



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO

École Doctorale – Ingénierie et Géoscience

ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE D'ANTANANARIVO

Chimie Appliqué à l'Industrie et à l'Environnement

THESE

Maîtrise de la production des Ferrates - Mise au point d'un
nouveau procédé à sec

Auteur

Israely Ratovonavalonarivo ANDRIANJAFIARISAONA
28 Juillet 2016

MOTS DE REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je rends grâce à Dieu l'Éternel pour le temps, le courage, la force et la santé qu'Il m'a donnés afin de parvenir à l'achèvement de cette thèse.

Aussi, le présent travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration étroite, l'aide précieuse, l'appui moral et matériel de nombreuses personnes auxquelles je souhaite adresser ma reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury :

- ❖ Monsieur RANDRIANJA Roger, Professeur titulaire et Directeur de l'École Doctorale de l'Ingénierie et Géoscience, qui nous fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance et qui m'a accueilli au sein de l'équipe d'accueil de l'École Doctorale de l'Ingénierie et Géoscience,
- ❖ Monsieur ANDRIANARY Philippe Antoine, Professeur titulaire qui nous a fait l'honneur d'accepter d'être le rapporteur interne du présent travail,
- ❖ Monsieur Jean Claude Omer, Professeur titulaire qui nous a aussi fait l'honneur d'être le rapporteur externe du présent travail,
- ❖ Monsieur ANDRIANAIVO RAVELONA Jaconnet Oliva, Professeur à l'École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, examinateur.

Je tiens à exprimer, tout particulièrement, ma profonde gratitude et mon plus grand respect à Monsieur RAKOTOMARIA Etienne, Professeur Émérite, qui était déjà mon encadreur pendant mon mémoire de fin d'études en vue d'obtention d'un DEA, et qui me fait encore l'honneur de diriger cette Thèse.

Grace à eux, j'ai pu mener à son terme cette thèse.

Je n'oublie pas de remercier l'équipe du laboratoire de l'Office Malagasy des Industries Stratégiques qui nous a accueillis pendant les séances de travaux pratiques effectués au sein de leur bâtiment.

En dernier, et non le moindre, je tiens à remercier ma famille entière et mes amis pour m'avoir apporté soutien et sacrifice tout au long de mes études et jusqu'à l'achèvement du présent travail.

TABLES DES MATIERES

TABLES DES MATIERES.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xiii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 BIBLIOGRAPHIES ET « ETAT DE LA TECHNIQUE ».....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 « État de la technique ».....	4
1.2.1 Définition, structure et propriétés des ferrates.....	4
1.2.2 Méthodes de synthèse des ferrates	7
1.2.3 Méthode d'analyse et de caractérisation.....	13
1.2.4 Utilisation des ferrates	18
1.3 Les problèmes de cet état de la technique.....	20
1.3.1 Problèmes relatifs aux structures et propriétés des ferrates.....	20
1.3.2 Problèmes (avantages et inconvénients) relatifs aux méthodes de synthèse des ferrates	23
1.3.3 Problèmes liés aux méthodes d'analyse et de caractérisation.....	27
1.3.4 Problèmes liées aux utilisations des ferrates	27
1.4 Le contexte local et notre approche.....	27
1.5 Choix des pistes à creuser	28
1.6 Conclusion sur l'état de la technique	28
CHAPITRE 2 METHODOLOGIE, MATERIELS ET PRODUITS UTILISES.....	30

2.1 Introduction.....	30
2.2 Description de la démarche expérimentale.....	30
2.2.2 <i>Les matériels et équipements utilisés.....</i>	36
2.2.3 <i>Les produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques</i>	39
2.3 Préparation du mélange avant réaction de synthèse.....	44
2.4 Mesure du taux de fer total par spectrophotomètre	44
2.5 Méthode de calcul du rendement	46
2.6 Conclusion partielle sur la méthodologie	47
CHAPITRE 3 APPROCHE QUALITATIVE DES NOUVEAUX PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES FERRATES.....	49
3.1 Introduction.....	49
3.2 Approche qualitative de l'obtention de ferrate de potassium ou de sodium par un nouveau procédé.....	49
3.2.1 <i>Introduction</i>	49
3.2.2 <i>Mise en évidence qualitative de l'obtention de ferrate solide par un nouveau procédé à l'eutectique de KOH – NaOH.....</i>	50
3.2.3 <i>Mise en évidence de l'obtention de ferrate « vert » en solution à partir du ferrate solide.....</i>	57
3.2.4 <i>Mise en évidence de la différence des résultats en fonction de l'hydroxyde</i>	58
3.2.5 <i>Conclusion sur le nouveau procédé de synthèse de ferrate vert de potassium ou de sodium par l'eutectique de KOH/NaOH.....</i>	63
3.3 Mise en évidence qualitative d'obtention de ferrate pourpre à partir de ferrate vert.....	63
3.3.1 <i>Introduction</i>	63
3.3.2 <i>Principe d'obtention de ferrate pourpre à partir d'une solution de ferrate vert.....</i>	63

3.3.3	<i>Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique</i>	64
3.3.4	<i>Conclusion sur la méthode d'obtention de ferrate pourpre avec du ferrate vert</i>	65
3.4	Essais de synthèse de ferrate pourpre directement par voie sèche	66
3.4.1	<i>Introduction</i>	66
3.4.2	<i>Principe de la nouvelle méthode</i>	66
3.4.3	<i>Mise en évidence d'obtention de ferrate pourpre directement par voie sèche</i>	66
3.4.4	<i>Conclusion sur la nouvelle méthode à sec de synthèse directe de ferrate pourpre</i>	70
3.5	Mise en évidence qualitative de l'obtention de ferrate de calcium à partir du ferrate vert et/ou pourpre par un nouveau procédé	71
3.5.1	<i>Introduction</i>	71
3.5.2	<i>Principe de la méthode</i>	71
3.5.3	<i>Description du nouveau procédé d'obtention de ferrate de calcium</i>	73
3.5.4	<i>Conclusion sur la nouvelle méthode d'obtention de ferrate de calcium</i>	75
3.6	Les intérêts de nos méthodes	75
3.6.1	<i>Intérêts de l'hydroxyde ferrique</i>	75
3.6.2	<i>Intérêts du mélange eutectique de KOH/NaOH</i>	76
3.6.3	<i>Intérêt de l'obtention de ferrate de calcium</i>	76
3.7	Conclusion générale sur l'approche qualitative d'obtention des ferrates	77
CHAPITRE 4 APPROCHE QUANTITATIVE DES NOUVEAUX PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES FERRATES		78
4.1	Introduction	78
4.2	Mise au point d'un procédé d'extraction des ferrates	78

4.2.1	<i>Problématique</i>	78
4.2.2	<i>Remédiation</i>	79
4.3	Approche quantitative sur la synthèse de ferrate de potassium/sodium avec eutectique	79
4.3.1	<i>Introduction</i>	79
4.3.2	<i>Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique</i>	80
4.3.3	<i>Influence du mode d'introduction des réactifs</i>	82
4.3.4	<i>Influence du mode de préparation du mélange</i>	84
4.3.5	<i>Influence du vieillissement de l'hydroxyde ferrique</i>	86
4.3.6	<i>Influence du rapport massique de l'hydroxyde ferrique et de l'eutectique</i>	88
4.3.7	<i>Influence de la température de cuisson</i>	90
4.3.8	<i>Influence de la durée de cuisson</i>	92
4.3.9	<i>Comparaison de synthèse avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, KOH, NaOH</i>	95
4.3.10	<i>Redéfinition de rapport KOH/NaOH constituant du mélange eutectique</i>	97
4.3.11	<i>Modèle de synthèse de ferrates pourpre de potassium et/ou de sodium</i>	100
4.3.12	<i>Conclusion sur l'approche quantitative de la synthèse de ferrate de potassium/sodium avec le mélange eutectique de KOH/NaOH</i>	101
4.4	Approche quantitative sur la synthèse de ferrate de calcium à partir du ferrate +IV/+V/+VI	102
4.4.1	<i>Introduction</i>	102
4.4.2	<i>Rendement de synthèse de ferrate de calcium en fonction des types de ferrates</i>	102
4.4.3	<i>Influence de la température de précipitation du ferrate de calcium</i>	104
4.5	Stabilité des ferrates obtenus	106

4.5.1	<i>Introduction</i>	106
4.5.2	<i>Stabilité du ferrate solide</i>	106
4.5.3	<i>Stabilité des ferrates en solution</i>	109
4.5.4	<i>Conclusion sur la stabilité des ferrates obtenus</i>	113
4.6	Conclusion générale sur l’approche quantitative	114
CHAPITRE 5 ESSAIS D’APPLICATION DU NOUVEAU PROCÉDE DE SYNTHÈSE ET DU PRODUIT OBTENU		115
5.1	Essai de synthèse avec de la latérite	115
5.1.1	<i>Objectifs de la réaction</i>	115
5.1.2	<i>Description des expérimentations</i>	115
5.1.3	<i>Interprétation des résultats</i>	117
5.2	Essai d’application du ferrate obtenu en traitement des eaux usées de teinturerie	117
5.2.1	<i>Bilan des matières et détermination de quantité de ferrate actif dans notre produit</i>	117
5.2.2	<i>Essai de détermination de la quantité de produit à utiliser pour le traitement d’eau usée de teinturerie</i>	118
5.3	Conclusion sur les essais d’applications du nouveau procédé à sec	121
CHAPITRE 6 NOUVELLES PERSPECTIVES DE RECHERCHES ET PROJET DE PRODUCTION PILOTE		123
6.1	Introduction	123
6.2	Obtention des différentes formes de ferrates	123
6.3	Valorisation de la latérite	124
6.4	Maitrise de la production de ferrate de calcium stable	124
6.5	Recyclage des réactifs	125

6.6	Projet de production de ferrate avec le procédé à sec.....	127
6.6.1	<i>Description et objectif du projet.....</i>	127
6.6.2	<i>Description du marché visé et contexte socioéconomique.....</i>	127
6.7	Comparaison d'utilisation des ferrates par rapport aux produits standards de traitement..	128
6.7.1	<i>Consommations des produits.....</i>	128
6.7.2	<i>Coûts des produits de traitement au « m³ ».....</i>	129
6.8	Coûts liés au projet.....	130
6.8.1	<i>Coût des appareillages.....</i>	130
6.8.2	<i>Frais de fonctionnement.....</i>	132
6.8.3	<i>Estimation des bénéfices journaliers.....</i>	133
6.9	Estimation de la durée d'amortissement du projet.....	133
6.10	Conclusion sur l'aspect financier d'un projet pilote.....	134
	CONCLUSION GENERALE.....	135
	ANNEXES.....	139
	Annexe 1 – Alkaline Hypochlorite Synthesis of High Purity, Stable K ₂ FeO ₄	139
	Annexe 2 – Preparation of Potassium Ferrate by Wet Oxydation Methode Using West Alkali: Purification and Reuse of Waste Alkali.....	141
	Annexe 3 – Système de codification des couleurs « RAL ».....	148
	INDEX.....	149
	BIBLIOGRAPHIE.....	151

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Potentiels standards à 25°C de quelques couples [14].....	5
Tableau 1-2 : Temps de stabilité des ferrates en fonction du pH [8]	6
Tableau 1-3 : Les précurseurs des différents ferrates connus [19].....	11
Tableau 1-4 : Potentiel redox de quelques oxydants [14]	18
Tableau 2-1 : Mode opératoire de synthèse de ferrate par voie humide	31
Tableau 2-2 : Couleur des ferrates selon leur degré d'oxydation	33
Tableau 2-3 : Types de creuset utilisés en fonction des conditions de travail	37
Tableau 2-4 : Liste des équipements et matériels utilisés	38
Tableau 2-5 : Liste des produits chimiques de bases utilisés	39
Tableau 2-6 : Mode opératoire de préparation d'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu acide	40
Tableau 2-7 : Mode opératoire de préparation de l'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu basique.....	41
Tableau 2-8 : Mode opératoire de préparation du nitrate de calcium	43
Tableau 2-9 : Mode opératoire de mesure du taux de fer total par spectrophotomètre	44
Tableau 3-1 : Mode opératoire du premier essai de synthèse de ferrate en préparant préalablement l'eutectique de KOH/NaOH puis en ajoutant l'hydroxyde ferrique	50
Tableau 3-2 : Mode opératoire du premier essai de synthèse de ferrate en préparant préalablement l'eutectique de KOH/NaOH puis en ajoutant l'hydroxyde ferrique (suite)	51
Tableau 3-3 : Premier essai de traitement d'eau usée de teinturerie avec le produit obtenu avec la méthode à l'eutectique de KOH/NaOH	52

Tableau 3-4 : Mode opératoire de l'essai de synthèse en pré mélangeant les réactifs	54
Tableau 3-5 : Mode opératoire du deuxième d'essai de traitement d'eau usée de teinturerie	55
Tableau 3-6 : Mode opératoire de l'essai de mise en solution du produit obtenu.....	57
Tableau 3-7 : Différence d'aspect entre l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide et l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique	58
Tableau 3-8 : Mode opératoire de synthèse de ferrates avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide	59
Tableau 3-9 : Mode opératoire de synthèse de ferrates avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique	60
Tableau 3-10 : Mode opératoire de synthèse de ferrate pourpre avec du ferrate vert de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide.....	64
Tableau 3-11 : Mode opératoire de synthèse de ferrate pourpre avec du ferrate vert de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique	65
Tableau 3-12 : Mode opératoire de la synthèse de ferrate à 800°C avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide	67
Tableau 3-13 : Mode opératoire de la synthèse de ferrate à 800°C avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique	69
Tableau 3-14 : Mode opératoire de synthèse de ferrate de calcium à partir de ferrate vert	74
Tableau 3-15 : Mode opératoire de synthèse de ferrate de calcium à partir de ferrate pourpre	74
Tableau 4-1 : Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique	80
Tableau 4-2 : Influence du mode d'introduction des réactifs.....	82
Tableau 4-3 : Influence du mode préparation du mélange	84
Tableau 4-4 : Influence du vieillissement de l'hydroxyde ferrique	86

Tableau 4-5 : Influence du rapport massique de l'hydroxyde ferrique et de l'eutectique	89
Tableau 4-6 : Influence de la température de cuisson.....	91
Tableau 4-7 : Influence de la durée de cuisson	93
Tableau 4-8 : Comparaison de synthèse avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, KOH et NaOH	95
Tableau 4-9 : Redéfinition du rapport KOH/NaOH constituant l'eutectique	98
Tableau 4-10 : Modèle de synthèse de ferrates pourpre de potassium et/ou de sodium.....	100
Tableau 4-11 : Rendement de synthèse de ferrate de calcium en fonction des types de ferrates .	103
Tableau 4-12 : Influence de la température de précipitation du ferrate de calcium.....	104
Tableau 4-13 : Stabilité des ferrates solides à l'air libre	107
Tableau 4-14 : Stabilité du ferrate solide dans un récipient hermétique	108
Tableau 4-15 : Stabilité des ferrates verts dans un tube à essai	109
Tableau 4-16 : Stabilité des ferrates verts dans un bécher avec tous les réactifs de départ	110
Tableau 4-17 : Stabilité des ferrates pourpres dans un tube à essai	112
Tableau 5-1 : Application du procédé à l'eutectique de KOH/NaOH sur la latérite	116
Tableau 5-2 : Détermination de ferrate actif dans le produit fini à base d'hydroxyde ferrique	118
Tableau 5-3 : Détermination de ferrate actif dans le produit fini à base de latérite.....	118
Tableau 5-4 : Diminution de la turbidité de 100ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la masse de produit utilisé à base de Fe(OH) ₃	118
Tableau 5-5 : Diminution de la turbidité de 100 ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la quantité de produit finis à base de latérite	120
Tableau 6-1 : Coût au m ³ d'effluents des produits de traitement de base	129

Tableau 6-2 : Coût de produits pour la synthèse de 100Kg de produit à 2.42% de ferrate.....	129
Tableau 6-3 : Coût de traitement pour 1 m ³ d'eau en fonction de la quantité de produit utilisé ...	130
Tableau 6-4 : Coût des appareillages	131
Tableau 6-5 : Coût des matières premières	132
Tableau 6-6 : Coût des principales énergies.....	132
Tableau 6-7 : Autres charges.....	132
Tableau 6-8 : Bénéfices journaliers.....	133

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Graphe de temps de stabilité des ferrates en fonction du pH de la solution.....	6
Figure 1-2 : Diagramme E-pH du fer [35]	14
Figure 3-1 : Suivi de la température de cuisson lors de l'essai de synthèse de ferrate pourpre à 800°C pendant 3 heures.....	67
Figure 3-2 : Courbe de solubilité du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température [66]	72
Figure 4-1 : Graphe du rendement selon le mode de précipitation de l'hydroxyde ferrique	81
Figure 4-2 : Graphe du rendement selon le mode d'introduction des réactifs	83
Figure 4-3 : Graphe du rendement selon le mode de préparation du mélange.....	85
Figure 4-4 : Graphe du rendement selon le vieillissement de l'hydroxyde ferrique.....	87
Figure 4-5 : Graphe du rendement selon le rapport « Hydroxyde ferrique / Eutectique ».....	90
Figure 4-6 : Graphe selon la température de cuisson.....	92
Figure 4-7 : Graphe du rendement selon la durée de cuisson	94
Figure 4-8 : Graphe de comparaison du rendement selon l'utilisation de l'Eutectique de KOH/NaOH, KOH, NaOH.....	97
Figure 4-9 : Graphe du rendement selon les rapports KOH/NaOH de l'Eutectique.....	99
Figure 4-10 : Graphe du rendement de synthèse de ferrate de calcium selon le type de ferrates alcalin	104
Figure 4-11 : Graphe du rendement de précipitation du ferrate de calcium à température supérieure à 60°C.....	105

Figure 4-12 : Évolution du taux de fer dissout d'un échantillon de ferrate solide laissé à l'air libre	107
Figure 4-13 : Évolution du taux de fer dissout d'un échantillon de ferrate solide laissé à l'air libre	108
Figure 4-14 : Évolution du taux de fer dissout dans une solution de ferrate vert dans un tube à essai	110
Figure 4-15 : Évolution du taux de fer dissout d'une solution brute de ferrate vert	111
Figure 4-16 : Évolution du taux de fer dissout dans une solution de ferrate pourpre	113
Figure 5-1 : Graphe du rendement de synthèse de ferrate à l'eutectique avec de la latérite	117
Figure 5-2 : Graphe de diminution de turbidité de 100ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la masse de produit utilisé à base d'hydroxyde ferrique	119
Figure 5-3 : Pourcentage de réduction de la turbidité, TSS et DCO d'une eau usée de teinturerie en fonction du taux de Ferrate IV utilisé [42]	121
Figure 6-1 : Schéma général du procédé avec recyclage de produits	126
Figure 6-2 : Schéma globale de l'installation pilote	130
Figure 6-3 : Graphe de la durée d'amortissement du projet	133

INTRODUCTION

Les ferrates sont des composés oxygénés où le fer présente des valences ou degrés d'oxydation supérieurs +IV, +V, +VI, au lieu des valences familières 0, +II, +III.

De manière générale, on admet comme formules globales de ces ferrates, par exemple pour l'ion Fe +VI, M_2FeO_4 , où M est un ion alcalin, tel que Na^+ ou K^+ . Et $M'FeO_4$ où M' représente un ion alcalino-terreux, tel que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Ces ferrates peuvent contenir une quantité limitée de certains éléments, tels que l'aluminium, le silicium, ou le soufre, susceptible, par exemple, de participer à leur stabilité, sans supprimer leur nature de ferrate.

Les ferrates sont des oxydants très énergiques et susceptibles d'être utilisés pour cette propriété dans de nombreux domaines techniques, notamment pour le traitement des eaux. Dans ce domaine de traitement des eaux, ils sont particulièrement avantageux parce qu'ils associent à leur caractère oxydant et désinfectant (par exemple : élimination des sulfures et des cyanures ; des bactéries ou des virus), le rôle de coagulant, et de flocculant, du fait de la précipitation de l'hydroxyde de fer, à partir des ions Fe^{3+} issus de leur réaction de réduction. Leur utilisation permet ainsi de remplacer deux produits (le coagulant et le stérilisant) par un seul. Ils permettent également de remplacer le chlore où les oxydants qui en dérivent, qui bien qu'ils soient les principaux oxydants utilisés depuis toujours en traitement des eaux, sont actuellement accusés de donner, avec certaines impuretés organiques de l'eau, des composés cancérigènes.

Ces ferrates sont considérés comme des produits respectueux de l'environnement, puisque les oxydes ou hydroxydes de fer, résidus de leur réaction, sont des produits habituels abondants dans la nature, et considérés comme sans danger [1] [2].

Compte tenu de ces avantages, les ferrates ont fait, dans les dernières décennies, l'objet d'un effort important de recherches de développement que nous allons décrire ultérieurement. Malgré les différents travaux y afférents, l'utilisation des ferrates dans le traitement des eaux n'a pas connu, jusqu'à ce jour, de développement significatif. Ceci est dû à leur faible stabilité, mais surtout à la difficulté de mettre au point, à coût raisonnable, des productions en quantité industrielle, compte tenu de la complexité des procédés de préparation disponibles.

Plusieurs méthodes de préparation de ferrates sont bien connues depuis longtemps au niveau du laboratoire. Ces différentes méthodes connues de préparation de ferrates seront décrites dans le premier chapitre du présent ouvrage, au terme duquel, nous allons voir que la chimie des ferrates est une chimie difficile avec beaucoup de problèmes restants à résoudre.

La recherche reste donc ouverte pour trouver des procédés simples, c'est-à-dire ne comportant qu'un nombre limité de réactions et d'étapes (étapes elles-mêmes faciles à réaliser, à petite échelle ou à l'échelle industrielle, avec des rendements élevés, en utilisant des produits courants et relativement bon marché, donnant des ferrates à utiliser destinés à différents usages, notamment dans le traitement de l'eau).

A l'ESPA, notre équipe a déjà travaillé sur les ferrates depuis 1995 où l'on a établi et mis au point une méthode de préparation à sec et à haute température des ferrates, à partir d'un oxyde ferrique et du nitrate comme oxydant. En 2010, dans le cadre d'une recherche en vue de l'obtention d'un DEA, nous avons développé un procédé humide de préparation des ferrates avec de l'oxyde ferrique et du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Récemment, notre équipe a fait des travaux d'attaque de chromite avec un mélange eutectique de KOH/NaOH à haute température, ce qui nous a donné l'idée de voir si l'on pouvait préparer du ferrate à partir d'un mélange eutectique de KOH/NaOH. Principalement, dans ce présent ouvrage, après le chapitre dédié à l'état de la technique des ferrates, nous allons proposer et mettre au point un nouveau procédé de synthèse de ferrates, procédé qui sera adapté aux contextes locaux pouvant valoriser des matières premières locales.

Par ailleurs, nos diverses recherches bibliographiques, entre autres les travaux très récentes de ces cinq dernières années [3][4][5][6][7], nous ont permis d'identifier un intérêt particulier de l'obtention des ferrates de calcium. En parallèle avec le procédé de préparation de ferrate par voie sèche avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, nous avons essayé de mettre au point un autre procédé par voie humide d'obtention de ferrate de potassium/sodium et du ferrate de calcium. Pour des raisons réglementaires de notre école doctorale, ce procédé humide fera l'objet principal d'un autre ouvrage de thèse. Nous citerons quand même dans ce présent travail les principaux résultats relatifs à ce procédé humide.

Après le développement de nos nouveaux procédés de préparation de ferrates, nous allons effectuer quelques essais d'application de notre nouveau procédé à sec en valorisant la latérite local, puis nous allons faire quelques essais d'utilisation du produit fini sur une eau usée de teinturerie.

Vu la complexité de la chimie des ferrates et leurs intérêts grandissants sur le plan international, plusieurs perspectives de recherches restent ouvertes. Nous allons aussi donner brièvement des descriptions des perspectives de recherches apparentées à nos nouveaux procédés à sec et humide pour améliorer nos procédés et réduire ainsi le coût de production de ferrates. Cette description sera suivi d'une pré-évaluation financière d'un projet pilote de production de ferrates compte tenu de nos résultats et d'autres techniques connues et/ou en cours de vérification.

CHAPITRE 1

BIBLIOGRAPHIES ET « ETAT DE LA TECHNIQUE »

1.1 Introduction

Plusieurs méthodes de synthèse et de préparation du ferrate ont été mises au point depuis longtemps. Le principe général de ces méthodes consiste à oxyder le fer ou les ions ferriques, en milieu fortement basique, par réaction chimique avec un oxydant très fort (procédé dit « chimique »), ou par électrolyse (procédé dit « électrochimique »).

Nous allons décrire dans ce chapitre les propriétés connues des ions ferrates, les différentes méthodes de synthèses selon les procédés, principalement chimique et les procédés électrochimiques au niveau international. Cette revue nous permettra de faire sortir les différents problèmes liés à la chimie des ferrates et orienter ainsi notre approche du sujet pour nous permettre d'identifier les pistes à creuser.

1.2 « État de la technique »

1.2.1 *Définition, structure et propriétés des ferrates*

1.2.1.1 Définition

Les ions ferrates sont désignés comme le fer à un degré d'oxydation supérieure (+IV, +V, +VI). Les divers ferrates connus ont des teintes variant du rouge bordeaux foncé, du noir au violet foncé (très semblable aux permanganates) suivant les citations de Bécarud [8]. Les plus connus et les mieux étudiés sont les ferrates VI. Cependant, de nombreuses études et synthèses ont été entreprises notamment pour les ferrates IV (métaferrates de formule $M-M_2/FeO_3$ ou M_2FeO_3 , orthoferrates de formule M_2-M_4/FeO_4 , pentaoxoferrates de formule M_3FeO_5) et les sels de ferrate V de formule K_3FeO_4 [9].

1.2.1.2 Structure et propriétés

À l'état solide, les ferrates VI sont isomorphes aux sulfates et chromates suite à des observations au microscope des cristaux de K_2FeO_4 , K_2SO_4 et K_2CrO_4 . En effet, la structure orthorhombique des

sels de ferrates identiques aux autres sels tels que K_2SO_4 a été confirmé par diffraction aux rayons X. L'ion FeO_4^{2-} a une structure tétraédrique analogue à celle de SO_4^{2-} et CrO_4^{2-} [10].

En solution fortement alcaline, les ions FeO_4^{2-} sont caractérisés par leur couleur violette intense, particulièrement pourpre pour le ferrate de potassium. De couleur vert selon Becarud [8] mais qui, d'après des travaux récents, semble être des ferrates IV ou V [11].

Les ions de ferrates VI (FeO_4^{2-}) sont de puissants agents oxydants, ce pouvoir oxydant a été reconnu pour la première fois par Frémy [12], et c'est Wood [13] qui fut le premier à pouvoir déterminer le potentiel standard du couple FeO_4^{2-}/Fe^{3+} , notamment à partir de la mesure de l'enthalpie standard de la réaction de ferrate de potassium (K_2FeO_4) sur une solution aqueuse d'acide perchlorhydrique : $E^\circ (FeO_4^{2-}/Fe^{3+}aq) = 2,20 \pm 0,3 \text{ V}$ (à pH=0)

Cette valeur (2,20 V) confère à FeO_4^{2-} un pouvoir oxydant supérieur à celui de MnO_4^- et autres oxydants usuels [12].

Tableau 1-1 : Potentiels standards à 25°C de quelques couples [14]

COUPLE REDOX	Potentiels standards à 25°C		
	pH = 0	pH = 7	pH = 14
FeO_4^{2-}/Fe^{3+}	2,20	1,38	0,72
O_3/O_2	2,07	1,55	1,23
MnO_4^{2-}/Mn^{2+}	1,50	0,84	0,18
ClO^-/Cl^-	-	1,28	0,87
Cl_2/Cl^-	1,36	-	-
O_2/H_2O	1,23	0,80	0,39

1.2.1.3 Stabilité des ferrates

Les ferrates alcalins sont solubles dans l'eau et les solutions alcalines et se décomposent facilement avec dégagement d'oxygène et précipitation d'hydroxyde ferrique selon la réaction ci-après :



Des études qualitatives de cette décomposition ainsi que des essais de stabilisation de l'ion ferrate ont été entrepris. Globalement, la vitesse de la réaction d'oxydation de l'eau par FeO_4^{2-} dissous, et donc sa décomposition, est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée, elle est quasi

instantanée en milieu acide [8]. Schreyer et Ockerman [15] ont étudié la décomposition en suivant le pH de la solution au cours du temps, il s'avère que la solution est d'autant plus stable que le milieu est plus alcalin.

Tableau 1-2 : Temps de stabilité des ferrates en fonction du pH [8]

pH	Temps de stabilité	Observations
8	0	Dégagement d'oxygène + précipité rouille
9	45 min	Dégagement d'oxygène + précipité rouille
11	3h	Dégagement d'oxygène + précipité rouille
14	8h	Décoloration n'apparaît que très lentement

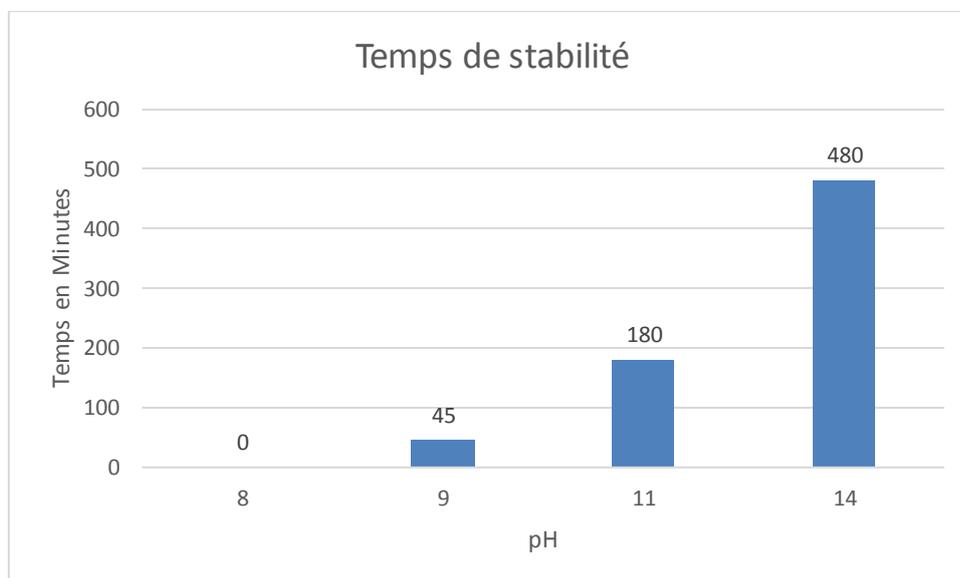


Figure 1-1 : Graphe de temps de stabilité des ferrates en fonction du pH de la solution

Une étude menée en 2004 [16] révèle cependant que le pH favorable pour la stabilité des ferrates se trouve entre 9 à 10. Et que la stabilité des ions ferrates dépend aussi de leur concentration dans la solution. Cette étude affirme par exemple que la solution de ferrate est d'autant plus stable que sa concentration est plus faible [17].

D'autres études plus pointues ont permis de révéler que la stabilité des ferrates dépendent des leurs condition de stockage mais surtout aussi de leur sel constituant. Citons par exemple les travaux de

Nowik et al. [18] sur l'étude de désintégration de BaFeO_4 et K_2FeO_4 par spectroscopie Mössbauer qui montre que le K_2FeO_4 se désintègre beaucoup plus vite que le BaFeO_4 tout en tenant compte des conditions de stockage.

Le ferrate VI, dans la phase liquide, est plus stable dans les solutions fortement alcalines à $\text{pH} > 10$. Même sous ces conditions, le ferrate VI réagit avec la plupart des matières organiques [19].

Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de la concentration initiale de ferrate, des ions coexistant et du pH comme mentionné précédemment. La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrates : la stabilité s'obtient plus lentement à température basse (0.5°C). Selon Mills et al. [20], les ions ferrates se décomposent rapidement au stade initial et sont relativement stables à faible concentration, en présence de KCl et KNO_3 , les phosphates retardent significativement leur décomposition.

L'effet de la lumière sur la stabilité des ferrates n'est pas encore bien déterminé dans la littérature, cependant un essai d'exposition à la lumière inférieure à deux heures n'a pas d'effet mesurable sur les ferrates [8]. Par contre, Ostrosi [9] affirme que les sels de ferrates séchés sont stables.

Dans la littérature, on fait souvent référence à des produits stabilisants les ferrates. Une étude faite en 2004 [21] relate par exemple que la stabilité des ferrates de sodium évolue en fonction du taux de CO_2 présent dans l'atmosphère de conservation.

1.2.2 Méthodes de synthèse des ferrates

Actuellement, il existe plusieurs brevets et demandes de brevets sur des méthodes de synthèse de ferrates. Cependant toutes ces méthodes peuvent être groupées en trois catégories.

- *Par voie électrolytique*
- *Par voie sèche*
- *Par voie humide*

En général, la plupart des auteurs adopte la méthode qui leur semble la plus facile à réaliser pour synthétiser des sels de ferrate, puis prépare d'autres sels de ferrates par échange d'ions.

1.2.2.1 Synthèse électrolytique

Ce type de synthèse n'est pas en relation directe avec ce présent travail, nous n'allons donc faire qu'une brève description générale de la méthode.

Ici, le principe est que la réaction se fasse dans une cellule électrochimique où l'électrolyte est une solution ferrique ou ferreuse, alimentée par un courant continu à une tension supérieure au potentiel standard du ferrate [22][23][24].

Plusieurs travaux peuvent être cités comme la formation de ferrate au cours de l'électrolyse d'une solution saturée de potasse, avec une anode en fer, la cathode en platine étant isolée dans une chambre cylindrique [22]. On conclue que le rendement en ferrate alcalin dépend 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) [23]. Des auteurs [24] ont aussi réussi à préparer une solution et des cristaux de ferrate de sodium en superposant un courant continu à un courant alternatif, l'un et l'autre de faible intensité vers 50°C. Ces préparations électrolytiques sont surtout intéressantes pour la préparation du ferrate de sodium qui est relativement difficile à obtenir autrement, en raison surtout de sa très grande solubilité même dans les alcalis très concentrés.

1.2.2.2 Par voie sèche

C'est la méthode de synthèse de ferrates, et qui est en relation plus directe avec notre travail.

C'est d'abord Fremy [12] qui a fait réagir de la limaille de fer sur du nitrate de potassium fondu, ce qui a donné une réaction violente. Mills et al. [20] ont, par la suite, repris la réaction et ont noté que le composé formé se décompose à une température élevée. Malgré ses inconvénients, cette réaction a été reprise par Doronin [25] pour la préparation de ferrate de potassium très pur par purification de sel de potassium brut, en passant intermédiairement par le sel de baryum.

La réaction est plus facile si l'on part, non plus du métal lui-même, mais de l'oxyde. En général, on ajoute au mélange oxyde ferrique-potasse, un oxydant qui facilite la réaction ; le choix se porte presque toujours vers le nitrate de potassium ou parfois vers le chlorate de potassium. Dans ce cas, il en résulte, suivant les proportions de l'oxydant par rapport à l'oxyde et à l'alcali, un ferrate VI,

caractérisé par sa couleur violette intense en solution, ou un composé vert dont les auteurs anciens discutent la composition, mais qui, d'après des travaux récents [11], semble être un ferrate IV ou V.

Plusieurs travaux de synthèse par voie sèche ont été entrepris récemment et ont fait l'objet de dépôt de brevets européen, américain et même à Madagascar dont ci-après quelques exemples.

a.Synthèse de ferrates IV

Les premiers ferrates IV préparés furent les ferrates de strontium et de barium en chauffant respectivement les mélanges de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ avec $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dans un courant d'oxygène à 600°C et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dans un courant d'oxygène à 400°C [26]. Les ferrates obtenus sont décrits comme des composés noirs, pulvérulents stables jusqu'à 650°C . Ce qui confirme ce qui a été dit précédemment sur la décomposition de certains ferrates si la température est trop élevée.

Scholder et al. [1][27] mentionnent aussi la possibilité de synthétiser des ferrates IV par oxydation thermique de mélanges $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}]$ ou $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3]$ ou $[\text{Ba}(\text{FeO}_2)_2 + \text{BaO}]$ à $700 - 900^\circ\text{C}$ dans de l'oxygène [28]. Ces mêmes auteurs ont aussi effectués la synthèse de ferrates IV alcalin Na_4FeO_4 en chauffant à 400°C un mélange d'oxyde de fer (Fe_2O_3) et de Na_2O_2 ou Na_2O ou un courant d'oxygène.

b.Synthèse de ferrate V

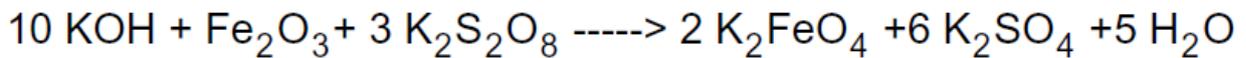
K_3FeO_4 est le seul sel de fer V cité dans la littérature [29] en chauffant le mélange Fe_2O_3 avec KO_x entre $400 - 500^\circ\text{C}$ sous oxygène. Un auteur de la synthèse de de ferrate IV mentionné plus haut a obtenu du ferrate V en chauffant du ferrate IV avec de la potasse anhydre sous courant d'oxygène vers $600 - 700^\circ\text{C}$ [1].

c.Synthèse de ferrates VI

Toujours par voie sèche, en partant des ferrates IV de baryum, on peut avoir du Ferrate VI de baryum (Ba_2FeO_4) en le chauffant avec du $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à $800 - 900^\circ\text{C}$.

En 2004, un dépôt de brevet européen [30] a été fait concernant la synthèse de ferrate VI de métaux alcalins et alcalino-terreux, par mélange d'un composé de fer trivalent avec de la potasse et

éventuellement du persulfate puis l'on chauffe le mélange à une température comprise entre 250°C à environ 500 °C pendant environ 1 à 10 h selon l'équation.



Très récemment, les équipes du CNRIT et de l'ESPA ont entrepris des travaux sur la synthèse des ferrates en chauffant de l'oxyde de fer, de la potasse et du nitrate de potassium. Ils ont confirmé ainsi que le type de composés obtenus dépendent à la fois de la température et de la durée de la réaction. Le ferrate VI s'obtient ainsi à partir de 800°C et pendant plus de 4h [11].

En 2015, une équipe marocaine [3] a mis au point un procédé d'obtention de ferrate de sodium stable à partir de fer II en faisant réagir à 700°C pendant 13 heures du Na₂O₂ avec du Fe₂O₃.

La plupart des ferrates VI alcalins ne sont connus qu'en solution à cause de leur instabilité. Ce qui amène à la dernière méthode de synthèse de ferrate.

1.2.2.3 Par voie humide

La formation de ferrate IV par action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde ferrique en suspension dans la potasse concentrée a été signalée en 1961 [31]. Cette réaction n'est mentionnée qu'une seule fois dans la littérature mais que notre équipe a repris en 2011 en faisant réagir de l'hydroxyde de fer et du peroxyde d'hydrogène dans une solution fortement basique pour la synthèse de ferrate de potassium [32].

Puis, sont venus la préparation des ferrates avec du chlore comme oxydant sur des suspensions d'hydroxyde ferrique dans la potasse concentrée. Certains auteurs ont, par exemple, fait passer du chlore gazeux dans une solution saturée de potasse contenant de l'oxyde ferrique en suspension jusqu'à disparition de l'oxyde [12]. En parallèle, Rose [33] note qu'un excès de chlore risque de décomposer le ferrate formé.

La réaction avec le chlore est par la suite utilisée par d'autres auteurs qui ont signalé la nécessité d'opérer en l'absence de gaz carbonique [9]. Le brome a parfois été employé à la place du chlore, l'iode également mais ce dernier était constaté inefficace.

Dans les méthodes les plus récentes et les mieux étudiées, on emploie le chlore ou le brome pour oxyder l'oxyde ferrique ou hydroxyde ferrique en suspension dans la potasse concentré, non plus directement, mais par l'intermédiaire de l'hypochlorite ou de l'hypobromite [4].

Des auteurs américains [34], pour obtenir le ferrate de potassium, préparent une solution alcaline d'hypochlorite de sodium et y ajoutent du nitrate ferrique en maintenant la température à 25°C - 30°C. Ils précipitent le sel par addition de potasse saturée. La purification se fait par recristallisation dans la potasse concentrée et lavage avec l'alcool éthylique. Ils obtiennent ainsi du ferrate de potassium à une pureté de 92,3 à 96 %.

En solution, les ferrates VI obtenus sont de couleur pourpre et très instable, ce qui oblige leur utilisation juste après la synthèse [19][8].

Très récemment, en 2015, une publication a été faite sur des travaux de recherche sur l'effet de la concentration de l'hypochlorite en synthèse de ferrate VI de sodium à partir de sulfate de fer en milieu saturé en NaOH [4]. La réaction se fait à 55°C jusqu'à ce que la solution devienne rouge pourpre caractéristique des ferrates VI selon la réaction suivante :



Le produit obtenu est par la suite filtré sous vide puis séché à 120°C pendant 12h avant d'être broyé et conservé. Les auteurs affirment que leur produit est stable.

1.2.2.4 Résumé des méthodes de synthèses connues

Dans le tableau suivant, nous pouvons voir les premiers essais de synthèse de ferrates connus. Effectivement, plusieurs méthodes ont été menées mais nous nous limiterons aux méthodes précurseurs de préparation des ferrates.

Tableau 1-3 : Les précurseurs des différents ferrates connus [19]

Nom	Formule	Auteurs	Année	Méthode
Ferrate de potassium	K ₂ FeO ₄	Stahl	1702	Fusion du fer avec nitrate

Ferrate de Potassium	K_2FeO_4	Fremy	1844	$Fe(OH)_3 + KOH + Cl_2$
Ferrate de Sodium	Na_2FeO_4	Fremy Rosell	1844 1895	$Fe(OH)_3 + NaOH + Cl_2$
Ferrate de Barium	$BaFeO_4, H_2O$	J. D. Smith Losana	1843 1925	Ferrate de potassium traité avec du sel de barium
Ferrate de Barium	$BaFeO_4, H_2O$	G. L. Bloxam	1886	$BaCl_2 + CaFeO_4$
Ferrate de Barium	$BaFeO_4, H_2O$	C. A. O. Rosell	1895	$BaCO_3 + Na_2FeO_4$
Ferrate de Barium	$BaFeO_4, H_2O$	N. von Zwigbergh & J. A. Nedvall	1919	$BaO_2 + Fe_2O_3$
Ferrate de Rubidium	Rb_2FeO_4	L. Moser	1897	$BaFeO_4 + Rb_2CO_3$ ou $SrFeO_4 + Rb_2CO_3$
Ferrate de Cesium	Cs_2FeO_4	L. Moser	1897	$BaFeO_4 + Cs_2CO_3$ ou $SrFeO_4 + Cs_2CO_3$
Ferrate de Lithium	Li_2FeO_4	L. Moser	1897	$BaFeO_4 + Li_2CO_3$
Ferrate de Cuivre	$CuFeO_4, H_2O$	L. Losana	1925	$Cu(NO_3)_2 + BaFeO_4$
Ferrate d'Argent	Ag_2FeO_4	L. Losana	1925	$BaFeO_4 + AgNO_3$
Ferrate de Strontium	$SrFeO_4, 2H_2O$	L. Losana	1925	Ferrate de Potassium traité avec sel de strontium
Ferrate de Strontium	$SrFeO_4, 2H_2O$	W. Eidmann & L. Moser	1903	$K_2FeO_4 +$ Solution saturé de Bromure de Strontium
Ferrate de Calcium	$CaFeO_4, 2H_2O$	W. Eidmann & L. Moser	1903	$SrFeO_4 +$ Sel de calcium
Ferrate de Calcium	$CaFeO_4, 2H_2O$	E. Fremy L. Losana	1841 1925	Sel de calcium sur K_2FeO_4
Ferrate de Magnésium	$MgFeO_4$	W. Eidmann & L. Moser	1903	$SrFeO_4 +$ Sels de Magnésium

Ferrate de Zinc	ZnFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Nitrate de Zinc
Ferrate de Mercure	Hg ₂ FeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + HgNO ₃
Ferrate d'Aluminium	Al ₂ (FeO ₄) ₃	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Al(NO ₃) ₃
Ferrate de Thorium	Th(FeO ₄) ₂	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Th(NO ₃) ₂
Ferrate de Plomb	PbFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Pb(NO ₃) ₂
Ferrate de Manganèse	MnFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Mn(NO ₃) ₂
Ferrate Ferreux	FeFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Fe(NO ₃) ₂
Ferrate Ferrique	Fe ₂ (FeO ₄) ₃	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Fe(NO ₃) ₃
Ferrate de Cobalt	CoFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Co(NO ₃) ₃
Ferrate de Nickel	NiFeO ₄	L. Losana	1925	BaFeO ₄ + Ni(NO ₃) ₃

1.2.3 Méthode d'analyse et de caractérisation

Dans la plupart des littératures, l'état d'oxydation du fer VI est contrôlé par spectrométrie Mössbauer pour confirmer avec exactitude le type de ferrate obtenu. Malheureusement, ce type de matériel n'est pas disponible à Madagascar actuellement ce qui nous oblige à voir d'autres méthodes plus accessibles, entre les aspects et comportements des produits obtenus.

Dans un premier temps, nous nous sommes basé sur les aspects connus du fer en fonction du milieu tel que c'est montré dans le diagramme E-pH du fer avec tous les degrés d'oxydations connus représenté ci-dessous.

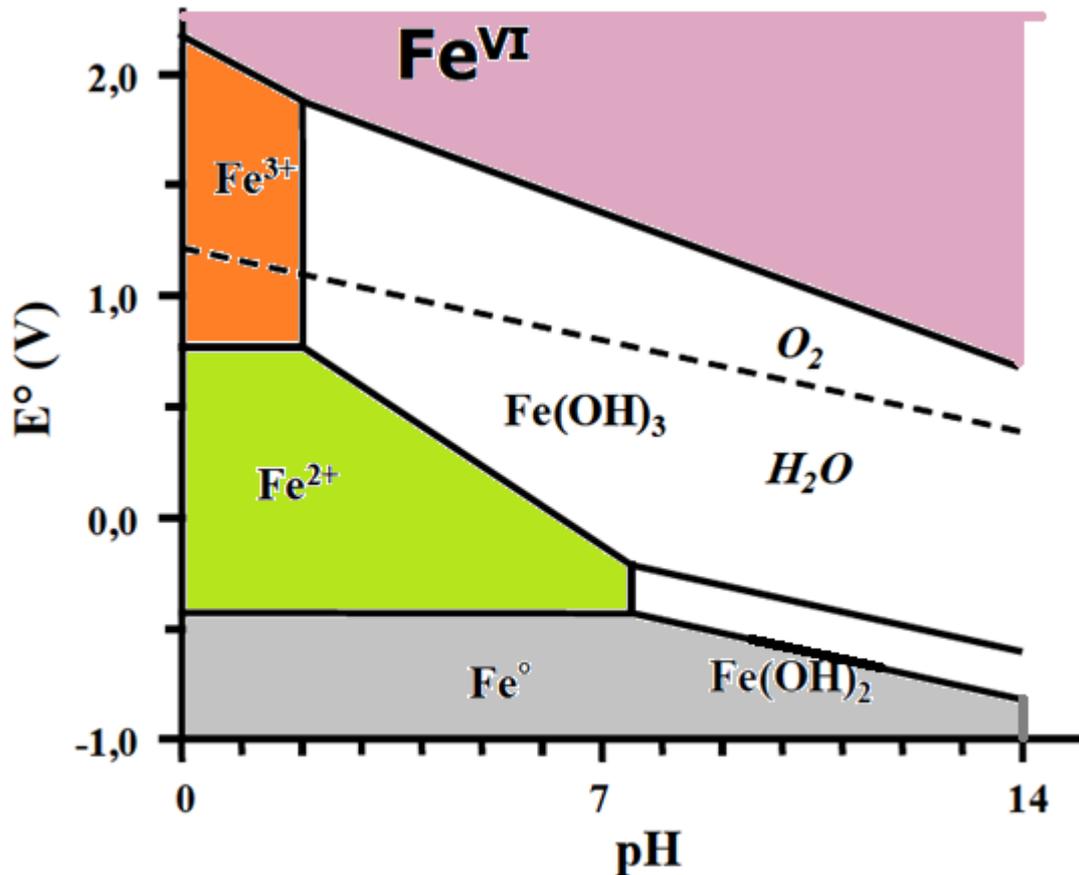


Figure 1-2 : Diagramme E-pH du fer [35]

Ce que l'on peut exploiter par rapport à ce diagramme c'est le fait que les fers dissouts sont les fers ferreux, ferrique et ferrate. Cependant, les solutions de fer ferreux et ferrique devraient être de pH relativement bas. Seul le ferrate peut se trouver en solution en milieu fortement basique. Ici, le fer en milieu basique pas sous forme de ferrate sont sous forme d'hydroxyde mais peuvent se trouver sous forme d'oxyde.

Ce qui est certain c'est que les ions ferrates sont de couleurs pourpres, par contre les ions ferreux peuvent avoir une couleur verte qui peut être confondu avec les ferrates IV. Seulement, cette couleur verte de l'ion ferreux ne devrait être visible que si l'on travaille à pH inférieur à 7. Sinon, à pH supérieur à 7, le fer ferreux se trouve sous forme d'hydroxyde qui devrait être blanc. Quelques fois, l'on peut avoir du fer ferreux solide de couleur verte mais qui s'oxyde très vite en fer ferrique de couleur rouille.

En général, tout en prenant les précautions nécessaires, les différents ferrates sont assez facilement reconnaissables par leur couleur. Ce qui rend possible leurs analyses qualitatives et quantitatives par spectrophotométrie.

1.2.3.1 Généralités sur la méthode de titration volumétrique

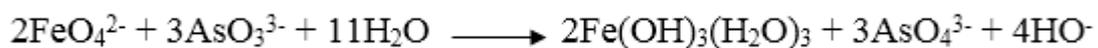
La propriété oxydante des ferrates peut être utilisée comme l'approche la plus appropriée pour le développement d'une méthode de titrage volumétrique pour déterminer la concentration des ferrates. Cependant, l'existence des ions ferriques dans la solution de ferrate peut avoir une incidence sur les résultats d'analyse, ce qui limite le nombre des réactions qui peuvent être utilisées à cette fin. Par exemple, l'ion iodure peut réduire en même temps les ferrates et les ions ferriques en ions ferreux, et par conséquent, il est impossible d'utiliser cette réaction comme une approche pour déterminer la concentration des ferrates.

Certains auteurs préconisent par exemple la méthode basée sur l'oxydation d'un sel de chromite avec du ferrate VI selon la réaction ci-dessous :

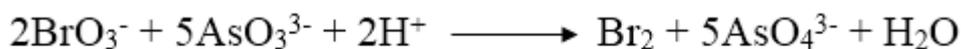


Le chromate résultante est titré avec une solution de sel ferreux avec du sodium diphénylamine sulfonate comme indicateur [36]. Cette méthode est applicable seulement pour l'analyse des solutions contenant de faibles concentrations de ferrate.

Un autre procédé a été développé, basé sur la réduction du ferrate en ion ferrique dans une solution d'arsénite alcalin en excès selon l'équation suivante :



L'excès d'arsénite est par la suite dosé en retour avec du bromate, et on peut en déduire ainsi l'équivalent du ferrate.



En exploitant encore les caractères du ferrate en solution, l'équipe locale de CNRIT-ESPA a pu trouver un test pour qualifier le ferrate et un essai de dosage de la quantité de ferrate dans un produit. Ce sont ces méthodes que nous avons valorisées tout au long de ce travail et que nous allons décrire ci-dessous.

1.2.3.2 Recherche de test d'identification de ferrate par l'équipe CNRIT-ESPA

a. Test au thiocyanate, révélateur du ferrate

L'utilisation des propriétés du fer en solution a aidé pour le choix de ce test d'identification. L'équipe de CNRIT-ESPA a utilisé le SCN^- comme test de révélateur du ferrate. En prenant une solution colorée du ferrate, et en y ajoutant une solution de thiocyanate puis en acidifiant, ils ont obtenu une solution incolore.

Il y a une réaction entre le ferrate et le SCN^- car :

- La solution de ferrate se décolore.
- Il n'y a pas de formation de complexe thiocyanate ferrique de couleur rouge.

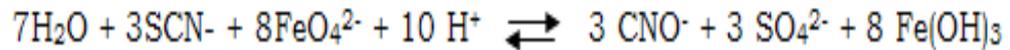
Remarque : pour que le ferrate ne se désintègre pas avant le test, il faut ajouter le thiocyanate avant l'acidification.

En supposant que c'est l'acide qui décolore le ferrate, il faut que la réaction entre Fe^{3+} et SCN^- se produise ; or cette réaction n'a pas eu lieu car la couleur rouge caractéristique de la présence de l'ion Fe^{3+} n'est pas apparue.

On sait déjà qu'il y a du fer dans la solution et qu'on y a versé de l'ion thiocyanate ; alors l'un de ces ions a dû disparaître pour que la réaction n'ait pas eu lieu.

La dégradation du ferrate donne lieu à la formation de l'ion Fe^{3+} . Donc, l'ion thiocyanate devrait disparaître de la solution.

Puisque le ferrate est un oxydant très fort en milieu acide, avec $E^\circ = 2,2 \text{ V}$, l'ion thiocyanate est oxydé par le ferrate selon la réaction suivante :



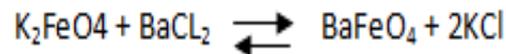
Cette réaction peut se décomposer en deux étapes :

- L'oxydation de SCN^- en CN^- et SO_4^{2-}
- L'oxydation de l'ion cyanure

b. Test avec le BaCl_2 , révélateur du ferrate

On prend quelque gouttes de la solution de ferrate et qu'on dilue jusqu'à $\text{pH} = 11,5$. On y verse une petite quantité de BaCl_2 en solution. Après quelques secondes d'agitation, on observe une formation de précipité blanc qui est constituée par le BaFeO_4 .

Ni l'oxyde de fer ni la potasse ne donne de précipité avec le BaCl_2 dans ces conditions.



1.2.3.3 Test d'existence de fer

a. L'ion SCN^-

Avec une faible concentration de SCN^- , la réaction entre les sels de fer III et l'ion SCN^- donne une coloration rouge ou rose suite à la formation de thiocyanate ferrique.

b. Existence de fer

Le ferrate doit être dégradé avant qu'on puisse prouver l'existence de fer. L'ajout de l'acide dans une prise d'essai dégrade le ferrate. On remarque que le ferrate se dégrade instantanément à $\text{pH} \leq 7$.

Deux procédés peuvent être utilisés :

- L'utilisation de la solution obtenue précédemment sur la manipulation du test d'existence de ferrate.
- L'utilisation d'une nouvelle solution.

Si l'on utilise la solution après le test de ferrate, il suffit d'y ajouter KSCN pour que le complexe thiocyanate ferrique soit formé.

Le ferrate a été dégradé par l'oxydation de SCN^- et l'excès est dégradé par l'ajout de l'acide en oxydant l'eau de la dilution.

L'autre procédé est à conseiller pour éviter un accident avec la possibilité de dégagement d'acide cyanhydrique HCN.

Il consiste à dégrader le ferrate, par ajout d'acide, en ramenant le pH de la solution à 1,5. Dans ce cas, le ferrate se dissout en donnant de l'ion Fe^{3+} .

Le fer, ainsi dissout, est ensuite révélé par le thiocyanate.

Remarque : le moment d'ajout de l'acide et de SCN^- est bien défini pour chaque test.

1.2.4 Utilisation des ferrates

Les ferrates sont particulièrement intéressants à cause de leur pouvoir oxydant. Ces derniers présentent donc un grand intérêt dans la plupart des procédés nécessitant des oxydants puissants, entre autre les synthèses organiques et dans les piles alcalines rechargeables [8].

A pH inférieur à 7, les potentiels réd/ox des 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 $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. Les ferrates peuvent, de ce fait, oxyder divers composés synthétiques et organiques, tuer certaines bactéries, coaguler des particules colloïdales et agir sur plusieurs métaux et des métaux toxiques.

Tableau 1-4 : Potentiel redox de quelques oxydants [14]

Désinfectant/oxydant	Reaction	E°, V
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	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	$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxygène dissous	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	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

En plus, le Fer III résultant de la réduction des ferrates est un produit non toxique, faisant du ferrate un produit respectueux de l'environnement.

On peut donc citer quelques applications des ferrates les plus en vogue actuellement : traitement des eaux potables, des effluents industriels, fabrications de piles électriques.

En traitements des eaux, particulièrement, selon les divers tests de comparaison des ferrates avec d'autres agents oxydants et/ou désinfectants, les ferrates donnent des résultats très satisfaisants que ce soit dans le domaine de l'eau potable que ce soit dans le domaine des eaux usées [37][38][28][39][40]. Gombos et al. [41] ont prouvé par exemple l'efficacité des ferrates dans l'oxydation des matières organiques dans les eaux usées. Cette constatation a été aussi mise en exergue par Ciabatti et al. [42] dans leurs études sur l'effet de ferrate de potassium dans le traitement des eaux usées de teinturerie.

1.3 Les problèmes de cet état de la technique

1.3.1 Problèmes relatifs aux structures et propriétés des ferrates

La complexité des structures des différents types de ferrates et de leurs instabilités dans la plupart des milieux rendent les approches et les discussions imprécises, laissant beaucoup de questions en suspens. Toutes les interprétations et résultats de recherches se basent sur les propriétés visuelles et comportementales vis-à-vis de leurs utilisations. Cependant, en général, les différents types de ferrates ont à peu près les mêmes propriétés qu'ils soient différents de par leurs sels.

1.3.1.1 Données de base sur les structures bien établies par recouplement de méthodes modernes

On compte parmi les méthodes de caractérisation de ferrates les mieux établies les analyses par diffraction aux rayons-X, Spectroscopie Mössbauer, ATD. Ces différentes méthodes ont permis de déterminer avec précision les structures des ferrates, toutes sont basées sur l'étude de ferrate de potassium en comparaisons pour les différents ferrates.

Un des résultats les plus importants a été l'affirmation de l'analogie de structure entre les ions ferrates et les ions sulfates. Ce qui a permis de comprendre et d'anticiper les comportements et propriétés des différents sels de ferrates, connaissant les comportements des ions sulfates qui sont plus connus.

Ces méthodes ont aussi permis par exemple la mise en évidence des différents types de ferrates [9] :

- les métaferrates : $MFeO_3$ si les cations sont divalent ; M_2FeO_3 si les cations sont monovalents
- les orthoferrates : M_2FeO_4 où M est un cation divalent
- les pentaoxoferrates : M_3FeO_5 où M est un cation divalent

D'autres degrés d'oxydation du fer, mais moins connus, ont été aussi mis en évidence à partir de ces méthodes modernes, entre autre les ferrates V de formule K_3FeO_4 qui est le seul cité dans la littérature par Wahl et al. [29]. Dans ces références, Schreyer [19] parle de la découverte par Goralevitch de ferrates VIII de potassium (K_2FeO_5), de couleur vert claire, appelé « perferrate » qui est plus stable que les ferrates VI. La formule du perferrate de barium hydraté s'écrit $BaFeO_5 \cdot 7H_2O$.

Il affirme aussi que les perferrates sont précipités par des sels alcalino-terreux. Avec les analyses aux rayons-X, toujours dans le même ouvrage, Petrov et B. Ormont ont rapporté que les perferrates découverts par Govarelitch n'étaient que des résidus de K_2MnO_4

1.3.1.2 Problèmes relatifs aux différents types de ferrates

Comme mentionné précédemment, les ferrates existent sous différents états d'oxydation : Fer IV, Fer V, Fer VI. Outre les caractérisations avec des appareils sophistiqués, la plupart des littératures affirment la possibilité de différenciation de ces ferrates par leurs couleurs spécifiques : vert pour les ferrates IV ; noirâtre pour les ferrates V et pourpre pour les ferrates VI [8].

Cependant, ces couleurs peuvent varier selon les sels utilisés. On mentionne par exemple que les premiers ferrates IV synthétisés étaient les ferrates de Strontium et Barium de couleur noirs [9]. Déjà à ce niveau donc, il y peut y avoir une confusion en ferrates IV et ferrates V de potassium de couleur noire, cristallisé.

En ce qui concerne, les ferrates VI, en phase solides, les ferrates VI peuvent être de couleurs verts ou pourpres en fonction de la méthode de synthèse. Ils sont décrits comme étant des produits pourpres dans les solutions fortement alcalines. Là encore, la notion de couleur peut être remise en cause à cause des nuances allant du rouge, violet, violet profond et pourpre.

Les ferrates peuvent donc avoir des nuances de couleurs selon les cations mis en jeu, ce qui rend difficile la recherche de modes de caractérisations simples outre les méthodes utilisant des appareils sophistiqués.

1.3.1.3 Problèmes relatifs aux différences de stabilité et conditions de stabilités

Comme mentionné précédemment et dans la plupart des littératures, en phase liquide, les ferrates sont stables dans un milieu alcalin $pH > 10$ mais qui dépend encore de la concentration initiale de ferrates, des ions coexistant et de la température de la solution [19].

Certains auteurs ont entrepris des travaux ayant pour but la détermination de diverses conditions de stabilisation des ferrates [15][20]. Nous pouvons noter par exemple que les ferrates sont relativement stables à faible concentration en présence de KCl , KNO_3 et les phosphates qui retardent significativement leur décomposition. Quelques auteurs anciens ont aussi étudié qualitativement la

décomposition de l'ion ferrate et les possibilités de stabilisation par addition de divers sels à la solution (chlorure, bromure, nitrate ou carbonate de potassium) et ont constaté au contraire l'accélération de la décomposition par addition d'autres sels comme ceux de calcium, strontium et magnésium.

Sans conteste, actuellement, les ferrates les plus stables sont ceux à l'état solide et pratiquement purs. Leur durée de vie peut aller jusqu'à plus d'une année [35].

Toujours dans cette problématique sur les propriétés et stabilité des ferrates, il est nécessaire de trouver des appareillages qui sont adaptés aux manipulations des ferrates de par leur propriété oxydant. Miller [43] en parle par exemple sur le choix des filtres à utiliser pour pouvoir faire la séparation des phases liquides et solide d'un mélange contenant des ferrates. En effet, les ferrates peuvent oxyder les matériaux utilisés pour leur caractérisation, ce qui peut fausser les résultats obtenus si l'on ne prend pas les précautions nécessaires.

1.3.1.4 Différence entre sels alcalins notamment Na^+ et K^+

C'est le ferrate de potassium qui est le plus souvent mentionné dans la littérature. Ce dernier, comme déjà dit dans les chapitres précédents, est de couleur pourpre caractéristique du ferrate en solution. Or, Ockerman et Schreyer [44] affirment avoir obtenu du ferrate de sodium à 41.38% de pureté et celui-ci présente aussi cette couleur pourpre caractéristique de ferrates en solution. Ceci ne permet pas de les distinguer en solution.

En pratique, les ferrates de sodium sont difficiles à isoler après leur synthèse à cause de leur solubilité. De l'autre côté, les ferrates de potassium sont peu solubles en milieu fortement basique, ce qui permet leur séparation. De ce fait, après synthèse de ferrate de sodium, les auteurs ajoutent du KOH en excès dans la solution pour avoir du ferrate de potassium peu soluble qui précipite.

Très récemment, une équipe marocaine [3][4] affirme avoir obtenu du ferrate de sodium stable en faisant passer la solution dans un filtre tout en gardant la température à 55°C, puis en séchant pendant 8h à 120°C.

1.3.1.5 Rares références sur le ferrate de calcium dans la littérature

Il est déjà établi et incontesté que des ferrates peuvent être obtenus par échange d'ions en jouant sur les divers conditions d'obtention selon les types de sels. Cependant, les références concernant les ferrates de calcium sont très rares. Tous les auteurs qui en parlent, entre autres Fremy et Losana (1925) [45], ont affirmé l'obtention de ferrates de calcium hydraté de formule $\text{CaFeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par échange d'ions avec les ferrates de potassium. En 2007, Zhihua et al. [46] ont entrepris des études préliminaires sur la synthèse et les propriétés des ferrates de calcium. Ces derniers ont préparé une solution saturée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à froid (0°C) et l'a mélangée avec du ferrate de potassium obtenu par électrosynthèse et en présence de CaCl_2 ; puis filtrée et lavée avec des solvants organiques et séchée pendant 7h. Les ferrates de calcium obtenus ont des particules moins grosses que les ferrates de potassium et sont instable, aucune référence sur leurs utilisations en traitement des eaux n'a été signalée.

1.3.2 Problèmes (avantages et inconvénients) relatifs aux méthodes de synthèse des ferrates

1.3.2.1 Choix et objectifs de la synthèse

Depuis la première découverte des ferrates par Fremy en 1841 jusqu'à maintenant, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises à jours par beaucoup de chercheurs. Chaque équipe a adopté les méthodes qui leurs convenaient selon leurs propres objectifs.

Certains, tel que Thompson [47], ont inventé ou amélioré des méthodes de synthèse existantes pour avoir des ferrates chimiquement purs en vue d'approfondir les connaissances scientifiques relatives aux ferrates. D'autres auteurs comme J. Q. Jiang [48][36] se sont orientés sur des méthodes de synthèse permettant de produire des ferrates utilisables directement pour en étudier les effets et comportements dans les différentes applications, sans prêter beaucoup d'attention au type de ferrate obtenu et la stabilité du produit mais se basent juste sur les propriétés oxydants du produit obtenu quelques temps après la synthèse, cas des travaux entrepris par une équipe locale en 2014 [11].

Parmi les critères déterminant le choix du procédé à adopter, on doit aussi prendre en compte le coût que peut engendrer la méthode. Effectivement, une méthode permettant d'avoir un bon rendement de réaction avec une pureté relativement élevée ne justifie pas forcément les moyens mis en œuvre pour avoir ces résultats. Les méthodes de synthèse électrolytique ne sont pas, par exemple adaptées

au contexte local vu leur coût et la complication des équipements nécessaires. Même, certains procédés à sec, tels que décrit par Kanari [5], relativement simples mais nécessitant du chlore gazeux à travers un lit fluidisé ne serait pas la meilleure méthode adaptée au contexte local.

Il est important de noter que ce choix de la méthode de synthèse, conditionné par les objectifs des travaux, entraîne des critères de recherche différents. À savoir si l'on a besoin de précision et d'équipements moderne, ou que l'on cherche à limiter le coût de synthèse ou que l'on cherche plutôt à mettre en exergue l'efficacité des produits obtenus pour leurs applications (par exemple en traitement des eaux).

Évidemment, l'idéal serait de couvrir tous les aspects de la recherche mais ceci nécessite l'accès à des équipements modernes tels que les rayon-X et Mössbauer mentionnés plus haut.

1.3.2.2 Problèmes relatifs aux procédés « humides » ou en solution

Il est connu de tous que le procédé le plus conventionnel de synthèse de ferrates en solution est l'oxydation d'un oxyde de fer par le chlore ou les hypochlorites alcalins en milieu fortement basique. Initialement, l'oxydation s'est fait en milieu saturé en NaOH, les ferrates obtenus sont par la suite précipités par ajout de KOH concentré à froid et en excès.

Cette méthode présente quand même quelques inconvénients que ce soit dans la pratique de la synthèse ou dans l'utilisation des ferrates obtenus. En effet, les ferrates sont très instables en solution, ce qui rend difficile la maîtrise de la réaction si l'on veut obtenir un bon rendement de la synthèse. À cela s'ajoute aussi le problème de séparation des ferrates obtenus, des résidus de la réaction tels que l'oxyde de fer restant, les ferrites et le chlore.

À titre d'exemple permettant de décrire la complexité d'obtention de ferrates de potassium relativement purs, Hrostowski [49] a fait en premier lieu la synthèse de ferrate de sodium par oxydation à l'hypochlorite de sodium tout en gardant la température de travail au-dessus de 55°C. La solution pourpre de ferrate obtenue est par la suite filtrée sur une couche de KOH pour permettre l'échange de cations Na^+ et K^+ . Les filtres utilisés sont en verre. Ainsi, le ferrate de potassium moins soluble précipite instantanément. On ajoute aussi du KOH en excès dans le filtrat pour pouvoir récupérer les ferrates de potassium restant. Les ferrates de potassium obtenus sont séchés et lavés à l'alcool et à l'éther puis stockés dans un contenant exempt d'humidité.

1.3.2.3 Problèmes pratiques liées aux matières premières utilisées et matériels

Si l'on veut produire et vulgariser l'utilisation des ferrates, il faudra penser à la disponibilité des matières premières et aux coûts de production. Le procédé proposé par l'équipe de Nancie [35] utilise par exemple du sulfate ferreux comme matière de base qui n'est pas un produit facilement accessible localement. De plus, leur procédé à sec, qui utilise beaucoup d'hypochlorite, du KOH et NaOH ne permet pas de les recycler pour pouvoir en réduire les coûts de production. Vient aussi s'ajouter à ces contraintes la complexité des équipements nécessaires à la réaction dans certains procédés à l'exemple de ce qui se fait dans un four rotatif ou réacteur à lit fluidisé comme proposé par Ostrosi [9].

Kneip [50] a essayé d'apporter des améliorations à la méthode de synthèse proposées par l'équipe de Nancie [35] en essayant de résoudre le problème relatif à leur stabilité qui est à priori conditionné par la présence de l'ion sulfate et/ou de la température de cristallisation.

1.3.2.4 Problèmes liés aux procédés à sec et aux peroxydes alcalins

À sec, le principal souci est d'arriver à se mettre dans les bonnes conditions d'obtention des ferrates, à savoir, la température à laquelle la réaction devrait se passer, à la durée de la réaction qui sont déterminant par rapport aux types de ferrates obtenus : ferrate IV ; ferrate V ou ferrate VI.

En outre, les super oxydes ont une certaine inertie par rapport aux autres produits qui rend un peu difficile son choix. Avec le peroxyde de sodium et l'oxyde de fer, les rendements cités sont de l'ordre de 10 à 12% [3].

1.3.2.5 Problèmes liées aux procédés à sec utilisant l'air ou l'oxygène en présence d'hydroxydes alcalins

En général, les produits obtenus avec les méthodes à sec sont des ferrates solides mélangés à de résidus d'oxyde de fer. Les réactions sont souvent lentes et incomplètes, les rendements sont donc faibles.

Cette méthode, comme toutes les méthodes à haute température, s'effectue pendant de longues périodes et consomment beaucoup d'énergies ; sans parler de la lourdeur des équipements.

1.3.2.6 Conclusion sur les problèmes liés aux méthodes de synthèse

Plusieurs études et inventions ont été réussies pour préparer des ferrates purs de « référence », notamment le procédé humide à l'hypochlorite de potassium suivi d'opération de séparation et de purification. Ces procédés ont permis de faire les différentes analyses de caractérisation des ferrates et de compléter les connaissances de ces produits. Cependant, malgré les principales avancées, aucun procédé industriel efficace n'a encore été établi.

Nous avons vu aussi à travers les différents documents que la chimie des ferrates est très difficile. En effet, nous constatons des différences d'interprétation des résultats entre chaque auteur. On peut citer par exemple la décomposition thermique de K_2FeO_4 à $284^\circ C$ [3] alors que de nombreux résultats témoignent de l'obtention de ce ferrate à haute température ($800^\circ C$ à $900^\circ C$) [11][51]. Certains en concluent même que la température idéale de synthèse à sec de ferrate VI avoisine les $900^\circ C$ pendant un temps déterminé. De même, l'effet positif ou négatif de l'oxygène dans certains procédés à haute température laisse encore des doutes.

De ce fait, plusieurs questions restent ouvertes :

- *Recherche de procédés faciles à maîtriser à l'échelle industrielle*
- *Procédé d'obtention de ferrate VI*
- *Procédé d'obtention de ferrate stable*
- *Obtention de ferrate efficace pour les usages envisagés (traitement des eaux / batteries)*
- *Procédés à faible coût qui suppose l'abaissement des coûts à différents niveaux*
 - Matières premières
 - Réactifs bon marché
 - Recyclage des réactifs
 - Étapes peu nombreuses
 - Bon rendement des étapes
 - Étapes peu chères

Parmi ces questions, on note le rôle particulièrement important, pour les applications pratiques, de la stabilité dans le temps, des conditions industrielles courantes et le type de ferrates obtenus.

1.3.3 Problèmes liés aux méthodes d'analyse et de caractérisation

Ce problème est surtout déterminant pour nous car nos moyens sont très limités. Pour mener à bien les travaux, il faut trouver des méthodes d'analyse accessibles, reproductibles, faciles et rapides pour parfaire les tests et piloter les synthèses. Il est aussi nécessaire que ces méthodes soient comparables aux résultats obtenus par d'autres équipes.

1.3.4 Problèmes liées aux utilisations des ferrates

Il est admis de toutes que les ferrates présentent beaucoup d'intérêt à cause de leur pouvoir oxydant. Comme déjà mentionné dans les rubriques précédentes, les principales activités d'application des ferrates sont les traitements d'eau potables et eaux usées, usage dans les super batteries et autres réactions d'oxydation. Mais les limites de stabilité de ces ferrates sont des freins à leur développement industriel.

1.4 Le contexte local et notre approche

Les précurseurs de tous les travaux concernant les ferrates ont été les recherches sur la valorisation des matières premières locales telles que le traitement de la chromite dans les minerais, la valorisation du fer contenu dans la latérite et les déchets industriels.

Du point de vue applications industrielles, les diverses recherches avaient aussi les mêmes buts, en premier lieu, de réduire les coûts et dépendance envers les produits importés de traitement des eaux. En second lieu, de proposer des solutions sur le problème de boues résiduelles des stations de traitement des eaux.

Les premiers travaux sur les ferrates ont été ainsi entamés en 1995 en adoptant une méthode à sec à haute température. Ces travaux ont été par la suite repris en 2010 mais en adoptant une nouvelle méthode de synthèse en milieu humide. Dernièrement, en 2014, une autre équipe locale a repris les méthodes à sec et surtout leur application en traitement des eaux.

Tout au long de ces travaux, chaque équipe s'est trouvée face à la limite des moyens disponibles. Ce qui pousse chaque équipe à adopter une approche se basant sur la maîtrise technique des procédés les plus intéressants localement et maîtrisable avec les moyens disponibles tout en cherchant à les améliorer.

En ce qui concerne particulièrement notre approche, nous nous basons sur les hypothèses, les données et les résultats issus de l'ensemble des travaux menés précédemment par nos équipes. Puis de contribuer à apporter des réponses aux problèmes internationaux liés aux ferrates qui sont encore en suspens.

Dans cette approche, nous donnons la priorité au travail d'équipe, à la maîtrise et à la reproductibilité des résultats tout en restant prudent sur les explications et hypothèses qui demandent des moyens de recherches non disponibles actuellement pour nous.

1.5 Choix des pistes à creuser

Dans la suite des travaux, nous avons fixé cinq grandes lignes directrices.

En premier lieu, compte tenu des résultats entrepris précédemment, il est nécessaire de déterminer les méthodes chimiques de caractérisation et d'analyse les mieux établies qui peuvent être réalisées avec les appareils et instruments accessibles pour nous.

En second lieu, pour se familiariser à la synthèse, nous avons repris les procédés de synthèse à sec de référence, à savoir la méthode de l'équipe de Nancie [35] qui consiste en une synthèse de sulfatoferrate $K_2(Fe,S)O_4$ à l'état solide et à la température ambiante. La méthode préconisée par Kneip [16] qui consiste à chauffer une mixture de sel de fer, d'hypochlorite et d'un hydroxyde de fer a entre 45°C et 75°C.

Puis, la reprise des très récents travaux d'une équipe marocaine [4] sur un procédé humide à l'hypochlorite pour synthétiser du ferrate de sodium soluble.

Nous allons par la suite essayer d'apporter quelques points d'améliorations et des éléments de réponse par rapport aux difficultés qui ont été rencontrées par ces auteurs.

Et enfin, nous proposerons de nouveaux procédés de synthèse de ferrates.

1.6 Conclusion sur l'état de la technique

Les ferrates sont des produits très intéressants de par leur propriétés en tant qu'oxydant très énergique et de leur intérêt en traitement des eaux. Cependant, la recherche dans ce domaine reste ouverte pour trouver des procédés simples, c'est-à-dire ne comportant qu'un nombre limité de

réactions et d'étapes ; étapes elles-mêmes faciles à réaliser, à petite échelle ou à échelle industrielle ; avec des rendements élevés ; en utilisant des produits courants et relativement bon marché ; donnant des ferrates faciles à purifier ; facile à stabiliser et permettant d'obtenir des produits destinés à différents usages (notamment au traitement des eaux).

Dans la suite de cet ouvrage, nous allons essayer de proposer de nouveaux procédés de synthèse et de préparation de ferrates qui répondront en grande partie aux différents problèmes cités précédemment.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE, MATERIELS ET PRODUITS UTILISES

2.1 Introduction

Dans la suite de nos travaux, nous avons défini quelques bases qui vont nous servir de points de départ pour les expériences que nous avons mené et surtout pour mettre au point un nouveau procédé de synthèse de ferrates adapté au contexte local.

Pour cela, il est nécessaire de définir une méthodologie de travail élaborée pour avoir des certitudes sur les résultats obtenus, compte tenu de nos moyens matériels relativement limités. Dans la même foulée, nous avons besoin de définir les matériels et les différents réactifs que nous avons utilisé car il est nécessaire d'avoir des résultats reproductibles avec les mêmes conditions de travail et les mêmes matières.

2.2 Description de la démarche expérimentale

Dans la suite des travaux, nous avons fixé quatre grandes lignes directrices.

2.2.1.1 Définition de la méthode de caractérisation des ferrates :

En premier lieu, compte tenu des expériences que nous avons entrepris lors de nos recherches précédemment, il est nécessaire de déterminer les méthodes de caractérisation qualitatives des ferrates, les analyses chimiques les mieux établies qui peuvent être réalisées avec les appareils et instruments à notre portée.

Comme déjà mentionné dans les diverses ouvrages, les ferrates en solution peuvent se présenter sous diverses couleurs spécifiques selon leur degré d'oxydation. Nous avons donc pris des références de couleurs révélateurs de l'obtention des ferrates à travers nos diverses expériences. Ces références de couleurs seront décrites plus tard après que nous ayons repris des méthodes connues de synthèse de ferrates (Annexe 3).

Pour ce qui en est de la méthode de mesure quantitative des ferrates, nous avons adopté une méthode qui consiste à déterminer la présence de fer dissous dans une solution fortement basique en diminuant le pH de cette dernière et en mesurant le fer dans cette solution à pH faible avec les

méthodes connues. Pour la suite des travaux, nous avons utilisé la méthode par spectrophotométrie pour mesurer le taux de fer dans les échantillons.

2.2.1.2 Focus sur les synthèses de ferrates de références

En second lieu, dans le but de nous familiariser avec la synthèse et pour avoir des références qualitatives selon la méthode de caractérisation que nous avons définie précédemment, nous avons pris comme base certaines méthodes de synthèse de ferrates à sec et humides les mieux établies.

a. Par voie humide

Dans cet ouvrage, la reprise de cette méthode par voie humide nous permettra de confirmer l'obtention de ferrates en solution, tout au long de nos travaux, par analogie des aspects et comportements des produits obtenus.

La méthode humide que nous avons repris consiste à chauffer un mélange de chlorure ferrique avec de l'hypochlorite de sodium et de soude caustique selon Hrostowski et Scott [52]. Dans la description de Hrostowski et Scott, on utilise du chlorure ferrique en poudre. Faute de disponibilité de ce produit, nous avons utilisé du chlorure ferrique en solution.

Tableau 2-1 : Mode opératoire de synthèse de ferrate par voie humide

Photos	Description des étapes
	<p>On verse 2.5g de NaOH dans 50ml de solution d'hypochlorite de sodium à 2.8%</p> <p>Le mélange est placé dans un bain de glace</p> <p>Puis on y ajoute 3ml de solution de chlorure ferrique (un dégagement de chlore gazeux se produit)</p>



Le mélange est chauffé avec modération sur une plaque chauffante entre 50°C à 55°C pendant au moins 20 minutes



Le mélange est par la suite filtré sur un filtre en porcelaine

On obtient ainsi une solution de ferrate de sodium de couleur rouge pourpre (référence couleur RAL 3004)

La filtration sur matériaux inertes est recommandée pour ne pas désintégrer le ferrate VI en ferrate de degré inférieur. Cependant, la solution de ferrate VI obtenu devient verte après environ huit heures, signe que le ferrate s'est désintégré en ferrate VI/V.

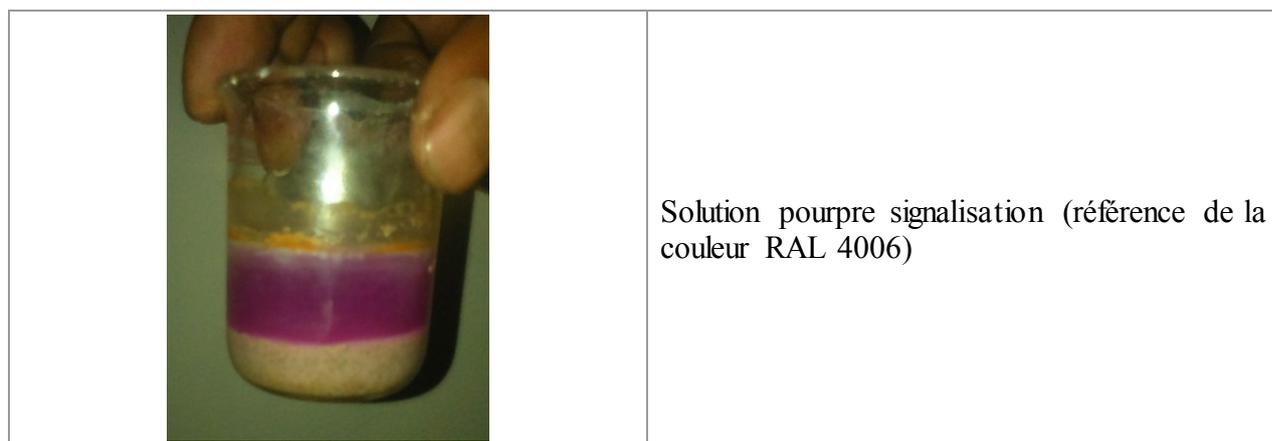
Nous avons aussi effectué une filtration sur papier filtre ordinaire pour désintégrer le ferrate VI et comparer la référence de couleur pour les ferrates IV/V.



Solution verte émeraude (référence de la couleur RAL 6001)

Avec la même méthode, nous avons effectué des synthèses de ferrate de potassium en utilisant de l'hypochlorite de potassium et de la potasse caustique.

Nous avons constaté que la solution de ferrate de potassium obtenue n'a pas la même couleur que la solution de ferrate de sodium. Par contre, la solution de ferrate IV/V après désintégration du ferrate V reste vert émeraude.



La reproduction de cette méthode humide de Hrostowski et Scott nous a donc permis d'avoir des références qualitatives des solutions de ferrates qui diffèrent par leur degré d'oxydation et leur sel constituant, selon le tableau ci-après.

Tableau 2-2 : Couleur des ferrates selon leur degré d'oxydation

Type de ferrate	Couleur	Référence	Photo
Ferrate IV Ferrate V	Vert émeraude	RAL 6001	
Ferrate VI de sodium	Rouge pourpre	RAL 3004	
Ferrate VI de potassium	Pourpre signalisation	RAL 4006	

b. Par voie sèche

- *Synthèse de sulfato-ferrate de l'équipe de Nancie [35]*

Ci-après les hypothèses de départ pour la synthèse :

- Stabilité des ferrates : les ferrates sont instables vis-à-vis de l'eau et cette instabilité s'accroît avec l'acidité du milieu
- Milieu de synthèse : la synthèse de ferrates est d'autant plus facile que le milieu réactionnel est anhydre et alcalin

Ce procédé consiste à mélanger le sel ferreux et ferrique en poudre en proportion stœchiométrique avec de l'hypochlorite de calcium en poudre dans un réacteur cylindrique rotatif. On y ajoute par la suite une quantité stœchiométrique de pastilles de potasse. Une réaction en surface d'oxydation du fer à l'état ferrate se produit par la suite. Des pastilles de couleur pourpre sont par la suite séparées du reste des réactifs et séchées entre 60°C à 100°C pour être conservés.

- *Synthèse de ferrate de métaux alcalin par Kneip [16]*

Cette méthode consiste à chauffer entre 45°C et 75°C un mélange de sel de fer, de l'hypochlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux et de l'hydroxyde de métal alcalin pour obtenir du ferrate de métal alcalin. Dans ce procédé, les principaux réactifs utilisés sont le sulfate ferreux, l'hypochlorite de calcium, l'hydroxyde de sodium et/ou de préférence l'hydroxyde de potassium.

L'auteur de ce procédé ajoute certaines précisions :

- Choix du sel de fer : le sulfate de fer utilisé doit être de préférence du sulfate ferreux hydraté, préparé préalablement selon une procédure déterminée.
- Préparation des réactifs : la dimension des particules des réactifs qui joue un rôle non négligeable sur la réaction qui est à priori une réaction de surface.
- Proportion des réactifs : la masse constituée de sel de fer et de l'hypochlorite (entre 45%/55% à 55%/45%) doit être de préférence 3 fois supérieure à la masse de l'hydroxyde de métal alcalin

- Mode d'introduction des réactifs : de préférence, l'hypochlorite et le sel de fer sont introduits ensemble en premier dans le milieu réactionnel puis l'hydroxyde de métal alcalin
- Durée de la réaction : de préférence entre 02h à 04h
- Milieu réactionnel : chauffage du mélange à l'air ambiant

2.2.1.3 Proposition d'un nouveau procédé de synthèse de ferrate à sec

Compte tenu des recherches bibliographiques et des acquis à travers les synthèses de ferrates entrepris par des équipes locales, en parallèle avec une étude sur le chromite, nous avons proposé et développé une nouvelle méthode de synthèse de ferrate à sec en chauffant un mélange d'hydroxyde de fer avec un mélange « eutectique » de KOH et NaOH à une certaine proportion.

Dans la bibliographie [53], la proportion molaire de l'eutectique de KOH et NaOH est de 50,6/49,4. Nous sommes partis de cette proportion pour nos premiers essais de synthèse.

Cette partie constitue le cœur du présent ouvrage pendant lequel nous adopterons 3 approches :

- *L'approche qualitative* : où nous allons mettre en évidence l'obtention de ferrates avec le nouveau procédé par le biais de la méthode de caractérisation qualitative définie précédemment
- *L'approche quantitative* : à travers duquel, nous allons déterminer les conditions optimales de la synthèse par le biais d'un calcul de rendement de la synthèse. Dans cette partie, plusieurs facteurs seront pris en compte.
 - Influence de la méthode de précipitation du fer
 - Influence du rapport « eutectique » de KOH/NaOH
 - Influence du rapport massique de l'hydroxyde de fer et de l'eutectique pendant la synthèse
 - Influence de la température de la réaction
 - Influence de la durée de la réaction de synthèse
 - Influence du vieillissement de l'hydroxyde de fer
- *Approches relatives aux propriétés des ferrates obtenus* : pendant laquelle nous allons définir la stabilité des ferrates obtenus dans le temps et prouver leur utilisation en traitement des eaux usées

Au terme de ces travaux, nous allons par la suite essayer d'apporter quelques éléments de réponse par rapport aux difficultés qui ont été rencontrées par nos prédécesseurs.

2.2.1.4 Proposition d'un nouveau procédé de synthèse de ferrate par voie humide

Tout au long des travaux réalisés sur cette nouvelle méthode de synthèse à sec, nous avons mis en évidence la possibilité d'obtention de ferrate VI de couleur pourpre à partir des ferrates IV/V de couleur verte en utilisant de l'hypochlorite de calcium.

Cette nouvelle méthode de synthèse de ferrate par voie humide a été par la suite élargie à la synthèse de ferrate de calcium jusqu'à présent peu connu de tous.

Bien que les diverses expériences, travaux et résultats ont été effectués et obtenus en équipe, nous ne décrirons dans cet ouvrage que les principaux résultats mais cette méthode sera plus détaillée dans l'ouvrage dédié à la nouvelle méthode de synthèse de ferrates par voie humide.

2.2.2 Les matériels et équipements utilisés

2.2.2.1 Les creusets

Plusieurs types de creusets ont été utilisés et expérimentés lors des différents essais de synthèse (Tableau 2-3). Leurs choix se base surtout sur leur résistance en fonction des conditions que nous avons envisagées pour les diverses réactions de synthèse.

Effectivement, nous avons entrepris divers essais à des températures différentes, ce qui nécessitait d'adapter les creusets en fonction des résultats et constatations durant les réactions de synthèse.

Nous avons par exemple constaté que le plateau chromé ne résiste pas à une température de plus de 300°C surtout en présence des réactifs. Le revêtement de chrome est aussi attaqué, ce qui perturbe les résultats obtenus.

Après divers essais, nous avons constaté que l'inox de type alimentaire résiste bien aux conditions de synthèse sur feu à ciel ouvert à des températures pouvant aller jusqu'à plus de 800°C.

Pour les réactions de synthèse réalisées dans les fours de laboratoire, pendant une durée relativement longue pouvant aller de 4 heures à 6 heures, nous avons utilisé des creusets spéciaux en platine.

Tableau 2-3 : Types de creuset utilisés en fonction des conditions de travail

Conditions de réaction de synthèse	Type / photo	Résistance
<p>Cuisson sur résistance électrique : T° = 300°C à 400°C</p>	<p><i>Plateau chromé</i></p> 	<p>+</p>
<p>Cuisson sur feu au charbon de bois : T° > 500°C / durée max = 2h</p>	<p>Inox 316 à col long</p>  <p>Inox 316 plat</p> 	<p>++++</p>
<p>Cuisson dans un four électrique : T° = 800°C / durée = 04h</p>	<p><i>Platine</i></p> 	<p>++++</p>

2.2.2.2 Autres matériels utilisés

Tout au long de nos travaux, il était nécessaire d'avoir recours à des équipements courants pour la conduite des travaux, et des équipements spécifiques pour effectuer des mesures et analyses plus pointues.

Tableau 2-4 : Liste des équipements et matériels utilisés

Équipement	Description
<p data-bbox="400 591 612 624">Four électrique</p>  A photograph of a laboratory electric furnace. It is a rectangular metal cabinet with a glass door that is open, revealing a white interior chamber. Below the door is a control panel with a digital display and several buttons. The furnace is standing on four small legs.	<p data-bbox="837 719 1286 882">Four d'incinération Température maximale à 1100°C Capacité de 3 litres Aération évalué à 6 fois par minute</p>
<p data-bbox="411 1023 601 1057">Centrifugeuse</p>  A photograph of a centrifuge rotor. The rotor is a white, dome-shaped component with eight slots, each containing a small, clear plastic tube. The rotor is mounted on a black base. A power cord is visible on the left side.	<p data-bbox="837 1193 1046 1267">Hettich EBA8 8 compartiments</p>
<p data-bbox="352 1456 660 1489">pH mètre électronique</p>  A photograph of a handheld electronic pH meter. It has a red plastic handle and a black probe. The digital display on the handle shows the number '9.18'. The brand name 'Hanna HI 9142' is visible on the handle.	<p data-bbox="837 1648 1114 1722">pH – mètre de poche électrode remplaçable</p>

<p style="text-align: center;">Spectrophotomètre</p> 	<p>DR/800, HACH Plage de mesure de fer total de 0 mg/l à 3.30 mg/l Mesure de turbidité (NTU)</p>
<p style="text-align: center;">Thermomètre infrarouge</p> 	<p>Laser Temp 301 Plage de mesure entre -40°C à 800°C Exactitudes de ±5°C à haute température</p>

2.2.3 Les produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques

Tous les produits chimiques de base que nous avons utilisés sont ceux que l'on peut trouver plus ou moins facilement sur le marché local, ceci dans le but que le nouveau procédé de synthèse de ferrates que nous allons élaborer soit facile à réaliser dans le contexte local.

Dans nos travaux, il nous a été nécessaire de préparer des composés chimiques utiles mais que l'on ne trouve pas facilement dans le commerce. Là encore, la préparation a été effectuée avec des produits chimiques de base avec des moyens accessibles.

2.2.3.1 Produits chimiques de départ

Tableau 2-5 : Liste des produits chimiques de bases utilisés

Nom du produit	Formule chimique	Descriptions
Chlorure ferrique	FeCl_3	Liquide brun foncé Pureté 40% pH < 1

Hypochlorite de calcium	Ca(ClO) ₂	Solide granulaire blanc Teneur en chlore utile entre 65% - 70%
Soude caustique	NaOH	Solide granulaire blanc Pureté à 80%
Potasse caustique	KOH	Solide en pastille verte Pureté à 90%
Acide chlorhydrique	HCl	Concentration 12N
Acide nitrique	HNO ₃	Concentration de 30%
Chaux	Ca(OH) ₂	Poudre blanche
Sulfate ferreux	FeSO ₄	Pureté à 95%

2.2.3.2 Préparation de l'hydroxyde ferrique

Généralement, pour pouvoir faire la synthèse des composés de ferrates, il nous faut partir du fer à des degrés d'oxydation usuels +II ou +III. Pour arriver à des résultats exploitables et reproductibles il est plus pratique de faire la synthèse à partir une forme de fer le plus exempt d'impureté possible.

Dans nos recherches précédentes, nous sommes partis de fer nécessitant encore beaucoup de traitement pour avoir du fer relativement pur. C'est le cas par exemple des oxydes de fer du commerce ou de l'hydroxyde ferrique obtenu par attaque à l'acide d'un métal suivi d'une précipitation en milieu plus basique.

Pour la suite de nos travaux, nous avons utilisé du chlorure ferrique pour obtenir de l'hydroxyde ferrique. L'avantage du chlorure ferrique c'est le fait qu'il n'y a qu'à faire précipiter l'hydroxyde ferrique avec un produit basique et qu'il suffit de faire quelques opérations de lavage pour obtenir de l'hydroxyde ferrique relativement pur.

Sans en avoir donné une attention particulière au début de nos expériences, nous avons adopté deux façons de faire précipiter l'hydroxyde ferrique à partir du chlorure ferrique. Ces deux méthodes sont décrites ci-dessous.

a. Précipitation en solution acide

Tableau 2-6 : Mode opératoire de préparation d'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu acide

Photos	Description des étapes
	<p>Dilution de 10mL de solution de chlorure ferrique dans 500mL d'eau distillée</p>
	<p>Agitation de la solution de chlorure ferrique</p> <p>Ajout petit à petit de 14g de soude caustique</p> <p>→ Apparition de précipités brun rouge</p>
	<p>On laisse le mélange se décanter</p> <p>On siphonne la partie liquide et on lave trois fois le précipité pour avoir de l'hydroxyde ferrique sans impureté.</p> <p>Le pH du mélange est alors entre 13 à 14</p>

b. Précipitation en solution basique

Tableau 2-7 : Mode opératoire de préparation de l'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu basique

Photos	Description des étapes
--------	------------------------

	<p>On dissout 14g de soude dans 250 mL d'eau distillée</p> <p>On laisse la solution basique se refroidir</p>
	<p>Tout en agitant la solution basique, on verse petit à petit 10mL de la solution de chlorure ferrique</p>
	<p>On laisse le mélange se décanter</p> <p>On siphonne la partie liquide et on lave trois fois le précipité pour avoir de l'hydroxyde ferrique sans impureté.</p> <p>Le pH du mélange est alors entre 13 à 14</p>

2.2.3.3 Préparation de nitrate de calcium

Pour des intérêts qui seront encore décrits plus tard dans nos travaux, il nous est nécessaire d'avoir une solution de nitrate de calcium à un pH comprise entre 9 à 11. Vu qu'un tel produit n'est pas

évident à trouver sur le marché local, nous en avons préparé selon le mode opératoire décrit ci-après :

Tableau 2-8 : Mode opératoire de préparation du nitrate de calcium

Photos	Description des étapes
	<p>Dissolution d'une certaine quantité de chaux éteinte du commerce pour avoir du lait de chaux</p> <p>On laisse la solution se décanter</p> <p>Ceci est dans le but d'enlever les impuretés dans la chaux de départ</p>
	<p>Récupération de la phase liquide transparente et ajout de 10g de soude caustique pour faire précipiter l'hydroxyde de calcium</p> <p>Le pH de la solution devrait être aux alentours de 14</p>
	<p>On récupère l'hydroxyde de calcium précipité et on le mélange avec de l'acide nitrique tout en vérifiant que le pH se trouve entre 10 à 11</p> <p>Il y a formation de nitrate de calcium en solution dans ces conditions</p> <p>On laisse la solution se reposer et puis on récupère la phase liquide transparente qui contient le nitrate de calcium.</p> <p>Le pH de la solution est contrôlé régulièrement pour que ce soit favorable à la formation du nitrate de calcium</p>

2.3 Préparation du mélange avant réaction de synthèse

Nous avons constaté à travers les recherches bibliographiques que la plupart des réactions de synthèses de ferrates nécessitent un contact optimal entre les différents réactifs pour avoir les meilleurs résultats.

Donc, pour assurer et garantir le maximum de contact de surface entre les différents produits, les différents mélanges à de différentes proportions sont broyés ensemble dans un mortier en pierre lisse avant d'être transférés dans les creusets pour cuisson. Néanmoins, un peu plus tard dans cet ouvrage nous allons déterminer plus précisément que la préparation du mélange joue un rôle important dans la réaction de synthèse.

2.4 Mesure du taux de fer total par spectrophotomètre

Le spectrophotomètre « DR/800 » que nous avons utilisé mesure le taux de fer total dans une solution. Le principe de cette mesure consiste à prendre un volume d'échantillon déterminé et d'ajouter un réactif spécifique spécialement dédié à ce volume d'échantillon. Après ajout du réactif, l'échantillon change de couleur et c'est cette couleur qui sera évaluée par l'appareil en taux de fer en mg/L.

Il est cependant nécessaire de ramener le pH de l'échantillon à une valeur inférieure à 7. Le spectrophotomètre à notre disposition utilise une plage de mesure de 0 à 3.30 mg/L. Ce qui nous oblige, dans la plupart de nos mesures, à diluer l'échantillon à analyser et d'intégrer le facteur de dilution dans le calcul du taux de fer réel dans la solution mère.

Le mode opératoire de la mesure du taux de fer total avec le spectrophotomètre est décrit dans le tableau ci-après :

Tableau 2-9 : Mode opératoire de mesure du taux de fer total par spectrophotomètre

Photos	Description des étapes
--------	------------------------



Échantillonnage de la solution à mesurer
Correction du pH de la solution



Prise de 25 ml d'échantillon et préparation d'un échantillon à blanc

Ajout d'un sachet de réactif

3 minutes de temps de pose pour laisser réagir le réactif



Mesure du taux de fer contenu dans l'échantillon après tarage du spectrophotomètre

Si le taux de fer lu par l'appareil est en dessous de 3.30 mg/L, on relève la valeur lue

Sinon, on dilue l'échantillon et on relance la mesure avec le spectrophotomètre.

Si le taux de fer lu par l'appareil n'est pas encore au-dessous de 3.30 mg/L, on poursuit la dilution de l'échantillon.

Si le taux de fer lu est finalement au-dessous de 3.30 mg/L, on relève la valeur lue et on fait le calcul en tenant compte du facteur de dilution de l'échantillon

2.5 Méthode de calcul du rendement

La base de calcul du rendement est la détermination du taux de fer total dissout dans la solution fortement basique. Cette mesure est réalisée avec le spectrophotomètre selon le mode opératoire décrit précédemment.

2.5.1.1 Formule du rendement de la réaction de synthèse à sec

Le rendement de cette réaction est le rapport entre le fer dissout en solution fortement basique sur le fer total contenu dans l'hydroxyde ferrique introduite en réaction.

$$N = \frac{\text{Fer total dissout}}{\text{Fer total initial}} \times 100$$

Soit :

- M_{FeOH} la masse de l'hydroxyde ferrique initiale
- H_{FeOH} l'humidité de l'hydroxyde ferrique
- 52.34% le pourcentage massique de fer total dans une molécule d'hydroxyde ferrique

Ce qui nous donne :

$$\text{Fer total initial} = M_{FeOH} \times H_{FeOH} \times 52.34\%$$

Soit :

- V_{sol} le volume de la solution du produit de la réaction de synthèse
- F_{dil} le facteur de dilution de l'échantillon introduite dans le spectrophotomètre
- $Spectro$ la valeur lue sur le spectrophotomètre

$$\text{Fer total dissout} = V_{sol} \times F_{dil} \times Spectro$$

2.5.1.2 Formule du rendement de la réaction de synthèse de ferrate de calcium

Pour cette synthèse, le rendement de la réaction est le rapport entre le fer total dissout dans la phase liquide de la solution après synthèse de ferrate de calcium sur le taux de fer total dissout dans la solution de ferrate +IV/+V/+VI de départ.

$$N = \frac{\text{Fer total dissout final}}{\text{Fer total dissout initial}} \times 100$$

En d'autre terme, nous calculons la quantité de fer dissout n'ayant pas réagi avec le nitrate de calcium pour donner des précipités de ferrate de calcium. Le calcul du taux de fer total est le même que décrit précédemment.

En effet, en maîtrisant le pH, une partie des ferrates dans la solution de départ va réagir avec le nitrate de calcium pour donner du ferrate de calcium sous forme de précipité. L'autre partie de ferrate n'ayant pas réagi reste dans la solution de départ qui sera calculé de la même façon que décrite dans le chapitre plus haut avec le spectrophotomètre.

2.6 Conclusion partielle sur la méthodologie

Au terme de ce chapitre, nous avons défini les hypothèses de départ qui vont nous permettre d'identifier et de caractériser qualitativement les produits obtenus par leurs aspects. Nous avons défini aussi les pistes d'amélioration et les variantes qui peuvent influencer le procédé que nous allons proposer à savoir la température, les proportions des mélanges et le type et forme des réactifs de départ.

Pour mettre plus de rigueur dans l'entreprise des expérimentations, nous avons aussi donné quelques précisions sur les matériels, équipements et réactifs que nous avons utilisé. Ceci étant nécessaire pour assurer la reproductibilité des résultats obtenus et une assurance dans les mesures et analyses quantitatives qui seront déterminant dans la définition et recherche des conditions optimales de la nouvelle synthèse.

En résumé, les moyens que nous avons en notre possession sont très limités, ce qui nous a obligés de mettre au point des méthodes adaptées et définir une approche globale se basant sur les comportements et caractéristiques connus des ferrates. Citons à titre de rappel que les ferrates ne peuvent exister en solution qu'à pH élevé et se sont des composés reconnaissables qualitative ment

par leur couleur caractéristiques. Une fois réduits, les ferrates précipitent sous forme d'hydroxyde puis dissout en milieu acide à l'état ferrique et ferreux que l'on peut analyser quantitativement avec les méthodes connues. Ces propriétés seront exploitées avec les moyens qui nous sont accessibles facilement pour pouvoir piloter nos futures expériences et interpréter les résultats.

CHAPITRE 3

APPROCHE QUALITATIVE DES NOUVEAUX PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES FERRATES

3.1 Introduction

La reprise des méthodes de synthèse de ferrates par voie sèche nous a permis de se rendre compte des aspects et comportements des ferrates. L'approfondissement de ces méthodes connues nous a permis de faire des déductions préalables sur l'obtention ou non du produit souhaité sans avoir recours à des méthodes de caractérisation sophistiquées.

Dans ce chapitre, les interprétations des résultats que nous avons obtenus lors de nos premiers essais de synthèse se feront tous sur la base des aspects qualitatifs du produit obtenu et de leurs comportements tel que décrites dans la littérature.

3.2 Approche qualitative de l'obtention de ferrate de potassium ou de sodium par un nouveau procédé

3.2.1 Introduction

Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, nous nous sommes basés sur les résultats des travaux antérieurs sur la synthèse des ferrates. Et que, le présent travail a été réalisé en parallèle avec un travail sur le traitement de la chromite avec l'eutectique de KOH/NaOH. Nous avons donc pris comme base, les proportions KOH/NaOH selon la bibliographie, soit une proportion massique de 50.64% en KOH et 49.36% en NaOH. En comparaison aux résultats positifs du traitement de la chromite avec l'eutectique de KOH/NaOH, nous avons effectué différents essais de synthèse en changeant les conditions pour nous guider dans les futurs travaux. Dans cette approche, nous avons entrepris des tests directs de l'action du produit obtenu sur une eau usée de teinturerie pour voir si on a un effet de décoloration/oxydation de la couleur de l'eau usée.

3.2.2 Mise en évidence qualitative de l'obtention de ferrate solide par un nouveau procédé à l'eutectique de KOH – NaOH

3.2.2.1 Préparation de l'eutectique puis ajout de l'hydroxyde ferrique

a. Déroulement de l'essai

Dans la logique, nous avons d'abord essayé de préparer au préalable l'eutectique de KOH/NaOH puis de rajouter par la suite une certaine quantité d'hydroxyde ferrique précipité à partir du Chlorure ferrique.

Les quantités de réactifs utilisés sont représentées dans le tableau ci-dessous, équivalentes à 1mol de l'eutectique.

Réactifs	Quantité	Unité
KOH	28.336	g
NaOH	19.76	g

Le mélange KOH/NaOH a été par la suite chauffé sur un feu à résistance électrique dont ci-dessous les constatations :

Tableau 3-1 : Mode opératoire du premier essai de synthèse de ferrate en préparant préalablement l'eutectique de KOH/NaOH puis en ajoutant l'hydroxyde ferrique

Photos	Description des étapes
	Le mélange a été introduit sous forme solide sans traitement préalable

	<p>Le mélange KOH/NaOH commence à se fondre après 10min de cuisson sur feu doux</p>
	<p>La fusion totale du mélange se fait après 20min sur feu doux. On laisse le mélange se refroidir pendant 5min, qui se solidifie très vite</p>
	<p>Une certaine quantité d'hydroxide ferrique a été rajouté au mélange qui prend très vite la couleur rouille de l'hydroxyde. Le mélange final a été laissé sur feu doux : ➔ Pas de changement de l'apparence après 50min de cuisson</p>

Nous avons par la suite transféré le mélange sur un feu au charbon de bois avec ventilation du feu pour augmenter la température de cuisson, dont ci-dessous les observations

Tableau 3-2 : Mode opératoire du premier essai de synthèse de ferrate en préparant préalablement l'eutectique de KOH/NaOH puis en ajoutant l'hydroxyde ferrique (suite)

Photos	Description des résultats
	<p>Dès la pose du mélange sur le feu intense, on observe un bouillonnement du mélange avec début d'apparition de couleur noirâtre</p>

	<p>Le mélange devient entièrement noir après 5min de cuisson. On observe aussi sur les parois du creuset l'apparition de produits vert.</p>
	<p>Après 15min de cuisson, le mélange reste à l'état fondu mais avec une couleur noire violette. Sur la paroi latérale du creuset, il y a encore la présence de substance de couleur vert-bleue.</p>
	<p>Lorsqu'on laisse se refroidir le mélange, on obtient une sorte de produit unique solide de couleur noirâtre. Sur la paroi du creuset, on a encore la substance de couleur vert-bleue.</p>

Pour vérifier si le produit obtenu a une propriété oxydante, nous avons réalisé un test direct de décoloration d'une eau usée de teinturerie par le produit.

Tableau 3-3 : Premier essai de traitement d'eau usée de teinturerie avec le produit obtenu avec la méthode à l'eutectique de KOH/NaOH

Photos	Description des résultats
	<p>L'eau usée était de couleur bleue foncée très sombre Le pH de cette eau a été ramené à 6.5</p>

		<p>Dès l'ajout de quelques quantités du produit obtenu précédemment tout en agitant, on observe l'apparition de floccs blanchâtre.</p> <p>Le pH de l'eau était proche de 14.</p>
		<p>Tout en agitant l'eau usée, nous avons corrigé le pH de la solution avec de l'acide sulfurique.</p> <p>Au contact de l'acide, on observe un changement de couleur de la solution avec apparition de bulle.</p> <p>Le pH final de la solution est de 6.5.</p>
		<p>Nous avons laissé la solution se reposer et à la fin on observe que la couleur de la solution est devenue jaune-marron et qu'il y a des dépôts sur le fond du bécher.</p>

b. Interprétation des résultats :

La première conclusion est que la fusion KOH/NaOH s'est faite à température relativement faible et que l'on obtient un seul corps à la fin de cette fusion.

Après ajout d'hydroxyde ferrique dans le corps composé de KOH/NaOH, il n'y a pas vraisemblablement de réaction que si l'on augmente la température de cuisson.

Au terme d'une cuisson de 15min sur feu intense, on obtient un nouveau corps de couleur noir qui se solidifie.

Le corps obtenu après cet essai agit en décolorant une eau usée de teinturerie et crée en même temps des floccs. Ce qui est le résultat attendu de l'action de ferrate sur les eaux usées (oxydant, flocculant). Par ailleurs, nous avons vu qu'il y a eu des débuts d'apparition de floccs au début avec un pH de la solution encore trop élevé à 12, mais que lorsque le pH a été corrigé, une réaction accélérée de décoloration et de floculation a été observée. Ce qui semble confirmer que le ferrate se réduit très vite lorsque le pH de solution diminue.

La couleur apparue sur la paroi du creuset peut être expliquée par le fait que le creuset utilisé n'est pas fait entièrement en matériaux inoxydables et donc pas assez résistant et que certains composés de l'alliage de ce creuset ont réagi avec le milieu réactionnel.

Nous pouvons donc en déduire que, le mélange eutectique de KOH/NaOH provoque une réaction d'oxydation du fer à température élevée, et que le produit obtenu agit comme oxydant et flocculant pour les eaux usées de teinturerie. Le produit obtenu est donc un produit du fer avec des propriétés oxydantes, donc des ferrates.

3.2.2.2 Pré-mélange de l'eutectique et de l'hydroxyde ferrique

a. Déroulement de l'essai

Dans cette nouvelle série d'expérience, nous avons utilisé un creuset en inox à col court, plus résistant pour enlever le doute sur le creuset utilisé précédemment. Nous avons pris aussi des mesures de la température pour avoir des idées sur l'ordre de grandeurs de la température de cuisson.

Tableau 3-4 : Mode opératoire de l'essai de synthèse en pré mélangeant les réactifs

Photos	Description des étapes
	<p>Tous les réactifs sont par la suite pré mélangés avec 20ml d'eau pour obtenir un mélange plus ou moins visqueux. La quantité de KOH/NaOH et d'hydroxyde ferrique sont les mêmes que précédemment.</p>

	<p>Après 10min, la température atteint les 250°C et le mélange commence à bouillonner avec changement de couleur en rouge-marron Pendant le bouillonnement, on a des pertes de matière car le col du creuset est court</p>
	<p>Le mélange devient noirâtre à 450°C après 20min de cuisson.</p>
	<p>À la fin de cuisson de 30min et après refroidissement, on obtient un produit solide de couleur noir de même allure que le produit obtenu selon l'essai précédemment.</p>

Comme l'essai précédemment, nous avons fait un test direct de propriété du produit obtenu sur l'eau usée de teinturerie

Tableau 3-5 : Mode opératoire du deuxième d'essai de traitement d'eau usée de teinturerie

Photos	Description des résultats
	<p>L'eau usée était de couleur bleue foncée très sombre Le pH de cette eau a été ramené à 6.5</p>

	<p>Il y a apparition de floes avec décoloration après ajout d'une certaine quantité du produit noir obtenu tout en corrigeant le pH de la solution avec de l'acide sulfurique On observe aussi le dégagement d'oxygène pendant le traitement</p>
	<p>Nous avons laissé la solution se reposer et à la fin on observe que la couleur de la solution est devenue jaune-marron et qu'il y a des dépôts sur le fond du bécher</p>

b. Interprétation des résultats

Au terme de ce dernier essai, nous pouvons conclure que nous avons obtenu un corps noir solide en chauffant un mélange de l'eutectique de KOH/NaOH avec de l'hydroxyde ferrique à température supérieur à 450°C.

Le composé noir obtenu présente des effets positifs sur la décoloration et floculation d'eaux usées de teinturerie. Ce traitement est accompagné de dégagement d'oxygène et s'effectue aux alentours d'un pH de 6,5.

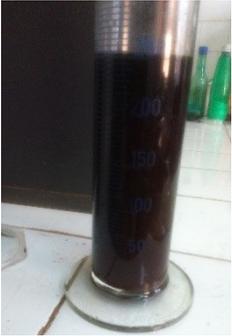
Puisque c'est de l'hydroxyde ferrique que nous avons mélangé avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, le produit oxydant devrait être du fer à l'état d'oxydation supérieur, des ferrates.

Compte tenu du problème de perte de matière avec ce type de creuset, il est préférable de travailler avec un creuset à col long.

3.2.3 Mise en évidence de l'obtention de ferrate « vert » en solution à partir du ferrate solide

Pour des raisons d'exploitation future des ferrates en solution, nous avons repris les essais de synthèse selon les méthodes décrites ci-dessous. Nous avons par la suite dilué le ferrate solide avec une certaine quantité d'eau distillée de manière à ce que le pH de la solution soit encore très élevée proche de 14.

Tableau 3-6 : Mode opératoire de l'essai de mise en solution du produit obtenu

Photos	Description des résultats
	On obtient ainsi un produit en solution de couleur vert-noir très foncé Solution à pH = 14
	Après filtration sur papier filtre, on obtient une solution verte

Par rapport aux résultats vus dans la littérature sur l'aspect des ferrates selon, nous avons obtenu du fer en solution de couleur verte à pH élevée qui ne peut être que du fer à l'état d'oxydation supérieur, du Ferrate IV/V.

3.2.4 Mise en évidence de la différence des résultats en fonction de l'hydroxyde

3.2.4.1 Différence selon le mode de précipitation de l'hydroxyde ferrique

a. Description de la différence

Les divers essais de reproduction de la synthèse que nous avons entrepris montrent des résultats différents. On peut en conclure que les conditions de travail n'étaient pas remplies.

Pendant les recherches des éléments susceptibles d'influencer les résultats, nous avons découvert que le mode de précipitation de l'hydroxyde ferrique à partir du chlorure ferrique, précipitation en milieu acide ou précipitation en milieu basique décrites précédemment, joue un rôle majeur.

Déjà, les hydroxydes ferriques obtenus n'ont pas les mêmes apparences de couleur. Celui obtenu par précipitation en milieu acide a une couleur brun rouge, celui obtenu par précipitation en milieu basique est plutôt brun orangé.

Tableau 3-7 : Différence d'aspect entre l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide et l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

Hydroxyde ferrique / Précipitation en milieu acide	Hydroxyde ferrique / précipitation en milieu basique
	
	
RAL 8012	RAL 8023
Brun Rouge	Brun Orangé

Nous avons mené des essais de synthèse de ferrate « vert » en solution avec les mêmes quantités de réactifs, les mêmes conditions de cuisson mais avec les deux types d'hydroxyde ferrique.

- *Hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide*

Tableau 3-8 : Mode opératoire de synthèse de ferrates avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide

Photos	Description des résultats
	<p>Pré mélange de tous les réactifs avec 5ml d'eau :</p> <p>KOH = 3.6g NaOH = 2g Fe(OH)₃ = 2g</p>
	<p>Cuisson à température > à 450°C Le mélange entre en fusion après 5min</p>
	<p>Après 45min de cuisson, nous avons un produit de même allure que les premières expériences Couleur noirâtre et qui se solidifie au refroidissement</p>



Après dissolution à l'eau, on obtient la solution verte caractéristique du Ferrate IV/Ferrate V

- *Hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique*

Tableau 3-9 : Mode opératoire de synthèse de ferrates avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

Photos	Description des résultats
	<p>Pré mélange de tous les réactifs avec 5ml d'eau :</p> <p>KOH = 3.6g NaOH = 2g Fe(OH)₃ = 2g</p>
	<p>Cuisson à température > à 450°C Le mélange entre en fusion après 5min</p>
	<p>Après 45min de cuisson, nous avons un produit noirâtre mais avec des couleurs de l'hydroxyde ferrique surnageant Le produit solidifie au refroidissement</p>

	<p>Après dissolution à l'eau, on obtient une solution « orangé foncé » non caractéristique du ferrate IV/V</p>
---	--

b. Interprétation des résultats

En apparence, la réaction de synthèse de ferrates respectivement à partir de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique du chlorure ferrique et l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide du chlorure ferrique donne des résultats différents.

À la fin de la réaction de synthèse, celle avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique ne donne pas un résultat très homogène, comme si le corps obtenu n'étant pas unique. Nous n'avons pas obtenu la solution verte caractéristique des ferrates.

Nous pouvons en déduire donc que la synthèse de ferrates à partir de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide décrite dans le sous chapitre relatif aux réactifs utilisés tout au long du présent travail donne un meilleur résultat. Cependant, nous restons encore prudents dans l'affirmation que l'on n'obtient pas de ferrates avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique.

3.2.4.2 Différence selon le vieillissement de l'hydroxyde ferrique

a. Description de la différence

De la même façon qui nous a conduits à mettre en évidence la différence de résultats de la réaction de synthèse de ferrate à partir des hydroxydes ferriques obtenus selon les deux méthodes de précipitation, nous avons trouvé que même la réaction de synthèse de ferrates à partir de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide ne donne pas les mêmes résultats selon que la réaction de synthèse est réalisée directement après obtention de l'hydroxyde ferrique ou après un certain temps de conservation de cette dernière.

Comme déjà mentionné précédemment, l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide est de couleur « RAL 8012 _ Brun rouge ». Cette couleur se transforme petit à petit en « RAL 8029 _ Cuivre nacré » dans le temps.

Le résultat de synthèse de ferrates à partir de cet hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide mais conservé plus longtemps est exactement le même que le résultat de synthèse de ferrates avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique.

b. Interprétation des résultats

Nous pouvons en déduire que, du point de vue qualitative, la synthèse de ferrates donne de meilleurs résultats avec de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité.

3.2.4.3 Conclusion sur l'influence de l'hydroxyde ferrique utilisé

Il apparaît clairement que les résultats de synthèse de ferrate par chauffage d'un mélange de KOH/NaOH et de l'hydroxyde ferrique sont différents selon les caractéristiques de l'hydroxyde ferrique utilisé.

Le résultat de synthèse est meilleur avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide du chlorure ferrique et que la synthèse se fait dès obtention de l'hydroxyde ferrique.

En apparence, l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique et celui obtenu par précipitation en milieu acide mais conservé plus longtemps ont les mêmes allures de couleur. Ce qui peut laisser à dire qu'un hydroxyde ferrique de couleur « RAL 8029 _ Cuivre nacré » obtenu par quelques façons que ce soit n'est pas plus active qu'un hydroxyde ferrique de couleur « RAL 8012 _ Brun rouge ».

Dans la suite de nos travaux, nous utiliserons de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide pour nos synthèses de références. L'approfondissement de la différence entre les deux hydroxydes ferriques de différentes couleurs peut faire l'objet de recherche ultérieure.

3.2.5 Conclusion sur le nouveau procédé de synthèse de ferrate vert de potassium ou de sodium par l'eutectique de KOH/NaOH

Compte tenu de tous les aspects visuels décrits dans toute la littérature sur les ferrates, sur leurs intérêts primaires en traitements des eaux usées notamment leurs propriétés oxydants et floculant, nous pouvons dire que le procédé de synthèse décrite ci-après permet d'obtenir du ferrate vert de potassium ou de sodium.

Le procédé consiste à chauffer un mélange d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium, à une proportion eutectique en masse respectivement de 50.64% et de 49.36%, et d'un hydroxyde ferrique fraîchement précipité à une température supérieur à 450°C. Le produit obtenu révèle des capacités en traitement des eaux usées qui combine l'action de décoloration et de floculation caractéristique des ions ferrates. La couleur verte du produit obtenu en solution peut être comparée à la couleur verte caractéristiques des ferrates IV/V mentionné dans la littérature.

3.3 Mise en évidence qualitative d'obtention de ferrate pourpre à partir de ferrate vert

3.3.1 Introduction

L'obtention de ferrate vert lors des premiers essais de synthèse de ferrate avec le nouveau procédé à l'eutectique de KOH/NaOH ne constitue pas dans l'absolu un résultat satisfaisant. En effet, le ferrate à l'état d'oxydation +6 est le plus intéressant car il est, à ce jour, le plus actif des ferrates connus.

L'obtention de ferrate vert signifie que la réaction d'oxydation du fer n'était pas assez poussée. Ce qui nous a amené à faire des essais pour obtenir du fer à l'état d'oxydation +6.

3.3.2 Principe d'obtention de ferrate pourpre à partir d'une solution de ferrate vert

Le principe est assez simple car il fait appel à la réaction d'oxydation classique avec l'hypochlorite alcalin.

Étant donné que le procédé de synthèse de ferrate vert à partir d'un mélange eutectique de KOH/NaOH est fortement alcalin, le pH de la solution verte obtenu après dissolution du ferrate IV/V est encore relativement élevé. Il suffit donc d'apporter un oxydant, en l'occurrence l'hypochlorite de calcium, pour ramener le ferrate vert à l'état d'oxydation +6.

La méthode consiste donc à ajouter une certaine quantité de granules d'hypochlorite de calcium à 70°F de chlore dans la solution verte de ferrate IV/V. Le mélange est par la suite bien agité et laissé au repos pour que la réaction d'oxydation prenne le temps d'amener le fer à l'état d'oxydation +6.

3.3.3 Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique

Dans la continuité des expériences réalisées précédemment, nous avons relayé l'influence de l'hydroxyde ferrique utilisé pendant la synthèse de ferrate vert à l'eutectique au résultat obtenu après ajout d'hypochlorite de calcium dans la solution verte.

3.3.3.1 Résultat avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide

Tableau 3-10 : Mode opératoire de synthèse de ferrate pourpre avec du ferrate vert de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide

Photos	Description des résultats
	<p>Le ferrate obtenu avec l'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu acide est de couleur verte</p> <p>On y ajoute une certaine quantité de granules d'hypochlorite de calcium</p>
	<p>La couleur de la solution change en pourpre après un temps variable allant de 30 minutes à quelques heures</p>

3.3.3.2 Résultat avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

Tableau 3-11 : Mode opératoire de synthèse de ferrate pourpre avec du ferrate vert de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

Photos	Description des résultats
	<p>La solution obtenu par la synthèse à l'eutectique de KOH/NaOH avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique n'est pas verte</p> <p>On y ajoute une certaine quantité de granules d'hypochlorite de calcium</p>
	<p>La solution change quand même de couleur après au moins 30 minutes</p> <p>Dans la photo tel que représenté, on n'obtient pas de solution pourpre mais une solution vert claire.</p>

3.3.4 Conclusion sur la méthode d'obtention de ferrate pourpre avec du ferrate vert

Si nous avons annoncé précédemment que l'obtention de ferrate vert ne constitue pas un résultat très satisfaisant, nous pouvons en déduire au terme de ce procédé d'oxydation de ferrate vert en ferrate pourpre que les résultats sont maintenant satisfaisants car nous avons découvert une autre méthode d'obtention de ferrate pourpre.

La méthode est simple car il suffit d'ajouter une certaine quantité d'hypochlorite de calcium dans la solution verte obtenu après synthèse à l'eutectique de KOH/NaOH avec de l'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu acide.

3.4 Essais de synthèse de ferrate pourpre directement par voie sèche

3.4.1 Introduction

Dans l'optique de vouloir obtenir du ferrate pourpre (+VI), nous avons déjà mis en évidence précédemment sa possibilité d'obtention par action de l'hypochlorite de calcium solide sur une solution de ferrate vert. Le handicap de cette méthode serait le fait qu'il faut réaliser deux étapes différentes pour obtenir du ferrate VI, ce qui inclut une augmentation du coût de production.

Nous avons donc essayé de mettre au point un procédé permettant d'obtenir directement du ferrate VI avec le même principe à l'eutectique de KOH/NaOH.

3.4.2 Principe de la nouvelle méthode

Nous avons pris comme référence les résultats obtenus par nos prédécesseurs locaux qui ont travaillé sur les ferrates [51]. La méthode qui a été mise au point par cette équipe consiste à faire réagir un mélange de nitrate de potassium, de potasse caustique et d'oxyde de fer à une température de 800°C pendant une heure. Faute de moyen et de temps, nous n'avons pas effectué des essais à température supérieure à 800°C.

Au niveau international, plusieurs auteurs de réaction de synthèse à sec des ferrates mentionnent aussi d'ailleurs des températures de synthèse allant de 650°C à 800°C. Cependant, certains affirment que les ferrates peuvent être détruits si la température est trop élevée [9]. Évidemment, la température et la durée de synthèse sont des conditions de travail indissociables.

La méthode que nous avons testée consiste donc à chauffer le mélange de l'eutectique de KOH/NaOH et une certaine quantité d'hydroxyde ferrique vers une température de 800°C pendant au moins 3 heures.

3.4.3 Mise en évidence d'obtention de ferrate pourpre directement par voie sèche

Nous avons introduit en même temps dans un four électrique deux creusets contenant respectivement un mélange d'eutectique de KOH/NaOH avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide et un autre mélange mais avec de l'hydroxyde obtenu par précipitation en milieu basique. La réaction a duré six heures.

Nous avons fait des relevés systématiques de température du four électrique pour essayer de donner des interprétations en cas d'éventuelles anomalies.

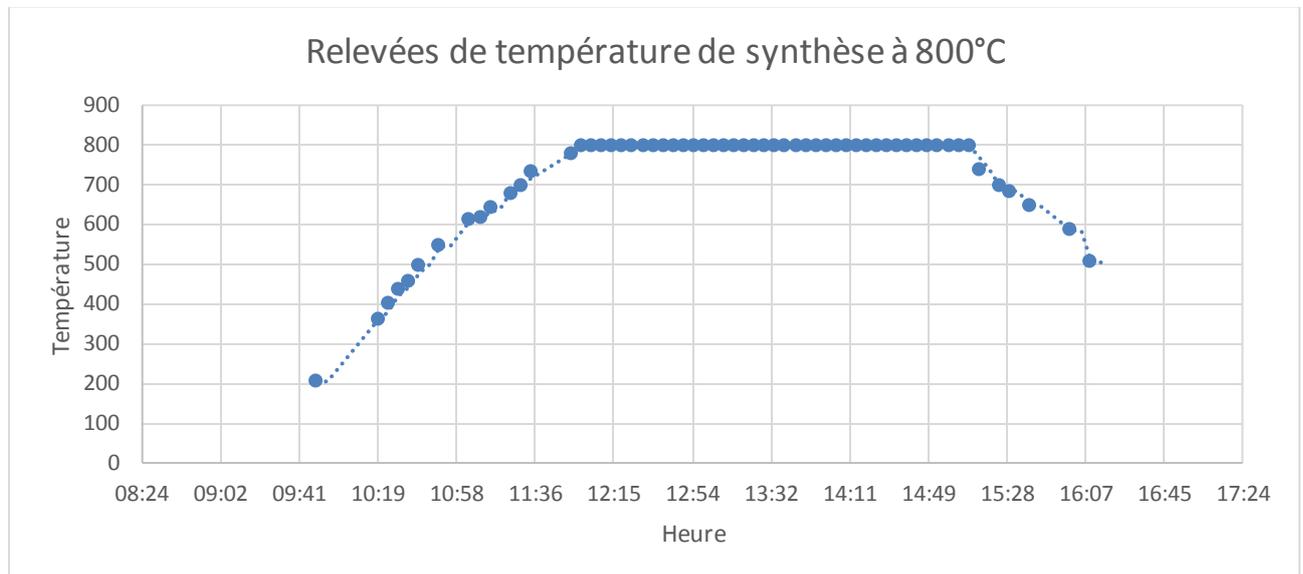


Figure 3-1 : Suivi de la température de cuisson lors de l'essai de synthèse de ferrate pourpre à 800°C pendant 3 heures

3.4.3.1 Synthèse à 800°C avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide

La préparation de l'échantillon et le déroulement de l'expérimentation est donnée par le tableau suivant.

Tableau 3-12 : Mode opératoire de la synthèse de ferrate à 800°C avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide

Photos	Description des résultats
	<p>Pesage de KOH = 4.74g / NaOH = 3.16g / Fe(OH)₃ = 1.6g</p> <p>Le mélange est broyé afin de les homogénéiser pour assurer le maximum de contact de surface possible</p> <p>Le tout est mis dans un creuset en platine</p>

	<p>Au terme des six heures de cuisson le produit obtenu est un liquide de couleur noir avec fond pourpre</p> <p>Comme les constatations précédentes, le produit liquide visqueux se solidifie très vite après refroidissement</p> <p>Nous pouvons reconnaître facilement la couleur pourpre en prenant un échantillon avec une spatule</p>
	<p>Après dissolution du produit avec de l'eau distillé, nous n'obtenons pas une solution de couleur pourpre</p> <p>C'est comme si le produit obtenu s'est déjà désintégré</p>

Pendant les essais de synthèse, nous avons constaté que le produit obtenu initialement pourpre se désintègre très vite au contact de l'air ambiant. Nous avons donc décidé à un certain moment de réintroduire le produit obtenu dans le four encore à 200°C pour éviter le contact avec l'air. Seulement, à 200°C, le produit redevient fondu et la couleur pourpre disparaît totalement. C'est comme si le produit obtenu s'est désintégré.

3.4.3.2 Synthèse à 800°C avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

La préparation de l'échantillon et le déroulement de l'expérimentation est donnée par le tableau suivant.

Tableau 3-13 : Mode opératoire de la synthèse de ferrate à 800°C avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique

Photos	Description des résultats
	<p>Pesage de KOH = 3.34g / NaOH = 2.41g / Fe(OH)₃ = 1.5g</p> <p>Le mélange est broyé afin de les homogénéiser pour assurer le maximum de contact de surface possible</p> <p>Le tout est mis dans un creuset en platine</p>
	<p>Au terme des six heures de temps total dans le four, le produit obtenu est un liquide de couleur vert</p> <p>Comme les constatations précédentes, le produit liquide visqueux se solidifie très vite après refroidissement</p> <p>L'échantillon prise avec un bout de spatules est de couleur vert</p>
	<p>Après dissolution du produit obtenu avec de l'eau distillé, nous avons obtenu naturellement une solution verte.</p>

3.4.3.3 Interprétation des résultats

Nous pouvons en déduire que le chauffage à 800°C pendant au moins trois heures d'un mélange de l'eutectique de KOH/NaOH avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide permet d'obtenir un produit pourpre caractéristique des ferrates VI. De l'autre côté, au terme la

même réaction mais réalisée avec de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique, on obtient un produit vert.

Le produit pourpre obtenu est très instable et se désintègre rapidement au contact de l'air, après dissolution à l'eau distillé et réintroduction du produit dans un four à température lui permettant de se fondre.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer les résultats obtenus mais la confirmation de ces hypothèses nécessitent l'intervention d'équipements sophistiqués qui ne sont malheureusement pas à notre disposition.

Concernant la différence des résultats obtenus sur les deux types d'hydroxydes ferrique, il est encore confirmé ici que l'hydroxyde ferrique de couleur « Brun rouge » donne un meilleur résultat.

Concernant l'instabilité du ferrate pourpre obtenu, nous pouvons d'un côté mettre en cause le mode d'extraction à l'eau distillé en supposant que le ferrate pourpre oxyde aussi l'eau. D'un autre côté, la synthèse à 800°C peut engendrer des superoxydes de potassium ou de sodium qui n'a pas réagi et peuvent détruire les ferrates pourpre obtenu. Il ne faut pas oublier aussi que certains auteurs ont affirmé que les ferrates peuvent se désintégrer si la température est trop élevée.

3.4.4 Conclusion sur la nouvelle méthode à sec de synthèse directe de ferrate pourpre

Comme les autres réactions des synthèses à haute température le chauffage, à 800°C pendant trois heures d'un mélange de l'eutectique de KOH/NaOH et d'un hydroxyde ferrique actif permet d'obtenir du ferrate pourpre.

Le produit pourpre obtenu est très instable et devient vert après « désintégration » que ce soit en phase solide qu'en phase liquide.

Néanmoins, les résultats sont très prometteurs car nous pouvons partir de ces points pour pouvoir définir les conditions optimales d'obtention de ferrates pourpre à haute température. Des détails sur cette nouvelle méthode seront expliqués un peu plus loin dans cet ouvrage.

3.5 Mise en évidence qualitative de l'obtention de ferrate de calcium à partir du ferrate vert et/ou pourpre par un nouveau procédé

3.5.1 Introduction

Un des principaux problèmes avec lequel la majorité des auteurs de travaux relatifs aux ferrates se sont heurtés est leur stabilité en milieu aqueux. Pour contourner ce problème, la méthode la plus adaptée est d'obtenir du ferrate à l'état solide, soit directement par voie sèche ou soit par précipitation de ferrate alcalin par voie humide, entre autre la précipitation du ferrate de calcium.

La méthode que nous avons mise au point permet d'obtenir dans des conditions facilement accessibles et à moindre coût du ferrate de calcium à partir de ferrate IV/V/VI.

3.5.2 Principe de la méthode

3.5.2.1 Analogie de structure de l'ion ferrate $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ avec l'ion sulfate SO_4^{2-}

Les données sur les structures cristallines de K_2FeO_4 et K_2SO_4 [9] montrent que les structures de ces deux composés sont très voisines. On peut donc s'attendre à l'analogie des propriétés de leurs sels, surtout lorsque ces propriétés sont sensibles aux dimensions des ions. On peut alors se référer aux données connues sur les sulfates pour avoir une idée sur les ferrates.

3.5.2.2 Analogie sur la solubilité des sulfates et tailles des cations

On peut qualitativement constater que les sulfates sont d'autant plus insolubles que le cation est plus gros. Par analogie, on constate effectivement que la solubilité du ferrate de césium est inférieure à la solubilité de ferrate de potassium qui est inférieure à la solubilité de ferrate de sodium. De même, la solubilité de ferrate de baryum est inférieure à la solubilité du ferrate de calcium.

Ceci explique que les ferrates faciles à obtenir par précipitation directe sont ceux de gros cations (Ba^{2+} , Cs^+ , K^+)

Il est important de noter que les réactions d'oxydation en solution, pour obtenir les ferrates, ont lieu à pH très basique, il faut donc aussi que les cations concernés pour précipiter les ferrates restent soluble pour pouvoir réagir dans ces conditions (Ba, Cs), sinon il faut ajuster le pH (cas du Ca ou Mg).

3.5.2.3 Analogie sur les tailles des cations et hydratation des sulfates selon les températures de cristallisation

Le sulfate de potassium anhydre peut se cristalliser même à basse température. On peut par la suite chasser l'eau d'humidité sans détruire la structure en séchant le composé vers 110°C à 120°C.

Les sulfates de sodium voient par contre leur solubilité et leurs structures d'hydratation varier selon la température de cristallisation. Le sulfate de sodium cristallise anhydre à partir des solutions saturées si la température est au-dessus de 34°C. Au-dessous de cette température, le sulfate cristallise sous forme de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

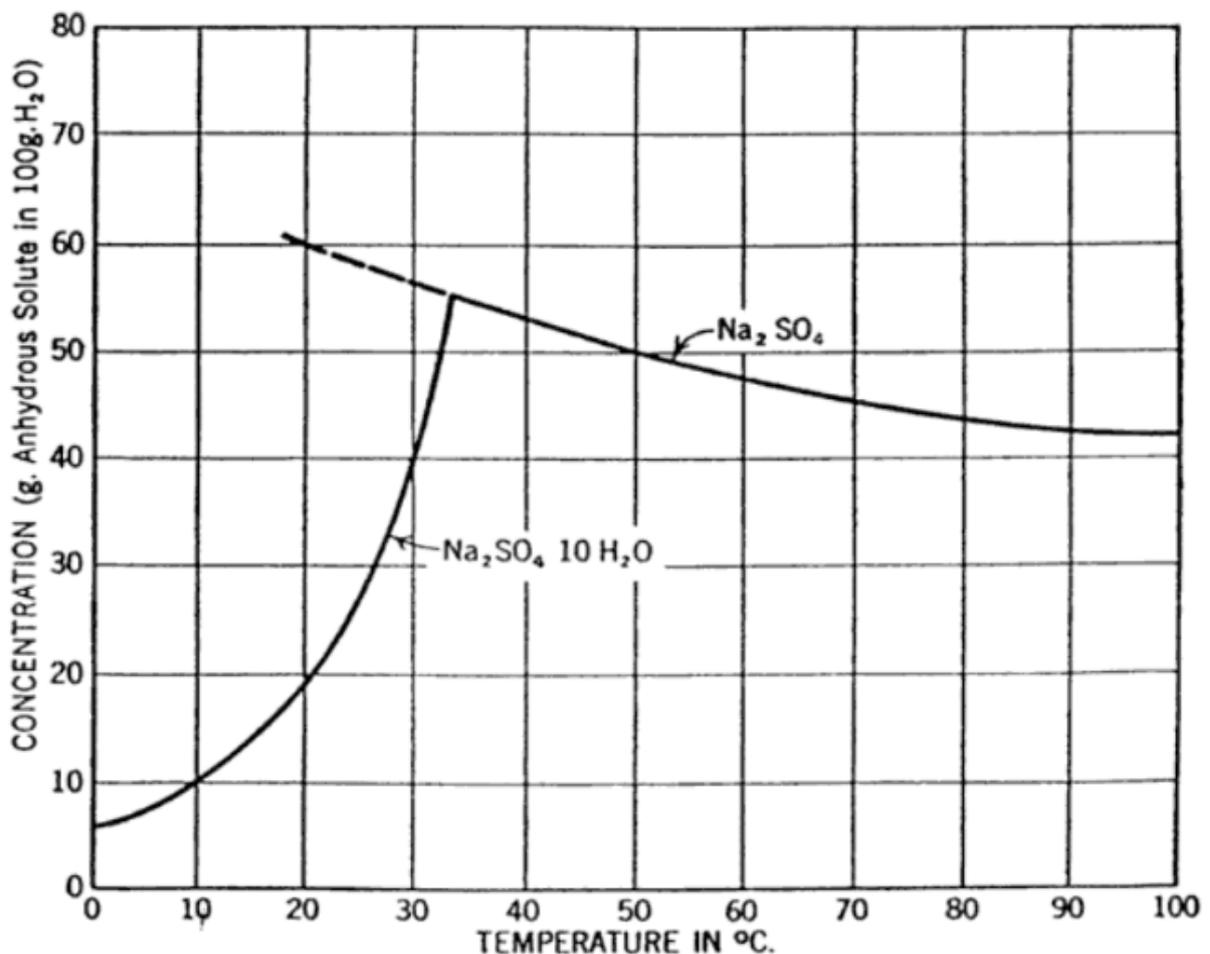


Figure 3-2 : Courbe de solubilité du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température [66]

À partir des solutions saturées, le sulfate de calcium cristallise anhydre si la température est supérieure à 60°C. Au-dessous de cette température, il cristallise sous forme di-hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (« gypse »), pouvant être traité à température modérée pour obtenir une structure semi-hydratée (« le plâtre »).

L'appel à l'analogie des ferrates avec les sulfates permet de comprendre les résultats obtenus par différents auteurs et d'améliorer les méthodes de préparation des ferrates de calcium.

Nous pouvons donc définir une hypothèse que le départ de l'eau de constitution déstabilise les ferrates et que les ferrates anhydres sont plus stables. À citer, le ferrate de sodium cristallisé à 55°C est anhydre, d'où sa stabilité (Kneip [50], Marocains [4], Hrostowski [49]). De même, le ferrate de calcium cristallisé à très basse température est di-hydraté, et se décompose très rapidement à 55°C (Zhihua Xu et al. 2006 [46]).

Dans cet ouvrage nous n'allons décrire que les résultats finaux mais les détails sur ces points seront contenus dans les travaux sur la partie humide.

3.5.3 Description du nouveau procédé d'obtention de ferrate de calcium

Ce nouveau procédé d'obtention de ferrate de calcium consiste à substituer les ions potassium et/ou sodium du ferrate IV/V/VI obtenu par les méthodes décrites précédemment en les mélangeant avec une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

La solution de nitrate de calcium est réglée à un pH inférieur à 12 pour éviter de précipiter l'hydroxyde de calcium. Pour la même raison, le pH de la solution de ferrate doit être ramené au-dessous de 12 mais gardé suffisamment élevé pour ne pas décomposer le ferrate. En conséquence, le pH du mélange des deux solutions devrait être entre 10 et 12.

La préparation de la solution de nitrate de calcium est décrite dans le sous chapitre relatif aux réactifs utilisés.

L'échange de cation peut se faire en variant la température de 0°C à 80°C). L'influence de la température de cristallisation sera décrite un peu plus tard dans le présent ouvrage.

3.5.3.1 Mise en évidence de l'obtention de ferrate de calcium à partir de ferrate vert

Ci-dessous l'équation bilan de la réaction d'échange d'ions du sel de ferrate IV/V avec le nitrate de calcium.

Tableau 3-14 : Mode opératoire de synthèse de ferrate de calcium à partir de ferrate vert

Photos	Description des résultats
	<p>La solution transparente de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à pH inférieur à 12 est ajoutée petit à petit dans une solution de ferrate vert ramené aussi à pH inférieur à 12</p> <p>Pendant les premiers essais, la réaction a été réalisée à température ambiante</p> <p>À chaque contact des 2 solutions, on observe l'apparition de précipité blanc qui se dépose au fond du tube à essai</p>

3.5.3.2 Mise en évidence de l'obtention de ferrate de calcium à partir de ferrate pourpre

Ci-dessous l'équation bilan de la réaction d'échange d'ions du sel de ferrate VI avec le nitrate de calcium.



Tableau 3-15 : Mode opératoire de synthèse de ferrate de calcium à partir de ferrate pourpre

Photos	Description des résultats
--------	---------------------------

	<p>La solution transparente de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à pH inférieur à 12 est ajoutée petit à petit dans une solution de ferrate pourpre ramené aussi à pH inférieur à 12</p> <p>Pendant les premiers essais, la réaction a été réalisée à température ambiante</p> <p>À chaque contact des 2 solutions, on observe l'apparition de précipité blanc qui se dépose au fond du tube à essai</p>
---	--

3.5.4 Conclusion sur la nouvelle méthode d'obtention de ferrate de calcium

Nous pouvons en déduire qu'une solution transparente de nitrate de calcium à pH inférieur à 12, mélangée avec une solution verte de ferrate IV/V et aussi une solution pourpre de ferrate VI toutes ramenées à pH compris entre 8.5 et 12 produit des précipités blancs. Dans les conditions où se produisent la réaction, il n'y a que les ferrates de calcium qui peuvent précipiter. Cette réaction d'échange d'ions peut se faire à température allant de 0°C à 80°C.

3.6 Les intérêts de nos méthodes

3.6.1 Intérêts de l'hydroxyde ferrique

Plusieurs sources de fer ont été utilisées et citées dans la littérature pour la synthèse de ferrate. Les plus connues étant le chlorure ferrique, le sulfate ferreux hydraté, le nitrate ferrique, l'oxyde ferrique à sec, l'hydroxyde et quelques fois l'hématite.

Avec les sels de fer comme source de fer, les résidus de sels après la réaction de synthèse de ferrate constituent des impuretés au produit fini et nécessite ainsi des étapes de séparation plus ou moins complexes. Avec la méthode de Hrostowski et Scott par exemple [52], il y a des résidus de NaCl soluble qu'il faut encore séparer avec le ferrate produit. Par ailleurs, cette méthode avec le chlorure ferrique fait dégager inévitablement du chlore gazeux pouvant encore être utilisé comme oxydant. De même, avec les nitrates ferrique et sulfate ferreux, il y a aussi respectivement les sels de nitrate et de sulfate qu'il faut encore séparer du ferrate obtenu.

D'où l'intérêt d'utiliser de l'hydroxyde ferrique avec lequel le ferrate produit sera plus ou moins exempt d'impureté en fonction des autres réactifs utilisés.

3.6.2 Intérêts du mélange eutectique de KOH/NaOH

Actuellement, les méthodes connus de synthèse à sec de ferrates sont l'utilisation de Na_2O_2 et de nitrate comme oxydant pendant une durée relativement longue. On parle par exemple de plus de 3 heures de cuisson à 800°C , voir plus, avec le nitrate. En plus, le résidu de nitrate dans l'eau traité pose encore de problèmes en fonction de l'utilisation voulue de l'eau traitée [11].

Avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, il n'y a pas besoin de produit oxydant lors de la synthèse car c'est l'oxygène de l'air qui apporte l'oxygène nécessaire pour le composé ferrate vu que la réaction s'effectue en présence de l'oxygène de l'air. Aucun résidu indésirable ne sera par ailleurs présent dans les eaux traitées avec le ferrate produit.

Lors de nos premiers essais cités précédemment, ce nouveau procédé à sec permet d'obtenir à la fois, en fonction des conditions de travail, du ferrate vert et du ferrate pourpre. Dans certain cas d'utilisation, certains auteurs affirment que le ferrate V/VI est préféré au ferrate VI [42].

Plus tard, dans nos travaux, d'autres intérêts de l'utilisation de KOH et de NaOH seront mis en évidence.

3.6.3 Intérêt de l'obtention de ferrate de calcium

Nous avons déjà mentionné la rareté des références par rapport aux ferrates de calcium. Cependant, nous avons identifié à travers nos recherches la possibilité de recycler les produits utilisés que nous allons décrire brièvement dans le chapitre relatif aux perspectives de recherches futures. De plus, l'utilisation de solution concentrée pour la séparation de K_2FeO_4 rend le procédé plus cher vu le coût de ces solutions. Pour remédier à cet inconvénient, des études ont été menées pour recycler les solutions alcalines concentrées [54] (annexe 2).

Par ailleurs, connaissant la propriété du CaCO_3 qui est très insoluble en milieu aqueux, le simple fait de mélanger le ferrate de calcium avec du carbonate de potassium par exemple permettra d'avoir du ferrate de potassium et du carbonate de calcium. Cette étape peut servir à séparer et purifier le ferrate de potassium d'une manière relativement simple par rapport aux méthodes de séparation de ferrates connues décrites par Virender [54] qui est très complexe et constitué de plusieurs étapes. Nous donnons en annexe une copie des détails de cette méthode (annexe 1).

3.7 Conclusion générale sur l'approche qualitative d'obtention des ferrates

Cette approche qualitative, basée sur les aspects visuels et propriétés des ferrates, nous ont permis de mettre en évidence que l'on peut obtenir du ferrate à l'état d'oxydation +4 ou +5 en chauffant un mélange eutectique de KOH/NaOH et de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité avec la méthode de précipitation en milieu acide. La réaction doit se faire à des températures supérieures à 450°C.

Les ferrates IV/V en solution obtenus peuvent par la suite être ramenés à l'état d'oxydation +6 en ajoutant une certaine quantité d'hypochlorite de calcium pendant une durée minimum de 30 minutes.

Par analogie aux structures et propriétés des sels de sulfates, nous avons pu définir une méthode d'obtention de ferrate de calcium à partir des ferrates IV/V/VI en réalisant une réaction d'échange de cations des ferrates avec une solution de nitrate de calcium. Les deux solutions doivent avoir un pH compris entre 8.5 et 12 pour éviter la formation de l'hydroxyde de calcium et pour éviter de décomposer les ferrates obtenus.

Ces résultats sont très prometteurs car ils permettent déjà de répondre à certaines problématiques rencontrées par les précédents auteurs. Notamment sur la sélection d'hydroxyde ferrique à utiliser pendant les réactions de synthèse de ferrate et les préalables aux conditions permettant d'obtenir du ferrate de calcium.

Maintenant, il est nécessaire d'affiner les résultats acquis à travers un approche qualitative qui vont nous permettre de déterminer les meilleurs conditions qui vont régir la réaction de synthèse à l'eutectique.

CHAPITRE 4

APPROCHE QUANTITATIVE DES NOUVEAUX PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES FERRATES

4.1 Introduction

À travers les différents essais de synthèse de ferrates avec nos propositions de nouveaux procédés, nous pouvons affirmer que ces réactions de synthèse permettent d'obtenir du ferrate vert (+IV/+V) et/ou du ferrate pourpre (+VI). On peut ajouter aussi que nos résultats sont reproductibles si les conditions sont bien réunies.

Effectivement, dans tous travaux de recherche, il est nécessaire de bien déterminer les diverses conditions permettant de reproduire les résultats souhaités. Par la même occasion, dans le souci d'application et de préparation d'un projet de production à l'échelle relativement grande, nous devons aussi optimiser chaque procédé et essayer de déterminer le mode d'utilisation optimal. Ce sont les objectifs de cette approche quantitative pour chaque procédé.

Tel que mentionné dans nos méthodologies, les interprétations de nos résultats seront basés sur le rendement de la réaction tel que décrite dans le chapitre des méthodologies. Car effectivement, une condition optimale est une condition où l'on obtient le meilleur rendement.

Dans cet ouvrage, nous nous focaliserons principalement sur la méthode à sec. Toutes les parties concernant le procédé humide sont l'objet d'un autre ouvrage spécialement dédié à cette partie au même titre que le présent ouvrage.

4.2 Mise au point d'un procédé d'extraction des ferrates

4.2.1 *Problématique*

À plusieurs reprises, tout au long des expériences entreprises, nous avons constaté que la mise en solution des produits obtenus peut accélérer leur désintégration. En effet, les ferrates sont des produits fortement oxydants qui oxydent même l'eau et sont d'autant plus instables en milieu aqueux que le pH est plus faible.

Cette constatation peut fausser tous nos résultats, surtout que dans les modes opératoires de la mesure du taux de fer total dans une solution, il est nécessaire de faire passer l'échantillon à travers un filtre pour être sûr que nous n'allons mesurer le fer en solution.

4.2.2 Remédiation

Nous avons jugé donc que l'extraction par de l'eau distillée entraîne la désintégration des produits obtenus et qu'il fallait plutôt les extraire avec une solution fortement basique.

L'astuce consiste donc à prédiluer 4g de KOH dans 200 ml d'eau distillée. Dans la suite des expériences, la solution fortement basique sera utilisée pour mettre en solution les produits obtenus. C'est-à-dire qu'à la fin de réaction de synthèse à sec, on laisse refroidir le composé obtenu, puis l'on dissout le composé solide avec la solution de potasse.

4.3 Approche quantitative sur la synthèse de ferrate de potassium/sodium avec eutectique

4.3.1 Introduction

Tout au long de ce sous-chapitre, nous allons remettre en question et ou préciser les résultats obtenus précédemment pour fixer les meilleurs conditions de travail.

Dans la plupart des ouvrages sur les ferrates et comme ce que nous avons constaté lors de la reproduction du procédé de Hrostowski et Scott, il existe plusieurs palettes de couleurs caractéristiques des ferrates. Nous avons donc comme références les couleurs de chaque résultat obtenu pour mettre en évidence les différences et pour avoir une assurance sur les aspects qualitatives des produits obtenus.

Pour cela, nous allons d'abord quantifier les différences selon le type d'hydroxyde ferrique utilisé. Nous allons par la suite redéfinir les différents rapports de quantité à utiliser pour chaque réactif. En troisième lieu, nous définirons le mode opératoire le plus adapté et en fin les conditions extérieure de synthèse.

4.3.2 Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique

4.3.2.1 Description de l'expérimentation

Dans cette première expérience, nous avons pris les mêmes conditions lors des premiers essais de synthèse mais c'est le type d'hydroxyde ferrique obtenu qui est différent. La cuisson a été réalisée sur feu à ciel ouvert, à une température entre 500°C à 600°C pendant 30 minutes.

Tableau 4-1 : Influence de la méthode de précipitation de l'hydroxyde ferrique

	Unité	Fe(OH) ₃ / précipitation en milieu basique	Fe(OH) ₃ / précipitation en milieu acide
Poids Fe(OH)₃	g	2	2
Humidité Fe(OH)₃	%	95%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	56	56
Masse totale de l'eutectique	g	10	10
KOH	g	8,25	7,1
NaOH	g	1,75	2,9
Aspect de l'échantillon	-		
Référence couleur	-		
		RAL 6018	RAL 6035
		Vert Jaune	Vert Nacré
Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	240	240
Facteur de dilution	-	120	120
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,46	1,08
Équivalent de Fer total extrait	mg	11,04	25,92
Rendement de la réaction	%	21%	50%

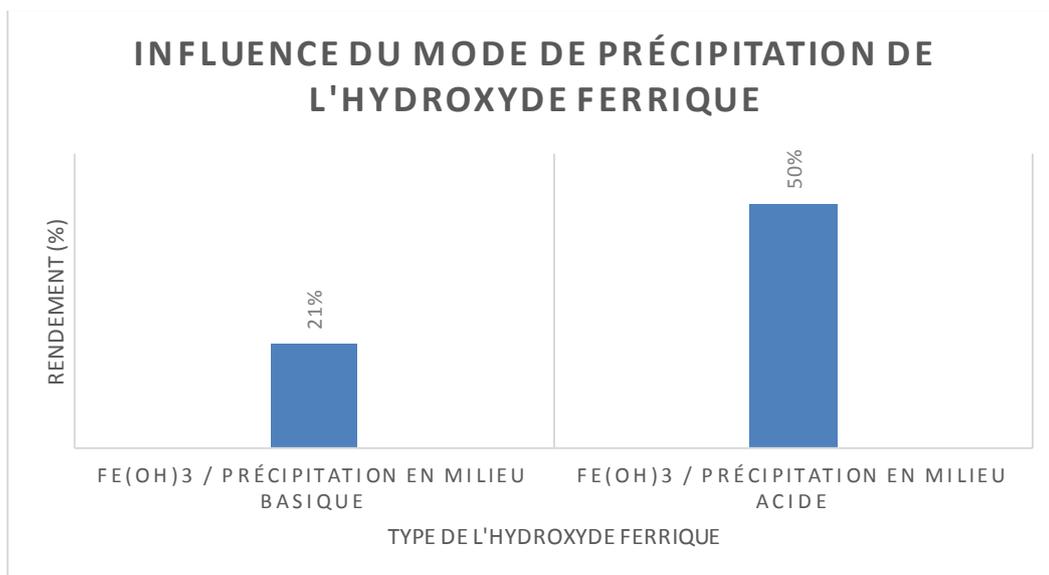


Figure 4-1 : Graphe du rendement selon le mode de précipitation de l'hydroxyde ferrique

4.3.2.2 Interprétation des résultats

En apparence, nous avons obtenu deux solutions avec une nuance de couleur verte. La solution obtenue avec la synthèse à l'hydroxyde ferrique par précipitation en solution basique est de couleur verte jaune un peu translucide. Par contre la solution de la réaction de synthèse avec l'hydroxyde ferrique par précipitation en milieu basique est de couleur « vert herbe » plus opaque.

Ce qui est vraiment intéressant sur ces résultats est que l'on obtient du fer en solution avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique mais à un rendement deux fois moins qu'avec de l'hydroxyde ferrique par précipitation en solution acide.

Ceci lève donc nos doutes sur l'obtention ou non d'une forme de ferrate dans la solution où l'on n'a pas la couleur verte caractéristique des ferrates +IV/+V.

Il est confirmé que de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide est la plus active avec un rendement potentiel de deux fois plus qu'avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique.

4.3.3 Influence du mode d'introduction des réactifs

4.3.3.1 Description de l'expérimentation

Pendant les premières expériences qualitatives, nous avons vu que l'on a un meilleur résultat si tous les réactifs sont introduits en même temps. Dans cette expérience, nous allons pouvoir quantifier la différence de rendement entre la préparation du mélange eutectique au préalable et le pré mélange de tous les réactifs. La température de cuisson ainsi que la durée de la réaction sont gardées les mêmes.

Tableau 4-2 : Influence du mode d'introduction des réactifs

	Unité	Pré homogénéisation solide	Préparation eutectique avant mélange des réactifs
Poids $\text{Fe}(\text{OH})_3$	g	2	2
Humidité $\text{Fe}(\text{OH})_3$	%	95%	95%
% Fer total dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$	%	52%	52%
Masse Fer total dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg	52	52
Masse totale de l'eutectique	g	10	10
KOH	g	5,9	5,9
NaOH	g	4,1	4,1
Aspect de l'échantillon	-		
Référence couleur	-		
		RAL 6035	RAL 1027
		Vert Nacré	Jaune Curry

Volume de la solution d'extraction	l	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	ml	240	240
Facteur de dilution	-	120	120
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,88	0,22
Équivalent de Fer total extrait	mg	21,12	5,28
Rendement de la réaction	%	41	10

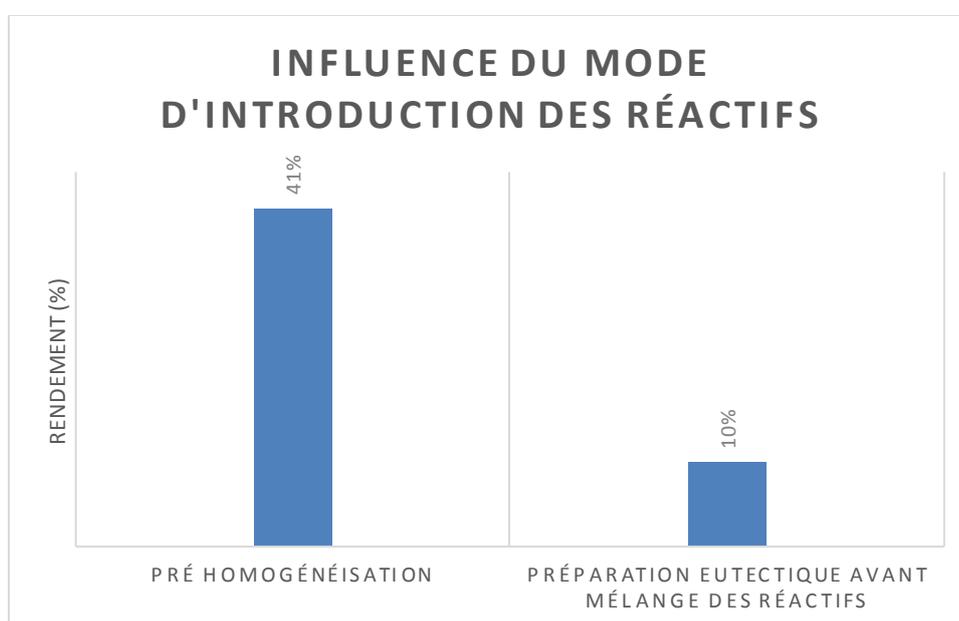


Figure 4-2 : Graphe du rendement selon le mode d'introduction des réactifs

4.3.3.2 Interprétation des résultats

La solution obtenue par préparation préalable du mélange eutectique, puis ajout de l'hydroxyde ferrique ne permet pas d'obtenir la solution verte caractéristiques des ferrates +IV/+V. On peut voir aussi sur le fond du bécher qu'il y a beaucoup de dépôt brun caractéristique de l'hydroxyde ferrique.

Nous pouvons déduire de ce résultat que le pré mélange des réactifs produit un meilleur rendement de réaction. La préparation préalable du mélange eutectique de KOH/NaOH n'améliore pas la réactivité du milieu réactionnel. Au contraire, tout se passe comme si la fusion du mélange

KOH/NaOH les désactive. Dans la suite de nos travaux, tous les réactifs seront introduits en même temps dans le creuset.

4.3.4 Influence du mode de préparation du mélange

4.3.4.1 Description de l'expérimentation

Selon nos hypothèses et le résultat obtenu précédemment, le mélange eutectique ne joue pas le rôle d'oxydant. Comme la réaction de synthèse est réalisée en présence de l'oxygène de l'air (cuisson à l'air libre), le mélange eutectique ne fait que favoriser le milieu réactionnel mais c'est l'oxygène de l'air qui apporte l'oxygène nécessaire à la réaction d'oxydation du fer. La réaction est donc à priori de type réaction de surface. Ce qui veut dire que l'augmentation de la surface de contact entre les réactifs peut jouer un rôle important.

Nous avons donc réalisé des synthèses pour comparer le résultat obtenu en faisant un pré homogénéisation du mélange de tous les réactifs et un autre synthèse où l'on chauffe directement tous les réactifs à leur état solide brut. Évidemment, pour les deux synthèses, nous avons utilisé l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide chauffé entre 500°C à 600°C pendant 45 minutes.

Tableau 4-3 : Influence du mode préparation du mélange

	Unité	Pré homogénéisation	Mélange brut
Poids Fe(OH)₃	g	2	2
Humidité Fe(OH)₃	%	95%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	52	52
Masse totale de l'eutectique	g	10	10
KOH	g	5,9	5,9
NaOH	g	4,1	4,1

Aspect de l'échantillon	-		
Référence couleur	-		
		RAL 6035	RAL 6018
		Vert Nacré	Vert Jaune
Volume de la solution d'extraction	l	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	ml	240	240
Facteur de dilution	-	120	120
Lecture sur spectrophotomètre	mg/l	0,88	0,35
Équivalent de Fer total extrait	mg	21,12	8,4
Rendement de la réaction	%	41%	16%

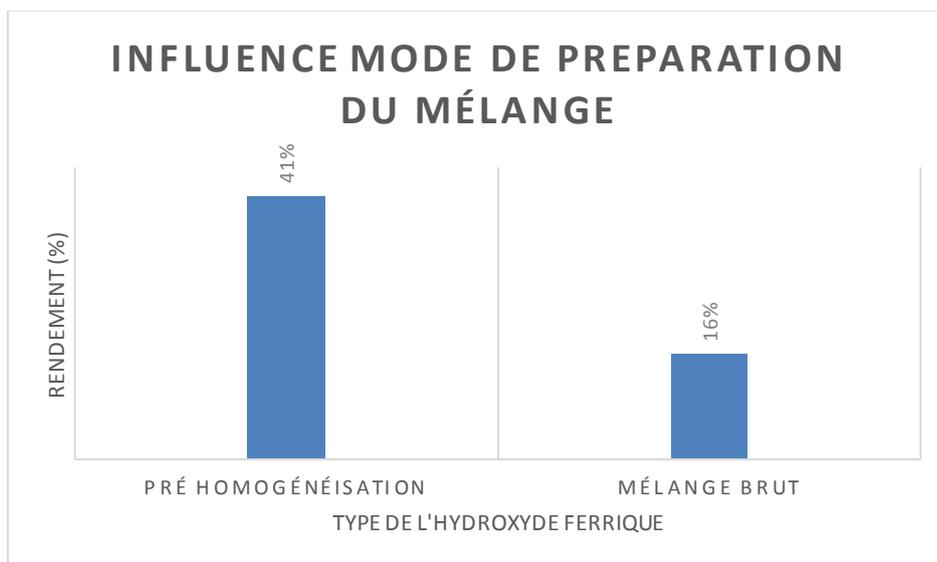


Figure 4-3 : Graphe du rendement selon le mode de préparation du mélange

4.3.4.2 Interprétation des résultats

Comme le résultat obtenu sans pré homogénéisation ressemble à peu près au résultat obtenu avec la synthèse à l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu basique.

Le pré homogénéisation des réactifs apporte une amélioration du rendement de la réaction. Notre nouveau procédé est donc une synthèse avec des interactions de surface entre le milieu réactionnel favorisé par le mélange eutectique de KOH/NaOH, l'hydroxyde ferrique et l'oxygène de l'air.

Dans la suite des expériences, nous allons systématiquement homogénéiser tous les réactifs avant cuisson.

4.3.5 Influence du vieillissement de l'hydroxyde ferrique

4.3.5.1 Description de l'expérimentation

Compte tenu des meilleurs résultats avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide, c'est ce dernier que nous avons utilisé pour vérifier l'influence de la durée de conservation de l'hydroxyde ferrique.

Nous avons réalisé trois séries d'expérience avec les mêmes conditions que précédemment : la cuisson a été réalisée sur feu à ciel ouvert, à une température entre 500°C à 600°C pendant 30 minutes.

Tableau 4-4 : Influence du vieillissement de l'hydroxyde ferrique

	Unité	Récemment précipité	1 semaine	2 semaines
Poids Fe(OH)₃	g	5	5	5
Humidité Fe(OH)₃	%	92%	92%	92%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	208	208	208
Masse totale de l'eutectique	g	25	25	25
KOH	g	15	15	15
NaOH	g	10	10	11

Aspect de l'échantillon	-			
Référence couleur	-			
		RAL 6009	RAL 6018	RAL 1000
		Vert sapin	Vert Jaune	Beige vert
Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	576	480	400
Facteur de dilution	-	288	240	200
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	1,86	0,6	0,26
Équivalent de Fer total extrait	mg	107,136	28,8	10,4
Rendement de la réaction	%	52%	22%	10%

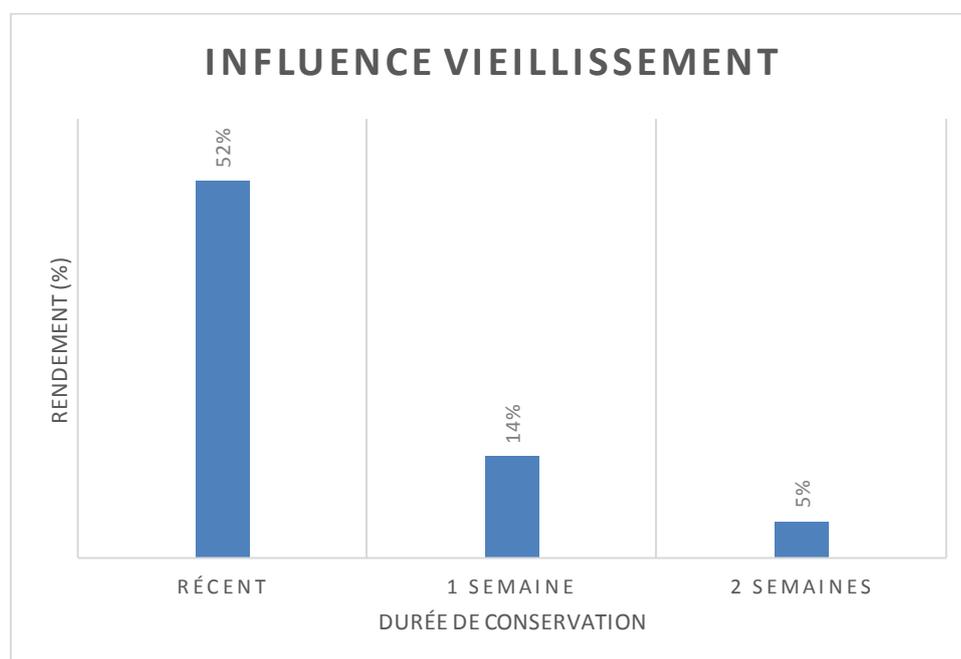


Figure 4-4 : Graphe du rendement selon le vieillissement de l'hydroxyde ferrique

4.3.5.2 Interprétation des résultats

Pour la première fois, avec l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité, nous avons obtenu une nouvelle nuance de couleur verte qui est plus foncée que celle que nous avons obtenue jusqu'à présent. Ce résultat peut être expliqué du fait qu'une certaine condition a changé au cours de la réaction de synthèse. Le rendement de cette synthèse avec de l'hydroxyde récemment précipité est d'ailleurs le plus élevé que nous avons obtenu.

Néanmoins, on observe sur le graphe une forte tendance négative du rendement de la réaction en fonction de la durée de conservation de l'hydroxyde ferrique.

Il est préférable donc de procéder à la réaction de synthèse le plus vite possible après obtention de l'hydroxyde ferrique.

Ce résultat nous amène à déterminer les autres facteurs qui ont pu influencer la synthèse avec l'hydroxyde ferrique récent avec un rendement élevée et un aspect du produit différent.

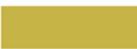
4.3.6 Influence du rapport massique de l'hydroxyde ferrique et de l'eutectique

4.3.6.1 Description de l'expérimentation

Maintenant que nous avons défini les meilleurs conditions relatives à l'hydroxyde ferrique, nous avons effectué des séries d'expériences pour déterminer le rapport massique idéal « hydroxyde ferrique / eutectique »

Pour se faire, nous avons réalisé six séries d'expériences allant d'un rapport « hydroxyde ferrique / eutectique » de 1/1 à 1/6. L'hydroxyde utilisé est celui fraîchement obtenu par précipitation en milieu acide, puis mélangé et homogénéisé en même temps avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, le tout chauffé vers 500°C à 600°C.

Tableau 4-5 : Influence du rapport massique de l'hydroxyde ferrique et de l'eutectique

	Unité	Rapport 1/1	Rapport ½	Rapport 1/3	Rapport ¼	Rapport 1/5	Rapport 1/6
Poids Fe(OH)₃	g	2	2	2	2	2	2
Humidité Fe(OH)₃	%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%	52%	52%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	52	52	52	52	52	52
Masse totale de l'eutectique	g	2,03	4	6	8	10	12
KOH	g	1,03	2,03	3,06	4,05	5,06	6,08
NaOH	g	1	1,97	2,94	3,95	4,94	5,92
Aspect de l'échantillon	-						
Référence couleur	-						
		Jaune Citron	Brun Vert	Brun Olive	Terre de Sienne	Vert Nacré	Vert Jonc
Volume de la solution d'extraction	L	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Volume d'eau de dilution	mL	128	128	128	128	128	128
Facteur de dilution	-	64	64	64	64	64	64
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,15	0,38	0,32	0,21	1,51	0,99
Équivalent de Fer total extrait	mg	2,4	6,08	5,12	3,36	24,16	15,84
Rendement de la réaction	%	5%	12%	10%	6%	46%	30%

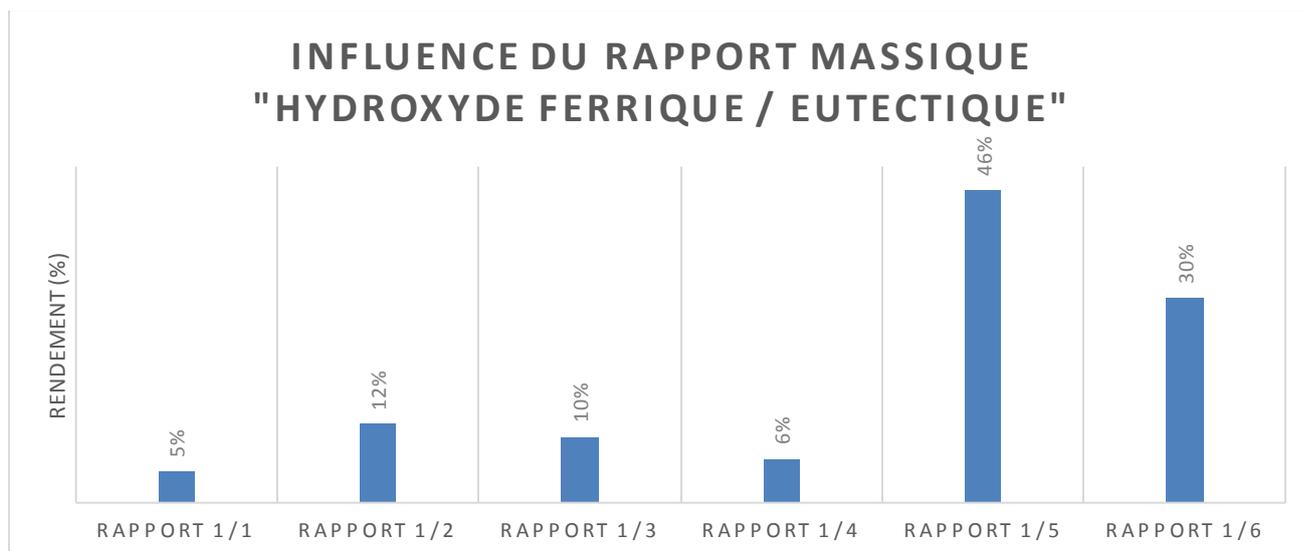


Figure 4-5 : Graphe du rendement selon le rapport « Hydroxyde ferrique / Eutectique »

4.3.6.2 Interprétation des résultats

Les résultats ne présentent pas une tendance générale. Néanmoins, les deux points (rapport 1/5 et rapport 1/6) se démarquent.

Cependant, les rendements des réactions pour les rapports « 1/2 » et « 1/3 » semble difficile à interpréter, mais peut être attribué au fait que certaines conditions que nous n'avons pas identifiées ont changé entre ces réactions.

Le meilleur rendement obtenu correspond au rapport « 1/5 », qui est plus élevé que le rendement du rapport « 1/6 ». Ce qui veut dire que le rapport idéal se trouve soit entre le rapport 1/4 et rapport 1/5, soit entre 1/5 et 1/6. Pour la suite de nos travaux, nous avons pris le rapport 1/5 avec lequel on sait que le rendement est meilleur par rapport aux autres rapports.

4.3.7 Influence de la température de cuisson

4.3.7.1 Description de l'expérimentation

Dans cette partie, nous avons revu le résultat obtenu lors de l'essai de synthèse à 800°C pendant 3h. Le résultat que nous avons obtenu durant cette première expérience nous a montré la possibilité d'avoir directement du ferrate pourpre +VI. La condition qui nous a permis d'avoir ce résultat est la montée en température.

Dans cette série d'expérience, nous avons fait en sorte que la cuisson sur feu à ciel ouvert soit le plus vif possible pour atteindre très vite la température de 800°C. La durée de la réaction est fixée à environ 30 minutes

Tableau 4-6 : Influence de la température de cuisson

	Unité	200°C à 250°C	500°C à 600°C	±800°C
Poids Fe(OH)₃	g	5	5	5
Humidité Fe(OH)₃	%	92%	92%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	208	208	130
Masse totale de l'eutectique	g	25	25	25
KOH	g	15,0	15,0	15,0
NaOH	g	10,0	10,0	10,0
Aspect de l'échantillon	-			
Référence couleur				
		RAL 2001	RAL 6035	RAL 4007
		Orangé Rouge	Vert Nacré	Violet Pourpre
Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	2	480	520
Facteur de dilution	-	1	240	260
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	1,3	1,34	1,35
Équivalent de Fer total extrait	mg	0,26	64,32	70,2
Rendement de la réaction	%	0,1%	31%	54%

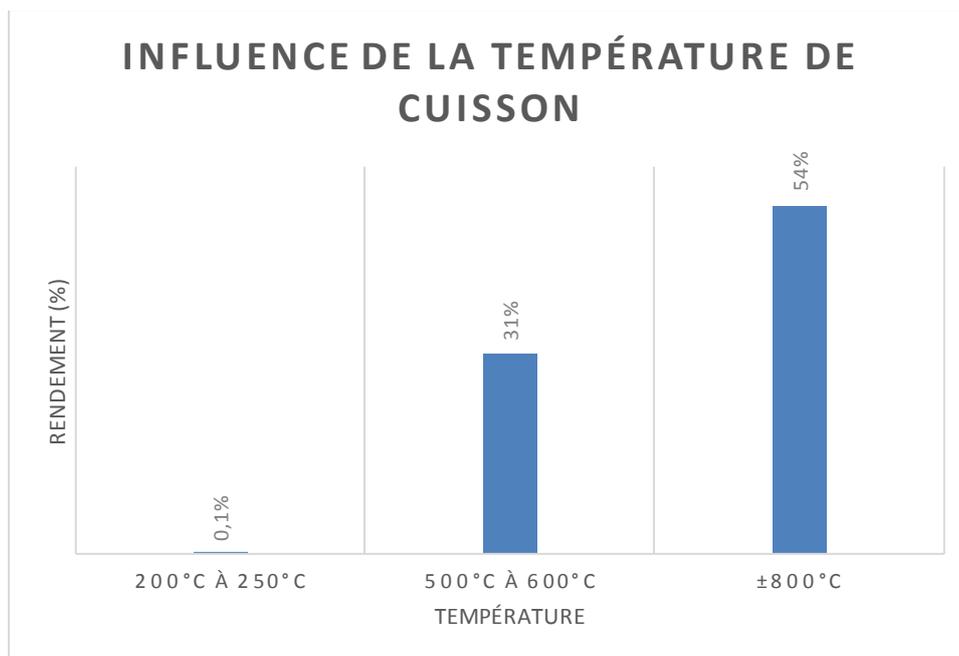


Figure 4-6 : Graphe selon la température de cuisson

4.3.7.2 Interprétation des résultats

Pour la première fois, nous avons réussi à avoir une solution pourpre résultant d'une cuisson à 800°C. Ce résultat est accompagné d'un rendement assez élevé de 54%.

Ceci a confirmé qu'il est possible d'obtenir du ferrate pourpre en solution directement avec la méthode eutectique de KOH/NaOH à la température de 800°C comme mis en évidence dans le chapitre précédent. Contrairement à l'expérience précédente, le délai de cuisson a été de 30 minutes, donc moins de temps d'exposition à forte température, ce qui peut expliquer le fait que nous avons obtenu un meilleur résultat.

Pour pouvoir affirmer ce résultat, la partie suivante présente des séries d'expériences avec des variations de temps de cuisson.

4.3.8 Influence de la durée de cuisson

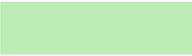
4.3.8.1 Description de l'expérimentation

Au terme des essais de synthèse de ferrate à 800°C décrite dans les chapitres précédents, nous avons vu que le résultat n'était pas très satisfaisant après 3 heures de cuisson, compte tenu que nous avons

obtenu un très bon résultat après 30 minutes de cuisson, il était nécessaire de déterminer la durée optimale de la réaction.

Nous avons donc réalisé quatre séries de synthèses à durée différentes selon les meilleures conditions définies précédemment : utilisation de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité obtenu par précipitation en milieu acide, introduite en même temps que le mélange eutectique de KOH/NaOH et pré homogénéisé. Le tout est par la suite chauffé à ciel ouvert à 800°C tout en s'assurant que le feu reste très vif.

Tableau 4-7 : Influence de la durée de cuisson

	Unité	15 minutes	30 minutes	60 minutes	120 minutes
Poids Fe(OH)₃	g	2,28	5	5	5
Humidité Fe(OH)₃	%	90%	92%	92%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	118,56	208	208	130
Masse totale de l'eutectique	g	25	25	25	50
KOH	g	15,0	15,0	15,0	30,0
NaOH	g	10,0	10,0	10,0	20,0
Aspect de l'échantillon	-				
Référence couleur	-				
	-	RAL 4004	RAL 4007	RAL 1012	RAL 6019
	-	Violet Bordeaux	Violet Pourpre	Jaune Citron	Vert Blanc

Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	400	576	480	120
Facteur de dilution	-	200	288	240	60
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	1,34	1,86	0,8	0,26
Équivalent de Fer total extrait	mg	53,6	107,136	38,4	3,12
Rendement de la réaction	%	45%	52%	18%	2%

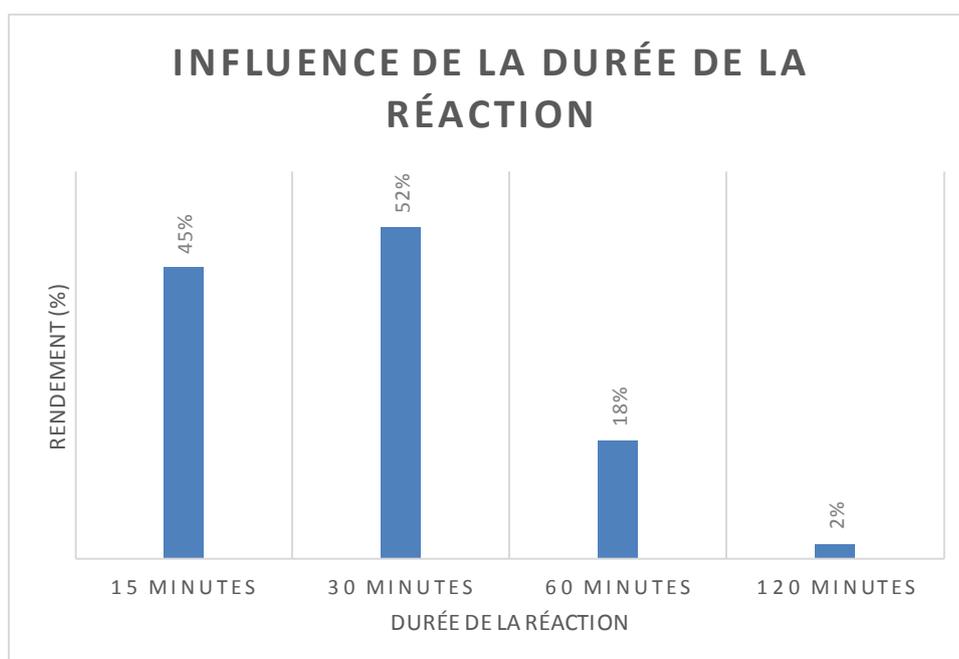


Figure 4-7 : Graphe du rendement selon la durée de cuisson

4.3.8.2 Interprétation des résultats

Ces résultats permettent de confirmer l'obtention de ferrate pourpre directement par ce nouveau procédé vers 800°C.

Le meilleur résultat obtenu correspond à une durée de 30 minutes de cuisson. Cependant, pour une durée de 15 minutes aussi, le rendement s'élève à 45%. On constate que le rendement diminue ensuite lorsque le temps de cuisson augmente. Ceci explique le fait que le résultat qualitatif de l'essai de synthèse à 800°C pendant 3h n'était pas très satisfaisant. Nous pouvons en conclure que les ferrates pourpres +VI apparaissent après 15 minutes à 30 minutes de cuisson à 800°C, mais se désintègrent dans le temps si on l'expose à cette température. Ceci renforce donc les hypothèses de certains auteurs par rapport à la désintégration des ferrates en cas d'exposition à une température élevée.

4.3.9 Comparaison de synthèse avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, KOH, NaOH

4.3.9.1 Description de l'expérimentation

Dans cette série d'expérience, nous avons pris en compte les résultats obtenus précédemment, c'est-à-dire que nous avons utilisé de l'hydroxyde ferrique fraîchement obtenu par précipitation en milieu acide à un rapport « hydroxyde ferrique / eutectique » de 1/5.

L'objectif dans ce que nous avons entrepris est de voir l'intérêt du mélange eutectique de KOH/NaOH au lieu de l'utilisation que de l'hydroxyde de potassium ou que de l'hydroxyde de sodium.

Les réactions sont réalisées sur feu à ciel ouvert, à une température entre 500°C à 600°C pendant 30 minutes.

Tableau 4-8 : Comparaison de synthèse avec le mélange eutectique de KOH/NaOH, KOH et NaOH

	Unité	Eutectique	KOH	NaOH
Poids Fe(OH)₃	g	5	2	2
Humidité Fe(OH)₃	%	92%	95%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	56%	56%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	208	56	56
Masse totale de l'eutectique	g	25	10	10

KOH	g	15	10	0
NaOH	g	10	0	10
Aspect de l'échantillon	-			
Référence couleur	-			
		RAL 4007	RAL 1012	RAL 8000
		Violet Pourpre	Jaune Citron	Brun Vert
Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	576	128	128
Facteur de dilution	-	288	64	64
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	1,86	0,34	0,82
Équivalent de Fer total extrait	mg	107,136	4,352	10,496
Rendement de la réaction	%	52%	8%	19%

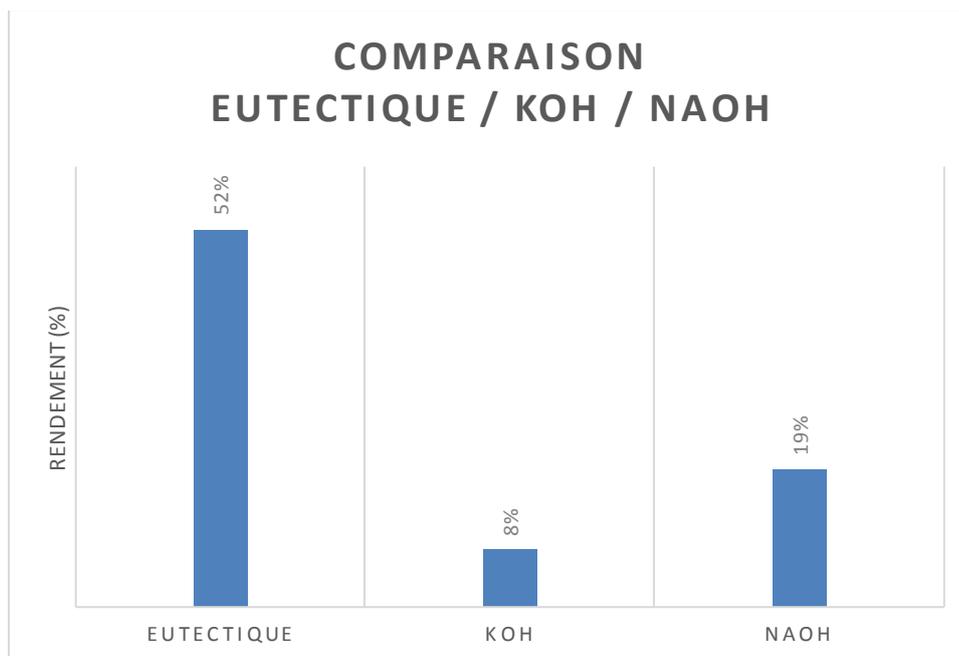


Figure 4-8 : Graphe de comparaison du rendement selon l'utilisation de l'Eutectique de KOH/NaOH, KOH, NaOH

4.3.9.2 Interprétation des résultats

Il apparaît clairement que l'on obtient un meilleur rendement en utilisant un mélange eutectique.

Il est important aussi de noter la différence de résultat sur l'hydroxyde de potassium qui est inférieure au rendement obtenu avec l'hydroxyde de sodium. Il est probable donc que l'on obtient plus facilement du ferrate de sodium avec cette nouvelle méthode.

4.3.10 Redéfinition de rapport KOH/NaOH constituant du mélange eutectique

4.3.10.1 Description de l'expérimentation

Selon la littérature, l'eutectique de KOH/NaOH à des proportions molaires de 50.6/49.4 (proportion massique 58,95/41,05) se forme à température aux alentours de 170°C. Or, les réactions que nous avons entreprises à cette température, lors des premiers essais de synthèse, n'étaient pas satisfaisantes. Il est nécessaire donc d'apporter quelques éclaircissements sur la définition du meilleur rapport KOH/NaOH avec la température de travail que nous avons identifiée.

Nous sommes partis sur de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide, mélangé avec un mélange de KOH/NaOH à proportion massique cinq fois plus, porté à 800°C pendant 30 minutes.

Nous avons fait varier le rapport KOH/NaOH en se basant au rapport molaire de 50.6/49.4, puis en ajoutant $\pm 20\%$ la quantité de l'hydroxyde de potassium au détriment de l'hydroxyde de sodium tout en gardant un rapport de 1/5 en « hydroxyde ferrique / eutectique ».

Tableau 4-9 : Redéfinition du rapport KOH/NaOH constituant l'eutectique

	Unité	Eutectique KOH + 40%	Eutectique KOH + 20%	Eutectique référence	Eutectique KOH – 20%	Eutectique KOH – 40%
Poids Fe(OH)₃	g	2	2	2	2	2
Humidité Fe(OH)₃	%	95%	95%	95%	95%	95%
% Fer total dans Fe(OH)₃	%	52%	52%	52%	52%	52%
Masse Fer total dans Fe(OH)₃	mg	52	52	52	52	52
Masse totale de l'eutectique	g	10	10	10	10	10
KOH	g	8,3	7,1	5,9	4,7	3,5
NaOH	g	1,8	2,9	4,1	5,3	6,5
Aspect de l'échantillon	-					
						
		RAL 8000	RAL 4007	RAL 4007	RAL 1012	RAL 1012
		Brun Vert	Violet Pourpre	Violet Pourpre	Jaune Citron	Jaune Citron

Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	240	240	240	240	240
Facteur de dilution	-	120	120	120	120	120
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,46	1,18	0,9	0,11	0,21
Équivalent de Fer total extrait	mg	11,04	28,32	21,6	2,64	5,04
Rendement de la réaction	%	21%	54%	42%	5%	10%

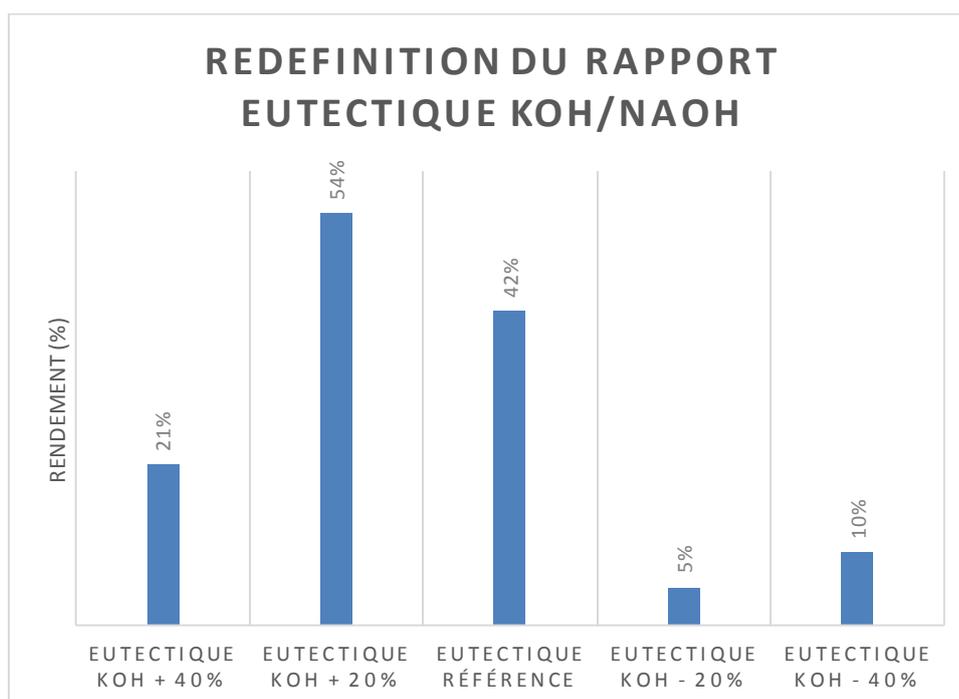


Figure 4-9 : Graphe du rendement selon les rapports KOH/NaOH de l'Eutectique

4.3.10.2 Interprétation des résultats

Le plus marquant dans ces résultats est que l'on a un meilleur rendement avec le rapport eutectique « KOH + 20% ». Même au niveau de l'aspect du produit obtenu, nous avons obtenu la couleur pourpre caractéristique du ferrate +VI. C'est le meilleur résultat que nous avons eu en terme qualitative que quantitative avec ce rendement de 54%.

Tout en restant prudent sur les interprétations, nous pouvons déduire que ce n'est pas le corps résultant de l'eutectique de KOH/NaOH en lui-même qui joue un rôle déterminant, mais le fait qu'il y a un mélange des deux hydroxydes alcalins. Ce qui explique que le chauffage à 170°C, où est supposé se former le corps eutectique de KOH/NaOH, n'a pas permis d'obtenir le résultat souhaité.

Tenant compte des résultats sur l'influence de la température, nous pouvons déduire que la combinaison des conditions « température et rapport KOH/NaOH » sont des facteurs indissociable à l'obtention d'un résultat optimal de la réaction.

4.3.11 Modèle de synthèse de ferrates pourpre de potassium et/ou de sodium

Au terme de toutes ces séries d'expérience, nous pouvons désormais donner le modèle regroupant toutes les conditions permettant d'obtenir du ferrate pourpre +VI avec notre nouveau procédé. Les conditions sont renseignées dans le tableau ci-après.

Tableau 4-10 : Modèle de synthèse de ferrates pourpre de potassium et/ou de sodium

Paramètres	Description
Hydroxyde ferrique	De couleur "brun rouge" Obtenu par précipitation en milieu acide du chlorure ferrique en hydroxyde ferrique L'hydroxyde ferrique obtenu doit être utilisé le plus vite possible après précipitation
Méthode d'introduction des réactifs	Tous les réactifs doivent être introduits en même temps dans le creuset

Préparation des réactifs	Tous les réactifs doivent être bien homogénéisés préalablement dans un mortier pour permettre le maximum de contact
Rapport massique « hydroxyde ferrique / mélange eutectique de KOH/NaOH »	La masse du mélange eutectique doit être cinq fois la masse de l'hydroxyde ferrique
Rapport KOH / NaOH constituant du mélange eutectique	Le rapport KOH / NaOH doit se trouver entre 58.95 / 40.05 à 71 / 29 en proportion massique
Température de cuisson	800°C
Durée	Entre 15 minutes à 30 minutes

4.3.12 Conclusion sur l'approche quantitative de la synthèse de ferrate de potassium/sodium avec le mélange eutectique de KOH/NaOH

Au terme de ces travaux, nous avons pu vérifier, du point de vue quantitatif, l'obtention de ferrates avec notre nouveau procédé au mélange eutectique de KOH/NaOH.

Le type de ferrates obtenus ainsi que le rendement de la réaction de synthèse sont tributaires de plusieurs facteurs allant du fer de départ, du mode de préparation et proportion des réactifs, de la température et de la durée de cuisson.

L'un des principaux résultats obtenus est le fait que, dans des conditions déterminées précédemment, on peut obtenir directement du ferrate pourpre +VI avec ce nouveau procédé. Ce résultat va nous permettre la mise en expérimentation du produit obtenu et d'entreprendre d'autres piste de progrès dans la technologie des ferrates.

4.4 Approche quantitative sur la synthèse de ferrate de calcium à partir du ferrate +IV/+V/+VI

4.4.1 Introduction

Comme c'est déjà mentionné plus haut, le développement de toutes les parties des travaux en milieu humide fait l'objet d'une autre thèse. Nous n'allons décrire ici que les principaux résultats relatifs à cette partie humide.

Comme ce qui a été dit précédemment, le principe de cette synthèse consiste à échanger les ions K^+/Na^+ du ferrate par l'ion Ca^{2+} du nitrate de calcium tout en s'assurant que le pH de la solution de ferrate soit suffisamment élevé pour ne pas le désintégrer, et le pH de la solution de nitrate de calcium suffisamment basse pour ne pas faire précipiter l'hydroxyde de calcium.

Dans cette partie, nous allons donner quelques conditions idéales pour l'obtention de ferrates de calcium à partir des ferrates obtenus précédemment.

4.4.1.1 Principe et calcul des rendements de la réaction de synthèse

Dans la même logique que les travaux précédents, nous avons basés les raisonnements sur la mesure du taux de fer total dans la solution de travail.

Pour pouvoir mesurer donc le rendement de la synthèse de ferrates de calcium, nous avons effectué la mesure du taux de fer total dans la solution de ferrates de départ. A la fin de la réaction de la synthèse de ferrates de calcium, c'est-à-dire que les précipités blancs caractéristiques de ferrate de calcium sont apparus, nous avons mesuré le taux de fer total dans la partie liquide.

Le rendement de la réaction est donc le rapport entre le taux de fer résiduel dans la partie liquide du mélange final sur le taux de fer total de la solution de ferrate initiale.

4.4.2 Rendement de synthèse de ferrate de calcium en fonction des types de ferrates

4.4.2.1 Description de l'expérimentation

Nous allons donner ici les résultats sur la comparaison du rendement de la réaction de synthèse de ferrates de calcium, respectivement à partir du ferrate vert, du ferrate pourpre obtenu après

oxydation à l'hypochlorite de calcium du ferrate vert et du ferrate pourpre obtenu directement à partir de l'eutectique. La synthèse a été réalisée à température ambiante.

Tableau 4-11 : Rendement de synthèse de ferrate de calcium en fonction des types de ferrates

	Unité	Ferrate de Calcium / Ferrate vert	Ferrate de Calcium / Ferrate pourpre à partir de ferrate vert	Ferrate de calcium / Ferrate pourpre direct
Volume solution pourpre	mL	1	1	1
Dilution de la solution pourpre	mL	361	361	361
Mesure au spectrophotomètre de la solution pourpre	mg/L	0,21	0,23	0,24
Fer total dans la solution pourpre	mg	27,37	29,97	31,28
Volume de la solution mélange	mL	271	271	271
Mesure à la spectrophotométrie si pas d'obtention de Ferrate de Calcium	mg/L	0,37	0,41	0,43
Mesure au spectrophotomètre de la partie liquide de la solution mélange	mg/L	0,28	0,3	0,31
Rendement de la synthèse de Ferrate de Calcium	%	25%	26%	27%

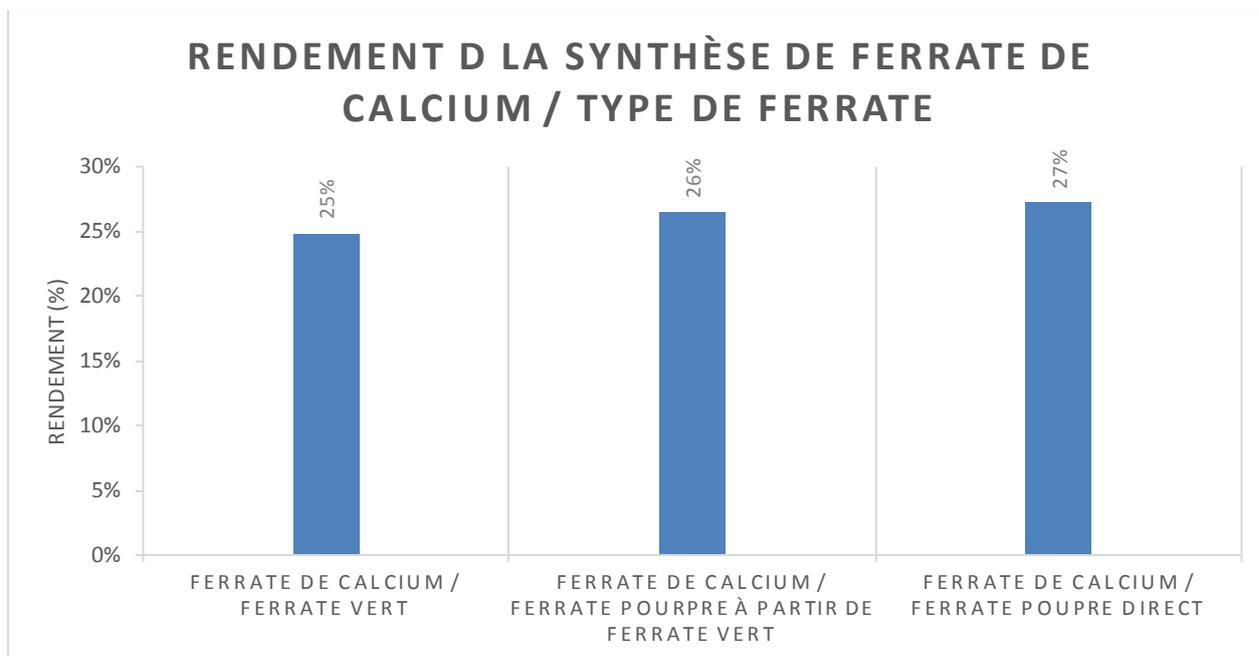


Figure 4-10 : Graphe du rendement de synthèse de ferrate de calcium selon le type de ferrates alcalin

4.4.2.2 Interprétation des résultats

L'allure générale des trois séries d'expérience montre que l'on obtient du ferrate de calcium à partir des tous les types de ferrates obtenus avec le nouveau procédé de synthèse à l'eutectique de KOH/NaOH.

Cependant, on s'aperçoit que le rendement de la réaction est relativement faible. A ce stade l'explication peut venir du fait que la solution de nitrate de calcium n'était pas suffisante.

4.4.3 Influence de la température de précipitation du ferrate de calcium

4.4.3.1 Description de l'expérimentation

Dans cette partie, nous allons refaire les mêmes expérimentations que précédemment mais en faisant une précipitation à température supérieure à 60°C.

Pour cela, nous avons pris les trois types de ferrates et avons réalisé respectivement les synthèses de ferrate de calcium dans un bain marie chauffé à 80°C.

Tableau 4-12 : Influence de la température de précipitation du ferrate de calcium

	Unité	Ferrate de Calcium / Ferrate vert	Ferrate de Calcium / Ferrate pourpre à partir de ferrate vert	Ferrate de calcium / Ferrate pourpre direct
Volume solution pourpre	ml	1	1	1
Dilution de la solution pourpre	ml	361	361	361
Mesure au spectrophotomètre de la solution pourpre	mg/l	0,21	0,23	0,24
Fer total dans la solution pourpre	mg	27,37	29,97	31,28
Volume de la solution mélange				
	ml	271	271	271
Mesure à la spectrophotométrie si pas d'obtention de Ferrate de Calcium	mg/l	0,37	0,41	0,43
Mesure au spectrophotomètre de la partie liquide de la solution mélange	mg/l	0,18	0,2	0,19
Rendement de la synthèse de Ferrate de Calcium				
	%	52%	51%	55%

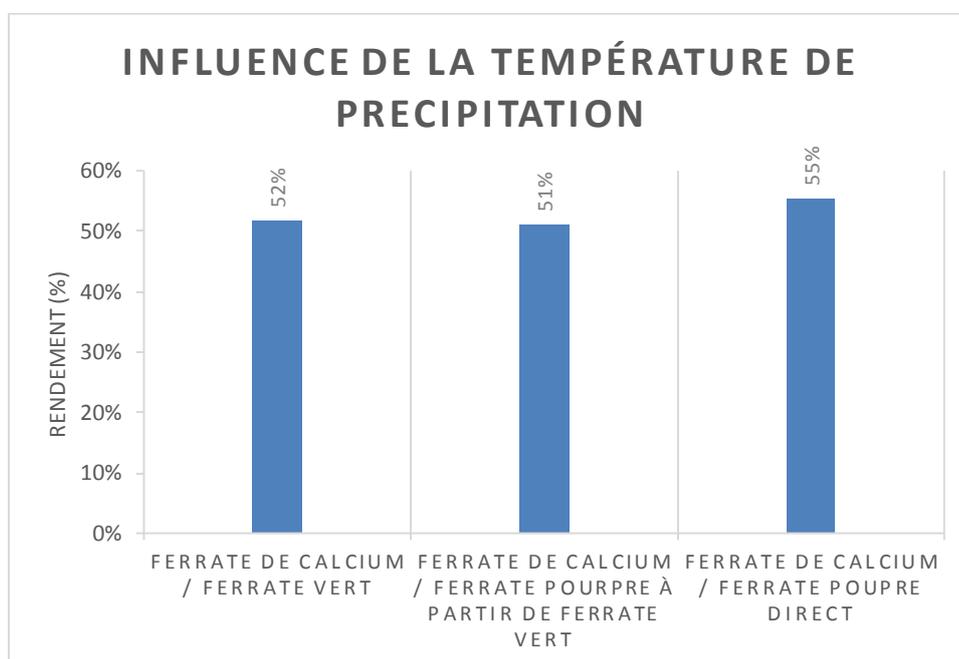


Figure 4-11 : Graphe du rendement de précipitation du ferrate de calcium à température supérieure à 60°C

4.4.3.2 Interprétation des résultats

Il apparaît à travers les résultats obtenus que le rendement de la réaction de synthèse des ferrates de calcium augmente avec la température de précipitation.

4.5 Stabilité des ferrates obtenus

4.5.1 Introduction

Un des gros problèmes posé par la chimie des ferrates est leur instabilité en milieu aqueux. Nous avons d'ailleurs constaté tout au long de nos expériences que les ferrates obtenus changent rapidement d'aspects selon les types de ferrates obtenus et leurs conditions de stockage.

Nous avons donc suivi l'aspect du produit obtenu à l'état solide et le taux de fer dissous, sous forme de ferrate, restant dans le produit fini en solution pour vérifier leur dégradation. En effet, les ferrates qui se sont désintégrés se transforment en fer III et ne sont plus dissous dans la solution fortement basique.

4.5.2 Stabilité du ferrate solide

Nous avons vu précédemment que le produit obtenu à la fin de la synthèse se solidifie très vite quand on l'enlève du feu et que l'on le laisse se refroidir. Nous avons vérifié l'évolution de l'aspect du produit solide dans le temps selon que le produit est laissé à l'air libre ou entreposé dans un récipient hermétique. Nous avons aussi mesuré l'évolution du taux de fer total dissout dans une solution où l'on dissout la même quantité de ferrate solide.

4.5.2.1 Stabilité du ferrate solide laissé à l'air libre

Pour se faire, nous avons laissé le produit obtenu dans le creuset de synthèse, à l'air libre mais à l'écart de tous composés liquide. Nous avons vérifié qualitativement l'aspect du produit et avons effectué des mesures du taux de fer total dans une solution filtrée où l'on a dissout préalablement 2g de ferrate solide dans 50ml de solution saturée de KOH.

Tableau 4-13 : Stabilité des ferrates solides à l'air libre

	Unité	1heure	2heures	24heures	1semaine	1mois	6mois
Aspect de l'échantillon							
		Le produit est de couleur violet pourpre (RAL 4007) avec couche noire calcinée		Le produit prend de l'humidité		Devient liquide visqueuse noir	
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,87	0,75	0,52	0,11	0,08	0,08

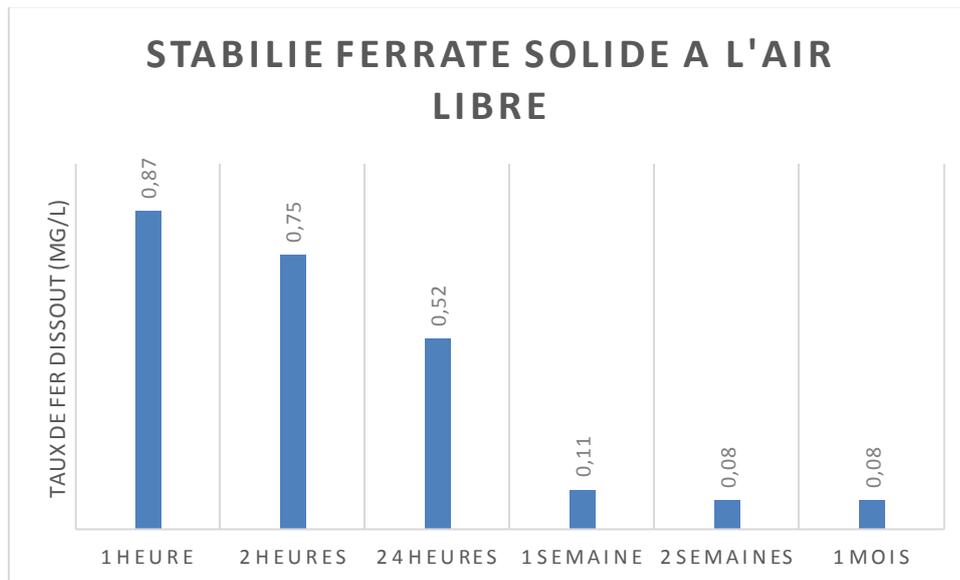


Figure 4-12 : Évolution du taux de fer dissout d'un échantillon de ferrate solide laissé à l'air libre

Comme la potasse et la soude caustique, le produit prend très vite de l'humidité si l'on le laisse à l'air libre. Cependant, la désintégration de la forme de ferrate n'est constatée qu'après une semaine.

4.5.2.2 Stabilité du ferrate solide dans un récipient hermétique

Dans cet essai, nous avons conservé le creuset de synthèse avec le produit obtenu dans un flacon en verre hermétique. Comme ce que nous avons fait précédemment, nous avons suivi l'évolution de l'aspect du produit et avons fait des mesures de fer total dissout dans une solution de ferrate préalablement filtrée et dissout dans une solution saturée de KOH.

Tableau 4-14 : Stabilité du ferrate solide dans un récipient hermétique

	Unité	1heure	1semaine	2semaines	1mois	4mois	6mois
Aspect de l'échantillon							
		Le produit est de couleur violet pourpre (RAL 4007) avec couche noire calcinée et ne change presque pas jusqu'à 1 mois				La couleur pourpre disparaît et la couleur de l'oxyde apparaît	
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,93	0,93	0,92	0,89	0,4	0,21

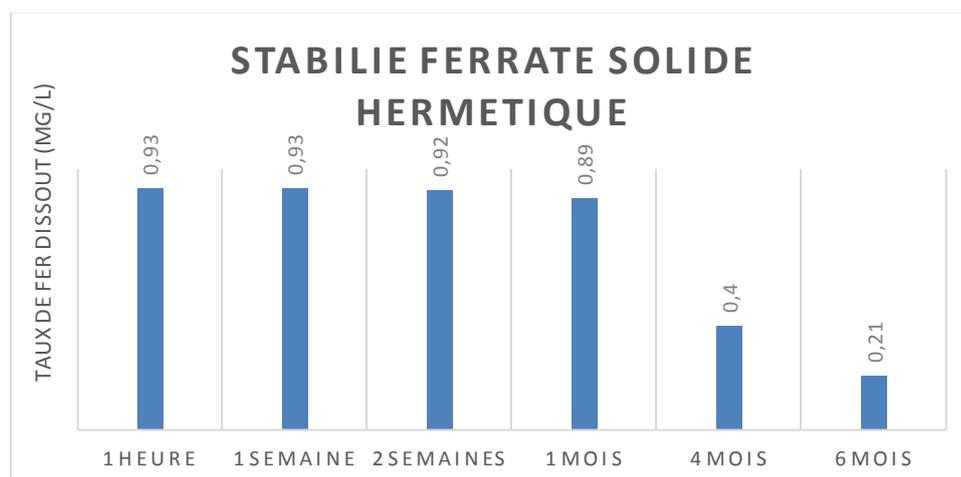


Figure 4-13 : Évolution du taux de fer dissout d'un échantillon de ferrate solide laissé à l'air libre

Dans un récipient bien fermé, le ferrate garde son apparence jusqu'à moins de 4 mois. La désintégration est par la suite effective avec l'apparition de la couleur de l'oxyde au bout de 4 mois.

4.5.3 Stabilité des ferrates en solution

Nous avons constaté qualitativement que les solutions de ferrates que nous avons obtenues ont toutes tendance à se désintégrer mais que la vitesse de désintégration est différente en fonction de leur conditionnement. Nous avons donc effectué des suivis dans le temps du taux de fer total dans les différentes solutions de ferrate à différentes conditions de stockage.

4.5.3.1 Stabilité des ferrates verts dans un tube à essai

Pendant les mesures de rendement de la réaction, nous avons pris le soin de les faire au maximum après 30 minutes de la synthèse car nous avons constaté que les solutions de ferrates verts se désintègrent relativement vite après séparation de la phase liquide.

Tableau 4-15 : Stabilité des ferrates verts dans un tube à essai

	Unité	Récent	Après 30 minutes	Après 1 heure	Après 2 heures	Après 24 heures
Volume solution mère	mL	200	200	200	200	200
Dilution de la solution pourpre	mL	128	128	128	128	128
Aspect de l'échantillon	-					
Référence couleur	-					-
		RAL 6035		RAL 1012		-
		Vert Nacré		Jaune Citron trouble		Présence de précipité
Mesure au spectrophotomètre de la solution pourpre	mg/L	1,51	0,9	0,54	0,33	0,05
Fer total dans la solution pourpre	mg	24,74	14,75	8,85	5,41	0,82

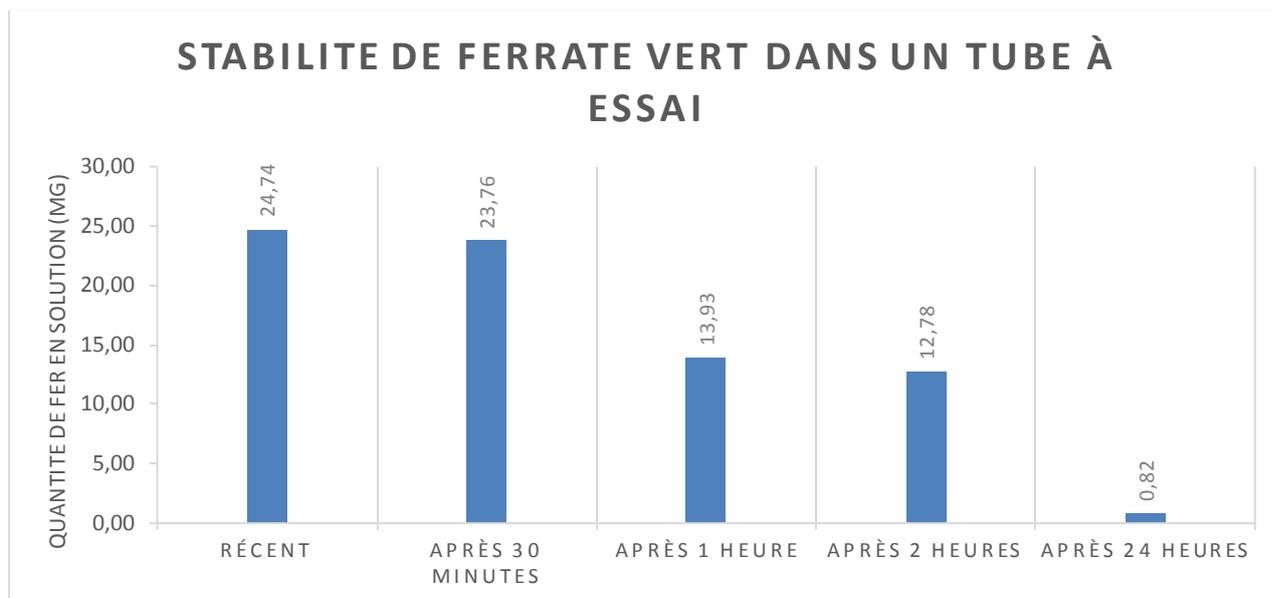


Figure 4-14 : Évolution du taux de fer dissout dans une solution de ferrate vert dans un tube à essai

On constate une baisse significative du taux de fer dissout après 2 heures. Quasi la totalité de fer dissout disparaît de la solution après 24 heures.

4.5.3.2 Stabilité des ferrates verts en solution brute

Pendant nos expérimentations, on a remarqué que les solutions de ferrates verts extraites après la synthèse restent vertes pendant longtemps si l'on la laisse dans un bécher avec tous les résidus des réactifs. Cette constatation est quantifiée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4-16 : Stabilité des ferrates verts dans un bécher avec tous les réactifs de départ

	Unité	Récent	Après 30 minutes	Après 1 heure	Après 24 heures	Après 1 semaine	Après 3 semaines
Volume solution mère	mL	200	200	200	200	200	200
Dilution de la solution pourpre	mL	240	240	240	240	240	240

Aspect de l'échantillon	-						
Référence couleur	-						
		RAL 6009	RAL 6035		RAL 6035	RAL 6018	
		Vert sapin	Vert Nacré		Vert Nacré	Vert jaune	
Mesure au spectrophotomètre de la solution pourpre	mg/L	1,35	1,22	1,22	0,95	0,84	0,77
Fer total dans la solution pourpre	mg	77,76	70,27	70,27	54,72	48,38	44,35

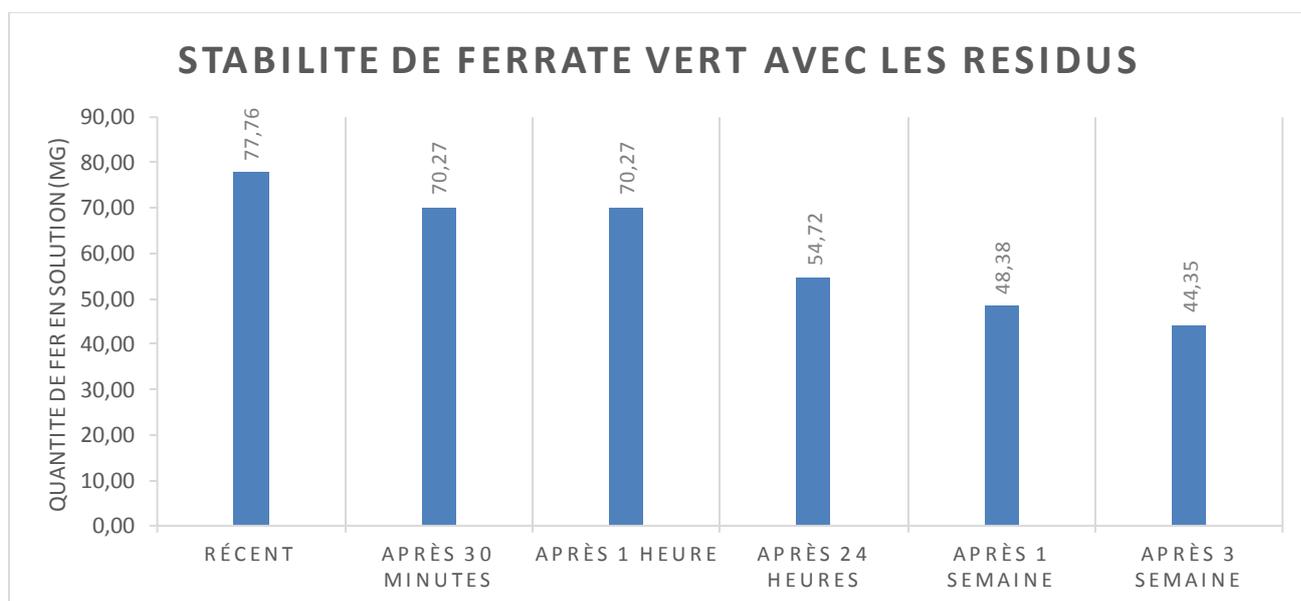


Figure 4-15 : Évolution du taux de fer dissout d'une solution brute de ferrate vert

Le taux de fer dissout dans une solution brute de ferrate vert montre une tendance à la baisse dans le temps. Cette tendance à la baisse est moins importante que pour une solution de ferrate vert transférée dans un tube à essai.

4.5.3.3 Stabilité dans le temps des ferrates pourpre de potassium et/ou de sodium

Visuellement, nous constatons que les ferrates pourpres que nous avons mis dans un tube à essai se désintègrent plus vite que si on le laisse avec le reste des réactifs non dissout dans un bécher.

Tableau 4-17 : Stabilité des ferrates pourpres dans un tube à essai

	Unité	Récent	Après 30 minutes	Après 1 heure	Après 24 heures	Après 1 semaine
Volume solution mère	ml	200	200	200	200	200
Aspect de la solution						
Référence couleur					Précipité au fond	
		RAL 4007	RAL 3011	RAL 2001	-	
		Violet Pourpre	Rouge Brun	Orangé Rouge	-	
Dilution de la solution pourpre	ml	240	240	240	240	240
Mesure au spectrophotomètre de la solution pourpre	mg/l	1,35	1,05	0,68	0,3	0,08
Fer total dans la solution pourpre	mg	77,76	60,48	39,17	17,28	4,61

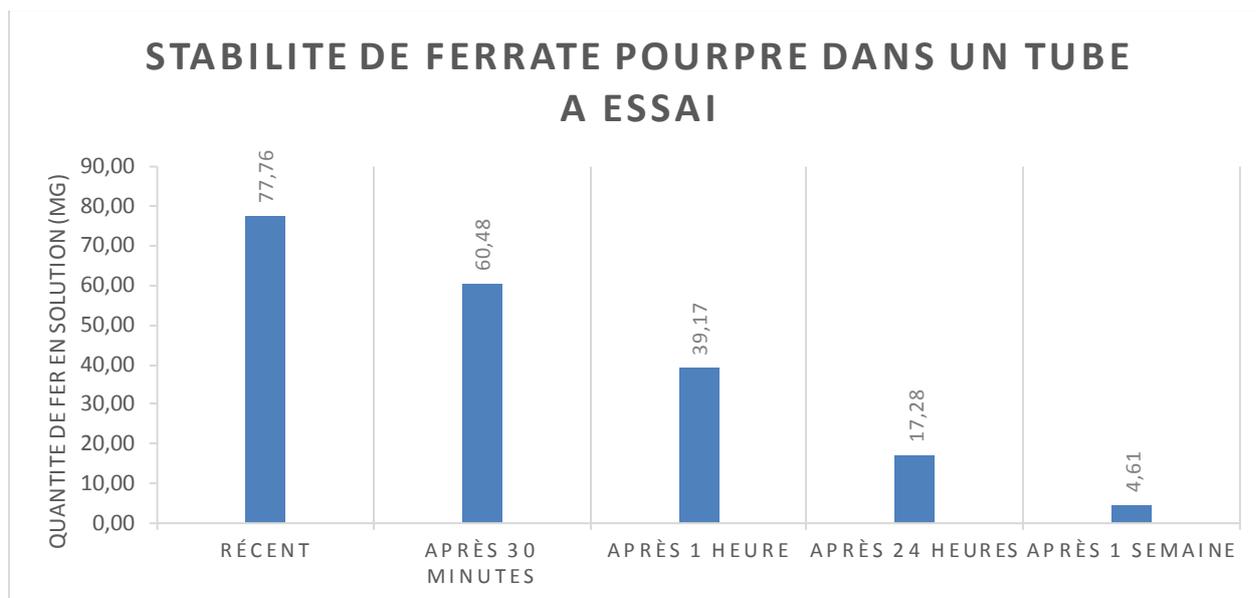


Figure 4-16 : Évolution du taux de fer dissout dans une solution de ferrate pourpre

On constate très bien ici que le ferrate pourpre se désintègre très vite. Rapidement, la solution de départ perd très vite sa couleur pourpre. Cependant, il reste encore une certaine quantité de fer dissout relativement élevée dans la solution après une heure. Après 24 heures, on observe qu'il y a des précipités sur le fond du tube et que le taux de fer dissout a diminué significativement.

4.5.3.4 Stabilité du ferrate pourpre obtenu à partir du ferrate vert

Après la synthèse de ferrate pourpre par ajout d'hypochlorite dans la solution de ferrate vert, il reste une certaine quantité d'hypochlorite qui n'a pas réagi. Si on laisse le ferrate pourpre et les résidus d'hypochlorite dans un même bécher, la solution reste toujours pourpre même après plusieurs mois.

Mais si l'on sépare la solution pourpre et les résidus d'hypochlorite avec un papier filtre, on observe un changement de couleur instantanément. Le ferrate pourpre s'est désintégré en ferrate vert.

4.5.4 Conclusion sur la stabilité des ferrates obtenus

Les ferrates solides obtenus sont relativement stables si l'on les conserve à l'abri de l'humidité, ce qui est déjà un résultat très positif pour les utilisations futures. De même, les ferrates verts conservés en solution brute avec les résidus de la réaction, sont aussi assez stables mais avec un taux de fer dissout qui diminue.

Par contre, les solutions de ferrates sont très instables si l'on essaie de les conserver séparément des résidus de la réaction de synthèse. Ce qui rend intéressant les essais de synthèse de ferrates de calcium pour pouvoir remédier aux problèmes de stabilité de ces ferrates.

4.6 Conclusion générale sur l'approche quantitative

Les diverses expériences avec les calculs de rendement dans diverses conditions nous ont permis de déterminer les meilleures conditions relatives à ce nouveau procédé de synthèse de ferrate à l'eutectique de KOH/NaOH. Les résultats obtenus nous ont aussi permis de répondre à certaines questions auxquelles nos prédécesseurs et nous même se sont heurtés.

Par la même occasion, nous avons confirmé aussi l'obtention de ferrate de calcium avec le procédé par échange de cations que nous avons élaboré. Par cette approche, nous avons pu déterminer les meilleures conditions qui accompagnent cette synthèse de ferrate de calcium.

A ce stade, nous pouvons élargir nos travaux en vue d'exploitation d'autres sources de matières premières plus accessibles localement, notamment la latérite comme source de fer.

CHAPITRE 5

ESSAIS D'APPLICATION DU NOUVEAU PROCÉDE DE SYNTHÈSE ET DU PRODUIT OBTENU

5.1 Essai de synthèse avec de la latérite

5.1.1 Objectifs de la réaction

Nous avons vu que le procédé à l'eutectique de KOH/NaOH permet d'obtenir des ferrates si l'on maîtrise bien les diverses conditions de synthèse mentionnées dans les parties précédentes. Jusqu'à maintenant, la particularité de ce procédé est le fait que les réactifs utilisés sont des produits standards que l'on peut trouver facilement dans le marché, et que la synthèse se fait seulement en 30 minutes. Ce qui rend cette nouvelle méthode très accessible et peut être adopté pour le contexte local.

Il est possible d'améliorer l'accessibilité de ce procédé en découvrant un composé de fer que l'on peut facilement trouver en local. Effectivement, jusqu'à présent, nous avons toujours utilisé de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation du chlorure ferrique qui ne répond pas à ce critère.

D'où notre intérêt de trouver un alternative plus accessible que l'hydroxyde ferrique. C'est ce qui nous a amenés à faire des applications de synthèse avec de la latérite qui est disponible en abondance dans notre pays.

5.1.2 Description des expérimentations

Dans cette expérience, nous avons repris les meilleures conditions des synthèses selon les expériences précédentes. Nous avons quand même effectué des séries d'expérience en fonction du rapport massique du mélange eutectique de KOH/NaOH. Ceci dans le but de vérifier si l'on a les mêmes résultats avec l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation du chlorure ferrique.

Tableau 5-1 : Application du procédé à l'eutectique de KOH/NaOH sur la latérite

	Unité	Eutectique KOH + 40%	Eutectique KOH + 20%	Eutectique référence	Eutectique KOH - 20%
Poids latérite	g	2	2	2	2
Pourcentage d'oxyde de fer dans la latérite	%	30%	30%	30%	30%
% Fer total dans la latérite	%	70%	70%	70%	70%
Masse Fer total dans la latérite	mg	52,5	52,5	52,5	52,5
Masse totale de l'eutectique	g	10	10	10	10
KOH	g	8,3	7,1	5,9	4,7
NaOH	g	1,8	2,9	4,1	5,3
Volume de la solution d'extraction	L	0,2	0,2	0,2	0,2
Volume d'eau de dilution	mL	1900	1900	1900	1900
Facteur de dilution	-	950	950	950	950
Lecture sur spectrophotomètre	mg/L	0,37	1,59	1,56	0,15
Équivalent de Fer total extrait	mg	8,88	38,16	37,44	3,6
Rendement de la réaction	%	17%	72%	71%	7%

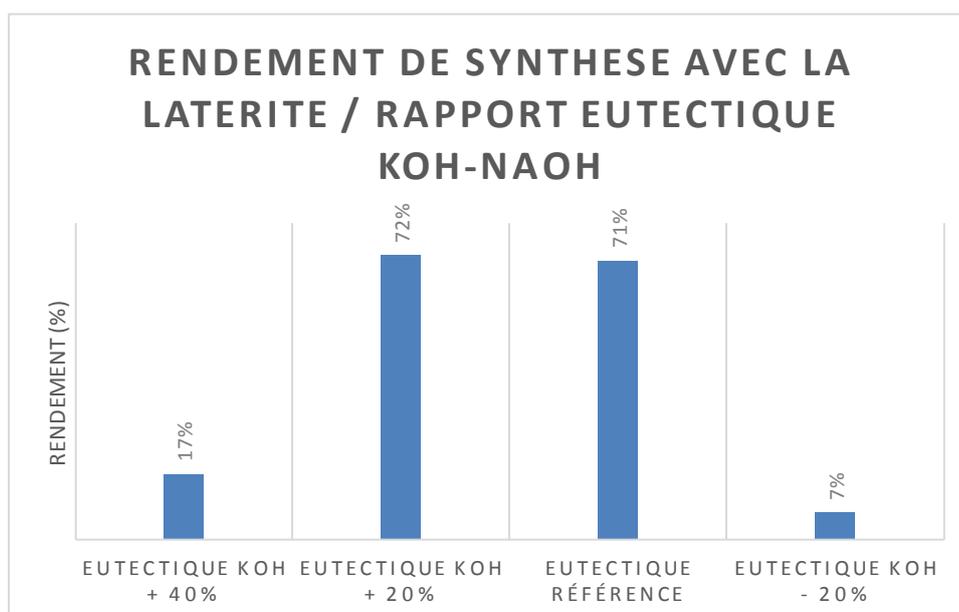


Figure 5-1 : Graphe du rendement de synthèse de ferrate à l'eutectique avec de la latérite

5.1.3 Interprétation des résultats

La première conclusion que nous pouvons tirer est que l'on peut obtenir du ferrate avec la méthode à l'eutectique de KOH/NaOH en utilisant la latérite comme source de fer.

La deuxième conclusion est d'affirmer que la tendance des rendements obtenus est la même que le rendement obtenu avec l'hydroxyde ferrique. Seulement, le rendement de la réaction est bien plus élevée avec la latérite qu'avec de l'hydroxyde ferrique.

Ce résultat peut être expliqué du fait que dans la latérite il y a des composés qui peuvent interagir avec le ferrate obtenu tel que l'alumine et la silice qui stabilise les ferrates.

5.2 Essai d'application du ferrate obtenu en traitement des eaux usées de teinturerie

Pour concrétiser notre objectif d'obtenir des ferrates avec un nouveau procédé de synthèse plus adapté au contexte local, et que le produit obtenu soit efficace en traitement des eaux, nous avons effectué des séries d'utilisation basique de notre produit sur de l'eau usée de teinturerie.

Ces expériences nous permettront d'avoir les effets de nos produits sur l'eau usée de teinturerie en fonction du taux de produit utilisé pour le traitement. Cela nous permettra de définir le taux optimal de traitement. Il est aussi primordial d'avoir cette valeur pour que nous puissions, dans un premier temps, faire la comparaison entre notre produit et les produits de traitement classique, puis, pour que nous puissions entreprendre une étude de rentabilité sommaire d'un projet pilote de production que nous verrons plus tard dans ce travail.

5.2.1 Bilan des matières et détermination de quantité de ferrate actif dans notre produit

Compte tenu des résultats de synthèse de ferrate à partir de l'hydroxyde ferrique, nous pouvons estimer la quantité de ferrate actif dans 100 unités de notre produit fini.

Tableau 5-2 : Détermination de ferrate actif dans le produit fini à base d'hydroxyde ferrique

Réactifs (g)		Poids initial du fer total (g)	Poids du produit fini (g)	Rendement (%)	Poids de ferrate actif (g)	Équivalent de ferrate actif (%)
Eutectique (KOH/NaOH)	Fe(OH) ₃					
10,00	2,00	0,05	10,00	54,00	0,03	0,28

Tableau 5-3 : Détermination de ferrate actif dans le produit fini à base de latérite

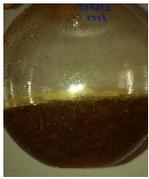
Réactifs (g)		Poids initial du fer total (g)	Poids du produit fini (g)	Rendement (%)	Poids de ferrate actif (g)	Équivalent de ferrate actif (%)
Eutectique (KOH/NaOH)	Latérite					
10,00	2,00	0,336	12	72,00	0,482	2,42

5.2.2 Essai de détermination de la quantité de produit à utiliser pour le traitement d'eau usée de teinturerie

Pour quantifier l'action de notre produit dans l'eau usée de teinturerie, nous avons fait différents essais de traitement d'un même volume d'eau avec différentes quantités de ferrate et en vérifiant la turbidité de l'eau.

5.2.2.1 Utilisation du produit à base d'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation en milieu acide du chlorure ferrique

Tableau 5-4 : Diminution de la turbidité de 100ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la masse de produit utilisé à base de Fe(OH)₃

Masse de produit	g	0	1.1	2.0	2.7	3.5
Aspect de l'échantillon	-					

		Eau sombre	Apparition de floccs	Changement de couleur	Changement de couleur et augmentation des floccs	Amélioration vitesse de décantation
Lecture sur spectrophotomètre	NTU	113	85	41	14	12

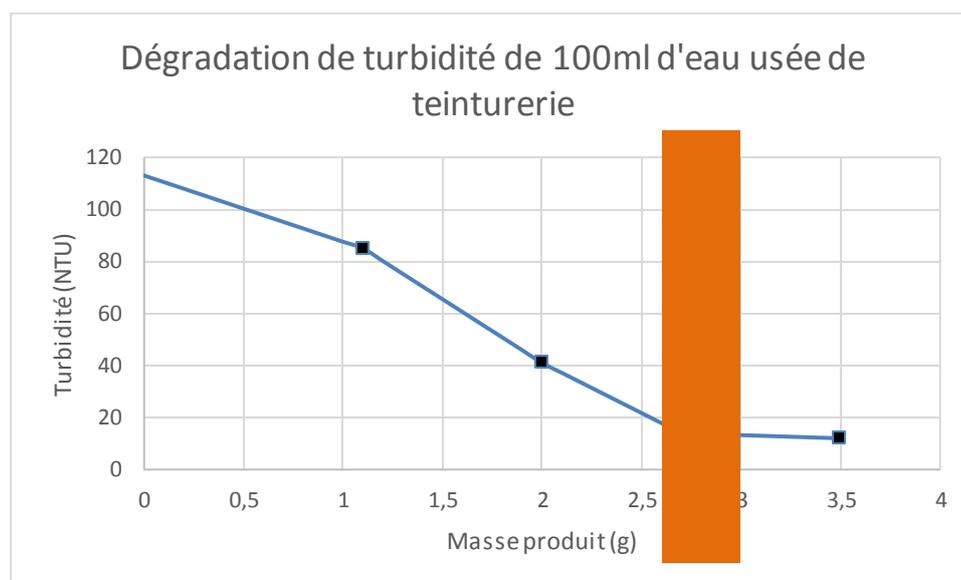


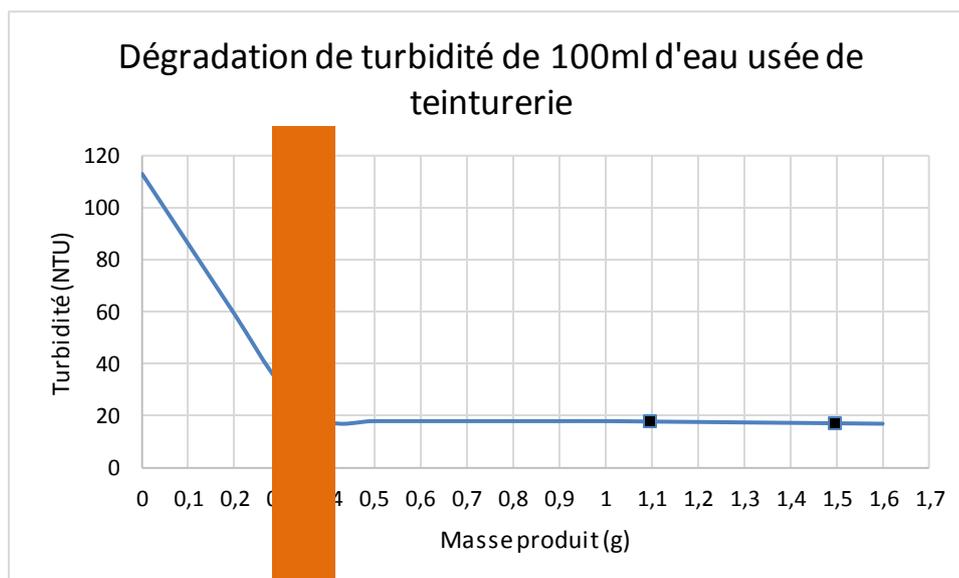
Figure 5-2 : Graphe de diminution de turbidité de 100ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la masse de produit utilisé à base d'hydroxyde ferrique

L'essai de traitement nous montre que le produit obtenu à partir de notre nouveau procédé à sec a un effet de réduction de la turbidité des eaux usées de teinturerie. Et que, la diminution de la turbidité de cette eau usée est d'autant plus significative que la quantité de produit utilisée est élevée. Cependant, on constate que l'action du produit est relativement stable à partir de 2.7g pour 100ml d'eau usée. Soit un équivalent de 0.0076g (7.6mg) de ferrate pour 100ml d'eau usée car notre produit contient 0.28% de ferrate actif.

5.2.2.2 Utilisation du produit à base de latérite

Tableau 5-5 : Diminution de la turbidité de 100 ml d'eau usée de teinturerie en fonction de la quantité de produit finis à base de latérite

Masse de produit	g	0	0.3	0.4	1.0	1.64
Aspect de l'échantillon	-					
		Eau sombre	Apparition de floccs et décoloration	Décoloration et décantation rapide des floccs	Séparation en trois phases : claire, sombre, dépôt	
Lecture sur spectrophotomètre	NTU	113	32	18	16	17



Comme les résultats avec du produit obtenu à base d'hydroxyde ferrique, on constate que le produit à base de latérite réduit considérablement la turbidité de l'eau usée de teinturerie en fonction de la quantité de produit utilisée.

On constate même que la quantité utilisée avec le produit à base de latérite est nettement inférieure à la quantité de produit à base d'hydroxyde ferrique pour traiter un même volume d'eau usée de

teinturerie. De même, la turbidité de l'eau traitée est relativement stable à partir d'une certaine quantité de produit.

Nous pouvons en déduire que la quantité de produit à base de latérite se trouve entre 0.3g et 0.4g pour 100ml d'eau à traiter. Pour notre produit qui contient 2.42% de ferrate actif, nous avons donc une équivalence en ferrate de 0,0073g à 0,0099g pour traiter 100ml d'eau usée de teinturerie.

Qualitativement, on constate une différence entre l'eau traité avec les deux types de produits, cette différence peut être expliquée du fait qu'il y a d'autres composés contenus initialement dans la latérite qui agit aussi sur le traitement de l'eau, entre autre l'alumine.

À titre de comparaison, selon les études de Ciabatti et al. [42], ils affirment que le taux d'utilisation de ferrate IV pour le traitement des eaux usées de teinturerie et qui permettra la réutilisation de ces eaux est de 70mg/l.

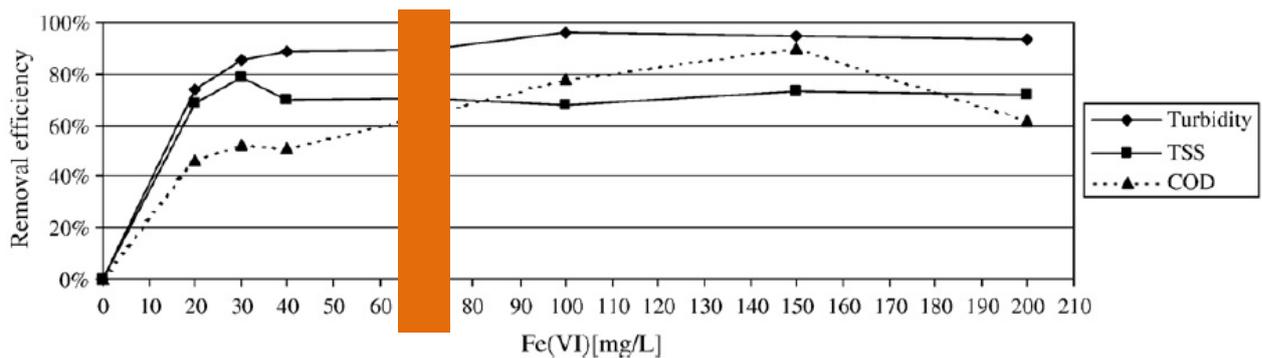


Figure 5-3 : Pourcentage de réduction de la turbidité, TSS et DCO d'une eau usée de teinturerie en fonction du taux de Ferrate IV utilisé [42]

En ramenant au litre d'eau à traiter, selon nos essais de traitement d'eau usée précédents, la quantité de ferrate actif nécessaire est au voisinage de 76mg pour le produit à base d'hydroxyde ferrique, et à partir de 73mg pour le produit à base de latérite. Ce qui est quasi en concordance avec les résultats obtenus de Ciabatti et al.

5.3 Conclusion sur les essais d'applications du nouveau procédé à sec

Nous pouvons donc dire que les nouveaux procédés que nous avons élaboré sont à priori adaptés au contexte local car ils utilisent des produits standards facilement accessible et que le rendement de la réaction est relativement élevé.

Il est important de noter que l'utilisation de notre produit en traitement des eaux s'avère efficace avec les mêmes quantités déjà préconisé par certains auteurs.

Dans la suite du projet ouvrage, nous allons essayer de donner des perspectives de recherches supplémentaire et de préparer un projet pilote de production de ferrate de potassium/sodium et de présenter les aspects financiers du projet

CHAPITRE 6

NOUVELLES PERSPECTIVES DE RECHERCHES ET PROJET DE PRODUCTION PILOTE

6.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises dans les chapitres précédents, il existe plusieurs méthodes de synthèses et de préparation de ferrates à l'échelle internationale. Certaines de ces méthodes sont exploitées à une échelle relativement grande, mais la plupart en sont resté à l'échelle laboratoire.

L'un des points que nous avons essayé de mettre en avant concerne un nouveau procédé de synthèse de ferrates en utilisant des produits de base locaux et bon marché. Par ailleurs, la simplicité du procédé fait que son exploitation au niveau local est fortement envisageable.

Il est à admettre que les résultats que nous avons obtenus ne permettent pas de répondre à toutes les questions encore en suspens sur les propriétés et utilisations des ferrates. Aussi, certains points de nos résultats méritent encore d'être approfondis.

Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques pistes de recherches encore ouvertes qui vont rendre le projet de production de ferrates plus abordables et améliorer ainsi sa rentabilité en termes de coût de production et d'utilisation.

6.2 Obtention des différentes formes de ferrates

Les produits que nous avons obtenus à travers les différentes expérimentations que nous avons menées ont des aspects différents, avec des nuances de couleurs différentes. En se basant sur leur comportement, nous avons essayé d'interpréter et de donner des conclusions tout en restant prudent.

Il est donc nécessaire de poursuivre les recherches avec des appareillages plus pointus pour avoir une certitude sur la forme de ferrate obtenus, l'état d'oxydation du ferrate vert obtenu ainsi que son sel constituant.

6.3 Valorisation de la latérite

Dans nos résultats d'application du nouveau procédé à sec de synthèse de ferrate, l'utilisation de la latérite brute comme matières premières est très prometteuse avec des résultats très positifs en traitement des eaux.

Contrairement à de l'hydroxyde ferrique obtenu par précipitation de chlorure ferrique, la latérite brute contient plusieurs éléments qui peuvent interagir pendant la réaction de synthèse.

En effet, les latérites sont constituées, en grande partie de fer (56%) qui se présente soit sous forme de goéthite (FeOOH ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), d'hématite (Fe_2O_3), ou de magnétite (Fe_3O_4). Or nous avons mis en évidence dans nos résultats, la notion d'activité de l'hydroxyde ferrique. Nous pouvons élargir cette notion en entreprenant des recherches sur l'influence de différentes formes de fer dans la latérite.

Les latérites sont aussi constituées d'alumine, de l'ordre de 30% en masse, qui se présente sous forme d'oxyde. La gibbsite ou hydrogillite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est la forme d'alumine la plus fréquente ; le boehmite (AlOOH) est moins reconnu et souvent en quantité moindre. L'existence de l'alumine dans la latérite peut améliorer l'efficacité du produit ferrate à base de latérite en traitement des eaux.

D'autres éléments sont aussi présents dans la latérite brute, entre autre de la silice sous sa forme oxyde. La silice est particulièrement intéressante dans la technologie des ferrates à cause de leur propriété d'élément stabilisant pour les ferrates.

Tout ceci rend le projet de valorisation de la latérite comme matières première principale d'autant plus intéressant et mérite d'être approfondis. L'exploitation de la latérite pour en extraire le fer constitue déjà un grand avancé au lieu de chercher ailleurs vu que la latérite se trouve en abondance localement.

6.4 Maitrise de la production de ferrate de calcium stable

Nous avons mis en évidence que l'on peut obtenir des solutions de ferrate (IV/V/VI) à partir de notre procédé à sec par simple dissolution du produit solide obtenu avec une solution basique.

Une nouvelle méthode de synthèse de ferrate de calcium en solution a été aussi mise au point. Cette synthèse peut être entreprise à partir de la solution de ferrate obtenu à partir du nouveau procédé à sec ou en adoptant des méthodes de synthèse connues en milieu humide.

Qualitativement, nous avons mis en évidence l'influence de la température de précipitation du ferrate de calcium sur son obtention et sa stabilité. Une étude de structure et de mécanisme de la réaction de précipitation nous permettra de comprendre et de confirmer l'hypothèse de l'existence d'une molécule d'eau de constitution ou de cristallisation selon la température de précipitation.

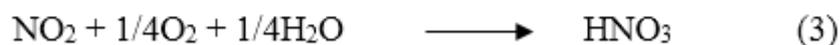
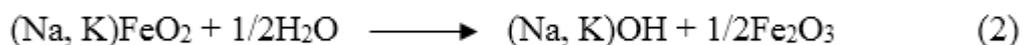
L'approfondissement de ces questions nous permettra de maîtriser totalement la production de ferrate de calcium stable et donc impactera significativement sur leur application.

6.5 Recyclage des réactifs

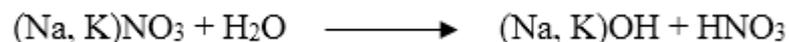
Sans encore entrer dans les détails, l'obtention de ferrate de calcium à partir du nitrate de calcium a une conséquence énorme sur la possibilité de recyclage de la soude, de la potasse et de l'acide nitrique.

En effet, Takeuchi [55] a développé une méthode thermochimique de synthèse d'hydroxyde de sodium et d'acide nitrique à partir du nitrate de sodium à température entre 278°C à 308°C.

Les réactions en jeu dans cette méthode sont données ci-après :



Ces réactions conduisent à la réaction globale :



Avec notre méthode d'obtention de ferrate de calcium à partir de deux solutions de ferrate de potassium/sodium et du nitrate de calcium, nous avons des nitrates de potassium/sodium comme

sous-produits. En plus, nous gardons aussi l'idée de valoriser la latérite qui contient 56% d'oxyde de fer. Nous avons donc ici la possibilité de récupérer nos sous-produits pour recycler la potasse et la soude caustique. Par ailleurs, nous pouvons utiliser aussi l'acide nitrique produit lors des réactions ci-dessus pour préparer le nitrate de calcium qui nous servira à produire du ferrate de calcium.

Nous pouvons donc schématiser ci-dessous une vue globale de ce que donnera notre nouveau procédé à sec de synthèse de ferrate, synthèse de ferrate de calcium combiné avec le recyclage des réactifs.



Figure 6-1 : Schéma général du procédé avec recyclage de produits

6.6 Projet de production de ferrate avec le procédé à sec

6.6.1 Description et objectif du projet

Ce projet vise à produire des ferrates avec un procédé adapté aux conditions locales malgaches, en appliquant les nouveaux résultats de nos recherches ainsi que quelques points décrites dans les pistes de recherche.

Nous allons donc utiliser de la latérite comme matières premières source de fer, de la soude caustique et potasse caustique commerciales avec recyclage à 50%. Ces produits seront par la suite chauffés à la température de 800°C selon les conditions d'obtentions de ferrate pourpre mentionnées précédemment.

Les produits finis seront des ferrates à l'état solide, éventuellement à l'état liquide au dépend de l'utilisation cible, mais auront toutes les caractéristiques et propriétés connues des ferrates.

Principalement, notre étude sera orientée vers l'utilisation dans un domaine très important sur le plan économique et social, celui du traitement des eaux.

6.6.2 Description du marché visé et contexte socioéconomique

6.6.2.1 Marché cible

Nous avons déjà mentionné précédemment l'intérêt particulier des ferrates en traitement des eaux à cause de leur propriété oxydant et floculant. En d'autre terme, les ferrates peuvent remplacer à la fois un produit oxydant, entre autre l'hypochlorite, et un produit floculant, entre autre le sulfate d'alumine.

Actuellement, à Madagascar, les principales industries qui utilisent à la fois de l'hypochlorite et du sulfate d'alumine sont les usines de production textile, sans parler de la JIRAMA. Nous allons donc cibler l'utilisation de nos produits finis dans le domaine du textile.

6.6.2.2 Contexte de l'industrie textile à Madagascar

L'industrie textile à Madagascar a vu sa naissance déjà vers les années soixante mais l'ouverture de l'économie malagasy vers la fin des années 80 et plus spécifiquement du secteur textile a provoqué

une hausse des importations. Le marché Intérieur étant alors dominé par les importations de textiles et de friperies, le Gouvernement Malgache a pris l'initiative vers la fin des années 80 de créer une Zone Franche permettant ainsi l'installation de capacités significatives de confection de vêtements qui offre en conséquence des débouchés commerciaux « export » aux unités textiles locales.

Ces industries émergentes locales ont apporté des centaines de milliers d'emplois directs et indirects avec des demandes encore grandissantes, à citer par exemple que dans la capitale on compte une vingtaine de sociétés œuvrant dans le domaine de la textile et qui sont donc des clients potentiels du projet de productions de ferrates.

6.7 Comparaison d'utilisation des ferrates par rapport aux produits standards de traitement

6.7.1 Consommations des produits

Dans ce projet, nous avons choisi de nous orienter spécialement vers les industries textiles. Notre choix est motivé par le fait que notre équipe dispose déjà données sur les consommations et besoins en produits de traitement des eaux usées de teinturerie (ces données peuvent nous servir de référence), et que nos essais de traitement des eaux nous donnent une idée relativement précise sur l'utilisation et l'efficacité des ferrates en traitement des eaux de teinturerie.

Le tableau ci-dessous résume les consommations moyennes de produits standards pour 1m³ d'effluents.

Produits	Unité	Quantité
Hypochlorite	g/m ³	150
Sulfate d'alumine	g/m ³	230
Polymère	g/m ³	2

6.7.2 Coûts des produits de traitement au « m³ »

6.7.2.1 Coût des produits de traitement de base

Pour pouvoir définir un prix de vente compétitif du ferrate, il est nécessaire de définir les coûts de produits de base de traitement selon les ratios de consommations énoncés ci-dessus. Ce coût est donné par le tableau suivant :

Tableau 6-1 : Coût au m³ d'effluents des produits de traitement de base

Produit	Unité	Quantité	Prix Unitaire (Ar/Kg)	Coût (Ar)
Hypochlorite	g/m ³	150	9 900	1 485
Sulfate d'alumine	g/m ³	230	1 300	299
Polymère	g/m ³	2	42 400	85
Total (Ar/m³)				1 869

6.7.2.2 Coût de ferrate

Pour calculer le coût de ferrate produit, on évalue tous les produits de départ nécessaire à la synthèse selon les rapports défini du modèle de réaction selon notre nouveau procédé et tenant compte des résultats expérimentaux avec la latérite.

Dans ce projet, la matière première source de fer que nous allons utiliser est la latérite qui se trouve en abondance localement. Néanmoins, il y a un coût estimé relatif à l'extraction et le prétraitement de cette matière première.

Les réactifs nécessaires pour produire 100Kg de produit à 2.42% de ferrate sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 6-2 : Coût de produits pour la synthèse de 100Kg de produit à 2.42% de ferrate

Produits	Quantité (Kg/100 Kg de produits)	Prix unitaire (Ar/Kg)	Coût (Ar)
Latérite	16,67	500	8 333
10% KOH	5.92	5 642	33 382
10% NaOH	2.42	8 400	20 300
Coût total (Ar/100Kg de Fe VI)			62 015

Le coût de traitement de 1m³ d'eau usée sera donc déterminé en fonction de la quantité de Ferrate VI utilisé pour ce traitement :

Tableau 6-3 : Coût de traitement pour 1m³ d'eau en fonction de la quantité de produit utilisé

Quantité de produit (Kg/m ³)	1	2	3	4	5	6
Coût de produit (Ar/m ³)	620	1 240	1 860	2 481	3 101	3 721

D'après les essais de traitement d'eau avec le produit à 2.42% de ferrate, la quantité de traitement de 1 litre d'eau usée est de 3g, soit 3Kg pour 1m³ d'eau.

6.8 Coûts liés au projet

6.8.1 Coût des appareillages

Le champ d'application de l'évaluation financière du projet se limitera aux opérations relatives à la synthèse proprement dite et à la vente des produits « sortie usine ».

L'évaluation des coûts de l'investissement se limitera donc aux appareillages nécessaires à la production pilote, selon le schéma ci-dessous et aux infrastructures.

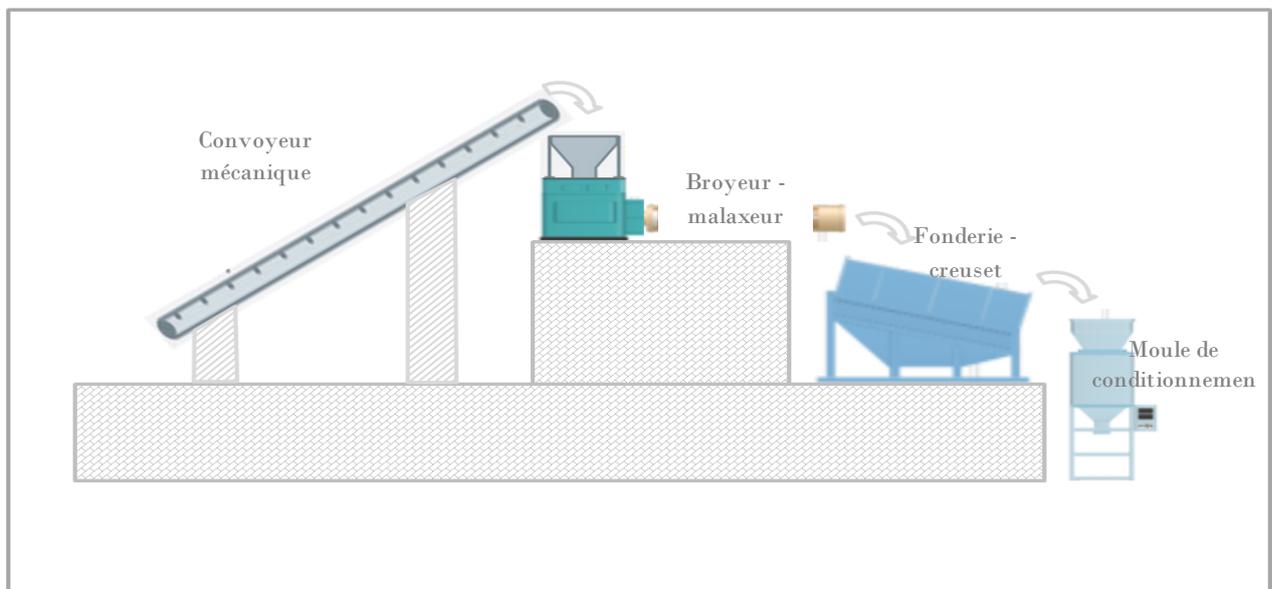
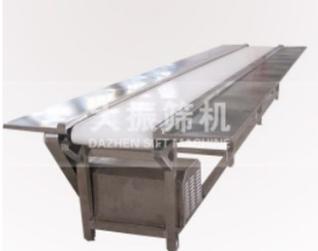
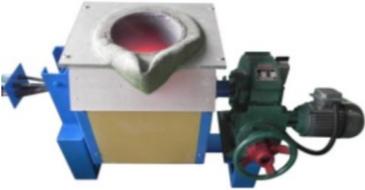


Figure 6-2 : Schéma globale de l'installation pilote

Tableau 6-4 : Coût des appareillages

Équipements	Caractéristiques	*Prix (Ar)
<p>Convoyeur mécanique</p> 	<p>Bande transporteuse Support en acier inoxydable Capacité 40 m3/h Puissance moteur : 1.5 kW</p>	<p>6 200 000</p>
<p>Broyeur – malaxeur</p> 	<p>Malaxeur horizontal En acier inoxydable Capacité 200 litres à 300 litres Puissance moteur : 7.5 kW</p>	<p>7 440 000</p>
<p>Appareil de Fonderie</p> 	<p>Fonderie par chauffage à Induction Capacité de 0.25 tonnes Puissance de l'équipement à 200kW Consommation d'électricité par tonnes de produits à 650 kW</p>	<p>93 000 000</p>
<p>Creuset</p> 	<p>Creuser en acier inoxydable Capacité 0.25 tonnes</p>	<p>37 200 000</p>
<p>Équipement de conditionnement</p> 	<p>Équipement de mise en sac Capacité de 0.25 tonnes par heure Puissance = 2.5 kW</p>	<p>12 400 000</p>
<p>Coût total des appareillages (Ar)</p>		<p>156 240 000</p>

*Les photos sont des illustrations – Prix évalué : Fournisseur + les divers frais de transports et taxes

6.8.2 Frais de fonctionnement

La capacité de production de l'unité pilote est limitée par la capacité de la fonderie qui est de 0.25 tonnes pour chaque batch. Pour l'estimation des frais de fonctionnement, nous allons fixer une capacité de cinq batch par jour, soit 1.25 tonnes par jour.

Les consommations journalières sont représentées dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 6-5 : Coût des matières premières

Matières premières	Unité	ratio	Consommation (tonnes)	PU (Ar)	Montant (Ar)
Latérite	tonnes	0,17	0,21	50 000	104 167
KOH	tonnes	0,06	0,07	5 642 000	417 273
NaOH	tonnes	0,02	0,03	8 400 000	253 750
Coût total des matières premières (Ar)					775 190

Tableau 6-6 : Coût des principales énergies

	Unité	Consommation	Heures de fonctionnement journalier	Consommation journalières	PU (Ar)	Montant
Convoyeur	kWh	3,0	2,5	7,5	253,0	1 898
Broyeur – Malaxeur		15,0	2,5	37,5		9 488
Fonderie		162,5	3,3	541,7		137 042
Conditionnement		7,0	3,8	26,3		6 641
Coût total des énergies (Ar)						155 068

Tableau 6-7 : Autres charges

	Unité	Quantité	PU (Ar)	Montant (Ar)
Eau	m3	2	1 000	2 000
Main d'œuvre	Homme – jour	4	10 000	40 000
Coût total des autres charges				42 000

6.8.3 Estimation des bénéfices journaliers

Nous calculons ici les marges brutes journalières en fonction de diverses charges

Tableau 6-8 : Bénéfices journaliers

Investissement (Ar)	156 240 000,00
Production journalières (tonnes)	1,25
Prix de vente des produits (Ar/tonne)	899 219,92
Jours travaillés par semaine	5,00
Semaine travaillé par an	40,00
Coût total des matières premières	775 189,58
Coût total des énergies	155 067,92
Coût total des autres charges	42 000,00
Chiffre d'affaire journalier	1 124 024,90
Bénéfice	151 767,40

6.9 Estimation de la durée d'amortissement du projet

Pour estimer la durée du retour sur investissement, d'autres paramètres doivent être prise en compte, notamment la durée d'activité de l'unité. Nous fixons 5 jours d'activité par semaine et 40 semaines d'activités par année. Le calcul de la durée d'amortissement du projet est donné par le graphe ci-après :

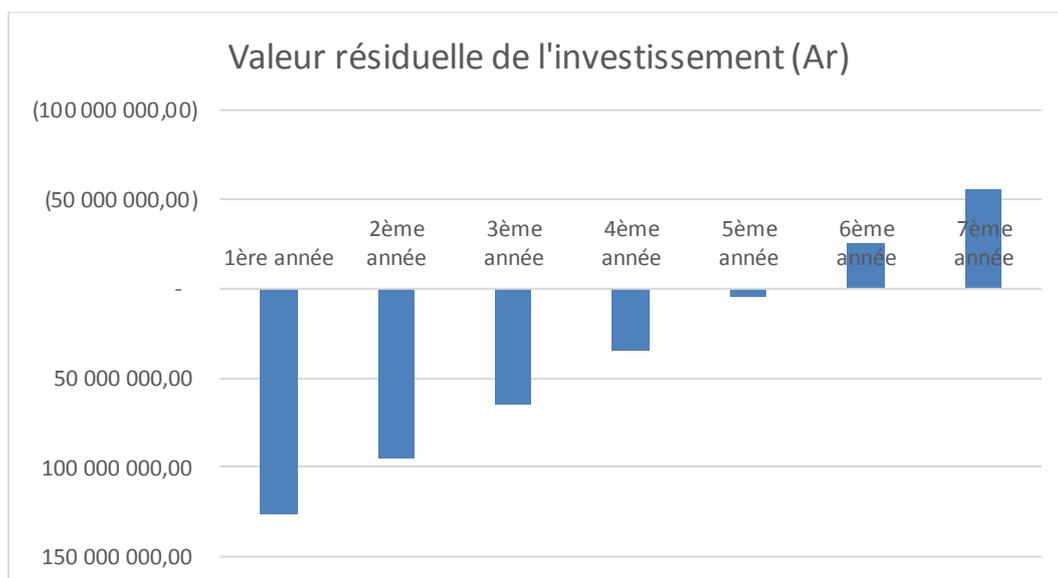


Figure 6-3 : Graphe de la durée d'amortissement du projet

Nous constatons que, les investissements relatifs aux dépenses énumérées plus haut seront amortis vers la cinquième année d'activité de l'unité.

6.10 Conclusion sur l'aspect financier d'un projet pilote

Nous avons déterminé à partir de cette étude sommaire qu'une unité pilote de production de ferrate VI avec notre nouveau procédé est rentable et peut être amortie dans un délai relativement confortable. Il est cependant nécessaire de noter que d'autres coûts liés à la mise en place du projet peuvent se présenter en fonction de la réalité du terrain.

CONCLUSION GENERALE

La technologie des ferrates constitue un domaine de recherche-développement très actif sur le plan international.

Sur le plan local, à l'ESPA et au CNRIT, nous avons des équipes qui travaillent sur ce sujet depuis les années 1995. Nos résultats nous ont paru être utiles à confirmer comme piste vers des réponses intéressantes à certaines questions encore ouverte.

Dans ce travail, notre but était de maîtriser la production de ferrate et de chercher des procédés faciles à maîtriser à l'échelon du laboratoire, puis à l'échelon industriel plus tard, et donnant des ferrates utilisables, notamment pour le traitement des eaux.

Au travers de la revue de l'état de la technique, nous pouvons dire que les résultats obtenus par la plupart des auteurs sont très prometteurs à l'échelon du laboratoire mais leur développement industriel reste très limité à cause des problèmes liés, notamment, à l'instabilité des ferrates et à leurs coûts de préparation.

Néanmoins, nous avons identifié les données scientifiques, les méthodes de préparation et d'analyse les mieux établies. Nous avons relevé aussi les intérêts des ferrates notamment comme produits « verts » pour le traitement des eaux. Cet intérêt grandissant sur les ferrates a poussé nombre de chercheurs à s'y intéresser de plus en plus, mais tous se sont heurtés à de multitudes de problèmes qui confirment que la chimie des ferrates est une chimie difficile. Plusieurs problèmes restent de ce fait ouverts, notamment pour la préparation orientée vers l'utilisation industrielle à travers des recherches de procédés faciles à maîtriser, pour obtenir des ferrates IV stables, efficaces pour les usages envisagés (traitement des eaux ; batteries) et à faible coût.

Parmi les variantes influençant la réussite des principaux procédés de production à l'échelle internationale, nous pouvons citer le rôle des intrants de base pour les combinaisons, à savoir, le choix du composé de fer de départ, le choix de la base forte, le choix de l'oxydant fort, le choix des conditions de réaction, le choix des méthodes de séparation et bien d'autres encore.

Tout au long de nos propres expérimentations, nous avons apporté des idées et résultats, plus ou moins nouveaux, pouvant aider à améliorer les procédés. Parmi ces concepts, nous pouvons citer la notion de « hydroxyde ferrique actif », l'idée de l'utilisation d'un mélange eutectique de KOH et

NaOH pour la réaction de synthèse de ferrate de potassium/sodium et l'analogie des ferrates VI aux sulfates, qui fait référence à la relation entre la température de cristallisation des sels de ferrates, de l'eau de constitution des cristaux et la stabilité des ferrates obtenus. Beaucoup d'expérimentations ont été menées pour maîtriser des procédés de références cibles, de les adapter et de les améliorer à partir de nos propres idées et résultats.

En partant de tout ce que nous avons mentionné précédemment et en valorisant les réactions obtenues à l'ESPA et au CNRIT depuis 1995, nous avons effectué des études pour produire des ferrates à partir de procédés le plus simple possible utilisant les matières premières locales disponibles, des produits chimiques et les matériels les plus facilement accessibles. Ainsi, on peut résumer comme suit les résultats les plus importants que nous avons obtenus.

Pour des raisons réglementaires, ces résultats sont répartis dans deux thèses : l'une sur les procédés à sec, l'autre sur les procédés humides.

Au niveau des procédés à sec qui sont détaillés dans cette thèse :

Nous avons démontré en premier lieu que, malgré les difficultés rencontrées au départ pour déterminer les conditions de reproductibilité des résultats pour les ferrates, l'utilisation d'un mélange eutectique de potasse caustique et de soude caustique est possible pour obtenir des ferrates verts ou ferrates pourpres en fonction des conditions de travail.

Nous avons par la suite donné en détail les conditions relatives à ce procédé à sec.

On note tout d'abord les conditions de précipitation de l'hydroxyde ferrique, en effet, l'hydroxyde ferrique obtenu est plus actif si la précipitation se fait en ajoutant la base de précipitation dans une solution de chlorure ferrique. L'hydroxyde ferrique perd son activité au fil du temps, au bout d'une semaine ou que si l'on le fait passer à l'étuve pour sécher. Nous avons donc déterminé que l'hydroxyde ferrique le plus actif est celui qui est fraîchement précipité.

En second lieu, nous avons fait divers expériences de synthèse de ferrate en faisant varier le rapport hydroxyde ferrique fraîchement précipité et la quantité du mélange eutectique d'attaque. Les résultats nous ont permis de déterminer que le rapport optimal est de 1/5 pour l'obtention de ferrate pourpre, sinon nous obtenons du ferrate vert.

Selon la littérature, le mélange eutectique de KOH/NaOH est de 50.6/49.4 avec lequel nous avons déjà obtenu du ferrate pourpre. En faisant varier ce rapport KOH/NaOH, nous avons déterminé que le rendement de la réaction est meilleur si le rapport est de 58.95/40.05 tout en gardant le rapport de 1/5 entre l'hydroxyde ferrique et le mélange eutectique.

Nous avons aussi déterminé que l'obtention de ferrate pourpre n'est possible qu'à partir de 800°C et que au-dessous de ce point, on ne peut avoir de du ferrate vert.

Enfin, les différentes synthèses de ferrates tenant compte des résultats précédents mais à différents temps de traitement nous ont permis de définir que le ferrate pourpre est obtenu en seulement 30 minutes de cuisson. Inférieur à cette durée de traitement, l'oxydation n'est pas encore complète, et au-delà, le ferrate obtenu est détruite.

En conséquent, les ferrates obtenus diffèrent d'une condition à l'autre. On obtient des solutions de ferrates verts où la palette de couleur verte est différente, à priori, selon le taux de fer dissout dans la solution.

Au niveau des procédés humides qui sont détaillés dans la thèse relative à ces procédés :

Nous avons vu que, à partir de ces ferrates verts obtenu avec le procédé à sec, on peut obtenir des ferrates pourpres en poursuivant la réaction d'oxydation par simple ajout d'hypochlorite de calcium, de potassium ou de sodium dans la solution verte.

Dans le but d'améliorer les coûts et de tenir compte de nos travaux antérieurs sur les latérites malgaches, les travaux précédents, effectués d'abord en partant de chlorure ferrique industriel importé, ont été repris sur du chlorure ferrique obtenu par attaque chimique ménagée de latérite par de l'acide chlorhydrique. Les résultats sont confirmés.

Les résultats montrent également l'obtention de ferrate pourpre par réaction de FeCl_3 , d'hypochlorite de sodium et de la soude d'un côté et de FeCl_3 , d'hypochlorite de potassium et de la potasse de l'autre côté, tous de manière facile et rapide mais avec une certaine perte de chlore. Les durées de stabilité diffèrent entre les ferrates de potassium et de sodium.

Les ferrates issus de ces différents procédés sont actifs sur les eaux résiduaires textiles ou pour obtenir de l'eau potable à partir d'eaux naturelles.

Il est important de noter aussi que notre équipe a pu mettre au point un procédé d'obtention de ferrate de calcium à partir des ferrates obtenus précédemment. Cette méthode consiste en un échange de cation entre le ferrate obtenu et du nitrate de calcium en milieu humide tout en maîtrisant le pH de ces deux solutions entre 10 à 12 de telle sorte à ne pas désintégrer le ferrate principalement obtenu et le Ca(OH)_2 .

À l'issue des deux procédés à sec et humide, pour le besoin de la recherche et dans l'optique d'amélioration de ces nouveaux procédés, il est encore nécessaire de renforcer la formation et les moyens de l'équipe de développement car d'autres combinaisons peuvent être encore creusées pour la réduction des coûts de production des ferrates. Citons par exemple la soude, la potasse et l'acide nitrique qui peuvent être recyclés via des procédés connus.

ANNEXES

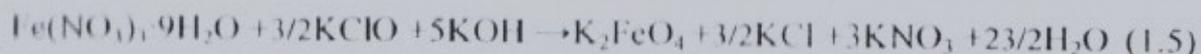
Annexe 1 – Alkaline Hypochlorite Synthesis of High Purity, Stable K_2FeO_4

Extrait de ACS Symposium series 985, Edited by Virender K. Sharma

1. Alkaline Hypochlorite Synthesis of High Purity, Stable K_2FeO_4

This section focuses on the chemical preparation of high purity potassium ferrate. Fe(VI), or ferrate(VI), compounds may be chemically synthesized to a high degree of purity, from a variety of ferric salts, in a variety of alkaline hydroxide media. Hypochlorite is a particularly effective oxidizing agent in the synthesis. However, the synthesis can be a challenge: for example, small variations in the filtration, purification, and drying processes, can lead to decomposition and diminish salt purity and stability. We have been scaling up the syntheses in a step-wise fashion to the half kilogram range. This paper summarizes syntheses yielding 80 to 100 grams of 96.5 to 99.5% pure K_2FeO_4 , and the products of these syntheses are demonstrated to have a lifetime on the order of years.

One liter of KOH concentrated solution is prepared with Barnstead model D4742 deionized water from 0.620 kg of KOH pellets from Fruitaram, Haifa, Israel (Analytical reagent KOH with ~14% water, <2% K_2CO_3 , <0.05% Na, <0.03% NH_4OH , and 0.01% or less of other components). The solution is converted to potassium hypochlorite by reaction with chlorine. The Cl_2 is generated in-house within a 2 liter Woulff (spherical) flask (made by Schott of Duran glass) with fritted glass connections. The glass connections are attached to a 1 liter dropping flask with pressure equalizer inlet (with a burette controlled liquid inlet and another connection is to a gas-outlet). In the Woulff flask is 0.25 kg $KMnO_4$ (99% CP grade, Fruitaram), and from the dropping flask 1.13 liter of



Following this, the KOH concentration of the resultant Fe(VI) solution is increased to precipitate K_2FeO_4 . Specifically into this solution is stirred 1.25 liter of 0°C , 9.6 M KOH. After 5 minutes, the suspension is (simultaneously) filtered onto two 120 mm P-1 sintered Duran glass filters (Schott).

The two precipitates are dissolved in 1.6 liter of 2.57 M KOH, and quickly filtered, through a funnel with 2 layers of GF/A filter paper of 230 mm diameter, directly into 1.7 liter of 0°C 12 M KOH. The solution is stirred for 15 minutes at 3°C , and then the solution is filtered onto a 90 mm P-2 sintered Duran glass filter (Schott). The wet K_2FeO_4 is dissolved in 0.850 liter of 0°C 2.57 M KOH solution, and quickly filtered on 2 sheets of filter paper GF/A 150 mm diameter, in a filtering flask which contains 2.7 liters of a 12 M KOH solution.

From this point, two grades of K_2FeO_4 are produced. The first generates higher yield, 90 g K_2FeO_4 , at a purity of 96-97%. The second generates 80 g of K_2FeO_4 at even higher purity 97-98.5%. In both procedures, the wet K_2FeO_4 is redissolved in 0.850 liter of 0°C 2.57 M KOH solution, and quickly filtered on 2 sheets of filter paper GF/A 150 mm diameter, into a filtering flask containing 2.7 liter 12 M KOH solution. The resulting suspension is stirred for 15 minutes at 0°C and is filtered through a P-2 sintered glass filter. This redissolution/filtering step is repeated in the second (highest purity) procedure. In either procedure, on the same filter, the precipitate is successively rinsed: $4 \times$ (four times with) 0.16 liter n-hexane; 2×0.08 liter isopropyl alcohol; 8×0.15 liter methanol, and finally 3×0.080 liter diethyl ether. The K_2FeO_4 is dried for 30-60 minutes under room temperature vacuum (at 2-3 mbar).

The percentage of iron is determined by ICP, and the percentage the original iron containing material which is converted to solid Fe(VI) salt was determined redundantly by UV/vis analysis and by the chromite method. These analytical methodologies are described at the end of this paper. K_2FeO_4 , prepared as described above, is particularly robust, and the long-term stability (over 1 year) is presented in Figure 1.1. As shown in the figure inset, K_2FeO_4 appears to be stable whether sealed under dry N_2 or sealed in air, and is also stable under acetonitrile (and a variety of other organic electrolytes). K_2FeO_4 , chemically synthesized to a purity of over 97-99%, tends to fall to $\sim 96.5\%$ purity, at which point no further fall is observed for the duration of the experiment (over 1 year).

Annexe 2 – Preparation of Potassium Ferrate by Wet Oxidation Methode Using West Alkali: Purification and Reuse of Waste Alkali

Extrait de ACS Symposium series 985, Edited by Virender K. Sharma

Chapter 5

Preparation of Potassium Ferrate by Wet Oxidation Method Using Waste Alkali: Purification and Reuse of Waste Alkali

Jiang Chengchun¹, Liu Chen², and Wang Shichao²

¹**School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen, China 518055**

²**Department of Urban and Civil Engineering, Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology Shenzhen, China 518055**

A new method of preparing potassium ferrate using waste alkali is developed in this report. After preparation of potassium ferrate by the wet oxidation method, the waste alkali was purified and reused for a further preparation runs. The purification of waste alkali and the temperature for the purification were studied. The results indicated that the waste alkali can be used for preparing potassium ferrate, and the purity and yield of potassium ferrate product were steadily higher than 90% and 60%, respectively after ten recycles of the waste alkali. Therefore, due to the use of waste alkali, the cost is reduced sharply, and a green synthesis for potassium ferrate is achieved.

Introduction

Ferrate(VI) ion of FeO_4^{2-} is a very strong oxidant. Under acidic conditions, the redox potential of ferrate is greater than ozone and is the highest of all the oxidants practically used for water and wastewater treatment (1). Moreover, during the oxidation process, ferrate is reduced to Fe(III) ions or ferric hydroxide. This suggests that the ferrate is a dual-function chemical reagent, which has the potential to perform both oxidation and coagulation in a single treatment step (2). Thus, in recent years considerable attention has been paid to the aspects of ferrate treatment such as the inactivation of micro-organisms (3), its reactivity with a wide range of aqueous contaminants, such as ammonia and heavy metals (4) and treatment of industrial and municipal wastewaters (5-7). Yet, owing to the instability and the preparation economics, ferrate is not available commercially. Currently, there is a need for further studies to improve the method of ferrate preparation, such as decreasing the cost and increasing the yield and stability.

In general, there are three methods for the synthesis of ferrate (8): (1) the electrochemical method by anodic oxidation of iron in a KOH electrolyte solution. The production yield is revealed to be strongly dependent on the electrolyte concentration and current density; (2) the dry method by which various iron-oxide-containing minerals are melted under extremely alkaline and aerobic conditions. This method proves to be quite dangerous and difficult, since the synthesis process could cause detonation at elevated temperatures; (3) the wet method by which a Fe(VI) salt is oxidized under extremely alkaline conditions by either hypochlorite or chlorine. Among the three approaches, the wet oxidation method has been well developed. However, owing to the complication of the procedure, high cost and harmful environmental impact, application of this method in a large scale has not been realized.

In view of the disadvantages suffered by the wet oxidation method for preparing potassium ferrate, a cost-effective and green preparation method was evaluated. In the present work, efforts have been exerted to explore the possibility of preparing potassium ferrate salt using waste alkali, which resulted in serious waste of chemicals and pollution if discharged directly after the preparation of potassium ferrate. In the first part of the study, the method of purifying waste alkali was investigated. In the second part, the operation condition which avoids the co-precipitation of impurities with potassium ferrate when using purified waste alkali was studied.

Materials and Methods

Chemicals

The main chemicals used were ferric nitrate (from Guangzhou tanshan yueqiao chemical factory), potassium hydroxide (from Guangzhou taishan chemical reagent and plastic Ltd.), potassium permanganate (from Guangzhou zhuhai chemical reagent factory.), and hydrochloric acid (from Guangzhou donghong chemical plant.). All chemicals used in this work were analytical reagent grade and used without any further purification. The solutions were prepared with water that had been distilled and then passed through an 18M Ω Milli-Q water purification system.

Experimental procedures

Potassium ferrate preparation

The procedure of solid potassium ferrate preparation was followed by modifying the method of reaction between OCl^- and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in strongly basic media and isolating the as-prepared ferrate from the saturated KOH solution(5). Two aspects of modification have been conducted: (1) After preparation of potassium ferrate by the wet oxidation method, the waste alkaline solution was purified and reused for further preparation runs instead of fresh KOH solution; (2) The temperature of purified waste alkaline solution used for re-precipitation (isolating) of as-prepared ferrate was at ambient temperature (23 ± 2 °C) instead of chilling the KOH solution.

Waste alkali purification

The waste alkaline solution produced during the process of precipitation and re-precipitation of potassium ferrate was mixed and cooled to 0 °C in an ice bath. Next, the waste alkaline solution was stirred rapidly while a certain amount of KOH was added slowly into the solution until it was saturated by the KOH under cooling conditions. Stirring was continued for additional 30 min at 0 °C. Subsequently, the resultant suspension was filtered with a glass filter (P-4), then the precipitate was discarded, and the filtrate was collected for subsequent use in further preparation of potassium ferrate.

Analytical methods

The purity of potassium ferrate was determined by the Arsenite-Bromate method (9), which is based on the reduction of the ferrate to ferric ion in alkaline arsenite solution. A weighted sample of ferrate is added to a standard alkaline arsenite solution, in which the amount of arsenite is larger than that required for the reduction of ferrate ions, then the excess arsenite is back-titrated with standard bromate and the equivalent of consumed bromate is calculated.

The concentration of the waste alkali was determined by the conventional volumetric titration method, however, the violet color of potassium ferrate in the waste alkali must be eliminated by alcohol rather than acid.

The concentration of chloride and nitrate ions was determined by ion chromatography (ICS — 1500, DIONEX Co.). Samples of 24 μL were injected into the separating column, where the ions were separated by ion exchange according to their size and charges. The elute is 9 m mol sodium carbonate solution whose signal was eliminated by suppressor column. The column and cell temperature were 30 $^{\circ}\text{C}$ and 35 $^{\circ}\text{C}$, respectively.

Result and Discussion

Purification of waste alkali

Some authors (10) conducted the experiments of using the waste alkaline solution without any purification to prepare potassium ferrate. They found that the waste alkaline solution could be used directly in the potassium ferrate synthesis, but the impurities accumulate in the waste alkaline solution, and the purity of prepared potassium ferrate decreased to 12% after recycles of the waste alkaline solution. According to the research by Thompson et al. (11), the impurities in the waste alkaline solution were mainly potassium nitrate and potassium chloride, thus it was crucial to remove these impurities before reusing the waste alkaline solution.

Figure 1 shows the solubility of potassium chloride at different concentrations of potassium hydroxide. Evidently, there was a pronounced decrease in the solubility of potassium chloride as the potassium hydroxide molarity increased, indicating the feasibility to remove the potassium chloride impurities by adding potassium hydroxide into the waste alkaline solution until it was saturated. However, adding potassium hydroxide into the waste alkaline solution directly at ambient temperature (herein room temperature) to purify the waste alkaline solution was not a cost-effective choice. As we know, higher

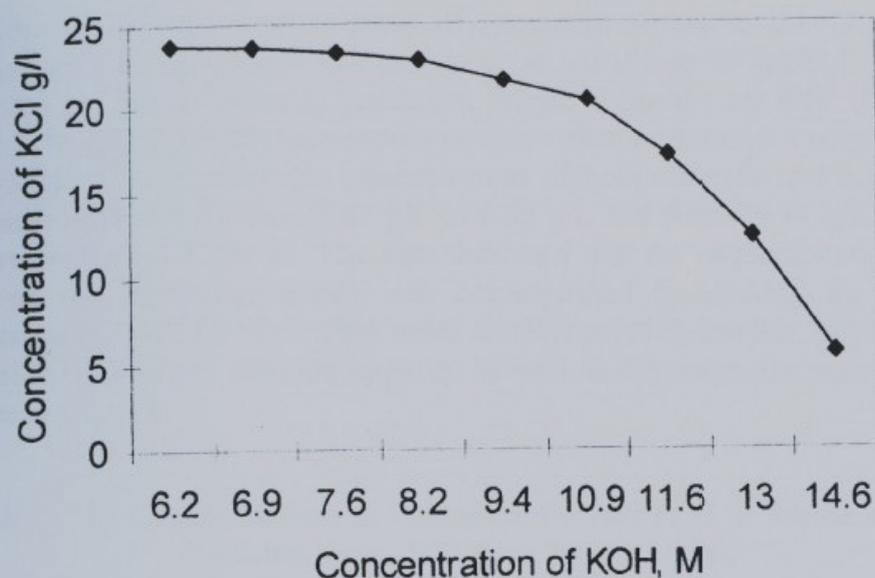


Figure 1. Solubility of KCl in aqueous solution of potassium hydroxide (Data from Reference 11).

temperatures result in higher addition of potassium hydroxide when potassium hydroxide is used to saturate the waste alkaline solution. In addition, higher temperatures also cause the increase of the impurity solubility. The equilibrium concentration of chloride and nitrate ions in 11 M waste alkaline solution under different temperatures are shown in Table 1. It can be seen that the concentration of chloride and nitrate ions appears to decrease with the decreasing temperature of waste alkaline solution, and the precipitation of the chloride and nitrate ions is accomplished by making the temperature of waste alkaline solution decrease from 25 °C to 0 °C.

The method of purification of waste alkaline solution in this study includes three steps. First, the waste alkaline solution produced from preparation of potassium ferrate was cooled to 0 °C in an ice-bath. Second, a certain quantity of potassium hydroxide was added continuously by until the solution was saturated by potassium hydroxide at 0 °C. Last, the precipitated impurities of potassium chloride and potassium nitrate were removed by filtration through a fritted glass (P-4).

Table 1. The Concentrations of Chloride and Nitrate Ions in 11 M Waste Alkaline Solution under Different Temperatures

Temperature °C	25	20	15	10	5	0
Cl ⁻ g/l	9.35	8.41	8.15	7.44	6.74	5.83
NO ₃ ⁻ g/l	19.87	17.00	15.80	14.16	12.20	10.14

Re-precipitation of potassium ferrate using purified waste alkali

Although the purification of the waste alkaline solution was carried out, there was still a portion of impurities of potassium chloride and potassium nitrate remained in the purified waste alkaline solution. It was also crucial to avoid co-precipitation of impurities when using purified waste alkali to re-precipitate potassium ferrate. The method of purifying the crude potassium ferrate by Thompson et al. (11) and Delaude et al. (5) was to re-precipitate the crude potassium ferrate using chilled saturated potassium hydroxide solution. It is feasible for fresh saturated potassium hydroxide solution, but for purified waste alkali, low temperature will result in the co-precipitation of impurities in some extent.

Figure 2 displayed that the solubility of both potassium ferrate and potassium chloride decreased with the increase in the concentration of potassium hydroxide, and the solubility of potassium ferrate changed insignificantly but the potassium chloride changed sharply when the concentration of potassium hydroxide changed from 10 M to 13 M. Considering the yield and purity of potassium ferrate, the final solution of around 11 M in the potassium hydroxide was suitable for the re-precipitation of crude potassium ferrate when using the purified waste alkali.

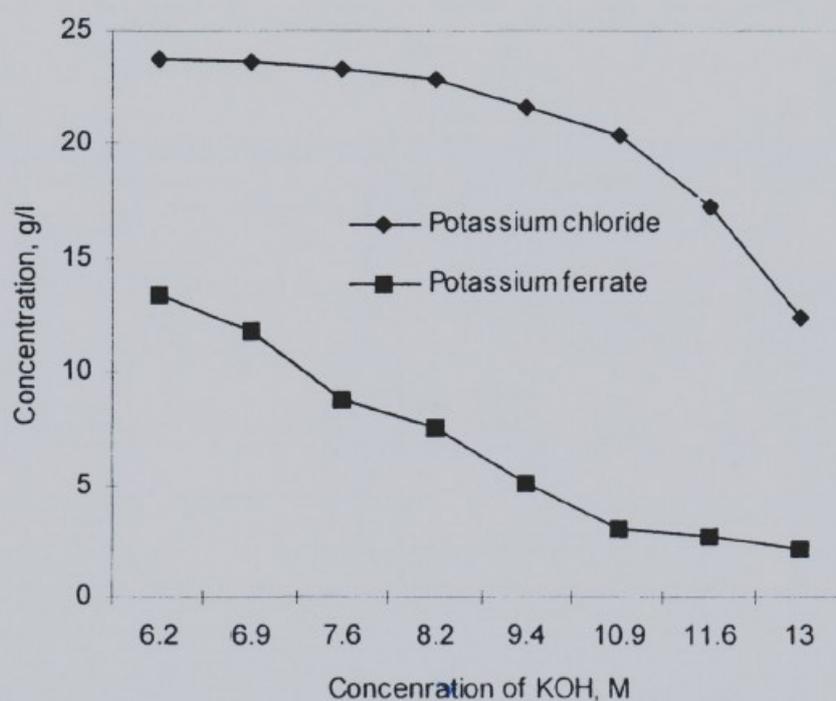


Figure 2. Solubility of KCl and K_2FeO_4 in aqueous solution of potassium hydroxide (Data from Reference 11).

The equilibrium concentrations of potassium ferrate in the 11 M waste alkaline solution under different temperature are shown in Table 2. It can be seen that the concentration of potassium ferrate changed very little (from 1.61 g/L to 2.78 g/L) when the temperature of waste alkaline solution changed from 0 °C to 25 °C. Whereas, the concentration of both chloride and nitrate ions increased dramatically from 5.82 g/L to 9.35 g/L and from 10.14 g/L to 19.87 g/L, respectively (Table 1). The data indicated that the re-precipitation of the bulk of the potassium ferrate was accomplished by making the ambient temperature (23±2 °C) of purified waste alkaline solution feasible, but the major part of the potassium chloride impurity as well as the potassium nitrate would still be in solution.

Table 2. The Concentrations of Potassium Ferrate in 11 M Waste Alkaline Solution under Different Temperatures

<i>Temperature °C</i>	25	20	15	10	5	0
K_2FeO_4 g/l	2.78	1.91	1.88	1.73	1.67	1.61

Further, we carried out the re-precipitation of the crude potassium ferrate by using the solution of purified waste alkaline solution at ambient temperature (23±2 °C) rather than under chilled conditions, and the final solution is ca. 11M in potassium hydroxide. By this method of re-precipitation operation, the purity and yield of potassium ferrate product were steadily higher than 90% and 60% respectively after ten recycles using the purified waste alkali.

Conclusion

The results presented here indicated that the waste alkali can be used for preparing potassium ferrate, and the purity and the yield of potassium ferrate product were steadily higher than 90% and 60% respectively after ten recycles using the purified waste alkali. Therefore, due to the use of waste alkali, the cost is reduced sharply, and a green preparation for potassium ferrate is achieved.

Annexe 3 – Système de codification des couleurs « RAL »

[56] Le nuancier RAL (Reichsausschuß Für Lieferbedingungen), ou comité impérial pour les conditions de livraison, est un système de codification des couleurs développé en 1927 par l'Institut Allemand pour l'assurance qualité et le marquage associé.

Ce nuancier est utilisé principalement dans le choix des couleurs de peinture dans les domaines du bâtiment, de l'industrie, de la carrosserie ou de la sécurité routière.

Le nuancier RAL classique que nous avons utilisé comporte 213 couleurs codées. Chaque couleur est représentée par un code à quatre chiffres où le premier chiffre représente la teinte et les deux derniers représentent le code de la couleur.

Les couleurs sont réparties en neuf teintes et sont codées de 000 à 099 dans chacune des teintes. Les codes des couleurs sont répartis aléatoirement au sein de leur teinte dont ci-après les teintes principales.

RAL 1000 à 1099	jaunes
RAL 2000 à 2099	oranges
RAL 3000 à 3099	rouges
RAL 4000 à 4099	roses / violets
RAL 5000 à 5099	bleus
RAL 6000 à 6099	verts
RAL 7000 à 7099	gris
RAL 8000 à 8099	bruns
RAL 9000 à 9099	blancs & noirs

INDEX

A

Ag₂FeO₄.....12
Al₂(FeO₄)₃.....12

B

BaCl₂.....11, 16
BaCO₃.....9
BaFeO₄.....6, 11, 12, 13, 16, 152
BaO.....9

C

Ca(NO₃)₂.....21, 72, 73
Ca(OH)₂.....21, 138
CaCl₂.....21
CaCO₃.....75
CaFeO₄.....11, 12, 21
chromate.....14
CNRIT.....10, 14, 65, 135, 136, 152, 159
CO₂.....7, 152
CoFeO₄.....13
Cs₂FeO₄.....12
CuFeO₄.....12

D

désinfectant.....1

E

eau potable.....18, 137
eaux usées.....18, 25, 34, 53, 55, 62, 117, 119, 121, 128, 166

ESPA.....10, 14, 65, 135, 136, 152, 159
eutectique.....34

F

Fe(NO₃)₃.....9
Fe(OH)₃.....9
Fe₂(FeO₄)₃.....13
Fe₂O₃.....9, 10, 12, 124
FeFeO₄.....13
ferrate V.....3
ferrates IV.....3, 4, 9, 19, 31, 35, 62, 76, 135, 155
ferrates V.....19
ferrates VI.....3, 4, 9, 10, 11, 19, 20, 68, 136, 151
ferrates VIII.....19
floculant.....1, 53, 62, 127
Four.....37

H

Hg₂FeO₄.....12
hypochlorite.....10, 11, 23, 24, 27, 30, 32, 33, 34, 35, 62, 63, 64,
65, 76, 103, 113, 127, 137

K

K₂CrO₄.....3, 155
K₂FeO₄.....3, 4, 6, 11, 12, 24, 70, 75, 138, 152, 156, 168
K₂SO₄.....3, 70, 155
K₃FeO₄.....3, 9, 19
KCl 7, 20
KNO₃.....7, 20
KOH/NaOH i, v, vii, 34, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 61, 62, 64,
65, 68, 69, 74, 75, 83, 86, 88, 92, 93, 95, 97, 98, 99, 100,
101, 104, 114, 115, 116, 117, 118, 137, 162, 163, 165

L

la téritev, viii, 26, 114, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 124,
126, 127, 129, 137, 166, 167

Li_2FeO_412

M

métaferrates.....3, 19

MgFeO_412

MnFeO_413

Mössbauer.....6, 13, 18, 22, 152, 155

N

Na_2O_29, 10, 74

Na_2SO_471

Na_4FeO_49

NiFeO_413

O

orthoferrates3, 19

P

PbFeO_412

pentaoxoferrates.....3, 19

perferrate19

pourpre.iv, v, vii, viii, 4, 11, 19, 20, 21, 23, 31, 32, 33, 35, 62,
63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 73, 74, 75, 78, 91, 92, 95,
100, 101, 102, 103, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112,
113, 127, 136, 137, 162, 163, 165, 166

Précipitation en solution acide.....40

Précipitation en solution basique41

R

rayon-X.....18, 19, 22

Rb_2FeO_412

Recyclage.....25, 125, 167

S

spectrophotomètre..iii, 38, 43, 44, 45, 80, 83, 85, 87, 89, 92,
94, 96, 99, 103, 105, 109, 111, 112, 116, 161

SrFeO_412

superoxyde.....69

Synthèse électrolytique7, 159

T

tétraédrique4

$\text{Th}(\text{FeO}_4)_2$12

Thermomètre infra rouge38

thiocyanate14, 15, 16, 17

traitement des eaux.....1, 18, 21, 22, 25, 26, 27, 34, 62, 117,
121, 122, 124, 127, 128, 135, 152, 154, 166

turbiditév, viii, 38, 118, 119, 120, 121

V

vieillessement.....iv, vii, 34, 60, 86, 87, 162, 164

violet.....3, 4, 13, 20, 107, 108

Z

ZnFeO_412

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. K. Sharma, S. Gulati, A. Puri, « *Green Chemistry Solutions to Water Pollution* », Department of Chemistry, Green Chemistry Network Center, University of Delhi, India, 2014
- [2] V. K. Sharma, « *Potassium ferrate (VI) : an environmentally friendly oxidant* », *Advances in Environmental Research* 6, 143-156, 2002
- [3] A. E. Maghraoul, A. Zerouale, I. Mustapha, « *Process for the Synthesis of Ferrate (VI)* », Scientific Research Publishing, 2014
- [4] E. M. Abdellatif, Z. Abdelaziz, I. Mustapha, « *Effect of degree of ClO⁻ Hypochlorite on the wet synthesis of ferrate VI* », Laboratory of chemistry of Condensed Mater, Morocco, 2015
- [5] Kanari, « *Procedé de Preparation de Ferrates (VI)* », Brevet Europeen, EP 2 111 373 B1, 2011
- [6] M. Fan, « *Method for Synthesis of Multifonctionnal Fe⁶⁺ - Fe³⁺ Agent* », United State Patent No. US 2013/0200009 A1, 2013
- [7] Monzyk et al., « *Method for Producing Ferrate (V) and/or (VI)* », United State Patent No. US8 449 756 B2, 2013
- [8] N. BECARUD « *Contribution à l'étude analytique des ferrates* » Centre d'étude nucléaire de Fontenay aux roses, Rapport CEA R2895, 1966
- [9] E. Ostrosi, « *Synthèse de ferrates VI de métaux alcalins en utilisation le Chlore comme oxydant* », Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007
- [10] M. L. Hoppe, E. O. Schlemper and R. K. Murmann, « *Structure of dipotassium ferrate VI* », *Acta Crystallographica Section B*, 1982
- [11] J. D. Ramarosan et al. , « *Valorisation de la pyrite en vue de la synthèse de ferrate de potassium et de sulfate ferriue appliqué dans le traitement des eaux potables* », CNRIT et ESPA, 2014

- [12] E. Fremy, « *Comptes Rendues de la Chimie* », 12-23, 1841
- [13] Wood, R. H., « *The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion*», J. Am. Chem. Soc. 80, 2038-2040, 1958
- [14] « *Enthalpy-Driven Reactions II : Redox Reactions* » Inorganic Chemistry (Second Edition), Pages 407-457, 1993
- [15] J. M. Schreyer, I. T. Ockerman, « *Stability of the Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution*», University of Kentucky, Lexington, Ky., 1950
- [16] C. Li, X. Z. Li, Graham N., « *A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate*», Chemosphere, 61, 537-543, 2005
- [17] J.M. Schreyer, G.W. Thompson, L.T Ockerman « *Potassium ferrate (VI)* », Inog. Synthesis, 4, pp 164-169, 1953
- [18] I. Nowik, R. H. Herber, M. Koltypin, D. Aurbach, S. Licht, « *Mössbauer spectroscopic studies of the disintegration of hexavalent iron compounds (BaFeO₄ and K₂FeO₄)*», Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 1307-1313, 2005
- [19] J. M. Schreyer, « *Higher Valence Compounds of Iron*», PhD Thesis at Oregon State College, 1948
- [20] R. J. Mills, N. Falls and W. C. Smith « *Stabilization of ferrate* », Unoted States Patent office 2758090, Aug. 7,1956
- [21] J. Huang, T. Furukawa, K. Aoto, « *High temperature behavior of Na-Fe oxides in H₂O + CO₂ atmosphere*», Journal of Physics and Chemistry of Solids, 388-391,2005
- [22] J. C. Poggendorff, « *Sitzber. Akad. Berlin* », 263 – 312, 1841

- [23] F. Haber, W. Pick, « *Z. Elektrochem.* », 7 – 713, 1901
- [24] G. Grube, H. Gmelin, « *Z. Elektrochem.* », 26 – 153, 1920
- [25] V. V. Doronin, Tr. Sibirsk. Tekhnol. Inst., n°24, 37-45, 1959
- [26] L. Moeser, H. Borck, « *Über verbindungen die Eisensuperoxyd, FeO₄*», enthalten, Ber. Deutch. Chem. Ges., 42, p.4279, 1909
- [27] R. Scholder et al., « *Über metaferrate IV* », Z. Anorg. Allg. Chem, 283, pp. 338-345, 1956
- [28] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagouloupoulos, « *The role of potassium ferrate (VI) in the inactivation of Escheria coli and in the reduction of COD for water remediation*», ScienceDirect Desalination 201 / 266-273, 2007
- [29] Wahl et al. , « *Über einige Oxocomplexe von Überganseelementen* », Z. Anorg. Allg. Chem, 285, pp. 322-330, 1956
- [30] J. Y. Cojan, D. Verschuere, F. Tedjar, « *Procédé de synthèse de ferrates* », European Patent Office, EP 1496016A1, 2004
- [31] G. L. Kochanny, A. Timnick, J. AM. Cem. Soc. , 83, 2777-8, 1961
- [32] A. E. Rakotomaria et al. , « *Procédé chimique de preparation de ferrates alcalins ou alcalino-terreux*», Publication WO2013093548A1, 2013
- [33] H. Rose, Encyclopedie Chimica del Selmi, Torini, Unione Tip. Ed. 7, 48, 1876

- [34] G.W. Thompson, L.T. Ockerman, J.M. Schreyer, "preparation and purification of potassium ferrate VI", J. Am. Chem. Soc., 73, pp 1379-1381, 1951
- [35] N. Aubertin, N. Neveux, R. Gerardin et O. Evrard « *Synthèse d'un sulfatoferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux* » Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 9, n° 1, 1996, p. 17-30
- [36] J. Q. Jiang, B. Lloyd « *Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and waste water treatment*» Water Research, 36, pp 1397-1408, 2002
- [37] A. Y. Mukattash, « *Comparison of THM formation During Disinfection : Ferrate versus Free Chlorine for Different Source Waters* », B. S. Jordan University of Science and Technology, 2005
- [38] B. F. Monzyk and al. « *Decontaminant*», United States Patent No US 8 034 253 B2, Oct. 11, 2011
- [39] X. Ning, Y. Feng, J. Wu, C. Chen, Y. Wang, J. Sun, « *Effect of K₂FeO₄/US treatment on textile dyeing sludge disintegration and dewaterability*», Journal of Environmental Management, 2015
- [40] X. Zhang, H. Lei, K. Chen, Z. Liu, H. Wu, H. Liang, « *Effect of potassium ferrate (K₂FeO₄) on sludge dewaterability under different pH conditions* », Chemical Engineering Journal, 467-474, 2012
- [41] E. Gombos, K. Barkacs, T. Felföldi, C. Vértes, « *Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI) – technology*», Microchemical Journal 107, 115-120, 2013
- [42] I. Ciabatti, F. Tognotti, L. Lombardi, "Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate », Desalination 250, 222-228, 2010
- [43] J. M. Miller, « *The Production of Ferrate Solution and Salts*», Master of Science Thesis at Oregon State College, 1949
- [44] L.T. Ockerman, J.M. Schreyer, « *Preparation of sodium ferrate(VI)* », J. Am. Chem. Soc., 73, p 5479, 1951

- [45] L. Losana, Gazz. Chim. Ital., 55, 468, 1925
- [46] Z. Xu, J. Wang, H. Shao, Z. Tang, J. Zhang, « *Preliminary investigation on the physicochemical properties of calcium ferrate (VI)* », ScienceDirect, Electrochemistry communications 9, 371-377, 2007
- [47] J.A. Thompson, « *Process for preparing alkali metal ferrates* » Brevet américain No 4551326, No Application 468487/ date de dépôt le 22/02/83, date de publication le 5 Novembre 1985
- [48] J. Q. Jiang, « *The role of ferrate (VI) in the remediation of emerging micro pollutants* », Procedia Environmental Sciences 18, 418-426, 2013
- [49] H. J. Hrostowski, « *The paramagnetism of potassium ferrate* », Thèse, Oregon State College, 1949
- [50] A. Kneip, J. Carol, A. Castetbon, « *Method for preparing alkali metal ferrate granules* » Brevet Américain No 20050053543, No application : 495788, date de depot : 22 octobre 2004, date de publication : 10 mars 2005
- [51] E. RAKOTOMARIA, E. ANDRIANASOLO, « *Procédé de fabrication de ferrate alcalin et ferrate alcalinoterreux* », Brevet national, OMAPI, 1995
- [52] H. J. Hrostowski, A.B. Scott, « *The magnetic Susceptibility of Potassium Ferrate* », Journal of Chemical Physics, 18, 105-107, 1950
- [53] M. Bernard, F. Bugnot, « *Chimie Générale et Minérale* », Dunot Collection « Aide – mémoire », ISBN : 2-04-002335-6, Paris, 1978
- [54] V. K. Sharma, « *Ferrates Synthesis, Properties, and Application in Water and wastewater Treatment* », ACS Symposium series 985,
- [55] www.couleursral.com

Thèse :

Maîtrise de la production de ferrates – Mise au point d'un nouveau procédé à sec

Auteur :

Israely Ratovonavalonarivo ANDRIANJAFIARISAONA

✉ : andrianjafiarisaona@gmail.com - ☎ : +261 32 92 625 97



Résumé

Les ferrates, composés oxygénés où le fer présente des degrés d'oxydation supérieurs +IV, +V, +VI au lieu des valences familières 0, +II, +III sont des oxydants énergiques. En traitement des eaux, ils sont particulièrement avantageux parce qu'ils associent à leur propriété d'oxydant et de désinfectant, le rôle de coagulant et de floculant.

Pour maîtriser la technique de préparation des ferrates, nous avons repris et varié les synthèses les mieux établies. Principalement, nous avons mis au point un procédé de synthèse de ferrates ne nécessitant pas d'oxydant quelconque mais en chauffant à 800°C pendant 30 minutes de l'hydroxyde ferrique et un mélange eutectique de KOH/NaOH, cette dernière à des proportions molaires entre 50.6/49.4 à 58.95/40.05. L'hydroxyde ferrique utilisé pour cette réaction doit être fraîchement précipité par l'ajout de soude caustique dans une solution de chlorure ferrique, condition nécessaire pour avoir de l'hydroxyde ferrique active.

À noter que ce travail est le complément d'une autre thèse qui est plus portée sur les méthodes de préparation des ferrates en milieu humide où l'on a mis au point un nouveau procédé de synthèse de ferrate de calcium par échange de cation entre le sels de ferrate et du nitrate de calcium tout en maîtrisant le pH des deux solutions entre 10 à 12 de telle manière à ne pas désintégrer le ferrate et ne pas faire précipiter le $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les produits obtenus avec les deux procédés à sec et humide sont directement actifs en traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile. Les études systématiques des traitements d'eau sont en cours. D'autres perspectives sont ouvertes, à citer le recyclage des réactifs et la séparation de K_2FeO_4 par échange de cation entre CaFeO_4 et K_2CO_3 .

Mots clefs

ferrates +V/+V/+VI, ferrates de calcium, eutectique de KOH/NaOH, hydroxyde ferrique active, traitement des eaux

Abstract

Ferrates are oxygenous compounds where the iron has higher degrees of oxidation + IV + V + VI instead familiar valences 0, + II + III. They have strong oxidizing property. Especially in water treatment they are particularly advantageous because they associate both their property of oxidizing and disinfectant and coagulant and flocculants.

In order to know more about the ferrates preparation technique we took over and changed the more established syntheses. Primarily, we have developed a ferrate synthesis process not requiring any oxidant but heating at 800 ° C for 30 minutes a ferric hydroxide and an eutectic mixture of KOH / NaOH. The eutectic mixture is in a molar ratio between 50.6 / 49.4 to 58.95 / 40.05 . The ferric hydroxide used for this reaction must be freshly precipitated by the addition of NaOH in a ferric chloride solution , a necessary condition to obtain an active ferric hydroxide

Note that this work is the complement of another thesis that is more focused on the wet preparation methods of ferrates where it has developed a new calcium ferrate synthesis process by cation exchange between ferrate salts and calcium nitrate while controlling the pH of the solution between 10 to 12 so as to not disintegrate ferrate and do not precipitate the $\text{Ca}(\text{OH})_2$

The obtained products with both dry and wet methods are directly active in the textile industry wastewater treatment. Systematic studies of water treatment is ongoing. Other possibilities are open, for example the recycling of reagents and separation of K_2FeO_4 by cation exchange between CaFeO_4 and K_2CO_3

Key words

ferrates + V / V + / + VI , calcium ferrate , eutectic KOH / NaOH, ferric hydroxide active , water treatment