI) des métaux alcalins (sodium et potassium).

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

Le dispositif expérimental employé pour la génération électrochimique des ferrates est illustré sur la figure 2.1, il se compose d'une source de courant (générateur de courant), d'une cellule électrolytique à double parois, des plaques métalliques (cathode et anode) en acier, d'un voltmètre, d'un ampèremètre, d'une plaque d'agitation, d'un bain thermostaté et d'un pH-mètre pour suivre le pH de l'électrolyte au cours de l'électrolyse.

La synthèse électrochimique des ferrates a été réalisée par électrolyse dans une cellule électrochimique en verre pyrex à double parois, cette dernière est reliée à un bain thermostaté pour maintenir la température de travail constante. Les deux plaques métalliques sont placés de telle façon que la distance entre eux soit constante, l'électrolyse a été fait sous agitation modérée, l'intensité de courant utilisée est commandé à l'aide d'un générateur de courant et un ampèremètre, la tension aux bornes est suivi par un voltmètre. L'évolution de pH de la solution électrolytique est contrôlée par un pH-mètre.

2.2. Matériaux étudiés

Le matériau utilisé comme cathode et anode dans cette étude est un acier ordinaire qui contient plus de 99 % de fer dont sa composition chimique et massique est donnée dans le tableau 2.1.

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

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

Pour étudier l'effet de la nature de l'anode sur l'électro-synthèse des ferrates, trois autres substrats métalliques ont été testés, ces derniers diffèrent par leur pourcentage en carbone : acier (0,12 % de C) et deux fontes (blanche et grise). Deux plaques métalliques possèdent de la même composition que celle donnée dans le tableau 2.1, mais elle contient des trous de diamètres différents ont été également testés dans la synthèse des ferrates. La dimension des plaques employées est 10 x 5 x 0,2 cm.

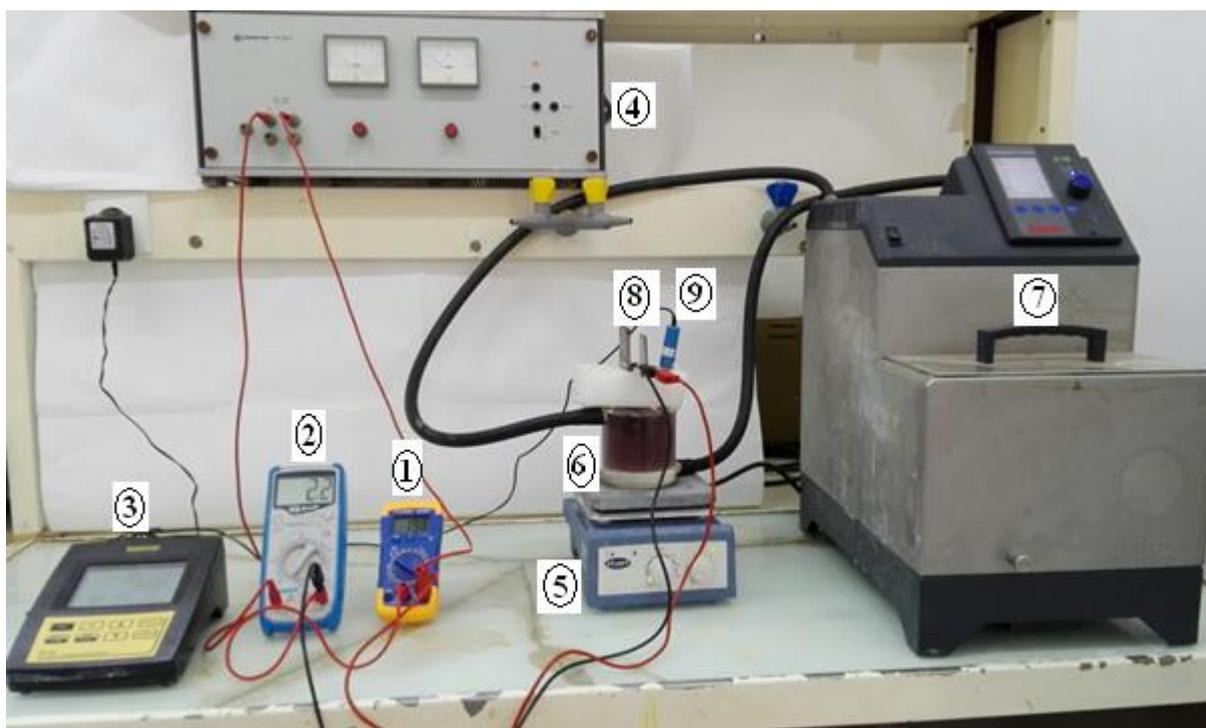


Figure 2.1. Dispositif expérimental de synthèse de ferrates

1) Voltmètre, 2) Ampèremètre, 3) pH-mètre, 4) Générateur, 5) Plaque d'agitation, 6) Cellule à double parois, 7) Bain thermostaté, 8) Plaques métalliques, 9) Electrode de pH-mètre.

2.3. Préparation de la surface de matériau métallique

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques, afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniforme, on procède avant tout essai au polissage, en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante 280, 400, 600 et 1200 micromètre.

2.4. Electrolytes utilisés

Les solutions électrolytiques employées dans notre travail, sont préparées à partir de NaOH et KOH, plusieurs concentrations sont préparées.

2.5. Paramètres électrochimiques à déterminer [8]

Le rendement en courant ($R_f(\%)$) et l'énergie consommée (W) sont deux paramètres importants à prendre en considération dans la production du ferrate par voie électrochimique. Le premier paramètre est calculé par la formule (1.1) suivante :

$$R_f(\%) = \frac{Ferrate_e}{Ferrate_t} \times 100$$

$Ferrate_e$: Quantité en gramme du ferrate expérimentale

$Ferrate_t$: Quantité en gramme du ferrate théorique, elle est calculée par la loi de Faraday, donnée par l'expression (1.2).

$$Ferrate_t = \frac{Mit}{nF}$$

Où

I : Intensité de courant (A), t : Temps d'électrolyse (s), M : Masse moléculaire du ferrate (g. mol^{-1}), F: Constante de Faraday ($96\,500 \text{ C. mol}^{-1}$) et n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

Le deuxième paramètre est déterminé par l'équation ci-dessous :

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

Avec:

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

2.2. Dosage des ferrates

Ils existent plusieurs méthodes pour doser les ferrates à savoir : Dosages ampérométrique [15], potentiométrique [16], spectroscopique [17] et volumétrique, ce dernier dosage a été utilisé dans notre étude, son principe est basé sur l'oxydation d'une solution ferreuse en excès

par un échantillon de ferrate. L'excès de Fe^{2+} est dosé par une solution de bichromate de potassium, le protocole expérimental est détaillé dans les travaux suivants [16,18-21].

2.3. Analyse de ferrates par spectres d'absorption dans le visible

Les bandes d'adsorption maximales des ferrates synthétisés ont été déterminées en faisant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle de visible [400, 600nm] à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 1700.

2.4. Analyse de ferrates par spectres d'absorption IR

Les spectres infrarouges des ferrates synthétisés ont été enregistrés en mode transmittance dans le domaine 300- 4000 cm^{-1} .

CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de la synthèse électrochimique des ferrates à base de NaOH et KOH et leur caractérisation par UV-Visible et IR. La synthèse des ferrates en mélangeant les deux bases (NaOH et KOH) à différents rapports a été effectués.

3.1. Couleur des ferrates synthétisés

Les figures 3.1 et 3.2 illustrent la couleur des ferrates obtenus à partir de la soude et la potasse respectivement. En fait, l'ion ferrate FeO_4^{2-} assez facilement reconnaissables par leur couleur violette [22], Les divers ferrates synthétisés sont violets, ont des teintes variant du violet foncé au violet clair suivant la concentration de l'électrolyte (NaOH, KOH) et les cations associés (Na^+ , K^+). Une couleur violette profonde fut observée dans les solutions fortement alcalines et dans les ferrates à base de la soude.

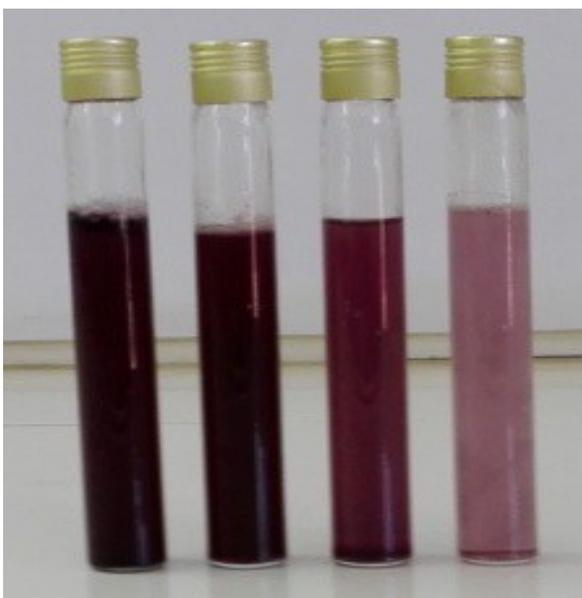


Figure 3.1. Photo représentant la couleur des ferrates obtenus à partir de différentes concentrations en NaOH

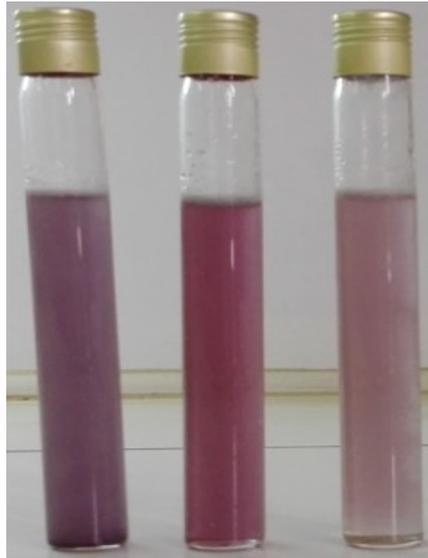


Figure 3.2. Photo représentant la couleur des ferrates obtenus à partir de différentes concentrations en KOH.

3.2. Analyse des produits obtenus par spectroscopie

a) Par spectroscopie UV-Visible

Les figures 3. 3-3.5 représente les spectres UV-Visible d'adsorption des ferrates synthétisés à partir de NaOH, KOH et de mélange de ses deux bases respectivement, l'analyse de ces spectres montre l'existence de bandes d'absorption situées dans le domaine 505-510 nm, ce qui caractérise du ferrate (VI) tétraédrique, FeO_4^{2-} .

b) Par spectroscopie IR

L'analyse des figures montre, l'apparition d'une bande d'absorption, vers 300 cm^{-1} qu'est attribuée à la déformation ν_3 du tétraèdre FeO_4^{2-} dans les ferrates de sodium, Alors que le pic vers 800 cm^{-1} enregistré sur le deuxième spectre (voir figure 3.7) correspondant à la vibration de valence ν_4 du tétraèdre FeO_4^{2-} dans les ferrates de potassium [10].

Figure 3.3. Spectre Visible du ferrate obtenu à base de sodium.

Figure 3.4. Spectre Visible du ferrate obtenu à base de potassium.

Figure 3.5. Spectre Visible du ferrate obtenu à base de mélange de NaOH et KOH.

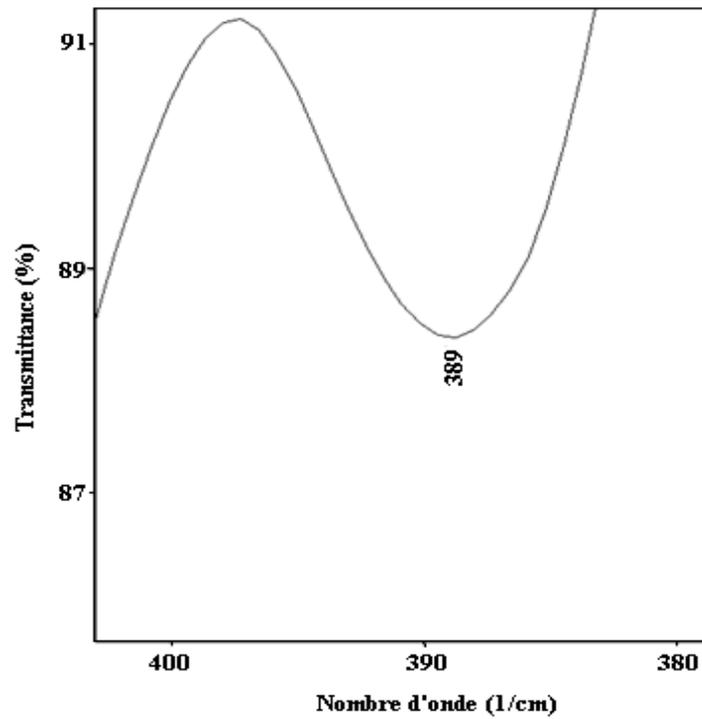


Figure 3.6. Spectre IR du ferrate obtenu à base de sodium.

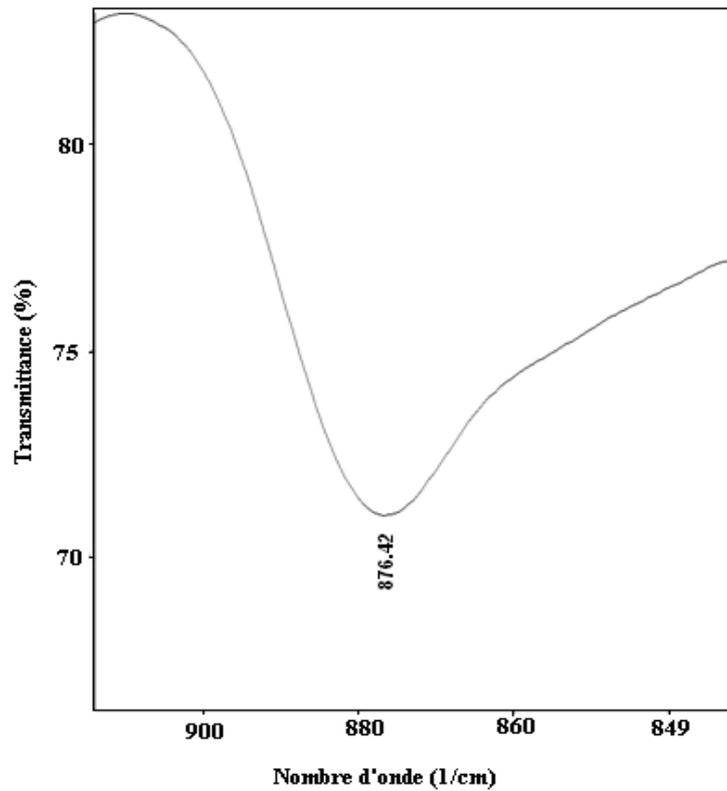


Figure 3.7. Spectre IR du ferrate obtenu à base de potassium.

3.3. Etude de l'influence des différents paramètres sur la synthèse électrochimique des ferrates à partir de NaOH et de KOH

3.3.1. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates

Les conditions optimales sont sélectionnées de telle façon que le rendement en courant soit élevée et l'énergie consommée soit faible. Sur la base de cette sélection, on choisit la concentration générée, il faut avoir un compromis entre ces trois paramètres.

L'un des principaux facteurs qui affectent la synthèse électrochimique du ferrate (VI) est le type de l'électrolyte et sa concentration. Le type d'électrolyte affecte la dissolution du fer, les couches oxo-hydroxyde couvrant la surface de l'anode et de la solubilité des produits de dissolution, la concentration de l'électrolyte est aussi importante que son type. Pour cette raison, des différentes concentrations en NaOH et KOH ont été étudiées.

L'évolution de la concentration en ferrate généré, le rendement faradique ainsi que l'énergie consommée au cours d'une heure d'électrolyse à 25°C en fonction de la densité de courant à différentes concentration en soude est illustrée sur les figures 3.8-3.10. La lecture de la figure 3.7 montre que la quantité en ferrate produite augmente avec l'augmentation de la concentration d'ions [OH⁻], ce qui explique selon [1] par: l'augmentation de l'alcalinité du milieu croit la dissolution du fer et de la couche d'oxo-hydroxyde couvrant l'anode, ce qui augmente également la stabilité du ferrate produit.

En effet, avec une densité de courant de 11,96 mA/cm² et NaOH de 20M, on peut obtenir une concentration en ferrate de sodium maximale, avec un rendement très intéressant, mais une énergie électrique consommée élevée, alors avec la même densité et 16M de NaOH, la concentration en ferrate obtenue et le rendement sont proches à ceux de 20M de NaOH et l'énergie consommée est faible, c'est pour cette raison, qu'on a choisi pour la poursuite de notre étude les conditions opératoires suivantes : $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure. Le même comportement a été constaté par Macova et al [12].

Sibel et al [1] rapportent que certains auteurs ont trouvés que : la concentration en NaOH optimale pour la synthèse du ferrate est de 16 M en NaOH, alors que d'autres auteurs ont constaté qu'avec une solution de 20 M en NaOH les résultats d'électro-synthèse sont meilleurs.

Il est très intéressant de signaler qu'à des hautes densités de courant, comme il est représenté par les figures 3.10-3.11, la concentration optimale en ferrate à 25°C pour 1h d'électrolyse est atteinte avec un rendement en courant très faible et l'énergie consommée trop grande.

Les énergies consommées élevées et les rendements en courant faibles à hautes densités de courant peut être expliqués selon Alsheyab et al [8] par le dégagement intense de l'hydrogène à la cathode par réduction.

En outre, il a été rapporté que la formation de gaz d'hydrogène sur la cathode augmente lorsque la densité de courant augmente, ce qui fait baisser la quantité du ferrate (VI) produite. En fait, le blocage partiel de la surface des électrodes affecte les réactions électrochimiques aux interfaces, ce qui réduit la zone de transfert [1].

Figure.3.8. Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité du courant à différentes concentrations de soude.

Figure.3.9. Evolution du rendement faradique à différentes concentrations de soude en fonction de la densité de courant.

Figure.3.10. Evolution de l'énergie consommée à différentes concentrations de soude en fonction de la densité de courant.

Figure.3.11. Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité de courant; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$.

Figure.3.12. Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la densité de courant ; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$.

3.3.2. Effet de la densité du courant sur la synthèse des ferrates de potassium

L'un des principaux facteurs qui influencent la génération du ferrate est le type d'électrolyte. Plusieurs opinions des chercheurs sur le meilleur électrolyte pour la production du ferrate ont été évoquées. Certains ont rapporté que NaOH est le plus efficace que KOH comme électrolyte pour la production des ferrates. D'autres ont indiqué, que de meilleurs résultats pour l'électro-synthèse des ferrates (VI), ont été obtenus avec du KOH [1,8], les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3.12-3.114. L'analyse de ces figures indique que nos résultats sont en accord avec la première proposition, qui qualifie le NaOH le meilleur électrolyte. En terme de densité du courant et de concentration en KOH, les conditions optimales de synthèse électrochimique des ferrates de potassium sont : $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$. En fait, les ferrates de potassium se comportent comme les ferrates de sodium, donc toutes les interprétations ce qui concerne les ferrates de potassium sont déjà données dans les paragraphes précédents.

Figure.3.13. Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la densité du courant à différentes concentrations de potasse.

3.4. Effet de la température sur la synthèse des ferrates

3.4.1. Ferrates de sodium

Hongyu et al [9] rapportent que la température élevée peut favoriser la production et la décomposition du ferrate (VI) simultanément. L'analyse des figures 3.15-3.16 montrent qu'à partir de 25°C: la diminution de la concentration en ferrate et le rendement en courant diminuent conjointement à l'augmentation de l'énergie électrique en fonction de la température, ce qui a été expliqué par la formation des hydroxydes ferriques plus prononcé à haute température qui accélèrent la décomposition des ferrates, ce qui conduit à des faibles concentrations. Le meilleur résultat en terme de concentration en ferrate, de rendement faradique ainsi d'énergie est obtenu à 25°C, cette concentration est atteinte selon les mêmes auteurs si la vitesse de décomposition est égale à celle de la formation.

Figure.3.14. Evolution du rendement faradique à différentes concentration de potasse en fonction de la densité de courant.

Figure.3.15. Evolution de l'énergie consommée à différentes concentration de potasse en fonction de la densité de courant.

Figure 3.16. Evolution de la concentration des ferrates en fonction de la température, $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $t = 1 \text{ h}$.

Figure.3.17. Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la température, $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $t = 1 \text{ h}$.

3.4.2. Ferrate de potassium

L'analyse des figures 3.17-18, témoigne le même comportement du ferrate de potassium que celui du ferrate de sodium, seulement la température optimale obtenue est de 35 °C.

Figure 3.18. Evolution de la concentration des ferrates obtenus dans 18 M de KOH en fonction de la température.

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

3.5.1. Ferrate de sodium

Les figures 3.19 et 3.20 montrent l'évolution de la concentration en ferrate, rendement en courant et l'énergie en fonction du temps d'électrolyse. L'analyse des courbes obtenues indique la diminution de la quantité du ferrate produite et le rendement faradique d'une part et l'augmentation de l'énergie consommée d'autre part en fonction du temps d'électrolyse, ce phénomène a été interprété par la passivation de l'électrode de l'anode et l'auto-décomposition de Fe (VI) généré simultanée. Le même comportement a été observé par Sun et al [2], En fait, selon [9], la formation de l'hydroxyde ferrique au cours de l'électrolyse catalyse l'auto-décomposition du ferrate selon la réaction suivante:

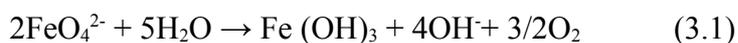


Figure.3.19. Evolution du rendement faradique et l'énergie consommée dans 18 M de KOH en fonction de la température.

Pendant ce temps, la couche passive protectrice se développe progressivement sur la surface de l'anode au cours de l'électrolyse qui empêche la génération du ferrate (VI) et la réaction de dégagement d'oxygène irréversible deviendrait dominante suivant la réaction (3.2), la consommation de plus en plus des ions hydroxyde et l'électricité engendre la diminution du rendement en courant

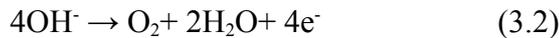


Figure 3.20. Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure.3.21. Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

3.5.2. Ferrate de potassium

L'examen des figures 3.21-3.22, suggère l'effet négatif de la durée d'électrolyse sur l'électro-synthèse des ferrates de potassium. Ce phénomène est celui déjà observé précédemment avec la synthèse des ferrates de sodium.

Figure 3.22. Evolution de la concentration des ferrates obtenus en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6. Effet de la nature et la forme de l'anode sur la génération électrochimique des ferrates

La comparaison entre les résultats de l'électro-synthèse trouvés (tableau 3.1 et 3.2) avec les différentes natures et formes de l'anode avec les conditions optimales, illustre, l'effet significatif de ses deux paramètres. Des résultats remarquables sont obtenus avec la fonte blanche, l'acier 0,12% C et l'acier 0,085% C troué ($\text{Ø} = 6 \text{ mm}$), on a constaté également, une coloration violette caractéristique de l'anion FeO_4^{2-} plus intense avec des alliages riches en carbone. En fait, le carbure contenant dans la fonte blanche, supprime les propriétés passives de la couche déposée sur l'anode par rupture locale, ce qui permet à l'anode d'être continuellement dissoute et oxydée. La couche passive générée est plus poreuse, plus désordonnée et donc plus active. Si le carbone est sous forme de graphite comme dans le cas la fonte grise, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée, le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate (VI) en Fe (III) [12].

Figure.3.23. Evolution du rendement faradique et de l'énergie consommée en fonction de la durée d'électrolyse; $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35^\circ\text{C}$.

Dans le cas de l'acier, la couche d'oxyde est plus ou moins compacte, donc plus ou moins solubilisable: elle protège plus ou moins l'anode contre la dissolution.

Il s'avère également des résultats obtenus que plus le diamètre des trous de la surface de l'anode immergée soit grand, plus la synthèse est efficace, cela peut être expliqué par l'augmentation probable de la surface spécifique active.

Tableau 3.1. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de sodium avec les différents anodes, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.

Substrat métallique	Acier ordinaire	Acier ordinaire troué ($\varnothing = 3 \text{ mm}$)	Fonte grise	Acier ordinaire troué ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)	Acier ordinaire	Fonte blanche
% C	0,085	0,085	3,47	0,085	0,117	3,42
C (mmol/L)	0,928	0,890	0,944	0,982	1,012	1,076
R_f (%)	59,86	58,20	60,69	63,16	65,11	69,21
W (kWh/kg)	25,27	26,04	24,39	21,115	22,52	20,14

Tableau 3.2. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates de potassium avec les différents anodes, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.

Substrat métallique	Acier ordinaire	Acier ordinaire troué ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)	Acier ordinaire	Fonte blanche
% C	0,085	0,085	0,117	3,42
C (mmol/L)	0,811	0,934	0,963	1,021
R_f (%)	52,18	60,06	61,97	65,71
W (kWh/kg)	25,56	22,87	22,38	21,52

3.7. Etude de stabilisation de ferrate de sodium synthétisé

Le ferrate est un produit instable, surtout en milieu acide, c'est pourquoi, on le conserve toujours en milieu fortement basique. Lorsque les sels de ferrates VI se dissolvent dans l'eau, de l'oxygène se dégage et de l'hydroxyde ferrique se précipite comme l'indique la réaction (3.1).

A l'état solide, conserver hermétiquement et à l'abri du soleil et de l'humidité, le ferrate peut tenir jusqu'à plusieurs mois. La stabilité dépend fortement de la concentration

initiale en ferrate, les ions co-existants, le pH et la température de la solution, Il a été rapporté que les solutions du ferrate diluées sont plus stables que celles concentrées [10].

L'analyse de la figure 3.23, indique que la concentration en NaOH n'a pas d'effet remarquable sur la stabilité des ferrates. En fait le pH de ces différentes solutions est très proche (≈ 15), selon la littérature ce pH reflète la stabilité des ferrates. Pour des longues durées, on constate que la solution de NaOH 5M est la moins stable (diminution remarquable de la concentration en ferrate), en la comparant avec les autres solutions.

La lecture de la figure 3.25, montre que plus la température de la solution des ferrates est élevée, plus les ferrates sont instables, ce qui explique leur dégradation en fonction de la température.

Figure 3.24. Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps à différentes concentration en NaOH

Figure 3.25. Suivi de la stabilité du ferrate en fonction du temps (longue durée) à différentes concentration en NaOH

Figure 3.26. Suivi de la stabilité du ferrate de sodium en fonction du temps à différentes températures.

3.8. Effet de mélange des deux hydroxydes sur la synthèse des ferrates

L'analyse des données du tableau 3.3 montre que le mélange des deux bases (NaOH et KOH) n'a pas d'effet positif remarquable sur la synthèse, seulement, si on compare entre 18M de KOH et les rapports 5 M KOH/15 M NaOH ou 10 M KOH/10 M NaOH, on peut constater que la quantité des ferrates produite est améliorée, sachant que le KOH est très couteux par rapport au NaOH. Il est à mentionner que l'utilisation du mélange de deux hydroxydes diminue la solubilité des ferrates synthétisés par l'effet commun, donc on peut obtenir les ferrates à l'états solide et par conséquence on peut les stockés pour des éventuelles applications dans les différents domaines.

Tableau 3.3. Résultats de l'électro-synthèse des ferrates à base d'un mélange de NaOH et KOH, pour $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, temps d'électrolyse est une heure.

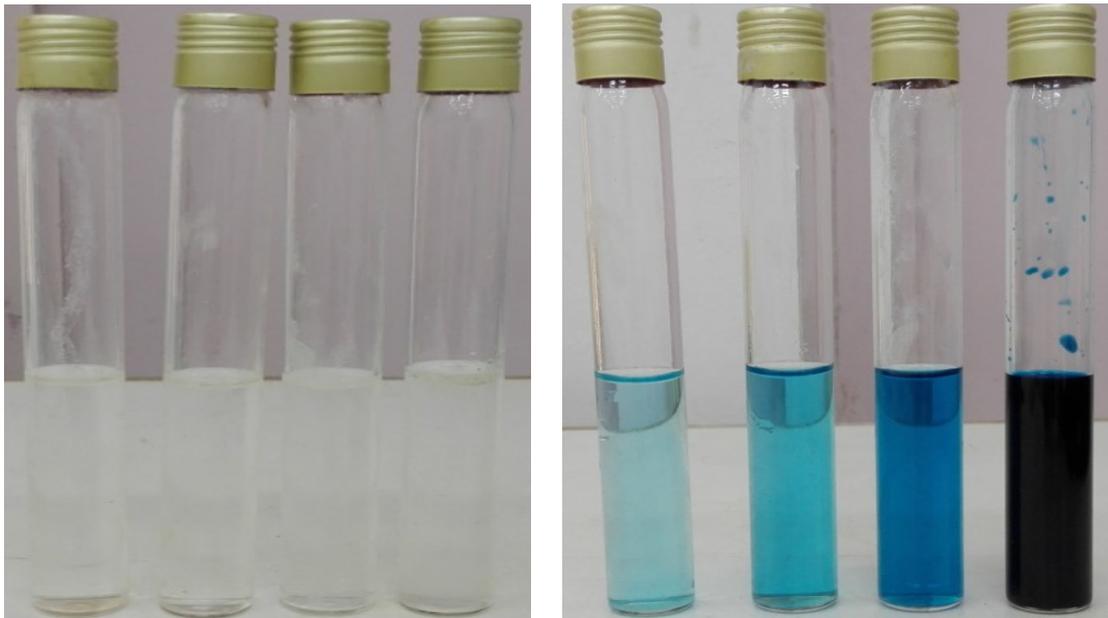
Mélange	10 M KOH/10 M NaOH	15 M KOH/5 M NaOH	5 M KOH/15 M NaOH
---------	--------------------	-------------------	-------------------

C (mmol/L)	0,844	0,805	0,863
R _f (%)	54,27	51,77	55,55
W (kWh/kg)	27,41	27,44	26,54

3.9. Effet décolorant des ferrates

D'après la littérature, Le ferrate (VI) présente des propriétés de décolorant. En fait, des tests préliminaires sur des solutions de colorant de vert de malachite à différentes concentrations (1000, 100, 70 et 50 ppm) ont été effectués.

L'ajout d'une goutte (dans les solutions diluées en colorant; 100, 70 et 50 ppm) à quelques gouttes (dans la solution concentrée en colorant ; 1000 ppm) du ferrate a été suffisante pour la disparition totale de la couleur (voir la figure 3.25), Il est à signaler qu'on parle seulement de la disparition de la couleur et non pas du phénomène.



Avant l'addition du ferrate

Après l'addition du ferrate

Figure 3.27. Photos représentant l'effet décolorant du ferrate

CONCLUSIONS GENERALES

Le but de cette étude est de faire une étude paramétrique de l'électro-synthèse des ferrates pour obtenir les conditions optimales de cette synthèse en se basant sur les paramètres à savoir: le rendement en courant, l'énergie consommée et la quantité des ferrates produite. Les conditions opératoires étudiés sont : la densité du courant, différentes concentrations en électrolyte NaOH et KOH, la température, la durée d'électrolyse et la nature et la forme de l'anode.

Les ferrates trouvés ont été analysés par les techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR). La stabilité des ferrates de sodium synthétisés a été suivie par la détermination de la concentration en ferrate en fonction du temps à différentes concentrations en NaOH et à plusieurs températures.

L'analyse des résultats trouvés, nous a permis de tirer les conclusions essentielles suivantes : on a pu synthétiser les ferrates de sodium et de potassium par voie électrochimique. Les conditions optimales de la synthèse des ferrates de sodium sont : $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NaOH}] = 16 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ et avec la fonte blanche et celles des ferrates de potassium sont: $i = 11,96 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{KOH}] = 18 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ et avec la fonte blanche.

La stabilité des ferrates de sodium a été influencée par la température de la solution.

Pour la suite de cette étude, on souhaite améliorer notre synthèse par l'étude de l'effet du type de la cellule électrochimique, la nature de la cathode, d'autres formes d'anode, la distance entre les électrodes et par l'étude de comportement électrochimique de l'interface anode/électrolyte.

On souhaite bien entendu, tester les ferrates dans les différents domaines cités dans la partie théorique (chapitre 1).