

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



## **MEMOIRE DE MASTER**

**Option : PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS ET  
PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT**

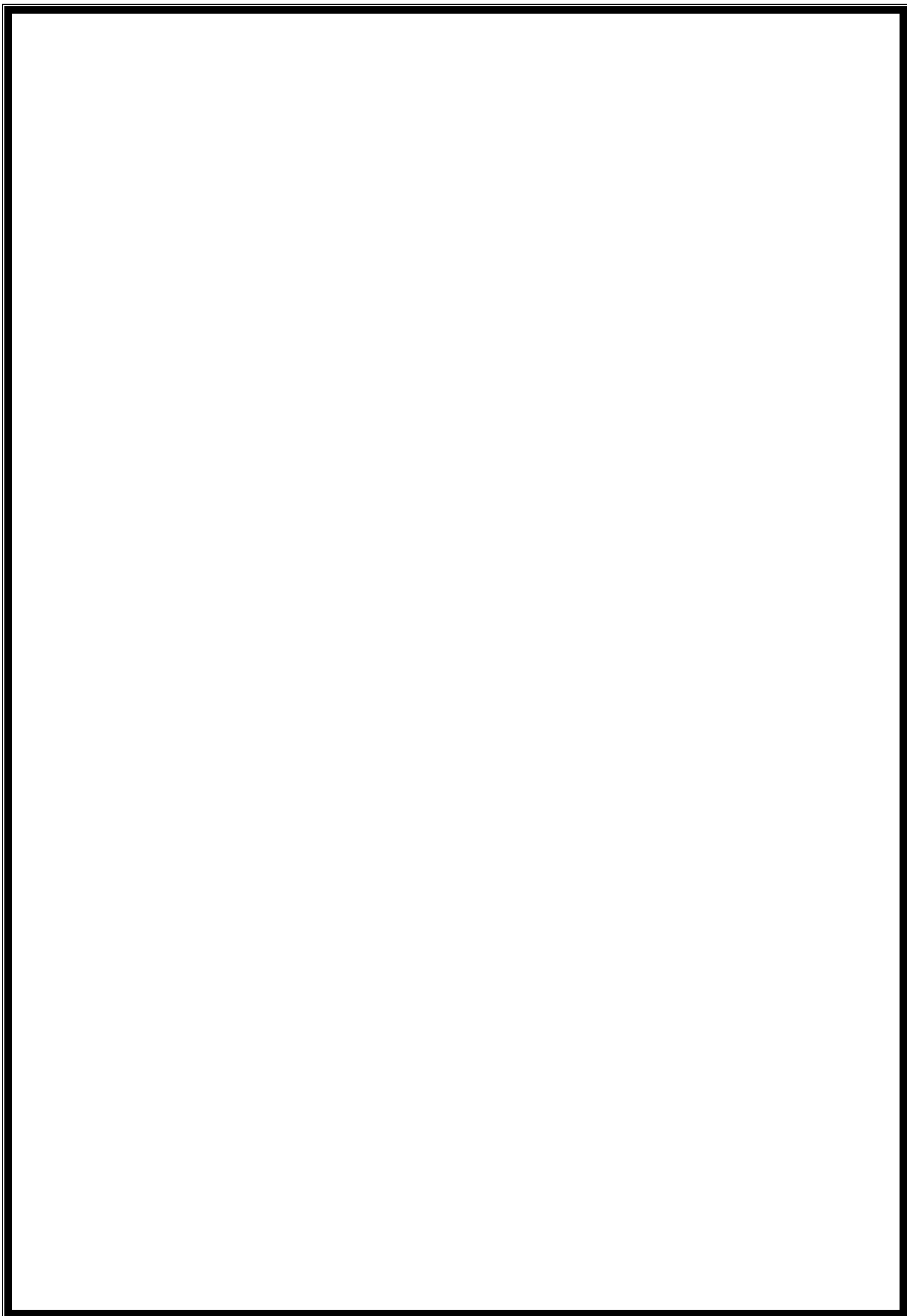
Présenté par :  
**Briki Abdennour**

**Synthèse électrochimique des ferrates  
pour l'intensification du prétraitement  
de l'eau de mer**

Dirigé par:  
**Pr NACEUR M wahib**

Co-promoteur :

Mme BOUTEFLIKA



# Remerciement

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie mon encadreur **Pr M W NACEUR**, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité. Ce travail n'aurait pas été fait sans son encadrement et sans l'aide de ma Co-promotrice **Mme BOUTEFLIKA.C.**

J'aimerais aussi exprimer ma plus profonde gratitude à mes professeurs de département de chimie industrielle pour l'ensemble des connaissances et compétences que vous m'avez apportées au cours de ma formation, et particulièrement notre responsable de Master **Dr Bouzid Bachir**

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe administrative du département particulièrement le chef du département **Monsieur Mohamed Houari** pour son support administratif constant.

Cette page serait incomplète sans les remerciements à mes proches. Bien évidemment, je remercie mes parents, de m'avoir constamment soutenu dans ce long apprentissage universitaire et pour leurs enseignements qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui

## المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تنفيذ تجميع الكهروكيميائية من الحديديات (VI) باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم والمنحل بالكهرباء من أجل تقييم التطهير المحتملة وتوضيح المعالجة في المياه وفي هذا الصدد، يتم دراسة بعض الخصائص لتحديد الظروف المثلى لتركيب الحديديات، كثافة التيار، وقت التحليل الكهربائي ومحتوى الكربون في الأنود. حيث أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها على أفضل محصول الحديديات لكثافة التيار تساوي 5,36 م<sup>2</sup>/سم<sup>2</sup> الموافق شدة قدرها 0.25، لمدة لا تزيد عن 10 دقائق، والتحليل الكهربائي استخدام أنود الكربون الذي هو مضمون بنسبة 0.11%. وعلاوة على ذلك، وحقن حوالي 5% من تركيز الحديديات في ماء بحر في عينات مأخوذة من خطوة الترشيح لمحطة تحلية مياه البحر في بواسماعيل حيث كانت النتيجة تطهير كامل للعينات باستخدام الحديديات تم تصنيعه بعد 10 دقيقة المقابلة لتركيز قدره  $10^{-3} \times 0,152$  مول الحديديات أظهرت أيضا انخفاضا قدره حوالي 85% من عكارة المياه الخام.

كلمات

التحليل الكهربائي، الحديديات (VI)، الشوارد، المعالجة والتطهير، والأكسدة، تخثر

## RESUME

L'objectif premier de ce travail est la mise en œuvre de la synthèse électrochimique des ferrates (VI) en utilisant le KOH comme électrolyte afin d'évaluer son potentiel sur la désinfection et la clarification dans le prétraitement de l'eau de mer.

A ce propos, certains paramètres sont étudiés pour définir les conditions optimales de la synthèse des ferrates à savoir, la densité de courant, le temps de l'électrolyse et la teneur en carbone de l'anode. Les résultats obtenus ont montré que le meilleur rendement de production de ferrates est obtenu pour une densité de courant  $i=5.36$  mA/cm<sup>2</sup> correspondant à une intensité de 0,25 A, pour une durée d'électrolyse ne dépassant pas 10 mn et en utilisation une anode dont la teneur en carbone est de 0,11%. Par ailleurs, et d'une manière abrupte l'injection d'une concentration en ferrates d'environ 5% dans l'eau issue de la prise en mer et de l'étape de filtration de la station de dessalement de l'eau de mer de BOUISMAIL, a révélé une désinfection totale des échantillons prélevés. L'utilisation des ferrates synthétisés au bout de 10 mn correspondant à une concentration en ferrates de  $0,152 \times 10^{-3}$  mol a montré également un abattement d'environ 85% de la turbidité de l'eau brute.

### Mots clés :

Electrolyse, Ferrate(VI), électrolytes, prétraitement, désinfection, oxydant, coagulant.

## SUMMARY

The primary objective of this work is the implementation of the electrochemical synthesis of ferrate (VI) using KOH as the electrolyte in order to assess its potential disinfection and clarification in the pretreatment of seawater

In this regard, some parameters are studied to determine the optimum conditions for the synthesis of ferrate, current density, time of electrolysis and the carbon content of the anode. The results showed that the best yield of ferrate is obtained for a current density  $i = 5.36 \text{ mA/cm}^2$  corresponding to an intensity of 0.25 A for a period not exceeding electrolysis 10 minutes and use an anode whose carbon content is 0.11%. Furthermore, and abruptly injecting a concentration of about 5% ferrate in the water from the sea and taken into the filtration step of the desalination of water Sea BOUISMAIL revealed a complete disinfection of the samples. The use of ferrate synthesized after 10 min corresponding to a concentration of ferrate  $0,152 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . also showed a reduction about 85% of the turbidity of raw water.

Keywords:

Electrolysis, Ferrate (VI), electrolytes, pretreatment, disinfection, oxidation, coagulation



## Table de matières

RESUME

ABSTRACT

REMERCIEMENT

TABLES DES MATIERES

LISTES DES FIGURES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODCUTION

### **Chapitre I : synthèse bibliographique**

I.1. Définition.....	1
I.2. Historique.....	1
I.3 Les propriétés des ferrates.....	2
I.3.1. Les propriétés physiques.....	2
A. Structure.....	2
I.3.2. Les propriétés optiques.....	2
1. Couleur.....	2
2. Spectre d'absorption dans le visible.....	3
3. Les propriétés chimiques.....	3
I.4 La production des ferrates.....	4
I.4.1 La préparation des ferrates par vois sèche.....	4
I.4.2 la préparation des ferrates par vois humide.....	4
I.4.3 La préparation des ferrates par méthode électrochimique.....	5
I.4.3 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates.....	7
I.4.3.1 L'anode.....	7
I.4.3.2 La cathode.....	7
I.4.3.3 L'électrolyte.....	7
I.4.3.4 La Durée de l'électrolyse.....	8
I.4.3.5 Température.....	8
I.5 Caractérisation de ferrate (VI).....	9



I.5.1 Méthode par titrage volumétrique.....	9
I.5.2 Méthode spectroscopique.....	9
I.6. les ferrates de potassium.....	10
I.6.1. Propriétés et applications.....	10
I.7. Les applications des ferrates.....	10
I.7.1 Traitement et épuration des eaux.....	12
I.7.2 Coagulation-floculation.....	12
I.7.3 Désinfection.....	13
I.7.4 Oxydation des polluants organique et inorganique.....	14
I.7.5 oxydant dans le traitement des boues.....	14
I.7.6 applications sur l'eau de mer.....	15

## **Chapitre II : l'eau de mer et le dessalement**

II.1 L'eau de mer.....	16
II.1.1. Composition de l'eau de mer.....	16
II.1.1.1.Composition chimique.....	16
II.1.1.2.Composition organique.....	18
II.2 Le dessalement.....	18
II.2.1.Les différents procédés de dessalement.....	19
II.2.1.1.Procédé thermique.....	19
II.2.1.2.Procédé à membrane.....	19
• L'osmose inverse OI.....	19
• Electrolyse ED.....	19

## **Chapitre III : Matériels et méthodes**

III.1. Dispositif expérimental.....	20
III.1.1. Réactifs.....	21
III.1.2. Electrodes.....	21
III.2. Nettoyage des électrodes en fer.....	22

III.3. Technique analytique.....	22
III.4. Etudes bactériologiques et analyses physico-chimiques.....	23
III.4.1. Matériel.....	23
III.4.1.1. Matériel physico-chimique.....	23
III.4.1.2. Matériel biologique.....	24
III.4.2. Méthodes d'analyses.....	24
III.4.2.1. Analyse physico-chimique.....	24
III.4.2.1.1. pH.....	24
III.4.2.1.2. Conductivité.....	24
III.4.2.1.2. Turbidité.....	25
III.4.2.2. Analyse bactériologique.....	25
III.4.2.2.1. Recherche et dénombrement des Coliformes par filtration.....	25
a. Recherche des coliformes totaux.....	25
b. Confirmation des coliformes fécaux.....	26

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1. Observations et remarques macroscopiques.....	28
IV.2. Etude de l'influence de la teneur en carbone de l'anode.....	31
IV.2.1. Choix de l'anode.....	31
IV.2.1.1 Anode A <sub>1</sub> .....	32
IV.2.1.2 L'anode A <sub>2</sub> .....	32
IV.3. Etude de l'influence de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates. 33	

## **Chapitre V : Application sur l'eau de mer**

V.1 Application sur l'eau de mer .....	36
V.2 Les paramètres physico-chimique et analyses bactériologique avant l'ajout de la solution des ferrates.....	36

a. Paramètres physico-chimique.....	36
b. Analyses bactériologiques de l'eau brute et l'eau filtré.....	37
• Les bactéries indicatrices de contamination fécale.....	37
• Test de présomption.....	37
• Test de confirmation.....	38
V.3. Analyses physico-chimique et bactériologiques après l'injection de la solution des ferrates	38
V.3.1. Analyses physico-chimique.....	38
V.3.1.1 La turbidité.....	38
V.3.1.2. La conductivité.....	39
V.3.1.3. pH.....	39
V.3.2. Analyses bactériologiques.....	39
• Test de présomption	

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Références

Annexe



### **Introduction**

Les agents oxydants tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'hypochlorite et l'ozone sont utilisés par de nombreuses industries dans la synthèse de produits chimiques fins et les produits pharmaceutiques, ainsi que pour le traitement des dangereux déchets industriels. Malheureusement, ils nécessitent des matières premières nocives et génèrent des sous-produits nocifs. Parce que beaucoup de ces agents oxydants ont souvent un effet d'impact préjudiciable sur la santé publique et l'environnement, des nouvelles réglementations visent actuellement de nombreux oxydants utilisés comme un problème qui doit être adressée. En conséquence, le secteur industriel a été contraint d'identifier et de mettre en usage, cependant, un effet chimique alternatif qui pourrait être fabriqué à moindre coût pour répondre aux besoins de l'industrie n'a pas été identifié

Dans l'eau et le traitement des eaux, des produits chimiques désinfectant sont utilisés pour détruire les micro-organismes pathogènes (bactéries et virus). On trouve parmi ces produits, le chlore, l'ozone et les ferrates de potassium le (VI) qui peuvent être une alternative potentielle. Il a été bien documentée [1] que les ferrates de potassium,  $K_2FeO_4$  est puissant et un ami de l'environnement. Dans les conditions acides, le potentiel d'oxydo-réduction des ions ferrate (VI) (2,2 V) est supérieur à celui de l'ozone moléculaire (2,0 V). En outre, le produit final des ferrates (VI) dans la réaction d'oxydation est considéré comme l'hydroxyde ferrique. Des travaux antérieurs ont porté sur l'utilisation des ferrates (VI) pour oxyder diverses matières organiques synthétiques (par exemple, le benzène) [2] et pour enlever la couleur [3,4] et inorganiques contaminants (par exemple, du cyanure d'hydrogène et sulfure) [5]. Il y a des études limitées pour faire face à l'utilisation de ferrate (VI) en tant que désinfectant pour tuer les bactéries [6,7] dans le traitement de l'eau potable et peu de travaux ont été signalés pour traiter l'utilisation des ferrates (VI) pour le traitement des eaux usées et les eaux de mers

Ce mémoire comporte six chapitres, Le premier fournit une étude bibliographique sur les ferrates et leur historique de préparation en particulier et sur les ferrates (VI) alcalins, les méthodes de synthèse de ces derniers et les applications des ferrates.

Le deuxième chapitre comporte quelques définitions sur l'eau de mer et le dessalement

Les appareillages et les méthodes utilisés dans ce travail sont décrits dans le troisième chapitre

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux des ferrates synthétisés électro chimiquement

Le cinquième chapitre présente les résultats de la synthèse des ferrates appliqué sur l'eau de mer

Enfin, le dernier chapitre consiste en une conclusion générale ainsi quelques perspectives.

### V. Application sur l'eau de mer :

On injecte un volume de 5 ml de la solution des ferrates fraîchement synthétisée , dans des échantillons de 100 ml de l'eau brute et de l'eau de mer filtrée, pendant des temps différents.

On observe une précipitation immédiate des sels, dès l'ajout de la solution de ferrates(VI) dans les échantillons d'eau de mer (figure 15).



**Avant**



**Après**

Figure 15. l'eau de mer avant et après l'ajout de la solution des ferrates

### V.2 Les paramètres physico-chimique et analyses bactériologique avant l'ajout de la solution des ferrates :

#### a. Paramètres physico-chimique :

Tableau 7. les paramètres de l'eau brute et l'eau filtrée avant l'ajout de l'oxydant

	Turbidité	Conductivité( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	TDS(mg/l)	pH	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
Eau brute	13,9	56300	36700	9.01	22,7
Eau filtrée	1,4	55500	35400	8.95	21,8

Selon les résultats présentés dans le tableau (7), on remarque que la turbidité de l'eau brute représente une valeur 13,9 NTU, qui est due à une quantité des matières en suspension (MES) transportées par le courant marin, pour l'eau filtrée, la valeur de la turbidité est de 1,4 NTU.

**b. Analyses bactériologiques de l'eau brute et l'eau filtré :**

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

- **Les bactéries indicatrices de contamination fécale :**
- **Test de présomption :**

Après 24 h d'incubation, une première lecture a démontré une présence des petites colonies jaunes, pour lesquelles on était dans l'obligation de faire une dilution pour faire le dénombrement, et dont le dénombrement a donné 250 colonies (figure 16), et pour l'eau filtrée, on remarque la présence des colonies, dont on peut dire que le nombre dépasse les 300 colonies

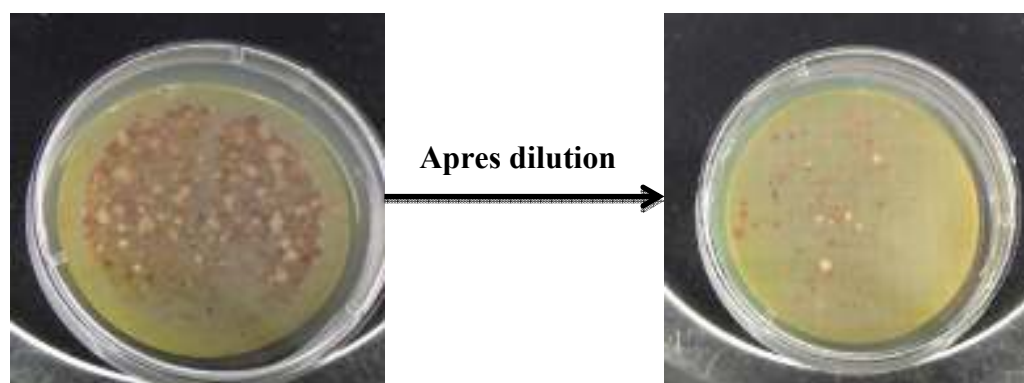


Figure 16. lecture et dénombrement des colonies pour l'eau brute



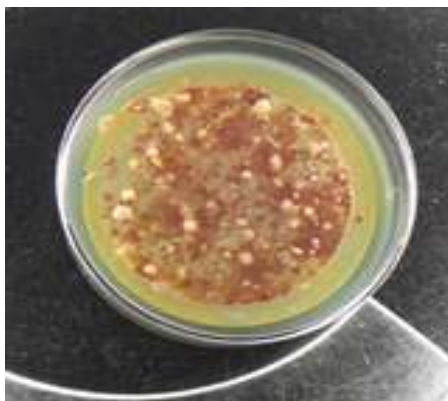


Figure 17. lecture et dénombrement des colonies pour l'eau filtrée

- **Test de confirmation :**

Après l'incubation des tubes pendant 24h, la lecture nous a permis de confirmer la présence des coliformes totaux après avoir effectué un test d'oxydase, et aussi la présence des coliformes fécaux, après la formation d'une nappe rouge lors de l'ajout de réactif de KOWACS, et qui montre la présence d' *Escherichia coli* dans l'eau brute et l'eau filtré

### V.3 Analyses physico-chimique et bactériologiques après l'injection de la solution des ferrates :

On injecte un volume de 5 ml de la solution des ferrates fraîchement synthétisée, dans des échantillons de 100 ml de l'eau brute et de l'eau filtrée. Des mesures de turbidité, de conductivité et de pH ont été effectuées pour différents temps de prélèvement de la solution des ferrates.

#### V.3.1 Analyses physico-chimique :

##### V.3.1.1 La turbidité (NTU) :

Tableau 8. variation de la turbidité en fonction du temps

t (min)	10	20	30	60
Eau brute	4	3,6	2,7	1,1
Eau filtrée	0,9	0,7	0,8	0,6

Selon les résultats présentés dans le tableau 8, on constate que l'injection de la solution des ferrates a provoqué une diminution de la turbidité, qui est expliquée par la coagulation-floculation des matières en suspension lors de l'injection de la solution des ferrates.

### V.3.1.2 La conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) :

Tableau 9. variation de la conductivité en fonction du temps

t (min)	10	20	30	60
Eau brute	162600	163200	167300	182000
Eau filtrée	139600	161500	166700	169100

### V.3.1.3. pH :

Tableau 10. variation de pH en fonction du temps

t (min)	10	20	30	60
Eau brute	12,28	12,30	12,85	12,88
Eau filtrée	12,34	12,51	12,57	12,60

### V.3.2. Analyses bactériologiques :

L'analyse bactériologique des bactéries indicatrices de contamination fécale, a été faite en injectant sur les échantillons d'eau de mer brute et filtrée, 5 ml de la solution des ferrates, obtenue pendant les 10 premières minutes de la synthèse, temps au bout duquel le rendement en ferrates été le plus élevé.

- **Test de présomption :**

Après 24 heures d'incubation à une température de 37°C, la lecture a montré une absence totale des colonies, donc l'absence des coliformes (figure 18), et ce qui indique que les bactéries ont été complètement détruites.

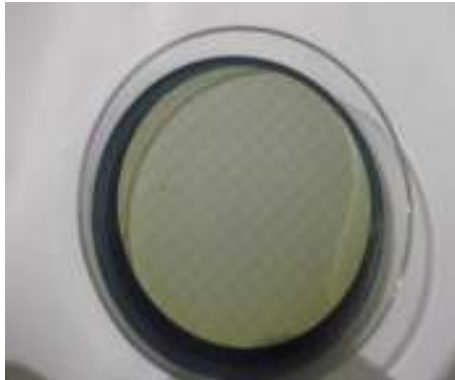


Figure 18. lecture après 24 h d'incubation pour l'eau brute apres l'injection des ferrates



Figure 19. lecture après 24 h d'incubation pour l'eau filtrée apres l'injection des ferrates

## Annexe 1

- **Matériel pour analyse physico-chimiques**

- **Matériels pour échantillonnage**

- Flacon en verre 1L
- Bouteille en plastique 1,5 L

- **Appareillage et verrerie**

eau distillé
capsule en orcelaine
éprouvette
Fioles
Erlenmeyer
Turbidimètre
béchers
pH mètre
Etuve réglable

- **Matériel pour analyse bactériologique**

- **Matériels pour échantillonnage**

- Flacon en verre stérile IL,
- Lampe à souder,
- Flacon en verre stérile 250 ml,
- Glacière,

- **Matériel pour analyser**

- Étuve
- pinces
- Bec de benzen
- filtre
- Pipettes pasteur stériles à usage unique
- Boite pétrie
- Tube stérile
- Lampe à soudé

- **Milieu de culture**

- **Recherche de coliformes**

- Gélose TTC
- TSA

- Bouillon tryptophane

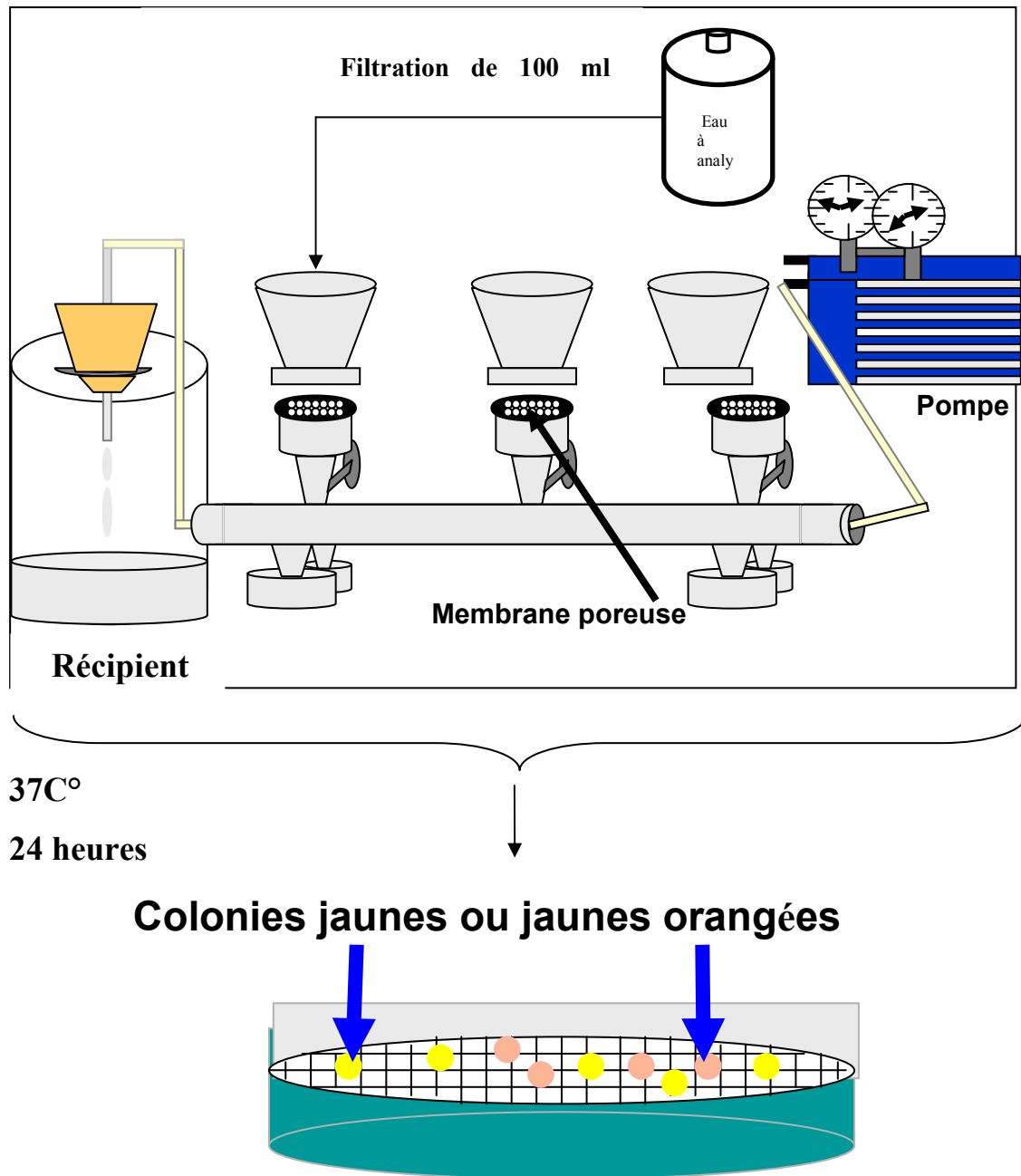
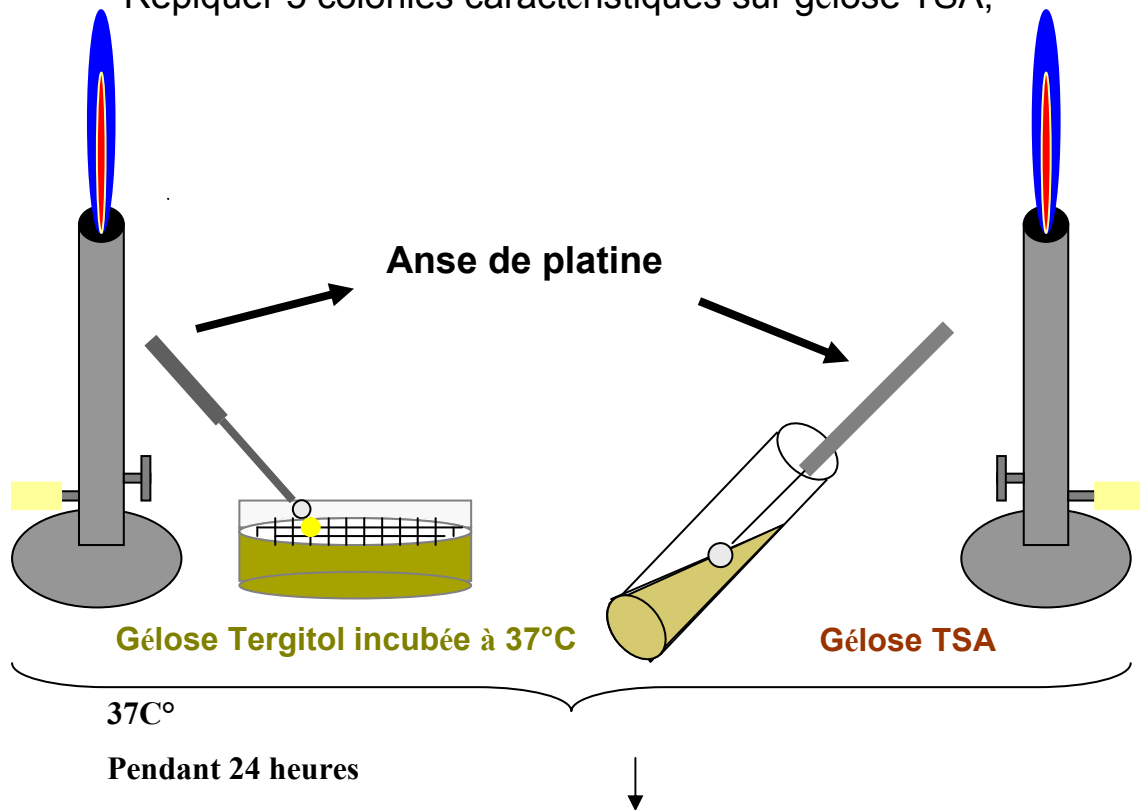


Figure 20 : Colimétrie par filtration : Test de présomption

Repiquer 5 colonies caractéristiques sur gélose TSA;



Faire le test à l'oxydase à partir de chaque tube TSA.

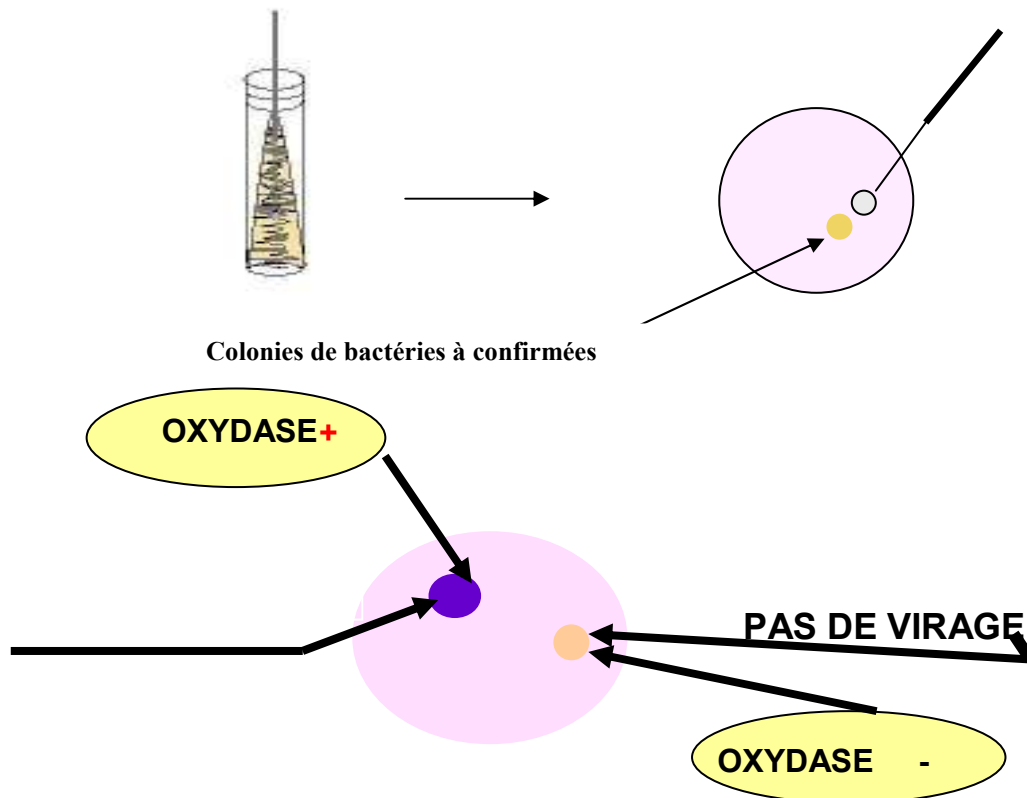
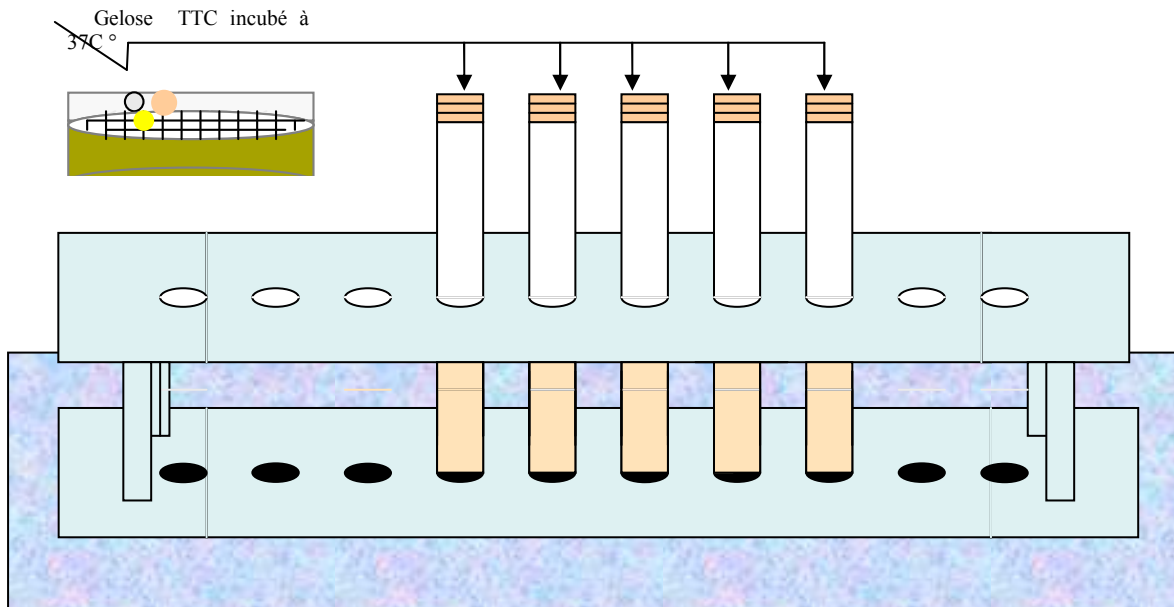


Figure 21 : Colimétrie par filtration : test de confirmation des coliformes totaux

## Ensemencer des bouillons tryptophane à partir de 5 colonies caractéristiques



Incuber  $21 \pm 3h$  à  $44 \pm 0,5^\circ C$

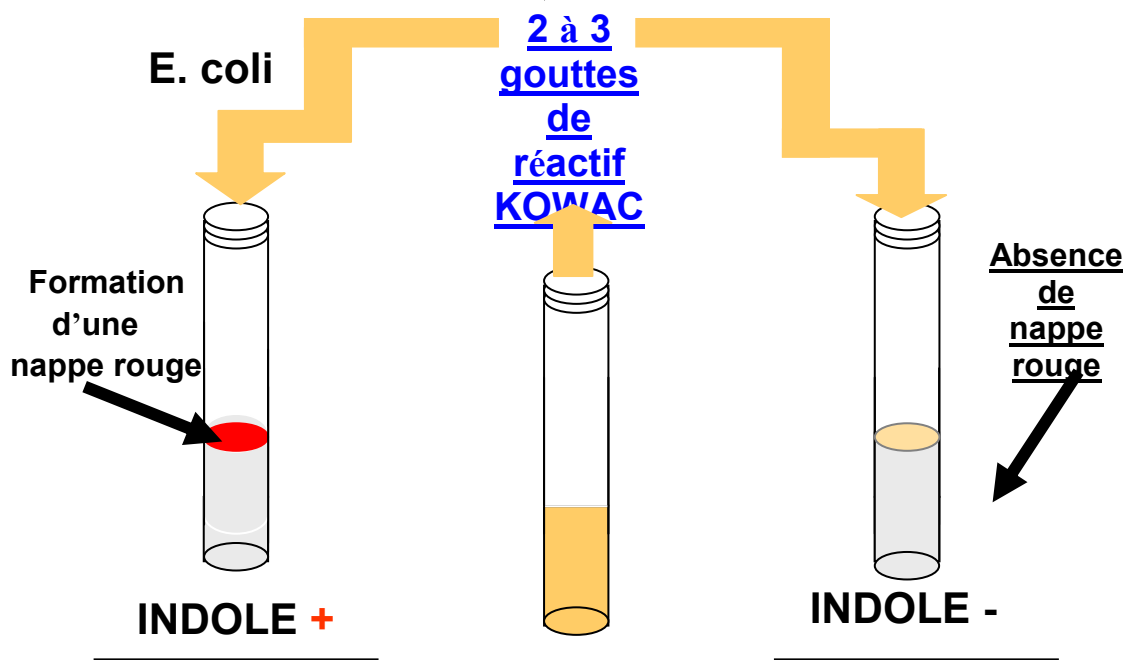


Figure 22 : Colimétrie par filtration : test de confirmation des coliformes fécaux (E. coli)

## Annexe 2: Dénombrement par filtration

### Utilisation des milieux de culture sur carton

1. Désinfecter la surface de travail. Découper le sachet pour l'ouvrir et prendre le nombre de milieu de culture nécessaire,



2. Stériliser le fritté à la flamme. Stériliser le couvercle et l'intérieur de l'entonnoir et Stériliser les pincettes à la flamme et les laisser légèrement refroidir,



3. Retirer la membrane de son emballage et Mettre le filtre sur le fritté du support de filtre et jeter le papier jaune (pas représenté ici).





4. Filtrer l'échantillon. Ensuite, rincer l'intérieur du support de filtre avec de l'eau stérile ou de l'eau salée physiologique. Déposer le filtre sur le milieu en faisant attention qu'il n'y ait pas de bulles d'air.



5. Laisser le milieu incuber dans des boîtes de Pétri avec le couvercle vers le haut.

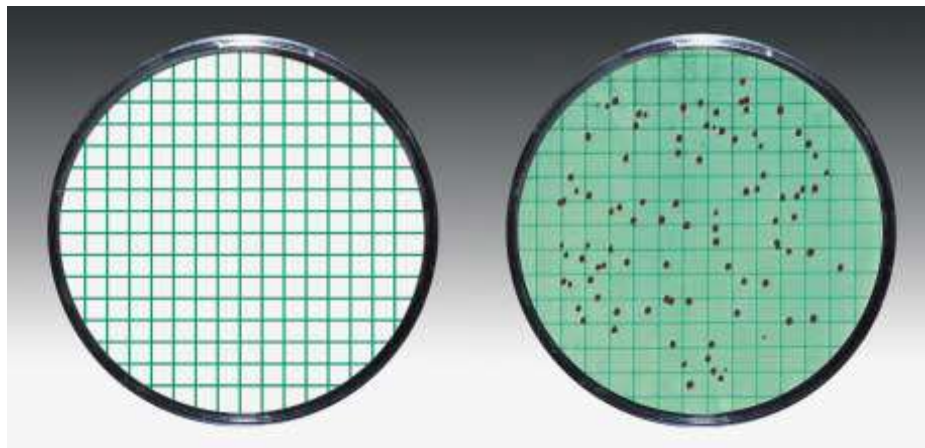


Figure 23. Dénombrement par filtration

## Annexe3

### Calcul de la masse d'hydrogène

Pour calculer la masse d'hydrogène dégagé par la cathode en utilisant la loi de Faraday comme suit :

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

m: la masse d'hydrogène dégagé(g)

I: intensité de courant(A)

t : temps d'électrolyse (min)

M : la masse molaire d'hydrogène (g/mol); M=1 g/mol

N : nombre d'électron (n=6)

F : constant de Faraday (F=96500Cmol)

➤ Pour intensité de courant I=0.25A et deux heures d'électrolyse

$$m_h = 0.25 \times 120 \times 60 \times 2 / 96500 \times 6$$

$$m_h = 0.0062g$$

➤ Pour intensité de courant I=0.25A

$$m_h = 0.012g$$

➤ Pour intensité de courant I=0.25A

$$m_h = 0.024g$$

On converti la masse d'hydrogène à un volume, utilisant la loi des gaz parfait

$$PV = nRT$$

$$PV = mRT/M; n = m/M$$

$$V = mRT/MP$$

P : la pression atmosphérique (P=1 atm)

V : le volume du gaz(L)

n : le nombre du mol du gaz d'hydrogène

m : la masse d'hydrogène calculé (g)

M : la masse molaire d'hydrogène (g/mol)

R : constant des gaz parfait (R=0.082)

T : la température (T=298K)

Tableau 15 Volume d'hydrogène en fonction de la masse

mH <sub>2</sub> (g)	0.0062	0.0120	0.0240
V(L)	0.075	0.146	0.293

**II.1 L'eau de mer :**

Le terme « eau de mer » regroupe l'eau salée des mers et des océans occupant 75% de la planète. Elles sont estimées à 1 340 millions de km<sup>3</sup>, ce qui représente 97 % de la capacité totale des grands réservoirs d'eau à la surface de la terre. [51]

Aujourd'hui, dans de nombreuses régions du monde, les ressources en eau douce pour la production d'eau potable sont inexistantes ou insuffisantes vis-à-vis de la croissance démographique ou de la production industrielle. Par conséquent, des solutions telles que la réutilisation de l'eau et le dessalement des eaux de mer, deviennent des solutions clés, répondant en outre aux exigences du développement durable. La réutilisation de l'eau est principalement utilisée afin de fournir de l'eau pour l'irrigation, ou les procédés industriels, sont considérés comme une méthode indirecte de production d'eau potable. En revanche, le dessalement est en passe de devenir une méthode prépondérante pour la production d'eau potable dans les zones de pénurie en eau douce [52] .

**II.1.1. Composition de l'eau de mer :**

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

**II.1.1.1.Composition chimique :**

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates. (Tableau 2)

La salinité moyenne des eaux des mers et des océans est de 35g/l (27.2g/l de NaCl, 3.8g/l de MgCl<sub>2</sub>, 1.7g/l MgSO<sub>4</sub>, 1.26g/l de CaSO<sub>4</sub>, 0.86g/l K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) [53].

D'après [54] et [55], cette salinité peut être différente dans le cas de mers fermées tels que par exemple la Mer Méditerranée : 39 à 39 g/l, la Mer Rouge 40 g/l, Mer caspienne 13g/l, Mer morte 270g/l et Golfe arabo- persique 36 à 39g/l (Tableau 2). Les deux principaux sels sont Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, qui en s'associant forment le chlorure de sodium ou « sel marin », que l'on extrait dans les marais salants pour obtenir du sel alimentaire.

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

Tableau 2 : Composition chimique de l'eau de mer

		Eau de mer standard		Méditerranée Toulon		Golfe arabe Koweït	
		ppm	eq g/m <sup>3</sup>	Ppm	Eq g/m <sup>3</sup>	ppm	eq g/m <sup>3</sup>
	<b>Salinité total</b>	35 000	605.0	39 000	664	45 000	778
<b>cations</b>	<b>Sodium Na<sup>+</sup></b>	10 760	467.8	11 835	514.6	13 830	601.3
	<b>Magnésium Mg<sup>+</sup></b>	1 294	106.4	1 410	116	1 660	103.5
	<b>calcium Ca<sup>+</sup></b>	412	20.6	450	22.5	530	26.5
	<b>potassium k<sup>+</sup></b>	387	9.9	440	11.2	497	12.7
	<b>Total cations</b>	<b>12 853</b>	<b>605.0</b>	<b>14 135</b>	<b>664.3</b>	<b>16 517</b>	<b>777</b>
<b>anions</b>	<b>Chlorure Cl<sup>-</sup></b>	19 353	545.8	21 500	605.6	24 900	701.4
	<b>Sulfate SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	2 712	56.5	2 700	56.2	3 500	72.9
	<b>Bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	142	2.3	153	2.5	182	2.9
	<b>Bromure Br<sup>-</sup></b>	67	0.8			86	1.1
	<b>Total anions</b>	<b>22 274</b>	<b>605.0</b>	<b>24 353</b>	<b>664.3</b>	<b>28 668</b>	<b>778.3</b>

- Le ph moyen des eaux de mer varie entre 7.5 et 8.4 : l'eau de mer est un milieu légèrement basique. [56]
- Les températures océaniques s'étendent de -2 C°, qui est la température de congélation des eaux de mer, jusqu'à un peu plus de 30C°. La température moyenne de l'océan est de 4C° alors que celle de la méditerranée est de 13 C° [55].
- La conductivité de l'eau de mer nous donne une idée sur la quantité des sels dissous dans l'eau, elle est en relation avec la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente[57].
- La turbidité de l'eau de mer vient de la présence de divers matières en suspension et comme l'eau de mer est un milieu vivant, elle véhicule d'une part des matières minérales, et d'autre part des organismes vivants souvent microscopiques, des argiles, des matières organiques et inorganiques en fines particules ...etc. La turbidité varie en fonction de ces derniers paramètres, et la

teneur en sable augmente et varie selon les courants et la profondeur des fonds [57].

**II.1.1.2.Composition organique :**

La matière organique naturelle est responsable de la coloration des eaux. Elle est constituée d'un ensemble complexe et hétérogène de structure organique, de masse molécule et de groupements chimiques différents (Figure 6) [58].

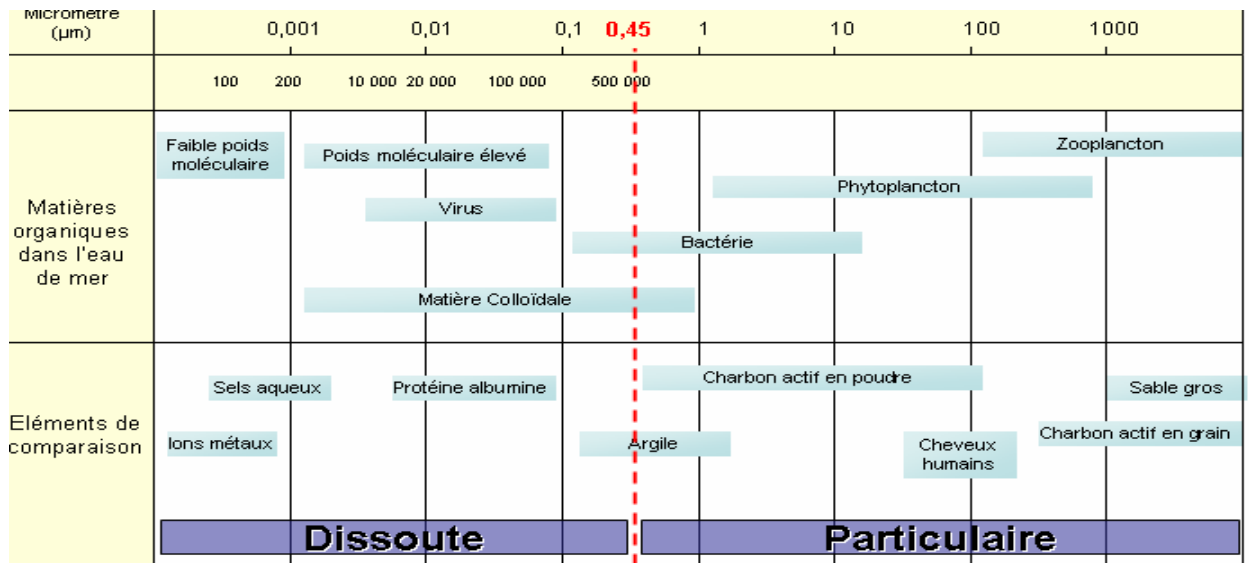


Figure 6 : Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer

**II.2 Le dessalement :**

Les procédés de dessalement sont principalement issus de deux technologies : les procédés thermiques et les procédés membranaires. La première usine de dessalement d'eau saumâtre par osmose inverse a vu le jour à la fin des années 60 [53]. Les décennies suivantes ont vu le développement de nouveaux matériaux membranaires, et des membranes d'osmose inverse ont alors été utilisées pour le dessalement des eaux de mer. Aujourd'hui, plus de 15 000 usines de dessalement sont en opération dans le Monde, environ 50 % sont des usines de dessalement par osmose inverse [54]

La méthode par osmose inverse a été adoptée pour les stations implantées. Nous nous sommes intéressés à la station de Bou Ismail

La station de dessalement de l'eau de mer de Bou-Ismaïl, d'une superficie de 3 800 m<sup>2</sup>, se situe au niveau de la wilaya Tipasa. D'une capacité de 5000m<sup>3</sup>/j, cette station a été mise en service en juin 2004 pour satisfaire les besoins de la population estimée à 44 340 habitants.

### **II.2.1. Les différents procédés de dessalement :**

#### **II.2.1.1. Procédé thermique :**

Le procédé par distillation consiste à chauffer de l'eau salée avec production de la vapeur d'eau, qui, à son tour, se condense pour former de l'eau douce. L'eau est chauffée jusqu'à l'ébullition pour produire la quantité maximale de vapeur [56].

**II.2.1.2. Procédé à membrane :** Les membranes sont utilisées sur le marché dans deux procédés :

- **L'osmose inverse OI :** Procédé qui consiste à séparer les substances dissoute d'une solution salée pressurisée en la faisant diffuser à travers une membrane. A mesure qu'une quantité de l'eau diffuse à travers la membrane, la concentration en sels de la fraction restante augmente. Dans le même temps, une partie de l'eau d'alimentation est rejetée sans être diffusée à travers la membrane d'OI[56].
- **Electrodialyse ED :** Procédé qui utilise la mobilité des ions d'un électrolyte soumis à un champ électrique, le dessalement étant assuré par des membranes qui éliminent sélectivement les sels, ce qui permet d'obtenir de l'eau douce [56].

## Conclusion et perspectives :

L'application des ferrates synthétisés électrochimiquement sur l'eau de mer semble donner des résultats intéressants.

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

Il est à noter que :

- comparativement entre les résultats obtenus pour l'anode A<sub>1</sub> et l'anode A<sub>2</sub>, il est clair qu'un taux de carbone de 0.112% (Anode A<sub>1</sub>) donne une meilleure production de ferrate, permettant au bout de 10 minutes d'électrolyse, un rendement de 58.95% pour une densité de courant de  $i=5,36 \text{ mA/cm}^2$ . Correspond à une intensité  $I=0,25 \text{ A}$ .
- une densité de courant  $i=5,36 \text{ mA/cm}^2$  est favorable pour la synthèse des ferrates, elle a permis à l'anode A<sub>2</sub> dont sa teneur en carbone est de 0.079%, d'atteindre un rendement égale à 31,58% au bout de 20 minutes d'électrolyse.
- pour l'application sur l'eau issue de la prise en mer et de l'étape de filtration, une concentration de 5% injecté, a révélé une désinfection totale des échantillons prélevés.
- L'utilisation des ferrates synthétisés au bout de 10 mn correspondant à une concentration en ferrates de  $0,152 \times 10^{-3} \text{ mol}$  a montré un abattement d'environ 85% de la turbidité de l'eau brute

D'une manière abrupte, et à la lumière de ces résultats certaines perspectives peuvent être suggérées à savoir :

-L'utilisation du NaOH comme électrolyte pour les prochains travaux, car il a donné de meilleurs résultats, d'après une étude faite au laboratoire dans les mêmes conditions [59].

-La réalisation à grande échelle pour valider la performance du traitement obtenus dans les études de laboratoire et d'évaluer l'aspect énergétique et économique de l'utilisation de ferrate (VI).



## LISTE DES ABREVIATIONS

abs	L'absorbance
C	La concentration
EC	Electrocoagulation
F	Constant de faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ).
f	Facteur de dilution
I	Intensité de courant.
i	Densité de courant
L	La distance entre les électrodes
m	La masse
$m_{\text{exp}}$	La masse expérimentale
$m_{\text{th}}$	La masse théorique
n	Nombre d'électron.
P	La pression atmosphérique
Ph	Potentiel d'Hydrogène
R	Le rendement de la formation des ferrates
R	Constant des gaz parfait
S	La surface immergée
t	Le temps d'électrocoagulation.
T	La température
TDS	Taux des sels dissous

TSA	Gélose tréptonie au soja
TTC	Chlorure de 2, 3, 5 - triphénylétrasolium
V	Le volume du gaz(L)
$\epsilon$	Le coefficient d'extinction
$\Delta m_a$	Déférence de masse d'anode
$\Delta m_c$	Déférence de masse de cathode

## Liste des figures

Figure 1. Les structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse....	2
Figure 2. La couleur rouge pourpre des ferrates.....	2
Figure 3 Diagramme approximatif d'ordre technique de pH-E° des composés les plus abondants de fer.....	3
Figure 4 Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates.....	5
Figure 5. La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates.....	6
Figure 6 : Schéma de la taille des matières organiques dans l'eau de mer.....	18
Figure 7. Montage d'électrolyse.....	20
Figure 8. Variation de la coloration de la solution des ferrates au cours de l'électrolyse...	28
Figure 9. Solution des ferrates après 4h d'électrolyse.....	29
Figure 10. Electrodes après l'électrolyse.....	30
Figure 11. Cathode après 4h d'électrolyse.....	31
Figure 12 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 10 minutes d'électrolyse.....	33
Figure 13. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps pour l'anode A1.....	34
Figure 14 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps pour l'anode A1.....	35

Figure 15. l'eau de mer avant et après l'ajout de la solution des ferrates.....	36
Figure 16. lecture et dénombrement des colonies pour l'eau brute.....	37
Figure 17. lecture dénombrement des colonies pour l'eau filtrée.....	38
Figure 18.lecture après 24 h d'incubation pour l'eau brute apres l'injection des ferrates.....	40
Figure 19. lecture après 24 h d'incubation pour l'eau filtrée apres l'injection des ferrates.....	40
Figure 20 : Colimétrie par filtration : Test de présomption .....	annexe 1
Figure 21 : Colimétrie par filtration : test de confirmation des coliformes totaux.....	annexe 1
Figure 22 : Colimétrie par filtration : test de confirmation des coliformes fécaux (E. coli).....	annexe 1
Figure 23. Dénombrement par filtration.....	annexe 2

## Liste des tableaux

Tableau 1 : potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.....	11
Tableau 2 : Composition chimique de l'eau de mer.....	17
Tableau3 .La composition chimique des électrodes en fer.....	21
Tableau 4. Les rendements de l'anode A <sub>1</sub> pour les différentes densités de courant.....	32
Tableau 5. Les rendements de production des ferrates avec l'anode A <sub>2</sub> pour différentes densités de courant.....	32
Tableau 6. Variation du rendement en fonction de la densité de courant.....	34
Tableau 7. les parametres de l'eau brute et l'eau filtrée avant l'ajout de l'oxydant.....	36
Tableau 8.variation de la turbidité en fonction du temps.....	38
Tableau 9.variation de la conductivité en fonction du temps.....	39
Tableau 10.variation de pH en fonction du temps.....	39



### III.1. Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé pour les différents manipulations, d'une part la production de ferrates en solution et d'autre part pour une application d'oxydation sur l'eau de mer (prélevée au niveau de la station de dessalement de Bou Ismail), comporte un réacteur d'électrocoagulation en verre, sous agitation magnétique à une vitesse de 50 tours par minute, pendant toute la durée de l'électrolyse.

L'unité d'électrocoagulation comprend deux électrodes en fer. Les électrodes de même dimension, sont plongées dans un bécher de 250ml de volume et de 6cm de diamètre. Pour chaque électrode, la surface immergée (active) est  $46.64\text{cm}^2$  ( $5.3\text{cm}\times 4.4\text{cm}$ ) et la distance les séparant est de 1cm.

Les électrodes sont branchées à une alimentation en courant continu. On fixe l'intensité du courant et on suit l'évolution de la différence de potentiel en utilisant un ampèremètre et un voltmètre.

La température de la solution est mesurée pendant toute la durée de l'opération d'électrolyse avec un thermomètre photo 7.

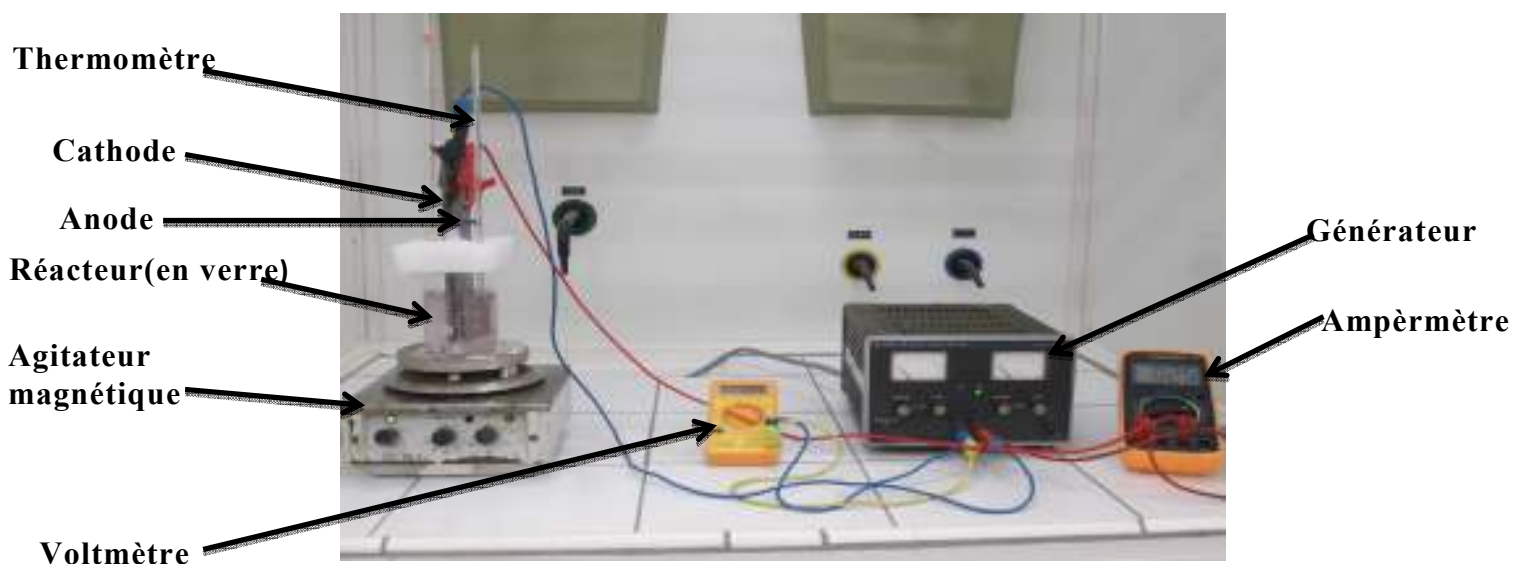


Figure 7. Montage d'électrolyse.

**III.1.1. Réactifs :**

L'électrolyte utilisé est de l'hydroxyde de potassium KOH commercialisé par la société Panreac. Une solution concentrée à 14M est préparée par dissolution de 370g de KOH dans 400ml d'eau distillée [20]. La solution est soumise à une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation complète de la solution.

**III.1.2. Electrodes :**

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

La composition chimique des électrodes en fer est obtenue en utilisant un spectrophotomètre optique au laboratoire de la base logistique de Beni Mered. Les caractéristiques sont consignées dans le tableau 3.

L'étude de la nature des électrodes est effectuée en utilisant deux anodes, une première anode A<sub>1</sub> avec une teneur en carbone de 0.112%. et une deuxième anode A<sub>2</sub> avec une teneur de 0.079%

Une même cathode C en fer, a été utilisée pour les différentes expériences. Sa teneur en carbone est de 0.110%

Tableau 3. La composition chimique des électrodes en fer

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%
A1	0.079	0.021	0.301	0.0083	0.0082	0.0010	0.021	0.0023
A2	0.112	0.027	0.330	0.0072	0.0072	0.0023	0.013	0.0023
C	0.110	0.053	0.329	0.0076	0.0072	0.0027	0.026	0.0025
	Al%	Cu%	Co%	Ti%	Nb%	V%	W%	Pb%
A1	0.133	0.014	0.013	0.0005	0.0040	0.0010	0.018	0.0020
A2	0.176	0.012	0.010	0.0005	0.0040	0.0010	0.0097	0.0020
C	0.423	0.016	0.012	0.0005	0.0040	0.0010	0.012	0.0020
	Mg%	B%	Sb%	Sn%	Zn%	As%	Bi%	Ta%



A1	0.0009	0.0010	0.017	0.0059	0.0010	0.018	0.0015	0.010
A2	0.0047	0.0011	0.013	0.0057	0.0010	0.021	0.0015	0.010
C	0.0011	0.0011	0.0043	0.0059	0.0010	0.014	0.0015	0.010
	Ca%	Ce%	Zr%	La%	Se%	N%	Fe%	
A1	0.0009	0.0020	0.0015	0.0005	0.010	0.014	99.3	
A2	0.0012	0.0020	0.0015	0.0006	0.0049	0.015	99.2	
C	0.0009	0.0020	0.0015	0.0005	0.0074	0.012	98.9	

### III.2. Nettoyage des électrodes en fer :

Le nettoyage mécanique et chimique des électrodes est nécessaire avant chaque expérience [48]. Les différentes étapes du nettoyage sont comme suit :

- Polissage à l'aide d'un papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation après chaque essai)
- Rinçage avec de l'eau.
- Décapage dans une solution d'acide chlorique (HCl à 10%) pendant (3 à 5 min).
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage dans l'étuve à 30°C.

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

### III.3. Technique analytique :

L'absorbance UV à une longueur d'onde 505 nm caractéristique des ions ferrates [9], [19] est mesurée en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 1601, avec une cellule de quartz de 1 cm .

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

$$A = \epsilon LC$$

Où :

A : l'absorbance de la solution de ferrates

$\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire.

L : la distance entre les électrodes (cm).

C : la concentration de la solution de ferrates (M).

Pour les ferrates, le coefficient d'extinction est de  $1100\text{cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$  à une longueur d'onde de 505nm [49].

Toutes les 10 minutes, un échantillon de 5 ml de la solution de ferrates est prélevé de la solution colorée par pipetage [50]. Une mesure de l'absorbance de cet échantillon est effectuée à une longueur d'onde de 505 nm. Une dilution des échantillons est effectuée pour les fortes absorbances.

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

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

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

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

Donc :

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

D'où :

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

f : Le facteur de dilution (f=10).

n : Le nombre d'électron (n=6)

F : La constante de Faraday (F=96500 C mol<sup>-1</sup>).

I : L'intensité de courant (A)

$\epsilon$  : Le coefficient d'extinction molaire (cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>).

L : la distance entre électrodes (cm)

### III.4. Etudes bactériologiques et analyses physico-chimiques :

#### III.4.1. Matériel :

##### III.4.1.1. Matériel physico-chimique :

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

- un pH-mètre, de type EUTECH
- un turbidimètre, de type HACH 2100N
- un conductimètre, de type HACH sension7

**III.4.1.2. Matériel biologique :**

Des analyses bactériologiques ont été effectuées sur des échantillons d'eau de mer , prélevés d'une part à l'entrée de la station de dessalement(à l'intake) et d'autre part, après filtration sur sable.

**III.4.2.Méthodes d'analyses :****III.4.2.1.Analyse physico-chimique :**

Les modes opératoires des analyses physico-chimiques, sont fournis par le laboratoire d'analyse de SEEAL de la Wilaya de Tipaza, qui applique les normes de l'OMS.

**III.4.2.1.1.pH :**

- **Principe :** La mesure du potentiel chimique consiste à plonger une électrode de pH reliée à un pH-mètre dans un bécher contenant de l'eau à analyser.
- **Mode opératoire :**
  - Etalonnage du pH-mètre,
  - Mettre environ 25 ml d'eau à analyser dans un bécher,
  - Laisser stabiliser un moment,
  - Noter le pH.

**III.4.2.1.2.Conductivité :**

- **Principe :** La mesure de ces paramètres physiques consiste à plonger une électrode reliée à un appareil multi-paramètres dans un bécher contenant l'eau à analyser.
- **Mode opératoire :** Le même que pour le pH

**III.4.2.1.2. Turbidité :**

- **Principe :** Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et la lumière transmise permet la détection de matières non dissoutes.
- **Mode opératoire :**
  - Remplir une cuvette de mesure propre et bien essuyer avec du papier hygiénique l'échantillon à analyser.
  - Bien homogénéiser
  - Effectuer rapidement la mesure.

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

- **Expression des résultats :** Les résultats sont exprimés en NTU.

**III.4.2.2. Analyse bactériologique :****III.4.2.2.1 Recherche et dénombrement des Coliformes par filtration :**

La colimétrie par filtration est une méthode rapide, simple, normalisée mais nécessitant la disponibilité d'une rampe de filtration.

- **Mode opératoire (Annexe 2, Figure 23)**
  - Tout d'abord, il faut stériliser un entonnoir à l'aide d'un bec bunsen.
  - Le refroidir soit avec l'eau à analyser ou bien avec de l'eau distillée stérile.
  - Mettre en place de façon aseptique une membrane de 0,45  $\mu$  entre la membrane poreuse et l'entonnoir à l'aide d'une pince stérile.
  - Fixer ce dernier avec la pince correspondante.

**a. Recherche des coliformes totaux :**

- **Test de présomption (Annexe 1, Figure 20)**
  - Remplir de façon aseptique l'entonnoir avec 100 ml d'eau à analyser.
  - Actionner la pompe à vide pour permettre le passage de l'eau à travers la membrane.

- Retirer ensuite la membrane à l'aide d'une pince stérile et la placer dans une boîte de Pétri de 45 mm de diamètre contenant de la gélose TTC.
- Cette membrane sera incubée à 37°C, pendant 24 heures et servira à la recherche des coliformes totaux.

- **Lecture et interprétation :**

- Après 24 heures d'incubation, si des coliformes totaux existent dans les échantillons, ils apparaîtront sous forme de petites colonies rondes, de couleur jaunes ou orangées, lisses, légèrement bombées.

Etant donné le caractère sélectif de la gélose TTC, ne pousseront théoriquement que les coliformes.

- Ne dénombrer que les boîtes refermant entre 15 et 300 colonies.
- Le nombre de colonies trouvées sera exprimé dans 100 ml d'eau à analyser.

- **Test de confirmation (Annexe1, Figure21)**

- les boîtes trouvées positives lors du dénombrement des coliformes totaux feront l'objet :
- d'un repiquage à l'aide d'une pipette ou anse de platine dans des tubes contenant le milieu TSA.
- Ces tubes seront incubés à 37°C pendant 24 heures et serviront à la confirmation des coliformes totaux (test d'oxydase).

- **Lecture et interprétation :**

- Sont considérés comme positifs, les tubes présentant des colonies tout au long des stries. Ils seront confirmés par la suite par un test d'oxydase.
- La recherche de l'oxydase est confirmée par un virage de couleur au bleu- violet foncé.

**b. Confirmation des coliformes fécaux (Annexe 1, Figure 22)**

Les boîtes trouvées positives lors du dénombrement des coliformes totaux feront l'objet :

- d'un repiquage à l'aide d'une pipette ou anse de platine dans des tubes contenant un bouillon de tryptophane
  - Ces tubes seront incubés à 44C° pendant 24 heures et serviront à la confirmation des coliformes fécaux (recherche de l'indole).
- **Lecture et interprétation :**

Sont considérés comme positifs, les tubes présentant à la fois :

-Un trouble microbien

-Formation d'une nappe rouge témoin de la production d'indole par *Escherichia coli* lors de l'adjonction de quelques gouttes du réactif de KOWACS.

**I.1 Définition :**

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

Les ferrates sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6.

Le Fe(VI) en tant qu'oxydant possède en effet un potentiel d'oxydation plus élevé que celui de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène du permanganate ou encore du chlore.

**I.2 Historique:**

Un produit de couleur rouge-pourpre a été découvert pour la première fois par Stahl[8]. en 1702, lors d'une expérience en réalisant un mélange de salpêtre et de fer, puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion. Cette solution colorée obtenue a été identifiée comme le ferrate de potassium ( $K_2FeO_4$ ). En 1834, Eckenberg et Becquerel, ont trouvé la même couleur quand ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés avec la potasse. En 1841, Poggendorff [9]. a remarqué l'apparition d'une couleur pourpre avec l'oxydation anodique d'une électrode de fer dans une solution alcaline forte.

La présence de l'état d'oxydation (six) dans les ferrates, a été démontrée par diverses méthodes. À partir des années 1950 Il Ya eu un important intérêt pour les ferrates, principalement en raison de leurs potentiels dans l'oxydation des composés organiques.

Haber et Pick [10] ont suivis l'influence des différents paramètres sur la formation électrochimique des ferrates (VI).

Les techniques électrochimiques ont été examinées par Tousek et Helfferich[[11]. et Venkatadri [12].





## 2. Spectre d'absorption dans le visible :

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer est due à la présence de ferrates (VI) tétraédrique  $\text{FeO}_4^{2-}$ , avec son pic d'absorption à une longueur d'onde comprise entre 505 et 510 nm et une extinction molaire de 1100 et  $1300\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour ces longueurs d'onde [16].

## 3. Les propriétés chimiques :

Selon Tsapin (2000) [16], les ferrates sont stable dans des solutions fortement alcaline  $\text{PH} \gg 10$ . Dans le diagramme du  $E^\circ$ -pH, où  $E^\circ$  est le potentiel d'oxydation du système, sont représentées les zones de stabilité de différentes phases ferrifères (figure3).

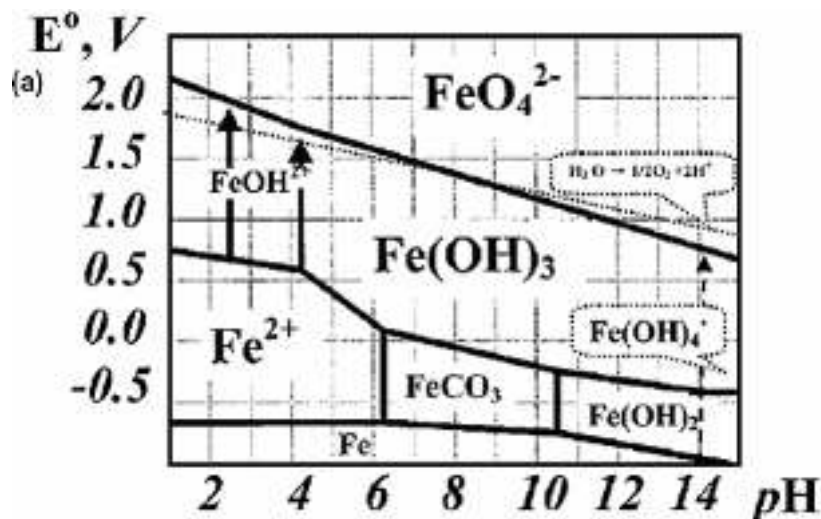


Figure 3 Diagramme approximatif d'ordre technique de pH- $E^\circ$  des composés les plus abondants de fer. Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure de diagramme

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



Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de leur concentration initiale des ferrates, du pH ainsi que de la température de la solution. Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées [17].

Wagner et ses collaborateurs (1952) [18] , ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates. Ils ont constaté que la stabilité d'une solution de ferrate, croit avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH.

La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrates.

#### **I.4 La production des ferrates :**

Pour la synthèse des ferrates, trois méthodes sont utilisées :

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 FeIII 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.

##### **I.4.1 La préparation des ferrates par voie sèche :**

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

L'importance des réactions pour la préparation des ferrates par voie sèche réside principalement dans leur capacité à produire des ferrates alcalins(IV) ou (V) directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles (par exemple, l'oxyde de fer ou le fer), sans procédure électrochimique un peu compliquée. En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de ferrates (VI). Malgré les avantages, il faut mentionner que la synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500°C semble peu convaincante du fait de la faible stabilité thermique des ferrates alcalins. De plus, l'explosivité du milieu réactionnel rend le procédé de synthèses à haute température dangereux [9].

##### **I.4.2 la préparation des ferrates par voie humide :**

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

ferrate peut se décomposer rapidement. Les protocoles de précipitation. Ceux de lavage et de séchage sont nécessaires pour obtenir un produit stable et solide.

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

**I.4.3 La préparation des ferrates par méthode électrochimique:**

La méthode électrochimique est considérée comme la méthode la plus prometteuse car elle utilise un processus très simple, qui ne nécessite pas de réactifs chimiques coûteux. La préparation électrochimique des ferrates, consiste généralement à placer une anode sacrificielle dans une cellule d'électrolyse, contenant une solution fortement alcaline, telle que NaOH ou KOH, ou les deux ensemble, et en faisant passer un courant électrique servant à oxyder le fer en Fe (VI), Figure 4.

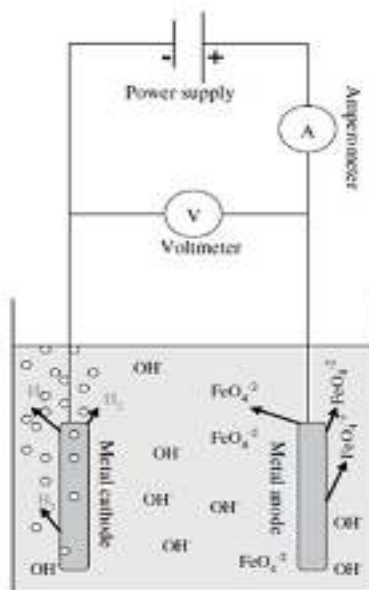
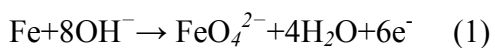


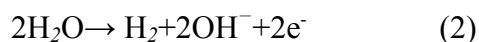
Figure 4 Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates

Le principe de base de la production des ferrates est représenté dans les équations suivantes : [20]

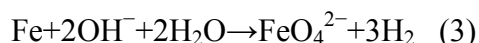
Réaction au niveau de l'anode :



Réaction Au niveau de la cathode



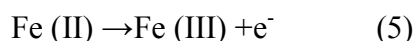
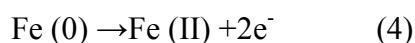
Réaction globale:



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

- 1-La formation des espèces intermédiaires
- 2-La formation de ferrate et la passivation de l'électrode
- 3-La formation d'une couche de passivation qui empêche la production des ferrates

Shao [19] suggère que les réactions intermédiaires qui se déroulent avant la production des ferrates, sont décrites par les réactions (4) et (5). A ce stade, une couche d'oxyde de Fe(III) se forme à la surface de l'anode, correspondant au (point A) figure 5, c'est le résultat des deux réactions suivantes :



Les charges pourraient migrer de cette couche de passivation, mais peuvent rencontrer une résistance. La dissolution électrochimique peut avoir tendance à se produire sur certains sites actifs, au niveau où la couche d'oxyde est plus mince, puis les sites actifs, se développent en micro trous (point B), comme nous pouvons voir dans la figure 5

Au niveau de point B, les réactions pouvant avoir lieu sont données par les équations (6) et (7).

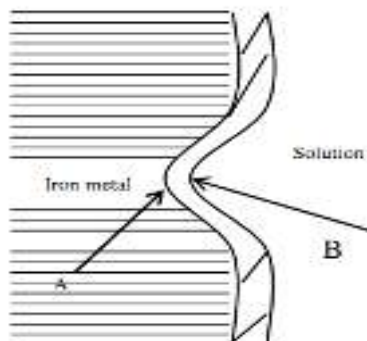
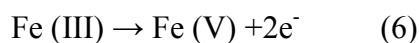


Figure 5. La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates

### I.4.3 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates :

Il faut savoir que la composition de l'anode, la densité de courant, la nature et la concentration de l'électrolyte sont des facteurs très importants dans la production des ferrates.

#### I.4.3.1 L'anode :

la synthèse électrochimique est possible quelle que soit la nature de l'anode(fer, fonte..) Plusieurs études ont été faites pour trouver et identifier l'anode qui donne le meilleur rendement, elles ont prouvé que la composition de l'anode et surtout sa teneur en carbone a une influence très importante sur le rendement d'oxydation.

Ainsi, la coloration violette caractéristique de l'anion  $\text{FeO}_4^{2-}$ , est beaucoup plus intense avec des alliages riches en carbone. Les autres éléments tels que le manganèse et le silicium ne semblent pas influencer les rendements de synthèse [20].

Ils ont observé qu'elle influence la nature des couches d'oxyde –hydroxyde. Ils ont 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 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 (1999) [20], ont prouvé que la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  réagissant sous polarisation anodique avec les ions  $\text{OH}^-$ , provoque une rupture locale de la couche passive protectrice et la formation d'une couche mince et poreuse qui facilite la synthèse des ferrates. Si le carbone est sous forme de graphite, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, les auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate(VI) en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [20, 21,22].

#### I.4.3.2 La cathode :

Elle est soit en acier, en Nickel ou en alliage tels que Ni-Mo ou Ni-V...

#### I.4.3.3 L'électrolyte :

En raison de la stabilité des ions  $\text{FeO}_4^{2-}$  et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction  $\text{FeVI/Fe}^{\text{III}}$  aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxyde alcalin très concentrées [20]. Comme NaOH, KOH, LiOH, BaOH, CsOH. Le mélange entre ces solutions est possible aussi.

De nombreuses études ont montré que les rendements d'électrolyse sont meilleurs en utilisant une solution de potasse KOH qu'avec une solution de soude NaOH

En effet, la nature de l'hydroxyde est considérée comme facteur très important sur le rendement de la synthèse électrochimique des ferrates. La raison principale est la différence de solubilité des sels sodique ou potassique, à alcalinité constante. [15]

#### **I.4.3.4 La Durée de l'électrolyse :**

La concentration en Fe(VI) augmente avec le temps, mais elle suit une évolution non linéaire, parce que la couche d'oxyde à l'origine de la passivation, s'épaissit dans le temps et protège l'électrode de la dissolution. Pour cela, la durée de l'électrolyse ne doit jamais être trop longue [15]

#### **I.4.3.5 Température :**

La température est un paramètre important opérationnel dont l'effet sur l'efficacité de la synthèse des ferrates (VI) a été remarqué dans les premières phases de la recherche.

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

Premièrement, une augmentation de la température génère une dépassivation de la surface de l'électrode en cours de la polarisation anodique. Ceci est causé par une amélioration de l'interaction chimique de la couche d'oxo-hydroxyde avec l'anion hydroxyle pendant la formation de produits solubles. La surface fraîche du matériau d'anode en vrac est donc continuellement exposée à l'électrolyte et à la dissolution anodique, et le rendement intégral actuel de l'électrolyse s'augmente. Cette influence positive de la température a déjà été observée par Pick et d'autres auteurs. Ils ont étudié différentes compositions de fer ou en concluent que le fer pur a la plus forte tendance à former de la couche de surface compacte et stable [18, 21, 22,23]. Une température plus élevée, variant entre 30-50 °C selon les conditions d'électrolyse, est nécessaire pour résoudre ce problème. En revanche, en utilisant un matériau d'anode à haute teneur en carbure de fer (Fe<sub>3</sub>C) (généralement appelé fonte blanche), un rendement relativement élevé, lors de l'électrolyse prolongée, peut être réalisée à une température plus basse que 20°C.

Il a été montré que l'augmentation de la température entraîne une amélioration de la cinétique de la décomposition homogène des ferrates [19].

**I.5 .Caractérisation de ferrate (VI) :**

L'ion Ferrate (VI) a la formule moléculaire  $\text{FeO}_4^{2-}$ , et sa solution aqueuse a une couleur caractéristique rouge-violet. L'ion  $\text{FeO}_4^{2-}$  a une structure tétraédrique analogue à la géométrie à l'état solide et les quatre liaisons Fe-O sont équivalentes à caractère covalent [21]. La littérature a révélé qu'il existe deux méthodes principales pour caractériser les ferrates (VI) dans la pratique, on est la méthode de titrage volumétrique et l'autre est la méthode de spectroscopie.

**I.5.1 .Méthode par titrage volumétrique :**

L'analyse de titrage volumétrique peut déterminer le ferrate avec précision.

Considérant que le taux de décomposition de la solution acide ferrate est rapide, une solution tampon est nécessaire pour maintenir le pH de l'échantillon ferrate à 8, ce qui donnera plus de résultats analytiques fiables. Toutefois, les déchets de l'échantillon doivent être stockés et traités spécifiquement en raison de l'existence de la chromite résiduel dans les déchets, si la méthode de titrage de chromite-ferreux a été utilisé, ou la présence d'arsénite si les méthodes ont été utilisées arsénite-bromate/arsénite-cérat. L'élimination de ces déchets devrait suivre la sécurité en laboratoire et des procédures standard de la santé [9].

**I.5.2. Méthode spectroscopique :**

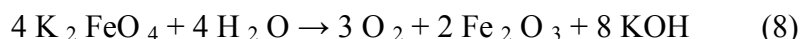
La Solution aqueuse d'ion ferrate a une couleur caractéristique rouge-violet, ce qui correspond au spectre d'absorption visible et le proche d'infrarouge, à environ 500 et 800 nm [24], [25]. Le spectre d'absorption de l'ion ferrate de potassium à 505 nm a été confirmé par d'autres chercheurs dans leurs études [26], [27]. Parmi toute une série des méthodes de spectroscopie d'émissions /luminescence [28], [29] pour la caractérisation de l'ion ferrate (VI), l'infrarouge (IR) a attiré le plus d'attention car il peut être utilisé pour déterminer les ferrates soit quantitativement ou qualitativement [24] et [30].

**I.6. les ferrates de potassium :**

Les ferrates de potassium est le composé de formule chimique  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Ce violet sel est paramagnétique, et est un exemple rare d'un fer (VI). En plus de ses

composés, le fer est à l'état d'oxydation +2 ou +3 ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). Fidèle à son état d'oxydation élevé,  $\text{FeO}_4^{2-}$  est un puissant agent oxydant.

$\text{K}_2\text{FeO}_4$  a suscité un intérêt pour des applications en « chimie verte » parce que les sous-produits de son utilisation, les oxydes de fer, sont respectueux de l'environnement. Cependant, la principale difficulté avec l'utilisation de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , c'est qu'il est souvent trop réactif, comme indiqué par le fait qu'il se décompose en contact avec de l'eau.



### I.6.1. Propriétés et applications :

Forme d'un solide sec,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  est stable. Il se décompose avec dégagement d'oxygène dans de l'eau neutre, et en particulier rapidement dans l'eau acide. A des pH élevés, les solutions aqueuses sont stables. Les solutions violettes sont similaires en apparence à celle du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). Elles sont plus fortes que l'agent oxydant ces derniers.

Parce que les produits secondaires de ses réactions redox sont inoxydables tels que les oxydes de fer,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  a été décrit comme un "oxydant vert." Il a été utilisé dans le traitement des eaux usées comme oxydant pour les contaminants organiques et en tant que biocide. Idéalement, le produit de réaction résultant est le fer (III) oxyhydroxyde, qui est un excellent agent flocculant.

En synthèse organique,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  oxyde les alcools primaires. [33]

### I.7. Les applications des ferrates :

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

Le  $\text{Fe(VI)}$  est un oxydant très puissant [34]. En ce moment, un grand intérêt est porté sur le ferrate(VI) comme oxydant prometteur et efficace pour la synthèse organique [35, 36, 37] et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables [38, 39, 40, 41].

Les ferrates peuvent oxyder divers polluants synthétiques et organiques, désactiver des micro-organismes nuisibles, coaguler les particules colloïdales et abattre plusieurs métaux ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) et des métaux lourds et toxiques ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et



$\text{Hg}^{2+}$ ). Selon les résultats préliminaires, les déchets liquides radioactifs pourraient être décontaminés par le ferrate de sodium. En outre, les ferrates permettent de décolorer les eaux contaminées.

Les potentiels de réduction pour les couples  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  et  $\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  sont significativement faibles par rapport à celui du couple  $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  [42]. La réduction de  $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  résultant en un produit non toxique suggère que le ferrate est un « friendly oxydant » pour l'environnement [43].

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 [9].

Tableau 1 : potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.

Désinfectant/Oxydant	Réaction	$E^\circ$ , V
Chlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
Hypochlorite	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
acide hypochloreux	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,398
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxygène dissous	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
<b>Ferrate(VI)</b>	<b><math>\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>2,20</b>

### I.7.1 Traitement et épuration des eaux :

De nombreux coagulants et oxydant/désinfectant sont utilisés pour traiter les eaux. Les coagulants les plus connus et utilisés sont le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium, et le chlore ferrique. Les oxydant/désinfectant les plus utilisés sont le chlore, l'hypochlorite de sodium, et le dioxyde de chlore et l'ozone.

Le moment 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 [42]. Un réactif chimique potentiel, remplissant ces critères, pourrait être le ferrate (VI) dont l'utilisation comme réactif multifonctionnel offrirait d'importants avantages en termes de simplicité et de moindre coût (usage d'un seul composé chimique, d'un seul système de dosage et de mélange, bas coût d'équivalent chimique et production minimale de boues). En outre, l'utilisation des ferrates dans le traitement des eaux pourrait éviter la formation de réaction produisant des éléments toxiques [9].

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

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

Le ferrate (VI) présente des propriétés de désinfectant, désodorisant, décolorant, désulfurant, déphosphorant [41].

### **I.7.2 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 [41].

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[38].

Certaines études ont montré que la turbidité résiduelle dans l'eau traitée aux ferrates était plus faible que celle de l'eau traitée par du sulfate ferreux et de nitrate ferrique [40].

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 [44].

### **I.7.3 Désinfection :**

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

Après la découverte des effets négatifs sur la santé de produits résultants de chloration, plusieurs efforts ont cherché à minimiser leur concentration lors de la désinfection de l'eau potable par chlore. En considérant cette technologie coûteuse, d'autres désinfectants (comme le brome, l'iode, le dioxyde du chlore et l'ozone) ont été proposés comme alternative au chlore. Cependant, ces alternatives ont également été considérées comme toxiques pour la population. Pour ces raisons, le ferrate de potassium a été étudié comme une meilleure alternative de désinfection des eaux. Murmann et Robinson (1974) [46] furent les premiers à observer les propriétés désinfectantes du ferrate lors d'étude d'efficacité du ferrate comme désinfectant à l'anéantissement de deux cultures pures de bactéries de laboratoire. Les critères comme la dose de ferrate, le temps de contact et le pH de l'eau influencent la désinfection par les ferrates. Ainsi, les bactéries ont été complètement détruites à une dose de 0-50ppm  $\text{FeO}_4^{2-}$ , 99.9% des *Escherichia coli* ont été tués, lorsque la dose de fer était de  $6\text{mg.L}^{-1}$ , le pH de l'eau à 8,2 et le temps de contact de sept minutes. Les résultats de cette même étude ont aussi indiqué que la capacité de désinfection du ferrate remarquablement, lorsque le pH dépasse 8 [46], [45].

**I.7.4 Oxydation des polluants organique et inorganique :**

La nécessité d'éliminer les polluants organiques repose sur des critères de priorité selon leur toxicité, mutagénicité ou possible effet cancérigène. Ainsi pour développer le traitement d'eaux industrielles résiduaires, portant ces types de polluants, par le ferrate, divers auteurs ont considéré leur oxydabilité et donc leur élimination potentielle.

Plusieurs études ont montré que diverses variétés d'impuretés organiques peuvent effectivement être oxydées par les ferrates. 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, les oxoanions du chlore et les composés d'hydrazine. Le pourcentage d'oxydation de ces composés dépend de la dose de ferrate. Ainsi un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abattement des concentrations organiques. Dans plusieurs études, les pourcentages maximaux d'oxydation par des ferrates ont été atteints lorsque les rapports molaires de ferrates sur les impuretés organiques étaient de 3 à 5 [45].

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

**I.7.5 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 le ferrate est aussi améliorée par l'inactivation des microbes pathogènes, avec sa puissance d'oxydation, les ferrates (VI) peut détruire les composés organiques dangereux dernièrement identifiés comme disrupteurs d'endocrine [5]

**I.7.6 applications sur l'eau de mer :**

Beaucoup de travaux ont été effectués pour les eaux usées, et très peu pour les eaux salées.

## Références:

- [1] J.Q. Jiang and B. Lloyd, Progress in the development and use of ferrate(vi) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.*, 36 (2002) 1397–1408.
- [2] T.D. Waite and M. Gilbert, Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron (VI) ferrate. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 50 (1978) 543–551.
- [3] D.A. White and G.S. Franklin, A preliminary investigation into the use of sodium ferrate in water treatment. *Environ. Technol.*, 19 (1998) 1157–1160.
- [4] J.Q. Jiang and S. Wang, Enhanced coagulation with potassium ferrate (VI) for removing humic substances. *Environ. Eng. Sci.*, 20 (2003) 627–635
- [5] V.K. Sharma, R.A. Rendon and F.J. Millero, Oxidation of sulfur-containing compounds by ferrate(VI) in the aquatic environment. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 217 (1999) 110.
- [6] R.K. Murmann and P.R. Robinson, Experiments utilizing  $\text{FeO}_4^{2-}$  for purifying water. *Water Res.*, 8 (1974) 543–547.
- [7] J.Q. Jiang, S. Wang and C.G. Kim, Disinfection performance of potassium ferrate. *Proc. 3rd IWA World Water Congress, Melbourne, 2002.*
- [8] Stahl G.E., 1715: «Opusculum Chimico-Physico-Medium», Hlae Magdeburgiae, p.742(1715).
- [9] jiang J.Q., Lloyd B., 2002: « progress in the development and use of Ferrate salts as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment» *Water research*, 36, pp.1397-1408(2002).

- [10] Tousek J.1962: «Electrochemical production of sodium ferrate» Coll.Czech Chem.Commun.27.pp.914-919(1962).
- [11] Helfrich B.Lang K.1950: «Uber salze der eisensaure» Z.Anorg.Allg.Chem.263,pp.169-174(1950)
- [12] J.G. Ibanez, M. Tellez-Giron, D. Alvarez and E. Garcia-Pintor, Laboratory Experiment son «The electrochemical remediation of the environment. Part Microscale production of ferrate», J. Chem. Educ., 81251-254(2004).
- [13] M.L. Hoppe, E.O. Schlemper and R.K. Murmann« Structure of dipotassium ferrate (VI) »Acta Cryst., B.38 2237-2239(1982).
- [14] B.E. Norcross, W.C. Lewis, H. Gai, N.A. Noureldin and D.G. Lee« The oxydation of secondary alcohols by potassium tetraoxoferrate(VI) », Canad.J. Chem., 75 129-139 (1997).
- [15] Etleva Ostrosi : « Synthèse des ferrates en utilisant le chlore comme oxydant » Thèse de doctorat 15 octobre 2007 \_ université de Nancy .
- [16] Tsapin A.I.Goldfeld M.G,McDonald G.D;Nealson K.H;Moskovitz B;Solheid P;Kemner K.M;Kelly S..D;Orladini K.A;2000:Iron(VI) «Hypothical candidate for the Marrtian oxidant»,Icarus 147,pp,68-78,2000
- [17] Johnson M.D., SharmaV.K, 1999 «Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one –electron reductans»,Inorg.Chim.Acta ,293,pp.229-233,1999
- [18] Wagner W.F. GumpJ.R,HuertE.N,1952«Factor affecting the stability of aqueous potassium ferrate solution»Anal.Chem.,24,pp.1497-1498,1952
- [19] Mohammad Alsheyab , Jia-Qian Jiang , Cécile Stanford «On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review ».Journal of Environnemental Management 90 1350–1356 (2009)
- [20] Denvir A.,PetcherD.,1996-a: « Electrochemical generation of ferrate. Part I:Dissolution of an iron wool anode,j.Appl.Electrochem»,26pp.815- 822,(1996).

- [21] Bouzek K., Rousar I. 1997: «Influence of anode material on current yield during ferrate production by anodic iron dissolution Part III: current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate in concentrate alkali hydroxide solutions» *J. Appl. Electrochem.*, 27, pp. 679-684 (1997).
- [22] Bouzek K., Rousar I. 1996: «Influence of anode material on current yield during ferrate production by anodic iron dissolution Part I: current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate in concentrate alkali hydroxide solutions.» *J. Appl. Electrochem.*, 27, pp. 679-684 (1997).
- [23] Bouzak K., Schimidt M. J., Wragg A. A., 1999-a: «Influence of the stability of electrochemically-prepared ferrate solution.» *J. Chem. Tech. Biotech.*, 74, pp. 1188-1194 (1999).
- [24] Carrington A, Schonland D, Symons MCR.: «Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure.» *J Chem Soc*: 659–65. (1957)
- [25] Wood RH. : «The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion.» *J Am Chem Soc*; 80:2038–41. (1958)
- [26] Carr J D, Kelter PB, Ericson AT. «Ferrate (VI) oxidation of nitrilotriacetic acid. » *Environ Sci Technol*; 15: 184–7. (1981)
- [27] Jia HD, Yang XL, Yang Y, Gao Y. «Direct spectrophotometric determination of ferrate(VI) ». *Chin J Anal Chem*; 27:617. (1999)
- [28] Kulikov LA, Perfilev YD, Kopelev NS. «The iron charge state in solid cesium ferrate(VI) deduced from mossbauer absorption and emission-spectroscopy. » *J Phys Chem Solids* 56:1089–94. (1995)
- [29]. Bouzek K, Nejezchleba M. «In situ Mossbauer study of the passive layer formed on the iron anode in alkaline electrolyte». *Collect Czech Chem Commun*; 64:2044–60 (1999)
- [30] Griffith WP. «Infrared spectra of the tetrahedral oxyanions of the transition metals». *J Chem Soc (A)*: 1467–68. (1966)



- [31] R. K. Sharma (2007). *Text Book Of Coordination Chemistry*. Discovery Publishing House. pp. 124–125. ISBN 81-8356-223-X.
- [32] Gary Wulfsberg (1991). *Principles of descriptive inorganic chemistry*. University Science Books. pp. 142–143. ISBN 0-935702-66-0.
- [33] Egon Wiberg; Nils Wiberg; Arnold Frederick Holleman (2001). *Inorganic chemistry*. Academic Press. pp. 1457–1458. ISBN 0-12-352651-5.
- [34] Wood R.H.1958: «The heat, free energy, and entropy of ferrate ion J. Am. Chem. Soc. » 80, pp. 2038-2041 (1958).
- [35] Delauden L., Laszlo P., 1996: «A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate. » J. Org. Chem. 61 pp. 6360-6370, (1996).
- [36] Delauden L., Laszlo P., Lehance P., 1995: «Oxidation of organic substrates with potassium ferrate in the presence of the K10 montmorillonite Tetrahedron» Lett., 36 pp. 8505-8508. (1995).
- [37] Johnson et Hornstein B.J. 1996: «Unexpected selectivity in the oxidation of arylamines with ferrate-preliminary mechanistic consideration. » Chem. Commun. 8 pp. 965-966. (1996)
- [38] Licht S; Tel-Vered R; Halperin L; 2002: Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. Electrochem. Commun.; 4, pp. 933-937, 2002.
- [39] Licht S; Wang B.H; Ghosh S; 1999-a: «Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery», Science, 285, pp. 1039-1042, 1999.
- [40] Licht S; Wang B; Ghosh S; Li J; Naschitz V; 1999-b: «Insoluble Fe(VI) compounds: effects on the super-iron battery, Electrochem. Commun » ; 1, pp. 522-526, 1999
- [41] Licht S; Wang B; Ghosh S; Li J; Naschitz V; 1999-c: « Solid phase modifiers of the Fe (VI) cathode: effects on the super-iron battery», Electrochem. Commun ; 1, pp. 527-531, 1999.

- [42] Weast R.C 1971: «In Handbook of Chemistry and Physics (51ed) » CRC Press,Cleveland,OH(1970-1971) p111,1971
- [43]. Sharma V.K2002: «Potassium ferrate VI An environmentally friendly oxidant»,Advan.Environ.Res;6,pp.143-156,2002
- [44] Gray K.A; Wait T.D;1983: «Coagulation and precipitation studies of the ferrate (VI) ion»,National meeting of the Am.Chem.Soc.Env. Chem.Div;Washington D.C.23,pp135-138,1983
- [45] Gilbert M.B ; Wait T.D ;1 Hare C ;1976 : « An investigation of the applicability of ferrate ion disinfection»,J.Am.Water Works Assoc;68,pp.495-497,1976
- [46] Murman R.K, Robinson P.R ;1974 : «Experiments utilising  $\text{FeO}_4^{2-}$  for purifying water».Water Research,8,pp.546-547,1974
- [47] Vogels C.M ; Johnson M.D ;1998 : «Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions»,Technical completion report,Account number 01423922,New Mexico Wat.Res.Inst;New Mexico State University,19 pages,1998
- [48] Mollah, Y.A.M., Schennach, R., Parga, J.R. et Cocke, D.L. «Electrocoagulation science and applications » J. Hazard. Mater B84 29–41(2001).
- [49] Zuzana Macova, Karel Bouzek, Jan Hives , Virender K. Sharma, Raymond J. Terrync, J. Clayton Baume: «Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) ».Electrochimica Acta 54 2673–2683(2009)
- [50]. Mohammad Alsheyab ,Jia-Qian Jiang, Cecile Stanford «Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions» 178(2010)
- [51]. Cardot , 1999 Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau. Edition : Ellipses. 247 p.
- [52]. Maurel, 2006 « dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres technique et des autre procédé non conventionnels d'approvisionnement en eaux douce » 2<sup>er</sup> édition Lavoisier tec et Doc (2001) Paris P72 –73 – 75 – . 85-87 -90 .
- [53]. Gérard, 1996). Chimie de l'eau de mer montegut, 1996. collect : synthèses institut océanographique paris P16.

[54]. Maurel (2001 « dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres technique et des autre procédé non conventionnels d'approvisionnement en eaux douce » 1<sup>er</sup> édition Lavoisier tec et Doc (2001) Paris P5 ; 6 , 60 et64 .

[55]. Degremont (2005) « Mémento technique de l'eau dixième édition Tome »Pp41-42-55-73-7-284-308.

[56]. Marchand et Kantin. R 1997.Contaminants chimiques en milieux aquatiques 2<sup>eme</sup> partie oceanis.p694

[57]. Komprobst jean – Michel, 2005 substances naturelles d'origine marine. Chimio diversité, pharmaco diversité et Biotechnologie Tome 1 lavoisier .P22-23

[58]. Bartha, R. et Atlas, R.M., 1977. the microbiology of aquatic oil spills. Advances in Applied Microbiology 22, 225-266.

[59] khadidja Merzoug 2011 Etude préliminaire de la synthèse des ferrates pour les applications dans les traitements des eaux

#### IV.1. Observations et remarques macroscopiques :

Lors des différentes expériences quelques observations ont été notées. On remarque la formation d'une mousse, tout au début de l'expérience, qui disparaît avec le temps. On note aussi l'apparition d'une coloration rouge pourpre dès le début de l'opération d'électrolyse, qui devient de plus en plus nuancée au cours de la durée de l'opération, comme l'indique les figures 8 et 9.

D'autre part on observe un fort dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode. La température pendant durée de l'électrolyse n'excède jamais les 25°C et le pH de la solution varie entre 10 et 13.

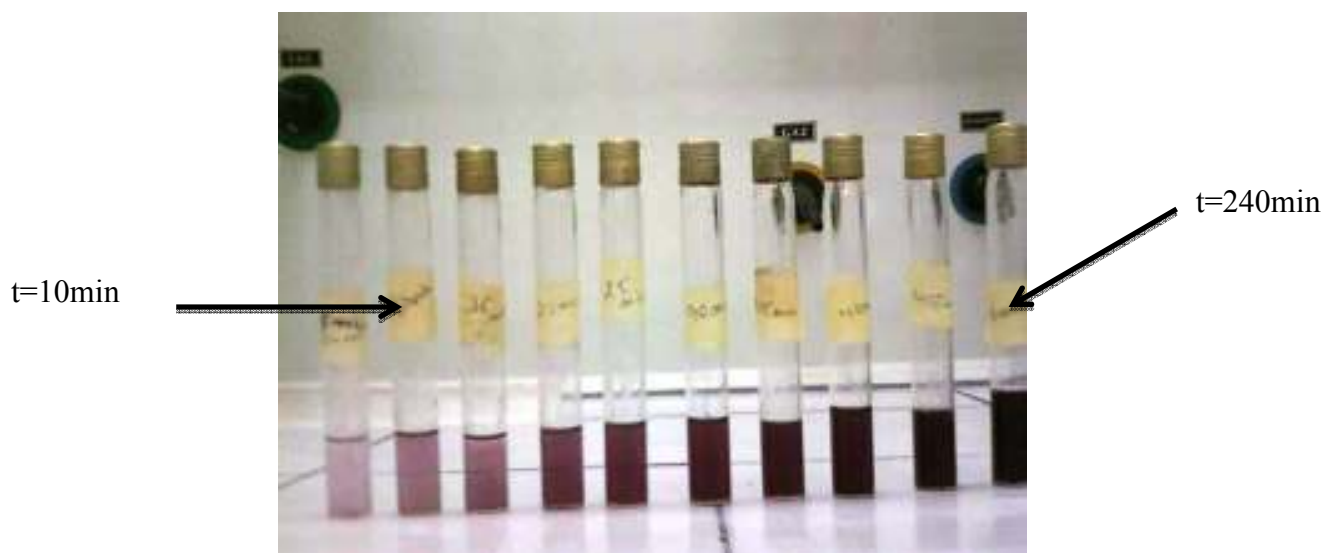


Figure 8. Variation de la coloration de la solution des ferrates au cours de l'électrolyse

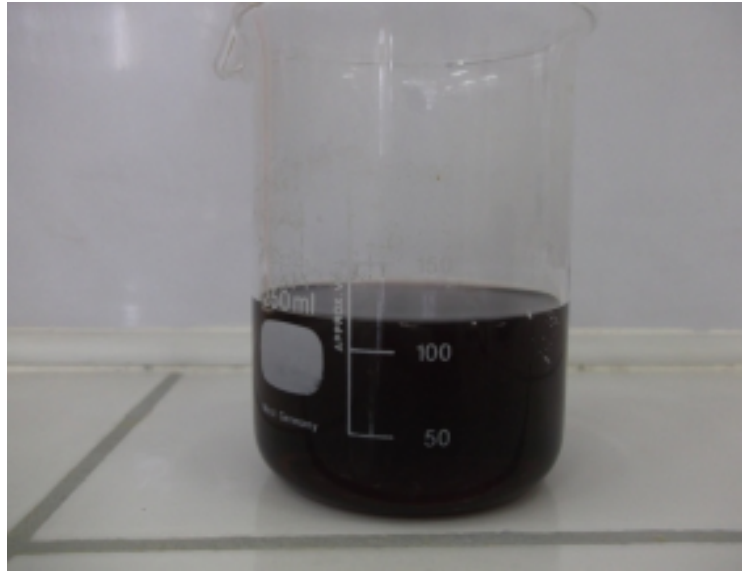


Figure 9. Solution des ferrates après 4h d'électrolyse

Pour que la production des ferrates se déroule dans de bonnes conditions, plusieurs paramètres sont assurés. Parmi les facteurs les plus influents, nous citerons la durée d'électrolyse, l'intensité de courant et la composition de l'anode et bien exactement sa teneur en carbone

Les observations visuelles sur les électrodes font apparaître au niveau de la cathode une couche d'oxyde qui commence à se déposer dans le temps et qui correspond au dégagement de l'hydrogène dans la partie de la cathode immergée dans la solution (Figure 10). Le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode est dû à la production des ferrates. Certains auteurs [50] confirment qu'une augmentation du dégagement d'hydrogène, influe sur le rendement de la production de ferrates, dont sa diminution. Il faut citer que la densité de courant appliquée entre les électrodes peut être responsable sur le taux du dépôt noir sur la cathode (figure 11), Pour cela, un calcul de la quantité d'hydrogène dégagé au niveau de la cathode est fait pour les densités de courant de 5,36 ; 10,72 et 21,44 mA/cm<sup>2</sup>. Les volumes théoriques de l'hydrogène sont respectivement de 0,075 ; 0.146 et 0.293 L. (annexe 3.)

On remarque que plus le taux d'hydrogène dégagé est faible, correspondant à la densité de courant  $i = 2.36 \text{ mA/cm}^2$ , meilleur est le rendement de production de ferrates.

Cependant, une couche d'oxyde se forme sur la surface de l'anode pendant la durée de l'électrolyse. Cette couche de passivation qui se forme, s'épaissit dans le temps et protège ainsi l'électrode de sa dissolution (figure 10).

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

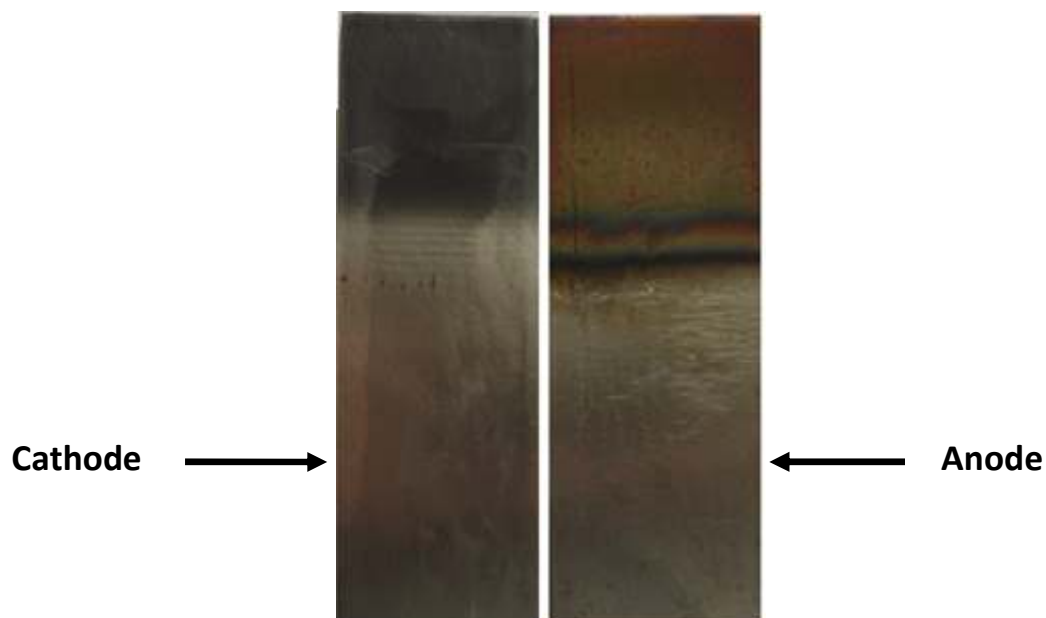


Figure 10. Electrodes après l'électrolyse



Figure11. Cathode après 4h d'électrolyse

## IV.2. Etude de l'influence de la teneur en carbone de l'anode :

### IV.2.1. Choix de l'anode :

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

Le temps d'électrolyse retenu est de 4 heures sachant que d'après la littérature cette durée d'électrolyse varie entre 25 minutes et 5 heures [20].

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

A cet effet, pour les anodes  $A_1$  et  $A_2$  dont les pourcentages de carbone respectifs sont 0,112% et 0,079%, l'influence de la densité de courant sur le rendement de l'électrolyse a été étudiée, permettant ainsi de déterminer la densité de courant optimale, correspondant au rendement d'électrolyse optimal. Pour choisir l'anode qui donne de meilleur rendement, on a pris un temps d'électrolyse de 10 minutes

**IV.2.1.1 Anode A<sub>1</sub> :**

Les rendements calculés dans les conditions opératoires déjà prédéfinies pour la production des ferrates pour l'anode A<sub>1</sub> sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 4. Les rendements de l'anode A<sub>1</sub> pour les différentes densités de courant

i(mA/cm <sup>2</sup> )	Δm <sub>c</sub> (g)	Δm <sub>a</sub> (g)	m <sub>th</sub> (g)	m <sub>exp</sub> (g)	R(%)
5.36	0.01	0.02	0.051	0.03	58.95
10.72	0.01	0.01	0.101	0.028	27.72
21.44	0.02	0.02	0.205	0.024	11.75

L'analyse des résultats obtenus, en utilisant l'anode A<sub>1</sub>, pour une durée d'électrolyse de 4 heures, nous a permis de définir, que le meilleur rendement de production des ferrates, qui est de 58.95%, est obtenu pour une densité de courant de 5,36 mA/cm<sup>2</sup>, correspondant à une concentrations d'environ 0,152×10<sup>-3</sup> mol

**IV.2.1.2 L'anode A<sub>2</sub> :**

De la même manière l'anode A<sub>2</sub> dont la teneur de carbone est de 0,079 % , a permis de déterminer un rendement optimal d'électrolyse de 27,37% , pour une densité de courant de 5.36 mA/cm<sup>2</sup> et 22.1% pour une densité de courant de 21.44 mA/cm<sup>2</sup> correspondant à une plus forte concentration des ferrates en solution. Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 5. Les rendements de production des ferrates avec l'anode A<sub>2</sub> pour différentes densités de courant

i(mA/cm <sup>2</sup> )	Δm <sub>c</sub> (g)	Δm <sub>a</sub> (g)	m <sub>th</sub> (g)	m <sub>exp</sub> (g)	R (%)
5.36	0.01	0.03	0.051	0.014	27.37
10.72	0.01	0.02	0.102	0.019	18.77
21.44	0.01	0.03	0.205	0.045	22.1

Selon les résultats obtenus pour l'anode A<sub>1</sub> et l'anode A<sub>2</sub>, il est clair que l'Anode A1 de teneur en carbone égale à 0,112%, est très favorable pour une meilleure production des ferrates dans les conditions opératoires déjà précitées.



Une densité de courant de  $5,36 \text{ mA/cm}^2$  équivalente à une intensité de courant de  $0,25 \text{ A}$ , nous a permis d'avoir les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates (figure 12). En effet, l'anode  $A_2$  permet d'atteindre une augmentation substantielle du rendement de l'électrolyse d'environ  $27,37\%$  pour une densité de courant de  $5,36 \text{ mA/cm}^2$ .

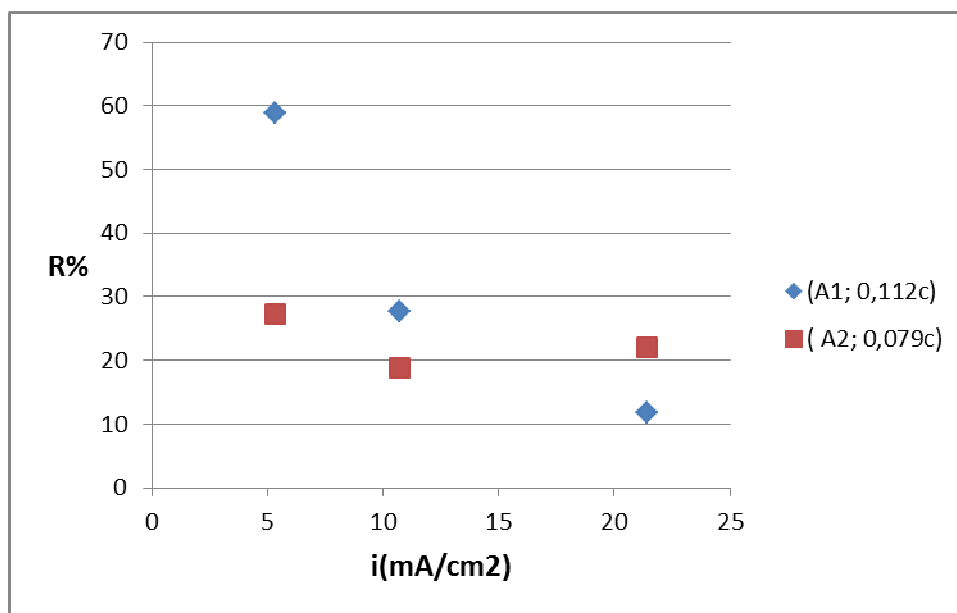


Figure12 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 10 minutes d'électrolyse

### IV.3. Etude de l'influence de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates :

Après avoir confirmé la performance de l'anode  $A_1$  pour la production des ferrates, par rapport à celles de l'anode  $A_2$ , le suivi de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates est effectué en utilisant l'anode  $A_1$ .

Pour un temps d'électrolyse varie entre 10 et 240 minutes et pour les intensités retenues de  $0,25$ ,  $0,5$  et  $1$  Ampère, la concentration des ferrates varie linéairement en fonction de temps de l'électrolyse dans les conditions opératoires déjà citées. Pour les densités de courant qui varie entre  $10$  et  $21 \text{ mA/cm}^2$ , la concentration des ferrates reste pratiquement constante pendant 1heure d'électrolyse, alors qu'à partir de  $t=60$  minutes on remarque une augmentation importante de la concentration pour une densité de courant égale a  $21 \text{ mA/cm}^2$

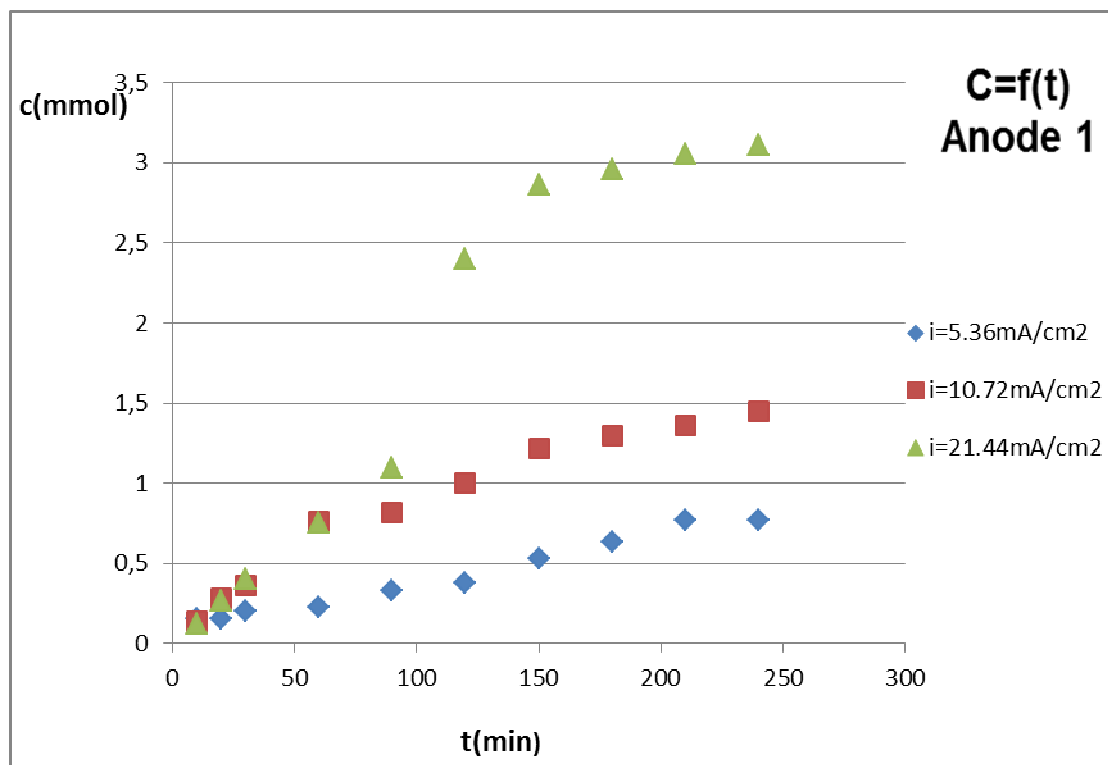


Figure 13. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps pour l’anode A1

Tableau 6. Variation du rendement en fonction de la densité de courant.

t(min)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
$i=5.36 \text{ mA/cm}^2$	58,95	30,17	26,2	14,44	14,15	12,19	13,68	13,64	14,11	12,35
$i=10.72 \text{ mA/cm}^2$	27,72	27,37	23,39	24,38	17,54	16,08	15,67	13,93	12,53	11,69
$i=21.44 \text{ mA/cm}^2$	11,75	13,33	13,01	12,1	11,89	19,37	18,42	15,88	14,36	12,53

Selon les résultats présentés dans le tableau(6) le rendement de la production des ferrates diminue en fonction du temps pour les trois densités de courant 5.36 ,10.72 ,21.44 mA/cm<sup>2</sup>et on remarque que le meilleur rendement d’électrolyse est d’environ 58.95% .Ce rendement correspond à une densité de courant de 5.36

$\text{mA}/\text{cm}^2$  et qui est obtenu dans les premières 10 min. On peut dire aussi que pour chaque densité de courant le meilleur rendement correspond à une durée d'électrolyse qui ne dépasse pas les 30 minutes.

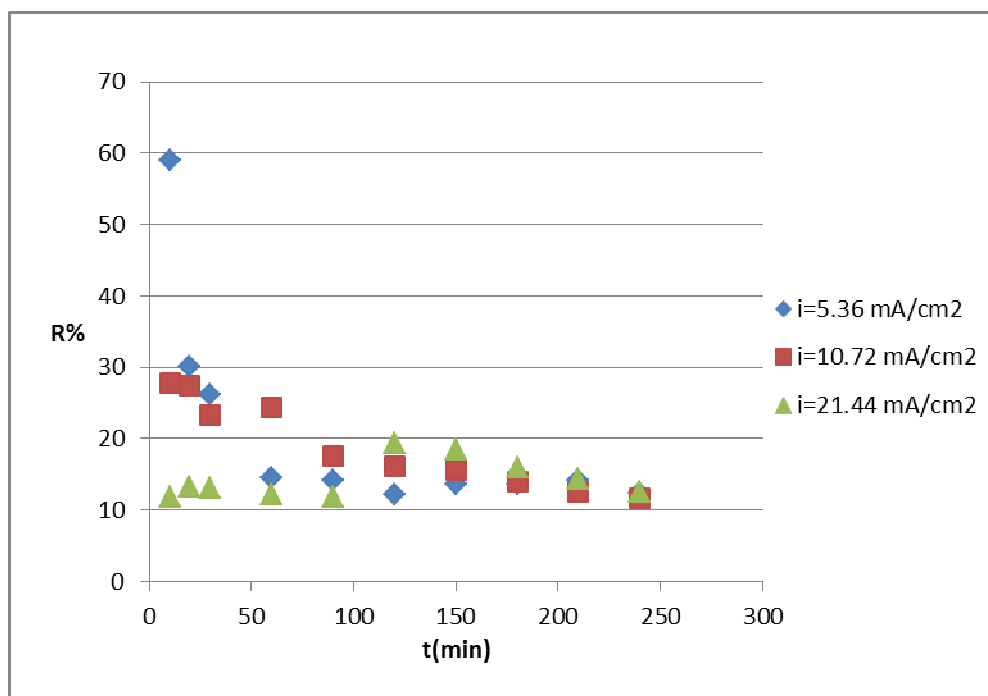


Figure 14 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps pour l'anode A1