

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de KHEMIS MILIANA



Département des Sciences et de la techniques

Faculté de la Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme

Master

En

Génie des procédés

Spécialité :

Génie d'environnement

**ELIMINATION DES COLORANTS PAR SELS DES
FERRATES DE POTASSIUM.**

Réalisées par :

Mlle Magraoui Aicha

Mlle Ouadha Meriem

Encadré par : M^{me} MESLI

Président de jury: Mr KHEDRAOUI

Examineur : Mr BOUDECHICHE

Année Universitaire 2015/2016



Remerciements

Au terme de ce mémoire je tiens à remercier, en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

*On tient à remercier vivement notre promotrice **M^{me} MESLI**, pour ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.*

Mes remerciements s'adressent au président ainsi que les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Notre profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

On n'oublie pas certainement à remercier tout le personnel des laboratoires de génie des procédés et de l'analyse de l'université de Khemis-Miliana pour son soutien moral et matériel.

Nous tenons à exprimer toute mes reconnaissances à tous mes amies et collègues de 2^{ème} master génie d'environnement année 2016

Enfin, on remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

Ma très chère mère qui m'a toujours apporté son amour et son affection

Mon cher père qui m'a toujours encouragé

A mes très chères sœurs pour l'aide qu'elles m'ont toujours apporté

A mes très chers frères

A mes tantes et mes oncles

A mes chères copines

*A la famille **OUADHA***

A mes cousins et cousines et toute ma famille

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à son élaboration sans oublier

ceux qui m'ont donné leurs avis et leurs orientations

A mes collègues de spécialité génie l'environnement de

année 2016-05-28

Meriem

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère qui m'a toujours apportée son amour et son affection

Mon cher père, qui m'a toujours encouragé, conseillé et

Soutenu dans mon travail

Mes très chères sœurs et leurs chères enfants

Mes très chers frères et leurs chères enfants

Toute ma famille de Magraoui

Mes très chères amies

Mon binôme meriem

Mes camarades de la promo de génie d'environnement

Année 2016

AICHA

يركز هذا العمل على تركيب الحديديات باستخدام أسلوب الكهروكيميائية، وذلك باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم بالكهرباء والدور الذي يمكن أن تقوم به في إزالة الملونات.

وفي هذا الصدد، يتم دراسة معايير معينة لتحديد الظروف المثلى لتركيب الحديديات وهي الكثافة الحالية، وقت التحليل الكهربائي.

وقد اقترح التوليف من ملح الحامض الحديدي في المفاعل الكهروكيميائي أن نسبة الحديد، إلى 99.33

اولا من اجل محلول كميته 14 6.17 حيث كثافته تساوي 13,53 / 2 , قدرها 40 درجة مئوية.

جهة , اجل محلول كميته 16 4.17 حيث كثافته تساوي 27.6 / 2 , ودرجة حرارة قدرها 20 ± 1 درجة مئوية.

وتجدر الإشارة إلى أن الطاقة الكهربائية المستهلكة تتناسب عكسيا مع محصول الحديديات.

لتحقيق قوة الأكسدة من الحديديات تم تقديم تطبيق على نسيج صبغي بوفاريك الذي يتمثل في

.Cibacete

حيث تم الحصول على عائد إنتاج للون ب 6.94 باستخدام الحديديات مع هيدروكسيد البوتاسيوم كميته 14 التيار قدرها 0.5 .

المفتاحية

التحليل الكهربائي، الحديديات IV المنحل بالكهرباء .Cibacete

Résumé

Ce travail axé sur la synthèse des ferrates par une méthode électrochimique, en utilisant le KOH comme électrolyte, servira à apprécier leur efficacité et le rôle qu'ils peuvent jouer dans les processus d'élimination des colorants.

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.

La synthèse des ferrates a été effectuée dans un réacteur électrochimique, avec des électrodes en fer pures à 99.33%, ayant une teneur de 0.061% en carbone.

Les résultats obtenus ont montré que les meilleurs rendements de production de ferrates obtenus sont d'une part, pour une solution à 14M, égale à 6.17%, à une densité de courant $i=13.53 \text{ mA/cm}^2$ et à une température $T=40^\circ\text{C}$.

D'autre part, pour une solution à 16M, ils sont de l'ordre de 4.17% à une densité de courant $i=27.06 \text{ mA/cm}^2$ et à une température $T=20\pm 1^\circ\text{C}$.

Il est à noter que l'énergie électrique consommée est inversement proportionnelle au rendement des ferrates synthétisés.

Afin de se rendre compte du pouvoir oxydant des ferrates synthétisés, une application sur un colorant textile de l'unité textile de Boufarik, le bleu cibacette a été effectuée. Un abattement de la couleur de 94.6% a été obtenu en utilisant des ferrates en solution fraîchement synthétisés, dans une solution de KOH à 14M, pour une intensité de courant 1A.

Mots clés :

Electrolyse, Ferrate(VI), électrolytes, décolorant, bleu cibacette.

Summary

This work focuses on the synthesis of ferrate by an electrochemical method, using KOH as the electrolyte used to assess their effectiveness and the role they can play in the coloring process of elimination.

In this connection, certain parameters are studied to define the optimal conditions for the synthesis of ferrate namely, the current density, time of electrolysis.

Synthesis of ferrate (VI) in an electrochemical reactor has been suggested that a high content in the vicinity of 0.061% carbon in iron electrodes, to 99.33% pure.

The results obtained showed that the best ferrate production yield is obtained for a 14M solution, a current density $i = 13.53 \text{ mA / cm}^2$ corresponding to an intensity of 0.5 A, and temperature $T = 40^\circ \text{ C}$, and a 16M solution, a current density $i = 27.06 \text{ mA / cm}^2$ corresponding to an intensity of 1A, and temperature $T = 20 \pm 1^\circ \text{ C}$.

It is noted that the electrical energy consumed is inversely proportional to the performance of synthesized ferrates.

To realize the oxidizing power of the synthesized ferrates, an application on a textile dye textile unit Boufarik, blue cibacette was made. An allowance of the color of 94.6%.there was obtained using ferrate in freshly synthesized solution, into a solution of 14M KOH, for a 0.5A current.

Key words:

Electrolysis, Ferrate (VI), electrolytes, the coloring process of elimination, bluecibacett.

TABLE DE MATIERES

Introduction.....	1
CHAPITRE I	RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE
I. 1. Introduction.....	2
I.2 Définition	2
I.3 Historique.....	2
I.4 Les propriétés des ferrates.....	3
I.5. La préparation des ferrates	5
I.5.1. Méthode par voie sèche	6
I. 5.2. Méthode par voie humide	6
I.5.3. Méthode par voie électrochimique.....	6
I.5.3.1.Principe	6
I.6 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates	8
I.6.1 L'électrolyte	8
I.6.2 L'anode	8
I.6.3 Cathode	9
I.6.4. La Durée de l'électrolyse	9
I.6.5 Température	9
I.7 Caractérisation de ferrate (VI)	10
I.7.1 Méthode par titrage volumétrique.....	11
I.7.2 Méthode par Spectroscopique	11
I.7.3 les ferrates de potassium	11
I.7.4 Propriétés et applications	12
I.8.1. Applications des ferrates	12
I.8.2 Traitement des eaux	14
I.8.2.1 Coagulation-floculation	14
I.8.2.2 Oxydation des polluants organique et inorganique.....	15

I.8.2.3 Désinfection	16
I.8.2.4 Elimination d'arsenic dans l'eau potable	16
I.8.3 Autres application des ferrates	16
I.8.3.1 Oxydant dans la destruction des algues	16
I.8.3.2 Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène.....	16
I.8.3.3 Oxydant dans les traitements des boues.....	17
I.8.3.4 Oxydant dans la dégradation des tensioactifs	17

CHAPITRE II

LES COLORANTS

II.1 Définition des colorants.....	18
II.2 Classification des colorants.....	18
II.3 Méthodes de traitement des effluents textiles.....	19
II.3.1. Méthodes physiques.....	19
II.3.2. Méthodes chimiques.....	19
II.3.3. Méthodes biologiques de traitement.....	19
I .4.Toxicité et impact sur l'environnement.....	19
II.4.1. Toxicité des colorants.....	20
.4.2. Danger environnemental.....	20
II.5.Elimination des colorants par les ferrates.....	20

CHAPITRE III

MATIRIELS ET MITHODES

III.1. Dispositif expérimental.....	21
III.1.1. Réactifs.....	22
III.1.2. Electrodes.....	22
III.2. Nettoyage des électrodes en fer.....	23
III.3. Technique analytique.....	23
III.4. Colorants utilisés	25

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Observations macroscopiques.....	27
IV.2 Influence des paramètres sur les rendements de production des ferrates.....	30
IV.2.1 la durée d'électrolyse et la densité de courant.....	30
IV.2.2 la concentration de l'électrolyte, la température et la densité de courant.....	30
IV.2.3 Influence du rendement de production des ferrates sur l'énergie de consommation....	37
IV.2.4 L'influence du choix de l'électrolyte sur le rendement	39
IV.3. Applications de colorants.....	42
IV.3.1. Détermination de η_{max}	42
IV.3.2. Abatement des colorants	44
Conclusion générale	49

Liste des 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.....	3
Figure I.3 La couleur rouge pourpre des ferrates.....	4
Figure I.4 Diagramme approximatif d'ordre technique de pH-E° des composés les plus abondants de fer.....	5
Figure I.5 Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates.....	7
Figure I.6 La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates.....	8
Figure I.7 Diagramme de Fe ^{VI} avec ses principales applications.....	13
Figure. III.1 Montage d'électrolyse.....	21
Figure III.2 Le bais marré	22
Figure III.3 L'agitateur magnétique(Sans chauffage).....	22
Figure III.4 la structure de colorant bleu cibacett.....	25
Figure IV . 1. Variation de la coloration au cours d'électrolys.....	27
Figure IV .2 .Solution des ferrates après 3h d'électrolyse.. ..	27
Figure. IV .3 Electrodes après l'électrolyse.	29
Figure. IV .4. Cathode avec intensité de courant de 1A et autre de 0.5A	29
Figure.IV.5 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps...31	
Figure .IV.6 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps.. ..	32
Figure.IV.7 Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps.. 33	
Figure IV.8 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps	33
Figure.IV.9 Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps. ...34	
Figure.IV.10 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps	35
Figure.IV.11 Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps..36	
Figure.IV.12 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps.....	36
Figure. IV.13 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse....	38

Figure. IV.14 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse..	39
Figure .IV. 15. L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates($T=40^{\circ}\text{C}$).....	40
Figure. IV. 16.L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates($T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$).....	41
Figure IV.17 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse de NaOH.....	41
La figure. IV.18 la longueur d'onde optimale de colorant de bleu cibacett.	42
Figure.IV. 19. Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.	43
Figure.VI . 20 Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de la Concentration des ferrates 14M à $T=40^{\circ}\text{C}$	46
Figure. VI. 21 Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de la concentration des ferrates à 14M et $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$	46
Figure.IV. 22.Le bleu cebacete après l'élimination de la coloration.	47

Liste des tableaux

Tableau I.1 : potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.....	12
Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	18
Tableau III.1 La composition chimique des électrodes en fer.....	23
Le tableau. III.2 Les principales caractéristiques de colorant bleu cibacett.....	25
Tableau.IV.1 variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées d'électrolyse	30
Tableau .IV.2 Les rendements des densités de courant ($T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$).	31
Tableau.IV.3 Les rendements des densités de courant ($T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$).....	32
Tableau .I.V.4 Les rendements des densités de courant $T=60^{\circ}\text{C}$	34
Tableau. IV.5 Les rendements des densités de courant $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$	35
Tableau.IV.6 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps.....	37
Tableau.IV.7 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps.	38
Le tableau IV.8 Comparaison de rendement et d'énergie de consommation de NaOH et KOH.....	40
Tableau.IV.9.Variation d'absorbance en fonction de concentration finale du colorant.....	43
Tableau.IV.10.Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =6.8 à 16M	44
Le tableau IV.11 Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =6.8 à 14M.....	44
Tableau IV.12.Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =2 du 14M.	45
Tableau IV.13.Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =2 du 16M.	45

LISTE DES ABREVIATIONS

Abs, A : L'absorbance de la solution de ferrates

: Le coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

L : La distance entre les électrodes (cm).

C : La concentration de la solution de ferrates (mol/l).

f : Le facteur de dilution.

n : Le nombre d'électron ($n=6$)

F : La constante de Faraday ($F=96500 \text{ C mol}^{-1}$).

I : L'intensité de courant (A)

EC : L'énergie consommation en (kWh/kg).

V : Potentiel (v).

t : Temps (h).

m_{exp} : Masse expérimentale produite (kg)

m_{the} : Masse théoriques des ferrates synthétisés (kg)

R% : Le rendement

Ci: Concentration initiale de colorant.

Cf: Concentration finale mélange de ferrate et colorant.

V: Le volume (ml).

λ_{max} : La longueur d'onde maximale.

m_c : Différence de la masse de cathode.

m_a : Différence de la masse d'anode.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction :

Les ferrates ont fait l'objet de nombreuses études, 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 du fait de la nature multifonctionnelle du Fe(VI) (oxydant, floculant, désinfectant, décolorant [1], désodorisant, désulfurant). On trouve les ferrates de potassium le (VI) qui peuvent être une alternative potentielle. Il a été bien prouvé que les ferrates de potassium, K_2FeO_4 étaient un puissant oxydant 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) et pour enlever la couleur (bleu cibacete) et inorganiques contaminants (par exemple, du cyanure d'hydrogène et sulfure).

Des études à l'échelle du laboratoire montrent que le ferrate est le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux.

Ce mémoire comporte cinq chapitres.

Le premier fournit une recherche bibliographique sur les ferrates, leur historique de préparation en particulier et sur les ferrates (VI) alcalins, les méthodes de synthèse de ces derniers. et leurs applications

Le deuxième chapitre traité des colorants et leur élimination.

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

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse électrochimique des ferrates, et les résultats d'appareillage des ferrates appliqué sur l'élimination du colorant "bleu cibacete".

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction

Ce chapitre propose un état de l'art sur les ferrates, leurs propriétés, l'historique et leurs méthodes de préparation. Cette présentation repose sur les travaux effectués depuis un siècle. L'accent est mis sur l'étude de ferrates (VI) de métaux alcalins. La science des ferrates est assez ancienne, mais bon nombre de ses résultats ont été délaissés et se révèlent seulement maintenant en raison de leur intérêt technique ou environnemental.

I.2 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 ($E^\circ \text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+} = 2,2 \text{ V}$) plus élevé que celui de l'ozone ($E^\circ \text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ V}$), du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,7 \text{ V}$), du permanganate ($E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,50 \text{ V}$), et du chlore ($E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$) ou encore du chlore.

I.3 Historique

Un produit de couleur rouge-pourpre a été premièrement observé par Stahl [2]. 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 [3].

La première synthèse électrochimique des ferrates (VI), due à Poggendorf reste l'une des plus anciennes préparations électrochimiques [4].

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.

Ainsi, Haber et Pick [5] ont montré qu'au cours de l'électrolyse d'une solution concentrée de potasse avec une anode en fer, le rendement en ferrate alcalin dépendait de la densité de courant employée (qui doit être faible), de la qualité du fer de l'anode (meilleur avec de la fonte qu'avec du fer forgé), de la température (plus élevée à 70°C qu'à 0°C) et qu'il était

indépendant du sel de départ (ferreux ou ferrique) ; ce qui ne saurait surprendre car le fer dans un et l'autre cas passe sans doute partiellement en solution au sein d'un anion de la forme Fe^{2-} ou FeO_2 .

I.4 Les propriétés des ferrates

A. Les propriétés physiques

1. Structure

À l'état solide, les cristaux des ferrates ont la structure tétraédrique, tels que les quatre atomes d'oxygène sont collés en covalence sur l'atome central de fer, dans l'état de l'oxydation +6 [6].

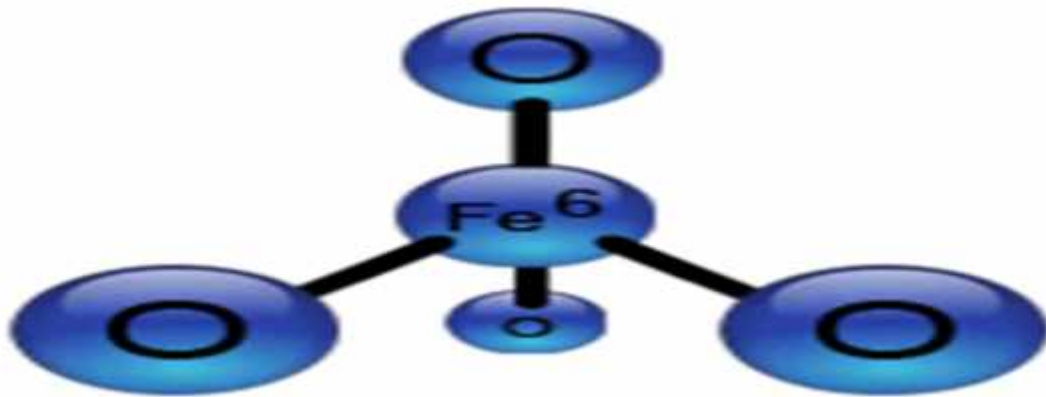


Figure I.1 Présentation de la molécule de ferrate

Les ions de Fe(VI) peuvent avoir trois structures hybrides de résonance dans une solution aqueuse comme le montre la figure 2 [6].

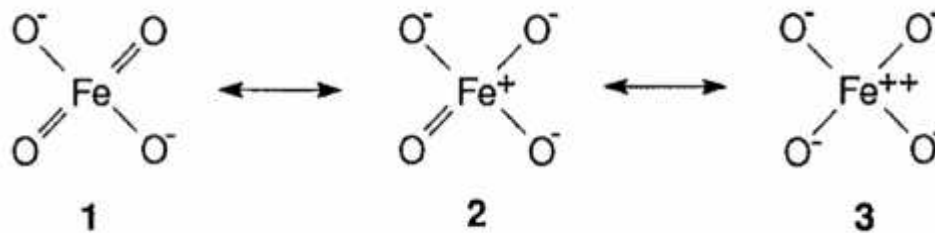


Figure I.2 les Trois structures hybrides de résonance d'ion de Fe(VI) dans une solution aqueuse

B. Les propriétés optiques

1. Couleur

L'ion FeO_4^{2-} a la même couleur que l'ion MnO_4^{2-} . Une couleur violette (figure I.3) profonde fut observé dans les solutions fortement alcalines [2].



Figure I.3 La couleur rouge pourpre des ferrates.

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

3. Les propriétés chimiques

1. Stabilité

Selon Tsapin (2000) [7], les ferrates sont stable dans des solutions fortement alcaline $\text{PH} \gg 10$. 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.4).

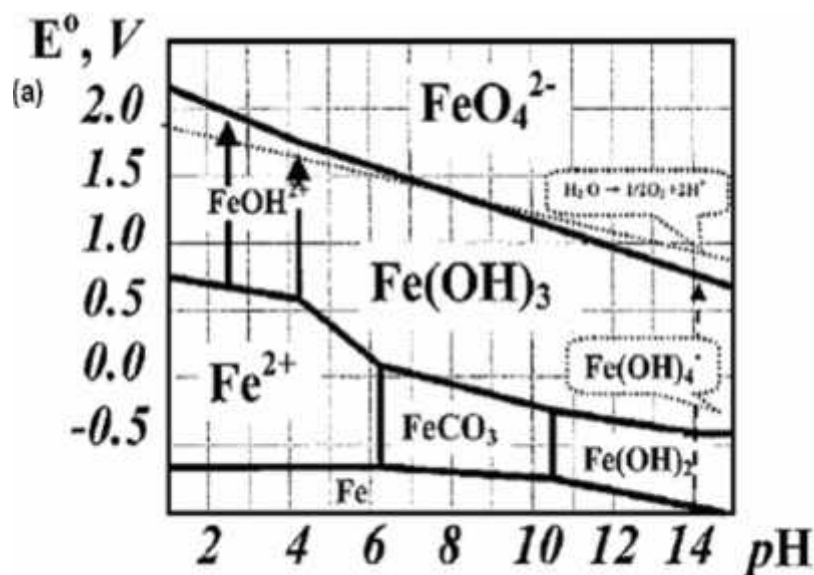
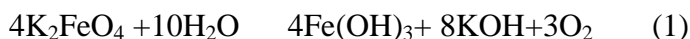


Figure I.4 Diagramme approximatif d'ordre technique de pH- E° des composés les plus abondants de fer.

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 [8]. Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées [9].

Wagner et ses collaborateurs (1952) [10], ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates.

I.5. La préparation des ferrates

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.5.1. Méthode par voie sèche

L'intérêt croissant de cette voie est qu'elle permet d'éviter la réaction des ferrates avec l'eau. Ce procédé de préparation des ferrates a surtout attiré l'attention comme technologie verte dans le but de recycler divers composés résiduels du fer [11].

L'importance des réactions pour la préparation des ferrates par voie sèche réside principalement dans leur capacité à produire des ferrates alcalins (IV) ou (VI) directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles (par exemple, l'oxyde de fer ou le fer), sans procédures électrochimiques compliquées ni préparation préliminaire des réactifs [12]. En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de ferrates (VI) sans utiliser de longues procédures de production des ferrates par voie humide. Malgré les avantages, il faut mentionner que la synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500 °C semble peu convaincante du fait de la faible stabilité thermique des ferrates alcalins. De plus, l'explosivité du milieu réactionnel rend le procédé de synthèse à haute température dangereux [13].

I. 5.2. Méthode par voie humide

L'oxydation par voie humide procède par oxydation d'une solution ferrique pour former la solution de 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 [9 ; 14].

La méthode par voie humide, considérée comme la plus pratique, reste cependant très coûteuse[11].

I.5.3. Méthode par voie électrochimique

I.5.3.1.Principe

La première synthèse électrochimique des ferrates (VI), due à Poggendorff reste l'une des plus anciennes et la méthode la plus prometteuse parce qu'elle utilise un processus très simple [3], qui ne nécessite pas de coûteux réactifs chimiques coûteux. La préparation électrochimique des ferrates consiste à placer une anode sacrificielle dans une cellule d'électrolyse, contenant une solution fortement alcaline, telle que NaOH ou KOH, ou les deux ensembles, et en faisant passer un courant électrique servant à oxyder le fer en Fe (VI), Le schéma ci-dessous (figureI.5) présente le dispositif expérimental pour réaliser la synthèse.

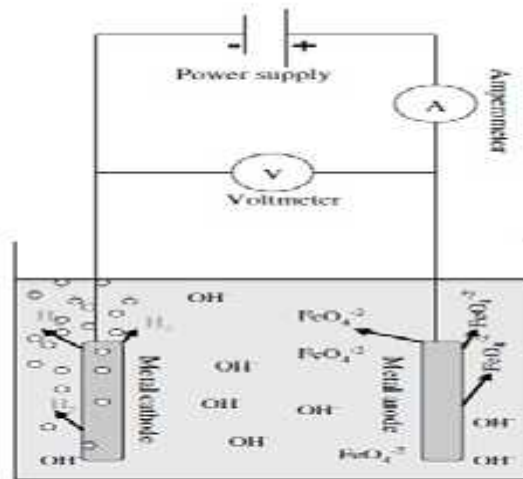
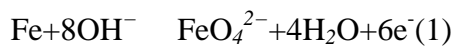


Figure I.5 Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates

Le principe de base de la production des ferrates est représenté dans les équations suivantes : [15 ; 16].

La réaction au niveau de l'anode :



La réaction Au niveau de la cathode :



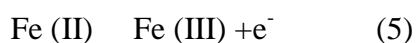
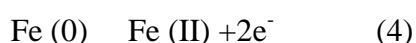
Réaction globale:



La formation des ferrates s'effectue en trois étapes :

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

Shao et al. (2005) [17] suggèrent 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 6.

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

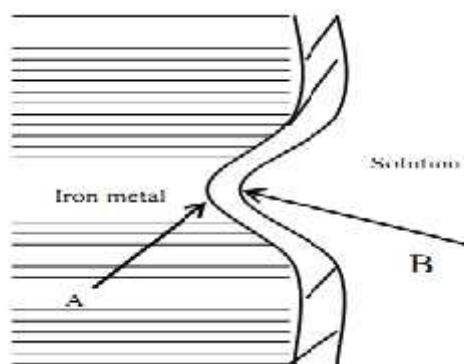


Figure I.6 La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates

I.6 Paramètres de synthèse électrochimique des ferrates

I.6.1 L'électrolyte

En raison de la stabilité des ions FeO_4^{2-} et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction Fe(VI)/Fe(III) aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxyde alcalin très concentrées [18]. 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. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée en surface de l'électrode

I.6.2 L'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 (VI) est très sensible à la composition de l'anode et particulièrement à sa teneur en carbone.

Ainsi, Denvir et Pletcher (1996-b)[19] remarquent que la coloration violette caractéristique de l'anion 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. Bouzek *et al.* (1996) [20] étudiant plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure), ont observé qu'elle influence la nature des couches d'oxydehydroxyde. Ils montrent que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) diffèrent selon que le carbone est sous forme graphitique ou sous forme de carbure. Le carbure de fer supprime les propriétés passives de la couche par des désintégrations locales, ce qui permet à l'anode d'être continuellement dissoute et oxydée. La couche d'oxyde, plus poreuse, plus désordonnée est donc plus active.

Plus récemment, Bouzek *et al.* (1999) [21], ont prouvé 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. 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} .

I.6.3 Cathode

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

I.6.4. 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 [11].

I.6.5 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[22] et d'autres auteurs [23,24]. Bouzek *et al.* [25,26] ont étudié différentes

composition de fer ou en concluent que le fer pur a la plus forte tendance à former de couche de surface compacte et stable. 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_3C) (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 [27,28].

I.7 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 [29]. 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.7.1 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 [13].

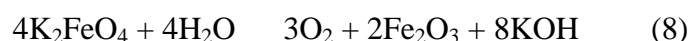
I.7.2 Méthode par Spectroscopique

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 [30 ; 31]. Le spectre d'absorption de ferrate de potassium à 505 nm a été confirmé par d'autres chercheurs dans leurs études [32 ,33]. Parmi toute une série des méthodes de spectroscopie d'émissions /luminescence [34,35] 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 [30,36].

I.7.3 les ferrates de potassium

Les ferrates de potassium est le composé de formule chimique K_2FeO_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 (Fe^{2+} ou Fe^{3+}). Fidèle à son état d'oxydation élevé, FeO_4^{2-} est un puissant agent oxydant.

K_2FeO_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 K_2FeO_4 , comme indiqué par le fait qu'il se décompose en contact avec de l'eau.



I.7.4 Propriétés et applications

Forme d'un solide sec, K_2FeO_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 violines sont similaires en apparence à celle du permanganate de potassium ($KMnO_4$). 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, K_2FeO_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 floculant.

En synthèse organique, K_2FeO_4 oxyde les alcools primaires [32].

I.8.1. Applications des ferrates

Le Fe(VI) est un oxydant très puissant [31] 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 [37] et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables [38].

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.

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 $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ [39]. 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 [40].

En milieu acide, le potentiel redox du ferrate (VI) dépasse celui de l'ozone, le plus puissant de tout les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour traiter et dépolluer les eaux [2].

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

Désinfectant/ Oxydant	Réaction	E°, V
Chlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	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
Peroxide 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
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
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 I.7].

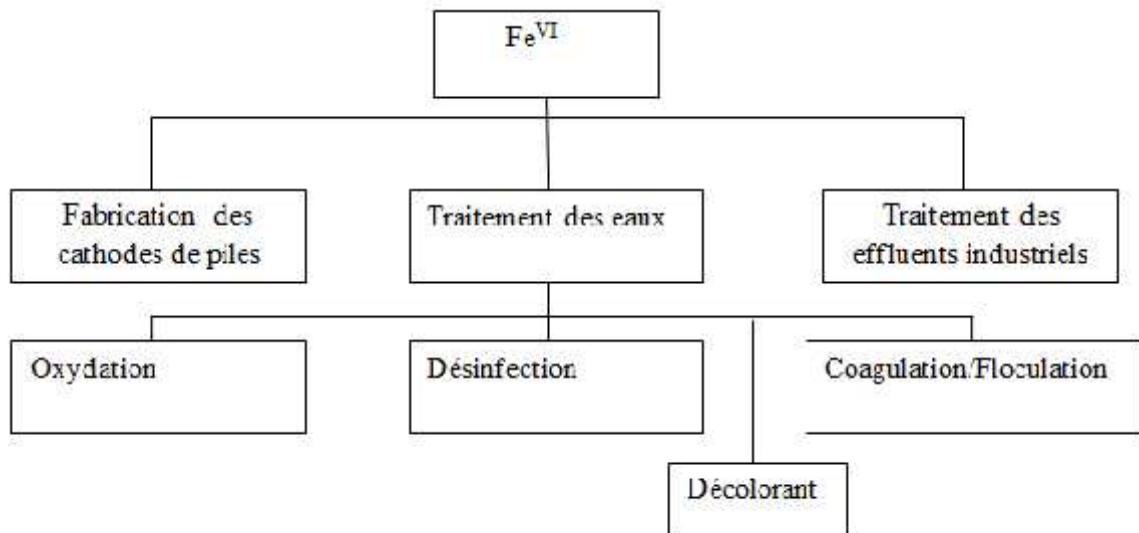


Figure I.7 Diagramme de Fe^{VI} avec ses principales applications.

I.8.2 Traitement des eaux

Nombre important de coagulants et oxydant/désinfectant sont utilisées pour traiter les eaux. Les coagulants les plus connus et utilisés sont le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium, ainsi que le chlore ferrique. Les oxydant/désinfectant 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 [2].

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 [37].

I.8.2.1 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 floculant est donc surtout un réactif de pontage inter-particulaire qui accroît la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floes.

Compte tenu de la charge négative des particules colloïdales contenues dans les eaux, les principaux coagulants sont des cations ajoutés généralement sous forme de produits minéraux comme le sulfate et le chlorure d'aluminium, le sulfate et le chlorure ferrique, le sulfate ferreux ou la chaux combinée au sulfate d'aluminium [41].

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.

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 [40].

I.8.2.2 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 résiduelles, portant ces types de polluants, par le ferrate, 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. Les composés organiques étudiés 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. Ainsi un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abatement 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 [42].

L'oxydation de plusieurs polluants inorganiques tels que le cyanure, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène a aussi été étudiée [2]. 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.8.2.3 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 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 de 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) [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 FeO_4^{2-} , 99,9% des *Escherichia coli* ont été tués, lorsque la dose de fer était de 6mg.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 [43, 44].

I.8.2.4 Elimination d'arsenic dans l'eau potable

La contamination des ressources en eau potable est un fléau dans plusieurs régions du monde, où la population court le danger de développer des cancers dus à l'empoisonnement

chronique. L'arsenic (III) est plus toxique et mobile que l'arsenic(V).Donc, il est fortement souhaitable d'oxyder l'espèce As^{III} afin d'immobiliser l'arsenic. En s'appuyant sur ses propriétés oxydant et coagulant, le Fe(VI) peut être utilisé comme nouvel agent d'élimination de l'arsenic. Pour diminuer la teneur en arsenic de l'eau potable en utilisant le ferrate de potassium [43]. L'oxydation passant par deux étapes produit de l'arsénite ferrique qui n'est pas dissous, précipite et s'installe dans la solution.

I.8.3 Autres applications des ferrates

I.8.3.1 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 [45].

I.8.3.2 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 produite par les produits d'oxydation du sulfure d'hydrogène sur le béton des égouts [46,47]. Le ferrate peut oxyder le sulfure d'hydrogène en moins d'une seconde, à la différence d'autres oxydants, tels que l'hypochlorite, le permanganate de potassium et de chlore dont la réaction avec le sulfure d'hydrogène ne se produit qu'au bout de cinq minutes [48].

I.8.3.3 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 ammoniacaux. 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].

I.8.3.4 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].

CHAPITRE II

LES COLORANTS

II.1 Définition des colorants

Ce sont des composés organiques, capable d'absorber certaines radiation 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'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autre groupes d'atome, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'autochrome.

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 [51].

II.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, autochromes, et de structures aromatique conjuguées.

Les différentes classe de colorants, selon leurs constitution chimique, sont : les colorants acides, à mordant, métallifères, colorants directs, cationiques au soufre, de cuve, réactifs azoïques et pigmentaires [51].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [51].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N=N-)	Amine primaire (- NH ₂)
Nitroso(-N=O)	Amine secondaire (NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiare (NR ₂)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro(-NO ₂)	Alkoxy(-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'electrons (-Cl)

II.3 Méthodes de traitement des effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [52,53] se divisent en trois types:

II.3.1. Méthodes physiques

- Filtration sur membrane
- Adsorption sur charbon actif

II.3.2. Méthodes physico- chimiques

- Coagulation – floculation

II.3.3. Méthodes biologiques

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I .4.Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

II.4.1. Toxicité des colorants

La toxicité différents types de colorant (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries etc.) que sur les mammifères [54,55].

En outre, L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observe chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [56,57].

.4.2. Danger environnemental

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales [58]. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [59].

II.5.Élimination des colorants par les ferrates

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants se sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer la décoloration par les ferrates (VI) [39].

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

III.1. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour les différentes manipulations, d'une part la production de ferrates en solution et d'autre part pour une application d'oxydation sur élimination des colorants, 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 et de 6cm de diamètre. Pour chaque électrode, la surface immergée (active) est $36.95\text{cm}^2(4.4 \times 3.5 \times 0.5)$ cm et la distance les séparant est de 1cm.

Le volume de la solution est de 150ml de KOH à 14M ou 16M.

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 (Figure. III.1).

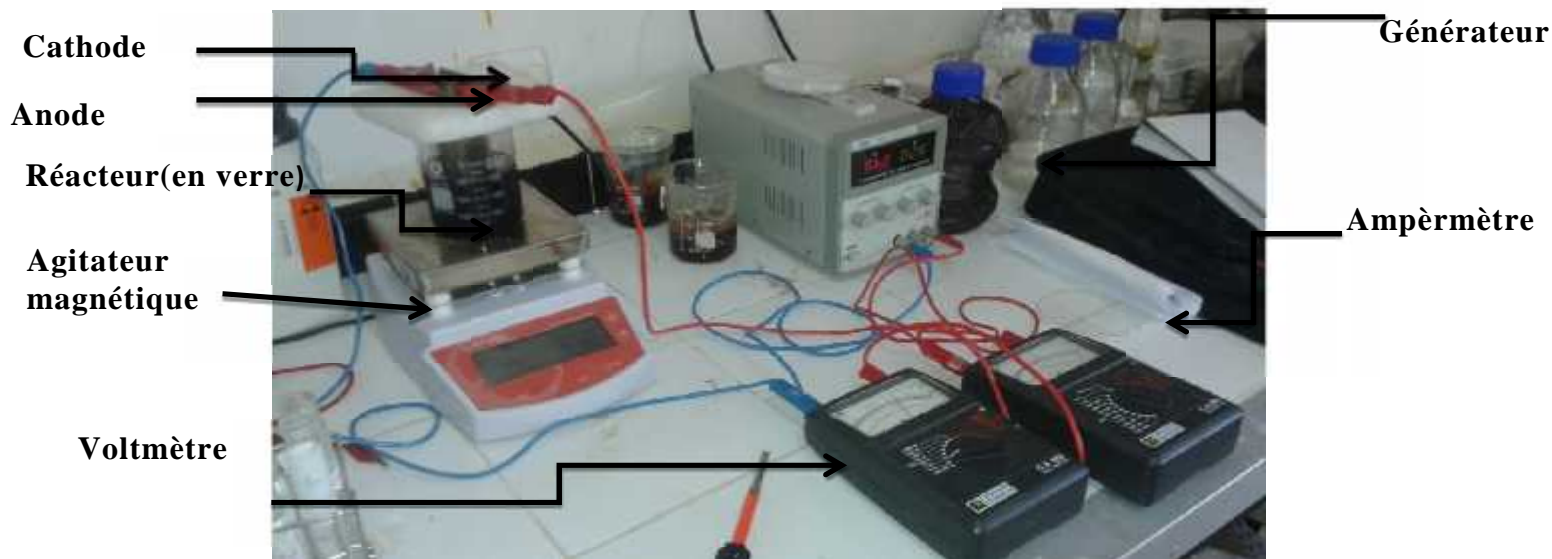


Figure. III.1 Montage d'électrolyse.

Les dispositifs utilisés pour les différentes températures sont :

L'agitateur magnétique sans chauffage, et le bain marie pour le chauffage comme le montre en figure (III.2, III.3).



Figure III.2 Le bainmarie. Figure III.3 L'agitateur magnétique

(Sans chauffage).

III.1.1. Réactifs

L'électrolyte utilisé est de l'hydroxyde de potassium KOH commercialisé par la société Panreac. Des solutions de 150ml sont préparées à 14M et 16M par dissolution de 235.58g, et 266.1g de KOH. La solution est soumise à une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation complète de la solution.

III.1.2. Electrodes

D'après la littérature [15] 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 la base logistique de Beni mered à BLIDA.

Les caractéristiques sont consignées dans le tableau III.1.

Les électrodes utilisées, anode et cathode, ont une teneur en carbone de 0.061%, et une teneur en fer de 99.3%..

Tableau III.1 La composition chimique des électrodes en Acier.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%
0.061	0.019	0.300	0.011	0.012	0.0044	0.050	0.0032
Al%	Cu%	Co%	Ti%	Nb%	V%	W%	Pb%
0.061	0.023	0.022	<0.0005	<0.0040	<0.0010	0.0081	<0.0020
Mg%	B%	Sb%	Sn%	Zn%	As%	Bi%	Ta%
<0.0005	0.0026	0.030	0.010	0.0038	0.025	<0.0015	<0.010
Ca%	Ce%	Zr%	La%	Se%	N%	Fe%	
0.0020	<0.0020	<0.0015	0.0005	<0.0020	0.029	99.3	

III.2. Nettoyage des électrodes en Acier

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 min).
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage dans l'étuve a 30°C.

Les électrodes sont pesées avant et après chaque opération d'électrolyse 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 [4], [15] est mesurée en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 1601, avec une cellule de en 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 effectué en utilisant la loi de Beer Lambert, tout en respectant les faibles concentrations. Un facteur de dilution de 10 est préconisé.

$$A = \epsilon C L$$

Où :

A : L'absorbance de la solution de ferrates

ϵ : 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. [60,61].

Toutes les 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutes, un échantillon de 5 ml de la solution de ferrates est prélevé de la solution colorée par pipetage. 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 :

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

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

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

D'où :

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

f : Le facteur de dilution.

n : Le nombre d'électron (n=6)

F : La constante de Faraday ($F=96500 \text{ C mol}^{-1}$).

I : L'intensité de courant (A)

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

L : la distance entre électrodes (cm).

M : La masse molaire (g/mol)

De plus:

L'Energie consumption EC (kwh/kg) :

$$EC = V.I.t / m_{\text{exp}}$$

V : voltage (v).

I : l'intensité de courant (A)

t : temps (h).

m_{exp} :masse expérimentale produite (kg)

III.4. Colorants utilisés

Un colorant industriel de textile de l'unité de Boufarik, le bleu cibacete, a été utilisé.

Sa structure chimique est la suivante (figure III.4) et ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau III.2.

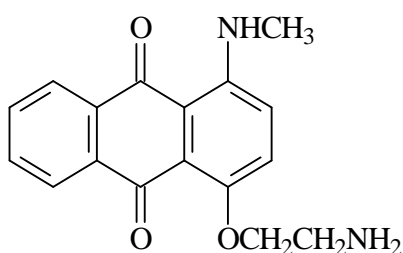


Figure III.4 la structure de colorant bleu cibacete

Le tableau. III.2 Les principales caractéristiques de colorant bleu cibacete.

Formule brute	C₁₇H₁₆N₂O₃
Poids moléculaire (PM)	296.325
Point de fusion	332°C
Pka	8,30
max	630
Solubilité	Soluble dans l'acétone, l'éthanol, l'benzène, huile de lin

Le colorant est préparé, comme suit :

Une masse de 0.03 g du colorant est ajoutée à 1000ml d'eau distillée.

Après optimisation des paramètres opératoires de production des ferrates de potassium, à savoir une intensité de courant 0.5A correspond à une densité de courant $13.53\text{mA}/\text{cm}^2$, une température de travail de 40°C et une solution de KOH préparée à 14M, des volumes de 2 et 4ml de ferrates de potassium fraîchement préparés, obtenus après 15 et 30 minutes d'électrolyse, ont été ajoutés à des volumes de 100ml de colorant (bleu cibacete), pour suivre leur décoloration.

Une 1^{ère} série d'expérience a été mesurée au pH initial de la solution colorée, à savoir 6.8.

Puis une 2^{ème} série a été effectuée à un pH peu acide à savoir égal à, obtenue pour acidification du colorant par de HCl 1N et 0.1N.

Les échantillons sont mis sous agitation pendant un temps de contact d'une heure.

Après une heure de décantation ils sont analysés par spectrophotométrie. On mesure leurs absorbances à 630nm.

Le rendement de l'élimination est calculé comme suit :

$$R\% = (C_i - C_f) / C_i \times 100$$

R% : le rendement d'élimination du colorant%

C_i: Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_f: Concentration finale colorant (mg/L).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Observations visuelles

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 foncée au cours de la durée de l'opération, comme l'indique les figures IV.1 et 2.

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 températures de travail (20, 40, 60°C) et le pH de la solution varie entre 10 et 13.



FigureIV. 1. Variation de la coloration au cours d'électrolyse



Figure IV.2 Solution des ferrates après 3h d'électrolyse

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

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 IV.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 [48] 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 IV.4), 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.

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 IV.3). Il s'agit d'une passivation anodique qui est un phénomène commun dans le processus d'électrolyse [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 [14].



Figure IV.3 Electrodes après l'électrolyse.



Figure IV.4. Cathode avec intensité de courant de 1A et autre de 0.5A

Le temps d'électrolyse retenu arbitrairement est de 3 heures sachant que celui-ci varie de 15 minutes à 5 heures d'après la littérature [16].

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 des paramètres opératoires qui correspondent au rendement maximale et en ferrates en solution.

A cet effet, l'influence de la densité de courant sur le rendement de l'électrolyse a été étudiée, ainsi que la durée de l'électrolyse, et la concentration de l'électrolyte.

IV.2 Influence des paramètres sur les rendements de production des ferrates

L'analyse des résultats obtenus pour une durée d'électrolyse de 3 heures, a permis de définir les différents rendements de production, en fonction des différents paramètres.

IV.2.1 La durée d'électrolyse et la densité de courant

A une densité de courant de 27,06 mA/cm², le meilleur rendement de production de ferrates est de 3.01%.

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 pour les différentes molarités. Le tableau IV.1 voir (annexe1)[62].

Tableau IV.1 Variation du rendement en fonction des densités de courant pour différentes durées d'électrolyse.

t(min) i(mA/cm ²)	15	30	60	90	120	150	180
13.53 mA/cm ²	0,38	0,58	0,32	0,25	0,22	0,41	0,41
27.06 mA/cm ²	3,01	1,75	1,02	0,73	0,57	0,0055	0,0056
40.6 mA/cm ²	1,57	0,85	0,39	0,38	0,32	0,29	0,23

IV.2.2 La concentration de l'électrolyte, la température et la densité de courant

Les différences de poids, des électrodes sont pesées avant et après synthésé(m_c et m_a), ainsi que les masses théoriques et expérimentales des ferrates synthétisés.

A. Pour une concentration de KOH 14M à :

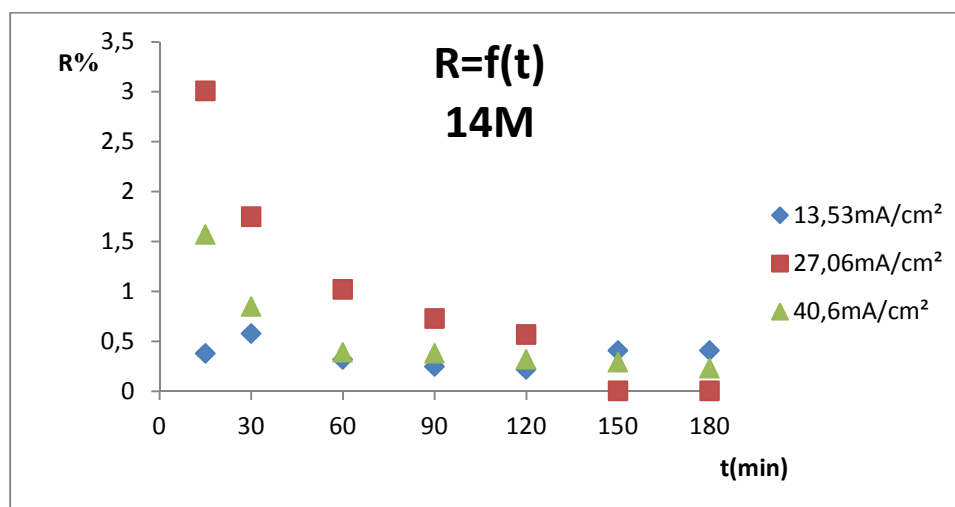
- Température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Le rendement de production des ferrates sont variant entre 0.58% et 3.01% pour des densités de courant de 13.53, 27.06 et 40.6 mA/cm². Les concentrations des ferrates obtenus sont de l'ordre de 0.058×10^{-3} et 0.302×10^{-3} mol/l. (tableau IV.2).

Tableau IV.2 Les rendements des densités de courant (T= $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$m_c(\text{g})$	$m_a(\text{g})$	$m_{th}(\text{g})$	$m_{exp}(\text{g}) \cdot 10^{-3}$	R (%)
13.53	0,01	0,02	0,18	1,04	0,58
27.06	0,01	0,01	0,18	5,43	3,01
40.60	0,01	0,02	0,27	4,24	1,57

On remarque une diminution du rendement après 15 minutes, à différentes densités de courants, pour atteindre un pseudo palier, entre 30 et 180 minutes d'électrolyse.



FigureIV.5 .Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps à $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Pour un temps d'électrolyse variant de 15 à 180 minutes et pour les intensités retenues de 0.5 ,1 et 1.5 Ampère, il apparait que la concentration des ferrates produits varie linéairement en fonction de la durée de l'électrolyse dans les conditions opératoires citées ultérieurement (figure IV.6), on a une augmentation de la concentration correspondant au différents temps.

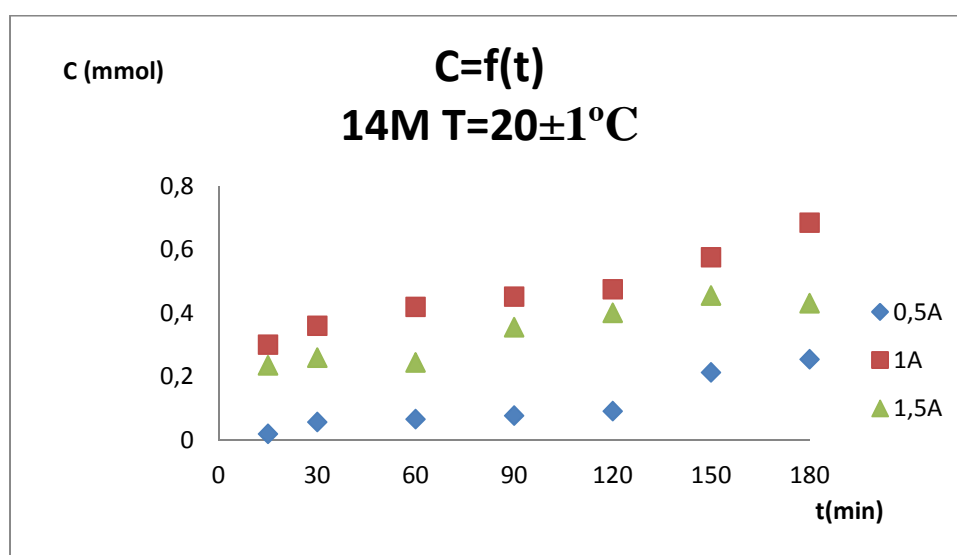


Figure IV.6 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps à $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$.

▪ Température de 40°C

Selon les résultats présentés dans le tableau(IV.3), le meilleur rendement de production de ferrates est de 6.17% est obtenu pour une densité de courant de 13,53 mA/cm², correspondant à une concentration d'environ $3,19\times 10^{-4}$ mol/l.

TableauIV.3 Les rendements des densités de courant(T= 40°C).

i(mA/cm ²)	m _c (g)	m _a (g)	m _{th} (g)	m _{exp} (g)*10 ⁻³	R (%)
13.53	0,02	0,01	0,093	5,74	6,17
27.06	0,03	0,02	0,19	2,7	1,42

40.60	0,02	0,02	0,56	7,56	1,35
-------	------	------	------	------	------

D'après la figure. IV.7. Les rendements pour des densités de courants 27,06 et 40,6mA/cm² sont quasiment supérieurs à 1% à la durée de 30 minutes d'électrolyse.

Par contre, pour $i=13,53\text{mA/cm}^2$ le meilleur rendement 6,17% est obtenu pour un temps de 15 minutes d'électrolyse.

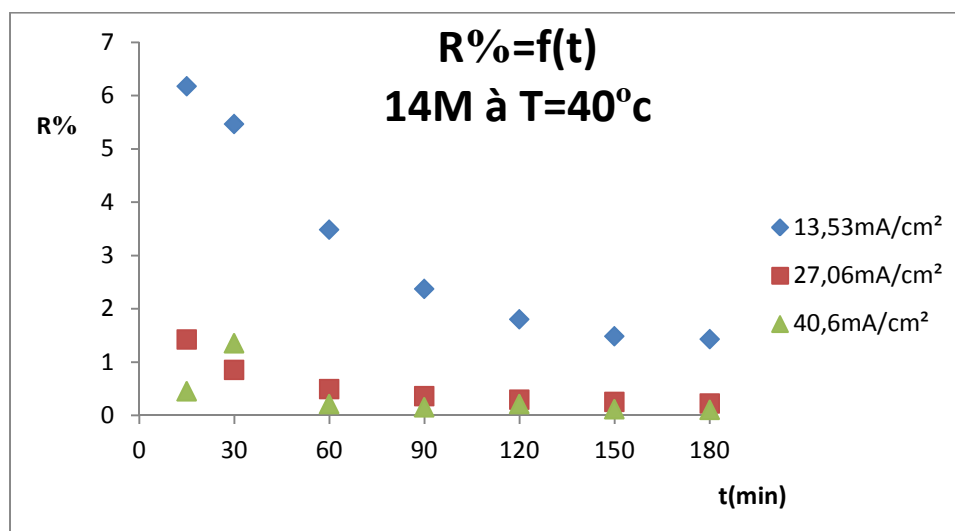


Figure. IV.7. Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps ($T=40^{\circ}\text{C}$).

Selon la figure. IV.8, la meilleure concentration est obtenue pour une intensité de courant de 0,5A, à 1 A et 1,5A à 14M la concentration des ferrates restent pratiquement constante pendant toute la durée de l'électrolyse.

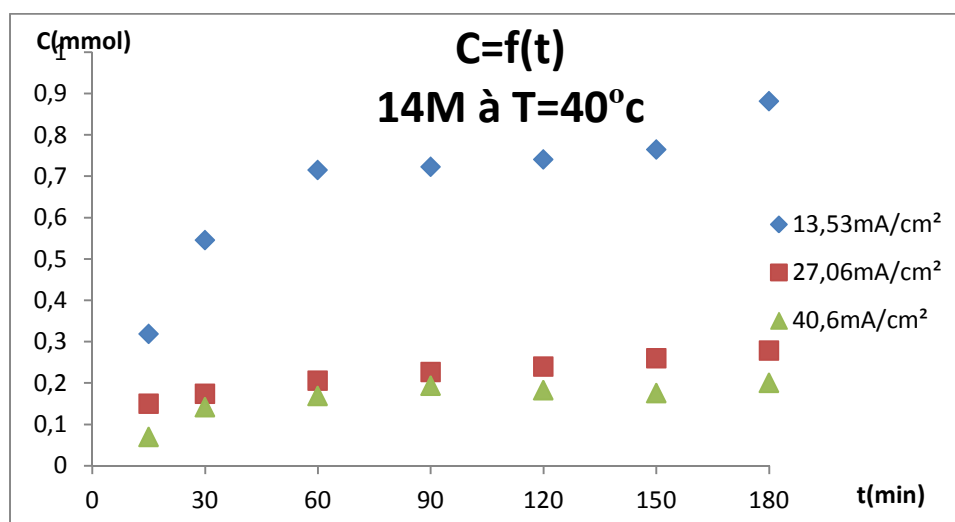


Figure IV.8 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps(T=40°C).

▪ **Température de 60°C**

Selon les résultats de tableau IV.4, le meilleur rendement égal à 1.48%, correspond, une densité de courant de 40.6 mA/cm², pour un temps d'électrolyse de 30 minutes.

Tableau .IV.4 Les rendements des densités de courant à T=60°C.

$i(\text{mA/cm}^2)$	$m_c(\text{g})$	$m_a(\text{g})$	$m_{th}(\text{g})$	$m_{exp}(\text{g}) \cdot 10^{-3}$	R (%)
13.53	0,01	0,03	0,093	0,63	0,68
40.60	0,01	0,04	0,28	4,16	1,48

Il est mentionné en figure.IV.9 qu'il y a une diminution de rendement après les premières minutes se poursuivant durant les 3 heures d'électrolyse.

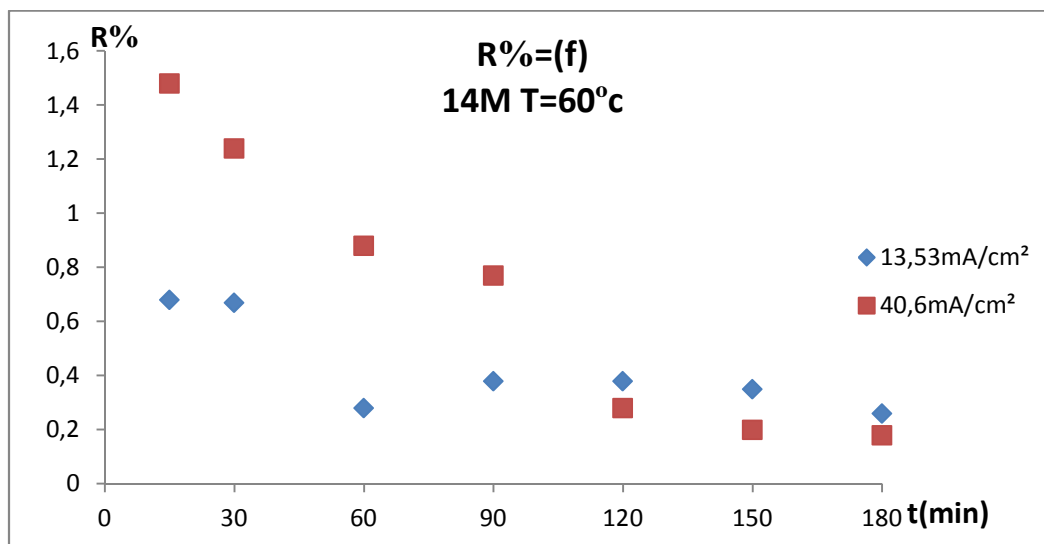


Figure. IV.9 Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps (T=60°C).

Selon l'observation de figure IV.10, la concentration augmente en les premières minutes jusqu' à 90 minutes puis elle décroît pour $i=40.6 \text{ mA/cm}^2$, par rapport à $i=13.53 \text{ mA/cm}^2$.

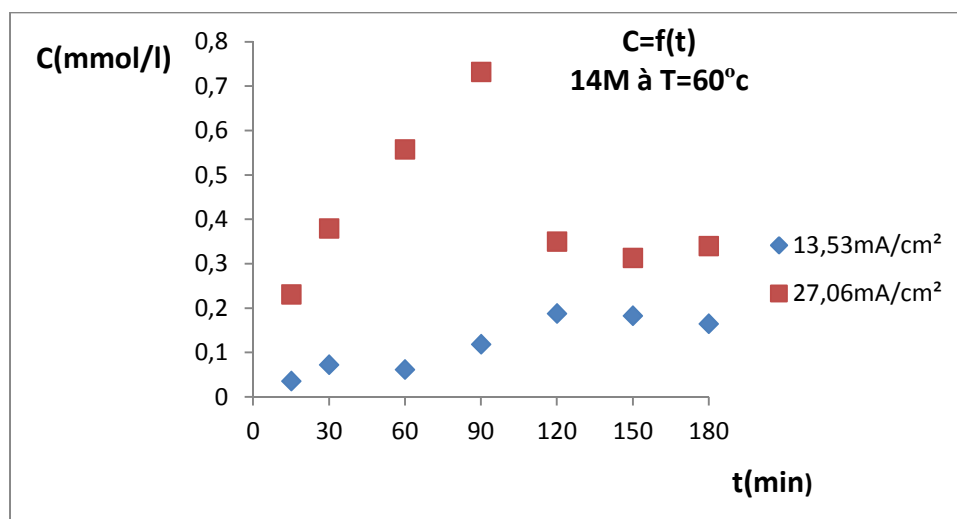


Figure IV.10 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (T=60°C).

A. La molarité de 16M

Conformément aux résultats expérimentaux obtenus, et différentes températures ($20\pm 1,40$ et 60°C) une densité de courant de $27,06\text{mA}/\text{cm}^2$ équivalente à une intensité appliquée de 1 A, et une $T = 20\pm 1^\circ\text{C}$ présentent les meilleurs résultats pour la production de ferrates, correspondent aux résultats du tableau IV.5.

Donc pour chaque densité de courant le meilleur rendement correspond à une durée d'électrolyse qui ne dépasse pas les 30 minutes.

Tableau IV.5 Les rendements des densités de courant $T = 20\pm 1^\circ\text{C}$.

$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$m_c(\text{g})$	$m_a(\text{g})$	$m_{th}(\text{g})$	$m_{exp}(\text{g}) \cdot 10^{-3}$	R (%)
13,53	0,01	0,02	0,09	2,07	2,3
27,06	0,02	0,03	0,19	7,94	4,17
40,60	0,01	0,03	0,28	2,03	0,72

Selon la figure VI.11, les première 15 minutes le rendement des ferrates augmentent, presque pour atteindre un pseudo palier de 30 minutes jusqu'aux 180 minutes.

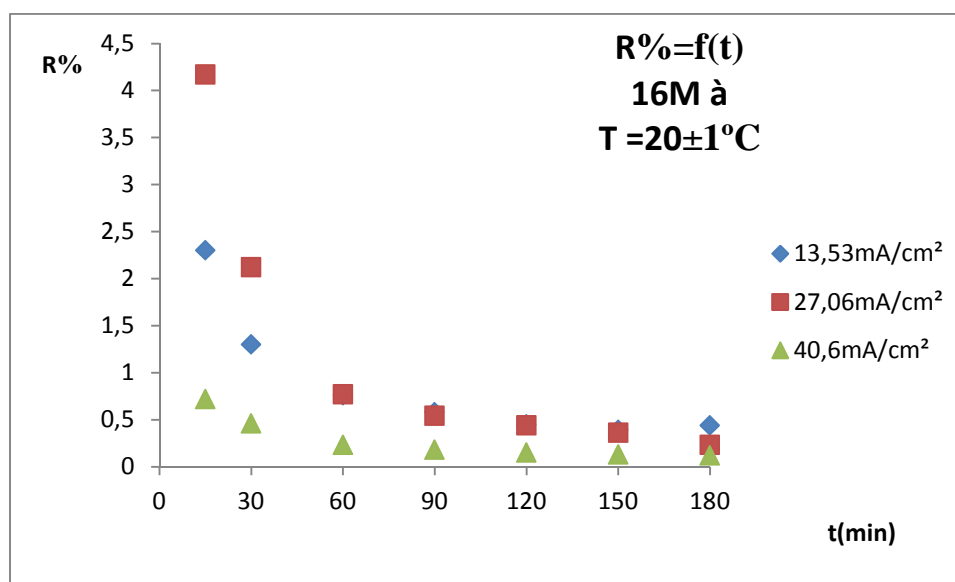


Figure. IV.11 Variation du rendement de formation des ferrates en fonction du temps. Les 30 premières minutes une croissance de concentration pour $i = 27,06\text{mA}/\text{cm}^2$, puis elle est décroissante à 180 minutes.

Par contre, pour $i=13.53$ et 40.6 mA/cm² la concentration des ferrates reste pratiquement constante pendant toute la durée de l'électrolyse (Figure IV.12).

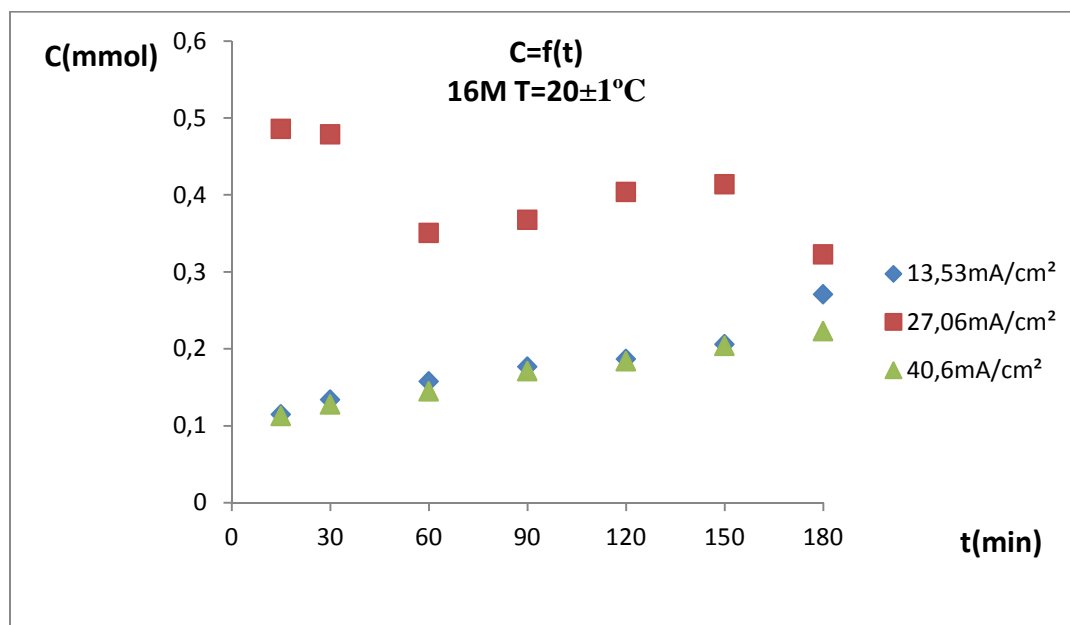


Figure IV.12 Variation de la concentration des ferrates en fonction du temps (T=20±1°C).

IV.2.3. Influence du rendement de production des ferrates sur l'énergie de consommation

Les résultats ont montré que les rendements les plus élevés, correspondaient aux plus faibles consommations d'énergie. [63] voir les tableaux IV.1. (annexe 1)

Pour ce qui est la solution à 14 M, le R % de 6.17 % engendre une consommation de 60.97 kWh /Kg. les résultats sont donnés dans le tableau IV.6

Le tableau IV. 6 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps

t (min)	R%	E (Kwh/Kg)
15	6,17	60,97
30	5,46	66,19
60	3,48	101,01
90	2,37	149,88
120	1,80	195,04

150	1,48	236,02
180	1,43	245,74

La figure IV.13 montre que quand le rendement est plus élevé, l'énergie de consommation est plus basse, par contre, après les 30 minutes une croissance de l'énergie de consommation jusqu'à 245.4 Kwh/Kg et une décroissance de rendement à 1.43% en 180 minutes.

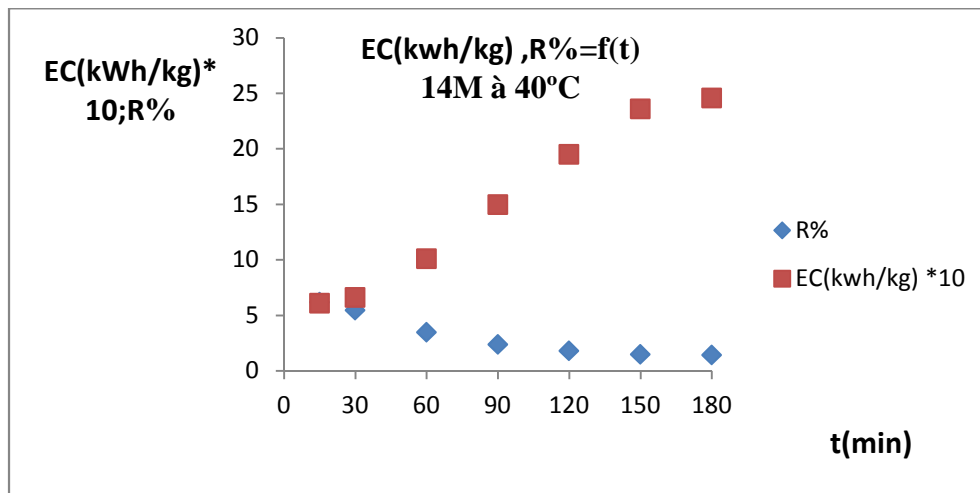


Figure IV.13 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse

Et pour la solution à 16 M le rendement de 4.17 % correspond à une énergie de 1007.55 Kw/Kg

Les résultats ont été obtenus dans le tableau IV.7, pour une intensité de courant égale à 13.53 mA/cm² est un temps de l'électrolyse de 15 min.

Ceci est conforme aux résultats expérimentaux de certains auteurs [63].

Le tableau IV.7 Variation de rendement et d'énergie de consommation en fonction de temps.

t(min)	R%	E (KWh/Kg)
15	4,17	100,75
30	2,12	203,82
60	0,77	557,49
90	0,54	798,66
120	0,44	969,69
150	0,36	1183,43
180	0,23	1814,74

Correspondant à la figure. IV.14, les 15 minutes le rendement de ferrates est le plus élevé, par contre l'énergie de consommation est la plus basse, mais après les 30 minutes il y a une croissance de l'énergie de consommation jusqu'à 1814.74 Kwh/Kg et une décroissance de rendement à 0.23% en 180 minutes.

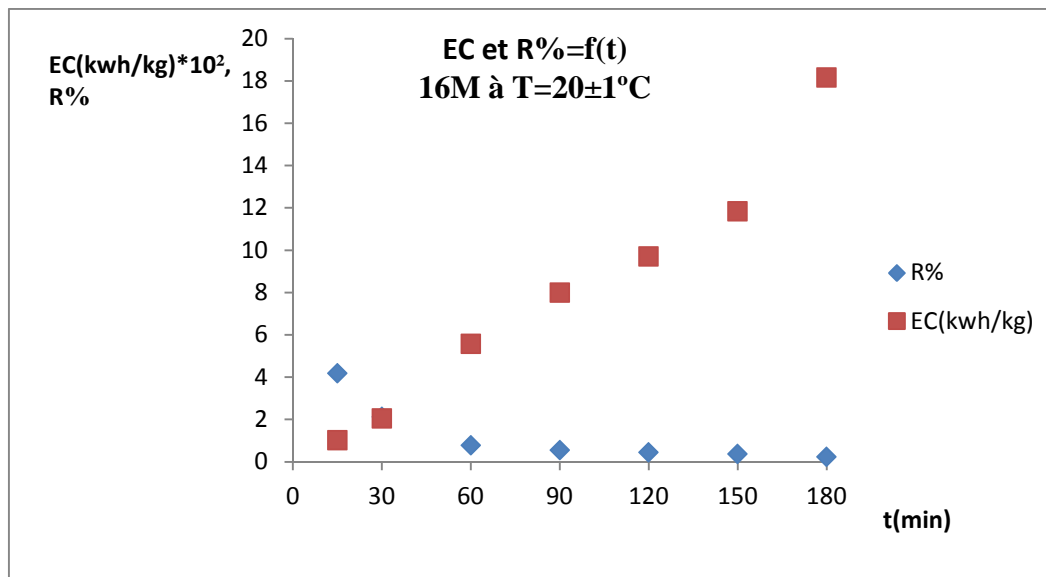


Figure IV.14 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse

IV.2.4 L'influence du choix de l'électrolyte sur le rendement

Pour étudier l'influence de l'électrolyte sur le rendement de la production des ferrates, on avait pris les résultats d'un travail qui a été effectué par l'utilisation de NaOH comme électrolyte, et on a fait la comparaison avec les résultats qu'on avait obtenu en utilisant le KOH.

Certains chercheurs [60,63] ont signalé que le NaOH est plus efficace que KOH en tant qu'électrolyte pour la production des ferrates.

D' autre part certains chercheurs ont signalé dans leur expérimentations que le KOH était plus efficace[60].

Une comparaison a été fait entre deux électrolytes le KOH et le NaOH aux mêmes conditions opératoires à savoir $T= 40^{\circ}\text{C}$, une intensité de courant de 0.5A pour un temps de 15 min. Les solutions ont été préparées à 14M et 16M, des essais, ont montré des différences importantes en ce qui concerne les rendements de production des ferrates, ainsi que les énergies consommées.

Le tableau IV.8 Comparaison de rendement et d'énergie de consommation de NaOH et KOH.

concentration	R% NaOH	R% KOH	EC de NAOH KWh/Kg	EC de KOH KWh/Kg
14 M	81,29%	6,17%	3,61	60,97
16 M	46%	4,1%	6,54	100,75

A. Pour une solution de 14M, à une densité de courant égale a 13.53 mA/cm^2

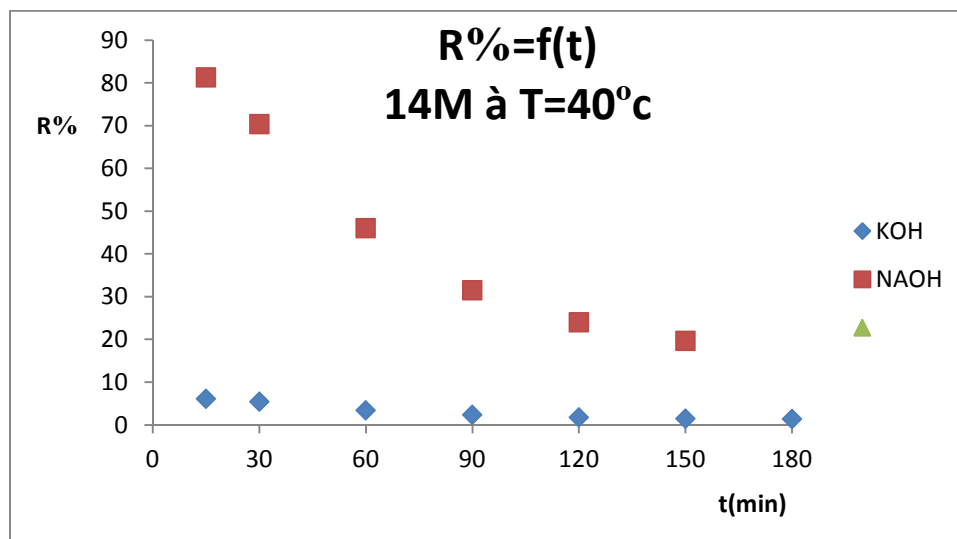


Figure 15.L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates($T=40^{\circ}\text{C}$).

B. Pour 16M à $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$, et $i=27.06\text{ mA/cm}^2$

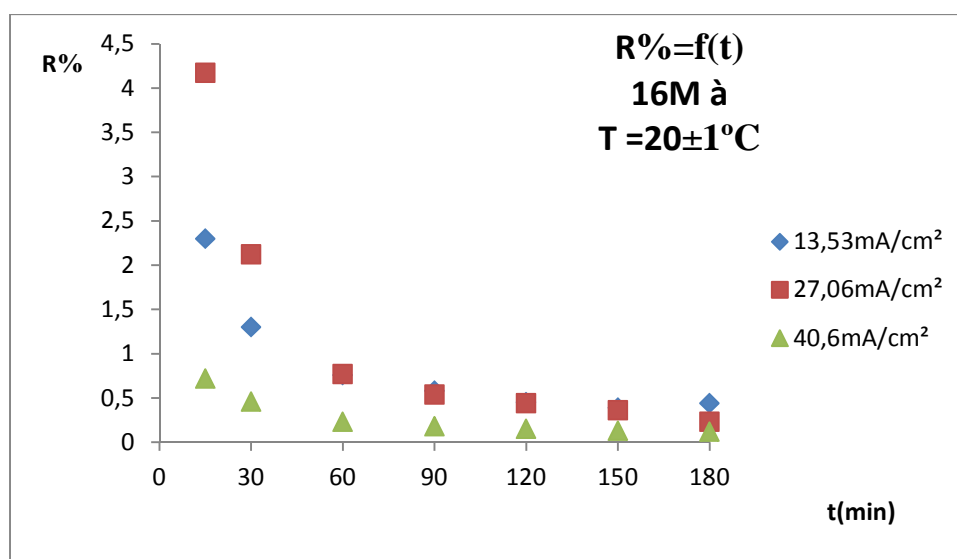


Figure .IV .16.L'influence du choix de l'électrolyse sur le rendement de la production des ferrates($T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$).

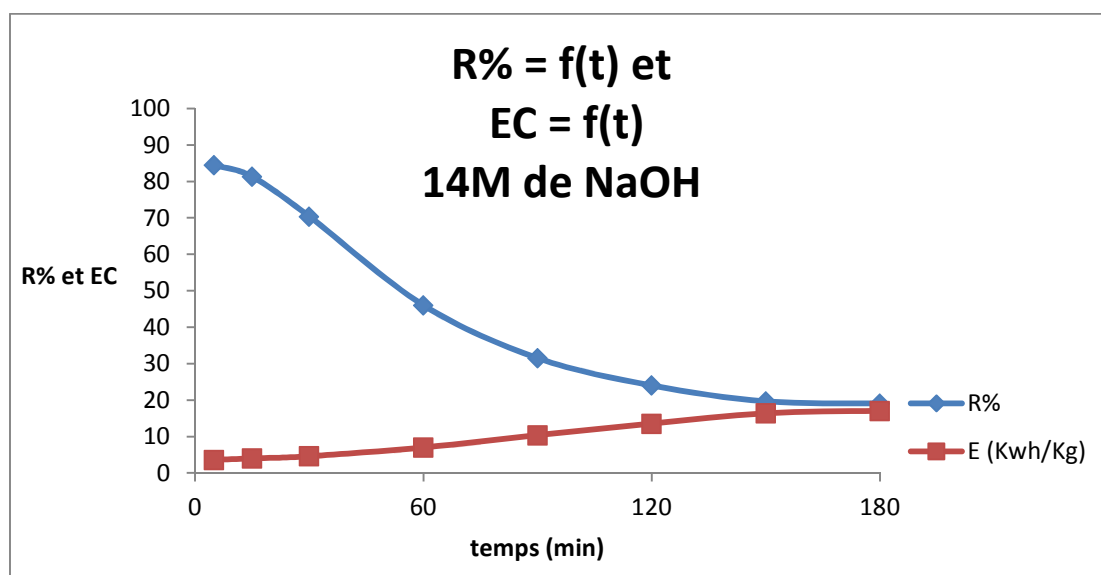


Figure IV.17 Variation de rendement et énergie de consommation en fonction de temps d'électrolyse de NaOH

VI.3. Applications de colorants

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination du colorant bleu cibacete,

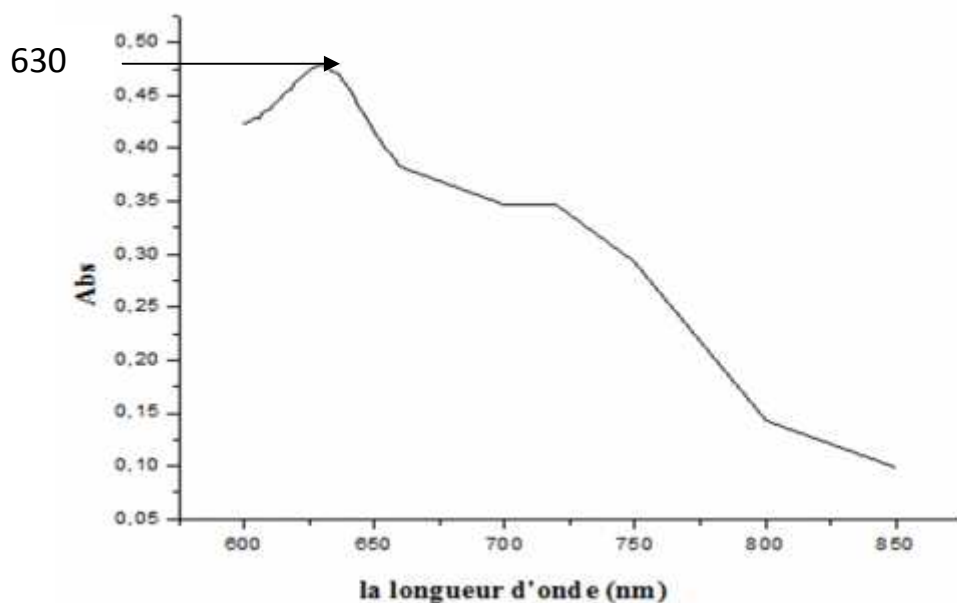
VI.3.1. Détermination de λ_{max}

On a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de solution mère de colorant de 30mg/L.

On a d'abord déterminé (λ_{max}) pour bleu cibacete (630nm).

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale de colorant est de 630nm.



La figure IV.18 la longueur d'onde optimale de colorant de bleu cibacete.

Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 30mg/l.

Le tableau IV.9 Variation d'absorbance en fonction de concentration finale du colorant.

C(mg/L)	Abs
30	0,35
25	0,28
15	0,17
10	0,1
5	0,05
3	0,03
0	0

La courbe d'étalonnage : $A=0.011C-0.01$; $R^2=0.997$.

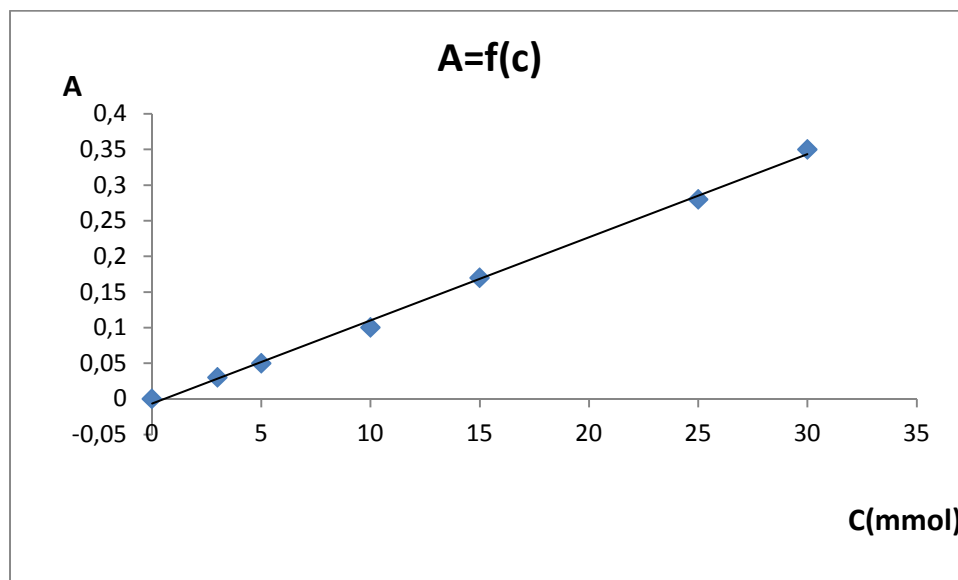


Figure. IV.19 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

Pour la courbe étalonnage, la perméabilité est : $= 0.011M^{-1}.cm^{-1}$

VI.3.2. Abattement des colorants

Dans le cadre de l'application des ferrates (IV) produits par voie électrochimique, pour oxyder une molécule organique, d'un colorant textile de l'unité de Boufarik ont fait l'objet d'essais sur l'abattement de la coloration bleu cibacete.(Figure IV.18, 19).

Une première série d'expérience a été menée au pH initial de la solution colorée, à savoir 6.8. selon le tableau IV.10.

Le tableau IV.10 Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant
+ferrate de pH =6.8 à 16M

PH =6.8	Abs	C _f (mol/l)	R%
2 ml [15min]	0,252	22,90	28,01
2ml [30min]	0,276	25,1	21,09
4ml [15min]	0,282	25,6	19,52
4ml [30min]	0,289	26,30	17,32

Le tableau IV.11 Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant
+ferrate de pH =6.8 à 14M

PH =6.8	Abs	C _f (mol/l)	R%
2 ml [15min]	0,182	16,54	48,00
2ml [30min]	0,150	13,63	57,15
4ml [15min]	0,132	12,00	62,27
4ml [30min]	0,101	9,18	71,14

Puis une deuxième série a été effectuée à un pH par acide, égale à 2, obtenu par acidification du colorant par ajout d'une solution HCl 1N et 0.1N, comme est présenté dans les tableaux IV.12,13. à C_i=31.81mol/l.

Le tableau IV.12 Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =2 du 14M.

PH=2	Ab _f	Cf(mol/l)	R%
2ml [15min]	0,09	8,09	74,64
2ml [30min]	0,01	1,72	94,60
4ml [15min]	0,11	10,27	67,71
4ml [30min]	0,03	2,90	90,88

Le tableau IV.13 Variation de rendement en fonction de concentration finale de colorant +ferrate de pH =2 du 16M.

PH=2	Ab _f	Cf(mol/l)	R%
2ml [15min]	0,116	10,54	66,86
2ml [30min]	0,076	6,90	78,30
4ml [15min]	0,034	3,09	90,28
4ml [30min]	0,07	6,36	80,00

D'après les tableaux IV.10, 11, 12,13, en comparant les pH de la solution colorée, nous remarquons que le pH acide donnela meilleure décoloration.

Les ferrates synthétisés après 30 minutes d'électrolyse donnent les rendements d'abattement de couleur qui est de l'ordre de 90.6% à pH =2 de la solution de 14 M.

En déduit que pour augmenter le rendement des colorants, ou doit diminuer le pH.

Ceci est conforme aux résultats expérimentaux de certaines études [64,65].

La figure IV.20 montre qu'il a une variation de rendement en fonction de concentration, le rendement le plus élevé est de 94.6% de concentration 2.72 mol/l.

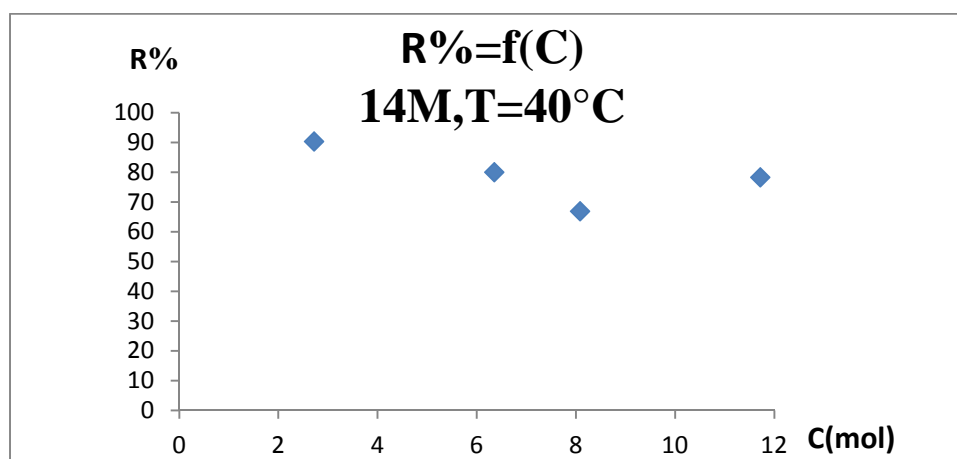


Figure. IV .20 Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de la Concentration des ferrates 14M à T=40°C

D'après la figure IV.21, le meilleur rendement est de 90.28% correspondant à la concentration de 1.47mol.

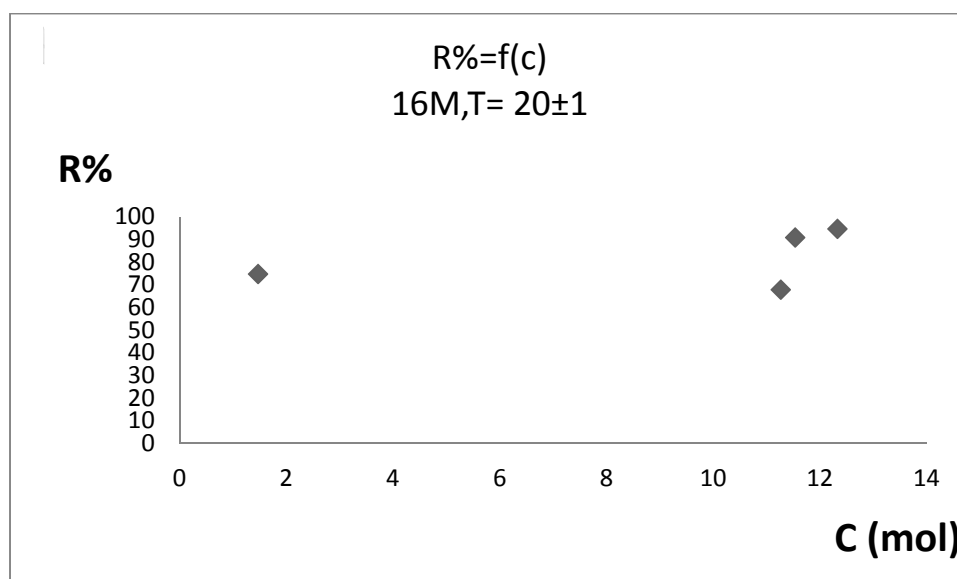


Figure. IV. 21 Evolution de rendement de réduction de coloration en fonction de la concentration des ferrates à 14M et T=20±1°C

Par ailleurs, il est à noter que l'injection des ferrates (VI) dans le colorant fait observer un dégagement de microbulles dès les premières secondes de la réaction. Ces bulles sont vraisemblablement Après un certain temps une coloration brunâtre se développait dans la

solution révélatrice de la formation d'oxyde ferrique Fe(III), justifiant ainsi l'instabilité des ferrates (VI). (Figure IV.22).



Figure. IV.22 Le bleu cèbaccete après l'élimination de la coloration

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le ferrate (VI) de potassium est le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants et décolorants, dans le traitement des eaux et des polluants dans les eaux.

Dans ce travail, la synthèse électrochimique de ferrate est influencée par plusieurs facteurs, à savoir, la durée de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte, l'intensité de courant et la température du milieu.

En effet, une densité de courant de 13.53 mA/cm^2 équivalente à une intensité appliquée de 0.5 A, présente les meilleurs résultats de la synthèse des ferrates.

Les meilleurs rendements de ferrate obtenus pour cette densité de courant, sont de 6.17 à 1.43%, pour une durée allant de 15 min à 3h.

De ce fait, le rendement optimal retenu est de 6.17%, correspondant à un temps d'électrolyse de 15 minutes, une concentration d'électrolyte 14 M à $T= 40\text{C}^\circ$.

Il a été constaté que les rendements optimums, correspondaient aux énergies électriques consommées les plus faibles.

Afin de se rendre compte du pouvoir oxydant des ferrates synthétisés, une application sur un colorant textile a été effectuée.

Le meilleur rendement de décoloration d'environ 94.6% , a été obtenu après 15 minutes d'électrolyse, en utilisant 2 ml de ferrates à une concentration de 1.72mmol , synthétisés dans une solution de KOH, 14M, à une intensité de courant de 0.5 , et $\text{pH}=2$.

En fin, on ne conclut que la décoloration de bleu cibacete dépendait de plusieurs facteurs, à savoir, la concentration des ferrates utilisés et le pH de la solution du colorant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Reference

- [1]. Le brevet US n° 2536 703, Schreyer 2 janvier 1951.
- [2].Stahl G.E., "Opusculumchimicophysico-medium, HalaeMagdeburgiae", p. 742, 1715.
- [3].Jiang J.Q., Lloyd B., 2002,
"Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment", Water Research, 36, pp. 1397-1408, 2002.
- [4] Poggendorf J.C.,Pogg. Ann.,54, p161, 1841.
- [5] .Haber, W. Pick, Z. *Elektrochem.*, 7, 713, 1901
- [6].Lee et al. Lee, Y.; Cho, M.; Kim, J.Y.; Yoon, J."Chemistry of ferrate (Fe (VI)) in aqueoussolution and its applications as a green chemical". Ind. Eng. Chem., 10(1), 161,2004.
- [7].Tsapin A.I., Goldfeld M.G., McDonald G.D., Neelson K.H., Moskovitz B., Solheid P., Kemner K.M., Kelly S.D., Orlandini K.A.,
"Iron (VI): Hypothetical candidate for the Martian oxidant", Icarus 147, pp. 68–78, 2000.
- [8]. Johnson M.D., Sharma V.K.,
"Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants", Inorg.Chim.Acta, 293, pp. 229-233, 1999.
- [9].Schreyer J.M.,ThompsonG.W.,Ockerman,L.T.,"Potassium ferrate (VI),Inorg.Synthesis",4, pp. 164-169, 1953.
- [10]. Wagner W.F., Gump J.R., Hurt E.N.,
"Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate (VI) solutions", Anal.Chem., 24, pp.1497–1498, 1952.

- [11]. Lee Y.H., M. Cho., Kim J.Y., Yoon J., "Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its application as a green chemical", *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, pp. 161-171, 2004.
- [12]. Thompson, J. A.,
"Process for preparing alkali metal ferrates",
Brevet américain, No. 4551326, No. Application: 468487, Date de dépôt: 22 février 1983,
Date de publication : 5 novembre 1985.
- [13]. Jiang J.Q., Lloyd B.,
"Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment",
Water Research, 36, pp. 1397-1408, 2002.
- [14]. Ockerman L.T., Schreyer J.M.,
"Preparation of sodium ferrate
(VI)", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p. 5479, 1951.
- [15]. Bouzek, K., Rousřar, I., "The study of electrochemical preparation of ferrate(VI) Using alternating current superimposed on the direct current. Frequency dependence of current yields". *Electrochem. Acta* 38 (13), 1717–1720-1993.
- [16]. Licht, S., Tel-Vered, R., Halperin, L., "Direct electrochemical of solid ferrate and super-iron battery". *Electrochem. Commun.* 4 (11), 933–937-2002.
- [17]. Shao, H.B., Wang, J.M., He, W.C., Zhang, J.Q., Cao, C.N., "EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution". *Electrochem. Commun.* 7, 1429–1433. 2005.
- [18]. Denvir A., Pletcher D., "Electrochemical generation of ferrate. Part II: Influence of anode composition", *J. Appl. Electrochem.*, 26, pp. 823-827, 1996.

[19]. Denvir A., Pletcher D,

Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool bed anode,
J. Appl. Electrochem., 26, pp. 815-822, 1996

[20]. Bouzek K., Rousar I.,

"Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions",

J. Appl. Electrochem., 26, pp. 919-923, 1996.

[21]. Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., "Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution", Electrochem. Commun, 1, pp. 370-374, 1999.

[22] W. Pick, Z. Elektrochem. 7; 713; 1901

[23] P. Canizares, M. Arcis, C. Saez, M.A. Rodrigo, Electrochem. Commun. 9 2286. (2007)

[24] C. Saez, M.A. Rodrigo, P. Canizares, AIChE J. 54 1600; (2008)

[25] G.A. Bailie, K. Bouzek, P. Lukařsek, I. Rouřsar, A.A. Wragg, J. Chem. Technol. Biotechnol. 66, 35; (1996)

[26] J. Touřsek, PhD Thesis, ICT, Prague, (1959).

[27] B. Helferich, K. Lang, Z. Anorg. Allg. Chem. 263 ,169. (1950)

[28] Hoppe ML, Schlemper EO, Murmann RK." Structure of dipotassiumferrate(VI)". Acta Crystallogr B; 38:2237-9, 1982

[29] 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

[30] Wood RH. "The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion". J AmChemSoc80:2038–41; 1958

[31] Carr JD, Kelter PB, Ericson AT. "Ferrate (VI) oxidation of nitrilotriacetic acid". Environ SciTechnol 15: 184–7; 1981

[32] Jia HD, Yang XL, Yang Y, GaoY."Direct spectrophotometric determination of ferrate (VI)". Chin J Anal Chem27:617; 1999

[33] Kamnev AA, Ezhov BB. "Electron spectroscopy of soluble anodic oxidation products of iron in alkaline solutions". SovElectrochem(English Translation of Elektro-Khimiia) 24:1027–9; 1989

[34] Bouzek K, Nejezchleba M. "In situ mossbauer study of the passive layer formed on the iron anode in alkaline electrolyte". Collect Czech ChemCommun; 64: 2044–60. 1999

[35] Griffith WP. "Infrared spectra of the tetrahedral oxyanions of the transition metals". J Chem Soc (A):1;467–68 ; 1966

[36]Etleva OSTROSI,
"Synthèse decommeoxydant ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore ";*thèse de doctorat 2007.*

[37] Licht S., Wang B.H., GhoshS.,"Energeticiron (VI) chemistry: The super-ironbattery", Science, 285, pp. 1039-1042, 1999.

[38] Weast R.C.," In Handbook of Chemistry and Physics "(51 ed.), CRC Press, Cleveland, OH (1970–1971), p. 111, 1971

[39] Sharma V.K.," Potassium ferrate VI: an environmentally friendly oxidant", Advan. Environ. Res., 6, pp. 143-156, 2002

[40] Gray K.A., Waite 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, pp. 135-138, 1983.

[41] Johnson M.D., Hornstein B.J.,

"Unexpected selectivity in the oxidation of arylamines with ferrate-preliminary mechanistic consideration", Chem. Commun., 8, pp. 965-966, 1996.

[42] Waite T.D., Gilbert M.,

"Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron (VI) ferrate", J. Water Pollut. Control Fed., 50, pp. 543-551, 1978.

[43] Murmann R.K., Robinson P.R., Experiments utilising FeO_2 -4 for purifying water, Water Research, 8, pp. 543-547, 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 (VI) 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 sulphide in acidic solution", J. Env. Sci. Tech., 11, pp. 61-66, 1977.

[47] Kotronarou A., Hoffman M.R., "Catalytic autoxidation of Hydrogen sulphide in wastewater", J. Env. Sci. Tech., 25, pp. 1153-1160, 1991.

[48] Cadena F., Peters R.W., "Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulphide control", J. Water Pollut. Control Fed., 60, pp. 1259-1263, 1988.

[49] Kim H., Sharma V.K., "Innovative [Iron(VI)] technology in sludge treatment", Proceed. Int. Symp., Prague, pp. 83-92, 2004.

[50] Eng Y.Y., Sharma V.K., Ray A.K., "Ferrate (VI): Green chemistry oxidant for

degradation of cationic surfactant", *Chemosphere*, 63, pp. 1785-1790, 2005

[51] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., "15th World Conference On Non Destructive Testing", 15-21 October 2000.

[52] Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1, 2000.

[53] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., *Dyes Pigments* P 67-78, 2002.

[54] Zollinger H., *Color chemistry, "Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments"* 1987.

[55] Greene J.C., Baughman G.L., "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*", *Text. Chem. Color.* 28, 1996.

[56] Little L.W., Chillingworth M.A., "in Reports on selected dyes and their effect, Editor:, American Dye Manufacturers Institute", New York, 1974.

[57] Brown M.A., Devito S.C., "Critical review in Environ". *Sc. And Techn.*, 1993.

[58] Willmott N.J., Guthrie Jt, Nelson G, 1998.

[59] Ahmed M.N., Ram R.N., *J. Env. Pollut.*, 1992.

[60]. J. D. Carr, P. B. Kelter and A. T. Ericson, *Environ. Sci. Technol.*, 15 ,1981

[61]. H. D. Jia, X. L. Yang, Y. Yang and Y. Gao, *Chin. J. Anal. Chem.*, 27 ,1999

[62] *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 ; 3099 – 3117, 2014.

[63] M. Alsheyab et al. / *Desalination* 254 (2010) 175–178

[64] J. M. Schreyer and L. T. Ockerman, *Analyt. Chem.*, 23, 1312, 1951.

[65]. J. Q. Jiang and B. Lloyd, *Water Res.*, 36, 1397, 2002

LISTS DES ANNEXES

Annexe1.les tableaux de la variation du rendement en fonction des certains facteurs.

$T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$

1. 14M 0.5A 2.3V

t (min)	Abs	C (mmol)	M _{the(g)}	M _{exp(g)} *10 ⁻³	R%	E (Kwh/Kg)
15	0.022	0.02	0.093	0.36	0.38	798.61
30	0.063	0.058	0.18	1.04	0.58	552.88
60	0.073	0.067	0.37	1.20	0.32	958.33
90	0.085	0.078	0.560	1.40	0.25	1232.14
120	0.009	0.091	0.74	1.63	0.22	1411.04
150	0.234	0.213	0.93	3.83	0.41	749.86
180	0.280	0.255	1.11	4.6	0.41	750.0

2. 14M 1A 3.6V

t (min)	Abs	C (mmol)	M _{the}	M _{exp} *10 ⁻³	R%	E (Kwh/Kg)
15	0.332	0.302	0.18	5.43	3.01	1657.45
30	0.396	0.360	0.37	6.48	1.75	2777.77
60	0.462	0.420	0.74	7.56	1.02	4761.90
90	0.497	0.452	1.11	8.13	0.73	6642.06
120	0.522	0.475	1.49	8.55	0.57	842.10
150	0.634	0.577	1.86	0.10	0.00553	87378.64
180	0.753	0.685	2.23	0.12	0.00551	878048.78