

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البلدية

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER II

OPTION : Procédé de traitement des effluents et protection de l'environnement

**Etude préliminaire de la synthèse des ferrates pour
les applications dans les traitements des eaux**

PAR

Mlle MERZOUG.KHADIDJA

Soutenu devant le jury composé de :

A.Khelifa	Professeur USB de Blida	Président
D.Ghernaout	M.C USB de Blida	Examineur
S.Chikhi	M.C USB de Blida	Examineur
W.Naceur	Professeur USD de Blida	Promoteur
C.Bouteflika	Doctorante USD de Blida	Co-Promotrice

Blida, Octobre 2011

Remerciements



Aucun mot, aucune expression ne suffira pour traduire mon immense gratitude à mon promoteur, Le Professeur Naceur, pour son aide, sa patience, ses conseils et sa compréhension. Qu'il veuille bien accepter mes remerciements les plus sincères.

Je remercie M^m Bouteflika, ma Co-promotrice, pour sa disponibilité à m'aider et m'orienté tout au long de mon travail.

Je remercie tous mes enseignants

Je n'oublie pas de remercier Mr HOUARI

Le chef de département de chimie industrielle, le responsable du Master PTEPE Mr BOUZID ainsi que tout le personnel de notre département.

Enfin, une grande reconnaissance et un grand merci sont adressés à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon projet.

Dédicaces

Tout d'abord je tiens à remercier dieu le tout puissant

Je dédie ce modeste travail :

A ceux qui ont su planter en moi tout ce qui est de plus beau en ce monde, et qui se sont consacrés à m'inculquer la bonne éducation pour avoir la plus grande des satisfactions et me voir munie des plus grandes distinctions.

A mon très cher père toujours présent dans les moments difficiles et pour chaque instant de bonheur qu'il m'a procuré

A ma très chère mère que je ne saurai assez remercier pour les sacrifices qu'elle a fait pour moi.

*A mes frères TOUFIK, TAREK, MOHAMED et le petit
MEROUAN*

A mon fiancé, AHMED

*A mes sœurs NAIMA, SOUHILA, FARIDA, ASMAA, LILA
Sans oublier les petites Aya, Soundous, Chaima et le petit Raed*

A tous mes collègues

*A mes amies intimes SOUMIA, MERIEM, ASMAA, ... et à toute
ma promotion (2011) sans exception.*

Et à toutes personnes que j'ai connus et j'ai aimé.

KHADIDJA

LISTE DES ABREVIATIONS

abs	L'absorbance
Ab_i	Absorbance initiale
Ab_f	Absorbance finale
C	Concentration (mol/l).
EC	Electrocoagulation
F	Constante de Faraday (96500 C mol^{-1}).
f	Facteur de dilution
I	Intensité de courant (A).
i	Densité de courant (mA/cm^2).
L	Distance entre les électrodes (cm).
m_{exp}	Masse expérimentale des ferrates (g).
m_h	Masse d'hydrogène dégagé(g).
m_{th}	Masse théorique des ferrates (g).
n	Nombre d'électron.
R%	Rendement de la formation des ferrates
$R_c\%$	Rendement d'élimination du colorant
S	Surface immergée
t	Temps d'électrocoagulation.
T	Température
V	Volume du gaz (L)
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
Δm_a	Différence de masse de l'anode
Δm_c	Différence de masse de la cathode

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Graphiques et figures

Figure I.1. Présentation de La molécule de ferrate.....	3
Figure I.2. Les trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse.....	4
Figure I.3. Diagramme approximatif d'ordre technique de pH-E° des composés les plus abondants de fer. Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure de diagramme	5
Figure I.4. Montage d'une cellule électrochimique.....	7
Figure I.5. Couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates.....	8
Figure II.1. Diagramme de Fe ^{VI} avec ses principales applications.....	13
Figure IV.1.Schéma du dispositif expérimental.....	20
Figure IV.2. Montage d'électrocoagulation.....	21
Figure V.1. Variation de la coloration au cours d'électrolyse.....	25
Figure V.2. Electrodes après l'électrocoagulation.....	27
Figure V.3. Cathode avec intensité de courant de 1A et autre de 0.5A.....	27
Figure V.3. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 2 heures.....	29
Figure V.4. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps.....	
Figure V.6. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps...	31
Figure VI.1. Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de volume de ferrate.....	32
Figure VI.2. Le brun direct après l'élimination de la coloration.....	33
Figure VI.3. Le bleu Cibacette après l'élimination de la coloration.....	33

Tableaux

Tableau II. 1. Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.....	13
Tableau IV.1. Composition chimique des électrodes en fer.....	22
Tableau V.1. Rendements de A_1 pour des densités de courant 5.36, 10.72 et 21.44mA/cm ²	28
Tableau V.2. Rendements de A_1 pour des densités de courant 5.36, 10.72 et 21.44mA/cm ²	29
Tableau C.1. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i= 5.36\text{mA/cm}^2$, 0.078%C et deux heures d'électrolyse.	
Tableau C.2. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=10.72\text{mA/cm}^2$, 0.078%C ; $t=2\text{h}$	
Tableau C.3. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=21.44\text{mA/cm}^2$, 0.078%C ; $t=2\text{h}$.	
Tableau C.4. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=5.36 \text{ mA/cm}^2$, 0.112%C ; $t=2\text{h}$.	
Tableau C.5. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour 10.72 mA/cm ² , 0.112%C ; $t=2\text{h}$.	
Tableau C.6. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i= 21.44 \text{ mA/cm}^2$, 0.112%C ; $t=2\text{h}$.	
Tableau C.7. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=5.36\text{mA/cm}^2$, 0.112%C ; $t=4\text{h}$.	
Tableau C.8. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=10.72\text{mA/cm}^2$, 0.112%C ; $t=4\text{h}$.	
Tableau C.9. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour $i=21.44\text{mA/cm}^2$, 0.112%C ; $t=4\text{h}$.	
Tableau D.1. Rendement d'élimination de colorant brun direct 2 en fonction de volume de ferrate.	
Tableau D.2. Rendement d'élimination du colorant bleu Cibacette en fonction du volume de ferrate.	

SOMMAIRE

Introduction	1
---------------------------	---

CHAPITRE I LES FERRATES

I.1 Définition.....	3
I.2 Historique.....	3
I.3 Propriétés des ferrates.....	4
I.3.1 Propriétés physiques	4
I.3.1.1 Structure	4
I.3.2 Propriétés optiques	4
I.3.2.1 Couleur	4
I.3.2.2 Spectre d'absorption dans le visible.....	4
I.3.3 Propriétés chimiques	5
I.3.3.1 Stabilité.....	5
I.4. Production des ferrates	6
I.4.1 Préparation des ferrates par méthode électrochimique.....	7
I.4.2 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates	9
I.4.2.1 Electrolyte.....	9
I.4.2.2 Anode.....	9
I.4.2.3 Cathode	10
I.4.2.4 Durée de l'électrolyse	10
I.4.2.5 Température	10
I.5. Caractérisation de ferrate (VI)	11
I.5.1 Méthode par titrage volumétrique.....	11
I.5.2 Méthode Spectroscopique	11

CHAPITRE II APPLICATIONS DES FERRATES DANS LA DEPOLLUTION DES EAUX

II.1 Applications des ferrates.....	12
II.2 Traitement et épuration des eaux	14
II.2.1 Coagulation-floculation	14

II.2.2 Oxydation des polluants organique et inorganique	15
II.2.3 Désinfection	16
II.2.4 Elimination d'arsenic dans l'eau potable	16
II.3 Autres application des ferrates	17
II.3.1 Oxydant dans la destruction des algues	17
II.3.2 Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène	17
II.3.3 Oxydant dans les traitements des boues.....	17
II.3.4 Oxydant dans la dégradation des tensioactifs.....	18

CHAPITRE III

LES COLORANTS

III.1 Définition des colorants.....	19
III.2 Classification des colorants.....	19
III.3 Toxicité des colorants.....	19

CHAPITRE IV

MATERIEL ET METHODES

IV 1. Dispositif expérimental	21
IV.2. Réactifs	21
IV.3. Electrodes.....	21
IV.5. Nettoyage des électrodes en fer	22
IV.6. Technique analytique.....	23
IV.7. Colorants utilisés.....	24

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Observations Macroscopiques.....	25
V.2. Influence de la teneur en carbone de l'Anode.....	28
V.2.1. Choix de l'anode.....	28
V.2.1.1 Anode A ₁	28
V.2.1.2 Anode A ₂	29
V.3. Influence de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates..	30

CHAPITRE VI

OXYDATION DES COLORANTS TEXTILES

VI.1. Abattement des colorants textiles.....	32
--	----

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

ANNEXE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

Résumé

Ce travail préliminaire sur la synthèse des ferrates par une méthode électrochimique servira à apprécier son efficacité et le rôle qu'ils peuvent jouer dans les processus de décontamination et de traitement des effluents. La synthèse à l'échelle du laboratoire des ferrates (VI) dans un réacteur électrochimique a suggéré qu'une teneur élevée au voisinage de 0,112% en carbone au niveau de l'anode en fer, présente un meilleur rendement d'électrolyse sous des conditions opératoires optimisées. La production des ferrates au cours du temps sous une densité de courant $10,72\text{mA}/\text{cm}^2$, révèle une augmentation de la concentration dans la solution alcaline variant de $1,39 \times 10^{-3}$ mol à $5,63 \times 10^{-3}$ mol.

A cet effet, il est à noter que le meilleur rendement d'électrolyse pour la production des ferrates n'est pas nécessairement celui qui correspond à une concentration élevée. En effet, le rendement optimal de 89,80% est atteint pour une concentration en ferrate (VI) de $1,39 \times 10^{-3}$ mol et une durée d'électrolyse de 30 minutes.

Afin de se rendre compte du pouvoir oxydant des ferrates synthétisés, une application sur des colorants textiles a permis d'évaluer respectivement les efficacités d'environ 93,43 et 91,40% pour le bleu cibacette et le brun direct 2.

SUMMARY

This preliminary work on the synthesis of ferrate in an electrochemical method serves to assess its efficiency and the role they can play in the decontamination process and effluent treatment. Synthesis in the laboratory scale of ferrate (VI) in an electrochemical reactor suggested that a high content in the vicinity of 0,112% of carbon at the level of anode of iron has a better performance of electrolysis under optimized operating conditions. The production of ferrate over time under a current density $10.72\text{mA}/\text{cm}^2$ reveals an increased concentration in the alkaline solution varying from 1.39×10^{-3} mol to 5.63×10^{-3} mol.

Therefore, it should be noted that the best performance of electrolysis for the production of ferrate is not necessarily the one that corresponds to a high concentration. In fact, the best performance of 89.80% is reached for a concentration of ferrate (VI) 1.39×10^{-3} mol and an electrolysis time of 30 minutes.

In order to consider the oxidizing power of synthesized ferrate, an application of textile dyes was used to assess respectively the efficiencies of about 93.43% and 91.40% for Cibacette Blue and Direct Brown 2.

ملخص

في مجال التطهير (إزالة التلوث) لمياه الصرف من المواد السائلة والصلبة ، يوجد العديد من المؤكسدات والتي تعتمد فعاليتها على شروط الاستخدام و تظهر الدراسات التي أجريت على مستوى المختبر أن الحديديات (السادسة) هي أقوى المؤكسدات / المطهرات المستخدمة عمليا في مجال معالجة المياه. علاوة على ذلك بما أنه بعد الاستعمال يتم تحويل الحديديات إلى هيدروكسيد الحديد ، فهي تعتبر مؤكسد ذو قابلية بيئية.

يهدف هذا العمل التمهيدي حول تحليل الحديديات بطريقة كهر وكيميائية إلى تقييم فعاليتها والأدوار التي تلعبها في عمليات التطهير ومعالجة مياه الصرف الصحي، التجارب التحليلية في المختبر على الحديديات (السادسة) في مفاعل كهر وكيميائي رجحت أن نسبة الكربون بحوالي 0.112 % على مستوى القطب الموجب الحديدي هي ذات مردود تحليل كهربائي أحسن في الشروط النظامية، و يظهر إنتاج الحديديات لمدة من الوقت وتحت كثافة تيار تقدر بـ 10.72 مللي أمبير /م² ارتفاعا في تركيز المحلول القلوي يتراوح ما بين 1.39×10^{-3} مول إلى 5.63×10^{-3} مول. ولذلك ينبغي الإشارة إلى أن أفضل مردود للتحليل الكهربائي لإنتاج الحديديات ليس بالضرورة أن يكون ذو تركيز عال. في الواقع ، تم الوصول إلى أفضل أداء بنسبة 89.80 % لتركيز الحديديات (السادسة) بقيمة 1.39×10^{-3} مول مع التحليل الكهربائي لمدة 30 دقيقة.

وبغية النظر في القوة المؤكسدة للحديديات المحللة، تم استخدام الملونات النسيجية لتقييم نسب الفعالية على التوالي بحوالي 93.43 % و 91.40 % والملون البني.

Introduction

Le fer sous son état d'oxydation +6, plus connu sous le nom de ferrates VI a fait l'objet de nombreuses études du fait de sa nature multifonctionnelle (oxydant, floculant, désinfectant, décolorant, désodorisant, désulfurant ...). Les ferrates apparaissent comme étant un élément important dans le développement de la chimie verte et leurs applications sont de plus en plus variées et innovantes.

Leur importance s'avère progressive dans le traitement des eaux et des effluent industriels. Des études à l'échelle du laboratoire montrent que les ferrates sont plus puissants que tous les autres oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux [1], [2].

La préparation des ferrates à grande échelle suivant les procédés connus, est toujours entachée d'un ou plusieurs désavantages. Les ferrates ne sont pas encore disponibles dans le commerce du fait des problèmes liés à leur stabilité. Actuellement, il existe un grand besoin de recherche et d'innovation afin d'améliorer les méthodes existantes de préparation des ferrates et développer ainsi de nouvelles méthodes [3] qui auraient pour but l'augmentation de la stabilité et du rendement des ferrates, la réduction du cout de production, ainsi que la réactivité de ferrates avec les contaminants.

Des règlements environnementaux, exigeants, encouragent l'utilisation des ferrates comme agent décontaminant de premier choix [3], [4] dans la mesure où après son utilisation, le ferrate est transformé en hydroxyde de fer et/ou oxyde. Il est considéré comme un oxydant bien accueilli par l'environnement.

Dans cet esprit, ce travail est orienté vers l'étude de la synthèse de ferrates par une méthode électrochimique et une application de ces ferrates sur l'abattement des colorants textiles de l'unité de production de Boufarik.

La démarche entreprise pour la réalisation de ce travail s'articule en deux grandes parties. Une partie théorique organisée en trois chapitres. Le premier fournit une revue bibliographique sur les ferrates, leur historique de préparation et leurs propriétés. Un état de l'art sur la synthèse des ferrates par voie électrochimique a été abordé dans ce même chapitre. Le deuxième chapitre est dédié à leurs différentes applications, en particulier dans le domaine du traitement des eaux. Enfin la dernière partie a été consacrée aux caractéristiques des molécules organiques colorantes de l'industrie du textile.

La seconde partie consacrée à l'expérimentation s'articule autour de trois chapitres.

Les appareillages et les méthodes analytiques mis en œuvre dans ce travail sont présentés dans le quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre regroupe l'ensemble des résultats acquis au cours des différentes expériences au laboratoire. Les paramètres influant sur le processus de synthèses des ferrates de sodium y sont présentés et discutés.

Enfin, le dernier chapitre regroupe les résultats d'une application des ferrates sur deux colorants de l'unité textile Boufarik en tant qu'oxydant. Une conclusion générale et les perspectives sont présentées en dernier lieu.

I.1 Définition

Les ferrates sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6 (figure I.1).

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.

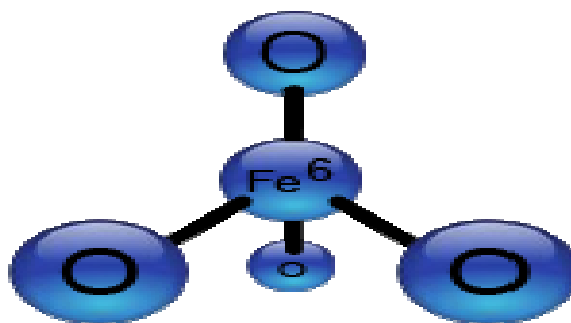


Figure I.1. Présentation de la molécule de ferrate.

I.2 Historique

Un produit de couleur rouge-pourpre a été observé pour la première fois par Stahl [5] en 1702, lorsqu'il mena une expérimentation en réalisant un mélange de salpêtre et de fer puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion. La solution colorée a été identifiée par la suite comme le ferrate de potassium (K_2FeO_4). En 1834, Eckenberg et Becquerel, ont détecté la même couleur lorsqu'ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés avec la potasse. En 1841, Poggendorff [6] a noté l'apparition de la 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. Il y a eu un accroissement d'intérêt pour les ferrates à partir des années 1950, principalement en raison de son potentiel pour oxyder les composés organiques. Haber et Pick [7] ont suivi l'influence des différents paramètres sur la formation électrochimique du ferrate (VI). Plusieurs chercheurs ont étudié la production chimique de ferrate (VI) avec accompagnement des procédures de purification. En plus les techniques électrochimiques ont été examinées par Tousek [8] et Helferich [9]. Les travaux des trois derniers groupes se

sont basés sur l'optimisation des conditions qui donnent un rendement plus élevé pour la synthèse électrochimique des ferrates [7].

I.3 Propriétés des ferrates

I.3.1 Propriétés physiques

I.3.1.1 Structure

Les cristaux des ferrates ont la structure tétraédrique, de telle sorte les quatre atomes d'oxygène sont collés en covalence sur l'atome central de fer dans l'état de l'oxydation +6 [10,11].

Les ions de Fe(VI) peuvent avoir trois structures hybrides de résonance dans une solution aqueuse comme le montre la figure I.2.

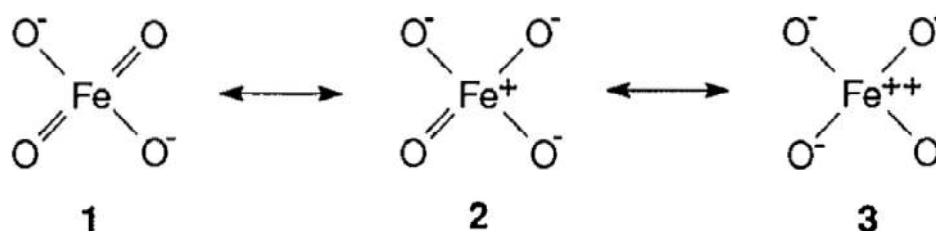


Figure I.2. Trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse [11].

I.3.2 Propriétés optiques

I.3.2.1 Couleur

L'ion FeO₄²⁻ a la même couleur que l'ion MnO₄²⁻. Une couleur violette profonde fut observée dans les solutions fortement alcalines [3].

I.3.2.2 Spectre d'absorption dans le visible

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer s'explique par la présence de ferrates (VI) tétraédrique, FeO₄²⁻, avec son pic d'absorption à une longueur d'onde comprise entre 505-510 nm et une extinction molaire de 1100-1300 M⁻¹ cm⁻¹ dans ces longueurs d'onde [12].

Ce spectre d'absorption est un outil approprié pour l'identification des ferrates, lorsque les échantillons se dissolvent.

I.3.3 Propriétés chimiques

I.3.3.1 Stabilité

D'après Tsapin (2000) [12], les ferrates, dans la phase liquide, sont stables dans la solution fortement alcaline à $\text{pH} > 10$. Dans le diagramme du E° -Ph, où E° est le potentiel d'oxydation du système, sont représentées les zones de stabilité de différentes phases ferrifères (figure I.3).

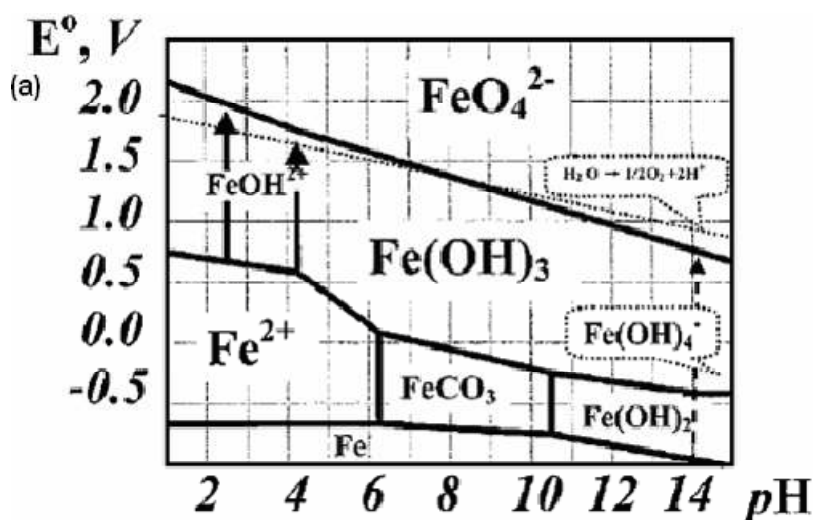


Figure I.3. Diagramme approximatif d'ordre technique de pH-E° des composés les plus abondants de fer. Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure du diagramme [13].

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



Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de la 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 [14].

Wagner et ses collaborateurs (1952) [15] ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates. Ils ont constaté que la stabilité d'une solution de ferrate croît avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH .

La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrates.

I.4 Production des ferrates

En général, il existe trois méthodes pour la synthèse des ferrates :

1-L'oxydation par voie sèche en chauffant/fondant de 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 de fer comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte.

L'oxydation par voie sèche a été tentée pour la première fois par Stahl [5] par chauffage de fer ou d'oxyde de fer (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4), dans une gamme de température comprise entre $500\text{-}650^\circ\text{C}$, avec un oxyde de métal alcalin, un peroxyde, ou un sel de nitrate.

De même, les sels des ions Fe^{3+} peuvent être oxydés en ferrate (VI) en KOH fondu dans l'atmosphère ambiante. L'oxydation a été réalisée par K_2O_2 produisant d'abord de la réaction de KOH fondu, à des températures ambiantes.

L'oxydation a été réalisée en produisant tout d'abord du K_2O_2 , à partir de la réaction du KOH avec l'oxygène atmosphérique.

Une réaction similaire ne se produit pas dans NaOH fondu, et il a été constaté que Na_2O_2 doit être utilisée directement pour former ferrate (VI) [16].

L'oxydation par voie humide procède par oxydation d'une solution ferrique pour former la solution ferrate (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 [17].

La méthode par voie humide, considérée comme la plus pratique, reste cependant très coûteuse [3].

L'ozone a également été utilisé comme oxydant pour synthétiser les ferrates (VI) dans une solution de NaOH 5M [18].

La première synthèse électrochimique des ferrates, due à Poggendorf [6], reste l'une des plus anciennes préparations électrochimiques. Cette méthode est la plus simple pour obtenir du ferrate sous forme liquide et sans impuretés. Le principe de synthèse consiste à oxyder le fer brut ou des sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées, ou dans leurs mélanges [19].

I.4.1 préparation des ferrates par méthode électrochimique

La préparation électrochimique de ferrate se compose généralement d'une anode sacrificielle dans une cellule d'électrolyse contenant une solution fortement alcaline telle que NaOH ou KOH, ou les deux ensemble, avec un courant électrique servant à oxyder le fer en Fe (VI) (Figure 4).

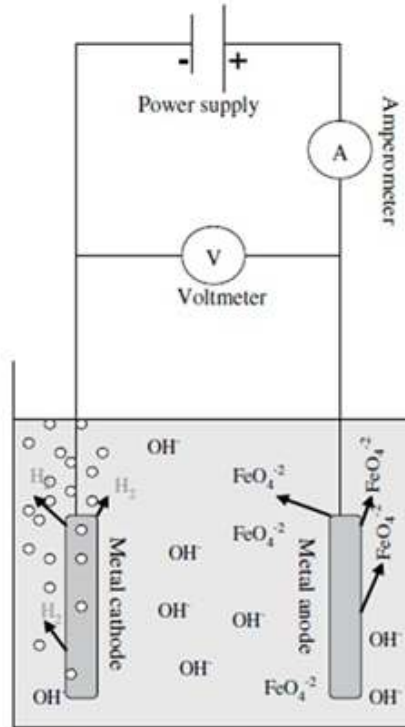


Figure I .4. Montage d'une cellule électrochimique [18].

Le principe de base de la production est expliqué par les équations suivantes [18] :

Réaction au niveau de l'anode :



Réaction au niveau de cathode



Reaction 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 des ferrates

3-La formation d'une couche de passivation qui empêche la production des ferrates

Shao [20] suggère que les réactions intermédiaires qui se déroulent avant la production des ferrates, sont décrites par les réactions (5) et (6). A ce stade, une couche d'oxyde de Fe(III) se forme à la surface d'anode, correspondant au (point A) de la figure X, sont le résultat des deux réactions suivantes :



Les charges pourraient migrer de cette couche de passivation, mais peuvent rencontrer une résistance et donc 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 I.5

Au niveau du point B, les réactions pouvant avoir lieu sont données par les équations (7) et (8).

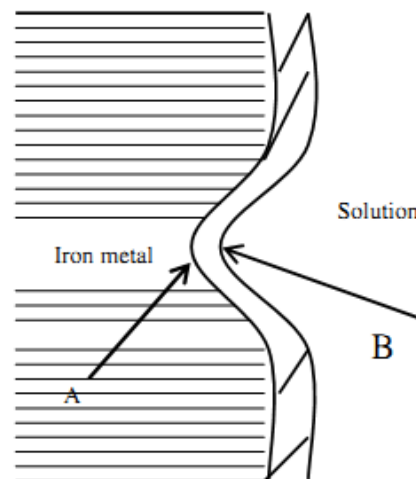


Figure I.5. Couche intermédiaire de Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates [20].

I.4.2 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates

Il est à signaler que la composition de l'anode, la densité de courant, la nature et la concentration de l'électrolyse ont un effet significatif sur la production des ferrates.

I.4.2.1 Electrolyte

En raison de la stabilité des ions FeO_4^{2-} et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxyde alcalin très concentrées [21], tels que NaOH, KOH, LiOH, BaOH, CsOH, ou un mélange entre elles.

Les avis des chercheurs divergent en ce qui concerne le choix du meilleur électrolyte pour la production des ferrates. Certains chercheurs [17] ont montré que le (NaOH) donnait de meilleurs résultats que le KOH. D'autres, par contre, ont montré que les rendements d'électrolyse sont meilleurs avec une solution de potasse (KOH) qu'avec une solution de soude NaOH [3]. En effet, la nature de l'hydroxyde joue un rôle important sur le rendement de la synthèse, ce qui peut s'expliquer à deux niveaux. La raison principale est la différence de solubilité des sels sodique ou potassique, à alcalinité constant. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée en surface d'électrode.

I.4.2.2 Anode

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, ont montré que le rendement d'oxydation du fer en ferrate est très sensible à la composition de l'anode et particulièrement à sa teneur en carbone.

Ainsi, la coloration violette caractéristique de l'anion FeO_4^{2-} est 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 [21]. Bouzek et Rousar, Bouzek et al (1996) [22,23] ont étudié plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure), ils ont observé qu'elle influence la nature des couches d'oxyde –hydroxyde. Ils montrent que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) sont différentes 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) [21], ont montré que la cémentite Fe_3C , réagissant 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 qui facilite la synthèse des ferrates. Dans le cas du fer pur, la couche d'oxyde est compacte, donc moins solubilisable, elle protège plus l'anode contre la dissolution.

Si le carbone est sous forme de graphite, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, les auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate(VI) en $Fe^{(III)}$ [21, 22].

I.4.2.3 Cathode

Elle peut être en acier, en Nickel ou en alliage tels que Ni-Mo ou Ni-V... [22].

I.4.2.4 Durée de l'électrolyse

La concentration en $Fe(VI)$ augmente avec le temps, mais elle suit une évolution non linéaire car la dissolution à l'origine de la passivation s'épaissit dans le temps et protège l'électrode de la dissolution. De ce fait, la durée de l'électrolyse ne doit pas être trop longue. Il est important de considérer aussi la stabilité des solutions des ferrates (VI) dans ces milieux [3].

I.4.2.5 Température

La température est un paramètre opérationnel important dont l'effet sur l'efficacité de la synthèse de ferrate (VI) a été observé dans les premiers stades de la recherche.

Il y a 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 [23, 24,25] et ils ont étudié différents matériaux d'anode en fer et en concluent que le fer pur a la plus forte tendance à former une couche de surface compacte et stable. Une température plus élevée, 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_3C) (généralement appelé fonte blanche) d'un rendement actuel relativement élevé, lors de l'électrolyse prolongée, peut être réalisée à une température aussi basse que 20°C .

Deuxièmement, l'impact inverse est que l'augmentation de la température entraîne une amélioration de la cinétique de la décomposition homogène de ferrate [18].

I.5 Caractérisation de ferrate (VI)

L'ion Ferrate (VI) a la formule moléculaire FeO_4^{2-} , et sa solution aqueuse a une couleur caractéristique rouge-violet. L'ion 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 [25]. 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 chromite résiduel dans les déchets, si la méthode de titrage de chromite-ferreux a été utilisée, 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 [4].

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 [25]. Le spectre d'absorption de 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 ferrate (VI), l'infrarouge (IR) a attiré plus d'attention car il peut être utilisé pour déterminer les ferrates soit quantitativement ou qualitativement [24], [30].

II.1 Applications des ferrates

Le Fe(VI) est un oxydant très puissant [1] 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 [2, 31,32] et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables [33, 34, 35].

Les ferrates peuvent oxyder divers polluants synthétiques et organiques, désactiver des micro-organismes nuisibles, coaguler les 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 les résultats préliminaires, les déchets liquides radioactifs pourrait 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 $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ [36]. La réduction de $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ résultant en un produit non toxique suggère que le ferrate est un « oxydant vert » pour l'environnement [37].

En milieu acide, le potentiel redox du ferrate (VI) dépasse celui de l'ozone. Par conséquent, le ferrate est le plus puissant de tout les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour traiter et dépolluer les eaux, (tableau II.1).

Tableau II.1 : potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux [37].

Désinfectant/ Oxydant	Réaction	E°, V
Chlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
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
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
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
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
Ferrate (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

Grace à son pouvoir d'oxydation, le ferrate (VI) est devenu une espèce chimique multifonctionnelle utilisée dans plusieurs applications. La gamme d'utilisation des ferrates comprend non seulement le traitement des eaux et des effluents industriels, mais aussi la fabrication des tensioactifs et beaucoup d'autres applications qui restent à découvrir (figure II.1)

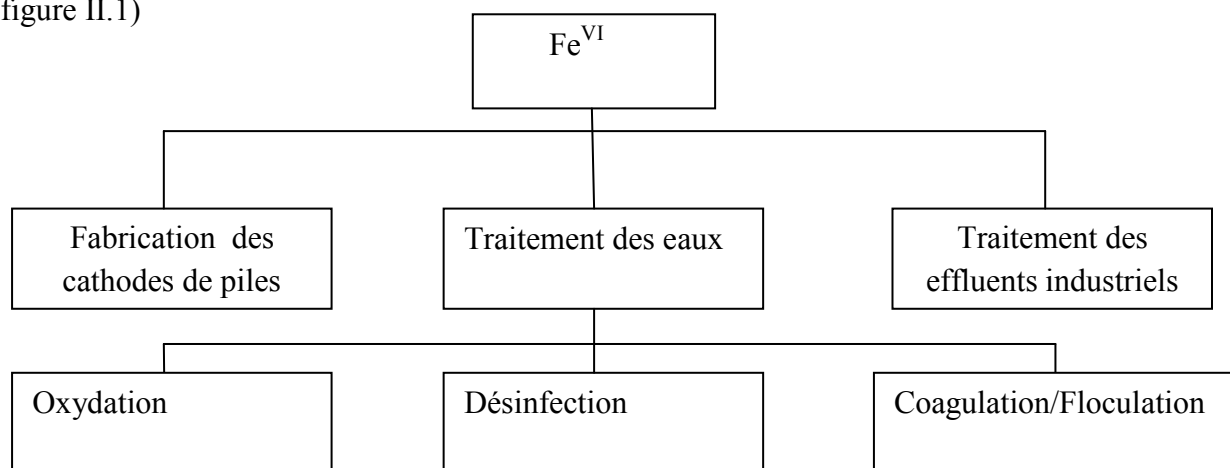


Figure II.1. Diagramme de Fe^{VI} avec ses principales applications.

II.2 Traitement et épuration des eaux

Un nombre important de coagulants et oxydant/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 oxydant/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 [38]. 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 [3].

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.

II.2.1 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 flocculant est donc surtout un réactif de pontage inter-particulaire qui accroît la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floccs [36,38].

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 [39].

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 [41].

II.2.2 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 (VI), divers auteurs ont considéré leur oxydabilité et donc leur élimination potentielle.

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 thio-urée, les thiosulfates, les oxoanions du chlore et les composés d'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. Dans l'étude de Waite et Gilbert [42], 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.

L'oxydation de plusieurs polluants inorganiques tels que le cyanure, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène a aussi été étudiée [3]. 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.

II.2.3 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 la chloration, plusieurs efforts ont cherché à minimiser leur concentration lors de la désinfection de l'eau potable par le chlore. En considérant cette technologie couteuse, 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 du potassium a été étudié comme une meilleure alternative de désinfection des eaux. Murmann et Robinson (1974) [43] 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 0-50 ppm de FeO_4^{2-} , 99.9% des *Escherichia coli* ont été tués, lorsque la dose de fer était de 6 mg.L^{-1} , le pH de l'eau à 8,2 et le temps de contact de sept minutes [43], [44].

II.2.4 Elimination de l'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 oxydantes et coagulantes, le Fe(VI) peut être utilisé comme nouvel agent d'élimination de l'arsenic. Pour diminuer la teneur en arsenic de l'eau potable on utilise le ferrate de potassium [45]. L'oxydation passant par deux étapes produit de l'arsénite ferrique qui n'est pas dissous précipite et s'installe dans la solution.

II.3 Autres application des ferrates

II.3.1 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 L'efficacité de l'élimination des algues a remarquablement 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 [46].

II.3.2 Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène

Le ferrate 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, l'industrie chimique, l'industrie papetière, les tanneries, les industries, 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 l'odeur du gaz, mais aussi à cause de la corrosion de produite par les produits d'oxydation du sulfure d'hydrogène sur le béton des égouts [47], [48]. Le ferrate peut oxyder le sulfure d'hydrogène en moins d'une second, 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 [49].

II.3.3 Oxydant dans les traitements des boues

Le traitement au ferrate 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 peut réduire les composés organiques dangereux dernièrement identifiés comme disrupteurs d'endocrine [49].

II.3.4 Oxydant dans la dégradation des tensioactifs

Les agents tensioactifs, appelés aussi surfactants sont des composés organiques dotés d'un groupe hydrophobe et d'un groupe hydrophile. 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 peut être utilisé pour oxyder les tensioactifs cationiques en produits non toxiques [50].

III.1 Définition des colorants

Ce sont des composés organiques, capable d'absorber certaines radiations lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires. Cette propriétés résulte de l'introduction dans leurs molécules, de certaines groupes d'atome dénommés chromophores et les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes .ces chromogènes n'acquirent des possibilités tinctoriales que par association à d'autre groupes d'atome, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommes auxochromes.

La multiplicité structurale de ces colorants réside dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [52].

III.2 Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm) sont colorés. En outre, les colorant consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes, et de structures aromatique conjuguées.

Les différent classe des colorants, selon leurs constitution chimique, sont : les colorant acides, à mordant, métallifères, colorant directs, cationiques au soufre, de cuve, réactifs azoïques et pigmentaires [53].

III.3 Toxicité des colorants

Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie textile. D'un point de vue purement technologique, ces substances sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau. Or, dans certains pays comme l'Algérie, dont les ressources hydriques sont relativement limitées, les eaux traitées sont souvent réutilisées en irrigation. Si le traitement n'est pas suffisamment efficace, les produits toxiques peuvent atteindre l'homme à travers la chaîne alimentaire. Or, la biodégradabilité des colorants textiles est très faible à cause de la présence dans leurs molécules de noyau aromatique [54].

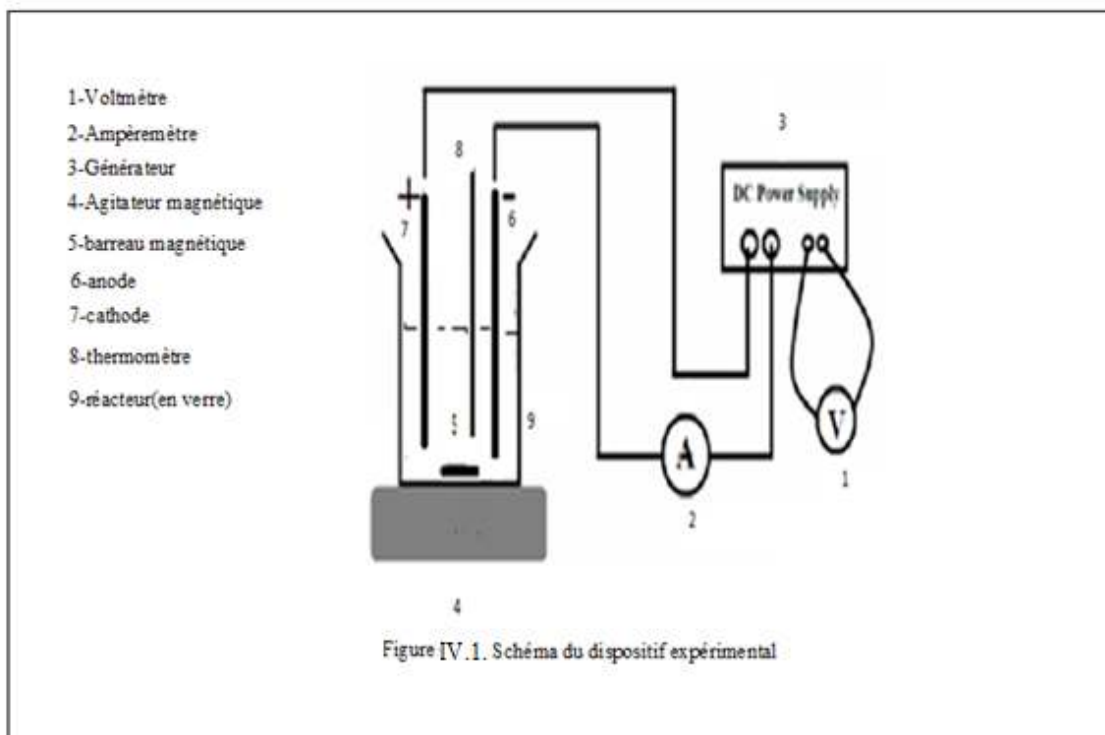
IV 1. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental qui a servi aux différents essais, pour d'une part la production de ferrates en solution et d'autre part pour une application d'oxydation de deux colorants de l'unité de textiles de Boufarik, est composé d'un réacteur d'électrocoagulation sous agitation magnétique, sous une vitesse de 50 tours par minute, tout au long de l'électrolyse.

L'unité d'électrocoagulation se compose de deux électrodes en fer. Les électrodes de même dimension sont plongées dans un bécher de 250 ml de volume et de diamètre 6cm. Pour chaque électrode, la surface immergée (active) est 46.64cm^2 ($5,3\text{cm}\times 4,4\text{cm}$) et la distance les séparant est de 1 cm.

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 par des mesures sur un ampèremètre et un voltmètre.

La température de la solution est mesurée tout au long de l'opération d'électrolyse à l'aide d'un thermomètre. Figure1, photo 2.



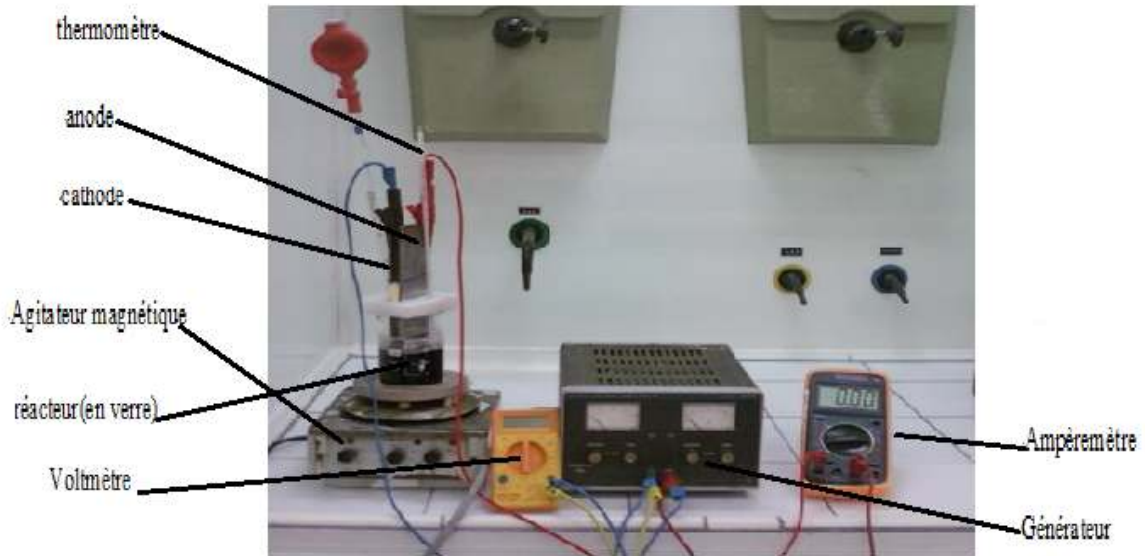


Figure IV.2. Montage d'électrocoagulation.

IV.2. Réactifs

L'électrolyte utilisé est l'hydroxyde de sodium (NaOH) commercialisé par la société Panreac. Une solution concentrée à 14M est préparée par dissolution de 114,28g de NaOH dans 200 ml d'eau distillée [4]. La solution est soumise à une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation complète de la solution.

IV.3. Electrodes

D'après la littérature [22] le choix des électrodes en fer est 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 VI.1.

L'étude de la nature des électrodes est effectuée en utilisant deux anodes, une première anode A₁ avec une teneur en carbone de 0.079% et une deuxième anode A₂ avec une teneur de 0.112%.

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

Tableau IV. 1. Composition chimique des électrodes en fer

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%
A ₁	0.079	0.021	0.301	0.0083	0.0082	0.0010	0.021	0.0023
A ₂	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%
A ₁	0.133	0.014	0.013	0.0005	0.0040	0.0010	0.018	0.0020
A ₂	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%
A ₁	0.0009	0.0010	0.017	0.0059	0.0010	0.018	0.0015	0.010
A ₂	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%	
A ₁	0.0009	0.0020	0.0015	0.0005	0.010	0.014	99.3	
A ₂	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	

IV.5. Nettoyage des électrodes en fer

Au cours des différents essais, les électrodes s'oxydent et un nettoyage mécanique et chimique est nécessaire avant chaque expérience [53]. 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 distillée.
- Décapage dans une solution d'acide chlorique (Hcl à 10%) pendant (5 min).
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage dans l'étuve a 30°C.

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

IV.6. Technique analytique

L'absorbance UV à une longueur d'onde 510 nm caractéristique des ions ferrates [4] est mesurée en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 1601, avec une cellule de 1 cm en quartz.

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 40 est préconisé.

$$A = \epsilon LC$$

Où :

A : l'absorbance de la solution de ferrates

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

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

Pour les ferrates, le coefficient d'extinction est de $1150 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ à une longueur d'onde de 510 nm [17].

Toutes les 30 minutes, un échantillon de 1ml de la solution de ferrates est prélevé de la solution colorée par pipetage et est ajouté à 39ml d'une solution de NaOH (1M) [54]. Une mesure de l'absorbance de cet échantillon est effectuée à une longueur d'onde 510 nm.

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

$$R(\%) = m_{\text{exp}} / m_{\text{th}} \times 100$$

$$m_{\text{exp}} = AfM / \epsilon L$$

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

Donc :

$$R \% = (Af \times nF) / (It \times \epsilon L)$$

où :

R% : rendement d'électrolyse en ferrates.

A : absorbance à une longueur d'onde de 510 nm.

f : facteur de dilution (f=40).

n : nombre d'électron (n=6).

F : constante de Faraday (F=96500 C mol⁻¹).

I : intensité de courant (A).

ε : coefficient d'extinction molaire (cm⁻¹ M⁻¹).

IV.7. Colorants utilisés

Deux colorants industriels de textiles de l'unité de Boufarik, le brun direct2 et le bleu Cibacette sont utilisés.

Le brun direct 2 est un colorant diazoïque, qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur brun foncé, de formule chimique C₂₉H₁₉N₅Na₂O₇S.

Le bleu Cibacette est un colorant anthraquinonique, qui se présente sous la forme d'une poudre d'une couleur bleue, de formule chimique C₁₇H₁₆N₂O₃.

Ils sont préparés, comme suit :

Une masse de 0.02 g du colorant est ajouté à 500 ml d'eau distillée.

Des échantillons de 100 ml sont prélevés, auxquels sont ajoutés différentes fractions volumiques d'une solution de ferrates d'une concentration de 6.10 ×10⁻³ mole, obtenue après 4 heures d'électrolyse sous une intensité de courant de 1A et une anode ayant une teneur en carbone de 0.112%.

Les échantillons sont mis sous agitation pendant un temps de contact d'une heure pour être analysés par spectrophotométrie, après une heure de décantation. On mesure leurs absorbances à 425 nm pour le brun direct2 et 630 nm pour le bleu Cibacette.

Le rendement de l'élimination est calculé comme suit :

$$R_C(\%) = (Ab_i - Ab_f) / Ab_i \times 100$$

R_C% : le rendement d'élimination du colorant.

Ab_i: absorbance initiale.

Ab_f: absorbance finale.

V.1. Observations macroscopiques

D'une manière abrupte, certaines observations au cours des différents essais méritent d'être notées. A savoir une apparition d'une forte coloration rouge pourpre instantanément au début de l'opération d'électrolyse, pour ensuite devenir de plus en plus foncée au cours de la durée de l'opération, comme l'indique la figure V.1.

Il est à noter qu'un fort dégagement d'hydrogène est observé au niveau de la cathode. La température durant toute la durée de l'électrolyse n'excède jamais les 25°C et le pH de la solution est au voisinage de pH= 10 à pH= 11

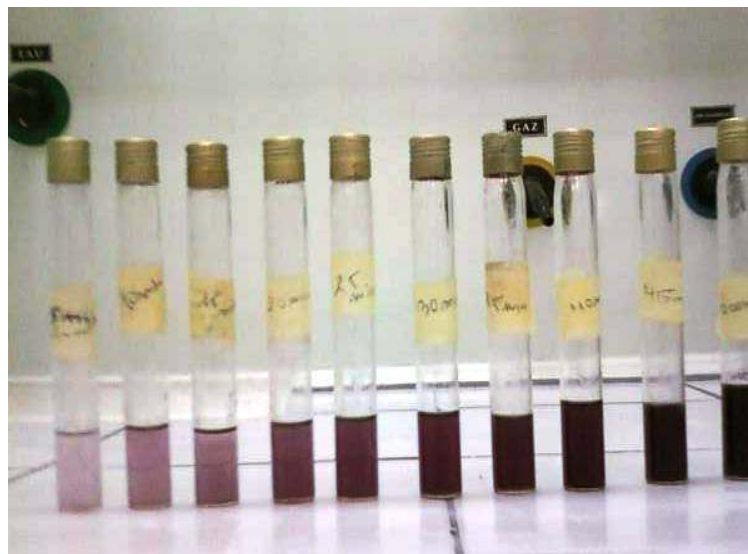


Figure V.1. Variation de la coloration au cours d'électrolyse

Plusieurs paramètres ont été considérés pour assurer dans de bonnes conditions la production des ferrates. Parmi les facteurs les plus influents, la durée d'électrolyse, l'intensité de courant et la teneur en carbone de l'anode ont été considérées.

Les observations visuelles sur les électrodes font apparaître au niveau de la cathode une couche d'oxyde noire qui a tendance à se déposer au cours du temps et qui correspond au dégagement de l'hydrogène dans la zone de la cathode immergée dans la solution (figure V.2). Ce dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode est fortement lié à la production des ferrates. En effet, comme l'indiquent certains auteurs [50] qui confirment que le rendement de la production des ferrates diminue lorsque la formation d'hydrogène augmente. Il est à noter ; que la densité de courant appliquée entre les électrodes peut

affecter considérablement l'importance du dépôt noir sur la cathode (figure V.2), et par conséquent témoigner de la quantité d'hydrogène produite au niveau de la cathode ce qui n'est pas sans effet sur le rendement de la production des ferrates.

A titre d'illustration, un calcul approximatif de la quantité d'hydrogène dégagé au niveau de la cathode suggère que pour des densités de courant de 5.36, 10.72 et 21.44 mA/cm², les masses théoriques de l'hydrogène sont respectivement de 0.0062, 0.012 et 0.024 g (annexe A).

A priori, il est vraisemblable que pour la cathode utilisée, une densité de courant de 10.72 mA/cm² donne de meilleurs rendements de production de ferrates que des densités de courant de 5,36 et 21,44 mA/cm².

Par ailleurs, en fonction de la durée d'électrolyse, une couche d'oxyde a tendance à se former sur la surface de l'anode. Cette couche de passivation qui se forme à la surface de l'anode, s'épaissit dans le temps et protège ainsi l'électrode de sa dissolution (figure V.3). Il s'agit d'une passivation anodique qui est un phénomène commun dans le processus d'électrocoagulation [15]. A ce titre, la densité de courant est un paramètre à prendre en considération pour limiter cette couche de passivation. En effet, le 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. Ce phénomène limite la formation des produits intermédiaires, et par conséquent celle des ferrates [16].



Figure V.2. Cathode après l'électrolyse avec des intensités de courant de 0.5 A et 1A.

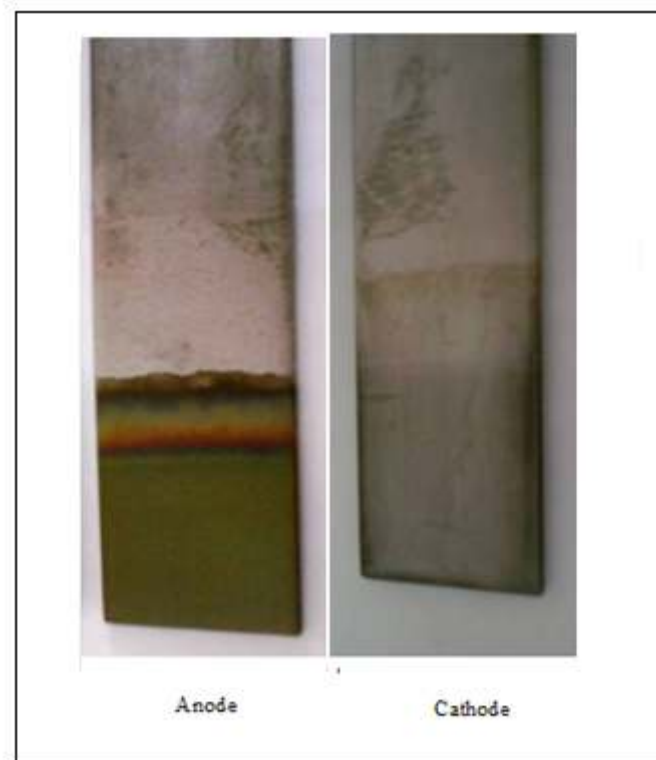


Figure V.3. Electrodes après l'électrocoagulation (0.5A).

V.2. Influence de la teneur en carbone de l'Anode.

V.2.1. Choix de l'anode

Pour se faire l'étude de l'influence de l'intensité de courant pour deux anodes à différentes teneurs en carbone sur la production de ferrate en solution a été effectuée.

Le temps d'électrolyse retenu arbitrairement est de 2 heures sachant que celui-ci varie de 25 minutes à 5 heures d'après la littérature [16], [4]. Par ailleurs, le calcul du Rendement qui est représenté comme étant le rapport de la masse expérimentale de l'anode après utilisation par rapport à la masse théorique calculée, a permis d'établir le choix du type de l'anode qui correspond au rendement maximale et qui correspond à la meilleure production des ferrates en solution.

A cet effet, pour les anodes A₁ et A₂ dont les pourcentages de carbone sont de 0,079 et 0,112% respectivement, 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 pour laquelle le rendement d'électrolyse optimale de chaque anode a été déterminé.

V.2.1.1 Anode A₁

Les rendements calculés de l'électrolyse dans les conditions opératoires déjà prédéfinies pour la production des ferrates pour l'anode A₁ sont consignés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Rendements de A1 pour des densités de courant 5.36, 10.72 et 21.44 mA/cm²

I(A)	$\Delta m_c(g)$	$\Delta m_a(g)$	$m_{th}(g)$	$m_{exp}(g)$	$i(mA/cm^2)$	R(%)
0.25	0.01	0.044	0.37	0.09	5.36	24.32
0.5	0.01	0.11	0.74	0.21	10.72	30.00
1	0.02	0.44	1.49	0.218	21.44	14.65

L'analyse des résultats obtenus en utilisant l'anode A₁ pour une durée de l'électrolyse de 2 heures a permis de définir que le meilleur rendement de production de ferrates qui est de 30% est obtenu pour une densité de courant de 10,72 mA/cm², correspondant à une concentration d'environ $1,78 \times 10^{-3}$ mol/l.

V.2.1.2 Anode A₂

De la même manière l'anode A₂, dont la teneur de carbone est de 0,112 % , a permis de réaliser un rendement optimal d'électrolyse de 53,64% , pour une densité de courant de 10,72 mA/cm² correspondant à une plus forte concentration des ferrates en solution. Les résultats sont consignés au (tableau V.2).

Tableau V.2. Rendements de A₁ pour des densités de courant 5.36, 10.72 et 21.44 mA/cm²

I(A)	Δm_c (g)	Δm_a (g)	m_{th} (g)	m_{exp} (g)	i (mA/cm ²)	R(%)
0.25	0.01	0.08	0.37	0.130	5.36	35.64
0.5	0.01	0.15	0.70	0.416	10.72	53.66
1	0.02	0.55	1.49	0.413	21.44	27.51

Conformément aux résultats obtenus pour l'anode A₁ et l'anode A₂, il apparait nettement qu'un taux de carbone de 0.112% (Anode A₂) est très favorable à la production de ferrate dans les conditions déjà précitées. Une densité de courant de 10.72 mA/cm², équivalente à une intensité appliquée de 0.5 A, présente les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates (figure V.4). En effet, l'anode A₂ permet d'atteindre une augmentation substantielle du rendement de l'électrolyse d'environ 23% pour une densité de courant de 10.72 mA/cm².

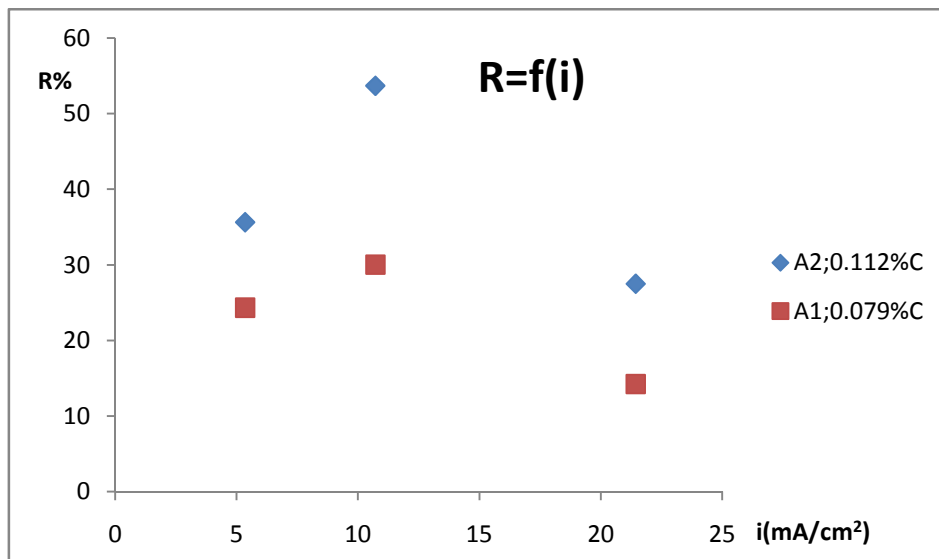


Figure V.4. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction de la densité de courant pour un temps de 2 heures.

V.3. Influence de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates.

Suite aux performances de l'anode A₂ pour la production des ferrates, comparativement à celles de l'anode A₁, le suivi de la durée de l'électrolyse sur les rendements de production des ferrates est effectué en utilisant l'anode A₂.

Pour un temps d'électrolyse variant de 30 à 240 minutes et pour les intensités retenues de 5.36, 10.72 et 21.44 mA/cm², il apparaît que la concentration des ferrates produits varie linéairement en fonction de la durée de l'électrolyse dans les conditions opératoires citées ultérieurement (figure V.5).

Par ailleurs pour une densité de courant variant de 10 à 21 mA/cm², la concentration des ferrates reste pratiquement constante pendant toute la durée de l'électrolyse.

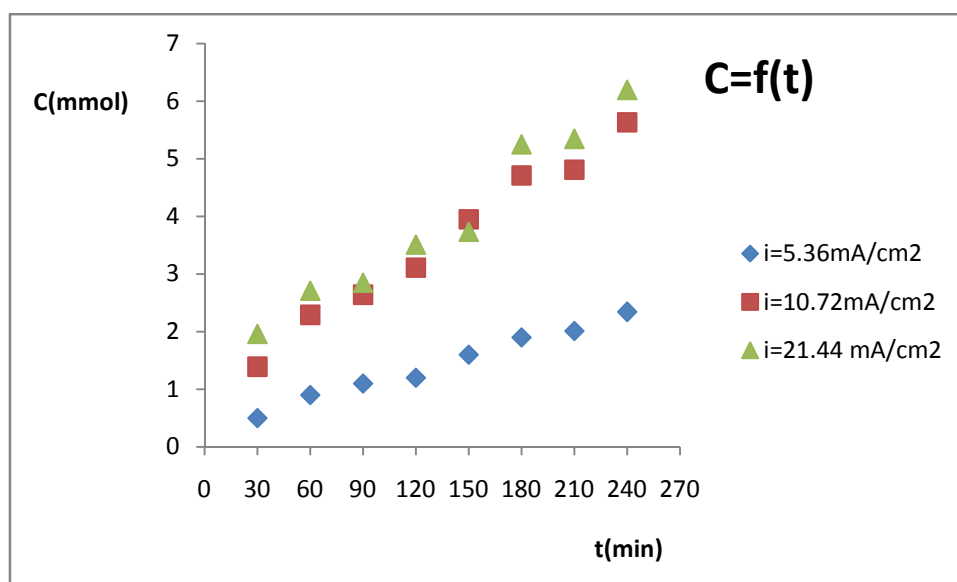


Figure V.5. Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps

En se basant sur les méthodes de calculs du rendement de production des ferrates (annexe B), la variation du rendement en fonction de la durée d'électrolyse, pour différentes densités de courant (figure V.6), révèle une diminution rapide du rendement pour atteindre au bout de 90 minutes, un état quasi-stationnaire.

Les meilleurs rendements obtenus pour une densité de courant de 10.72 mA/cm² varient de 45 à 90%. Le rendement optimal retenu est de 90% correspondant à un temps d'électrolyse de 30 minutes. En prenant en considération l'efficacité de la formation des

ferrates (VI) et leur instabilité en solution au cours du temps, une durée de 30 minutes est à préconiser [17].

Tableau V.3. Variation du rendement en fonction de la densité de courant.

t (min)	30	60	90	120	150	180	210	240
R%(5.36 mA/cm ²)	64.51	58.06	47.31	38.91	42.26	40.92	37.10	37.75
R%(10.72mA/cm ²)	89.76	74.45	56.64	50.53	50.98	50.98	44.94	45.38
R%(21.44mA/cm ²)	63.84	43.99	30.84	28.29	30.51	33.92	24.78	24.93

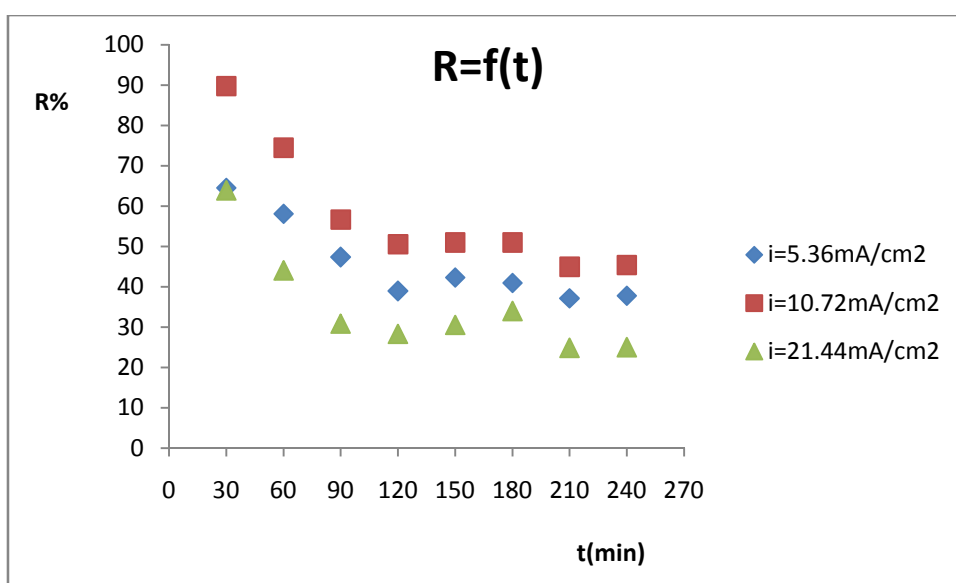


Figure V.6 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps

VI.1. Abattement des colorants

Dans le cadre de l'application des ferrates (VI) produits par voie électrochimique, pour oxyder une molécule organique, deux colorants textiles de l'unité de Boufarik ont fait l'objet d'essais sur l'abattement de la coloration du brun direct et du bleu Cibacette.

La variation de l'efficacité de l'abattement de la coloration en fonction de la teneur des ferrates fraîchement synthétisés (figure 1) révèle une augmentation en fonction de la concentration injectée. Autrement dit les teneurs en ferrates utilisées permettent des abattements variant de 40 à 90% pour les deux colorants le brun direct et le bleu Cibacette.

Par ailleurs, il est à noter que l'injection des ferrates (VI) dans les colorants fait observer un dégagement de microbulles dès les premières secondes de la réaction. Ces bulles sont vraisemblablement du CO_2 [56]. Après un certain temps une coloration brunâtre se développe dans la solution révélatrice de la formation d'oxyde ferrique Fe(III), justifiant ainsi l'instabilité des ferrates (VI) figures (VI.2, VI.3).

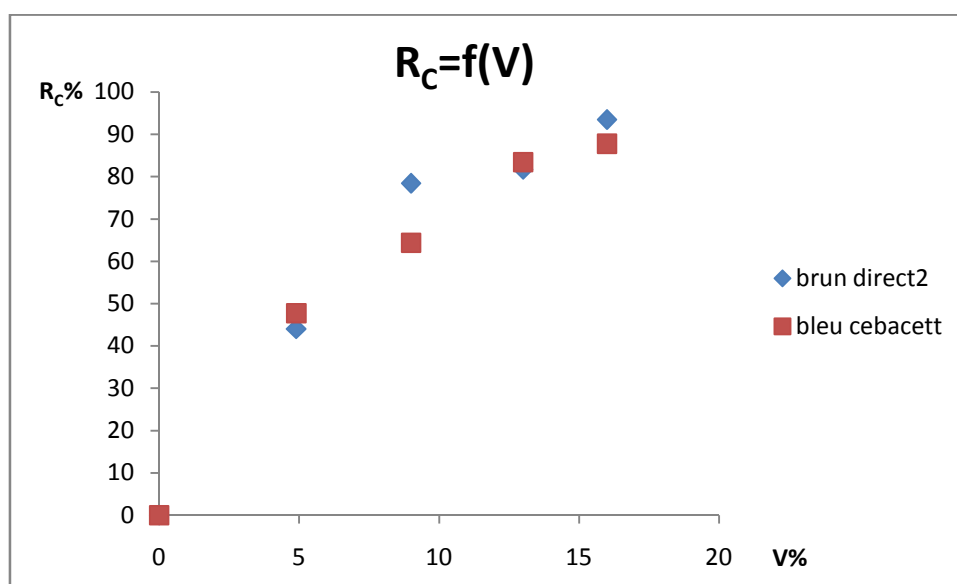


Figure VI.1. Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de la concentration des ferrates.



Figure VI.2. Le brun direct après l'élimination de la coloration

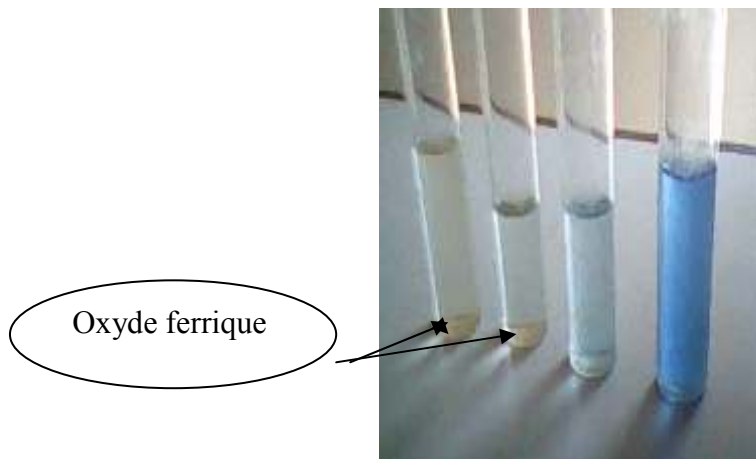


Figure VI.3. Le bleu Cibacette après l'élimination de la coloration

CONCLUSION GENERALE

D'une manière abrupte, l'étude préliminaire de la synthèse des ferrates (VI) dans un réacteur électrochimique conçu au laboratoire, a permis d'optimiser les conditions opératoires (type d'électrodes, la densité de courant et la durée d'électrolyse) relatives au meilleur rendement d'électrolyse.

En effet, comparativement entre les résultats obtenus pour l'anode A₁ et l'anode A₂, il apparaît nettement qu'un taux de carbone de 0.112% (Anode A₂) est très favorable à la production de ferrate, permettant sur une durée de deux heures, un rendement de 53.66% pour une densité de courant de 10.72 mA/cm².

Une densité de courant de 10.72 mA/cm² équivalente à une intensité appliquée de 0.5 A, présente les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates. En effet, l'anode A₂ permet d'atteindre une augmentation substantielle du rendement de l'électrolyse par rapport à l'anode A₁, d'environ 23% pour une même densité de courant de 10.72 mA/cm².

Les meilleurs rendements de ferrate obtenus pour une densité de courant de 10.72 mA/cm² varient de 45 à 90%, en utilisant l'anode A₂. En effet, le rendement optimal retenu est de 90%, correspondant à un temps d'électrolyse de 30 minutes.

Pour ce qui est des essais effectués sur les deux colorants textiles, le brun direct et le bleu Cibacette, il apparaît que l'efficacité de l'abattement de la coloration en fonction de la teneur des ferrates, fraîchement synthétisés, augmente en fonction de la concentration injectée. Les teneurs en ferrates utilisées permettent des abattements variant de 40 à 90% pour les deux colorants. Il est à noter, que ces pourcentages d'abattement sont comparable indépendamment de la nature de la molécule organique.

En perspective, ce travail suggère une maîtrise des processus de l'utilisation des ferrates (VI) pour une meilleure approche de leur utilisation in situ.

Bien qu'un certain nombre de recherches aient été menées ces dernières années, pour étudier l'efficacité des ferrates (VI) comme un oxydant ou un désinfectant dans le traitement des eaux. En revanche, quelques questions fondamentales restent à éclaircir. Elles sont essentielles pour l'utilisation des ferrates (VI) à grande échelle dans le traitement de l'eau à savoir :

-L'évaluation de la toxicité des sous-produits issues de la dégradation des molécules organiques par les ferrates (VI) ;

- L'évaluation des effets de la concentration des ferrates (VI) et de leur pH, sur la coagulation-floculation des métaux lourds, ainsi que divers micro-polluants
- La réalisation à grande échelle pour valider la performance du traitement obtenue dans les études de laboratoire et d'évaluer l'aspect technico-économique de l'utilisation de ferrate (VI).

References bibliographies:

- [1]. 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.
- [2]. Griffith WP. «Infrared spectra of the tetrahedral oxyanions of the transition metals». *J Chem Soc (A)*:1467–68 .1966.
- [3]. Etleva Ostrosi : « Synthèse des ferrates en utilisant le chlore comme oxydant »
Thèse de doctorat 15 octobre 2007 _ université de Nancy .
- [4]. Jiang J.Q., Lloyd B: « 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.
- [5]. Stahl G.E: «Opusculum Chimico-Physico-Medium», *Hlae Magdeburgiae*, p.742, 1715.
- [6]. Poggendorf J.C: «Pogg. Ann;54»,p.161,1841
- [7]. Tousek J: «Electrochemical production of sodium ferrate» *Coll.Czech Chem.Commun.*27.pp.914-919, 1962.
- [8]. Helfrich B.Lang K: «Uber salze der eisensaure» *Z.Anorg.allg. Chem.*263,pp.169-174,1950.
- [9]. J.G. Ibanez, M. Tellez-Giron, D. Alvarez and E. Garcia-Pintor, Laboratory Experimentson: «The electrochemical remediation of the environment. Part Microscale production of ferrate», *J. Chem. Educ.*, 81251-254, 2004.
- [10]. M.L. Hoppe, E.O. Schlemper and R.K. Murmann: « Structure of dipotassium ferrate (VI) »*Acta Cryst.*, B.38 2237-2239,1982.
- [11]. 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.
- [12]. 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;Iron(VI) «Hypothical candidate for the Marrtian oxidant»,*Icarus* 147,pp,68-78,2000
- [13]. Johnson M.D., Sharma V.K:«Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one –electron reductans»,*Inorg.Chim.Acta*,293,pp.229-233,1999.

- [14]. Wagner W.F. Gump J.R., Huert E.N: «Factor affecting the stability of aqueous potassium ferrate solution» *Anal. Chem.*, 24, pp.1497-1498, 1952.
- [15]. Holt, P.K., Barton G.W, Wark, M. et Mitchell, C.A. « A quantitative comparison between chemical dosing and EC » *Coll. Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 211 233-248. 2002.
- [16]. Mollah, Y.A.M., Schennach, R., Parga, J.R. et Cocke, D.L: «Electrocoagulation science and applications » *J. Hazard. Mater* B8 29–41. 2001.
- [17]. Zuzana M, K Bouzek, Jan Hives, Virender K. Sharma, Raymond J. Terryne, J. C Baumc: «Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) » *Electrochimica Acta* 54 2673– 2683. 2009.
- [18]. M Alsheyab , J Jiang , C Stanford «On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review » *Journal of Environmental Management* 90 1350–1356 . 2009.
- [19]. Denvir A., Petcher D: « Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool anode. » *J. Appl. Electrochem.*, 26 pp. 815- 822, 1996.
- [20]. Denvir A., Petcher D.: «Electrochemical generation of ferrate .Part II: Influence of anode composition. » *J. Appl. Electrochem.*, 26, pp. 823- 827, 1996.
- [21]. Bouzek K., Rousar I.: « 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.: « 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., Schmidit M.J., Wragg A.A.: «Influence of the stability of electrochemically-prepared ferrate solution. » *J. Chem. Tech. Biotech.*, 74, pp. 1188-1194, 1999.
- [24]. Bouzak K., Schmidit M.J., «Electrochemical ferrate production-anode material aspects». *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 145, pp. 153-160, 1999.
- [25]. Bouzak K., Schmidit M.J., Wragg A.A.: «Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate production by anodic iron dissolution. » *Electrochem. Commun.*, 1, pp. 370-374, 1999.

- [26]. 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.
- [27]. Wood RH. : «The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion». J Am Chem Soc; 80:2038–41. 1958.
- [28]. Carr J D, Kelter PB, Ericson AT. « Ferrate (VI) oxidation of nitrilotriacetic acid ». Environ Sci Technol; 15: 184–7. 1981.
- [29]. Jia HD, Yang XL, Yang Y, Gao Y. «Direct spectrophotometric determination of ferrate(VI) ». Chin J Anal Chem; 27:617. 1999.
- [30]. 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.
- [31]. Wood R.H.: «The heat, free energy, and entropy of ferrate ion J. Am. Chem. Soc. » 80, pp. 2038-2041. 1958.
- [32]. Delauden L., Laszlo P: «A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate » J Org. Chem. 61 pp. 6360-6370, 1996.
- [33]. Delauden L., Laszlo P., Lehance P: «Oxidation of organic substrates with potassium ferrate in the presence of the K10 montmorillonite Tetrahedron» Lett., 36 pp. 8505-8508. 1995.
- [34]. Johnson et Hornstein B.J: «Unexpected selectivity in the oxidation of arylamines with ferrate-preliminary mechanistic consideration. » Chem. Commun. 8 pp. 965-966. 1996.
- [35]. Licht S; Tel-Vered R; Halperin L: Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. Electrochem. Commun; 4, pp. 933-937, 2002.
- [36]. Licht S; Wang B.H; Ghosh S: «Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery», Science, 285, pp. 1039-1042, 1999.
- [37]. Licht S; Wang B; Gosh S: «Insoluble Fe(VI) compounds: effects on the super-iron battery, Electrochem. Commun »; 1, pp. 522-526, 1999.
- [38]. Licht S; Wang B; Gosh S « Solid phase modifiers of the Fe (VI) cathode: effects on the super-iron battery », Electrochem. Commun ; 1, pp. 527-531, 1999.
- [39]. Weast R.C: «In Handbook of Chemistry and Physics (51ed) » ; CRC Press Cleveland, OH (1970-1971) p111, 1971.
- [40]. Sharma V.K: «Potassium ferrate VI An environmentally friendly oxidant» Advan. Environ. Res; 6, pp. 143-156, 2002.

- [41]. Gray K.A; Wait T.D: «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.
- [42]. Gilbert M.B ; Wait T.D :« An investigation of the applicability of ferrate ion disinfection», J.Am. Water Works Assoc; 68, pp.495-497, 1976.
- [43]. Murman R.K, Robinson P.R : «Experiments utilising FeO_4^{2-} for purifying water». Water Research, 8, pp.546-547, 1974.
- [44]. Vogels C.M ; Johnson M.D : «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
- [45]. Ma J; Liu W: «Effectiveness of ferrate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters ». Water Research, 36, pp.4959-4962, 2002.
- [46]. Hoffmann M.R: «Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulphide by hydrogen sulfide in acidic solution. » J.Env.Tech; 11, pp.61-66, 1977.
- [47]. Katronarou A.Hoffman M.R:« Catalytic autoxidation of hydrogen sulphide in wastewater. » J.Env.Sci.Tech; 25pp.1153-1160, 1991.
- [48]. Cadena F. Peter R.W: «Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulphide control». J. Water Pollut. Control Fed; 60, pp.1259- 1263, 1988.
- [49]. Kim et Sharma V.K:«Innovative [Iron (VI)] technology in sludge treatment » Proceed.Int.Symp; Prague, pp83-92, , 2004.
- [50]. Eng Y.Y.Sharma V.K; Ray A.K: « Ferrate (VI) Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant», Chemosphere, 63 pp1785-1790, 2005.
- [51]. L.Zhenwang; C.Zhenlu : «The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism». 15th World Conference on Non-destructive Testing, Rome , 15-21 October 2000.
- [52]. Jorge G. I, M Tellez-Giron :« laboratory experiments on the electrochemical remediation of the environment». part 6. Microscale Production of ferrate, Centro Mexicano de Quimica en Microescala, Departamento de Ing. y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana. Prolongacion Reforma # 880, 01210 Mexico, D. F. Mexico. 2001.
- [53]. Ghernaout D « Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par electrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau » Blida, le 4 Octobre 2008.

- [54]. M Alsheyab, J Jiang, Cecile S: «Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions» 178, 2010.
- [55]. Sharma, K. V. «Preprints of Extended Abstracts » Vol. 40, No. 1, Paper 10. American Chemical Society Meeting: San Francisco, CA, Mar. 26-30; pp 131-132, 2000.
- [56]. Denvir, A.; Pletcher, D. J. « Appl. Electrochem». 26, 815-822, 1996.
- [57]. M Alsheyab J Jiang, «Stanford Risk assessment of hydrogen gas production in the laboratory scale electrochemical generation of ferrate (VI) »
Division of Chemical Health and Safety of the American Chemical Society Elsevier Inc.
2007.

ANNEXE A

Calcul de la masse d'hydrogène [57]

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

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

m_h : 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) (ferrate)

F : constant de Faraday (F=96500 C mol⁻¹)

➤ Pour une intensité de courant I=0.25A

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

$$m_h = 0.0062g$$

➤ Pour une intensité de courant I=0.5A

$$m_h = 0.012g$$

➤ Pour une intensité de courant I=1A

$$m_h = 0.024g$$

ANNEXE B

Différence de masse des électrodes avant et après l'EC

$$\Delta m_a = m_{ai} - m_{af} = 0.15 \text{ g}$$

$$\Delta m_c = m_{ci} - m_{cf} = 0.01 \text{ g}$$

Selon la loi de Faraday :

La masse théorique des ferrates [54], [18], [4]

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

Où :

m_{th} : la masse théorique (g).

I : intensité de courant (A).

M : la masse molaire du ferrate ($M=120 \text{ g mol}^{-1}$).

n : nombre d'électron ($n=6$).

F : constant de Faraday (96500 C mol^{-1}).

t : le temps d'électrocoagulation (s).

$$m_{th} = (0.5 \times 120 \times 60 \times 120) / 6 \times 96500 = 0.7 \text{ g}$$

$$m_{th} = 0.7 \text{ g}$$

Par la loi de Beer Lambert:

$$A = \epsilon LC \rightarrow C = A/\epsilon L$$

$$C = Af/\epsilon L$$

f : facteur de dilution ($f=40$)

$$\epsilon = 1150 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}, L = 1 \text{ cm}$$

$$C = 0.450 / 1150 \times 1 = 0.00039 \times 40 = 0.015 \text{ M}$$

La concentration des ferrates est de 0.015M dans 1000ml de solution

Pour 200ml :

$$C = 0.015 \times 200 / 1000 = 0.0031$$

$$C = 0.0031 \text{ M}$$

La masse expérimentale des ferrates [54], [18], [4]

$$C = m_{exp}/M$$

C : la concentration (mol)

m_{exp} : la masse expérimentale des ferrates (g)

M : la masse molaire de l'ion ferrate (VI) (g/mol); $M=120 \text{ g/mol}$

$$m_{\text{exp}} = C \times M = 0.0031 \times 120 = 0.375$$

$$m_{\text{exp}} = 0.375 \text{ g}$$

Le rendement en ferrates

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

R% : le rendement de la formation des ferrates

m_{exp} : la masse expérimentale des ferrates

m_{th} : la masse théorique des ferrates

$$R\% = 0.375 / 0.7 = 53.66\%$$

$$R\% = 53.66\%$$

La densité de courant

$$i = I / S$$

i : densité de courant

I : l'intensité de courant

S : la surface immergée

$$i = 0.5 \times 10^3 / 46.64 = 10.72 \text{ mA/cm}^2$$

$$i = 10.72 \text{ mA/cm}^2$$

ANNEXE C

Tableau C.1. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i = 5.36 \text{ mA/cm}^2$, 0.078%C et t=2h.

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	0	2.11	2.10	2.10	2.08
C (mmol)	0	0.31	0.48	0.66	0.76

Tableau C.2. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i = 10.72 \text{ mA/cm}^2$, 0.078%C ; t=2h

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	2.17	2.17	2.16	2.16	2.15
C (mmol)	0	0.77	1.01	1.45	1.78

Tableau C.3. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i = 21.44 \text{ mA/cm}^2$, 0.078%C ; t=2h.

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	0	3.50	3.44	3.38	3.37
C (mmol)	0	0.74	1.10	1.53	1.82

Tableau C.4. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i = 5.36 \text{ mA/cm}^2$, 0.112%C ; t=2h.

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	0	2.12	2.07	2.04	2.04
C (mmol)	0	0.5	0.78	1.06	1.09

Tableau C.5. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i=10.72 \text{ mA/cm}^2$, $0.112\%C$; $t=2h$.

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	0	2.19	2.15	2.14	2.13
C (mmol)	0	1.46	2.34	2.58	3.13

Tableau C.6. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i= 21.44 \text{ mA/cm}^2$, $0.112\%C$; $t=2h$.

Temps (min)	0	30	60	90	120
ddp(volt)	0	3.63	3.62	3.60	3.59
C (mmol)	0	1.94	2.64	2.78	3.44

Tableau C.7. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i= 5.36 \text{ mA/cm}^2$, $0.112\%C$; $t=4h$.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240
ddp(volt)	2.16	2.16	2.12	2.11	2.11	2.11	2.10	2.10
C (mmol)	0.60	0.90	1.10	1.20	1.62	1.91	2.01	2.34

Tableau C.8. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour
 $i= 10.72 \text{ mA/cm}^2$, $0.112\%C$; $t=4h$.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	210	240
ddp (volt)	2.16	2.16	2.12	2.11	2.11	2.11	2.10	2.10
C (mmol)	1.39	2.29	2.64	3.11	3.95	4.71	4.81	5.63

Tableau C.9. Evolution de la concentration des ferrates en fonction du temps, pour

$i = 21.44 \text{ mA/cm}^2$, $0.112\%C$; $t=4h$.

Temps(min)	30	60	90	120	150	180	210	240
ddp(volt)	3.68	3.63	3.60	3.59	3.59	3.53	3.53	3.70
C (mmol)	1.96	2.71	2.85	3.51	3.73	5.25	5.34	6.19

ANNEXE D

Tableau D.1. Rendement d'élimination du colorant brun direct 2 en fonction du volume de ferrate

V % de ferrates	0	4.9	9	13	16
R%	0	44.01	78.37	81.66	93.43

Tableau D.2. Rendement d'élimination du colorant bleu Cibacette en fonction du volume de ferrate

V% de ferrates	0	4.9	9	13	16
R%	0	47.71	64.35	83.39	87.75