Mécanisme et cinétique de la déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par action de réactifs à base de fer zéro-valent

Romain Rodrigues

▶ **To cite this version:**

Romain Rodrigues. Mécanisme et cinétique de la déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par action de réactifs à base de fer zéro-valent. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30294 . tel-01950380

HAL Id: tel-01950380

https://theses.hal.science/tel-01950380

Submitted on 10 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale

Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Romain RODRIGUES

le mardi 31 octobre 2017

Titre :

Mécanisme et cinétique de la déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par action de réactifs à base de fer zéro-valent

---

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC, UMR 5503)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Théo TZEDAKIS - Professeur, Université Toulouse III - Paul Sabatier
Ioannis IGNATIADIS - Docteur d'Etat ès sciences physiques, BRGM

Jury :

Marie-Odile SIMONNOT - Professeur, Université de Lorraine - Rapportrice
Nicolas FATIN-ROUGE - Maître de conférences, Université de Franche-Comté - Rapporteur
Maria-Aurora FERNANDEZ - Professeur, INSA Toulouse - Examinatrice
Christine CACHET-VIVIER - Professeur, Université Paris Est Créteil - Examinatrice
David HUGUENOT - Maître de conférences, Université Paris-Est Marne-la-Vallée - Invité
Guillaume MASSELOT - Ingénieur de recherche, ADEME - Invité
Stéphanie BETELU - Ingénieur de recherche, BRGM - Encadrante

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier l'ADEME et le BRGM pour le financement de ce travail de thèse qui m'aura fait mûrir tant professionnellement que personnellement.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury — Marie-Odile Simonnot et Nicolas Fatin-Rouge, rapporteurs de thèse, ainsi que Maria-Aurora Fernandez, présidente du jury, Christine Cachet-Vivier, examinatrice, et David Huguenot, membre invité — pour avoir accepté de consacrer du temps à ce travail et leur intérêt apporté à ce sujet.

Un très grand merci à Théo Tzedakis et Ioannis Ignatiadis pour m'avoir fait confiance et avoir dirigé cette thèse tout en m'ayant laissé une certaine liberté dans le déroulement de cette thèse. Votre implication et vos conseils m'ont permis de persévérer, notamment dans les moments difficiles, et de continuer à avancer et évoluer durant les trois ans. J'espère avoir été à la hauteur de vos espérances durant cette période intense ! Pour leur participation à ma thèse, un énorme merci à Stéphanie Betelu, pour son écoute, son aide et conseil au laboratoire et pour la rédaction des publications — avec toujours sa bonne humeur et son dynamisme — et à Stéfan Colombano, pour m'avoir fait partagé son important savoir d'hydrogéologue (et ses blagues légendaires) et avoir été toujours disponible pour moi. Mes remerciements vont également à Guillaume Masselot pour son suivi de thèse et du projet SILPHES dans son ensemble. Au-delà de l'apport scientifique, la réussite de cette thèse est fortement liée à l'ambiance excellente et les très bons échanges que que j'ai pu avoir avec vous (et Honha Section !). Un merci à la cellule thèses ADEME pour la gestion administrative impeccable qui a grandement facilité ma vie de doctorant.

Cette thèse est inscrite dans le cadre du projet de démonstration SILPHES impliquant de nombreux partenaires. Dans un premier temps, je tiens à remercier particulièrement David Cazaux et Cédric Marion (Inovyn) pour les échanges techniques et leur soutien. Dans un deuxième temps, je remercie Benoit Castermans (Biorem Engineering) pour les échanges fructueux et la fourniture des solutions réactives. In fine, je remercie Antoine Joubert (Serpol), Julien Maire (Utinam), Delphine Kaifas (Remea, ex-Sol Environment) et Quentin Giraud (Intera) avec qui j'ai pu échanger et passer de bons moments.

Merci à Francis Claret pour son accueil au sein de l'unité D3E/SVP au BRGM ainsi qu'à tous les membres de l'équipe (Mohamed Bizi, Nicolas Marty, Joachim Tremosa, Mathieu Debure, Sylvain Grangeon, Catherine Lerouge, Christophe Tournassat, Christophe Kervevan, Christophe Chiaberge, Adeline Lach, Rowena Stead, Stéphane Gaboreau, Hélène Gailhanou et Arnault Lassin) pour leur sympathie, même si mon sujet de thèse assez éloigné de la thématique principale de l'unité n'a pas permis beaucoup de collaboration. Merci également à Valérie pour sa bonne humeur et sa gestion de nombreuses missions et envois de colis ! Et merci à une grande partie de l'équipe pour leur soucis permanent de mon nombre de publications (:D). Je remercie également les membres de

l'unité D3E/3SP, notamment Clément Zornig, Hossein Davarzani et Hubert Leprond pour leur sympathie permanente et leur petit mot sur l'évolution de ma thèse.

Je remercie l'unité LAB/EXP pour son accueil au sein des laboratoires et notamment de la halle bio, ma seconde maison lors des deuxième et troisième années ! Merci à Catherine Crouzet pour son accueil et sa disponibilité pour la gestion des essais expérimentaux, ainsi qu'aux différents techniciens : Mohamed « MoMo le Toulousain » Djemil, Pierre Galle, Dominique Breeze, Mickaël Beaulieu, Hafida Tris, Mickaël Charron, Stéphane Touzelet, Benoit Henry et Clémence Faucher. Une pensée également aux anciens de cette unité, notamment Noémie, Cindy, Bryan et Mathieu. Merci aussi à toutes les autres personnes travaillant à la halle pour avoir rendu ce lieu vivant. Merci également à Laurence Almaric et Benjamin Girardeau de LAB/ENV pour les précieux conseils et aides lors de la mise en place du protocole expérimental et analytique !

De nombreux doctorants et stagiaires ont permis d'effectuer cette thèse dans le meilleur cadre possible. En premier lieu, mes collègues du J4-145 Cédric et Anne-Laure pour tous ses moments inoubliables passés dans ce bureau, mais également en dehors. Merci à Jordan et Vivien pour tous les bons moments passés. Merci également à Myriam pour sa gentillesse et sa présence dans les derniers mois de thèse, et à qui je cède ma place privilégiée avec le grand bureau (ou pas ?!)! Cette aventure a été partagée durant 2 x 6 mois avec Arnaud Morel qui m'aura épaulé et aura vécu avec moi les galères et les réussites du monde de la recherche. Merci également à tous les autres doctorants ou stagiaires qui se sont succédés pour la bonne ambiance générale, aussi bien au labo que dans la vie de tous les jours. Je pense notamment à Mathieu, Andréa, Roger, Cécile, Yueh, Naila, Jasmin, Alexandre, Pierre, Bintou, Chérif, Damien, Guilong, Elise, Louis ou encore Céline, mais la liste est encore plus longue ! Une pensée également aux doctorants ADEME pour les super soirées passées aux journées doctorants !

Merci à toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu et m'avoir permis de réaliser cette thèse (et une pensée à ma nièce Nora qui aura vu le jour au cours de cette période). Merci aux potos de « Toulouse » Guillaume, Steeve, Séb et Romano ; merci à Fabi ; très grand merci à Alexandra pour ses très bons échanges par sms entre 2014 et 2016, même si j'ai pu être pénible par moment ! Enfin, un grand merci à toutes les personnes extérieures à la thèse que j'ai cotoyées durant ces trois années, que ce soit lors des différents congrès ou dans la vie de tous les jours.

Allez, une dernière fois pour la route : merci !

NB : Ce manuscrit a été écrit en LaTeX à l'aide du template de Dorian Depriester, et je remercie de nouveau Cédric pour son aide lors de l'apprentissage du langage !

Table des matières

Introduction **1**

1 Synthèse bibliographique **7**
1.1 Les solvants chlorés . . . 9
1.2 Transport de matière dans les eaux souterraines et atténuation naturelle . . . 17
1.3 Traitement chimique des solvants chlorés . . . 21
1.4 Cinétique chimique et mécanisme réactionnel . . . 37
1.5 Influence des paramètres physico-chimiques opératoires sur la solubilité et la dégradation des composés organochlorés . . . 58
1.6 Synthèse . . . 72
1.7 Références . . . 73

2 Matériels et méthodes **97**
2.1 Introduction . . . 98
2.2 Matériels . . . 98
2.3 Mesures expérimentales de la solubilité dans l'eau . . . 102
2.4 Traitement chimique . . . 105
2.5 Analyse des échantillons . . . 107
2.6 Références . . . 112

3 Solubilisation de HCBD et HCA **113**
3.1 Introduction . . . 114
3.2 Influence de la température . . . 114
3.3 Influence de surfactants . . . 125
3.4 Conclusion . . . 128
3.5 Références . . . 129

4 Traitement chimique de HCBD et HCA **135**
4.1 Introduction . . . 136
4.2 Mécanisme de la déchloration réductrice . . . 136
4.3 Cinétique de la déchloration réductrice . . . 156
4.4 Etudes complémentaires . . . 188
4.5 Conclusion . . . 199
4.6 Références . . . 202

Conclusion **205**

A Solubilité : calcul des paramètres de température u_i **I**

B Sélection du réactif **III**
B.1 Comparaison entre l'oxydation et la réduction . . . III

B.2 Etude de réducteurs polymétalliques à base de fer VII
B.3 Conclusion XII
B.4 Caractéristiques de l'acide polylactique XIII
B.5 Références XIV

C Caractérisation du réactif **XVII**
C.1 Analyses MEB/EDX des microparticules XVIII
C.2 Comportement de la suspension de microparticules dans l'acide polylactique XIX

D Mécanisme de dégradation **XXI**
D.1 Influence de l'oxygène dissous et de l'ouverture du réacteur XXII
D.2 Analyse qualitative des produits de déchloration complète XXIII
D.3 Analyse semi-quantitative des ions chlorure XXV
D.4 Evolution de la conductivité XXVII

E Utilisation des logiciels de modélisation de cinétique **XXIX**
E.1 Utilisation de XLSTAT pour les régressions non linéaires simples XXX
E.2 Utilisation de MAPLE pour les régressions non linéaires sur les réactions successives XXXII

F Cinétique chimique **XXXV**
F.1 Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre XXXVI
F.2 Cinétiques successives XXXVIII

G Liste des abbréviations et acronymes **XXXIX**

H Liste des symboles **XLI**

Liste des figures

1 Schéma de localisation du site d'étude d'Inovyn Tavaux (Jura). 2
2 Evolution de la zone de contamination. 3

1.1 Schéma du principe d'adsorption/désorption des contaminants dans les eaux souterraines, montrant l'effet de retard. 21
1.2 (A) Potentiel redox des espèces à base de soufre et de fer, ainsi que des chlorométhanes, chloroéthanes et chloroéthènes à pH = 7 et $[Cl^-] = 10^{-3}$M (d'après CWIERTNY et SCHERER (2010), adapté de SCHWARZENBACH et al. (2003)). (B) Diagramme de Pourbaix simplifié pour le système Fe-H_2O à 15 °C, $[Cl^-] = 10^{-3}$M et $Fe_T = 7,610^-7$M (d'après MATHESON et TRATNYEK (1994)). 27
1.3 Evolution de la surface spécifique de particules de fer selon leur diamètre. . 33
1.4 Influence du pourcentage de palladium sur la cinétique de réduction du TCE par des nanoparticules Pd/Fe (LIEN et ZHANG, 2007). 34
1.5 Schéma de principe des différentes étapes d'une réaction hétérogène, montrant le transfert de matière, l'adsorption et la réaction hétérogène d'un composé. 38
1.6 Diagramme énergétique représentant la théorie de l'état de transition. . . . 43
1.7 Mécanisme de déchloration du PCE par le permanganate proposé par HUANG et al. (2002). 53
1.8 Mécanisme de déchloration du TCE par le réactif de Fenton proposé par QIANG et al. (2008). 54
1.9 Mécanisme de déchloration de l'hexachloroéthane par des particules métalliques de zinc ou de fer, adapté de ARNOLD et al. (1999); ARNOLD et ROBERTS (2000); SONG et CARRAWAY (2005); WU et al. (2014) 55
1.10 Mécanisme de déchloration du PCE (ARNOLD et ROBERTS, 2000). Les figures 3a et 4a correspondent à l'élimination réductrice du PCE en dichloroacétylène, tandis que les figures 3b et 4b correspondent à l'hydrogénolyse du PCE en TCE. 56
1.11 Mécanisme de déchloration réductrice microbienne de l'hexachlorobutadiène (BOOKER et PAVLOSTATHIS, 2000; BOSMA et al., 1994). 57
1.12 Solubilité dans l'eau des chloroéthanes, chloroéthènes et chlorobenzènes en fonction de la température (HORVATH, 1982; HORVATH et GETZEN, 1985; MA et al., 2001; SHIU et al., 1997). 62
1.13 Influence du pourcentage de méthanol sur la constante de vitesse de dégradation de l'hexachlorobenzène par le fer en milieu aqueux (SHIH et al., 2011). 63
1.14 Variation de la tension de surface et de la solubilité aqueuse selon la concentration en surfactant (PENNELL et al., 2014). 64

1.15 Exemple de l'influence d'un tensioactif, ici le Triton X-100, sur la constante de vitesse de réduction de l'hexachlorobenzène par des particules Cu/Fe (ZHENG et al., 2009). 68

2.1 Comportement des deux matrices organiques étudiées dans l'eau. 100
2.2 Analyse par MEB-EDX des microparticules de Pd/Fe. 101
2.3 Valeur de solubilité de l'hexachlorobutadiène dans l'eau selon le temps d'agitation et de décantation de l'échantillon. 103
2.4 Appareillage utilisé pour les essais de solubilité. 105
2.5 Flacons de 100 mL placés sur une table d'agitation dans une enceinte thermorégulée. 105
2.6 Appareillage complet pour les essais de cinétique de réduction. 106
2.7 Appareillage de chromatographie ionique. 107
2.8 Appareillage de chromatographie en phase gazeuse. 108
2.9 Exemples de courbes d'étalonnage de l'hexachloroéthane (à gauche) et de l'hexachlorobutadiène (à droite) en GC/FID obtenue avec la méthode analytique présentée précédemment. 109
2.10 Identification de différents composés organochlorés sur l'appareillage de GC/FID. 111

3.1 Solubilités mesurées et calculées de l'hexachlorobutadiène (à gauche) et de l'hexachloroéthane (à droite) dans l'eau entre 12 et 45 °C. 121
3.2 Evolution des grandeurs thermodynamiques de dissolution de HCBD et HCA entre 12 et 45 °C. 123
3.3 Influence des différents surfactants sur la solubilisation de HCBD et HCA dans l'eau à 25 °C. 126
3.4 Figure résumé du Chapitre 3. 129

4.1 Etude mécanistique de la déchloration réductrice de 10 $mg \cdot L^{-1}$ de HCBD dans l'eau Milli-Q par 600 mg de nZVI ou nPd/µZVI en suspension dans 850 mg de PLA. 137
4.2 Potentiel redox obtenu lors de l'introduction d'une suspension de nanoparticules de fer zéro-valent (NANOFER 25) dans de l'eau Milli-Q dégazée. . . . 138
4.3 Evolution de la surface des pics obtenus lors de la déchloration de HCBD avec nZVI et nPd/µZVI dans l'acide polylactique. 140
4.4 Réactivité de la suspension de nZVI dans PLA et mécanismes de dégradation de HCBD. 143
4.5 Réactivité de la suspension de nPd/µZVI dans PLA et mécanismes de dégradation de HCBD. 144
4.6 Influence de la quantité de réactif sur la réduction de HCBD (gauche) et HCA (droite) par les microparticules de Pd/Fe 147
4.7 Influence de la température sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. 149
4.8 Influence de la concentration initiale en polluant sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. 151
4.9 Influence de la quantité de matrice sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. 153
4.10 Influence de la quantité de PLA sur la réactivité des particules de Pd/Fe lors de l'ajout successif de HCBD. 155

4.11 Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. . . . 160
4.12 Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes quantités de PLA. . . . 161
4.13 Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes concentrations initiales. . . . 162
4.14 Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes températures. . . . 163
4.15 Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg de PLA. . . . 164
4.16 Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 3 400 mg de PLA. . . . 165
4.17 Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. . . . 168
4.18 Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes quantités de PLA. 169
4.19 Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes concentrations initiales. . . . 170
4.20 Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes températures. . . . 171
4.21 Utilisation du modèle de Wang (2013) sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg d'acide polylactique. . . . 172
4.22 Utilisation du modèle de Wang (2013) sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 3 400 mg d'acide polylactique. . . . 173
4.23 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. . . . 175
4.24 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes quantités de PLA. . . . 176
4.25 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes concentrations initiales. . . . 177
4.26 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes températures. . . . 178
4.27 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg de PLA 179
4.28 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 3 400 mg de PLA 180
4.29 Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel simplifié (modèle 1). 180
4.30 Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 1. . . . 182
4.31 Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel impliquant un complexe de surface. . . . 183
4.32 Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 2. . . . 184
4.33 Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel impliquant l'adsorption de HCA et un complexe de surface pour le PCE. . . . 185
4.34 Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 3. . . . 187
4.35 Dégradation simultanée de HCBD et HCA - Essai 1. . . . 188
4.36 Evolution des surfaces de pics des composés C_2 et C_4 lors de la dégradation simultanée de HCBD et HCA - Essai 1. . . . 189
4.37 Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs du premier mélange HCBD-HCA. . . . 191
4.38 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs du premier mélange HCBD-HCA. . . . 192

4.39 Dégradation simultanée de HCBD et HCA - Essai 2. 193
4.40 Evolution des surfaces de pics des composés C_2 et C_4 lors de la dégradation simultanée de HCBD et HCA - Essai 2. 194
4.41 Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs du deuxième mélange HCBD-HCA. 195
4.42 Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs du deuxième mélange HCBD-HCA. 196
4.43 Déchloration de HCBD en système polyphasique (eau + DNAPL). 197
4.44 Comparaison de l'évolution du pH et du potentiel redox en présence de HCBD dissous ou en phase pure. 198
4.45 Evolution des surfaces de pics des composés C_4 lors de la déchloration de HCBD en phase pure. 198
4.46 Mécanisme réactionnel proposé pour la déchloration réductrice de (a) HCBD et (b) HCA par les microparticules de Pd/Fe en suspension dans l'acide polylactique. 201

B.1 Evolution du pourcentage de déchloration de la bulle par réactifs oxydants (à gauche) et réducteurs (à droite). V
B.2 Pourcentage d'abattement de la bulle par les suspensions aqueuses de nanoparticules de fer et les produits BioCAT après 69 jours de dégradation à 12 °C. VII
B.3 Evolution de la concentration en benzène en phase aqueuse (en haut) et en headspace (en bas) après 16 jours, 40 jours et 69 jours de déchloration réductrice de la bulle à 12 °C. IX
B.4 Evolution de la concentration en méthane, en éthane/éthylène et en butane en phase headspace après 16 et 40 jours de déchloration réductrice de la bulle à 12 °C. XI
B.5 Photo du réactif choisi, avec de gauche à droite les microparticules de Pd/Fe seules (BioCAT B), la solution d'acide polylactique seule et la suspension des microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactique. XIII
B.6 Structure du PLA. XIII

C.1 Analyses MEB/EDX des microparticules de Pd/Fe. XVIII
C.2 Evolution du pH, du potentiel redox et de la conductivité en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe, en présence de 850 mg de PLA et en présence de la suspension microparticules dans le PLA. XIX

D.1 Evolution du pH et du potentiel redox lors de la dégradation de HCBD par nZVI, sans ouverture du réacteur. XXII
D.2 Photo du réacteur après 24 heures de réaction à 25 °C en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe, 850 mg de PLA et $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$. La solution est initialement incolore, et devient progressivement noire lors de l'introduction et dispersion de la suspension de microparticules de fer. Ici, la couleur orange indique la présence de rouille dans le réacteur. XXII
D.3 Analyse qualitative des produits de dégradation complète (composés C_4) lors de la réduction de HCBD. (a) = Influence de la quantité de microparticules de Pd/Fe, (b) = Influence de la quantité de PLA, (c) = Influence de la température, (d) = Influence de la concentration initiale. XXIII

D.4 Analyse qualitative des produits de dégradation complète (composés C_2 et C_4) lors de la réduction de HCA. (a)/(a') = Influence de la quantité de microparticules de Pd/Fe, (b)/(b') = Influence de la quantité de PLA, (c)/(c') = Influence de la température, (d)/(d') = Influence de la concentration initiale. XXIV
D.5 Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions chlorure par kit Merck. XXV
D.6 Evolution de la concentration en ions chlorure lors de la dégradation de (a) 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCBD et (b) 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C. . . . XXVI
D.7 Influence de la quantité de réactif sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA. XXVII
D.8 Influence de la quantité de matrice sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA. XXVII
D.9 Influence de la température sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA. XXVIII
D.10 Influence de la concentration initiale sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA. XXVIII

E.1 Exemple de fichier de sortie obtenu par le logiciel XLSTAT avec les paramètres de la régression ainsi que les valeurs des résidus. XXXI
E.2 Exemple de fichier pour le logiciel MAPLE. XXXIII

F.1 Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCBD par les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactyique. . XXXVI
F.2 Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCA par les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactyique. . . XXXVII
F.3 Premier modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA. XXXVIII
F.4 Deuxième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA. XXXVIII
F.5 Troisième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA. XXXVIII
F.6 Quatrième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA. XXXVIII
F.7 Cinquième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA. XXXVIII

Liste des tableaux

1 Composition massique moyenne des polluants de la zone source (« bulle ») du site de Inovyn Tavaux (Jura). . . . 3

1.1 Propriétés physico-chimiques générales des principales familles de composés organiques chlorés (MACKAY et al., 2006; MONTGOMERY, 2007). . . . 13
1.2 Classification du CIRC de différents composés chlorés ou des produits de déchloration. . . . 14
1.3 Principaux polluants des sols et nappes phréatiques en France en septembre 2017. . . . 17
1.4 Potentiel redox de quelques couples de solvants chlorés. . . . 22
1.5 Potentiel redox standard des principaux oxydants, à 25 °C. . . . 23
1.6 Potentiel redox standard des principaux réducteurs, à 25 °C. . . . 27
1.7 Performance de différents polymères sur la stabilisation des nanoparticules de fer (REDDY et al., 2016). . . . 33
1.8 Stœchiométrie théorique massique pour les composés chlorés du site pollué, d'après l'équation 1.11. . . . 37
1.9 Modèles LHHW pour quelques cas généraux. . . . 42
1.10 Constantes de vitesse combinées de l'hydrolyse et de la déshydrochloration en milieu neutre et alcalin des principaux chlorométhanes, chloroéthanes et chloroéthènes (JEFFERS et al., 1989). Ea représente l'énergie d'activation de la réaction. . . . 45
1.11 Constantes de vitesse de l'oxydation des chloroéthènes par le permanganate (HUANG et al., 2001). . . . 46
1.12 Valeurs de constantes de vitesse de réduction de différents composés organochlorés par des particules métalliques. . . . 47
1.13 Paramètres cinétiques calculées pour le PCE et ses sous-produits de déchloration, en absence de réaction de compétition inter-espèces (ARNOLD et ROBERTS, 2000). Les valeurs sont calculées pour 0,25 g de fer dans 160 mL de solution. . . . 49
1.14 Relation prédictive de calcul de constante de vitesse de réduction de différentes familles de composés chlorés par le fer zéro-valent. . . . 51
1.15 Influence de la quantité de fer sur la constante de vitesse de réduction. . . . 58
1.16 Influence du pH sur la constante de vitesse de réduction par des particules à base de fer zéro-valent. . . . 60
1.17 Influence de la température sur la constante de vitesse de réduction de différents composés organochlorés. . . . 61
1.18 Liste des principaux surfactants utilisés pour la solubilisation des solvants chlorés. . . . 65
1.19 Influence d'un tensio-actif sur la constante de vitesse de réduction du TCE par le fer zéro-valent (SHIN et al., 2008). . . . 67

1.20 Influence d'un tensio-actif sur des particules de fer et des particules bimétalliques de fer (HARENDRA et VIPULANANDAN, 2008, 2011). 69
1.21 Constantes de vitesse de réduction de HCB par des nanoparticules de fer en présence de différents électrolytes (SU et al., 2012). 70
1.22 Constante de vitesse de réduction du PCE par un système à base de fer en présence ou absence d'acide humique (DOONG et LAI, 2006). 71

2.1 Composition massique des suspensions de particules de fer. 99
2.2 Composition massique des particules de fer stables à l'air. 99
2.3 Composition des trois produits Biocat founis par Biorem. 99
2.4 Caractéristiques du dispositif MEB-EDX utilisé. 101
2.5 Valeur de solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane dans l'eau obtenu après centrifugation de l'échantillon à 25 °C. 104
2.6 Détails des conditions opératoires de la méthode d'analyse des solvants chlorés par chromatographie en phase gazeuse. 108

3.1 Valeur du paramètre de Student t pour un niveau de confiance de 95 %. . . . 115
3.2 Résultats expérimentaux sur la solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane entre 12 et 45 °C. 115
3.3 Comparaison des valeurs de solubilité expérimentales obtenues dans cette étude avec celles reportées dans la littérature. 116
3.4 Calcul des paramètres $\ln x_i$ et $\mathrm{R}\ln x_i$ pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane. 119
3.5 Valeurs des paramètres de température pour le modèle prédictif. 119
3.6 Résultats de l'ANOVA effectuée avec 2 ou 3 paramètres pour les deux régressions. 120
3.7 Résultats de la première régression sur l'influence de la température sur la dissolution de HCBD et HCA. 121
3.8 Résultats de la seconde régression avec les grandeurs thermodynamiques de dissolution de HCBD et HCA. 122
3.9 Valeurs de MSR et $\log \mathrm{K}_{mw}$ pour HCBD et HCA avec le Triton X-100, le Tween 80 et le SDBS. 127

4.1 Energie de gap de différents oxydes de fer(II) et fer(III) (d'après MU et al. (2017)). 141
4.2 Constante de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCBD et HCA dans l'eau Milli-Q en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe. 157
4.3 Paramètres d'activation obtenus pour la déchloration de HCBD ou de HCA par les microparticules de Pd/Fe. 159
4.4 Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 et 3 400 mg d'acide polylactique. 164
4.5 Comparaison des constantes de vitesse de réduction de HCA entre les valeurs de la littérature et de cette étude. 166
4.6 Calcul des paramètres cinétiques à partir des régressions non linéaires sur le modèle de Wang (2013). 167
4.7 Constantes de vitesse du modèle de Wang sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 ou 3 400 mg d'acide polylactique. 172
4.8 Calcul des paramètres cinétiques à partir des régressions non linéaires sur le modèle de Wang (2013) modifié. 174

4.9 Constantes de vitesse du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 ou 3 400 mg d'acide polylactique. . . . 179
4.10 Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 1. 181
4.11 Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 2. 183
4.12 Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 3. 186
4.13 Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg d'acide polylactique, à 25 °C. 189
4.14 Paramètres cinétiques de la régression non linéaire du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg d'acide polylactique, à 25 °C. 190
4.15 Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 1 200 mg de microparticules de Pd/Fe et 6 800 mg d'acide polylactique, à 25 °C. 194
4.16 Paramètres cinétiques de la régression non linéaire du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 1 200 mg de microparticules de Pd/Fe et 6 800 mg d'acide polylactique, à 25 °C. 195

A.1 Calcul des paramètres de température u_i pour les cinq températures d'étude. I

B.1 Calcul de la masse maximale théorique en ions chlorure obtenue en cas de déchloration totale de 1 mL du mélange. IV
B.2 Composition des trois produits BioCAT founis par Biorem. VII

Introduction

Contexte : le projet SILPHES

Cette thèse est adossée au projet d'accompagnement ADEME AMI SILPHES (Solutions Innovantes de Lutte contre les Produits Halogénés dans les Eaux Souterraines) qui est un projet de démonstration technologique visant à prouver l'efficacité de techniques émergentes de dépollution de sources de solvants chlorés — DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) — dans les nappes phréatiques. Le projet SILPHES présente de nombreux enjeux tant environnementaux, économiques, techniques ou encore sociétaux, ce qui montre l'ampleur du projet. D'un point de vue sanitaire et environnemental, le but est la mise au point d'outils de gestion afin d'améliorer la qualité des eaux souterraines polluées en aval du site. Cette amélioration de la qualité des eaux permettrait la levée des restrictions d'usage relative à l'alimentation en eau potable (AEP). De plus, certaines techniques utilisées dans le cadre du projet sont basées sur des aspects relatifs aux énergies renouvelables ou la valorisation de sous-produits de décontamination.

L'appropriation des technologies novatrices liée au savoir-faire des partenaires du consortium représentent un enjeu économique important et offre la possibilité de gagner des parts de marché et de monétariser les restrictions d'usage. Pour cela, l'enjeu technique est encore présent, notamment à cause de la difficulté d'assurer un contact efficace entre réactifs et polluants et la difficulté à garantir l'atteinte des objectifs de réhabilitation avec des techniques viables économiquement. La nature des composants chlorés entraine également un enjeu sociétal du fait de la toxicité élevée des contaminants à l'origine de l'impossibilité d'utiliser l'eau contaminée et la dangerosité de l'exposition principalement par inhalation.

Le consortium portant le projet est solide et complémentaire, et regroupe sept partenaires : trois grandes entreprises dont un maître d'ouvrage, un EPIC (Établissement Public à caractère Industriel et Commercial), un établissement public de recherche et deux PME. Chacun des acteurs est pertinent dans la structure du projet et confère à ce dernier une dimension intégrée supplémentaire puisqu'il rassemble des entités intervenant dans la caractérisation de l'environnement, dans le traitement de pollution et dans la production de dispositifs innovants pour les industriels.

— INOVYN intervient dans le projet en tant que maître d'ouvrage privé, exploitant, gestionnaire et propriétaire du site de Tavaux, site démonstrateur du projet SILPHES. Son rôle est de coordonner l'ensemble du projet et d'apporter la vision d'un maître d'ouvrage privé dans le cadre du projet ;

— SERPOL (groupe SERFIM) et REMEA (anciennement SOL ENVIRONMENT, groupe MENARD) interviennent en tant que grandes entreprises de dépollution et de réha-

bilitation de friches industrielles. Les deux entités mettent en œuvre leurs démonstrateurs de dépollution en zone source et en zone de panache ;

— MAHYTEC est une PME qui intervient en tant que concepteur de dispositifs de stockage d'hydrogène sous forme solide (hydrures) ; l'entreprise intervient afin de mettre en œuvre le démonstrateur d'atténuation naturelle dynamisée par injection d'hydrogène (biostimulation) ;

— INTERA – PME de conseil et d'ingénierie – et le BRGM – reconnu dans le domaine des sites et sols pollués – interviennent en tant qu'entités spécialisées dans la caractérisation des milieux, le développement d'outils et de modélisations ;

— SIXENSE (anciennement SOLDATA, groupe VINCI) a réalisé le diagnostic géophysique ainsi que le monitoring géophysique des opérations de dépollution ;

— Le CNRS et ses unités et laboratoires de recherche (UTINAM et LCE) apportent leur soutien scientifique autant sur des opérations de diagnostic environnemental que d'optimisation de traitement de dépollution.

Présentation du site pollué d'étude

Le site d'étude mis à disposition pour le projet (figure 1) est le site du groupe Inovyn situé à Tavaux dans le Jura (France). Son activité est principalement basée sur la fabrication de produits chimiques et matières plastiques, tels que le PVC, la soude caustique, l'eau de javel, le chlorure d'allyle et des solvants chlorés. Le site comporte deux secteurs distincts, pour une superficie totale d'environ 300 ha : le site de production au sud et les bassins de décantations (ou « digues ») au nord.

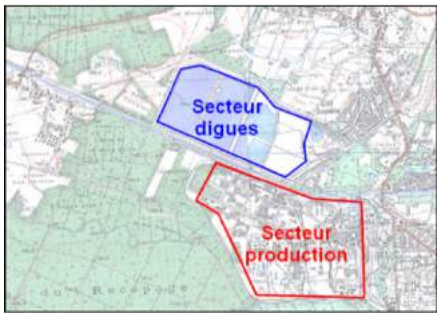


FIGURE 1 – Schéma de localisation du site d'étude d'Inovyn Tavaux (Jura).

Après les années 1950, les unités commencent à produire des composés chlorés lourds dont les effluents liquides sont dirigés vers les digues, les rejets de produits organiques s'ajoutant aux produits minéraux. Les différents déchets organochlorés sont alors stockés dans une alvéole en argile à partir de 1963. A partir des années 1970, un panache de chlorures et de composés organochlorés est identifié dans l'aquifère sous le site. L'origine de cette pollution est identifiée comme provenant d'une fuite dans le confinement de l'alvéole de stockage.

Les solvants chlorés, ayant une densité d plus élevée que l'eau et formant une phase distincte car immiscible à celle-ci, vont migrer verticalement à travers la zone non saturée et la zone saturée, jusqu'à atteindre une roche imperméable. Lors de cette migration verticale descendante, une partie des solvants se solubilise dans l'eau. Un étalement horizontal a également lieu en présence de matériaux moins perméables (lentille d'argile par

exemple). L'infiltration dans le sol est également contrôlée par les paramètres physico-chimiques des polluants, comme la tension superficielle, la viscosité ou encore la pression de vapeur, par les caractéristiques du milieu poreux comme la surface spécifique et la porosité, la teneur en matière organique du sol, l'humidité ou la température.

Ce déversement a donc entrainé la formation d'une zone « source » de pollution de plusieurs hectares, ainsi qu'un « panache » de contamination d'environ 30 km^2. Des puits de pompage des eaux de la nappe phréatique ont été implantés en 1976 afin de limiter l'expansion du panache de chlorures et de produits chlorés (figure 2). Un système pilote de pompage du produit pur a aussi été mis en place en 2007. De nombreux programmes de surveillance et études de reconnaissance ont permis d'acquérir une meilleure connaissance de la pollution et d'avoir un suivi constant permettant de constater l'efficacité du confinement aussi bien sur la phase pure que sur le panache.

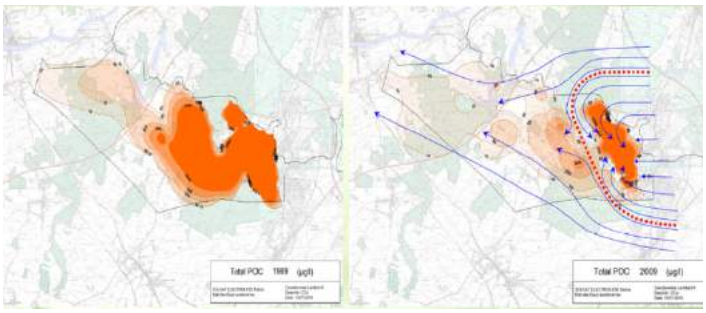


FIGURE 2 – Evolution de la zone de contamination du site de Inovyn Tavaux (Jura) entre 1989 (à gauche) et 2009 (à droite).

La composition massique moyenne des polluants dans la zone source de pollution, appelée ici « bulle », est détaillée dans le tableau 1.

TABLEAU 1 – Composition massique moyenne des polluants de la zone source (« bulle ») du site de Inovyn Tavaux (Jura).

Nom du composé	Formule chimique	Pourcentage massique (%)
Hexachlorobutadiène (HCBD)	C_4Cl_6	52–58
Hexachloroéthane (HCA)	C_2Cl_6	12–16
Perchloroéthylène (PCE)	C_2Cl_4	7–9
Pentachlorobenzène (PeCB)	C_6HCl_5	4
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	3–5
Trichloroéthylène (TCE)	C_2HCl_3	2
Hexachlorobenzène (HCB)	C_6Cl_6	1
Autres	-	5–19

Les composés les plus récalcitrants de la phase pure sont les composés perchlorés lourds : l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane. D'autres substances plus légères sont également présentes dans la phase pure, comme le PCE, le TCE, ou encore le trichlorobenzène, le 1,2,3-trichloropropane, les 1,1,1,2- et 1,1,2,2-tetrachloroéthane, le pentachlorobutane ou encore le pentachloroéthane. Ces composés étant plus légers, ils se dispersent et forment alors un « panache » de contamination, avec les autres composés légers comme le dichloroéthylène, le dichloroéthane ou encore le dichloropropane.

Problématique de la dépollution de la phase pure et de son résiduel

Les premières techniques de dépollution des solvants chlorés consistent en une excavation des terres souillées afin de faire un traitement postérieur sur site ou hors site. Toutefois, pour des raisons de coûts, cette technique reste essentiellement limitée à des zones accessibles, de faibles profondeurs et de surface limitée. Dans le cadre de SILPHES, cette technique est difficilement applicable.

La technique de dépollution la plus efficace pour les quantités importantes de solvants chlorés en zone saturée est, en première approche, le pompage de la phase pure à l'aide de pompes pneumatiques à membrane, suivi d'un traitement postérieur (*Pump and Treat*) de la phase dissoute à l'aide de pompe de rabattement. Le pompage est cependant difficile et assez coûteux et ne permet pas d'éliminer tout le résiduel (il reste une concentration importante de produit de pompage dénommée saturation résiduelle) du fait que les solvants chlorés occupent partiellement la porosité du milieu saturé en eau. Ainsi, une grande partie résiduelle restera sur place, entraînant une dépollution seulement partielle et un possible effet rebond.

De nouvelles techniques alternatives ont alors été développées à partir des années 1980, notamment sur le traitement *in situ* de cette contamination résiduelle. Ces techniques ont pour objectif le traitement de la phase pure résiduelle et aussi du panache formé. Les techniques les plus courantes sont basées sur des actions chimiques (réaction ou lavage), thermiques et/ou biologiques.

Les méthodes chimiques consistent à mettre en contact un agent chimique oxydant ou réducteur avec le contaminant directement dans la nappe ou le sol afin de le dégrader. L'objectif est d'obtenir une déchloration totale, avec formation de dioxyde de carbone (par oxydation) ou d'alcane/alcène équivalent (par réduction) et d'ions chlorure, ou encore de sous-produits moins toxiques et plus biodégradables dans le cas d'une déchloration partielle. En complément de ces techniques, il est possible d'effectuer un lavage chimique afin de rincer, à l'aide de co-solvants ou de surfactants, la zone contaminée. Le but est de modifier la mobilité des DNAPL par augmentation de la solubilité et de la désorption, et par diminution de la tension interfaciale afin qu'ils se distribuent mieux dans le milieu. Le mélange de lavage est alors recueilli par pompage et traité en surface. Les agents extractants peuvent ensuite être récupérés et réutilisés après décontamination.

Les méthodes thermiques sont basées sur l'application de chaleur dans le sol afin de faciliter l'extraction des contaminants, soit en favorisant la désorption des contaminants adsorbés sur la matrice sol, soit en augmentant la tension de vapeur des composés les moins volatils et de les extraire en phase vapeur. Il existe des procédés à hautes températures par chauffage conductif, des procédés à basses températures par injection d'air chaud, résistance électrique ou énergie renouvelable.

Les méthodes biologiques consistent à injecter des éléments nutritifs, tout en contrôlant le pH et le potentiel redox, afin de favoriser l'activité bactérienne. Il existe des biodégradations aérobies en milieu oxydant ou anaérobies en milieu réducteur. Généralement, la biodégradation aérobie est privilégiée si elle est possible du fait de son efficacité et de sa plus grande facilité d'utilisation, mais la biodégradation anaérobie est une alternative intéressante pour le traitement des composés halogénés récalcitrants.

Ces procédés que sont le lavage *in situ*, les soutiens thermiques et chimiques et certains types de déchloration biologique restent encore aujourd'hui peu développés en France. Au cours du projet SILPHES, les différentes méthodes chimiques seront étudiées pour le traitement du résiduel de DNAPL en zone source, ainsi que l'utilisation d'un couplage méthodes chimiques – méthodes thermiques à basse température.

Objectif et structure du manuscrit

Cette thèse est adossée au traitement de la saturation résiduelle du projet SILPHES. Les essais de démonstration pour la dépollution *in situ* de cette saturation résiduelle sont réalisés dans des casiers de 10 m x 10 m bien définis, ce qui conditionne les études réalisées au cours de cette thèse. La présence majoritaire des solvants chlorés les plus lourds et récalcitrants en phase pure nécessite de trouver l'agent chimique le plus réactif. La présence des casiers imperméables permet de limiter les effets du transport de matière ; les casiers sont donc comparables à un réacteur fermé (pas d'entrée ni de sortie).

L'objectif plus propre à la thèse est d'apporter des connaissances et données fondamentales nécessaires à la mise en place/optimisation du procédé de déchloration par traitement chimique. Cela passe par l'étude et la compréhension des phénomènes physico-chimiques du traitement chimique de deux composés chlorés récalcitrants identifiés dans la source de pollution du site d'étude du projet SILPHES, que sont l'hexachlorobutadiène (HCBD) et l'hexachloroéthane (HCA). Le travail de thèse comprend les deux objectifs suivants :

— l'identification des processus de dégradation de l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane (mécanisme de dégradation) par un procédé chimique, incluant la détermination de sous-produits de déchloration éventuellement accumulés (voies réactionnelles) ;
— l'optimisation des rendements épuratoires et les cinétiques de dépollution par la sélection des agents chimiques appropriés, et par l'utilisation éventuelle d'un soutien chimique ou la modification des conditions thermiques.

Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique générale sur les propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et les notions de transport de matière dans les eaux souterraines. Il traite ensuite des techniques de traitements chimiques existants pour la remédiation *in situ* des solvants chlorés et l'influence des conditions opératoires sur les cinétiques et mécanismes de déchloration.

Le chapitre 2 présente les matériels et méthodes utilisés au cours de cette thèse.

La chapitre 3 présente les essais de mesures de solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane à différentes températures entre 12 et 45 °C et en présence de différents surfactants.

Le chapitre 4 présente l'étude mécanistique et cinétique de déchloration de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane.

Une conclusion générale avec perspectives résume finalement l'ensemble de cette étude, et des annexes viennent compléter le manuscrit.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1 Les solvants chlorés 9
1.1.1 Généralités 9
1.1.2 Propriétés physico-chimiques 9
1.1.3 Toxicité 14
1.1.4 Mécanismes réactionnels 15
1.1.5 Sites pollués aux solvants chlorés 16
1.2 Transport de matière dans les eaux souterraines et atténuation naturelle 17
1.2.1 Advection 18
1.2.2 Diffusion 18
1.2.3 Volatilisation 19
1.2.4 Dissolution 20
1.2.5 Sorption 20
1.2.6 Biodégradation 21
1.3 Traitement chimique des solvants chlorés 21
1.3.1 Oxydation chimique 23
1.3.2 Réduction chimique 27
1.3.3 Demande stœchiométrique théorique 36
1.4 Cinétique chimique et mécanisme réactionnel 37
1.4.1 Notions et définitions générales 37
1.4.2 Déterminations expérimentales 44
1.4.3 Application aux composés chlorés 45
1.5 Influence des paramètres physico-chimiques opératoires sur la solubilité et la dégradation des composés organochlorés 58
1.5.1 Influence de la concentration et du pH 58
1.5.2 Influence de la température 59
1.5.3 Influence de l'utilisation d'un co-solvant 60
1.5.4 Influence de l'utilisation d'un surfactant 63
1.5.5 Influence de la composition du milieu 68
1.5.6 Influence d'un mélange de polluants 71
1.6 Synthèse 72
1.7 Références 73

Une partie de ce chapitre bibliographique a été soumis pour publication pour un chapitre de livre dans la série Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future *de l'éditeur Springer.*

1.1 Les solvants chlorés

1.1.1 Généralités

Les solvants chlorés, de formule $C_xH_yCl_z$, sont des dérivés chlorés des hydrocarbures auxquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par un ou plusieurs atomes de chlore. Sauf quelques exceptions comme le chlorométhane et le chlorure de vinyle, ils sont tous à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression. Vis-à-vis de l'eau, ils ont une densité plus importante, sont généralement moins visqueux et y sont très peu solubles. Ils sont toutefois plus solubles dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol ou les éthers, qui peuvent donc pour certains être utilisés comme co-solvants. La plupart des composés chlorés sont volatils et font partie des Composés Organiques Volatils (COV) ou Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV).

L'hexachlorobutadiène est un composé chloré aliphatique insaturé. Il a été produit originellement par traitement de l'hexachlorobutène, ou par chloration de butane et butadiène, mais il s'agit également d'un sous-produit de la fabrication du PCE ou du TCE (GERRITSE et al., 2009). Il a notamment été utilisé comme solvant pour de nombreux polymères comme le caoutchouc, comme fluide hydraulique ou encore comme pesticide (HAWLEY, 1981; VERSCHUEREN, 1983). L'hexachloroéthane est un composé chloré aliphatique saturé. Il a été produit par chloration de l'éthane et des chloroéthanes aliphatiques. Il a été utilisé en métallurgie pour le raffinage ou l'élimination d'impuretés, en tant que déclencheur de fumée, en tant qu'inhibiteur d'allumage ou encore en tant que pesticide (BUDAVARI, 1996).

A partir des années 1920, les solvants chlorés ont été utilisés à échelle industrielle pour leurs propriétés décapantes, et ont connu un essor important à partir des années 1950 et leur utilisation dans le dégraissage à sec du fait de leur ininflammabilité (DOHERTY, 2000a,b). Toutefois, après la prise de conscience concernant la toxicité de ces produits, leur production et utilisation ont très fortement diminué à partir des années 1970 et l'arrivée de nouvelles règlementations visant à préserver l'environnement et la santé. Ils sont encore formés en tant qu'impuretés ou sous-produits lors de la production de PCE, TCE et tétrachlorure de carbone (HOWARD, 1989; TOBIN, 1986).

1.1.2 Propriétés physico-chimiques

1.1.2.1 Solubilité

La solubilité *s* représente la concentration maximale d'un soluté qui peut être dissoute dans un solvant pour former une solution homogène à l'équilibre (présence d'une seule phase liquide) à température et pression constantes. La solubilité est donc de même dimension qu'une concentration (massique ou molaire). La solution obtenue est alors saturée en soluté; l'ajout supplémentaire de ce dernier en solution n'augmentera pas la concentration en phase aqueuse et une deuxième phase distincte se formera.

Soit l'équilibre suivant :

$$C_xH_yCl_{z\,(l)} \overset{K_s}{\rightleftharpoons} C_xH_yCl_{z\,(aq)} \tag{1.1}$$

La constante d'équilibre de dissolution K_s correspond alors au rapport entre l'activité du soluté en phase aqueuse et l'activité du soluté en phase pure.

$$K_s = \frac{a_{C_xH_yCl_z\ (aq)}}{a_{C_xH_yCl_z\ (l)}} \tag{1.2}$$

1.1.2.2 Coefficients de partage

Le coefficient de partage K est une constante d'équilibre caractérisant la distribution à l'équilibre à température et pression constantes d'un composé entre deux phases distinctes immiscibles.

$$K = \frac{a_{i,\ phase\ 1}}{a_{i,\ phase\ 2}} \tag{1.3}$$

Un premier coefficient de partage couramment utilisé est le coefficient de partage octanol/eau K_{ow}, rapport entre l'activité d'un soluté i dans la phase octanol et l'activité du soluté i dans la phase aqueuse à l'équilibre, permettant de définir le caractère hydrophile ou hydrophobe du soluté. L'octanol est choisi du fait de sa polarité proche des membranes lipidiques, permettant ainsi d'évaluer la capacité du soluté à être bioaccumulé dans les organismes vivants (AMIARD, 2011).

$$K_{ow} = \frac{a_{i,\ octanol}}{a_{i,\ eau}} \tag{1.4}$$

Le caractère hydrophile ou hydrophobe est généralement exprimé par le logarithme du coefficient de partage $\log K_{ow}$:

— si $\log K_{ow} > 0$, le soluté est hydrophobe (lipophile) ;

— si $\log K_{ow} = 0$, la concentration en soluté est identique dans les deux phases ;

— si $\log K_{ow} < 0$, le soluté est hydrophile.

Ainsi, plus la valeur de $\log K_{ow}$ est élevée, plus les molécules sont considérées comme lipophiles et bioaccumulables dans les tissus organiques riches en lipides.

Un deuxième coefficient utilisé est le coefficient de distribution K_d caractérisant l'aptitude d'adsorption d'une substance dissoute i sur un substrat solide à l'équilibre.

$$K_d = \frac{C_{i,\ adsorbé}}{C_{i,\ eau}} \tag{1.5}$$

où $C_{i,\ adsorbé}$ est la concentration adsorbée sur la phase solide ($g \cdot kg^{-1}$) et $C_{i,\ eau}$ est la concentration en phase aqueuse ($g \cdot L^{-1}$), avec K_d en $L \cdot kg^{-1}$.

Dans le domaine des sites et sols pollués aux composés halogénés, le coefficient de partage carbone organique-eau K_{oc} est plus utilisé pour mieux caractériser la capacité d'adsorption sur la matière organique, du fait de la trop grande spécificité du K_d au site étudié.

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \tag{1.6}$$

où f_{oc} est la fraction en carbone organique du site étudié. Des relations linéaires existent entre log K_{oc} et log K_{ow} pour les solvants chlorés (CHIOU et al., 1983; DOBBS et al., 1989; LYMAN et al., 1990) ; les composés les plus hydrophobes auront en effet une plus forte tendance à l'adsorption sur solide pour minimiser le contact avec l'eau.

Le troisième coefficient de partage utilisé, le coefficient de partage air-eau, caractérise la distribution d'un soluté entre l'air et l'eau à l'équilibre. L'équation s'écrit alors :

$$H_i = \frac{p_i}{C_{i,\,eau}} \tag{1.7}$$

où p_i est la pression partielle en i (Pa), $C_{i,\,eau}$ est la concentration en i dans l'eau ($mol \cdot L^{-1}$) et H_i est le coefficient de partage air-eau, aussi appelé constante de Henry du composé i ($Pa \cdot L \cdot mol^{-1}$). Du fait de la présence d'une phase gazeuse, cette constante a une dimension car l'activité d'un gaz s'exprime généralement par sa pression partielle p_i.

1.1.2.3 Potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation (IP) représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un composé neutre. Il est généralement exprimé en électron-volts (eV). Ce paramètre est utile pour choisir le type de traitement chimique à mettre en place dans le cas de pollution constituée d'un composé ou d'une famille de composés. La présence d'un grand nombre de composés de structures différentes rend toutefois ce choix plus difficile.

Plus la valeur du potentiel d'ionisation est faible, plus le composé a une tendance préférentielle à l'oxydation, et inversement. Deux critères influencent principalement cette valeur : les doubles liaisons et le nombre d'atomes de chlore. La présence de doubles liaisons augmente la densité électronique autour du carbone (électrons π), favorisant l'oxydation des composés organochlorés, tandis que le nombre d'atomes de chlore la diminue, favorisant ainsi la réduction. De manière générale, les solvants possédant des atomes de carbone riche en électrons sont plus susceptibles d'être oxydés, tandis que ceux qui possèdent un déficit d'électrons sont plus susceptibles d'être réduits (BROWN, 2010; MONTGOMERY, 2007).

1.1.2.4 Tableau des propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques générales de différentes familles de composés chlorés sont présentées dans le tableau 1.1.

D'une manière générale, pour les composés organiques chlorés possédant une même structure moléculaire, et à une même température :

- la densité diminue lorsque le nombre d'atomes de chlore diminue ;
- la solubilité augmente lorsque le nombre d'atomes de chlore diminue, sauf pour les composés les plus volatils (température d'ébullition < 25 °C) ;
- le log(K_{ow}) diminue lorsque le nombre d'atomes de chlore diminue.

Ainsi, à partir d'une source de pollution, les composés les plus chlorés — étant plus lourds et moins solubles — resteront principalement au niveau de la source de pollution, tandis que les plus légers seront plus facilement entraînés par le mouvement de l'eau pour

être dissous au sein d'un panache, pour permettre une certaine atténuation naturelle. Les valeurs de log(K_{ow}) positives montrent le caractère hydrophobe des composés organochlorés, caractère d'autant plus élevé que la molécule possède d'atomes de chlore. Les composés comme l'hexachlorobutadiène et les composés aromatiques tendent alors à s'adsorber fortement sur la matière organique présente dans les nappes phréatiques (PEREIRA et al., 1988).

Du fait de ces différentes propriétés physico-chimiques, les composés les plus chlorés sont les plus récalcitrants et les plus problématiques du point de vue de l'atténuation naturelle. Une action visant à augmenter leur vitesse de dégradation est donc nécessaire. Il faut également considérer l'aspect toxicologique des différents composés pour déterminer lesquels sont les plus nocifs.

TABLEAU 1.1 – Propriétés physico-chimiques générales des principales familles de composés organiques chlorés (MACKAY et al., 2006; MONTGOMERY, 2007).

Composé	Formule	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	d (20 °C)	s (20 °C) ($mg.L^{-1}$)	log (K_{ow})	H (20 °C) ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	IP (eV)
Tétrachlorométhane	CCl_4	-22.99	76.5	153.8	1.58	793.4	2.83	2352	11.47
Trichlorométhane	$CHCl_3$	-63.5	61.7	119.4	1.48	7920	1.97	307	11.42
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	-95.14	39.8	84.9	1.33	13030	1.25	220	11.35
Chlorométhane	CH_3Cl	-97.6	-23.8	50.5	0.92	5325	0.91	743	11.30
Hexachloroéthane	**C_2Cl_6**	**183 - 187 (sublimation)**		**236.7**	**2.09**	**50**	**4.14**	**285**	**11,22 - 12,11**
Pentachloroéthane	C_2HCl_5	-29	162	202.3	1.68	499.5	3.05	-	11,00 - 11,28
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	$C_2H_2Cl_4$	-36	146.2	167.8	1.54	1100	3.03	-	-
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	$C_2H_2Cl_4$	-70.2	130.2	167.8	1.60	2962	2.93	34.12	11.10
1,1,1-Trichloroéthane	$C_2H_3Cl_3$	-30.6	74.1	133.4	1.34	1485	2.49	1370	10.82
1,1,2-Trichloroéthane	$C_2H_3Cl_3$	-36.5	113.8	133.4	1.44	4394	1.89	66.78	11.00
1,1-Dichloroéthane	$C_2H_4Cl_2$	-97.4	57.3	99	1.18	4767	1.79	500	11.06
1,2-Dichloroéthane	$C_2H_4Cl_2$	-35.3	83.5	99	1.25	8608	1.48	102	11.12
Chloroéthane	C_2H_5Cl	-136.4	12.3	64.5	0.90	5678	1.43	1019	10,97 - 11,01
Tétrachloroéthylène	C_2Cl_4	-19	121.2	165.8	1.62	206	3.40	1299	9.71
Trichloroéthylène	C_2HCl_3	-86.4	87.2	131.4	1.46	1280	2.42	765	9.94
1,1-Dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	-122.1	31.6	96.9	1.22	2420	2.13	2376	9.81
cis-1,2-Dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	-80	60.1	96.9	1.28	6410	1.86	341	-
trans-1,2-Dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$	-50	47.5	96.9	1.26	4520	2.09	875	9.64
Chlorure de vinyle	C_2H_3Cl	-153.8	-13.4	62.5	0.91	2763	0.60	2172	9.99
Hexachlorobutadiène	**C_4Cl_6**	**-21**	**215**	**260.8**	**1.68**	**3.23**	**4.78**	**-**	**-**
Hexachlorobenzène	C_6Cl_6	230	323-326	284.8	2.05	0.005	5.44	35.1	9.00
Pentachlorobenzène	C_6HCl_5	86	277	250.3	1.83	0.419	5.17	52.6	9.11
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	$C_6H_2Cl_4$	47.5	254	215.9	-	3.44	4.63	58.5	9.11
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	$C_6H_2Cl_4$	54.5	246	215.9	-	3.44	4.63	-	9.16
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	$C_6H_2Cl_4$	140	243-246	215.9	1.86	0.528	4.63	-	9.00
1,2,3-Trichlorobenzène	$C_6H_3Cl_3$	53-54	218-219	181.4	1.69	19.31	4.05	-	9.18
1,2,4-Trichlorobenzène	$C_6H_3Cl_3$	17	213.5	181.4	1.45	36.5	4.02	172	9.04
1,2,5-Trichlorobenzène	$C_6H_3Cl_3$	63-64	208	181.4	1.39	8.46	4.15	-	9.30
1,2-Dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	-45.6	180.5	147.0	1.30	147	3.38	133	9.06
1,3-Dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	-24.7	173	147.0	1.29	106	3.52	288	9.12
1,4-Dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	53.1	174.4	147.0	1.25	82.9	3.45	275	9.07
Chlorobenzène	C_6H_5Cl	-45.6	132	112.6	1.11	495	2.84	297	9.07

1.1.3 Toxicité

Chaque solvant chloré possède des caractéristiques toxicologiques qui lui sont propres. Ainsi, les risques et impacts des DNAPL sont d'autant plus grands et variés qu'il y a de constituants chlorés différents (KUEPER et al., 2003). Les solvants chlorés posent des problèmes aussi bien à la santé humaine (effets sanitaires) qu'à l'environnement (effets écotoxicologiques) (CHIU et al., 2012; MCDANIEL et al., 2004).

Dans l'organisme, la voie de pénétration principale est la voie respiratoire, puis dans une moindre mesure la voie cutanée, voire la voie digestive par accident. Par voie respiratoire, les solvants chlorés entrainent notamment l'irritation des voies aériennes, des douleurs thoraciques, ou encore une perturbation du rythme cardiaque, qui peuvent aboutir à des sensations de vertiges voire à un coma en cas de forte exposition. Par voie cutanée, les symptômes courants sont des irritations et des brûlures chimiques, ou encore des conjonctivites par projection oculaire. L'exposition chronique aux solvants chlorés entraînent souvent des effets à longue durée et souvent irréversibles, comme la fatigue et des troubles du sommeil, des pertes de mémoire, des difficultés de concentration ou encore des tendances dépressives.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), ou International Agency for Research on Cancer (IARC) en anglais, classe les substances CMR en cinq groupes :

- Groupe 1 : cancérogène pour l'homme ;
- Groupe 2A : cancérogène probable pour l'homme ;
- Groupe 2B : cancérogène possible pour l'homme ;
- Groupe 3 : inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme ;
- Groupe 4 : probablement non cancérogène pour l'homme.

Le tableau 1.2 regroupe différents composés classés selon le groupe CIRC.

TABLEAU 1.2 – Classification du CIRC de différents composés chlorés ou des produits de déchloration.

Groupe 1	Groupe 2A	Groupe 2B	Groupe 3
Benzène	PCE	Chlordécone	Chloroéthane
Butadiène	Trichloropropane	Chloroforme	Chlorométhane
Chlorure de vinyle		Dichloroéthane	Dichloroacétylène
TCE		Dichlorométhane	Dichlorobenzène
		Hexachlorobenzène	Hexachlorobutadiène
		Hexachloroéthane	Pentachloroéthane
		Tétrachloroéthane	Trichloroéthane
		Tétrachlorométhane	
		Trichlorométhane	

La toxicité sur l'homme de nombreux solvants chlorés n'est pas prouvée du fait du manque de cas étudiés. Ce tableau montre toutefois que certains composés de déchloration, comme le chlorure de vinyle, peuvent être plus problématiques et nocifs que les composés initiaux. Il est donc nécessaire de connaître le mécanisme de déchloration pour prévoir une éventuelle accumulation de sous-produits toxiques.

De plus, la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POPs) a listé initialement douze composés organochlorés — l'aldrine, le chlordane, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, l'hexachlorobenzène, le mirex, le toxaphène et les polychlorobiphényles (PCB) — afin d'éliminer ou limiter leur production et utilisation. De nouveaux composés sont proposés régulièrement et ajoutés aux différentes annexes de la convention, comme les isomères de l'hexachlorocyclohexane, le chlordécone et le pentachlorobenzène en 2009, ou encore l'hexachlorobutadiène en 2015.

1.1.4 Mécanismes réactionnels

La dégradation des composés chlorés peut impliquer quatre types de réactions : les réactions de substitution, les réactions de déshydrohalogénation, les réactions d'oxydation et les réactions de réduction (VOGEL et al., 1987).

Les réactions de substitution peuvent se dérouler en présence d'un nucléophile anionique N^- (substitution nucléophile), d'eau (hydrolyse) ou d'un autre solvant (solvolyse). Généralement, l'eau — ou les ions hydroxyde en milieu alcalin — est le contributeur principal aux réactions de substitution du fait de son abondance, malgré sa faible force nucléophile (SCHWARZENBACH et al., 2003).

$$\text{Substitution nucléophile : } RCl + N^- \longrightarrow RN + Cl^- \tag{1.8}$$

$$\text{Hydrolyse : } RCl + H_2O \longrightarrow ROH + HCl \tag{1.9}$$

Les réactions de déshydrohalogénation, ou plus précisément de déshydrochloration dans le cas des composés organiques chlorés, entraînent l'élimination simultanée d'un atome d'hydrogène et un atome de chlore se trouvant sur deux atomes de carbone voisins (β-élimination), entraînant la libération de HCl et la formation d'une nouvelle liaison C−C pour former un composé insaturé. Ainsi, les chloroalcanes sont transformés en chloroalcènes, et les chloroalcènes en chloroalcynes. La réaction est généralement réalisée à l'aide d'une base forte ou modérée.

$$\text{Déshydrochloration d'un chloroalcane : } R_2CCl{-}HCR_2 \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + HCl \tag{1.10}$$

$$\text{Déshydrochloration d'un chloroalcène : } RCCl{=}HCR \longrightarrow RC{\equiv}CR + HCl \tag{1.11}$$

Les réactions d'oxydation impliquent des réactions ajoutant des atomes d'oxygène dans la structure, comme l'époxydation. L'oxydation de composés chlorés passe alors par des intermédiaires qui peuvent être des acides (oxaliques, formiques ou glycoliques), des alcools et diols, des cétones ou encore des glycols, selon le pH, le type et la concentration en oxydant (HUANG et al., 2001).

Les réactions de réduction impliquent des réactions d'hydrogénolyse (rupture d'une liaison C−Cl et formation d'une liaison C−H) et de dichloroélimination (élimination de deux atomes de chlore et formation d'une double liaison C=C par un transfert de deux électrons). Pour la dichloroélimination, on parle d'α-élimination lorsque les deux atomes de chlore se trouvent sur le même atome de carbone, et de β-élimination lorsqu'ils se trouvent sur deux atomes de carbone différents et voisins.

$$\text{Hydrogénolyse : } RCl + H^+ + 2\,e^- \longrightarrow RH + Cl^- \tag{1.12}$$

$$\beta\text{-élimination : } R_2CCl{-}ClCR_2 + 2\,e^- \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + 2\,Cl^- \tag{1.13}$$

Les deux réactions font intervenir un processus de transfert d'électrons séquentiel. Le premier transfert résulte en la formation d'un radical chloré et d'un ion chlorure, tandis que le second transfert correspond à la réaction avec un proton dans le cadre de l'hydrogénolyse ou la formation d'une nouvelle liaison C−C avec la formation d'un second ion chlorure dans le cadre de la dichloroélimination (BYLASKA et al., 2008).

Finalement, des réactions de couplage entre deux fragments d'hydrocarbures chlorés peuvent avoir lieu :

$$\text{Couplage : } 2\,RCl + 2\,e^- \longrightarrow R{-}R + 2\,Cl^- \tag{1.14}$$

1.1.5 Sites pollués aux solvants chlorés

En France, d'importants travaux de recensement des sites pollués ont eu lieu à partir du début des années 1990 afin de les identifier et les classer. Pour cerner au mieux l'ampleur des enjeux, deux outils ont ainsi été mis en place : BASIAS, un inventaire historique des sites industriels et activités de service répertoriant plus de 250 000 sites en 2015, et BASOL, une base des sites pollués ou potentiellement pollués appelant une action de l'administration, répertoriant plus de 6 500 sites en 2017. Selon cette dernière base, une pollution des sols ou d'une nappe est constatée dans 70,07 % des cas. Le tableau 1.3 regroupe la nature des principaux polluants rencontrés dans les sols et les nappes d'eaux souterraines en France, d'après la base de données BASOL.

Deux circulaires ministérielles ont vu le jour en 1996 et en 1999 pour hiérarchiser les informations et mettre en place des outils méthodologiques de diagnostic, le but principal restant toujours la prévention par rapport à la réhabilitation. Une note ministérielle de 2007, reconnue comme état de l'art dans le domaine, précise la méthodologie nationale en matière de gestion de sites pollués, avec la création d'un schéma conceptuel caractérisant l'état des lieux initial et la mise en place d'un modèle de fonctionnement après surveillance du milieu et études complémentaires sur la nature de la pollution.

Concernant la réhabilitation, il existe plusieurs guides regroupant les différentes techniques de dépollution d'un site pollué, dont celui écrit par le BRGM en 2010 pour le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer (MEEDDM) (COLOMBANO et al., 2010).

TABLEAU 1.3 – Principaux polluants constatés dans le cadre d'une contamination des sols et nappes phréatiques en France, d'après la base de données BASOL en septembre 2017.

Nature de polluants	Pourcentage d'occurrence (%)
Hydrocarbures	14,29
Plomb	6,98
HAP	6,69
Chrome	5,33
Cuivre	5,19
Solvants halogénés	5,14
Arsenic	5,08
Zinc	4,08
Nickel	3,87
Cadmium	2,44
Mercure	2,11
Cyanures	2,03
PCB-PCT	2,03
Solvants non halogénés	1,44
BTEX	1,29
Autres	2,08

1.2 Transport de matière dans les eaux souterraines et atténuation naturelle

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il faut qu'il y ait contact entre les molécules. Il est alors nécessaire de comprendre les mécanismes des différents modes de transport de la matière. Dans le cas présent, la matière peut être transportée par convection (naturelle, du fait d'un gradient de température, ou forcée, du fait d'une agitation extérieure) et par diffusion (du fait d'un gradient de concentration). Le bilan de matière s'écrit selon l'équation générale :

$$\text{Accumulation} = \text{Flux entrant} - \text{Flux sortant} \pm \text{Terme source} \tag{1.15}$$

ou

$$\frac{d\mathrm{C}}{dt} = -\operatorname{div}\left(\vec{j}\right) \pm r \tag{1.16}$$

La connaissance des phénomènes de transport et de la cinétique de réduction permet de déterminer l'étape limitante du mécanisme réactionnel, qui est celle dont l'énergie d'activation est la plus élevée. Généralement, les réactions contrôlées par la diffusion ont une énergie d'activation faible (inférieure à 25 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$), tandis que les réactions contrôlées par la réaction de surface ont une énergie d'activation plus élevée (supérieure à 30 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) (MISRA, 2012). Les études sur les composés organiques chlorés comme le TCE et le PCE ont montré une énergie d'activation supérieure à 30 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, caractérisant une réaction globale contrôlée par la réaction de surface (LIEN et ZHANG, 2007; SU et PULS, 1999).

Les différents modes de transport décrits par la suite conditionnent les différents procédés de traitement des sites et sols pollués, rassemblés sous le terme d'atténuation naturelle, conduisant à une diminution en masse, concentration et toxicité de la pollution organique.

1.2.1 Advection

L'advection est le transport de matière lié au mouvement des eaux souterraines. Il s'agit du principal phénomène de transport de pollution dans les nappes phréatiques.

La loi expérimentale de Darcy peut être utilisée pour quantifier ce phénomène :

$$\mathrm{Q} = \mathrm{K} \cdot \mathrm{A} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x} \tag{1.17}$$

où Q est le débit ($\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}$), K la conductivité hydraulique ($\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}$, dimension d'une vitesse), A la surface étudiée (m^2) et $\frac{\Delta h}{\Delta x}$ le gradient hydraulique (adimensionnel).

La porosité effective Φ_e du milieu peut également être prise en compte dans l'équation (1.18) :

$$\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{K}' \cdot \mathrm{A}}{\Phi_e} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x} \tag{1.18}$$

1.2.2 Diffusion

La diffusion est le transport engendré par les différences de concentration au sein d'une solution. La diffusion a pour effet d'uniformiser naturellement les concentrations en tout point d'un système, par transport d'une zone concentrée à une zone moins concentrée. Le mécanisme de diffusion est lié au mouvement aléatoire du soluté (dissous ou en suspension), lui-même lié à l'agitation thermique.

Dans le domaine des sites et sols pollués, le transport par diffusion est fréquemment négligé dans les cas où le transport par advection est prédominant (écoulement des eaux souterraines rapide), mais il doit être considéré pour les cas où la conductivité hydraulique est faible ou si le gradient hydraulique est très faible (ALVAREZ et ILLMAN, 2005a).

D'après la première loi de Fick, le flux de diffusion J est proportionnel au gradient de concentration. La loi s'écrit pour une espèce i :

$$\mathrm{J}_i = -\mathrm{D}_i \cdot \mathrm{A} \cdot \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial x} \tag{1.19}$$

où J_i représente le flux de diffusion ($\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}^{-1}$), D_i le coefficient de diffusion ($\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$), A la surface considérée à travers laquelle l'espèce i passe (m^2) et $\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial x}$ le gradient de la concentration molaire en fonction de la distance ($\mathrm{mol}/\mathrm{m}^4$). La loi est parfois écrite en densité de flux de diffusion j, avec $\mathrm{j} = \mathrm{J}/\mathrm{A}$ ($\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$).

Chaque espèce a une valeur propre de coefficient de diffusion dans un système homogène. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est de :

— 10^{-30}–10^{-13} $m^2 \cdot s^{-1}$ pour une espèce se déplaçant dans un solide ;
— 10^{-10}–10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$ pour une espèce se déplaçant dans un liquide ;
— 10^{-6}–10^{-3} $m^2 \cdot s^{-1}$ pour une espèce se déplaçant dans un gaz.

Le flux de diffusion moléculaire en milieu poreux est la résultante des flux dans les phases solide, liquide et gazeuse :

$$J_{total} = J_{solide} + J_{liquide} + J_{gaz} \tag{1.20}$$

Généralement, la diffusion en phase solide est négligeable dans les sols du fait des échelles de temps beaucoup plus grandes comparées au transport en phase gaz et liquide (CALVET et al., 2005).

Pour les milieux poreux ou fracturés, le coefficient de diffusion peut être beaucoup plus faible, du fait des obstacles rencontrés sur le chemin. Un « facteur d'impédance » f_L permet de relier le coefficient de diffusion en milieu homogène et le coefficient de diffusion dans les milieux poreux :

$$D_{poreux} = f_L \cdot D_w \tag{1.21}$$

Ce facteur d'impédance tient compte de la porosité et de la tortuosité du milieu, et peut s'exprimer (KUTÍLEK et NIELSEN, 1994) :

$$f_L = \epsilon_T \cdot \tau^{-n} \tag{1.22}$$

où ϵ_T est la porosité totale et τ la tortuosité, fonction du rapport entre la longueur du chemin réel et celle du chemin le plus court.

Pour les milieux poreux non saturés en eau, le facteur d'impédance prend également en compte la teneur volumique en eau θ (MILLINGTON et QUIRK, 1961).

Dans le cas où il y a, en plus de l'évolution spatiale, une évolution temporelle de la concentration en soluté, une loi mathématique plus générale s'applique, la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathrm{div}\vec{J} = 0 \tag{1.23}$$

1.2.3 Volatilisation

La volatilisation est le procédé de vaporisation d'un soluté en phase liquide. La relation mathématique caractérisant l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gaz est la loi de Henry, décrite précédemment.

Le phénomène de volatilisation est généralement négligé du fait des faibles tensions de vapeur, sauf pour les composés avec une constante de Henry très élevée comme le chlorure de vinyle.

1.2.4 Dissolution

La dissolution est la mise en solution d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Ce phénomène est important car il définit la concentration de la phase dissoute et la persistance de la phase pure (source de pollution continuelle) de DNAPL. Outre la solubilité dans l'eau, de nombreux paramètres ont une influence sur la dissolution, comme la vitesse du flux de l'eau souterraine, la surface de contact entre l'eau et le DNAPL ou encore le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau (PANKOW et CHERRY, 1996).

La dissolution d'un mélange de composés chlorés est influencée par les solubilités respectives des différents composés. La loi de Raoult peut être appliquée pour approximer la concentration en phase aqueuse de chacun des composés (PANKOW et CHERRY, 1996) :

$$C_i = x_i \cdot C_{sat} \tag{1.24}$$

où C_i est la solubilité molaire de i dans l'eau dans le mélange ($mol \cdot L^{-1}$), x_i est la fraction molaire de i dans le mélange (adimensionnel) et C_{sat} est la solubilité molaire de i dans l'eau dans sa forme pure ($mol \cdot L^{-1}$).

La vitesse du transfert de masse N ($kg \cdot s^{-1}$) peut être exprimée par la relation suivante :

$$N = K_C \cdot \Delta C \cdot A_S \tag{1.25}$$

où K_C est le coefficient de transfert de masse ($m \cdot s^{-1}$), ΔC la différence de concentration entre la phase pure et la phase aqueuse ($kg \cdot m^{-3}$) et A_S la surface de contact entre les deux phases (m^2).

Deux modèles sont utilisés pour décrire le phénomène de dissolution : le modèle du film stagnant et le modèle de pénétration (ALVAREZ et ILLMAN, 2005b).

1.2.5 Sorption

Le phénomène de sorption est également un facteur important pour le transport dans les eaux souterraines. Les molécules hydrophobes ont une tendance à la sorption pour diminuer leur contact avec l'eau, ce qui est caractérisé par le coefficient de partage K_d.

La sorption est responsable de l'accumulation des polluants sur les parties solides poreuses, et donc de leur relargage ultérieur par rapport à la vitesse d'écoulement normale des eaux souterraines.

Un coefficient de retard R peut être calculé selon la relation (BOUWER, 1991) :

$$R = 1 + K_d \cdot \frac{(1-n) \cdot \rho}{\theta} \tag{1.26}$$

où K_d est le coefficient de distribution ($m \cdot kg^{-3}$) — qui correspond à la pente de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption —, n la porosité (fraction volumique), ρ la masse volumique de l'aquifère ($kg \cdot m^{-3}$) et θ la fraction volumique en eau du solide poreux ($\theta = n$ si saturation).

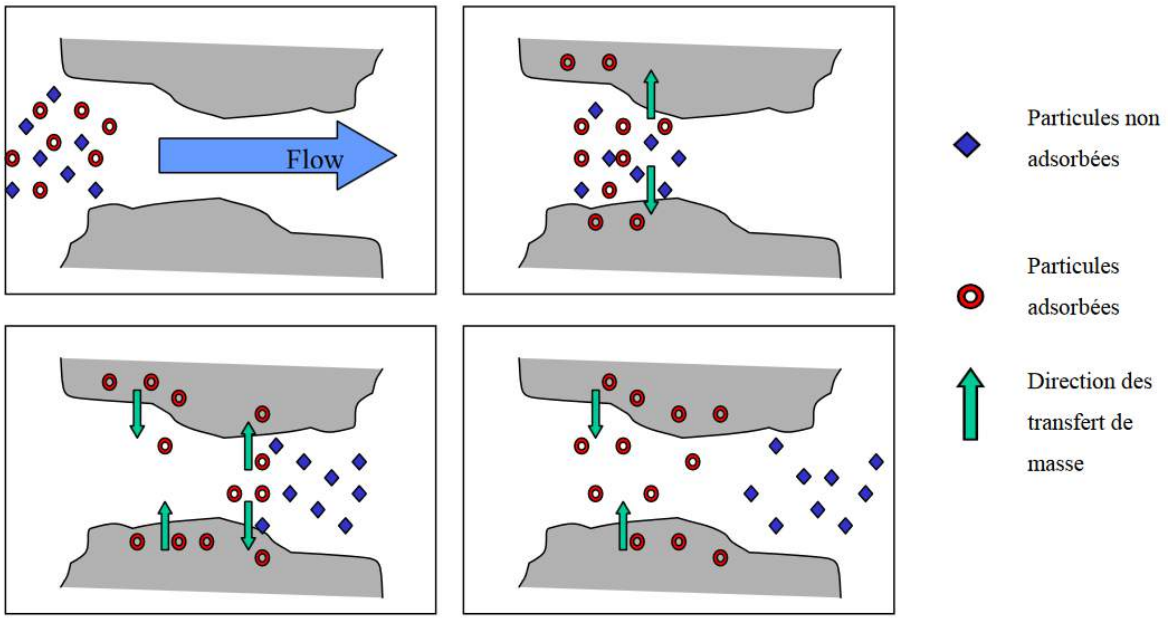


FIGURE 1.1 – Schéma du principe d'adsorption/désorption des contaminants dans les eaux souterraines, montrant l'effet de retard.

Dans le cadre de l'utilisation de particules de fer pour la dépollution des nappes phréatiques, la présence simultanée de plusieurs co-contaminants avec des propriétés physico-chimiques différentes peut modifier les procédés d'adsorption/désorption sur le réactif, aussi bien sur les sites de réaction que sur les sites non réactifs. L'efficacité du traitement varie alors d'un site de pollution à l'autre, selon la source de pollution et le type de sol en présence (DRIES et al., 2004).

1.2.6 Biodégradation

La biodégradation est le phénomène de dégradation de substances organiques par l'action de micro-organismes. La matière organique est alors décomposée en plusieurs éléments. On parle de biodégradation primaire, ou biotransformation, lorsque le produit initial perd son identité chimique, et de biodégradation ultime lorsqu'il y a formation de biomasse et produits inorganiques (FORBES et FORBES, 1994; SHIMP et al., 1990). On parle de biodégradation dynamisée lorsque des composés spécifiques sont ajoutés dans les sols dans le but d'améliorer les conditions de vie des micro-organismes.

Connaître la biodégradation des composés sur un site pollué améliore la prédiction du potentiel de transfert des polluants, et leur devenir, en phase dissoute. Les vitesses de dégradation de plusieurs familles de composés organiques sont représentées par des lois cinétiques d'ordre 1 (SHIMP et al., 1990).

1.3 Traitement chimique des solvants chlorés

Les solvants chlorés ont la particularité de pouvoir être oxydés ou réduits. Comme développé dans la section 1.1.2.3, la tendance préférentielle à l'oxydation ou la réduction d'un

composé peut être quantifiée par son potentiel d'ionisation qui représente la répartition de la densité électronique. De manière générale, pour les composés chlorés :

— l'oxydation est préférentielle lorsque la densité électronique est forte au niveau des atomes de carbone ;

— la réduction est préférentielle lorsque la densité électronique est faible au niveau des atomes de carbone.

Le tableau 1.4 regroupe différents couples de solvants chlorés et les valeurs des potentiels redox E° — reporté en volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH — à *p*H = 7 et 25 °C (DOLFING et al., 2006).

TABLEAU 1.4 – Potentiel redox de quelques couples de solvants chlorés.

Couple de solvants chlorés	Demi-équation électronique	E° (V/ESH) (pH = 7 et 25 °C)
Proton/Hydrogène	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	-0,42
1,1,2-TCA/CV	$C_2H_3Cl_3 + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_3Cl + 2\,Cl^-$	0,827
1,2-DCA/Ethylène	$C_2H_4Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_4 + 2\,Cl^-$	0,738
$CCl_4/CHCl_3$	$CCl_4 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons CHCl_3 + Cl^-$	0,673
PCE/TCE	$C_2Cl_4 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2HCl_3 + Cl^-$	0,574
1,1,1-TCA/1,1-DCA	$C_2H_3Cl_3 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2 + Cl^-$	0,561
$CHCl_3/CH_2Cl_2$	$CHCl_3 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons CH_2Cl_2 + Cl^-$	0,560
TCE/DCE	$C_2HCl_3 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_2Cl_2 + Cl^-$	0,527–0,550
1,1,2-TCA/DCA	$C_2H_3Cl_3 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2 + Cl^-$	0,513–0,538
CH_2Cl_2/CH_3Cl	$CH_2Cl_2 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons CH_3Cl + Cl^-$	0,493
CH_3Cl/Méthane	$CH_3Cl + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons CH_4 + Cl^-$	0,464
CA/Ethane	$C_2H_5Cl + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_6 + Cl^-$	0,462
CV/Ethylène	$C_2H_3Cl + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_4 + Cl^-$	0,450
DCE/CV	$C_2H_2Cl_2 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_3Cl + Cl^-$	0,397–0,420
1,1-DCA/CA	$C_2H_4Cl_2 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_5Cl + Cl^-$	0,397
1,2-DCA/CA	$C_2H_4Cl_2 + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_2H_5Cl + Cl^-$	0,375

Pour qu'une espèce puisse s'oxyder ou se réduire, elle doit être mise en contact avec respectivement un oxydant ou un réducteur. Ces réactions consistent en un échange électronique entre les deux espèces, qui peut être caractérisé en deux demi-réactions pour chacun des composés de la réaction, pour aboutir à une réaction d'oxydoréduction globale.

Oxydation	$Red_1 \longrightarrow Ox_1 + n_1e^-$
Réduction	$Ox_2 + n_2e^- \longrightarrow Red_2$
Réaction d'oxydoréduction	$n_2Red_1 + n_1Ox_2 \longrightarrow n_2Ox_1 + n_1Red_2$

Du fait des valeurs de potentiel électrochimique, les méthodes chimiques de dégradation des solvants chlorés *in situ* sont basées aussi bien sur l'oxydation que sur la réduction. Elles sont alors appelées oxydation chimique *in situ* (*In Situ Chemical Oxidation*, ISCO) et réduction chimique *in situ* (*In Situ Chemical Reduction*, ISCR).

1.3.1 Oxydation chimique

Il existe quatre principaux types d'oxydants utilisés pour le traitement *in situ* : le permanganate de potassium ou de sodium, les systèmes à base de peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium et l'ozone (LEMAIRE et al., 2013; SIMONNOT et CROZE, 2012). En plus, l'utilisation du ferrate est envisagée du fait de son fort pouvoir oxydant. Le tableau 1.5 présente les demi-réactions électroniques et leur potentiel standard.

TABLEAU 1.5 – Potentiel redox standard des principaux oxydants, à 25 °C.

Nom des réactions	Demi-équation électronique	Potentiel standard E° (V/ESH)
Oxygène	$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1,229
Chlore	$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	1,358
Permanganate	$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_{2\,(s)} + 2\,H_2O$	1,679
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1,776
Persulfate	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$	2,010
Ozone	$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,076
Ferrate	$FeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4\,H_2O$	2,20
Radical sulfate	$SO_4^{\bullet -} + e^- \rightleftharpoons SO_4^{2-}$	2,60
Radical hydroxyle	$2\,HO^\bullet + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	2,80

Les demi-réactions d'oxydation totale des deux composés chlorés sont :

Hexachloroéthane	$C_2Cl_6 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 6\,Cl^- + 8\,H^+ + 2\,e^-$
Hexachlorobutadiène	$C_4Cl_6 + 8\,H_2O \rightleftharpoons 4\,CO_2 + 6\,Cl^- + 16\,H^+ + 10\,e^-$

L'oxydation totale des composés chlorés entraîne la formation de dioxyde de carbone CO_2 et d'ions chlorure Cl^-.

1.3.1.1 Permanganate

Le permanganate est un oxydant fort très répandu dans le domaine du traitement des eaux. Il est utilisé en traitement des eaux municipales notamment pour éliminer le fer, le goût, les odeurs et la turbidité de ces eaux, ou encore en traitement des eaux usées pour éliminer les sulfures, les mercaptans, les cyanures et les phénols. La dégradation des composés chlorés par le permanganate à l'échelle laboratoire a été démontrée au début des années 1990 (VELLA et VERONDA, 1994), et les premières injections sur site ont eu lieu à partir de la fin de la décennie, après le développement de nouvelles technologies d'injection (SCHNARR et al., 1998). Le permanganate est intéressant pour la dégradation de composés organiques chlorés présentant une double liaison C=C, comme les chloroéthènes, les chloropropènes et les chlorobenzènes (BROWN, 2010). Le permanganate est également plus efficace sur les composés possédant peu d'atomes de chlore ; ainsi, la demi-vie du 1,1-DCE est inférieure à celle du TCE, elle-même inférieure à celle du PCE (WALDEMER et TRATNYEK, 2006).

La réactivité du permanganate varie selon l'acidité du milieu. Dans les conditions naturelles, c'est la réaction à trois électrons, entrainant la formation de dioxyde de manganèse MnO_2, qui est principalement observée.

pH < 3,5	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$
3,5 < pH < 12	$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2\downarrow + 4\,HO^-$
pH > 12	$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$

Le permanganate est commercialisé sous deux types de sels : le permanganate de sodium ou le permanganate de potassium. La réactivité étant la même, le choix s'effectue selon le site à traiter, l'aspect financier ou la concentration désirée. Le permanganate de sodium, plus soluble (900 $g \cdot L^{-1}$ à 20 °C), est vendu sous forme liquide, tandis que le permanganate de potassium, beaucoup moins soluble (64 $g \cdot L^{-1}$ à 20 °C), est vendu sous forme de cristaux à dissoudre. Le permanganate de potassium est moins cher que le permanganate de sodium, mais il peut nécessiter une étape préliminaire de dissolution selon le type d'injection mis en place.

Le permanganate a toutefois trois principales limitations d'utilisation : d'abord, bien qu'il soit efficace sur les solvants chlorés possédant une double liaison, il est peu efficace sur les alcanes chlorés comme les chlorométhanes (BROWN, 2010; WALDEMER et TRATNYEK, 2006). Ensuite, il est facilement consommé par la matière organique ou les minéraux réduits du sol malgré le fait qu'il soit relativement stable et bien distribué dans cet environnement souterrain ; enfin, le dioxyde de manganèse MnO_2, un des produits de dégradation, est un précipité qui peut diminuer la perméabilité du milieu par colmatage des pores, ou formant une « couenne » autour de la phase pure, empêchant le contact avec l'oxydant (CONRAD et al., 2002). Pour les zones de faible perméabilité, CHOKEJAROENRAT et al. (2014) ont mis en avant l'amélioration de l'oxydation du TCE par le permanganate en utilisant du xanthane et des adjuvants de stabilisation, permettant de limiter la formation du précipité MnO_2. Il est possible de travailler dans un pH acide pour empêcher la formation du précipité (HUANG et al., 2004), ou de libérer progressivement le permanganate (CHRISTENSON et al., 2012).

1.3.1.2 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est le premier oxydant utilisé pour le traitement *in situ* de composés organiques, notamment les pollutions au formaldéhyde. Ses premières applications commerciales en dépollution des eaux souterraines datent du milieu des années 1990 principalement pour éliminer les aromatiques monocycliques (BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) et les hydrocarbures pétroliers raffinés de type légers. L'efficacité de la technologie utilisant le peroxyde d'hydrogène étant rapidement démontrée, des essais en laboratoire et sur terrain ont vu le jour sur les composés chlorés (GATES et SIEGRIST, 1995; LEUNG et al., 1992; RAVIKUMAR et GUROL, 1994).

Le peroxyde d'hydrogène est commercialisé en solution concentrée entre 20 et 70%, puis dilué sur site avant utilisation. Sa forte réactivité est due à la formation de radical hydroxyle $HO^\bullet$. Cependant, le peroxyde d'hydrogène est rarement utilisé seul pour l'ISCO, mais avec des ions ferreux ou, plus récemment, avec du fer zéro-valent (REDDY et al., 2016). Ces systèmes sont alors appelés « réactif de Fenton ». L'intérêt est notamment la formation d'un très grand nombre d'espèces actives oxygénées résultant de la réduction du peroxyde d'hydrogène, comme le radical hydroxyle $HO^\bullet$, comme le radical perhydroxyle $HOO^\bullet$ ($E° = 1{,}7$ V), l'anion hydroperoxyde HOO^- (200 fois plus réactif que l'ion hydroxyle HO^-, $E° = -0{,}88$ V), le superoxyde $O_2^{\bullet-}$ ($E° = -2{,}4$ V) ou encore l'oxygène singulet $^1O_2$. Certains de ces composés sont des oxydants et les autres sont des réducteurs, d'où le nom de

« catalyzed H_2O_2 propagations (CHP) » (WATTS et al., 2006).

La principale limitation à l'usage du peroxyde d'hydrogène est sa faible stabilité *in situ*, avec une durée de vie très faible des radicaux générés et donc une efficacité de traitement réduite, associée à un faible rayon d'action. Sa décomposition est une réaction exothermique entrainant la formation d'eau et d'oxygène. La formation d'un large volume d'oxygène peut augmenter les limites d'explosivité ou la température d'auto-inflammation des composés vaporisés par stripping.

Des systèmes dérivés utilisant le peroxyde d'hydrogène ont été développés. Certains utilisent le peroxyde d'hydrogène sous forme liquide et d'autres sont formes de solides libérant, en solution, du peroxyde d'hydrogène. Les premiers sont basés sur le réactif de Fenton avec l'utilisation de fer chélaté ou l'ajout d'un agent stabilisant (citrate, malonate ou phytate). Les seconds comme le peroxyde de calcium (CaO_2), le peroxyde de magnésium (MgO_2) et le percarbonate de sodium ($2\,Na_2CO_3{,}3\,H_2O_2$) vont produire du peroxyde d'hydrogène en s'hydrolysant. L'objectif est d'obtenir une formation contrôlée de peroxyde d'hydrogène afin d'augmenter sa longévité. Il faut noter que leur utilisation rend le milieu basique, ce qui dans certains cas doit être compensé par une neutralisation en aval du point d'injection (BROWN, 2010).

1.3.1.3 Persulfate de sodium

Le persulfate est un oxydant fort commercialisé sous forme de sel de sodium, de potassium ou d'ammonium. Il est notamment utilisé en tant qu'initiateur de réaction de polymérisation, agent de blanchiment ou encore pour graver le cuivre sur les circuits imprimés. Les premières utilisations du persulfate de sodium dans le domaine environnemental remontent à la fin des années 1990 (HOAG et al., 2000; PUGH, 1999) afin de trouver des alternatives au peroxyde d'hydrogène et au permanganate, qui possèdent tous les deux quelques limites d'utilisation, comme une mauvaise stabilité *in situ*, une mauvaise réactivité avec certains solvants chlorés ou encore une consommation du réactif par la matière organique ou minérale réduite présente naturellement dans le sol.

Contrairement au peroxyde et au permanganate, le persulfate n'a été que peu utilisé industriellement en traitement des eaux, ce qui entraîne quelques lacunes de documentation concernant sa réactivité et ses applications. Il peut réagir suivant deux principaux mécanismes : par oxydation directe et par réaction radicalaire entrainant la formation de radical sulfate. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer une activation. Différents modes d'activation sont possibles et dépendent du type de polluants, mais les principaux sont la chaleur, entre 35 et 45 °C pour les COHV (HOAG et al., 2000; HOUSE, 1962), l'utilisation de peroxyde d'hydrogène, de cations métalliques comme Fe^{2+} ou encore de catalyseurs solides à base de fer comme les nanoparticules de fer, la magnétite ou la maghémite (OH et al., 2016).

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$$
$$S_2O_8^{2-} + \text{initiateur} \longrightarrow SO_4^{\bullet -} + (SO_4^{\bullet -} \text{ ou } SO_4^{2-}) \text{ (et sous-produit)}$$

Le persulfate de sodium a une grande solubilité dans l'eau (environ $550\,g\cdot L^{-1}$ à 20 °C), facilitant l'application de fortes concentrations, et est plus dense que l'eau ($\rho = 2{,}4\,g\cdot cm^{-3}$). De plus, le radical sulfate possède une très forte réactivité, ce qui fait de lui une bonne alternative, d'autant plus qu'il est plus stable dans le temps que ce dernier dans le sous-sol.

Le persulfate possède également plusieurs avantages qui lui sont propres : bien que la cinétique de dégradation du persulfate soit assez lente, celle du radical sulfate est rapide, et il réagit moins avec la matière organique du sol (BROWN, 2010). Le persulfate est très réactif en milieu très acide (pH < 3) mais également en milieu très alcalin (pH > 10), conditions qui ne sont pas naturellement présentes.

1.3.1.4 Autres oxydants

D'autres agents oxydants sont cités et utilisés pour l'oxydation *in situ*. Un des plus fréquents est l'ozone. Il est toutefois difficile à mettre en place du fait que ce soit un gaz peu soluble dans l'eau et a une stabilité très limitée. Il nécessite donc une production directement sur site. En plus de la réaction directe de l'ozone sur les composés chlorés — en tant que 1,3-dipôle, agent électrophile ou agent nucléophile —, l'ozone peut produire de nombreuses espèces actives comme le superoxyde et le radical hydroxyle (BROWN, 2010). La formation de radicaux hydroxyle peut être augmentée par l'utilisation combinée de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène (procédé peroxone) selon la réaction (1.27).

$$2\,O_3 + 3\,H_2O_2 \longrightarrow 4\,O_2 + 2\,HO^{\bullet} + 2\,H_2O \tag{1.27}$$

Il existe aussi le ferrate FeO_4^{2-}, fer de degré d'oxydation +VI, généralement commercialisé sous forme de sels de ferrate. Il n'est pas encore courant dans le domaine de la décontamination *in situ*, mais son application pour la dégradation de solvants chlorés est envisagée du fait de son fort pouvoir oxydant et de la formation d'ions hydroxydes et d'hydroxyde ferrique, combinant alors un pouvoir oxydant et un pouvoir coagulant (JIANG et LLOYD, 2002; SHARMA, 2013).

1.3.2 Réduction chimique

1.3.2.1 Principaux réducteurs utilisés

La réduction chimique des solvants chlorés est généralement réalisée à l'aide d'espèces réduites de soufre, de métaux zéro-valent ou d'hydrogène. La figure 1.2 illustre différents couples redox du fer et du soufre pouvant intervenir dans le cadre de la réduction chimique.

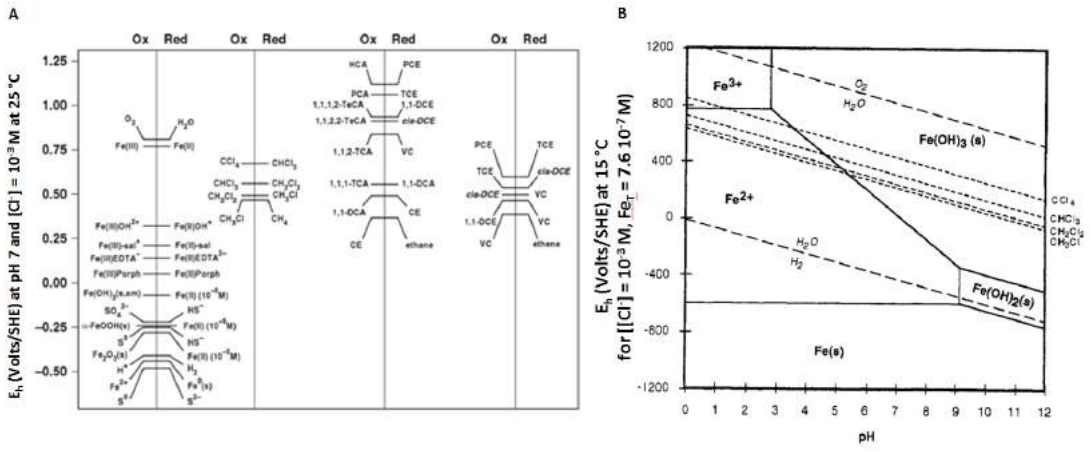


FIGURE 1.2 – (A) Potentiel redox des espèces à base de soufre et de fer, ainsi que des chlorométhanes, chloroéthanes et chloroéthènes à pH = 7 et $[Cl^-] = 10^{-3}$M (d'après CWIERTNY et SCHERER (2010), adapté de SCHWARZENBACH et al. (2003)). (B) Diagramme de Pourbaix simplifié pour le système Fe-H_2O à 15 °C, $[Cl^-] = 10^{-3}$M et $Fe_T = 7,610^-7$M (d'après MATHESON et TRATNYEK (1994)).

Les demi-réactions électroniques des principaux réducteurs ainsi que le potentiel standard sont indiqués dans le tableau 1.6.

TABLEAU 1.6 – Potentiel redox standard des principaux réducteurs, à 25 °C.

Nom des réactions	Demi-équation électronique	Potentiel standard E° (V/ESH) à pH = 0
Dihydrogène	$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$	0
Fer	$Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^-$	-0,447
Sulfure	$S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2\,e^-$	-0,476
Dithionite	$S_2O_4^{2-} + 4\,HO^- \rightleftharpoons 2\,SO_3^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^-$	-0,66
Zinc	$Zn^0 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^-$	-0,76

Les demi-réactions électroniques de réduction totale des composés organochlorés peuvent être exprimés selon l'équation suivante :

$$C_xH_yCl_z + z\,H^+ + 2\,z\,e^- \rightleftharpoons C_xH_{y+z} + z\,Cl^- \tag{1.28}$$

La réduction totale des composés chlorés entraîne la formation de l'alcane ou alcène — correspondant au nombre d'atomes de carbone de la molécule de base — et d'ions chlorure. Les hydrocarbures insaturés peuvent également être réduits en hydrocarbures saturés de même nombre d'atomes de carbone selon le type de réducteur. Les demi-réactions de réduction totale des deux composés chlorés étudiés sont :

Hexachloroéthane	$C_2Cl_6 + 6\,H^+ + 12\,e^- \rightleftharpoons C_2H_6 + 6\,Cl^-$
Hexachlorobutadiène	$C_4Cl_6 + 6\,H^+ + 12\,e^- \rightleftharpoons C_4H_6 + 6\,Cl^-$

Le barbotage d'hydrogène (*hydrogen sparging*) des aquifères contaminés par des solvants chlorés est une méthode prometteuse pour améliorer la déchloration microbienne *in situ*. Il est toutefois nécessaire de distribuer l'hydrogène efficacement tout au long de la zone contaminée afin d'obtenir une déchloration complète. De nouvelles technologies sont développées afin d'incorporer de l'hydrogène dans des mousses afin de favoriser et améliorer la distribution latérale de gaz. Actuellement, l'hydrogène peut être un réducteur efficace des solvants chlorés en présence de catalyseurs métalliques — tels que le palladium et le nickel — déposé sur un support solide (MARQUES et al., 1993; SCHREIER et REINHARD, 1995). HECK et al. (2008) ont observé par spectroscopie Raman à surface améliorée la formation de liaisons C-Pd et Cl-Pd, indiquant que l'hydrodéchloration (déchloration par l'hydrogène) s'opère séquentiellement par déchloration et hydrogénation.

En ce qui concerne les espèces à teneur réduite en soufre, elles comprennent généralement des espèces S(-II) et S(III), telles que les ions polysulfure S_n^{2-}, les sulfures d'hydrogène HS^- et H_2S et le dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$. Certaines études suggèrent que l'espèce réductrice n'est pas le dithionite $S_2O_4^{2-}$, mais un produit de dissociation (MAYHEW, 1978; MAYHEW et MASSEY, 1973). Sa forte réactivité provient de la structure de la molécule, composée de deux groupements SO_2^- reliés entre eux par une grande et faible liaison S−S entrainant la formation d'espèces radicalaires très réactives (AMONETTE et al., 1994; AMONETTE, 2002).

$$S_2O_4^{2-} \overset{K_{eq}}{\rightleftharpoons} 2\,SO_2^{\bullet -} \qquad K_{eq} = 1,4 \cdot 10^{-9}$$

Comme application sur la dépollution des sols, son efficacité a déjà été démontrée pour la réduction du chromate (chrome VI) en Cr^{3+} (IGNATIADIS et al., 2004) et les éthènes chlorés, comme le PCE et le TCE (IGNATIADIS et al., 2016).

La réduction chimique des solvants chlorés est étudiée à partir de la fin des années 1970 pour la déchloration de différents solvants chlorés — dichlorodiphényltrichloroéthane, chlorobenzène, endrine, heptachlore, chloroforme et hexachlorocyclopentadiène — provenant d'eaux résiduelles par des métaux zéro-valents, tels que le fer et l'aluminium dopés au cuivre (SWEENY, 1980). L'aluminium et le magnésium ont été fréquemment utilisés pour la déchloration en laboratoire de composés organochlorés en synthèse organique, mais aucune application pour le traitement des eaux souterraines n'a été développée (BROWN, 2010).

La déchloration *in situ* de composés organiques par réduction chimique est envisagée dans le début des années 1990, avec la démonstration de l'efficacité de particules de fer zéro-valent en barrière perméable réactive sur 14 chlorométhanes, chloroéthanes et chloroéthènes présents sur un site pollué (GILLHAM et O'HANNESIN, 1994). Du fait de son faible coût et sa relative faible toxicité, l'utilisation pour le traitement *in situ* des eaux souterraines est alors proposée (MATHESON et TRATNYEK, 1994). Initialement développée pour la gestion et le traitement des panaches de pollution (BROWN, 2010; GILLHAM et al.,

2010; HENDERSON et DEMOND, 2007), la technologie a été adaptée à partir des années 2000 pour le traitement des sources de pollution (KUEPER et al., 2014; TRATNYEK et al., 2014). Certaines études ont en effet montré que la faible mobilité des particules dans les eaux souterraines entraînait une nécessité d'injecter le fer proche des sources de contamination afin de ne pas devoir injecter une trop grande quantité de fer, ce qui engendre un coût beaucoup plus important (O 'CARROLL et al., 2013).

En parallèle à l'utilisation du fer, l'utilisation du zinc pour la réduction des composés organochlorés a également été proposée. De nombreuses études en laboratoire ont montré l'efficacité du zinc pour la réduction de chlorométhanes (WARREN et al., 1995), de chloroéthanes (ARNOLD et al., 1999; FENNELLY et ROBERTS, 1998), de chloroéthènes (ARNOLD et ROBERTS, 1998) ou encore chloropropanes (CUSHMAN, 2014; SARATHY et al., 2010). Le zinc est une alternative au fer pour une application sur site du fait d'un stockage plus simple (CHENG et WU, 2000) et d'une plus grande concentration tolérable pour une eau potable. En effet, la valeur maximale admissible pour une eau potable est de 200 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour le fer selon la directive sur les eaux 98/83/EC du 3 novembre 1998 et de 3 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour le zinc selon les directives de qualité pour l'eau de l'organisation mondiale de la santé (OMS ou WHO en anglais). Bien qu'une meilleure efficacité du zinc par rapport au fer ait été observée pour la déchloration d'alcanes chlorés, tels que le tétrachlorométhane et le 1,2,3-trichloropropane, la réactivité est fortement impactée par les conditions environnementales, plus que par la taille et la morphologie des particules (TRATNYEK et al., 2010). Egalement, en présence d'activité microbienne, la déchloration est plus rapide avec le fer qu'avec le zinc (MA et WU, 2008).

De plus, le fer fait partie des dix éléments les plus abondants de notre planète. Il joue un rôle clé dans de nombreux processus biogéochimiques impliquant des transferts d'électrons (réactions redox) en raison de son abondance, de son ubiquité et de ses propriétés physico-chimiques particulières. Le fer peut se trouver dans une grande variété d'espèces chimiques, telles que la forme élémentaire (ZVI pour zero-valent iron), les ions aqueux (Fe^{2+} et Fe^{3+}), les oxydes, les oxyhydroxydes, les sulfates et les sulfures, les silicates, les carbonates, etc. (voir figures 1.2 A et B). Dans toutes les conditions de pH, il existe des espèces de fer solubles, et de nombreux couples de fer ont un potentiel redox entrant dans le domaine de stabilité de l'eau, ce qui explique l'importance du fer dans un grand nombre de mécanismes redox où il peut agir comme réducteur ou comme oxydant.

La réduction de certains chloroalcanes par les ions ferreux est thermodynamiquement possible mais relativement lente (DOONG et WU, 1992; KLEČKA et GONSIOR, 1984). Toutefois, les ions ferreux « attachés » à une surface (*surface-bound*) ont une forte réactivité (FREDRICKSON et GORBY, 1996; JOHNSON et al., 1998) et peuvent notamment réduire le tétrachlorométhane et l'hexachloroéthane (ELSNER et al., 2004). Les rouilles vertes — minéraux composés de mélange d'hydroxydes de fer(II) et fer(III) — peuvent réduire les chloroéthanes et les chloroéthènes, notamment les composés avec un nombre important d'atomes de chlore comme l'hexachloroéthane, le pentachloroéthane, le PCE et le TCE (LEE et BATCHELOR, 2002b; O'LOUGHLIN et BURRIS, 2004). D'autres minéraux comme le sulfure de fer FeS, la pyrite FeS_2 et la magnétite Fe_3O_4 peuvent contribuer à la déchloration réductrice des chloroéthènes (GONG et al., 2016; LEE et BATCHELOR, 2002a; WEERASOORIYA et DHARMASENA, 2001).

1.3.2.2 Fer zéro-valent

Réactivité

Les premiers traitements *in situ* à base de fer zéro-valent pour la réduction des solvants chlorés ont été rapportés par TRATNYEK et al. (2003). Le fer est alors utilisé sous forme granulaire et a été mis en œuvre pour intercepter le panache de polluant et traiter les composés organochlorés (i) par système *funnel-and-gate* et (ii) par barrière réactive (O'HANNESIN et GILLHAM, 1998; WILKIN et al., 2003; ZHANG, 2003). Depuis, plusieurs centaines de sites ont fait l'objet d'une dépollution par le fer zéro-valent (BROWN, 2010; OBIRI-NYARKO et al., 2014).

Les premiers mécanismes de réduction des composés halogénés par le fer proposés dans la littérature montrent une diversité et une complexité dans les étapes de déchloration, mettant en jeu une hydrogénolyse, une hydrolyse, une ouverture de cycle, une réaction de condensation, une β-élimination ou encore des couplages entre mécanismes (SWEENY, 1980; VOGEL et al., 1987).

En plus de la réduction directe à la surface du fer, MATHESON et TRATNYEK (1994) proposent deux réactions supplémentaires : une par les ions ferreux Fe^{2+} dissous, bien que celle-ci soit lente, et l'autre par l'hydrogène produit lors de la corrosion du fer. Comme développé plus haut, la réduction par le dihydrogène nécessite la présence d'un catalyseur efficace pour contribuer à la réduction. Dans le cas contraire, une accumulation de dihydrogène à l'état gaz peut inhiber la réduction par blocage des sites actifs du fer (MATHESON et TRATNYEK, 1994).

Réduction directe	$Fe + RCl + H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + RH + Cl^-$
Réduction par Fe^{2+}	$Fe + 2\,H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$ $2\,Fe^{2+} + RCl + H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + RH + Cl^-$
Réduction par H_2	$Fe + 2\,H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$ $RCl + H_2 \xrightarrow{\text{catalyseur}} RH + Cl^- + H^+$

Du fait de l'oxydation rapide du fer et de la faible solubilité des espèces de fer(II) et fer(III), une couche d'oxyde de fer est présente en surface des particules (LI et al., 2006). La composition du minéral est assez complexe et comprend principalement des oxydes de fer(II) (FeO, wustite), de fer(II) et fer(III) (Fe_3O_4, magnétite), de fer(III) (Fe_2O_3, notamment l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ et la maghémite $\gamma-Fe_2O_3$), et des oxy-hydroxydes de fer(III) (FeOOH, notamment la gœthite $\alpha-FeOOH$, la lépidocrocite $\gamma-FeOOH$ et la feroxyhyte $\delta-FeOOH$) (FILIP et al., 2007; MU et al., 2017; NAGAYAMA et COHEN, 1962; UEGAMI et al., 2002). Différents modèles de transfert d'électrons sont proposés alors dans la littérature : (i) le transfert direct à la surface du fer dépourvu de couche d'oxyde, (ii) le transfert à partir du fer au travers les défauts de la couche d'oxyde, (iii) le transfert à partir de la couche d'oxyde semi-conductrice et (iv) le transfert métal-ligand (SCHERER et al., 1999).

La réduction directe à la surface du cœur de fer nécessite la diffusion du polluant à travers la couche, ce qui est possible dans ce cas du fait de sa nature poreuse (MU et al., 2017). Toutefois, ce phénomène peut être limité par la taille du polluant et la diffusion dans le sens opposé du Fe^{2+} produit lors de l'oxydation du fer. Egalement, du fait que le Fe^{2+} adsorbé/attaché en surface est un puissant réducteur (AMONETTE et al., 2000;

ELSNER et al., 2004; JOHNSON et al., 1998; SHAO et BUTLER, 2007), le polluant va réagir avant d'atteindre le cœur de la particule. Egalement, les défauts présents au niveau de la couche peuvent servir de catalyseur pour les réactions d'hydrodéchloration (déchloration par l'hydrogène) (LIU et al., 2005). Ainsi, dans le cas d'une couche non-conductrice qui empêcherait le transfert d'électrons du cœur de la particule, la réduction des composés organochlorés a lieu uniquement via un processus chimique indirect impliquant les deux produits de corrosion Fe^{2+} et H_2 (MAKOTA et al., 2017; NOUBACTEP, 2016).

En milieu oxique, le fer réagit préférentiellement avec l'oxygène dissous (MATHESON et TRATNYEK, 1994), selon la réaction :

Réaction avec l'oxygène $$2\,Fe + O_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H_2O$$

En plus de cette réaction parasite, la présence d'oxygène peut favoriser la formation d'une couche de passivation d'oxy-hydroxyde de fer(III) en surface du fer (FARRELL et al., 2000; MATHESON et TRATNYEK, 1994), entrainant une diminution significative de l'efficacité de réduction (SZECSODY et al., 2000). Cela peut être expliqué par une diminution de la porosité de la couche, limitant la diffusion du polluant et de Fe^{2+}. Egalement, la magnétite peut également être oxydée en maghémite, oxyde de fer moins conducteur (GREENWOOD et EARNSHAW, 1997; HANEDA et MORRISH, 1977; REBODOS et VIKESLAND, 2010; YAN et al., 2013). Il est possible d'utiliser d'autres réducteurs en complément du fer zéro-valent, comme le dithionite de sodium qui permet d'améliorer l'efficacité de dégradation des solvants chlorés par le fer, en augmentant sa durée de vie dans le sol et en empêchant le développement d'une couche de passivation de $Fe(OH)_3$ ou Fe_2O_3 à la surface du fer (XIE et CWIERTNY, 2010). L'ajout de dithionite de sodium ou d'un autre réducteur soluble permet alors d'augmenter les taux de réduction des chlorométhanes, des chloroéthanes, des chloroéthènes et des chlorobenzènes (BROWN, 2010; LEE, 2004). Egalement, le dithionite et les autres espèces sulfurées peuvent être utilisées pour la sulfuration du fer zéro-valent dans le but d'améliorer la réactivité vis-à-vis des solvants chlorés en limitant la recombinaison de l'hydrogène atomique, et donc la corrosion du fer (FAN et al., 2017; HAN et YAN, 2016; LI et al., 2017b).

Plusieurs méthodes — directes ou indirectes — peuvent être utilisées pour caractériser le devenir des particules de fer et leurs effets dans les eaux souterraines. Les mesures directes sont basées sur l'analyse directe des particules de fer, par l'utilisation de techniques microscopiques, spectroscopiques ou par diffraction. Ces techniques sont notamment utilisées pour caractériser l'évolution structurale de la couche d'oxyde de fer, et donc le vieillissement des particules (BAER et al., 2008; FILIP et al., 2014; SARATHY et al., 2008). Toutefois, pour une application sur site, il est parfois difficile d'utiliser ces techniques du fait de la problématique liée à la récupération de particules de fer zéro-valent. Les méthodes indirectes sont basées sur la caractérisation des changements de conditions physico-chimiques liées à l'utilisation des particules de fer. Les principales méthodes consistent à mesurer la production de dihydrogène, le fer total, l'oxygène dissous, ou encore les conditions de pH, potentiel redox et conductivité (LIU et LOWRY, 2006; SHI et al., 2015; VELIMIROVIC et al., 2014). Ces techniques ont l'avantage d'évaluer la zone globale impactée par l'introduction de particules, pour permettre un suivi à long-terme des modifications des conditions géochimiques.

Développement

Des recherches ont continuellement lieu dans le but d'augmenter l'efficacité du traitement des composés organochlorés par les particules de fer. Rapidement, l'utilisation de

particules de fer de taille nanométrique (diamètre compris entre 10 et 100 nm) et micrométrique a été étudiée pour permettre l'injection directe du fer dans le sol et les eaux souterraines, mais également afin d'améliorer la réactivité et la mobilité des particules (DOMÍNGUEZ et al., 2016; LI et al., 2006; TOSCO et al., 2014). Ces particules de fer peuvent être préparées par des approches ascendantes (*bottom-up*) ou descendantes (*top-down*). L'approche *bottom-up*, qui consiste à former les nanoparticules à partir d'éléments plus petits (atomes ou molécules), est généralement réalisée par réduction d'espèces de fer(II) ou fer(III) dissous par le borohydrure de sodium $NaBH_4$ (WANG et ZHANG, 1997). L'approche *top-down* consiste en la décomposition de matériaux grossiers à l'aide de technique comme la lithographie optique, la gravure ionique ou le fraisage (LI et al., 2009; MU et al., 2017). Le troisième procédé de synthèse est la réduction thermique, qui consiste en la réduction de précurseur d'oxydes de fer par l'hydrogène à des températures élevées. Egalement, la synthèse électrochimique couplée à un traitement par ultrasons apparaît comme une technique prometteuse et économique pour une production à large échelle, car elle ne nécessite pas d'agent de réduction — uniquement de l'électricité et des électrodes — et d'éviter une large production de dihydrogène (CHEN et al., 2004; IRANZO et al., 2015). Plus récemment, des procédés de synthèse verts utilisant les déchets de l'industrie alimentaire ou des extraits de plantes sont rapportés dans la littérature (MACHADO et al., 2014, 2015).

Si les surfaces spécifiques des microparticules de fer sont généralement inférieures à 2 $m^2 \cdot g^{-1}$ (LIEN et ZHANG, 2001; WANG et ZHANG, 1997), celles des nanoparticules de fer sont comprises entre 25 et 55 $m^2 \cdot g^{-1}$ (SHIH et al., 2011; TRATNYEK et JOHNSON, 2006; WANG et ZHANG, 1997; ZHANG, 2003; ZHANG et ELLIOTT, 2006). Comme illustré sur la figure 1.3, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique a_S est grande. Ainsi, du fait de cette caractéristique, les nanoparticules disposent d'un plus grand nombre de sites actifs susceptibles de réagir avec les solvants chlorés, et donc d'une plus grande densité électronique accessible (AMIR et LEE, 2011; XIE et CWIERTNY, 2010). Selon la taille des particules, leur coefficient de collage α (*sticking coefficient*) — qui représente le rapport du flux de molécules adsorbées sur le flux incident, et donc le nombre de collisions résultant en une adsorption — ou encore les conditions géochimiques, les distances de transport peuvent varier de quelques millimètres à quelques centimètres seulement (TRATNYEK et JOHNSON, 2006).

Une limitation à l'utilisation de nano- et micro-particules est l'agrégation et la sédimentation dans le milieu naturel, entrainant une diminution de la surface spécifique et de la réactivité. Ces phénomènes sont liés à une mauvaise stabilité du fait du magnétisme du fer et du rapport surface/volume élevé. Pour atténuer ce problème d'agglomération des particules, ZHAO et al. (2014) ont mis en évidence l'utilisation de l'irradiation ultrasonique à 20 kHz lors de la synthèse de nanoparticules de Ni/Fe pour augmenter leur surface spécifique, celle-ci passant de 19,97 $m^2 \cdot g^{-1}$ sans ultrasons à 38,28 $m^2 \cdot g^{-1}$ avec ultrasons, et limiter leur agrégation. Il est également possible de modifier la surface des particules de fer et créer des forces électrostatiques et/ou stériques afin de limiter les forces d'attraction magnétiques interparticulaires pour augmenter la stabilité (WIESNER et BOTTERO, 2007). Pour cela, un agent de stabilisation — comme de l'amidon (HE et ZHAO, 2005), de la carboxyméthylcellulose de sodium (DONG et al., 2011; HE et ZHAO, 2007), des biopolymères comme la gomme de guar ou la gomme xanthane (COMBA et al., 2011; GASTONE et al., 2014; TIRAFERRI et al., 2008; XUE et SETHI, 2012), du polyéthylène glycol (SAN ROMÁN et al., 2016), du polyméthacrylate de méthyle ou de l'acide polyacrylique (COLOMBO et al., 2015; LAUMANN et al., 2013; WANG et al., 2013) — ou un support — comme de la bento-

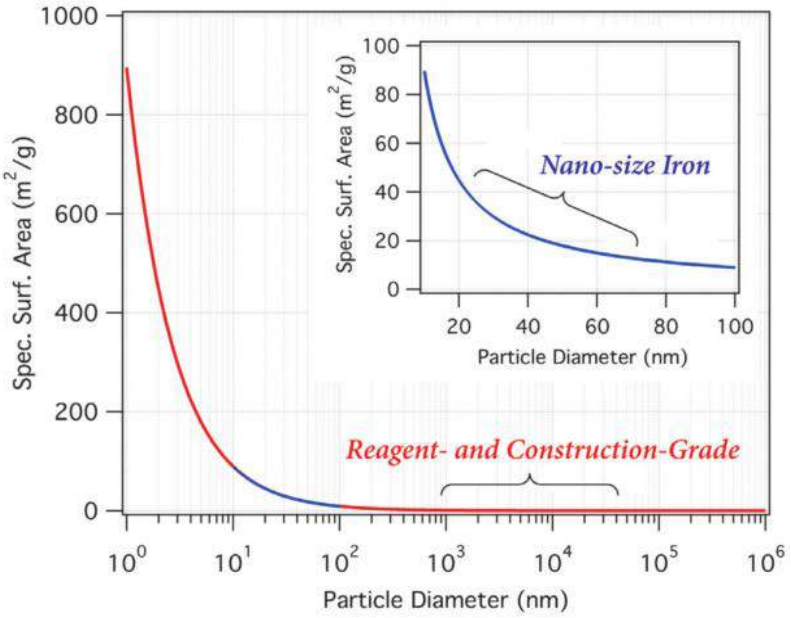


FIGURE 1.3 – Evolution de la surface spécifique de particules de fer selon leur diamètre, calculé en considérant une géométrie sphérique et une densité de 6,7 $g \cdot cm^{-3}$ — moyenne des densités du fer zéro-valent et de la magnétite — (d'après TRATNYEK et JOHNSON (2006)).

nite (SU et al., 2011), du carbone activé (MACKENZIE et al., 2012), des nanotubes de carbone (XU et al., 2013) ou des membranes/résines (NI et YANG, 2014; ZHOU et al., 2016) — peuvent être utilisés, pendant ou après la synthèse des nanoparticules. Ces agents de stabilisation sont également connus pour augmenter le transport des nanoparticules de fer en milieu poreux et hétérogène (KUMAR et al., 2017), et ce jusqu'à plusieurs mètres. Une meilleure mobilité des particules de fer à surface modifiée a également été observée pour une faible concentration (< 30 $mg \cdot L^{-1}$) (HE et ZHAO, 2007; SALEH et al., 2008; SCHRICK et al., 2004) ou pour des microparticules (HYDUTSKY et al., 2007). Le tableau 1.7 montre les performances de différents agents sur la stabilité et le transport des nanoparticules de fer (REDDY et al., 2016).

TABLEAU 1.7 – Performance de différents polymères sur la stabilisation des nanoparticules de fer (REDDY et al., 2016).

Composé	Type de stabilisation	Performance	
		Stabilité	Transport
Polyéthylène glycol	Stérique	Faible	Bonne
Gomme de guar	Stérique	Suggéré faible	Faible
Acide polyacrylique	Electrostérique	Bonne	Excellente
Carboxyméthylcellulose	Electrostérique	Excellente	Excellente

La réactivité des particules est toutefois altérée du fait du blocage de certains sites actifs de réduction et des phénomènes d'inhibition de transfert de matière du fait de la structure « loop-tail-train » des polymères sur la surface (PHENRAT et al., 2009a, 2008; SALEH et al., 2007). Il est donc nécessaire de trouver le meilleur compromis entre la concentration du modificateur de surface et la surface active disponible pour la réduction (WANG et al., 2015).

Malgré la rapide déchloration des composés les plus chlorés (4 atomes de chlore ou plus), les composés les moins chlorés sont moins réactifs vis-à-vis du fer zéro-valent, ce qui peut entrainer une accumulation de composés organochlorés intermédiaires potentiellement plus toxiques. Différents systèmes polymétalliques dans lesquels un métal — palladium, nickel, cuivre et argent principalement — est déposé sur les particules de fer ont alors été proposés. En effet, l'utilisation d'un second métal plus noble que le fer permet (i) de favoriser la libération rapide des électrons (XU et ZHANG, 2000), et (ii) de catalyser les réactions avec le dihydrogène. Parmi les métaux, le palladium est le plus souvent utilisé du fait de sa capacité à absorber jusqu'à 900 fois son propre volume en hydrogène.

MUFTIKIAN et al. (1995) ont d'abord montré l'efficacité du fer palladisé pour la déchloration des composés chlorés avec un et deux atomes de carbones. CWIERTNY et al. (2006) suggèrent qu'avec les particules bimétalliques, le taux de déchloration est plus important principalement du fait des réactions avec l'hydrogène atomique, car les constantes de réduction sont corrélées à la solubilité de l'hydrogène atomique avec chaque additif. Les métaux comme le palladium et le nickel dissocient le dihydrogène produit par la corrosion anaérobie du fer pour former de l'hydrogène atomique H* hautement réactif à la surface du fer (KIM et CARRAWAY, 2003). Un autre effet bénéfique du second métal est la production d'un plus faible nombre d'intermédiaires réactionnels, ce qui permet de limiter la production de composés comme les isomères de dichloroéthylène ou le chlorure de vinyle (LOWRY et REINHARD, 1999; ZHANG et al., 1998). Cet effet peut s'expliquer par la dissociation totale des liaisons C-Cl en surface du métal, notamment sur le palladium (HE et ZHAO, 2008; PARK et al., 1997; SRIWATANAPONGSE et al., 2006). LIEN et ZHANG (2007) ont montré l'effet catalytique du palladium déposé sur des particules de fer pour la réduction du TCE, avec une constante de vitesse de 60 à 70 fois plus élevée qu'avec des nanoparticules de fer seules, lorsque les particules de fer contiennent de 1 à 5 % en masse de palladium; au-delà, la constante de réaction décroit du fait d'une plus faible surface active du fer pour la réaction, jusqu'à une absence de réaction lorsque le palladium représente au moins 50 % en masse de la particule, du fait d'un recouvrement trop important de la surface (figure 1.4). Un effet similaire est observé pour les microparticules de Ag/Fe sur l'hexachlorobenzène, bien qu'un ratio $\frac{Ag}{Fe}$ plus faible (0,09 %) est suffisant pour obtenir la meilleure efficacité de déchloration (NIE et al., 2013; XU et ZHANG, 2000).

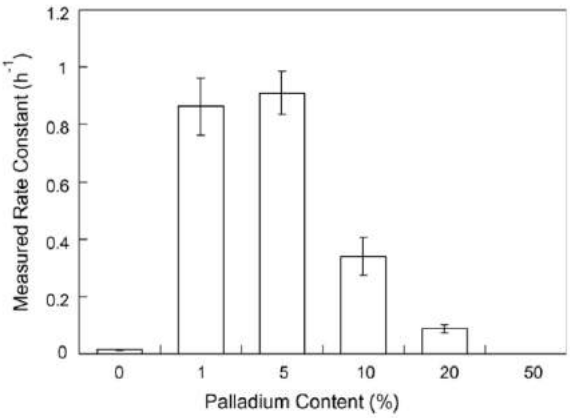


FIGURE 1.4 – Influence du pourcentage de palladium sur la cinétique de réduction du TCE par des nanoparticules Pd/Fe (LIEN et ZHANG, 2007).

Pour la dégradation du TCE, les constantes de vitesse normalisées associées sont classées dans l'ordre : Pd/Fe > Pd/Zn > Ni/Fe > Cu/Fe > Ni/Zn > Cu/Zn > Fe > Zn (KIM et CARRAWAY, 2003). Ce classement montre la meilleure efficacité globale pour les particules à

base de fer comparée aux particules à base de zinc, et une constante de vitesse plus élevée pour des particules possédant du palladium. Cette conclusion est confirmée par LIN et al. (2004), qui observent la meilleure activité catalytique sur la dégradation du TCE avec le palladium, suivi du ruthénium, du platine et de l'or. Pour la déchloration du 1,1,1-TCA, CWIERTNY et al. (2006) ont observé un classement différent : Ni/Fe ≈ Pd/Fe > Cu/Fe > Co/Fe > Au/Fe ≈ Fe > Pt/Fe. Les auteurs suggèrent alors que la différence s'explique par une réactivité différente des chloroéthènes et des chloroéthanes.

En 2009, près de 30 % des procédés de dépollution sur site sont réalisés à l'aide de particules bimétalliques (KARN et al., 2009), alors que seules les particules de fer monométalliques sont utilisées en Europe (MUELLER et al., 2012). Les principales raisons sont liées au coût de ces particules mais également à la toxicité du second métal, notamment du nickel qui est inscrit sur la liste des substances prioritaires.

Tout comme pour les particules monométalliques, l'utilisation d'un agent de stabilisation permet de limiter l'agrégation des particules bimétalliques. Enfin, des particules trimétalliques peuvent également être synthétisées pour permettre, selon les formulations, de profiter d'effets synergiques entre les différents métaux (ABAZARI et al., 2013; SHARMA et al., 2016).

Toxicité des particules

Les risques potentiels des suspensions de nanoparticules de fer zéro-valent dans l'eau pour les injections *in situ* dans les sols et les eaux souterraines ne sont pas clairement établis (GRIEGER et al., 2010; JANG et al., 2014). Des études sur d'autres matériaux de taille nanométrique, comme les nanotubes de carbone ou les fullerènes, ont montré des preuves spécifiques d'un risque humanitaire et écologique, même si les nanoparticules de fer ne sont pas aussi petites, réactives, persistantes ou mobiles (REIJNDERS, 2006; TRATNYEK et JOHNSON, 2006).

Les études en laboratoire montrent qu'un effet antimicrobien sur *Escherichia coli* est observé pour des particules nanométriques, mais pas pour des particules plus grosses (LEE et SEDLAK, 2008). En plus d'un effet de taille, la composition et la quantité de particules a également un rôle dans l'effet antimicrobien (VELIMIROVIC et al., 2015). Les principaux effets néfastes sont liés aux dommages physiques comme la perturbation de la membrane cellulaire, mais surtout au stress oxydant généré par la formation d'espèces réactives de l'oxygène (*reactive oxygen species*, ROS, à savoir le peroxyde d'hydrogène, le radical superoxyde et le radical hydroxyle), qui résultent de l'oxydation des espèces actives du fer qui résultent de l'oxydation de Fe^0 et de Fe^{2+} (LEFEVRE et al., 2016).

Il est à noter que le vieillissement des particules de fer zéro-valent dans l'eau, à savoir la formation progressive d'oxydes ou d'oxy-hydroxydes de fer passifs, diminue la toxicité des particules (MUNAKATA et REINHARD, 2007; PHENRAT et al., 2009b; YAN et al., 2010). Egalement, plusieurs études ont mis en avant l'impact positif du revêtement polymérique déposé sur les particules de fer sur la biodisponibilité, celui-ci servant de source de carbone pour la stimulation microbienne (HE et al., 2010; TOSCO et al., 2014; YAN et al., 2013). Ce dernier point montre que le choix du polymère est important pour permettre la combinaison d'une dégradation abiotique avec une dégradation biotique.

Des études sur site sont toutefois nécessaires pour évaluer les effets en conditions réelles et sur un plus long-terme (LEFEVRE et al., 2016; LEI et al., 2018; LOWRY et CASMAN, 2009), avec une analyse de cycle de vie complémentaire.

1.3.3 Demande stœchiométrique théorique

Connaître la stœchiométrie théorique à produit final fixé permet de déterminer la quantité nécessaire pour réaliser la réaction complète désirée, à savoir ici l'oxydation ou la réduction des solvants chlorés (BROWN, 2010; RANC et al., 2016). Il est important de bien déterminer la stœchiométrie afin de ne pas sous-estimer la quantité de réactif, ce qui représenterait un déficit de réactif, entrainant une réaction incomplète, ou au contraire mettre une quantité trop importante, ce qui représenterait un surplus de réactif, entrainant une perte inutile de matière et d'argent. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'écriture des réactions d'oxydoréduction. Il est également courant de passer par la détermination de la masse équivalente (ou masse molaire normalisée), qui correspond au rapport de la masse molaire M du constituant sur le nombre d'électrons échangés :

$$\text{Masse équivalente} = \frac{\text{Masse molaire}}{\text{Nombre d'électrons transférés}} \tag{1.29}$$

Le nombre d'électrons transférés se déduit des demi-équations électrochimiques correspondant à chaque couple oxydant/réducteur (couple du solvant chloré et couple de l'agent oxydant ou réducteur). La stœchiométrie massique se déduit alors par la relation suivante :

$$\text{Stœchiométrie} = \frac{\text{Masse équivalente en réactif}}{\text{Masse équivalente en solvant chloré}} \tag{1.30}$$

La détermination d'une stœchiométrie massique est courante car cela permet de connaitre directement la quantité de matière à fournir. Ce calcul permet notamment de comparer la quantité de réactif nécessaire par rapport à une même quantité de polluant, à savoir 1 gramme. Il est également possible de déterminer la stœchiométrie molaire via les demi-équations redox, puis de convertir en stœchiométrie massique ensuite.

La stœchiométrie pour les principaux composés purs de la bulle selon les différents réactifs est présentée dans le tableau 1.8. Lors d'un mélange de composés, il faut prendre en compte le pourcentage de chacun des composés pour établir la stœchiométrie.

Pour déterminer précisément la stœchiométrie, il est nécessaire de connaître la quantité totale de polluant, c'est-à-dire la masse de polluant dissous, la masse de polluant adsorbé et la masse de polluant en phase pure. Pour une application *in situ*, le rapport stoechiométrique est fortement influencé par des réactions non désirables (demande naturelle en oxydant ou en réducteur), comme les réactions avec l'eau, l'oxygène ou la matière organique naturelle (SHI et al., 2015). Par conséquent, une dose plus élevée est généralement nécessaire pour observer une déchloration complète, en particulier pour compenser la passivation du fer et la réduction des ions métalliques ou leur adsorption sur la surface du fer. De plus, il est important d'identifier l'équation d'oxydation correspondante en fonction des conditions environnementales (spéciation d'équilibre, phases métastables ou hétérogénéité du milieu) (TRATNYEK et al., 2014).

TABLEAU 1.8 – Stœchiométrie théorique massique pour les composés chlorés du site pollué, d'après l'équation 1.11.

Composé	Permanganate ($g \cdot g^{-1}$)	Fenton ($g \cdot g^{-1}$)	Persulfate ($g \cdot g^{-1}$)
Hexachlorobutadiène	2,01 (CO_2)	0,65 (CO_2)	4,55 (CO_2)
Hexachloroéthane	0,45 (CO_2)	0,14 (CO_2)	1,01 (CO_2)
Perchloroéthylène	1,27 (CO_2)	0,41 (CO_2)	2,87 (CO_2)
Pentachlorobenzène	4,21 (CO_2)	1,36 (CO_2)	9,51 (CO_2)
Trichloroéthylène	2,41 (CO_2)	0,78 (CO_2)	5,43 (CO_2)
Hexachlorobenzène	3,33 (CO_2)	1,08 (CO_2)	7,53 (CO_2)

Composé	Fer ($g \cdot g^{-1}$)		Dithionite ($g \cdot g^{-1}$)	
Hexachlorobutadiène	1,280 (C_4H_6)	1,71 (C_4H_{10})	3,99 (C_4H_6)	5,32 (C_4H_{10})
Hexachloroéthane	1,42 (C_2H_6)		4,41 (C_2H_6)	
Perchloroéthylène	1,347 (C_2H_4)	2,02 (C_2H_6)	4,20 (C_2H_4)	6,23 (C_2H_6)
Pentachlorobenzène	1,12 (C_6H_6)		3,48 (C_6H_6)	
Trichloroéthylène	1,275 (C_2H_4)	2,13 (C_2H_6)	3,98 (C_2H_4)	6,63 (C_2H_6)
Hexachlorobenzène	1,18 (C_6H_6)		3,67 (C_6H_6)	

1.4 Cinétique chimique et mécanisme réactionnel

L'étude de la cinétique chimique a pour objectif de prédire l'évolution d'un phénomène, caractériser un mécanisme et dimensionner un procédé. Cela passe dans un premier temps par des déterminations empiriques dans des conditions bien définies, puis par des propositions de modèles de prédiction adaptés au cas étudié.

1.4.1 Notions et définitions générales

1.4.1.1 Réaction homogène

Les réactions homogènes sont des réactions se déroulant au sein d'une même phase. La vitesse d'une réaction chimique se définit comme étant la variation du nombre de moles d'un composé chimique au cours du temps. Elle s'exprime généralement en moles par unité de volume et par unité de temps.

Soit une réaction de type :

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D \tag{1.31}$$

En système fermé, la vitesse de la réaction r s'écrit :

$$r = \frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_a}{dt} \tag{1.32}$$

De nombreux paramètres peuvent influencer la vitesse de réaction : la nature et la concentration en réactifs, la surface de contact entre réactifs, la température et les conditions du

milieu (pH, force ionique, concentration, etc.) ou encore la présence de substances ne participant pas à la réaction comme un catalyseur ou d'agent de surface. La relation liant ces différents paramètres s'appelle loi de vitesse. Cette loi empirique est phénoménologique et s'écrit dans le cas général :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_a}{dt} = f(\text{pH, I, C, etc.}) \tag{1.33}$$

Pour une réaction à deux réactifs A et B, cette équation s'écrit :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_a}{dt} = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \tag{1.34}$$

Dans le cas où p = α et q = β, la réaction est dite simple ou élémentaire et obéit à la loi de Van't Hoff.

1.4.1.2 Réaction hétérogène

Les réactions hétérogènes se déroulent sur l'interface entre deux phases distinctes, à savoir les réactions liquide-liquide, liquide-solide, liquide-gaz, gaz-solide ou plus rarement solide-solide.

Parmi les réactifs étudiés, les particules métalliques comme le fer font intervenir une réaction hétérogène à la surface du métal. Il existe cinq étapes réactionnelles pour décrire le phénomène de réaction hétérogène (figure 1.5) :

1. le transfert de matière des réactifs vers la surface du métal ;
2. l'adsorption sur le solide ;
3. la réaction hétérogène ;
4. la désorption du produit de réaction ;
5. le transfert de matière des produits vers la solution.

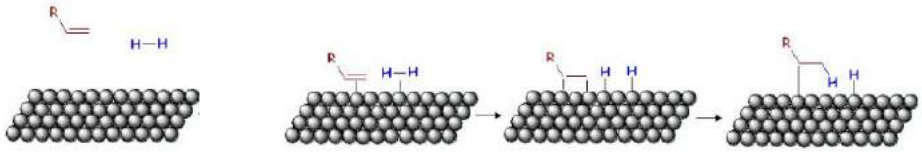


FIGURE 1.5 – Schéma de principe des différentes étapes d'une réaction hétérogène, montrant le transfert de matière, l'adsorption et la réaction hétérogène d'un composé.

Ces différentes étapes doivent être prises en compte pour le calcul de la cinétique de déchloration. La vitesse effective et l'ordre réactionnel sont alors déterminés par l'étape limitante. Il est possible d'estimer le phénomène limitant entre le transfert de matière et la réaction de surface par la valeur de l'énergie d'activation de réaction. Lorsque celle-ci est inférieure à 15-30 $kJ \cdot mol^{-1}$, la vitesse effective serait contrôlée par le phénomène de diffusion à l'interface (LASAGA, 1981; PILLING et SEAKINS, 1995; WALTER, 1995). Une forte agitation permet généralement de s'affranchir d'une limitation par le transfert de matière dans les essais en laboratoire, ce qui fait que la réaction est souvent contrôlée par l'une des trois étapes précédemment citées.

L'adsorption est un processus de surface lors duquel des atomes et molécules d'une phase liquide ou gazeuse se déposent sur un solide. Le processus est régi par des interactions d'attraction entre le solide (ou adsorbant) et les molécules (ou adsorbat). Deux types d'adsorption sont possibles :

— l'adsorption physique faisant intervenir des forces électrostatiques faibles comme les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène. Il s'agit généralement d'un phénomène réversible ;
— l'adsorption chimique faisant intervenir des liaisons fortes comme des liaisons covalentes (MONTGOMERY, 1985), entraînant un transfert d'électron et une modification importante au niveau de la structure de la molécule adsorbée. Ainsi, contrairement à la physisorption, la chimisorption est un phénomène moins réversible.

Différents modèles sont utilisés pour caractériser l'adsorption d'un composé chloré sur les surfaces solides (fer zéro-valent ou sol), comme le modèle linéaire, l'isotherme de Freundlich ou l'isotherme de Langmuir (BURRIS et al., 1998, 1995; DRIES et al., 2004, 2005). Il faut toutefois noter que l'utilisation d'un isotherme d'adsorption nécessiterait théoriquement de connaître l'état de la surface tout au long d'une expérience, ce qui est très difficile du fait de l'évolution dynamique de la couche d'oxyde durant l'oxydation du fer zéro-valent (NOUBACTEP, 2010).

Modèle linéaire

Le modèle linéaire considère une relation linéaire entre la concentration en soluté dissout C ($g \cdot L^{-1}$) et la concentration en soluté adsorbé sur le solide C^* ($g \cdot kg^{-1}$).

$$C^* = K \cdot C \tag{1.35}$$

avec K le coefficient de partage ($L \cdot kg^{-1}$).

Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une relation empirique non linéaire entre la quantité de soluté à la surface de l'adsorbant et la quantité de soluté dans la solution en contact de l'adsorbant.

$$\frac{x}{m} = k \cdot C^{1/n} \tag{1.36}$$

où $\frac{x}{m}$ représente la masse de l'adsorbat sur la masse d'adsorbant ($g \cdot g^{-1}$), C la concentration en solution à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$), et k et n des constantes empiriques.

Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle reposant sur différentes hypothèses, que sont :

1. la surface de l'adsorbant S est en contact avec une solution contenant un adsorbat A qui est fortement attaché à la surface ;
2. il existe un nombre spécifique de sites d'adsorption sur la surface ;
3. l'adsorption est en monocouche et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il a été développé dans un premier temps pour décrire l'adsorption d'un gaz sur un solide, mais est utilisé par analogie pour l'adsorption d'un liquide sur un solide.

Soit la relation,

$$A + S \overset{K_{ads}}{\rightleftharpoons} AS \tag{1.37}$$

où A est l'adsorbat, S l'adsorbant et AS représente une molécule A adsorbée sur un site de S.

La constante d'équilibre d'adsorption $K_{ads,A}$ s'exprime :

$$K_{ads,A} = \frac{[AS]}{[A] \cdot [S]} \tag{1.38}$$

On définit le taux de recouvrement de la surface θ_A par l'équation :

$$\theta_A = \frac{\text{Sites occupés par AS}}{\text{Nombre total de sites}} \tag{1.39}$$

soit,

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \tag{1.40}$$

Ainsi,

$$K_{ads,A} = \frac{\theta_A}{[A] \cdot (1 - \theta_A)} \tag{1.41}$$

On obtient alors l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{K_{ads,A} \cdot [A]}{1 + K_{ads,A} \cdot [A]} \tag{1.42}$$

Dans le cas où il y aurait plusieurs molécules *i* adsorbées, l'équation devient :

$$\theta_A = \frac{K_{ads,A} \cdot [A]}{1 + \sum K_{ads,i} \cdot [i]} \tag{1.43}$$

Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est basé sur les hypothèses de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, mais intègre également la réaction de surface. Il considère la réaction uniforme d'une molécule adsorbée sur la surface en termes de taux de recouvrement.

Pour une réaction monomoléculaire (une seule molécule adsorbée et réaction directe à la surface), l'équation de Langmuir-Hinshelwood est :

$$r = k \cdot \theta_A = \frac{k \cdot K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \tag{1.44}$$

où k est la constante de vitesse de l'étape limitante.

Dans le cas où il y aurait une réaction bimoléculaire (réaction entre deux molécules adsorbées), l'équation devient :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = \frac{k \cdot K_{ads,A} \cdot C_A \cdot K_{ads,B} \cdot C_B}{(1 + K_{ads,A} \cdot C_A + K_{ads,B} \cdot C_B)^2} \tag{1.45}$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood–Hougen-Watson (LHHW), proposé par Hougen et Watson d'après le modèle de Langmuir-Hinshelwood, décrit une approche plus explicite en terme de concentration surfacique plutôt qu'en concentration volumique. Mathématiquement, la forme générale du modèle LHHW s'écrit, pour les réactions irréversibles :

$$r = \frac{\text{facteur cinétique} \cdot \text{terme de force motrice}}{\text{terme d'adsorption}^n} \tag{1.46}$$

où le terme n représente le nombre de sites participant à la réaction.

L'équation s'écrit de différentes façons selon l'étape limitante — adsorption, réaction de surface ou désorption — de la réaction globale.

Soit une réaction globale de type :

$$A + B \rightleftharpoons C + D \tag{1.47}$$

Celle-ci est composée de trois étapes successives :

1. Adsorption de A et/ou de B :
$$A + S \rightleftharpoons A{\cdot}S \tag{1.48}$$
$$B + S \rightleftharpoons B{\cdot}S \tag{1.49}$$
2. Réaction de surface :
$$A{\cdot}S + B{\cdot}S \rightleftharpoons C{\cdot}S + D{\cdot}S \tag{1.50}$$
3. Désorption de C et/ou de D :
$$C{\cdot}S \rightleftharpoons C + S \tag{1.51}$$
$$D{\cdot}S \rightleftharpoons D + S \tag{1.52}$$

Le tableau 1.9 regroupe les principaux modèles LHHW selon l'étape considérée limitante, d'après la table de YANG et HOUGEN (1950) (DORAISWAMY, 2001; HAYES et MMBAGA, 2012).

1.4.1.3 Ordre de la réaction

Il existe trois principaux types de réaction chimique selon l'ordre global de la réaction : les réactions d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2.

Réaction d'ordre 0

La vitesse des réactions chimiques d'ordre 0 est indépendante de la composition du système ; elle est constante. La loi de vitesse s'écrit :

TABLEAU 1.9 – Modèles LHHW pour quelques cas généraux.

Réaction	Etape limitante	$-r_{w\mathrm{A}}$ d'après le modèle LHHW
$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{C}$	Réaction de surface	$\frac{k_{\mathrm{W}}\mathrm{K_A}\left([\mathrm{A}]-\frac{[\mathrm{C}]}{\mathrm{K}}\right)}{1+\mathrm{K_A}[\mathrm{A}]+\mathrm{K_C}[\mathrm{C}]}$
$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}+\mathrm{D}$	Réaction de surface	$\frac{k_{\mathrm{W}}\mathrm{K_A}\mathrm{K_B}\left([\mathrm{A}][\mathrm{B}]-\frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{\mathrm{K}}\right)}{(1+\mathrm{K_A}[\mathrm{A}]+\mathrm{K_B}[\mathrm{B}]+\mathrm{K_C}[\mathrm{C}]+\mathrm{K_D}[\mathrm{D}])^2}$
$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}+\mathrm{D}$	Adsorption de B	$\frac{k_{ads,\mathrm{B}}\left([\mathrm{B}]-\frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{[\mathrm{A}]\mathrm{K}}\right)}{1+\mathrm{K_A}[\mathrm{A}]+\mathrm{K_B}\frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{\mathrm{K}[\mathrm{A}]}+\mathrm{K_C}[\mathrm{C}]+\mathrm{K_D}[\mathrm{D}]}$
$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}+\mathrm{D}$	Désorption de C	$\frac{k_{dés,\mathrm{C}}\left(\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{\mathrm{D}}-\frac{[\mathrm{C}]}{\mathrm{K}}\right)}{1+\mathrm{K_A}[\mathrm{A}]+\mathrm{K_B}[\mathrm{B}]+\mathrm{KK_R}\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{[\mathrm{D}]}+\mathrm{K_D}[\mathrm{D}]}$

$$-\frac{d[réactif]}{dt} = k \tag{1.53}$$

L'intégration de la relation 1.53 s'écrit :

$$[réactif]_t = [réactif]_0 - kt \tag{1.54}$$

La constante de vitesse k est alors exprimée en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

Réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, avec un seul réactif, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{d[réactif]}{dt} = k\cdot[réactif]^1 \tag{1.55}$$

L'intégration de la relation 1.55 donne :

$$\ln[réactif]_t - \ln[réactif]_0 = -kt \tag{1.56}$$

La constante de vitesse k est alors exprimée en s^{-1}.

Réaction d'ordre 2

Pour une réaction d'ordre 2, avec un seul réactif, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{d[réactif]}{dt} = k\cdot[réactif]^2 \tag{1.57}$$

L'intégration de la relation 1.57 donne :

$$\frac{1}{[réactif]_t} - \frac{1}{[réactif]_0} = kt \tag{1.58}$$

La constante de vitesse k est alors exprimée en $\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

1.4.1.4 Paramètres d'activation

L'énergie d'activation représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'une réaction chimique se produise. En effet, tous les chocs entre molécules ne sont pas efficaces et n'entraînent pas une réaction. Si l'énergie est trop faible, les molécules se contentent de rebondir sans réagir entre elles. Il est nécessaire d'apporter une énergie suffisante pour franchir la « barrière énergétique » permettant de passer à l'état de transition de haute énergie, qui est instable (figure 1.6). En cas de contrôle cinétique, le produit majoritaire de réaction sera celui dont l'énergie d'activation est la plus faible.

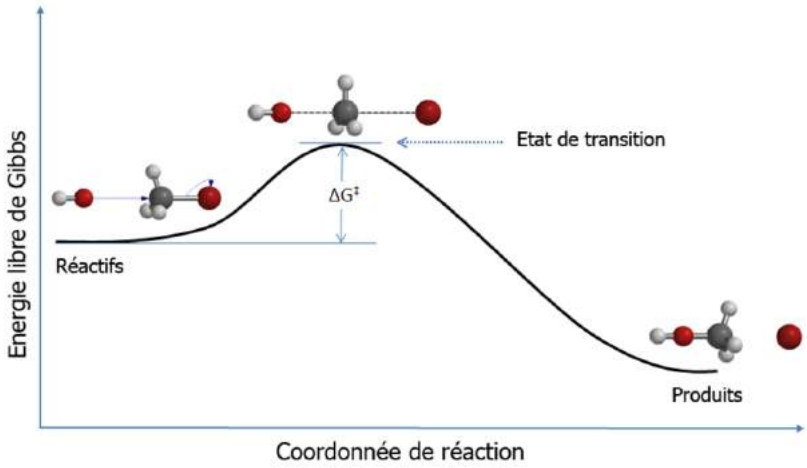


FIGURE 1.6 – Diagramme énergétique représentant la théorie de l'état de transition (fichier téléversée sur Wikimedia Commons par Grimlock sous licence libre CC-BY-SA-3.0).

La loi phénoménologique liant la constante de vitesse de réaction et l'énergie d'activation est proposée par Arrhénius en 1889 :

$$k = \mathrm{A} \cdot \exp \frac{-\mathrm{E}_a}{\mathrm{RT}} \tag{1.59}$$

où k est la constante de vitesse, A le facteur pré-exponentiel (unité de k), Ea l'énergie d'activation ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$), R la constante des gaz parfaits ($\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$) et T la température absolue (K).

A partir de cette relation empirique a été développée la théorie de l'état de transition (par Henry Eyring, Meredith Gwynne Evans et Michael Polanyi) pour permettre une explication mécanistique aux constantes empiriques A et E_a, à partir de la définition de la loi de vitesse et de la théorie des collisions. La théorie de l'état de transition a servi de base pour le développement de l'équation d'Eyring, qui permet de mettre en avant la notion de paramètres d'activation.

$$k = \frac{k_\mathrm{B} \mathrm{T}}{h} \cdot \exp \frac{\Delta^\ddagger \mathrm{G}^0}{\mathrm{RT}} \tag{1.60}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1{,}380 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$), h la constante de Planck ($6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s^{-1}}$) et $\Delta^\ddagger \mathrm{G}^0$ l'enthalpie libre d'activation (ou énergie d'activation de Gibbs) ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$).

Connaissant la relation liant l'enthalpie libre ΔG à l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS, il est possible d'écrire la même relation pour l'état de transition :

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta^{\ddagger}H^{0} - T \cdot \Delta^{\ddagger}S^{0} \tag{1.61}$$

où $\Delta^{\ddagger}H^{0}$ est l'enthalpie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$) et $\Delta^{\ddagger}S^{0}$ est l'entropie d'activation ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

L'équation d'Eyring peut alors s'écrire, après linéarisation :

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta^{\ddagger}H^{0}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^{\ddagger}S^{0}}{R} \tag{1.62}$$

Ainsi, en déterminant expérimentalement la constante de vitesse d'une réaction à différentes températures, il est possible de calculer les différents paramètres d'activation.

1.4.2 Déterminations expérimentales

Plusieurs méthodes permettent la détermination expérimentale des paramètres d'une loi de vitesse. La dégénérescence de l'ordre est une des plus simples à mettre en œuvre et consiste à introduire un ou plusieurs réactifs en excès de tel sorte que la vitesse de réaction ne soit plus fonction que de la concentration d'un seul réactif (appelé le réactif limitant), la concentration des autres réactifs pouvant alors être considérée comme constante.

Pour une réaction de type :

$$\text{réactif}_1 + \text{réactif}_2 \longrightarrow \text{produit}_1 + \text{produit}_2 \tag{1.63}$$

Si le réactif 2 est introduit en large excès par rapport au réactif 1, sa concentration peut être considérée comme constante et la loi de vitesse peut alors s'écrire :

$$v = k \cdot [réactif_1]^{\alpha} \cdot [réactif_2]^{\beta} = k_{app} \cdot [réactif_1]^{\alpha} \tag{1.64}$$

où

$$k_{obs} = k \cdot [réactif_2]^{\beta} \tag{1.65}$$

En déterminant expérimentalement la concentration initiale en réactif et la concentration à différents temps t, il est alors possible de déterminer l'ordre partiel par rapport au réactif 1, et de la même manière l'ordre partiel par rapport au réactif 2 en introduisant le réactif 1 en excès. On parle également de pseudo-ordre de la réaction.

La connaissance de ces ordres partiels permet finalement de déduire l'ordre global de la réaction ainsi que la constante de vitesse.

1.4.3 Application aux composés chlorés

1.4.3.1 Cinétique de déchloration

La déchloration des composés organochlorés implique les quatre types de réactions précédemment décrites — l'hydrolyse, la déshydrochloration, l'oxydation et la réduction — avec une vitesse de déchloration associée.

$$r = r_{\text{hydrolyse}} + r_{\text{déshydrochloration}} + r_{\text{oxydation}} + r_{\text{réduction}} \tag{1.66}$$

Le tableau 1.10 liste les constantes de vitesse combinées d'hydrolyse et de déshydrochloration en milieu neutre et alcalin pour les chlorométhanes, les chloroéthanes et les chloroéthènes (JEFFERS et al., 1989). Ces deux réactions apparaissent comme étant très lentes dans les conditions environnementales (tableau 1.10).

TABLEAU 1.10 – Constantes de vitesse combinées de l'hydrolyse et de la déshydrochloration en milieu neutre et alcalin des principaux chlorométhanes, chloroéthanes et chloroéthènes (JEFFERS et al., 1989). Ea représente l'énergie d'activation de la réaction.

Composé	Hydrolyse et déshydrochloration			
	Milieu neutre		Milieu alcalin	
	k (min^{-1})	Ea ($kJ \cdot mol^{-1}$)	k (min^{-1})	Ea ($kJ \cdot mol^{-1}$)
HCA	0,00	-	$7{,}18 \cdot 10^{-16}$	$109{,}8 \pm 20$
PCA	$4{,}93 \cdot 10^{-8}$	$94{,}9 \pm 2{,}9$	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	$80{,}8 \pm 10$
1,1,1,2-TeCA	$2{,}60 \cdot 10^{-8}$	$94{,}9 \pm 15$	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	$100{,}3 \pm 1{,}7$
1,1,2,2-TeCA	$9{,}70 \cdot 10^{-9}$	$92{,}4 \pm 3{,}2$	$3{,}02 \cdot 10^{-6}$	$78{,}1 \pm 1{,}0$
1,1,1-TCA	$1{,}24 \cdot 10^{-6}$	$116{,}1 \pm 2{,}0$	0,00	-
1,1,2-TCA	$5{,}19 \cdot 10^{-11}$	$121{,}2 \pm 5{,}9$	$9{,}42 \cdot 10^{-9}$	$88{,}2 \pm 7{,}5$
1,1-DCA	$2{,}15 \cdot 10^{-8}$	$109{,}5 \pm 3{,}3$	$7{,}20 \cdot 10^{-14}$	$114{,}8 \pm 2{,}0$
1,2-DCA	$1{,}83 \cdot 10^{-8}$	$103{,}7 \pm 10$	$1{,}04 \cdot 10^{-11}$	$121{,}6 \pm 6{,}1$
PCE	0,00	-	$1{,}37 \cdot 10^{-15}$	$123{,}1 \pm 9{,}4$
TCE	0,00	-	$1{,}07 \cdot 10^{-12}$	$126{,}6 \pm 4{,}7$
1,1-DCE	0,00	-	$6{,}32 \cdot 10^{-17}$	$130{,}2 \pm 20$
1,2-DCE	0,00	-	$1{,}09 \cdot 10^{-14}$	$130{,}3 \pm 3{,}9$

Les lois de cinétique chimique d'oxydation ou réduction de solvants chlorés les plus courants tels les chloroéthanes et les chloroéthènes ont été largement étudiées.

L'oxydation des éthènes chlorés par le permanganate peut être exprimée par des cinétiques d'ordre 1, aussi bien par rapport à l'oxydant que par rapport au réducteur, à l'exception du chlorure de vinyle pour lequel l'oxydation s'apparente à un processus en deux étapes successives (HUANG et al., 2001). Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par HUANG et al. (2001) à 20 °C et pH = 7 sont rapportées dans le tableau 1.11.

Pour la réduction par des nanoparticules de fer ou des particules bimétalliques de fer, les lois de vitesse de pseudo-ordre 1 par rapport au polluant sont généralement appliquées (JOHNSON et al., 1996; LIEN et ZHANG, 1999, 2001; MATHESON et TRATNYEK, 1994; ONANONG et al., 2007; SONG et CARRAWAY, 2005; YUAN et al., 2010b). La constante de vitesse k_{obs} ainsi déterminée est souvent normalisée par rapport à la surface des particules pour

TABLEAU 1.11 – Constantes de vitesse de l'oxydation des chloroéthènes par le permanganate (HUANG et al., 2001).

Réactif	Polluant	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
$KMnO_4$	PCE	0,035 ± 0,004
	TCE	0,80 ± 0,12
	1,1-DCE	2,1 ± 0,2
	cis-DCE	1,52 ± 0,05
	trans-DCE	48,6 ± 0,9

permettre une comparaison directe entre les différents types de particules de fer, qui disposent d'une taille différente (nano-, micro- voire milli-métrique), et donc d'une surface spécifique différente, et la concentration en particules.

$$k_{obs} = k_{SA} \cdot a_S \cdot \rho_M \tag{1.67}$$

où k_{SA} est la constante de vitesse normalisée ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$), a_S la surface spécifique de la particule ($m^2 \cdot g^{-1}$) et ρ_M la concentration massique en particules ($g \cdot L^{-1}$).

La tableau 1.12 présente les valeurs de constantes de vitesse normalisées pour différentes particules métalliques. Ces valeurs permettent de montrer la très forte efficacité de réduction des particules de zinc sur les chloroéthanes les plus chlorés, par rapport aux particules de fer. La présence de palladium permet d'augmenter d'un à deux ordres de grandeurs la constante de vitesse de réduction des chloroéthènes, notamment sur les produits les moins chlorés, entraînant une moindre accumulation de sous-produits chlorés.

Bien que l'utilisation du pseudo-premier ordre soit largement rapportée dans la littérature, JANDA et al. (2004) reprochent un possible risque de déductions erronées sur la cinétique, car la réaction est hétérogène et plus complexe qu'une simple réaction de surface. De plus, les cinétiques du premier ordre sont observées pour de faibles concentrations initiales en composés organochlorés, mais une transition vers une cinétique d'ordre zéro peut être observée pour des concentrations plus élevées (JOHNSON et al., 1996) en raison de la saturation des sites de surface réactifs (ZEPP et WOLFE, 1987). La transition vers une cinétique d'ordre 0 peut être décrite avec le modèle suivant (JOHNSON et al., 1996) :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{V_m[C]}{K_{1/2} + [C]} \tag{1.68}$$

où V_m est la vitesse de réaction maximale pour des caractéristiques spécifiques de métal de fer et $K_{1/2}$ est la concentration de C en $\frac{V_m}{2}$.

Pour l'adsorption sur des particules de fer, il faut prendre en compte la présence de sites réactifs et la présence de sites non-réactifs, sur lesquels le soluté ne réagit pas. Il existe alors un nombre déterminé de sites réactifs sur chaque particule de fer ; si ces derniers sont tous occupés, il n'y a plus de réaction. L'étape de désorption, au cours de laquelle le produit de la réaction se dissocie de la surface, est ainsi à considérer. Des études montrent que l'adsorption du PCE et du TCE sur différents types de particules de fer pouvait être décrite aussi bien par l'isotherme généralisé de Langmuir que par l'équation non linéaire de Freunlich (BURRIS et al., 1998, 1995).

TABLEAU 1.12 – Valeurs de constantes de vitesse de réduction de différents composés organochlorés par des particules métalliques.

Réactif	a_S ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Polluant	k_{SA} [a] ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	Référence
Fe	0,057	HCA	3,1 (± 3,3) $\cdot 10^{-2}$	JOHNSON et al. (1996)
		1,1,1,2-TeCA	1,4 $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,2,2-TeCA	1,3 $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,1-TCA	1,1 $\cdot 10^{-2}$	
Fe	0,057	PCE	2,1 (± 2,7) $\cdot 10^{-3}$	JOHNSON et al. (1996)
		TCE	3,9 (± 3,6) $\cdot 10^{-4}$	
		trans-1,2-DCE	1,2 (± 0,4) $\cdot 10^{-4}$	
		cis-1,2-DCE	4,1 (± 1,7) $\cdot 10^{-5}$	
		1,1-DCE	6,4 (± 5,5) $\cdot 10^{-5}$	
		CV	5,0 (± 1,5) $\cdot 10^{-5}$	
Pd/Fe	35	PCE	12,2 (± 0,36) $\cdot 10^{-3}$	LIEN et ZHANG (2001)
		TCE	18,2 (± 1,18) $\cdot 10^{-3}$	
		trans-1,2-DCE	15,1 (± 2,08) $\cdot 10^{-3}$	
		cis-1,2-DCE	17,6 (± 1,34) $\cdot 10^{-3}$	
		1,1-DCE	11,5 (± 1,25) $\cdot 10^{-3}$	
Pd/Fe	33,5	HCA	2,0 $\cdot 10^{-2}$	LIEN et ZHANG (2005)
		PCA	2,6 $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,1,2-TeCA	2,1 $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,2,2-TeCA	8,8 $\cdot 10^{-3}$	
		1,1,1-TCA	5,4 $\cdot 10^{-3}$	
Fe	27,9 ± 1,7	HCA	7,70 (± 0,70) $\cdot 10^{-1}$	SONG et CARRAWAY (2005)
		PCA	7,96 (± 0,63) $\cdot 10^{-1}$	
		1,1,1,2-TeCA	5,38(± 0,56) $\cdot 10^{-1}$	
		1,1,2,2-TeCA	3,03 (± 0,42) $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,1-TCA	1,51 (± 0,13) $\cdot 10^{-1}$	
		1,1,2-TCA	2,31 (± 0,34) $\cdot 10^{-3}$	
		1,1-DCA	1,99 (± 0,44) $\cdot 10^{-5}$	
		1,2-DCA	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	
Pd/Fe	0,312	1,1,1,2-TeCA	2,98 (± 0,71) $\cdot 10^{-2}$	ONANONG et al. (2007)
		1,1,1-TCA	1,24 (± 0,16) $\cdot 10^{-2}$	
		1,1,2-TCA	9,30 (± 0,84) $\cdot 10^{-4}$	

a. Dans le cas de réactions parallèles, les constantes de vitesse k_{obs} et k_{SA} indiquées représentent la somme des constantes de vitesse de chaque produit pris individuellement.

ARNOLD et ROBERTS (2000) ont utilisé un modèle LHHW modifié pour modéliser la réduction des chloroéthènes et chloroacétylènes par du fer zéro-valent, avec une réaction de surface considérée irréversible.

Dans le cas d'une réaction contrôlée par l'adsorption, la vitesse de réaction du composé mère s'écrit :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{\left(\sum_{j=1}^{N_j} k_{ij}^a S_t\right) C_i}{1+\sum_{m\neq i}^{N_m} K_m C_m} = -k_{obs} C_i \tag{1.69}$$

où l'indice i est utilisé pour le composé initial, N_j est le nombre total de produits de dégradation « primaires », k_{ij}^a est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption ($L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$), S_t représente la quantité de sites réactifs par litre de solution, K_m est la constante d'adsorption de Langmuir et N_m est le nombre total d'espèces inhibitrices de la réaction du composé mère.

Dans le cas d'une réaction limitée par la réaction de surface, la vitesse de réaction du composé mère s'écrit :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{\left(\sum_{j=1}^{N_j} k_{ij}^S S_t\right) K_i C_i}{1+\sum_{m\neq i}^{N_m} K_m C_m} = -k'_{obs} C_i \tag{1.70}$$

où k_{ij}^S est la constante de vitesse de la réaction de surface (h^{-1}).

Dans le cas d'une réaction limitée par la désorption, la vitesse de réaction du composé mère, indépendante de la concentration, s'écrit :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\left(\sum_{j=1}^{N_j} k_{ij}^d S_t\right) \tag{1.71}$$

où k_{ij}^d est la constante de vitesse de la réaction de désorption (h^{-1}).

Pour les réactions impliquant des réactions parallèles, l'expression de la vitesse de réaction des composés filles (sous-produits de dégradation) dans le cas d'une limitation par la réaction de surface est :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_j} k_{ij}^S S_t\right) K_i C_i}{1+\sum_{m=1}^{N_m} K_m C_m} - \frac{\left(\sum_{p=1}^{N_p} k_{jp}^S S_t\right) K_j C_j}{1+\sum_{m=1}^{N_m} K_m C_m} \tag{1.72}$$

Dans le cas d'une limitation par la réaction d'adsorption, la vitesse s'écrit :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{\left(\sum_{j=1}^{N_j} k_{ij}^S S_t\right) K_i C_i}{1+\sum_{m=1}^{N_m} K_m C_m} - \frac{\left(\sum_{p=1}^{N_p} k_{jp}^a S_t\right) K_j C_j}{1+\sum_{m\neq j}^{N_m} K_m C_m} \tag{1.73}$$

Pour les cas où le fer est utilisé en large excès, lorsque la réaction a lieu en solution diluée, les vitesses de réaction s'expriment plus simplement :

$$-\frac{dC_i}{dt} = -\left(\sum_{j=1}^{N_j} k_{ij}\right) C_i = -k_{obs} C_i \tag{1.74}$$

$$-\frac{dC_j}{dt} = \left(\sum_{i=1}^{N_i} k_{ij}\right) C_i - \left(\sum_{m=1}^{N_m} k_{jm}\right) C_j \tag{1.75}$$

Comme montré dans le tableau 1.13, à l'exception de la réduction du chlorure de vinyle en éthylène et celle de l'éthylène en éthane qui ont été modélisées en considérant une réaction limitée par l'adsorption, toutes les autres réductions ont été modélisées en considérant une réaction limitée par la réaction de surface (ARNOLD et ROBERTS, 2000).

TABLEAU 1.13 – Paramètres cinétiques calculées pour le PCE et ses sous-produits de déchloration, en absence de réaction de compétition inter-espèces (ARNOLD et ROBERTS, 2000). Les valeurs sont calculées pour 0,25 g de fer dans 160 mL de solution.

Réactif	Produit	$k^S S_t$ ($\mu mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)	K ($\mu mol \cdot L^{-1}$)
PCE	TCE	3,63 ($\pm$ 0,52) $\cdot 10^{-3}$	0,058 ($\pm$ 0,014)
PCE	Dichloroacétylène	2,48 ($\pm$ 0,46) $\cdot 10^{-2}$	0,058 ($\pm$ 0,014)
TCE	trans-1,2-DCE	7,72 ($\pm$ 9,68) $\cdot 10^{-4}$	0,065 ($\pm$ 0,009)
TCE	cis-1,2-DCE	5,91 ($\pm$ 0,53) $\cdot 10^{-3}$	0,065 ($\pm$ 0,009)
TCE	1,1-DCE	4,42 ($\pm$ 0,49) $\cdot 10^{-3}$	0,065 ($\pm$ 0,009)
TCE	Chloroacétylène	0,33 ($\pm$ 0,03)	0,065 ($\pm$ 0,009)
trans-1,2-DCE	CV	5,32 ($\pm$ 15,1) $\cdot 10^{-2}$	0,016 ($\pm$ 0,002)
trans-1,2-DCE	Acetylène	4,42 ($\pm$ 0,45)	0,016 ($\pm$ 0,002)
cis-1,2-DCE	CV	0,14 ($\pm$ 0,06)	0,029 ($\pm$ 0,003)
cis-1,2-DCE	Acétylène	2,18 ($\pm$ 0,15)	0,029 ($\pm$ 0,003)
1,1-DCE	Ethylène	3,72 ($\pm$ 0,25)	0,016 ($\pm$ 0,002)
Acétylene	Ethylène	11,51 ($\pm$ 1,24)	0,109 ($\pm$ 0,022)
Chloroacétylène	Acétylène	6,46 ($\pm$ 0,94)	0,261 ($\pm$ 0,086)
Dichloroacétylène	cis-1,2-DCE	1,02 ($\pm$ 1,34)	0,051 ($\pm$ 0,014)
Dichloroacétylène	trans-1,2-DCE	2,96 ($\pm$ 1,27)	0,051 ($\pm$ 0,014)
Dichloroacétylène	Chloroacétylène	12,97 ($\pm$ 2,46)	0,051 ($\pm$ 0,014)

Réactif	Produit	$k^a S_t$ (h^{-1})
CV	Ethylène	6,55 ($\pm$ 0,93) $\cdot 10^{-2}$
Ethylène	Ethane	2,15 ($\pm$ 0,25) $\cdot 10^{-2}$

1.4.3.2 Modèles de prédiction

Des modèles de prédiction basés sur différentes propriétés moléculaires propres à chaque solvant chloré ont été proposés — puis vérifiés à partir de mesures expérimentales — pour estimer les paramètres cinétiques de réduction des composés organochlorés. Ces relations, appelées relations quantitatives structure à activité (QSARs) ou relations linéaires d'énergie libre (LFERs), sont développées à partir des potentiels de réduction à un et deux électrons (E_1 et E_2), l'énergie orbitale moléculaire la plus faible (E_{LUMO}), l'écart d'énergie entre la Basse Vacante (BV ou LUMO en anglais) et la Haute Occupée (HO ou HOMO en

anglais) (E_{GAP}) ou l'énergie d'attachement vertical VAE, la force de liaison E_B / l'énergie de dissociation des liaisons carbone-chlore E_{C-Cl} ou encore la constante de vitesse d'attachement (ARC). Le tableau 1.14 liste différentes relations de prédiction établies de réduction de différentes familles de composés chlorés par du fer zéro-valent. D'autres relations ont été proposées pour différents systèmes réducteurs (HUANG et al., 2016a; PERLINGER et al., 2000; TRATNYEK et al., 2003). Sauf cas particuliers, comme pour les chlorométhanes, les incertitudes sont très importantes sur les paramètres et le coefficient de corrélation R^2 ne dépasse pas 0,9, montrant que les modèles ne permettent qu'une estimation approximative des constantes de vitesse (1.14). Des études expérimentales restent donc nécessaire pour la détermination des cinétiques de dégradation.

TABLEAU 1.14 – Relation prédictive de calcul de constante de vitesse de réduction de différentes familles de composés chlorés par le fer zéro-valent.

Famille de composé	Relation	Référence
Chlorométhanes Chloroéthanes Chloroéthènes	$log k_{SA} = -1,5(\pm 0,1)E_{LUMO} - 5,7(\pm 0,2)$ $(R^2 = 0,83)$ $log k_{SA} = 2,8(\pm 0,2)E_1 - 1,8(\pm 0,1)$ $(R^2 = 0,81)$	SCHERER et al. (1998)
Chloroéthènes (hydrogénolyse)	$log(k^S S_t) = -15,05(\pm 14,62)E_2 + 6,04(\pm 7,67)$ $(R^2 = 0,709)$	
Chloroéthènes (β-élimination)	$log(k^S S_t) = -30,68(\pm 29,38)E_2 + 17,95(\pm 17,48)$ $(R^2 = 0,865)$	ARNOLD et ROBERTS (2000)
Réactivité globale	$log(k^S S_t) = -3,91(\pm 2,07)E_1 - 2,81(\pm 1,51)$ $(R^2 = 0,898)$	
TCE CT	$log k_{SA} = -26(\pm 12)E_{LUMO} + 4(\pm 1,3)$ $(R^2 = 0,77)$	MIEHR et al. (2004)
Chloroéthanes	$log(1/k_{SA}) = -3,7947E_1 + 4,3988$ $(R^2 = 0,5983)$ $log(1/k_{SA}) = 0,2226E_B - 11,584$ $(R^2 = 0,8092)$	LIEN et ZHANG (2005)
Chloroéthanes	$log k_{SA} = 8,21(\pm 1,20)E_1 - 0,996(\pm 0,228)$ $(R^2 = 0,903)$ $log k_{SA} = -3,48(\pm 0,28)E_{LUMO} - 8,73(\pm 0,64)$ $(R^2 = 0,97)$	SONG et CARRAWAY (2005)

Famille de composé	Relation	Référence
Chlorométhanes	$logk_{SA} = -1,95(\pm0,02)E_{LUMO} + 3,42(\pm0,07)$ ($R^2 = 1,000$)	ONANONG et al. (2007)
	$logk_{SA} = -2,61(\pm0,17)VAE - 2,05(\pm0,611)$ ($R^2 = 0,996$)	
	$logk_{SA} = 0,73(\pm0,09)ARC - 3,10(\pm0,81)$ ($R^2 = 0,968$)	
	$logk_{SA} = 1,16(\pm0,12)ECD - 3,89(\pm0,15)$ ($R^2 = 0,979$)	
Chloroéthanes Chloropropanes	$logk_{SA} = -1,65(\pm0,25)E_{LUMO} + 3,79(\pm1,03)$ ($R^2 = 0,860$)	ONANONG et al. (2007)
	$logk_{SA} = -2,26(\pm0,49)VAE - 0,57(\pm0,56)$ ($R^2 = 0,768$)	
	$logk_{SA} = 0,88(\pm0,24)ARC - 5,28(\pm2,31)$ ($R^2 = 0,717$)	
	$logk_{SA} = 0,94(\pm0,16)ECD - 3,23(\pm0,14)$ ($R^2 = 0,835$)	
Chlorométhanes Chloroéthanes	$logk_{obs} = -0,13(\pm0,12)D_{RX} - 36(\pm40)$ ($R^2 = 0,599$)	CWIERTNY et al. (2010)
	$logk_{obs} = 14(\pm7)E_1 - 3,9(\pm0,8)$ ($R^2 = 0,848$)	

Unités : k_{SA} en $L^2 \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$, E_{LUMO} et VAE en électron-volt (eV), E_1 and E_2 en volt (V), $k_s S^t$ en $\mu mol \cdot h^{-1}$, E_B en $kcal \cdot mol^{-1}$, ARC en $cm^3 \cdot s^{-1}$.
ECD = Electron Capture Detector, DRX = énergie de dissociation de liaison C-Cl en phase gazeuse ($kJ \cdot mol^{-1}$).

1.4.3.3 Voies de déchloration par oxydation et réduction

HUANG et al. (2002) proposent un mécanisme d'oxydation du PCE par le permanganate de potassium, selon le pH du milieu (figure 1.7). Après formation d'un intermédiaire ester hypopermanganate cyclique, étape limitante de la réaction, deux voies sont possibles selon que le pH est acide ou neutre/basique. Il existe de nombreux produits intermédiaires avant la formation du dioxyde de carbone

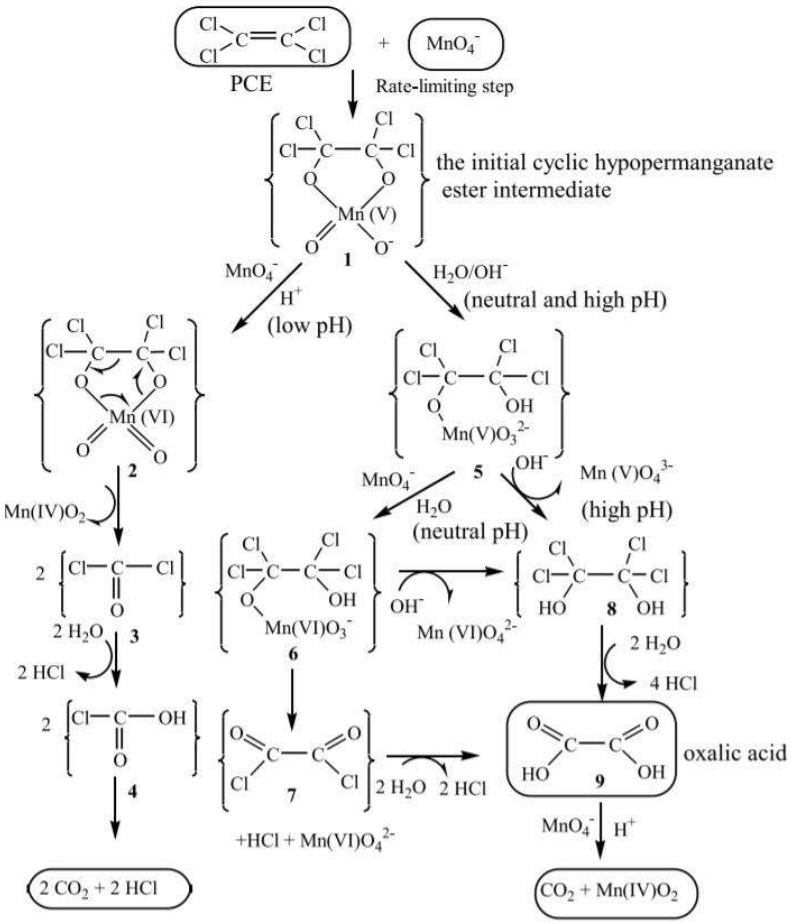


FIGURE 1.7 – Mécanisme de déchloration du PCE par le permanganate proposé par HUANG et al. (2002).

Un mécanisme d'oxydation du TCE par le réactif de Fenton est proposé par QIANG et al. (2008) (figure 1.8). Celui-ci passe par la formation d'une espèce radicalaire instable issue de la réaction entre le TCE et un radical $HO^{\bullet}$ formé par l'action des ions ferreux sur le peroxyde d'hydrogène. Après une réorganisation structurale rapide, l'ajout d'un nouveau radical $HO^{\bullet}$ entraîne la formation de l'acide dichloroacétique, qui s'oxyde par la suite en CO_2.

Des études mécanistiques de réduction chimique ont montré une tendance préférentielle à la β-élimination pour les composés avec une paire d'atomes de chlore en position α et β (ARNOLD et al., 1999), tandis que l'hydrogénolyse et l'α-élimination sont les réactions principales pour les composés avec des atomes de chlore en α (ARNOLD et al., 2002; FENNELLY et ROBERTS, 1998; SONG et CARRAWAY, 2005; VOGEL et al., 1987).

Le schéma général de réduction de l'hexachloroéthane est proposé sur la figure 1.9. Les

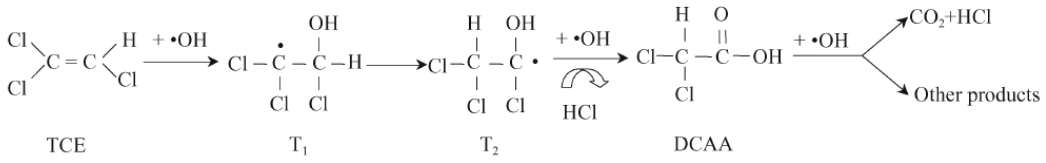


FIGURE 1.8 – Mécanisme de déchloration du TCE par le réactif de Fenton proposé par QIANG et al. (2008).

chloroéthanes possédant plus de quatre d'atomes de chlore réagissent principalement par β-élimination plutôt que par hydrogénolyse. Ainsi, l'intermédiaire réactionnel majoritaire de HCA est le PCE (LIEN et ZHANG, 2005), tandis que des traces de PCA sont observées en utilisant des nanoparticules de fer (SONG et CARRAWAY, 2005). Différents modèles ont été proposés pour la transformation de HCA en PCE. Les études mécanistiques par électrochimie numérique montre que la voie (a) est majoritaire, tandis que la voie (d) impliquant la formation du trichlorométhylchlorocarbène est possible (PATTERSON et al., 2001).

Première étape commune	$CCl_3{-}CCl_3 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}CCl_2{-}CCl_3 + Cl^-$
(a) Réduction et β-clivage	${}^{\bullet}CCl_2{-}CCl_3 + e^- \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2 + Cl^-$
(b) Intermédiaire anionique et β-clivage	${}^{\bullet}CCl_2{-}CCl_3 + e^- \longrightarrow {}^{-}CCl_2{-}CCl_3$ ${}^{-}CCl_2{-}CCl_3 \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2 + Cl^-$
(c) β-clivage hétérolytique et réduction	${}^{\bullet}CCl_2{-}CCl_3 \longrightarrow {}^{+\bullet}CCl_2{-}CCl_2 + Cl^-$ ${}^{+\bullet}CCl_2{-}CCl_2 + e^- \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2$
(d) réduction, α-clivage, et déplacement de chlore	${}^{-}CCl_2{-}CCl_3 + e\text{-} \longrightarrow {}^{-}CCl_2{=}CCl_3$ ${}^{-}CCl_2{-}CCl_3 \longrightarrow {}^{\bullet\bullet}CCl{=}CCl_3 + Cl^-$ ${}^{\bullet\bullet}CCl{-}CCl_3 \longrightarrow CCl_2{=}CCl_2$

Egalement, le PCA est transformé par réduction majoritairement en TCE, tandis que le 1,1,1,2-TeCA est transformé en 1,1-DCE (LIEN et ZHANG, 2005; SONG et CARRAWAY, 2005). La réduction du 1,1,2,2-TeCA entraine la formation de deux isomères du DCE, le cis-1,2-DCE et le trans-1,2-DCE, avec formation majoritaire du premier (ratio 4,5 :1) en utilisant des particules de fer du fait de la réactivité de l'intermédiaire réactionnel formé en surface du fer. La formation du 1,1,2,2-TeCA en TCE par déshydrochloration et en 1,1,2-TCA par hydrogénolyse a également été observée (ARNOLD et al., 2002).

La réduction du 1,1,1-TCA et du 1,1-DCA implique uniquement des réactions d'hydrogénolyse et d'α-élimination. Des rapports expérimentaux ont montré que la réduction du 1,1,1-TCA s'effectue par hydrogénolyse pour former du 1,1-DCA, et via des voies concertées d'α-élimination et d'hydrogénolyse en éthane (FENNELLY et ROBERTS, 1998; SONG et CARRAWAY, 2005). La dégradation des composés chlorés par un procédé hétérogène implique la formation d'espèces de transition en surface, notamment des fragments hydrocarbonés, comme les alkyles, les carbènes, les carbénoïdes ou encore les carbynes (BALTRUSCHAT et al., 1993). Ainsi, LIEN et ZHANG (2005) ont proposé que la formation d'éthylidyne en surface des particules de Pd/Fe puisse expliquer la réduction directe du 1,1,1-TCA en éthane.

En raison de la présence d'une paire d'atomes de chlore en position α,β, le 1,1,2-TCA et le 1,2-TCA sont susceptibles de réagir principalement par β-élimination. Cependant, la

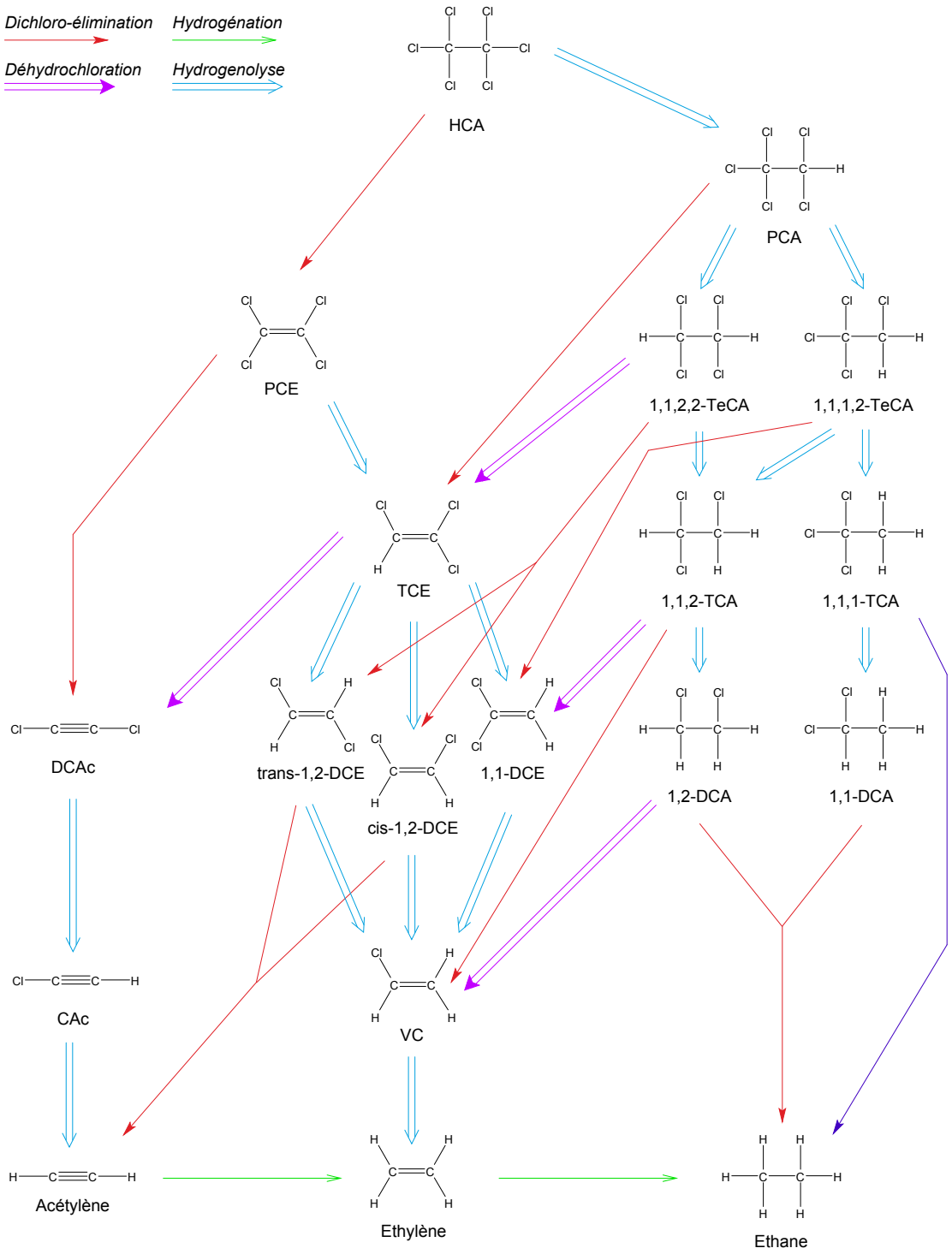


FIGURE 1.9 – Mécanisme de déchloration de l'hexachloroéthane par des particules métalliques de zinc ou de fer, adapté de ARNOLD et al. (1999); ARNOLD et ROBERTS (2000); SONG et CARRAWAY (2005); WU et al. (2014)

production de chlorure de vinyle à partir du 1,1,2-TCA n'a pas été observée expérimentalement avec les nanoparticules de fer, laissant suggérer que le chlorure de vinyle réagit rapidement pour former de l'éthane. De même, la production d'éthane à partir du 1,2-TCA n'a pas été observée (SONG et CARRAWAY, 2005). Cependant, ces deux voies réactionnelles sont fortement soupçonnées de se produire avec des particules de fer, comme un mécanisme similaire a été proposé avec des particules de zinc (ARNOLD et al., 1999).

La réduction des éthylènes chlorés subit des voies successives d'hydrogénolyse. Le PCE est successivement transformé en TCE, en isomères du DCE (1,1-DCE, cis-1,2-DCE ou trans-1,2-DCE), puis en chlorure de vinyle et finalement en éthylène (ORTH et GILLHAM, 1996; VOGEL et al., 1987). ROBERTS et al. (1996) ont mis en évidence l'élimination réductrice du trans- et cis-1,2-DCE, entrainant la formation d'acétylène en tant qu'intermédiaire de la production d'éthylène, tandis que de petites quantités de chlorure de vinyle et d'éthane ont été observées. A l'inverse, le 1,1-DCE et le chlorure de vinyle ne réagissent qu'en éthylène et éthane. (ARNOLD et ROBERTS, 2000) ont montré par la suite que le PCE et le TCE peuvent également réagir par β-élimination respectivement en dichloroacétylène et en chloroacétylène. Les auteurs ont proposé que la formation du dichloroacétylène à partir du PCE résulte d'un intermédiaire vinylique avec une liaison mono-σ en surface du fer, alors que la formation de TCE à partir du PCE résulte d'un intermédiaire alkyl avec une liaison mono-σ en surface (figure 1.10).

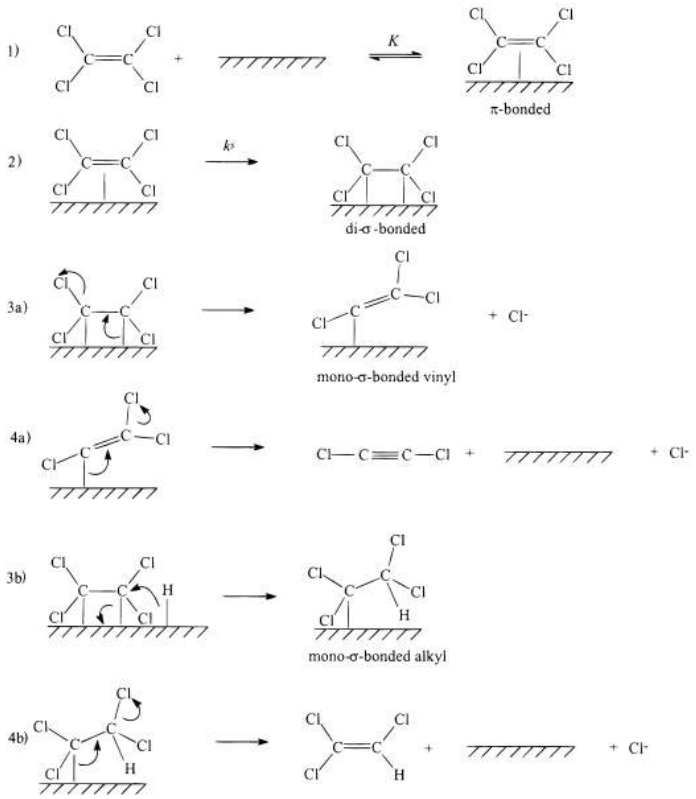


FIGURE 1.10 – Mécanisme de déchloration du PCE (ARNOLD et ROBERTS, 2000). Les figures 3a et 4a correspondent à l'élimination réductrice du PCE en dichloroacétylène, tandis que les figures 3b et 4b correspondent à l'hydrogénolyse du PCE en TCE.

Le dichloroacétylène réagit ensuite par hydrogénolyse successive en chloroacétylène et en acétylène, puis peut être réduit en éthylène et en éthane (ARNOLD et ROBERTS, 2000). Des réactions de couplage de l'acétylène, des radicaux dichloroéthyle ou carbénoïdes en

C_4 et des traces de composés C_3, C_5 et C_6 ont également étés observées (ARNOLD et ROBERTS, 2000; FENNELLY et ROBERTS, 1998).

La déchloration par des particules bimétalliques implique une réduction indirecte avec l'hydrogène atomique adsorbé sur la surface du catalyseur, entrainant une formation plus importante d'hydrocarbures saturés au lieu d'hydrocarbures insaturés et moins d'accumulation de sous-produits chlorés. Par conséquent, l'éthane est le principal produit de dégradation de la réduction des chloroéthylènes par les particules bimétalliques (LIEN et ZHANG, 2001; SCHREIER et REINHARD, 1995; SCHRICK et al., 2002). WU et al. (2014) ont étudié la déchloration de l'hexachloroéthane et ses sous-produits par des copeaux de fer seul ou avec un second métal pour mettre en avant les différences au niveau mécanistique de dégradation selon le type de métal utilisé. Avec des copeaux Fe et Cu/Fe, l'hexachloroéthane est transformé en PCE — environ deux fois plus rapidement en présence de cuivre — qui s'accumule dans les deux cas. Avec les copeaux Ag/Fe, la réaction continue avec la formation du TCE, puis du cis-1,2-DCE et du trans-1,2-DCE, avec une accumulation de ces deux derniers. Avec les copeaux Pd/Fe, bien que les réactions de déchloration de HCA en PCE et de PCE en TCE sont respectivement plus lentes qu'avec les copeaux Ag/Fe, la réaction du TCE entraine la formation rapide d'éthène sans accumulation de sous-produits chlorés.

BOSMA et al. (1994) et BOOKER et PAVLOSTATHIS (2000) ont étudié la déchloration réductrice microbienne de l'hexachlorobutadiène en milieu de culture (figure 1.11).

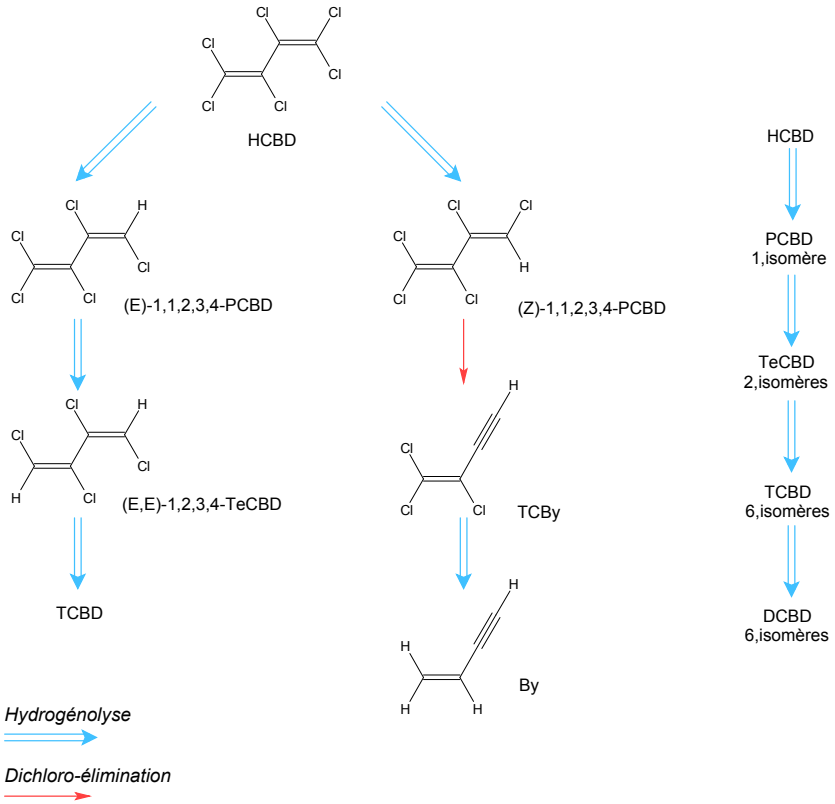


FIGURE 1.11 – Mécanisme de déchloration réductrice microbienne de l'hexachlorobutadiène ; mécanisme proposé par BOSMA et al. (1994) à gauche, mécanisme proposé par BOOKER et PAVLOSTATHIS (2000) à droite.

Le processus de biotransformation, analysé à l'aide de la technique de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, a permis d'identifier les différents pro-

duits de dégradation de l'hexachlorobutadiène. BOSMA et al. (1994) ont proposé un mécanisme de déchloration de l'hexachlorobutadiène dans un milieu contenant du citrate de titane(III) et l'hydroxocobalamine, avec la formation initiale de deux conformères du pentachlorobutadiène (Z et E) pour expliquer la formation de trichlorobutadiène d'un côté et de dérivés du butényne (C_4H_4, noté By) de l'autre. BOOKER et PAVLOSTATHIS (2000) mettent en évidence la formation de quinze sous-produits dérivés du 1,3-butadiène dans un milieu de culture enrichi en méthanol et lactate : un isomère du pentachlorobutadiène, deux isomères du tétrachlorobutadiène, six isomères du trichlorobutadiène et six isomères du dichlorobutadiène. Plus récemment, la déchloration totale de HCBD par des boues activées en présence d'acétate/lactate et de cyanocobalamine a été observée par la production de gaz non chlorés, à savoir 1-buten-3-yne, 1,3-butadiène et 1,3-butadiyne (JAMES et al., 2008). Les auteurs ont montré que la cyanocobalamine était l'élément clé pour la déchloration totale, en suggérant que les micro-organismes permettaient la réduction de la cyanocobalamine et que la forme réduite de la cyanocobalamine permettait la déchloration totale de HCBD.

A ce jour, l'étude de déchloration par oxydation ou réduction chimique de l'hexachlorobutadiène n'est pas recensée dans la bibliographie.

1.5 Influence des paramètres physico-chimiques opératoires sur la solubilité et la dégradation des composés organochlorés

1.5.1 Influence de la concentration et du pH

La concentration en réactif joue un rôle important sur la réactivité. En effet, plus la quantité de réactifs est grande en solution, plus les chocs entre molécules sont nombreux, augmentant la probabilité de chocs efficaces.

TABLEAU 1.15 – Influence de la quantité de fer sur la constante de vitesse de réduction. La constante de vitesse augmente généralement lorsque la quantité de fer augmente, sauf dans le cas de trop fortes concentrations.

Polluant	Quantité de fer ($g \cdot L^{-1}$)	Constante de vitesse k_{obs} (h^{-1})	Référence
HCB	2,4	0,068	SHIH et al. (2011)
	6,7	0,073	
	13,3	0,075	
	20	0,140	
p-CNB	0,6	0,3119	HUANG et al. (2016b)
	0,8	0,3690	
	1,0	0,5452	
	2,0	0,3470	

La valeur du pH est également un point important car les protons interviennent directement dans les équations de réduction des composés chlorés. Ainsi, de manière générale, plus le pH est acide, plus la vitesse de réaction augmente. Ce phénomène est vérifié sur la

réduction du tétrachlorométhane (MATHESON et TRATNYEK, 1994), du TCE (CHEN et al., 2001), du γ-hexachlorocyclohexane (WANG et al., 2009) et de HCB (SHIH et al., 2011). Cependant, un pH trop acide peut favoriser une oxydation plus rapide du fer, entraînant une diminution de sa surface réactive ou une trop forte accumulation de bulle de H_2 à proximité des particules; par exemple, entre un pH de 3,8 et 8,0 la valeur maximale de constante de vitesse est observée à un pH de 4,9 pour la réduction du TCE (CHEN et al., 2001).

Les effets du pH sont toutefois variables d'un composé à l'autre. WANG et FARRELL (2003) ont montré par une analyse électrochimique que la déchloration de TCE est 50 fois plus élevée en abaissant le pH de 7 à 3, mais seulement 15 fois plus pour la déchloration de PCE. Comme la réduction avec des particules de fer est une réaction hétérogène, ce résultat peut être attribué à la sorption et à l'étape de réaction de surface. A l'aide d'une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique, les auteurs ont étudié le rôle de l'hydrogène atomique sur la réduction du PCE et du TCE par le fer. Les résultats suggèrent différents mécanismes : la réduction du TCE se produit par réaction avec l'hydrogène atomique pour des pH faibles et par transfert électronique direct à un pH neutre, tandis que la réduction de PCE se produit par transfert électronique aussi bien à pH faible qu'à pH neutre. Ainsi, la valeur du pH a un impact plus important sur la réduction du TCE à faible pH.

LUO et FARRELL (2013) ont étudié les effets du pH sur les énergies d'adsorption de PCE et de TCE sur le fer par une simulation de mécanique moléculaire. La diminution du pH se caractérise par une augmentation de la couverture de surface de l'hydrogène atomique fractionnaire, ce qui conduit à une diminution des énergies potentielles des complexes TCE et PCE avec le fer. Comme la diminution est plus importante pour les complexes du TCE, les auteurs proposent que la constante d'équilibre de complexation du TCE augmente, ce qui entraîne une augmentation plus importante du taux de déchloration du TCE par rapport à celui du PCE.

L'utilisation de conditions acides est également bénéfique car les produits de corrosion du fer (Fe_2^+, Fe_3^+) sont plus solubles dans l'eau dans ces conditions (BEVERSKOG et PUIGDOMENECH, 1996), ce qui peut empêcher la formation de la couche de passivation à la surface du fer.

Pour des particules bimétalliques, le principal mécanisme de dégradation étant l'hydrodéchloration, il existe une relation directe entre le pH et la dégradation. Pour la déchloration du TCE, (HE et ZHAO, 2008) ont montré qu'à faible pH, les protons étant abondants, l'étape d'hydrodéchloration est l'étape déterminante de la vitesse. Cependant, à pH élevé, la quantité de protons est plus faible, l'étape déterminante de la vitesse peut alors être attribué à la production d'hydrogène atomique. Egalement, dans certains cas, un pH trop acide peut être problématique du fait de l'accumulation de bulle d'hydrogène aux alentours de la surface des particules, limitant le transfert de matière du polluant (HUANG et al., 2016b; MATHESON et TRATNYEK, 1994).

1.5.2 Influence de la température

La température joue un rôle aussi bien sur la solubilité des solvants chlorés dans l'eau que sur leur cinétique de déchloration. Pour certains composés organochlorés parmi les chloroéthanes et les chloroéthènes, la solubilité en phase aqueuse diminue légèrement

TABLEAU 1.16 – Influence du pH sur la constante de vitesse de réduction par des particules à base de fer zéro-valent. La constante de vitesse augmente généralement lorsque le pH diminue, sauf dans certains cas lorsque le pH est trop acide.

Réactif	Polluant	pH	Constante de vitesse k	Référence
Fe	TCE	1,7	$0{,}59\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	CHEN et al. (2001)
		3,8	$0{,}044\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	
		4,9	$0{,}050\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	
		6,1	$0{,}035\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	
		7,1	$0{,}017\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	
		8,0	$0{,}009\ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	
Nano Fe	HCB	3,2	$0{,}12\ h^{-1}$	SHIH et al. (2011)
		5,1	$0{,}088\ h^{-1}$	
		6,8	$0{,}073\ h^{-1}$	
		9,2	$0{,}052\ h^{-1}$	
		13,0	$0{,}052\ h^{-1}$	
Ni/Fe	p-CNB	3	$0{,}1083\ h^{-1}$	HUANG et al. (2016b)
		4	$0{,}5452\ h^{-1}$	
		5	$0{,}4874\ h^{-1}$	
		7	$0{,}3214\ h^{-1}$	
		9	$0{,}2691\ h^{-1}$	

jusqu'à une température comprise entre 20 et 40 °C, puis augmente avec une allure exponentielle au-delà (CHEN et al., 2012; HORVATH, 1982; KNAUSS et al., 2000; WALRAEVENS et al., 1974; WRIGHT et al., 1992). Pour les chlorobenzènes, la solubilité augmente en fonction de la température entre 5 et 55 °C, à l'exception des composés les moins chlorés (chlorobenzène, 1,2- et 1,3-dichlorobenzène), où une tendance similaire aux chloroéthènes est observée (BAHADUR et al., 1997; OLESZEK-KUDLAK et al., 2004). La figure 1.12 montre l'évolution de la solubilité en fonction de la température pour les chloroéthanes, les chloroéthènes et les chlorobenzènes selon les valeurs recommandées dans la littérature.

En termes de réactivité chimique, la température permet d'augmenter la vitesse de la réaction chimique d'oxydation ou de réduction, la probabilité de chocs entre réactifs étant plus grande du fait d'une agitation thermique plus élevée. Cet effet peut être quantifié par la loi d'Arrhenius ou l'équation d'Eyring, développées dans la section 1.4.1.4. Le tableau 1.17 montre l'influence de la température sur la constante de vitesse de réduction de différents composés organochlorés.

1.5.3 Influence de l'utilisation d'un co-solvant

L'utilisation d'un co-solvant permet d'augmenter la solubilité des composés organochlorés en phase aqueuse. Les composés les plus chlorés ne sont que faiblement solubles dans l'eau, ce qui entraîne une disponibilité limitée vis-à-vis du réactif. A l'inverse, ils sont très solubles dans des phases organiques comme les éthers ou les alcools, ou encore les autres composés organochlorés (MONTGOMERY, 2007). Un pouvoir de cosolvabilité σ_{cs} est défini comme étant le rapport logarithmique des concentrations dans le co-solvant C_{cs} et dans l'eau C_w (LI et KLABUNDE, 1998).

TABLEAU 1.17 – Influence de la température sur la constante de vitesse de réduction de différents composés organochlorés. Dans les différents cas, la constante de vitesse augmente lorsque la température augmente.

Réactif	Polluant	T (°C)	Constante de vitesse k	Référence
Fe 0.091 $m^2 \cdot g^{-1}$	TCE	10 25 40 55	$0{,}444 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $1{,}102 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $2{,}494 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $4{,}313 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	SU et PULS (1999)
Fe 1,164 $m^2 \cdot g^{-1}$	TCE	10 25 40 55	$0{,}0289 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}109 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}156 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}198 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	SU et PULS (1999)
Fe 0,699 $m^2 \cdot g^{-1}$	TCE	10 25 40 55	$0{,}0304 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}103 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}198 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}270 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	SU et PULS (1999)
Fe 0,192 $m^2 \cdot g^{-1}$	TCE	10 25 40 55	$0{,}0016 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}0032 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}0063 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ $0{,}011 \cdot 10^{-3}$ $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	SU et PULS (1999)
Fe 33,5 (± 4,2) $m^2 \cdot g^{-1}$	PCE	15 25 40 50	0,011 h^{-1} 0,023 h^{-1} 0,064 h^{-1} 0,081 h^{-1}	LIEN et ZHANG (2007)
Pd/Fe 33,5 (± 4,2) $m^2 \cdot g^{-1}$	PCE	5 15 25 50	1,14 h^{-1} 1,23 h^{-1} 2,07 h^{-1} 6,71 h^{-1}	LIEN et ZHANG (2007)
Fe 40,3 $m^2 \cdot g^{-1}$	HCB	5 25 45	0,050 h^{-1} 0,075 h^{-1} 0,12 h^{-1}	SHIH et al. (2011)

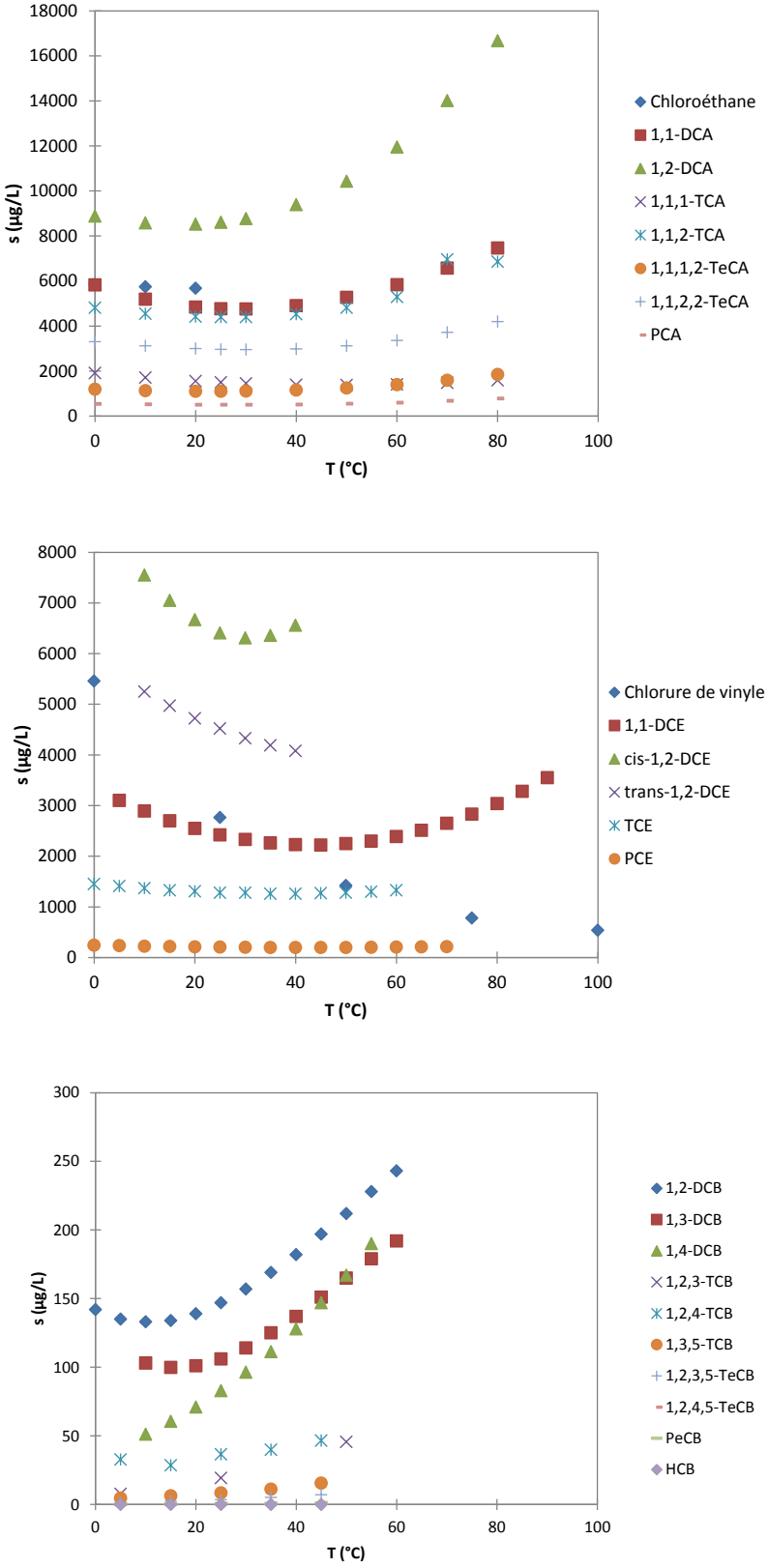


FIGURE 1.12 – Solubilité dans l'eau des chloroéthanes, chloroéthènes et chlorobenzènes en fonction de la température (HORVATH, 1982; HORVATH et GETZEN, 1985; MA et al., 2001; SHIU et al., 1997).

$$\sigma_{cs} = \log \frac{C_{cs}}{C_w} \tag{1.76}$$

Bien que jouant un rôle favorable dans la dissolution des solvants chlorés, les alcools (méthanol, d'éthanol ou de propanol), lorsque utilisés avec des particules de fer, ont un effet inhibiteur sur la réaction de réduction du PCE et du TCE (LORAINE, 2001), de HCB (SHIH et al., 2011) ou encore d'autres composés halogénés (CHEN et CLARK, 2009; FANG et al., 2011). Ce phénomène peut être expliqué par la différence entre les constantes d'ionisation de l'eau (10^{-14}) et des alcools ($3 \cdot 10^{-16}$ pour le méthanol), montrant que l'eau permet une formation plus rapide de protons nécessaires pour les réactions de réduction de composés chlorés.

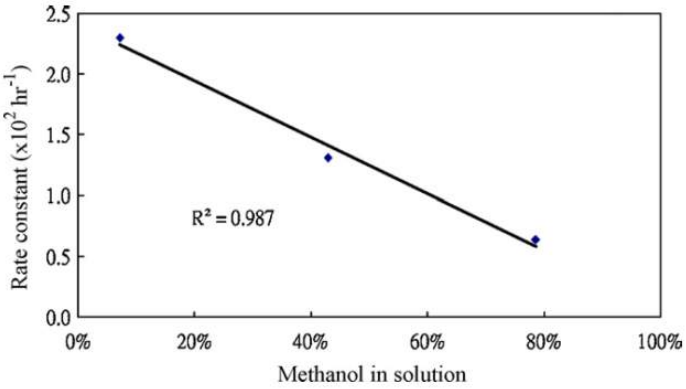


FIGURE 1.13 – Influence du pourcentage de méthanol sur la constante de vitesse de dégradation de l'hexachlorobenzène par le fer en milieu aqueux (SHIH et al., 2011). La constante de vitesse diminue lorsque le ratio méthanol/eau augmente.

1.5.4 Influence de l'utilisation d'un surfactant

Un surfactant, ou tensio-actif, est un composé amphiphile, composé d'au moins un groupement hydrophile et un groupement lipophile. Cette structure spécifique donne lieu à une forte tendance à l'accumulation de ces composés aux interfaces entre deux phases et ainsi permet l'altération des propriétés interfaciales. Ils sont généralement regroupés en deux grands groupes : les surfactants ioniques (cationiques ou anioniques) et les surfactants neutres (non ioniques ou zwitterioniques).

Lorsque les surfactants sont dissous dans l'eau, un équilibre se forme et la partie hydrophobe s'oriente vers la surface de la solution, tandis que la partie hydrophile reste au cœur de celle-ci. Une fois l'interface saturée, il y a au sein de la solution formation spontanée d'une structure organisée, les micelles, dans le but de minimiser la surface de contact avec le solvant (BRIANT, 1989). La concentration au-delà de laquelle se forment ces micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC).

Une fois cette concentration atteinte, la valeur de la tension superficielle se stabilise à une valeur minimale, tandis que d'autres propriétés physico-chimiques évoluent, notamment la solubilité apparente (valeur tenant en compte du soluté libre en phase dissoute et le soluté dans les micelles) des solutés qui augmente (LOWE et al., 1999).

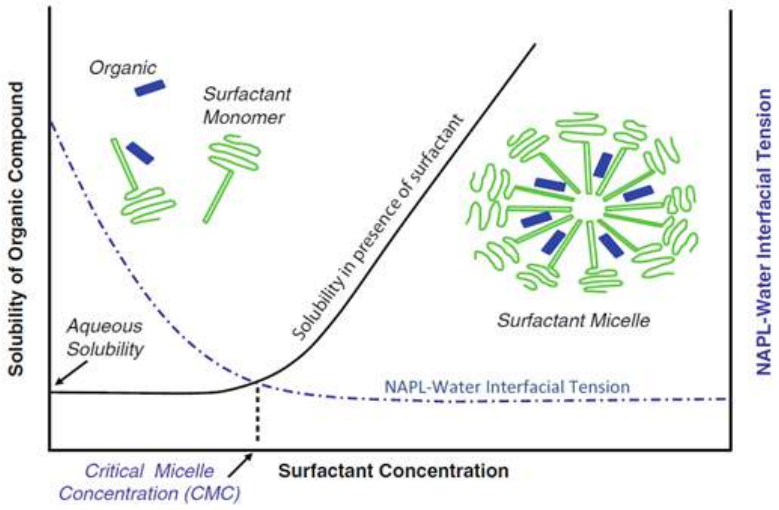


FIGURE 1.14 – Variation de la tension de surface et de la solubilité aqueuse selon la concentration en surfactant (PENNELL et al., 2014). Initialement, l'ajout de surfactant entraine une diminution de la tension interfaciale entre l'eau et les solvants chlorés. Puis, au-delà d'une certaine concentration (CMC), l'ajout de surfactant entraine une augmentation de la solubilité.

Selon le type de soluté (polaire ou non), le type de solubilisation est différent : elle peut être interne, d'adsorption ou due à une association entre molécules (BRIANT, 1989). Il existe alors une relation liant la solubilité apparente à la concentration en surfactant :

$$s_{i,app,eq} = s_{i,eau,eq} + \mathrm{SC} \cdot (\mathrm{C}_{surfactant} - \mathrm{CMC}) \tag{1.77}$$

où SC est la capacité solubilisante (*solubilization capacity*), spécifique au système étudié (ROSEN et KUNJAPPU, 2012).

Il est possible d'exprimer également un coefficient de partage eau/micelle d'un composé i ($\mathrm{K}_{m,i}$) entre la phase micellaire et la solution aqueuse :

$$\mathrm{K}_{m,i} = \frac{x_{i,m}}{x_{i,eau}} \tag{1.78}$$

avec

$$x_{i,m} = \frac{\mathrm{C}_{i,m}}{\mathrm{C}_{i,m} + \mathrm{C}_{\mathrm{S},m}} = \frac{\mathrm{SC}}{1 + \mathrm{SC}} \tag{1.79}$$

et

$$x_{i,eau} = \frac{\mathrm{S}_{i,eau,eq}}{\bar{\mathrm{C}}_w} = \mathrm{S}_{i,eau} \cdot \bar{\mathrm{V}}_w \tag{1.80}$$

où $x_{i,m}$ et $x_{i,eau}$ représentent respectivement la fraction molaire du composé i dans les micelles et celle dans l'eau, $\mathrm{C}_{i,m}$ et $\mathrm{C}_{\mathrm{S},m}$ représentent respectivement la concentration du composé i dans les micelles et celle du surfactant dans les micelles, $\bar{\mathrm{C}}_w$ est la concentration molaire de l'eau (55,5 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) et $\bar{\mathrm{V}}_w$ est le volume molaire de l'eau ($1{,}8 \cdot 10^{-2}$ $\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$) (FATIN-ROUGE, 2015).

VALSARAJ et THIBODEAUX (1989) ont montré une relation liant $K_{m,i}$ et K_{ow} :

$$log(K_{m,i}) = \alpha \cdot log(K_{ow,i}) + \beta \tag{1.81}$$

où les paramètres α et β ne dépendent pas du composé i mais du surfactant utilisé.

Un rapport molaire de solubilisation (*molar solubilization ratio*, MSR) est également défini comme :

$$MSR = \frac{C_0 - C_{0,CMC}}{C_{surfactant} - CMC} \tag{1.82}$$

où C_0 est la concentration molaire du composé organique à la concentration molaire du surfactant $C_{surfactant}$, et $C_{0,CMC}$ est la concentration molaire du composé organique à la CMC (EDWARDS et al., 1991).

Le tableau 1.18 regroupe les principaux surfactants utilisés pour la solubilisation de composés chlorés, avec leur valeur respective de CMC.

TABLEAU 1.18 – Liste des principaux surfactants utilisés pour la solubilisation des solvants chlorés.

Nom	Formule	Type	M ($g \cdot mol^{-1}$)	CMC ($mmol \cdot l^{-1}$)
Brij30 [a]	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_4OH$	Non ionique	362,55	0,035
Brij35 [a]	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$	Non ionique	1199,56	0,090
Brij36 [a]	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{10}OH$	Non ionique	626,87	0,200
Brij56 [a]	$CH_3(CH_2)_{15}(OCH_2CH_2)_{10}OH$	Non ionique	682,97	0,023
Brij97 [a]	$CH_3(CH_2)_{17}(OCH_2CH_2)_{10}OH$	Non ionique	711,03	0,348
CPC [a]	$C_{21}H_{38}ClN$	Cationique	339,99	0,900
CTAB [a]	$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$	Cationique	364,45	0,92–1,0
DPC [a]	$C_{17}H_{30}ClN$	Cationique	283,88	1,630
DTAC [a]	$C_{15}H_{34}ClN$	Cationique	263,89	20,000
HDTMA [a]	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+$	Cationique	284,55	0,9
SDBS [a]	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	Anionique	348,48	1,5
SDS [a]	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Anionique	288,38	8,2
Triton X-100	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_xOH$	Non ionique	602,80–646,86	0,22–0,24
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	Non ionique	1309,67	0,012

a. Brij30 = PEO(4) lauryl ether, Brij35 = PEO(23) lauryl ether, Brij36 = PEO(10) lauryl ether, Brij56 = PEO(10) cetyl ether, Brij97 = PEO(10) oleyl ether, CPC = Cetyl pyridinium chloride, CTAB = Cetyl trimethyl ammonium bromide, DPC = 1-Dodecylpyridinium chloride, DTAC = Dodecyl trimethyl ammonium chloride, HDTMA = Hexadecyltrimethylammonium, SDBS = Sodium dodecyl benzene sulfonate, SDS = Sodium dodecyl sulfate

Lors de l'utilisation d'un surfactant dans un système contenant de l'eau et de la matière solide, deux effets opposés sont en compétition : les surfactants adsorbés vont retenir le polluant et donc augmenter sa quantité adsorbée, tandis que les surfactants dissous vont augmenter la solubilisation du contaminant adsorbé (HUANG et al., 2011). Généralement, pour permettre la désorption, il est nécessaire d'utiliser des concentrations supérieures à la CMC car une grande partie du surfactant s'adsorbe sur le sol ; ainsi, il sera nécessaire

d'augmenter la quantité à fournir par rapport à la CMC déterminée en présence d'eau uniquement.

Des études montrent que la solubilité de l'hexachlorobenzène dans l'eau peut être augmentée en utilisant des surfactants ioniques et non ioniques, la solubilité passant alors d'environ 5 $\mu g \cdot L^{-1}$ à plusieurs centaines de $\mu g \cdot L^{-1}$ (JAFVERT, 1994), voire plusieurs milliers de $\mu g \cdot L^{-1}$ avec un surfactant naturel (KOMMALAPATI et al., 1997). Une même observation est faite sur le PCE, où l'utilisation de surfactants cationiques (CTAB), non ioniques (Triton X-100), anioniques (SDS) ou d'un biosurfactant (UH-biosurfactant) augmente la solubilisation d'au moins 10 fois (concentration en PCE > 1000 $mg \cdot L^{-1}$), avec un maximum pour le Triton X-100 (s = 1250 $mg \cdot L^{-1}$, pour une concentration en surfactant égale à 10 $mg \cdot L^{-1}$) (HARENDRA et VIPULANANDAN, 2008, 2011).

De même que pour les co-solvants, il est nécessaire de connaître l'influence d'un surfactant sur la dégradation des composés organochlorés. LI et al. (2008) ont montré que l'utilisation de surfactant anionique (notamment SDS) avec du permanganate de potassium permettait d'augmenter la vitesse de solubilisation du TCE, entrainant une réaction plus rapide avec le permanganate, la constante de vitesse devenant trois à cinq fois plus grande en présence de SDS dans des concentrations supérieures à la CMC.

Pour les réactifs solides comme le fer particulaire, il existe une autre interface sur laquelle le surfactant peut contribuer : l'interface entre la phase organique et le fer. A cette interface liquide-solide, l'agent de surface va s'adsorber selon différents mécanismes qui dépendent de plusieurs paramètres, comme la nature des groupes structuraux à la surface du solide, la nature du surfactant (ionique ou non, taille et nature de la chaîne carbonée) ou encore l'environnement extérieur (pH, température, force ionique, etc.) (ROSEN et KUNJAPPU, 2012). Cela entraîne une modification des propriétés de la surface du fer.

SHIN et al. (2008) ont montré que l'utilisation de surfactant cationique (notamment CTAB) avec des nanoparticules de fer permettait d'augmenter la vitesse de déchloration du TCE de 43 à 46 %, du fait de l'affinité entre le groupement électronégatif des composés chlorés et la tête chargée positivement favorisant l'adsorption à la surface du fer. La concentration en surfactant doit toutefois être faible, inférieure ou égale à la CMC, pour ne pas entraîner une diminution importante de la surface active du fer et pour limiter l'impact sur l'environnement. Les surfactants anioniques SDS et non ioniques Brij ont quant à eux montré un effet inhibiteur (tableau 1.19).

ZHANG et al. (2011) ont montré que la déchloration de TCE par des particules de Pd/Fe stabilisées avec de la carboxyméthylcellulose est inhibée avec les tensioactifs cationique HDTMA et non ionique Tween 80, mais favorisée avec le tensioactif anionique SDS, pour des concentrations supérieures à la CMC. Pour la dépollution du sol contenant du TCE adsorbé, ils rajoutent que le type de surfactant et les caractéristiques du sol ont un fort impact sur les taux de dégradation. Ainsi, pour un sol à forte concentration de matière organique, une concentration élevée de tensioactif est nécessaire.

LORAINE (2001) a souligné que l'utilisation du SDS et du Triton X-100 au-dessus de leur CMC respectif entrainait une diminution de la concentration surfacique de PCE et de TCE sur le fer, en raison de l'augmentation de leur solubilisation dans les micelles. La présence de SDS à des concentrations inférieures à sa CMC n'a pas d'impact sur les taux de réduction de PCE et de TCE. La présence de Triton X-100 peut augmenter l'élimination de PCE ; cependant, l'élimination du TCE n'a pas été affectée. L'auteur suggère que le Triton X-100 peut agir comme donneur d'hydrogène pour favoriser la voie d'hydrogénolyse, phéno-

TABLEAU 1.19 – Influence d'un tensio-actif sur la constante de vitesse de réduction du TCE par le fer zéro-valent (SHIN et al., 2008).

Conditions		Constante de vitesse k_{obs} (h^{-1})	Constante de vitesse spécifique k_{SA} ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
Nanoparticules de fer seules		0,0206	0,00409
DPC	0,5 CMC	0,0241	0,00479
	1,0 CMC	0,0274	0,00544
CPC	0,5 CMC	0,0250	0,00496
	1,0 CMC	0,0289	0,00574
DTAC	0,5 CMC	0,0145	0,00288
	1,0 CMC	0,0142	0,00282
CTAB	0,5 CMC	0,0295	0,00586
	1,0 CMC	0,0301	0,00598
SDS	0,5 CMC	0,0139	0,00276
	1,0 CMC	0,0159	0,00316
	2,0 CMC	0,0143	0,00284
Brij30	0,5 CMC	0,0132	0,00262
	1,0 CMC	0,0143	0,00284
	2,0 CMC	0,0128	0,00254
Brij35	0,5 CMC	0,0155	0,00308
	1,0 CMC	0,0182	0,00361
	2,0 CMC	0,0154	0,00306
Brij36	0,5 CMC	0,0132	0,00262
	1,0 CMC	0,0128	0,00254
	2,0 CMC	0,0133	0,00264
Brij56	0,5 CMC	0,0145	0,00288
	1,0 CMC	0,0147	0,00292
	2,0 CMC	0,0131	0,00260
Brij97	0,5 CMC	0,0145	0,00288
	1,0 CMC	0,0112	0,00222
	2,0 CMC	0,0107	0,00212

mène plus important pour la réduction de PCE que pour la réduction de TCE (ARNOLD et al., 1999).

CHO et PARK (2006) ont observé que les taux de déchloration de PCE par le fer augmentaient en présence du tensioactif Triton X-100 ou du tensioactif HDTMA, pour des concentrations comprises entre 0,5 et 2 fois leur CMC respective, du fait d'une affinité plus forte entre le PCE et la surface du fer, devenue hydrophobe. La disparition du PCE était plus élevée avec le surfactant anionique SDBS, mais le phénomène a été attribué à une augmentation de la sorption sur le fer plutôt qu'à la réduction chimique.

ZHENG et al. (2009) (voir figure 1.15) et YUAN et al. (2010b) ont montré que l'utilisation du Triton X-100 dans des faibles concentrations (concentration aqueuse inférieure à la CMC) avec des particules bimétalliques de fer et de cuivre entrainait une augmentation de la vitesse de déchloration de l'hexachlorobenzène; le mécanisme proposé étant une amélioration du phénomène de transport de l'hexachlorobenzène à la surface des sites actifs du fer pour permettre une déchloration continue, entrainant une désorption de l'hexachlorobenzène adsorbé pour maintenir en permanence l'équilibre entre la phase libre et la phase adsorbée. D'après YUAN et al. (2010a), l'influence du Triton X-100 est plus importante pour la réduction des chlorobenzènes les plus chlorés (nombre d'atomes de chlore supérieur à 4), du fait d'une activité électronique plus faible au niveau de l'anneau du benzène. A l'inverse, l'accumulation des chlorobenzènes comprenant 1 à 2 atomes de chlore est plus importante en présence du surfactant.

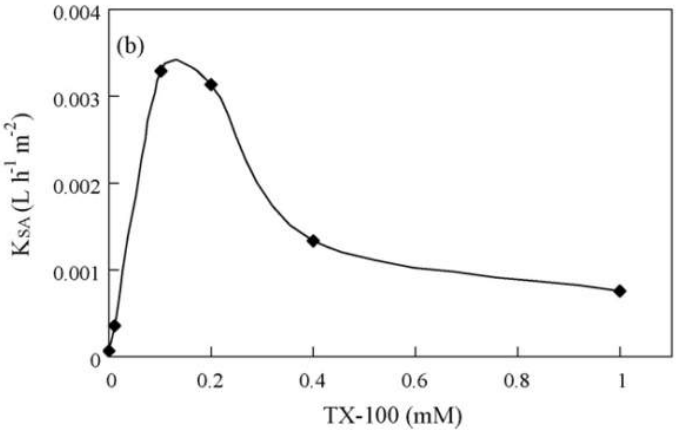


FIGURE 1.15 – Exemple de l'influence d'un tensioactif, ici le Triton X-100, sur la constante de vitesse de réduction de l'hexachlorobenzène par des particules Cu/Fe (ZHENG et al., 2009).

HARENDRA et VIPULANANDAN (2008, 2011) ont montré que les tensio-actifs permettaient l'augmentation de la constante de vitesse de réduction du PCE avec des particules de fer (taille comprise entre 100 nm et 3 µm), mais que le phénomène inverse est observé pour des particules bimétalliques Ni/Fe (tableau 1.20).

1.5.5 Influence de la composition du milieu

La présence d'ions modifie la force ionique d'une solution, affectant ainsi les différentes interactions en solution. OLESZEK-KUDLAK et al. (2004) ont étudié l'influence de trois sels en solution, le chlorure de sodium NaCl, le chlorure de potassium KCl et le chlorure de calcium $CaCl_2$, sur la solubilité de l'hexachlorobenzène à 25 °C. Celle-ci diminue d'autant

TABLEAU 1.20 – Influence d'un tensio-actif sur des particules de fer et des particules bimétalliques de fer (HARENDRA et VIPULANANDAN, 2008, 2011).

Type de particules (concentration)	Surfactant (concentration)	$[PCE]_0$ ($mg \cdot L^{-1}$)	k_{obs} (h^{-1})	Ordre de la réaction
Fe	Aucun	100	0,003	1,00
	CTAB (2,5 $g \cdot L^{-1}$)	517	0,018	1,00
	Triton X-100 (1,5 $g \cdot L^{-1}$)	531	0,018	1,00
Ni/Fe	Aucun	100	0,15	1,00
	CTAB (2,8 $g \cdot L^{-1}$)	545	0,021	1,93
	Triton X-100 (1,5 $g \cdot L^{-1}$)	510	0,000034	1,00
	SDS (3,5 $g \cdot L^{-1}$)	557	0,0087	1,80
	UH-biosurfactant (3,2 $g \cdot L^{-1}$)	523	0,00074	1,03

plus que la quantité de sel ajouté est importante, avec notamment une diminution de 50 % avec $CaCl_2$ (C_{sel} = 0,410 $mol \cdot L^{-1}$). Ce phénomène est appelé effet de relargage (*salting-out effect*) et dépend du type d'électrolyte (mono-valent, bivalent ou plus). Il est possible de déterminer l'effet de sel K_s par l'équation de Setschenow :

$$\log \frac{S_w}{S_S} = K_S \cdot C_{sel} \tag{1.83}$$

où S_w et S_S représentent respectivement la solubilité dans l'eau pure et dans la solution de sel, et C_{sel} la concentration du sel.

La réactivité du fer est influencée par la présence de composés ioniques dans l'eau (tableau 1.21). La présence d'ions bicarbonate n'a pas montré d'effet significatif sur la déchloration de HCB (SU et al., 2012) et du 1,1,1-TCA (LI et al., 2017a). Cependant, BI et al. (2009) ont montré que le bicarbonate peut être bénéfique ou inhibiteur — en fonction de sa concentration — concernant la réduction du 4-chloronitrobenzène et de la 4-chloraniline par les particules de fer. La présence de nitrate diminue les taux de dégradation, car le nitrate peut être réduit sur la surface du fer, entraînant une réaction secondaire parasite à la déchloration (LI et al., 2017a; SU et al., 2012). SCHLICKER et al. (2000) ont observé le même effet pour la déchloration du PCE en présence de nitrate et également de chromate, ce qui génère une autre réaction compétitive et la formation de couches de précipitation peu conductrices γ-Fe_2O_3 au lieu d'oxyde de fer(II, III) Fe_3O_4.

$$2\,CrO_4^- + 2\,Fe + 4\,H^+ \longrightarrow \gamma{-}Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2\,H_2O$$
$$2\,CrO_4^- + 6\,Fe_3O_4 + 4\,H^+ \longrightarrow 9\,\gamma{-}Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2\,H_2O$$

$$3\,NO_3^- + 8\,Fe + 6\,H^+ + 3\,H_2O \longrightarrow 4\,\gamma{-}Fe_2O_3 + 3\,NH_4^+$$
$$NO_3^- + 8\,Fe_3O_4 + 2\,H^+ + H_2O \longrightarrow 12\,\gamma{-}Fe_2O_3 + 3\,NH_4^+$$

La présence d'ions chlorure est bénéfique à la réactivité du fer, du fait de la formation de nouveaux sites réactifs et de la régénération des sites passivés (SU et al., 2012). Cependant, LU et al. (2006) ont rapporté un effet inhibiteur des ions chlorure pour la dégradation de l'hexachlorobenzène, avec seulement 65 % de HCB réduit pour 0,42 M de chlorure et 40 % pour 0,84 M de chlorure, comparé à une déchloration complète de HCB en 3 heures en absence de chlorure. Le sulfate peut éliminer les oxydes et hydroxydes de fer sur la surface du fer et former un produit de corrosion plus soluble (LIPCZYNSKA-KOCHANY

et al., 1994), conduisant à la régénération des sites actifs. Les ions magnésium et sodium n'ont pas d'effet sur la réactivité du fer, car leur potentiel standard est inférieur à celui du fer (SU et al., 2012). La présence de fer ferreux peut conduire à la formation de précipités passifs sur la surface du fer pour réduire la réactivité (LIU et al., 2006). Les ions cuivrique et nickel(II) ont amélioré les constantes de vitesse et les rendements de dégradation du fait d'un dépôt de cuivre et nickel solide en surface du fer, ce qui a amélioré la réactivité (formation d'un système bimétallique) (SCHRICK et al., 2002; ZHU et al., 2010). DRIES et al. (2005) confirment que de faibles concentrations en nickel améliorent l'assainissement par les particules de fer, mais affectent également le mécanisme réactionnel en raison de la formation d'hydrogène atomique grâce à la surface catalytique du nickel.

Selon le potentiel standard des cations métalliques par rapport au fer, différents impacts ont été observés, tels que la sorption et la réduction à la surface du fer (LI et ZHANG, 2007). La sorption se produit pour les cations métalliques ayant un potentiel standard plus négatif que le fer, comme Zn^{2+}, Cd^{2+} ou Ba^{2+}, alors que la réduction se produit pour les cations métalliques à potentiel plus élevé, tels que Ag^{+}, Cu^{2+} ou Hg^{2+} conduisant à la formation d'un système bimétallique. Pour les cations métalliques à potentiel légèrement supérieur au fer, une combinaison entre adsorption et réduction est observée. CHEN et al. (2016) ont observé que la réduction de l'hexachlorobenzène par des particules de fer déposé sur du charbon actif était améliorée en présence d'ions promoteurs de la corrosion du fer, à savoir le bicarbonate, les ions chlorure et les ions cuivrique.

TABLEAU 1.21 – Constantes de vitesse de réduction de HCB par des nanoparticules de fer en présence de différents électrolytes (SU et al., 2012).

Electrolyte	Concentration ($mmol \cdot L^{-1}$)	Constante de vitesse k_{obs} (h^{-1})	Taux d'abattement après 72 h (%)
Eau pure	0	0,075	39
$NaHCO_3$	0,8	0,076	42
	7,7	0,076	42
$NaNO_3$	0,8	0,060	39
	7,7	0,050	30
NaCl	0,8	0,081	41
	3,8	0,107	48
	7,7	0,170	67
Na_2SO_4	0,8	0,078	43
	3,8	0,081	50
	7,7	0,087	58
$MgSO_4$	0,8	0,076	42
	7,7	0,089	59
$FeSO_4$	0,8	0,073	37
	7,7	0,071	28
$CuSO_4$	0,8	0,257	89
	7,7	0,298	100

La matière organique naturelle (MON — *natural organic matter*, NOM) présente dans les eaux souterraines a une influence sur la dégradation chimique par les particules de fer, en termes de solubilisation, de sorption et de transfert d'électrons (CHIOU et al., 1987; WATANABE et al., 2009).TRATNYEK et al. (2001) ont montré que la réduction du TCE et du tétrachlorure de carbone par les particules de fer était inhibée en présence de différentes

matières organiques naturelles (Ogeechee HA, Coal Creek HA et OGI Soil HA à 5 $mg \cdot L^{-1}$ chacune) en raison de l'adsorption compétitive sur la surface du fer, mais la présence de quinones (juglone et AQDS) a augmenté la vitesse de réduction par un phénomène de médiation par transfert d'électrons. Cependant, ces effets observés en laboratoire étaient relativement faibles, leur effet sur un site pollué serait alors négligeable. DOONG et LAI (2005) ont montré qu'une faible concentration en acide humique (HA < 50 $mg \cdot L^{-1}$) diminue la vitesse de déchloration du PCE par les particules de Pd/Fe. Les constantes de vitesse normalisées de déchloration diminuent de 33,47 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ en absence d'acide humique à 16,86 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ avec 5 $mg \cdot L^{-1}$ et 1,69 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ avec 50 $mg \cdot L^{-1}$ d'acide humique. Des observations similaires concernant la dégradation du 1,1,1-TCA par des nanoparticules de Ni/Fe déposées sur du biochar ont été rapportées, l'effet inhibiteur étant expliqué par l'adsorption de l'acide humique sur le site de surface active (LI et al., 2017a). DOONG et LAI (2006) ont également étudié l'effet de plusieurs cations métalliques en l'absence et en présence d'acide humique, avec une diminution des constantes de vitesse en présence d'acide humique (tableau 1.22).

TABLEAU 1.22 – Constante de vitesse de réduction du PCE par un système à base de fer en présence ou absence d'acide humique (DOONG et LAI, 2006). La présence d'acide humique diminue la constante de vitesse, tandis que la présence de Cu(II), Co(II) ou Ni(II) l'augmente.

Système	En absence d'acide humique		En présence d'acide humique	
	k_{obs} (h^{-1})	k_{SA} ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)	k_{obs} (h^{-1})	k_{SA} ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
Fe	9,6 (± 1,7) $\cdot 10^{-3}$	3,43 (± 0,61) $\cdot 10^{-3}$	1,5 (± 0,06) $\cdot 10^{-3}$	0,54 (± 0,02) $\cdot 10^{-3}$
Fe + Cu(II)	22,9 (± 6,5) $\cdot 10^{-3}$	8,24 (± 2,32) $\cdot 10^{-3}$	4,8 (± 0,7) $\cdot 10^{-3}$	1,71 (± 0,25) $\cdot 10^{-3}$
Fe + Co(II)	16,7 (± 3,5) $\cdot 10^{-3}$	5,96 (± 1,23) $\cdot 10^{-3}$	6,1 (± 0,6) $\cdot 10^{-3}$	2,15 (± 0,22) $\cdot 10^{-3}$
Fe + Ni(II)	809 (± 16) $\cdot 10^{-3}$	289 (± 6) $\cdot 10^{-3}$	256 (± 41) $\cdot 10^{-3}$	91 (± 16) $\cdot 10^{-3}$

Les porphyrines qui peuvent être formées naturellement dans les eaux souterraines sont également de bons catalyseurs pour la déchloration réductrice des composés organochlorés et travaillent en tant que médiateurs de transfert d'électrons en présence d'un donneur d'électrons. Les porphyrines telles que la vitamine B12 permettent d'améliorer la déchloration réductrice de PCE par les nanoparticules de fer (AMIR et LEE, 2011). Cependant, KIM et al. (2012) ont montré qu'il y a une plus grande synergie entre la vitamine B12 et les particules de zinc, car le zinc peut réduire la vitamine B12 en vitamine B12(I) et le fer seulement en vitamine B12(II), moins active que la vitamine B12(I). Le citrate de titane(III) est également fréquemment utilisé comme donneur d'électrons (BURRIS et al., 1998, 1996; DROR et SCHLAUTMAN, 2004; GLOD et al., 1997).

1.5.6 Influence d'un mélange de polluants

La présence de plusieurs polluants organiques de nature différente a une influence sur la déchloration réductrice, par rapport aux composés pris individuellement.

Par réduction biologique, ADAMSON et PARKIN (2000) ont montré que la présence de tétrachlorure de carbone et de 1,1,1-trichloroéthane entraînait une modification de la vitesse de déchloration du PCE. Un effet inhibiteur a été observé pour des concentrations supérieures à 10 $\mu mol \cdot L^{-1}$ en tétrachlorure de carbone. JHO et al. (2010) ont étudié la déchloration du PCE et de l'hexachloroéthane par le réactif de Fenton, montrant une meilleure efficacité lorsque les deux composés sont présents en mélange.

Différentes conclusions sont émises concernant la dégradation d'un mélange par les particules de fer. Si aucune compétition entre le PCE et le TCE ne semble se produire pour la réaction de surface, une sorption compétitive a été observée (BURRIS et al., 1995). ARNOLD et ROBERTS (2000) ont montré que la vitesse de dégradation du trans-1,2-DCE était inhibée par le cis-1,2-DCE et l'acétylène. DRIES et al. (2002) ont noté que la présence de PCE ou DCE n'a pas influencé la réduction de TCE par le fer zéro-valent.

Ainsi, dans le cadre d'une pollution mixte, il est nécessaire de connaître l'influence des différents polluants, ce qui permet une meilleure compréhension du mécanisme global et permet de prévoir les réactions préférentielles ou l'accumulation possible d'un sous-produit.

1.6 Synthèse

Les composés organiques chlorés représentent un des principaux polluants organiques des sols et nappes phréatiques en France, à cause de leur forte production industrielle liée à leur utilisation en tant que solvants, dégraissants, nettoyants à sec ou encore pesticides. Du fait de leur caractère dense et hydrophobe, ils forment une phase insoluble qui s'accumule en fond d'aquifère et qui s'adsorbe sur le sol, ce qui entraîne une atténuation naturelle lente et un danger potentiel sur un très long terme. La connaissance de la solubilité des composés organochlorés permet alors de prévoir et modéliser le devenir de la pollution afin de réaliser une cartographie de la zone de pollution et mettre en place des techniques pour limiter la propagation.

Des méthodes de traitements sont nécessaires pour la réhabilitation des zones polluées, habitées ou abandonnées. Différentes méthodes de traitements des eaux souterraines existent, avec notamment le pompage et traitement qui permet d'extraire la plus grande partie de la pollution, mais il reste une grande partie, la saturation résiduelle, qui ne peut être récupérée, et nécessite un traitement postérieur. Pour cette raison, des techniques de destruction *in situ*, visant à éliminer la source de pollution directement sur place, ont été développées avec l'utilisation de méthodes chimiques, biologiques et/ou thermiques.

Le principal avantage des méthodes chimiques est la durée de traitement, plus faible que celle d'autres techniques de remédiation *in situ*. Bien que l'oxydation chimique des composés chlorés a été initialement étudiée, avec l'utilisation du permanganate ou de réactif de Fenton en tant qu'accepteurs d'électrons, les études à partir des années 1990 sont focalisées sur la réduction chimique, du fait d'un impact négatif diminué sur l'environnement. La réduction chimique fait principalement intervenir des particules métalliques, notamment à base de fer zéro-valent. Ces particules possèdent une structure noyau-enveloppe, dont l'enveloppe est composée d'une fine couche d'oxyde de fer mixte. L'évolution structural de cette enveloppe et la corrosion du fer dans le système Fe/H_2O sont les phénomènes majeurs permettant d'évaluer le mécanisme et les cinétiques de dégradation des composés organochlorés.

Le premier développement majeur de la technologie à base de fer zéro-valent concerne l'utilisation de nanoparticules de fer, pour leur injection directe dans les eaux contaminées. Les premiers résultats obtenus en laboratoire ont montré des taux d'abattement importants sur les composés les plus chlorés, mais également une certaine accumulation de sous-produits chlorés très nocifs, comme le chlorure de vinyle. Les essais sur site ont toutefois montré une durée de vie très limitée de ce type de particules. Il est alors possible

d'utiliser des particules micrométriques, qui montrent une vitesse de corrosion plus lente et une efficacité de déchloration similaire. D'autres recherches ont mis en avant l'utilisation d'un second métal déposé sur le fer comme le palladium pour (i) servir de catalyseur et augmenter la vitesse de déchloration, (ii) profiter du dihydrogène produit par corrosion du fer et (iii) limiter le nombre d'espèces intermédiaires chlorés lors de la réduction.

De nombreux facteurs environnementaux peuvent affecter la réactivité des particules de fer, notamment le pH et la présence d'autres espèces (matière organique, ions ou co-contaminant). Des études complémentaires et propres à chaque site pollué sont ainsi nécessaires pour le dimensionnement du procédé à utiliser pour la réhabilitation du site. Toutefois, certaines études montrent que la réactivité du fer zéro-valent n'est que peu influencée par les paramètres environnementaux mais est bien plus dépendente des types de particules utilisées (SCHÖFTNER et al., 2015). En effet, les essais de dégradation *in situ* mettent en évidence la non-sélectivité des particules, qui réagissent principalement avec l'eau ou les autres espèces en présence (oxygène dissous, nitrate, etc.) qu'avec le polluant (CRANE et SCOTT, 2012; FAN et al., 2016). Les étapes de sélection du réactif et d'augmentation de la sélectivité/réactivité vis-à-vis des composés organochlorés sont donc primordiales pour le bon fonctionnement du procédé.

1.7 Références

ABAZARI, R., F. HESHMATPOUR et S. BALALAIE. 2013, «Pt/Pd/Fe Trimetallic Nanoparticle Produced via Reverse Micelle Technique : Synthesis, Characterization, and Its Use as an Efficient Catalyst for Reductive Hydrodehalogenation of Aryl and Aliphatic Halides under Mild Conditions», *ACS Catalysis*, vol. 3, nº 2, pages 139–149. 35

ADAMSON, D. T. et G. F. PARKIN. 2000, «Impact of Mixtures of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons on a High-Rate, Tetrachloroethene-Dechlorinating Enrichment Culture», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 10, pages 1959–1965. 71

ALVAREZ, P. J. J. et W. A. ILLMAN. 2005a, *Bioremediation and Natural Attenuation : Process Fundamentals and Mathematical Models*, john wiley éd., John Wiley & Sons, ISBN 0471738611, 609 pages. 18

ALVAREZ, P. J. J. et W. A. ILLMAN. 2005b, «Fundamentals of Groundwater Flow and Contaminant Transport Processes», dans *Bioremediation and Natural Attenuation*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pages 115–167. 20

AMIARD, J. C. 2011, *Les risques chimiques environnementaux : methodes d'evaluation et impacts sur les organismes*, Tec & Doc - Editions Lavoisier, ISBN 2743013443, 782 pages. 10

AMIR, A. et W. LEE. 2011, «Enhanced Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene by Nano-Sized Zero Valent Iron with Vitamin B12», *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, nº 2-3, pages 492–497. 32, 71

AMONETTE, J., J. SZECSODY, H. SCHAEF, J. TEMPLETON, Y. GORBY et J. FRUCHTER. 1994, «Abiotic Reduction of Aquifer Materials by Dithionite : A Promising In-Situ Remediation Technology», dans *In-Situ Remediation : Scientific Basis for Current and Future Technologies, Part 2*, édité par G. W. Gee et N. R. Wing, battelle p éd., Richland, Washington, pages 851–881. 28

AMONETTE, J. E. 2002, «Iron Redox Chemistry of Clays and Oxydes : Environmental Applications», dans *Electrochemical Properties of Clays, Vol. 10*, édité par A. Fitch, Aurora, Colorado, pages 90–147. 28

AMONETTE, J. E., D. J. WORKMAN, D. W. KENNEDY, J. S. FRUCHTER et Y. A. GORBY. 2000, «Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Fe(II) Associated with Goethite», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 21, pages 4606–4613. 30

ARNOLD, W. A., W. P. BALL et A. ROBERTS. 1999, «Polychlorinated Ethane Reaction with Zero-Valent Zinc : Pathways and Rate Control», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 40, nº 2, pages 183–200. iii, 29, 53, 55, 56, 68

ARNOLD, W. A. et A. L. ROBERTS. 1998, «Pathways of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0)», *Environmental Science & Technology*, vol. 32, nº 19, pages 3017–3025. 29

ARNOLD, W. A. et A. L. ROBERTS. 2000, «Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 9, pages 1794–1805. iii, ix, 46, 49, 51, 55, 56, 57, 72

ARNOLD, W. A., P. WINGET et C. J. CRAMER. 2002, «Reductive Dechlorination of 1,1,2,2-tetrachloroethane», *Environmental Science & Technology*, vol. 36, nº 16, pages 3536–3541. 53, 54

BAER, D. R., J. E. AMONETTE, M. H. ENGELHARD, D. J. GASPAR, A. S. KARAKOTI, S. KUCHIBHATLA, P. NACHIMUTHU, J. T. NURMI, Y. QIANG, V. SARATHY, S. SEAL, A. SHARMA, P. G. TRATNYEK et C.-M. WANG. 2008, «Characterization Challenges for Nanomaterials», *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, nº 3-4, pages 529–537. 31

BAHADUR, N. P., W.-Y. SHIU, D. G. B. BOOCOCK et D. MACKAY. 1997, «Temperature Dependence of Octanol-Water Partition Coefficient for Selected Chlorobenzenes», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, nº 4, pages 685–688. 60

BALTRUSCHAT, H., M. BELTOWSKA-BRZEZINSKA et A. DÜLBERG. 1993, «Reactions of Halogenated Hydrocarbons at Platinum Group Metals. Part I : A DEMS Study of the Adsorption of CH3CCl3», *Electrochimica Acta*, vol. 38, nº 2-3, pages 281–284. 54

BEVERSKOG, B. et I. PUIGDOMENECH. 1996, «Revised Pourbaix Diagrams for Iron at 25–300 °C», *Corrosion Science*, vol. 38, nº 12, pages 2121–2135. 59

BI, E., I. BOWEN et J. F. DEVLIN. 2009, «Effect of Mixed Anions (HCO3- - SO42- - ClO4-) on Granular Iron (Fe 0) Reactivity», *Environmental Science & Technology*, vol. 43, nº 15, pages 5975–5981. 69

BOOKER, R. S. et S. G. PAVLOSTATHIS. 2000, «Microbial Reductive Dechlorination of Hexachloro-1,3-butadiene in a Methanogenic Enrichment Culture», *Water Research*, vol. 34, nº 18, pages 4437–4445. iii, 57, 58

BOSMA, T. N., F. H. COTTAAR, M. A. POSTHUMUS, C. J. TEUNIS, A. VAN VELDHUIZEN, G. SCHRAA et A. J. ZEHNDER. 1994, «Comparison of Reductive Dechlorination of Hexachloro-1,3-butadiene in Rhine Sediment and Model Systems with Hydroxocobalamin.», *Environmental Science & Technology*, vol. 28, nº 6, pages 1124–1128. iii, 57, 58

BOUWER, H. 1991, «Simple Derivation of the Retardation Equation and Application to Preferential Flow and Macrodispersion», *Ground Water*, vol. 29, nº 1, pages 41–46. 20

BRIANT, J. 1989, *Phénomènes d'interface. Agents de surface : principes et modes d'action*, Editions Technip, ISBN 2710805782, 340 pages. 63, 64

BROWN, R. A. 2010, «Chemical Oxidation and Reduction for Chlorinated Solvent Remediation», dans *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, édité par H. Stroo et C. Ward, Springer, New York, NY, pages 481–535. 11, 23, 24, 25, 26, 28, 30, 31, 36

BUDAVARI, S. 1996, *The Merck Index, Print Version, Twelfth Edition*, CRC Press, Whitehouse Station, NJ, USA, ISBN 978-0911910124, 1741 pages. 9

BURRIS, D. R., R. M. ALLEN-KING, V. S. MANORANJAN, T. J. CAMPBELL, G. A. LORAINE et B. DENG. 1998, «Chlorinated Ethene Reduction by Cast Iron : Sorption and Mass Transfer», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 124, nº 10, pages 1012–1019. 39, 46, 71

BURRIS, D. R., T. J. CAMPBELL et V. S. MANORANJAN. 1995, «Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System», *Environmental Science & Technology*, vol. 29, nº 11, pages 2850–2855. 39, 46, 72

BURRIS, D. R., C. A. DELCOMYN, M. H. SMITH et A. L. ROBERTS. 1996, «Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene Catalyzed by Vitamin B12 in Homogeneous and Heterogeneous Systems», *Environmental Science & Technology*, vol. 30, nº 10, pages 3047–3052. 71

BYLASKA, E. J., M. DUPUIS et P. G. TRATNYEK. 2008, «One-Electron-Transfer Reactions of Polychlorinated Ethylenes : Concerted and Stepwise Cleavages», *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, nº 16, pages 3712–3721. 16

CALVET, R., E. BARRIUSO, C. BEDOS, P. BENOIT, M. P. CHARNAY et Y. COCHET. 2005, *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales.*, france agr éd., ISBN 2855571197, 637 pages. 19

CHEN, F., D. L. FREEDMAN, R. W. FALTA et L. C. MURDOCH. 2012, «Henry's Law Constants of Chlorinated Solvents at Elevated Temperatures», *Chemosphere*, vol. 86, nº 2, pages 156–165. 60

CHEN, J.-L., S. R. AL-ABED, J. A. RYAN et Z. LI. 2001, «Effects of pH on Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 83, nº 3, pages 243–254. 59, 60

CHEN, S.-S., H.-D. HSU et C.-W. LI. 2004, «A New Method to Produce Nanoscale Iron for Nitrate Removal», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 6, nº 6, pages 639–647. 32

CHEN, W.-F., W. WANG, J. ZHANG, X. ZHANG et Y. LI. 2016, «Effects of Co-Present Cations and Anions on Hexachlorobenzene Removal by Activated Carbon, Nano Zerovalent Iron and Nano Zerovalent/Activated Carbon Composite», *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, nº 43, pages 1–9. 70

CHEN, X. et C. J. CLARK. 2009, «Modeling the Effects of Methanol on Iron Dechlorination of a Complex Chlorinated NAPL», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, nº 2-3, pages 565–570. 63

CHENG, S.-F. et S.-C. WU. 2000, «The Enhancement Methods for the Degradation of TCE by Zero-Valent Metals», *Chemosphere*, vol. 41, nº 8, pages 1263–1270. 29

CHIOU, C. T., D. E. KILE, T. I. BRINTON, R. L. MALCOLM, J. A. LEENHEER et P. MACCARTHY. 1987, «A Comparison of Water Solubility Enhancements of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids», *Environmental Science & Technology*, vol. 21, nº 12, pages 1231–1234. 70

CHIOU, C. T., P. E. PORTER et D. W. SCHMEDDING. 1983, «Partition Equilibriums of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water», *Environmental Science & Technology*, vol. 17, nº 4, pages 227–231. 11

CHIU, W. A., J. JINOT, C. S. SCOTT, S. L. MAKRIS, G. S. COOPER, R. C. DZUBOW, A. S. BALE, M. V. EVANS, K. Z. GUYTON, N. KESHAVA, J. C. LIPSCOMB, S. BARONE, J. F. FOX, M. R. GWINN, J. SCHAUM et J. C. CALDWELL. 2012, «Human Health Effects of Trichloroethylene : Key Findings and Scientific Issues», *Environmental Health Perspectives*, vol. 121, nº 3, pages 303–311. 14

CHO, H.-H. et J.-W. PARK. 2006, «Sorption and Reduction of Tetrachloroethylene with Zero Valent Iron and Amphiphilic Molecules», *Chemosphere*, vol. 64, nº 6, pages 1047–1052. 68

CHOKEJAROENRAT, C., S. COMFORT, C. SAKULTHAEW et B. DVORAK. 2014, «Improving the Treatment of Non-Aqueous Phase TCE in Low Permeability Zones with Permanganate», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 268, pages 177–184. 24

CHRISTENSON, M. D., A. KAMBHU et S. D. COMFORT. 2012, «Using Slow-Release Permanganate Candles to Remove TCE from a Low Permeable Aquifer at a Former Landfill», *Chemosphere*, vol. 89, nº 6, pages 680–687. 24

COLOMBANO, S., A. SAADA, V. GUERIN, P. BATAILLARD, G. BELLENFANT, S. BERANGER, D. HUBE, C. BLANC, C. ZORNIG et I. GIRARDEAU. 2010, «Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices», cahier de recherche, BRGM-RP-58609-FR. 16

COLOMBO, A., C. DRAGONETTI, M. MAGNI et D. ROBERTO. 2015, «Degradation of Toxic Halogenated Organic Compounds by Iron-Containing Mono-, Bi- and Tri-Metallic Particles in Water», *Inorganica Chimica Acta*, vol. 431, pages 48–60. 32

COMBA, S., D. DALMAZZO, E. SANTAGATA et R. SETHI. 2011, «Rheological Characterization of Xanthan Suspensions of Nanoscale Iron for Injection in Porous Media», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, nº 2, pages 598–605. 32

CONRAD, S. H., R. J. GLASS et W. J. PEPLINSKI. 2002, «Bench-Scale Visualization of DNAPL Remediation Processes in Analog Heterogeneous Aquifers : Surfactant Floods and In Situ Oxidation using Permanganate», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 58, nº 1-2, pages 13–49. 24

CRANE, R. et T. SCOTT. 2012, «Nanoscale Zero-Valent Iron : Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211, pages 112–125. 73

CUSHMAN, C. S. 2014, *Destruction of Chlorinated Hydrocarbons by Zero-Valent Zinc and Bimetallic Zinc Reductants in Bench-Scale Investigations*, thèse de doctorat, Wright State University. 29

CWIERTNY, D. M., W. A. ARNOLD, T. KOHN, L. A. RODENBURG et A. L. ROBERTS. 2010, «Reactivity of Alkyl Polyhalides toward Granular Iron : Development of QSARs and Reactivity Cross Correlations for Reductive Dehalogenation», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 20, pages 7928–7936. 52

CWIERTNY, D. M., S. J. BRANSFIELD, K. J. T. LIVI, D. H. FAIRBROTHER et A. L. ROBERTS. 2006, «Exploring the Influence of Granular Iron Additives on 1,1,1-Trichloroethane Reduction», *Environmental Science & Technology*, vol. 40, nº 21, pages 6837–6843. 34, 35

CWIERTNY, D. M. et M. M. SCHERER. 2010, «Abiotic Processes Affecting the Remediation of Chlorinated Solvents», dans *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, édité par H. Stroo et C. Ward, Springer, New York, NY, USA, pages 69–108. iii, 27

DOBBS, R. A., L. WANG et R. GOVIND. 1989, «Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewater Solids : Correlation with Fundamental Properties», *Environmental Science & Technology*, vol. 23, nº 9, pages 1092–1097. 11

DOHERTY, R. E. 2000a, «A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States : Part 1–Historical Background ; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene», *Environmental Forensics*, vol. 1, nº 2, pages 69–81. 9

DOHERTY, R. E. 2000b, «A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States : Part 2–Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane», *Environmental Forensics*, vol. 1, nº 2, pages 83–93. 9

DOLFING, J., M. VAN EEKERT et J. MUELLER. 2006, «Thermodynamics of Low Eh Reactions», dans *Battelle's Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA. 22

DOMÍNGUEZ, C. M., J. PARCHÃO, S. RODRIGUEZ, D. LORENZO, A. ROMERO, A. SANTOS et C. M. DOMINGUEZ. 2016, «Kinetics of Lindane Dechlorination by Zero Valent Iron Microparticles : Effect of Different Salts and Stability Study», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, nº 50, pages 12 776–12 785. 32

DONG, T., H. LUO, Y. WANG, B. HU et H. CHEN. 2011, «Stabilization of Fe–Pd Bimetallic Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Catalytic Reduction of para-Nitrochlorobenzene in Water», *Desalination*, vol. 271, nº 1, pages 11–19. 32

DOONG, R.-A. et Y.-J. LAI. 2005, «Dechlorination of Tetrachloroethylene by Palladized Iron in the Presence of Humic Acid», *Water Research*, vol. 39, nº 11, pages 2309–2318. 71

DOONG, R.-A. et Y.-L. LAI. 2006, «Effect of Metal Ions and Humic Acid on the Dechlorination of Tetrachloroethylene by Zerovalent Iron», *Chemosphere*, vol. 64, nº 3, pages 371–378. x, 71

DOONG, R.-A. et S.-C. WU. 1992, «Reductive Dechlorination of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solutions Containing Ferrous and Sulfide Ions», *Chemosphere*, vol. 24, nº 8, pages 1063–1075. 29

DORAISWAMY, L. K. 2001, *Organic Synthesis Engineering*, Oxford University Press, ISBN 0195096894, 918 pages. 41

DRIES, J., L. BASTIAENS, D. SPRINGAEL, S. N. AGATHOS et L. DIELS. 2004, «Competition for Sorption and Degradation of Chlorinated Ethenes in Batch Zero-Valent Iron Systems», *Environmental Science & Technology*, vol. 38, nº 10, pages 2879–2884. 21, 39

DRIES, J., L. BASTIAENS, D. SPRINGAEL, S. N. AGATHOS et L. DIELS. 2005, «Combined Removal of Chlorinated Ethenes and Heavy Metals by Zerovalent Iron in Batch and Continuous Flow Column Systems», *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 21, pages 8460–8465. 39, 70

DRIES, J., L. BASTIAENS, D. SPRINGAEL, L. DIELS et S. N. AGATHOS. 2002, «Kinetics of Trichloroethene (TCE) Reduction by Zero-Valent Iron : Effect of Medium Composition», dans *Groundwater Quality : Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution (Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference held at Sheffield, UK, June 2001)*, édité par S. F. Thornton et S. E. Oswald, iahs press éd., pages 397–402. 72

DROR, I. et M. A. SCHLAUTMAN. 2004, «Cosolvent Effect on the Catalytic Reductive Dechlorination of PCE», *Chemosphere*, vol. 57, nº 10, pages 1505–1514. 71

EDWARDS, D. A., R. G. LUTHY et Z. LIU. 1991, «Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions», *Environmental Science & Technology*, vol. 25, nº 1, pages 127–133. 65

ELSNER, M., R. P. SCHWARZENBACH et S. B. HADERLEIN. 2004, «Reactivity of Fe(II)-Bearing Minerals toward Reductive Transformation of Organic Contaminants», *Environmental Science & Technology*, vol. 38, nº 3, pages 799–807. 29, 31

FAN, D., Y. LAN, P. G. TRATNYEK, R. L. JOHNSON, J. FILIP, D. M. O'CARROLL, A. NUNEZ GARCIA et A. AGRAWAL. 2017, «Sulfidation of Iron-Based Materials : A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation», *Environmental Science & Technology*, vol. 51, nº 22, pages 13 070–13 085. 31

FAN, D., G. O'BRIEN JOHNSON, P. G. TRATNYEK et R. L. JOHNSON. 2016, «Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR)», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 17, pages 9558–9565. 73

FANG, Z., X. QIU, J. CHEN et X. QIU. 2011, «Degradation of the Polybrominated Diphenyl Ethers by Nanoscale Zero-Valent Metallic Particles Prepared from Steel Pickling Waste Liquor», *Desalination*, vol. 267, nº 1, pages 34–41. 63

FARRELL, J., M. KASON, N. MELITAS et T. LI. 2000, «Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 3, pages 514–521. 31

FATIN-ROUGE, N. 2015, *Etudes de techniques de traitements d'eaux et de sols contaminés*, Editions universitaires européennes, ISBN 978-3-8416-7880-5, 264 pages. 64

FENNELLY, J. P. et A. L. ROBERTS. 1998, «Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants», *Environmental Science & Technology*, vol. 32, nº 13, pages 1980–1988. 29, 53, 54, 57

FILIP, J., F. KARLICKÝ, Z. MARUŠÁK, P. LAZAR, M. ČERNÍK, M. OTYEPKA et R. ZBOŘIL. 2014, «Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water : Mechanism and Kinetics», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, nº 25, pages 13 817–13 825. 31

FILIP, J., R. ZBORIL, O. SCHNEEWEISS, J. ZEMAN, M. CERNIK, P. KVAPIL et M. OTYEPKA. 2007, «Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite», *Environmental Science & Technology*, vol. 41, nº 12, pages 4367–4374. 30

FORBES, V. E. et T. L. FORBES. 1994, *Ecotoxicology in Theory and Practice*, Chapman & Hall, ISBN 9780412435300, 247 pages. 21

FREDRICKSON, J. K. et Y. A. GORBY. 1996, «Environmental Processes Mediated by Iron-Reducing Bacteria», *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 7, nº 3, pages 287–294. 29

GASTONE, F., T. TOSCO et R. SETHI. 2014, «Green Stabilization of Microscale Iron Particles Using Guar Gum : Bulk Rheology, Sedimentation Rate and Enzymatic Degradation», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 421, pages 33–43. 32

GATES, D. D. et R. L. SIEGRIST. 1995, «In-Situ Chemical Oxidation of Trichloroethylene Using Hydrogen Peroxide», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 121, nº 9, pages 639–644. 24

GERRITSE, J., B. VAN DER GRIFT et A. LANGENHOFF. 2009, «Contaminant Behaviour of Micro-Organics in Groundwater», dans *Groundwater Monitoring*, édité par P. Quevauviller, A. M. Fouillac, J. Grath et R. Ward, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK., pages 111–144. 9

GILLHAM, R. W. et S. F. O'HANNESIN. 1994, «Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron», *Ground Water*, vol. 32, nº 6, pages 958–967. 28

GILLHAM, R. W., J. VOGAN, L. GUI, M. DUCHENE et J. SON. 2010, «Iron Barrier Walls for Chlorinated Solvent Remediation», dans *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, édité par H. F. Stroo et C. H. Ward, Springer, New York, NY, USA, pages 537–571. 28

GLOD, G., U. BRODMANN, W. ANGST, C. HOLLIGER et R. P. SCHWARZENBACH. 1997, «Cobalamin-Mediated Reduction of cis- and trans-Dichloroethene, 1,1-Dichloroethene, and Vinyl Chloride in Homogeneous Aqueous Solution : Reaction Kinetics and Mechanistic Considerations», *Environmental Science & Technology*, vol. 31, nº 11, pages 3154–3160. 71

GONG, Y., J. TANG et D. ZHAO. 2016, «Application of Iron Sulfide Particles for Groundwater and Soil Remediation : A Review», *Water Research*, vol. 89, pages 309–320. 29

GREENWOOD, N. N. et A. EARNSHAW. 1997, *Chemistry of the Elements, 2nd Edition*, Butterworth-Heinemann., ISBN 9780750633659, 1384 pages. 31

GRIEGER, K. D., A. FJORDBØGE, N. B. HARTMANN, E. ERIKSSON, P. L. BJERG et A. BAUN. 2010, «Environmental Benefits and Risks of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) for In Situ Remediation : Risk Mitigation or Trade-Off?», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 118, nº 3, pages 165–183. 35

HAN, Y. et W. YAN. 2016, «Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-Valent Iron Nanoparticles : Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 23, pages 12 992–13 001. 31

HANEDA, K. et A. H. MORRISH. 1977, «Magnetite to Maghemite Transformation in Ultrafine Particles», *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 38, nº C1, pages C1–321–C1–323. 31

HARENDRA, S. et C. VIPULANANDAN. 2008, «Degradation of High Concentrations of PCE Solubilized in SDS and Biosurfactant with Fe/Ni bi-Metallic Particles», *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 322, nº 1-3, pages 6–13. x, 66, 68, 69

HARENDRA, S. et C. VIPULANANDAN. 2011, «Solubilization and Degradation of Perchloroethylene (PCE) in Cationic and Nonionic Surfactant Solutions», *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 23, nº 8, pages 1240–1248. x, 66, 68, 69

HAWLEY, G. 1981, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 10e éd., Van Nostrand Reinhold., New York, NY, USA, 371. pages. 9

HAYES, R. et J. MMBAGA. 2012, *Introduction to Chemical Reactor Analysis, Second Edition*, CRC Press, ISBN 1466580534, 564 pages. 41

HE, F. et D. ZHAO. 2005, «Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water», *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 9, pages 3314–3320. 32

HE, F. et D. ZHAO. 2007, «Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers», *Environmental Science & Technology*, vol. 41, nº 17, pages 6216–6221. 32, 33

HE, F. et D. ZHAO. 2008, «Hydrodechlorination of Trichloroethene Using Stabilized Fe-Pd Nanoparticles : Reaction Mechanism and Effects of Stabilizers, Catalysts and Reaction Conditions», *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 84, nº 3, pages 533–540. 34, 59

HE, F., D. ZHAO et C. PAUL. 2010, «Field Assessment of Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Nanoparticles for In Situ Destruction of Chlorinated Solvents in Source Zones», *Water Research*, vol. 44, nº 7, pages 2360–2370. 35

HECK, K. N., B. G. JANESKO, G. E. SCUSERIA, N. J. HALAS et M. S. WONG. 2008, «Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions in Situ Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd-Au Nanoshells», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, nº 49, pages 16 592–16 600. 28

HENDERSON, A. D. et A. H. DEMOND. 2007, «Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers : A Critical Review», *Environmental Engineering Science*, vol. 24, nº 4, pages 401–423. 29

HOAG, G. E., P. V. CHHEDA, B. A. WOODY et G. M. DOBBS. 2000, «Chemical Oxidation of Volatile Organic Compounds», . 25

HORVATH, A. 1982, *Halogenated Hydrocarbons : Solubility-Miscibility with Water*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, ISBN 0824711661, 920 pages. iii, 60, 62

HORVATH, A. L. et F. W. GETZEN. 1985, *Halogenated Benzenes, Toluenes, and Phenols With Water*, Pergamon Press, ISBN 978-0-08-023926-2, 290 pages. iii, 62

HOUSE, D. A. 1962, «Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate», *Chemical Reviews*, vol. 62, nº 3, pages 185–203. 25

HOWARD, P. H. 1989, *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Volume 1*, CRC Press, ISBN 0873711513, 600 pages. 9

HUANG, B., J. LONG, W. CHEN, Y. ZHU, G. ZENG et C. LEI. 2016a, «Linear Free Energy Relationships of Electrochemical and Thermodynamic Parameters for the Electrochemical Reductive Dechlorination of Chlorinated Volatile Organic Compounds (Cl-VOCs)», *Electrochimica Acta*, vol. 208, pages 195–201. 50

HUANG, B., W. QIAN, C. YU, T. WANG, G. ZENG et C. LEI. 2016b, «Effective Catalytic Hydrodechlorination of o-, p- and m-chloronitrobenzene over Ni/Fe Nanoparticles : Effects of Experimental Parameter and Molecule Structure on the Reduction Kinetics and Mechanisms», *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pages 607–618. 58, 59, 60

HUANG, K.-C., G. E. HOAG, P. CHHEDA, B. A. WOODY et G. M. DOBBS. 2001, «Oxidation of Chlorinated Ethenes by Potassium Permanganate : A Kinetics Study», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 87, nº 1-3, pages 155–169. ix, 15, 45, 46

HUANG, K.-C., G. E. HOAG, P. CHHEDA, B. A. WOODY et G. M. DOBBS. 2002, «Kinetics and Mechanism of Oxidation of Tetrachloroethylene with Permanganate», *Chemosphere*, vol. 46, nº 6, pages 815–825. iii, 53

HUANG, K.-D., J. C. M. KAO, K.-C. YU, D. C. M. DONG et J.-C. LOU. 2004, «Treatment of TCE - Contaminated Groundwater using Potassium Permanganate Oxidation», . 24

HUANG, P. M., Y. LI et M. E. SUMMER. 2011, *Handbook of Soil Sciences : Resource Management and Environmental Impacts, Second Edition*, vol. 17, CRC Press, ISBN 1439803080, 830 pages. 65

HYDUTSKY, B. W., E. J. MACK, B. B. BECKERMAN, J. M. SKLUZACEK et T. E. MALLOUK. 2007, «Optimization of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures», *Environmental Science & Technology*, vol. 41, nº 18, pages 6418–6424. 33

IGNATIADIS, I., F. BATTAGLIA-BRUNET et D. MORIN. 2004, «Traitement in situ du chrome hexavalent contenu dans un sol industriel non saturé : procédé d'immobilisation par l'hydrosulfite de sodium.», cahier de recherche, BRGM. 28

IGNATIADIS, I., S. BETELU, S. COLOMBANO, R. RODRIGUES, C. ZORNIG et S. VAXELLAIRE. 2016, «Déchloration réductive chimique in situ des solvants chlorés présents dans les aquifères : pilote de démonstration sur le site de Néry-Saintines. Rapport final BRGM/RC-65722-FR, 262 p.», cahier de recherche. 28

IRANZO, A., F. CHAUVET et T. TZEDAKIS. 2015, «Influence of Electrode Material and Roughness on Iron Electrodeposits Dispersion by Ultrasonification», *Electrochimica Acta*, vol. 184, pages 436–451. 32

JAFVERT, C. T. 1994, «Solubilization of Non-Polar Compounds by Non-Ionic Surfactant Micelles», *Water Research*, vol. 28, nº 5, pages 1009–1017. 66

JAMES, D. L., R. CORD-RUWISCH, D. SCHLEHECK, M. J. LEE et M. MANEFIELD. 2008, «Cyanocobalamin Enables Activated Sludge Bacteria to Dechlorinate Hexachloro-1,3-butadiene to Nonchlorinated Gases», *Bioremediation Journal*, vol. 12, nº 4, pages 177–184. 58

JANDA, V., P. VASEK, J. BIZOVA et Z. BELOHLAV. 2004, «Kinetic Models for Volatile Chlorinated Hydrocarbons Removal by Zero-Valent Iron», *Chemosphere*, vol. 54, nº 7, pages 917–925. 46

JANG, M.-H., M. LIM et Y. S. HWANG. 2014, «Potential Environmental Implications of Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Environmental Remediation», *Environmental Health and Toxicology*, vol. 29, p. e2014 022. 35

JEFFERS, P. M., L. M. WARD, L. M. WOYTOWITCH et N. L. WOLFE. 1989, «Homogeneous Hydrolysis Rate Constants for Selected Chlorinated Methanes, Ethanes, Ethenes, and Propanes», *Environmental Science & Technology*, vol. 23, nº 8, pages 965–969. ix, 45

JHO, E., N. SINGHAL et S. TURNER. 2010, «Fenton Degradation of Tetrachloroethene and Hexachloroethane in Fe(II) Catalyzed Systems», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, nº 1-3, pages 234–240. 71

JIANG, J.-Q. et B. LLOYD. 2002, «Progress in the Development and Use of Ferrate(VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment», *Water Research*, vol. 36, nº 6, pages 1397–1408. 26

JOHNSON, T. L., W. FISH, Y. A. GORBY et P. G. TRATNYEK. 1998, «Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal : Complexation Effects on the Oxide Surface», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, nº 4, pages 379–398. 29, 31

JOHNSON, T. L., M. M. SCHERER et P. G. TRATNYEK. 1996, «Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal», *Environmental Science & Technology*, vol. 30, nº 8, pages 2634–2640. 45, 46, 47

KARN, B., T. KUIKEN et M. OTTO. 2009, «Nanotechnology and In Situ Remediation : A Review of the Benefits and Potential Risks», *Environmental Health Perspectives*, vol. 117, nº 12, pages 1813–31. 35

KIM, H. D., D. H. PARK, Y. LU et C. ZHAI. 2012, «Enriching Text Representation with Frequent Pattern Mining for Probabilistic Topic Modeling», *Proceedings of the American Society for Information Science and Technology*, vol. 49, nº 1, pages 1–10. 71

KIM, Y. H. et E. R. CARRAWAY. 2003, «Reductive Dechlorination of TCE by Zero Valent Bimetals», *Environmental Technology*, vol. 24, nº 1, pages 69–75. 34

KLEČKA, G. et S. GONSIOR. 1984, «Reductive Dechlorination of Chlorinated Methanes and Ethanes by Reduced Iron (II) Porphyrins», *Chemosphere*, vol. 13, nº 3, pages 391–402. 29

KNAUSS, K. G., M. J. DIBLEY, R. N. LEIF, D. A. MEW et R. D. AINES. 2000, «The Aqueous Solubility of Trichloroethene (TCE) and Tetrachloroethene (PCE) as a Function of Temperature», *Applied Geochemistry*, vol. 15, nº 4, pages 501–512. 60

KOMMALAPATI, R. R., K. T. VALSARAJ, W. CONSTANT et D. ROY. 1997, «Aqueous Solubility Enhancement and Desorption of Hexachlorobenzene from Soil using a Plant-Based Surfactant», *Water Research*, vol. 31, nº 9, pages 2161–2170. 66

KUEPER, B., G. WEALTHALL, J. SMITH, S. LEHARNE et D. LERNER. 2003, *An Illustrated Handbook of DNAPL Transport and Fate in the Subsurface*, Environment Agency, Bristol, UK. 14

KUEPER, B. H., H. F. STROO, C. M. VOGEL et C. H. WARD, éd.. 2014, *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*, Springer New York, New York, NY, ISBN 978-1-4614-6921-6. 29

KUMAR, N., J. LABILLE, N. BOSSA, M. AUFFAN, P. DOUMENQ, J. ROSE et J.-Y. BOTTERO. 2017, «Enhanced Transportability of Zero Valent Iron Nanoparticles in Aquifer Sediments : Surface Modifications, Reactivity, and Particle Traveling Distances», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, nº 10, pages 9269–9277. 33

KUTÍLEK, M. et D. R. NIELSEN. 1994, *Soil Hydrology*, Catena Verlag, Cremlingen Destedt., ISBN 3923381263, 370 pages. 19

LASAGA, A. C. 1981, «Transition State Theory», *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 8, nº 1, pages 135–168. 38

LAUMANN, S., V. MICI, G. V. LOWRY et T. HOFMANN. 2013, «Carbonate Minerals in Porous Media Decrease Mobility of Polyacrylic Acid Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles used for Groundwater Remediation», *Environmental Pollution*, vol. 179, pages 53–60. 32

LEE, C. et D. L. SEDLAK. 2008, «Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic NickelIron Nanoparticles in the Presence of Oxygen», *Environmental Science & Technology*, vol. 42, nº 22, pages 8528–8533. 35

LEE, W. 2004, «Removal of Trichloroethylene in Reduced Soil Columns», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 113, nº 1-3, pages 175–180. 31

LEE, W. et B. BATCHELOR. 2002a, «Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite», *Environmental Science & Technology*, vol. 36, nº 23, pages 5348–5354. 29

LEE, W. et B. BATCHELOR. 2002b, «Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust», *Environmental Science & Technology*, vol. 36, nº 24, pages 5348–5354. 29

LEFEVRE, E., N. BOSSA, M. R. WIESNER et C. K. GUNSCH. 2016, «A Review of the Environmental Implications of In Situ Remediation by Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI) : Behavior, Transport and Impacts on Microbial Communities», *Science of The Total Environment*, vol. 565, pages 889–901. 35

LEI, C., Y. SUN, D. C. TSANG et D. LIN. 2018, «Environmental Transformations and Ecological Effects of Iron-Based Nanoparticles», *Environmental Pollution*, vol. 232, pages 10–30. 35

LEMAIRE, J., M. BUÈS, T. KABECHE, K. HANNA et M.-O. SIMONNOT. 2013, «Oxidant Selection to Treat an Aged PAH Contaminated Soil by In Situ Chemical Oxidation», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, nº 4, pages 1261–1268. 23

LEUNG, S. W., R. J. WATTS et G. C. MILLER. 1992, «Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent : Speciation and Pathway», *Journal of Environment Quality*, vol. 21, nº 3, p. 377. 24

LI, F., S. ZHOU, X. LI, C. WU et L. TAO. 2009, «Microbial and Abiotic Interactions between Transformation of Reducible Pollutants and Fe (II)/(III) Cycles», dans *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*, édité par J. Xu et P. M. Huang, Springer Berlin Heidelberg, pages 190–192. 32

LI, H., Y.-F. QIU, X.-L. WANG, J. YANG, Y.-J. YU, Y.-Q. CHEN et Y.-D. LIU. 2017a, «Biochar Supported Ni/Fe Bimetallic Nanoparticles to Remove 1,1,1-trichloroethane under Various Reaction Conditions», *Chemosphere*, vol. 169, pages 534–541. 69, 71

LI, J., X. ZHANG, Y. SUN, L. LIANG, B.-C. PAN, W. ZHANG et X. GUAN. 2017b, «Advances in Sulfidation of Zerovalent Iron for Water Decontamination», *Environmental Science & Technology*, vol. 51, nº 23, pages 13 533–13 544. 31

LI, L., M. FAN, R. C. BROWN, J. H. VAN LEEUWEN, J. WANG, W. WANG, Y. SONG et P. ZHANG. 2006, «Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials : A Review», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, nº 5, pages 405–431. 30, 32

LI, M. T., L. L. HAO, L. X. SHENG et J. B. XU. 2008, «Identification and Degradation Characterization of Hexachlorobutadiene Degrading Strain Serratia marcescens HL1», *Bioresource Technology*, vol. 99, nº 15, pages 6878–6884. 66

LI, W. et K. J. KLABUNDE. 1998, «Ultrafine Zinc and Nickel, Palladium, Silver Coated Zinc Particles Used for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethylenes in Aqueous Solution», *Croatica Chemica Acta*, vol. 71, nº 4, pages 853–872. 60

LI, X.-Q. et W.-X. ZHANG. 2007, «Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles : A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, nº 19, pages 6939–6946. 70

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 1999, «Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 125, nº 11, pages 1042–1047. 45

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2001, «Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes», *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 191, nº 1-2, pages 97–105. 32, 45, 47, 57

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2005, «Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 131, nº 1, pages 4–10. 47, 51, 54

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2007, «Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles : Catalytic Effects of Palladium on Hydrodechlorination», *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 77, nº 1-2, pages 110–116. iii, 17, 34, 61

LIN, C. J., S. L. LO et Y. H. LIOU. 2004, «Dechlorination of Trichloroethylene in Aqueous Solution by Noble Metal-Modified Iron», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 116, nº 3, pages 219–228. 35

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E., S. HARMS, R. MILBURN, G. SPRAH et N. NADARAJAH. 1994, «Degradation of Carbon Tetrachloride in the Presence of Iron and Sulphur Containing Compounds», *Chemosphere*, vol. 29, nº 7, pages 1477–1489. 69

LIU, C.-C., D.-H. TSENG et C.-Y. WANG. 2006, «Effects of Ferrous Ions on the Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, nº 3, pages 706–713. 70

LIU, Y., H. CHOI, D. DIONYSIOU et G. V. LOWRY. 2005, «Trichloroethene Hydrodechlorination in Water by Highly Disordered Monometallic Nanoiron», *Chemistry of Materials*, vol. 17, nº 21, pages 5315–5322. 31

LIU, Y. et G. V. LOWRY. 2006, «Effect of Particle Age (Fe0 Content) and Solution pH on NZVI Reactivity : H2 Evolution and TCE Dechlorination», *Environmental Science & Technology*, vol. 40, nº 19, pages 6085–6090. 31

LORAINE, G. A. 2001, «Effects of Alcohols, Anionic and Nonionic Surfactants on the Reduction of PCE and TCE by Zero-Valent Iron», *Water Research*, vol. 35, nº 6, pages 1453–1460. 63, 66

LOWE, D. F., C. L. OUBRE et C. H. WARD. 1999, *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation A Technology Practices Manual*, CRC Press, ISBN 0849341175, 448 pages. 63

LOWRY, G. et E. CASMAN. 2009, «Nanomaterial Transport, Transformation, and Fate in the Environment», dans *Nanomaterials : Risks and Benefits*, Springer Netherlands, Dordrecht, pages 125–137. 35

LOWRY, G. V. et M. REINHARD. 1999, «Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using a Palladium Catalyst and Hydrogen Gas», *Environmental Science & Technology*, vol. 33, nº 11, pages 1905–1910. 34

LU, M.-C., J. ANOTAI, J.-M. CHYAN et W.-P. TING. 2006, «Effect of Chloride Ions on the Dechlorination of Hexachlorobenzene in the Presence of Zero-Valent Iron», *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, vol. 10, nº 4, pages 226–230. 69

LUO, J. et J. FARRELL. 2013, «Understanding pH Effects on Trichloroethylene and Perchloroethylene Adsorption to Iron in Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation», *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, nº 1, pages 77–84. 59

LYMAN, W. J., W. F. REEHL et D. H. ROSENBLATT. 1990, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods : Environmental Behavior of Organic Compounds*, American Chemical Society, Washington D.C., ISBN 0841217610, 960 pages. 11

MA, C. et Y. WU. 2008, «Dechlorination of Perchloroethylene using Zero-Valent Metal and Microbial Community», *Environmental Geology*, vol. 55, nº 1, pages 47–54. 29

MA, J. H. Y., H. HUNG, W.-Y. SHIU et D. MACKAY. 2001, «Temperature Dependence of the Aqueous Solubility of Selected Chlorobenzenes and Chlorotoluenes», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 46, nº 3, pages 619–622. iii, 62

MACHADO, S., J. GROSSO, H. NOUWS, J. ALBERGARIA et C. DELERUE-MATOS. 2014, «Utilization of Food Industry Wastes for the Production of Zero-Valent Iron Nanoparticles», *Science of The Total Environment*, vol. 496, pages 233–240. 32

MACHADO, S., J. PACHECO, H. NOUWS, J. ALBERGARIA et C. DELERUE-MATOS. 2015, «Characterization of Green Zero-Valent Iron Nanoparticles Produced with Tree Leaf Extracts», *Science of The Total Environment*, vol. 533, pages 76–81. 32

MACKAY, D., W.-Y. SHIU, K.-C. MA et S. C. LEE. 2006, *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, ISBN 1420044397, 4216 pages. ix, 13

MACKENZIE, K., S. BLEYL, A. GEORGI et F.-D. KOPINKE. 2012, «Carbo-Iron - An Fe/AC Composite - As Alternative to Nano-Iron for Groundwater Treatment», *Water Research*, vol. 46, nº 12, pages 3817–3826. 33

MAKOTA, S., A. I. NDE-TCHOUPE, H. T. MWAKABONA, R. TEPONG-TSINDÉ, C. NOUBACTEP, A. NASSI et K. N. NJAU. 2017, «Metallic Iron for Water Treatment : Leaving the Valley of Confusion», *Applied Water Science*, pages 1–20. 31

MARQUES, C. A., M. SELVA et P. TUNDO. 1993, «Facile Hydrodehalogenation with Hydrogen and Palladium/Carbon Catalyst under Multiphase Conditions», *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 58, nº 19, pages 5256–5260. 28

MATHESON, L. J. et P. G. TRATNYEK. 1994, «Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal», *Environmental Science & Technology*, vol. 28, nº 12, pages 2045–2053. iii, 27, 28, 30, 31, 45, 59

MAYHEW, S. G. 1978, «The Redox Potential of Dithionite and SO-2 from Equilibrium Reactions with Flavodoxins, Methyl Viologen and Hydrogen plus Hydrogenase», *European Journal of Biochemistry*, vol. 85, nº 2, pages 535–47. 28

MAYHEW, S. G. et V. MASSEY. 1973, «Studies on the Kinetics and Mechanism of Reduction of Flavodoxin from Peptosteptococcus elsdenni by Sodium Dithionite», *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 315, pages 181–190. 28

MCDANIEL, T. V., P. A. MARTIN, N. ROSS, S. BROWN, S. LESAGE et B. D. PAULI. 2004, «Effects of Chlorinated Solvents on Four Species of North American Amphibians», *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 47, nº 1, pages 101–9. 14

MIEHR, R., P. G. TRATNYEK, J. Z. BANDSTRA, M. M. SCHERER, M. J. ALOWITZ et E. J. BYLASKA. 2004, «Diversity of Contaminant Reduction Reactions by Zerovalent Iron : Role of the Reductate», *Environmental Science & Technology*, vol. 38, nº 1, pages 139–147. 51

MILLINGTON, R. et J. QUIRK. 1961, «Permeability of Porous Solides», *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pages 1200–1207. 19

MISRA, K. C. 2012, *Introduction to Geochemistry : Principles and Applications*, Wiley-Blackwell, ISBN 9781405121422, 438 pages. 17

MONTGOMERY, J. H. 2007, *Groundwater Chemicals Desk Reference, Fourth Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA., ISBN 1420009133, 1752 pages. ix, 11, 13, 60

MONTGOMERY, J. M. 1985, *Water Treatment Principles and Design*, MWH, ISBN 0471043842, 696 pages. 39

MU, Y., F. JIA, Z. AI et L. ZHANG. 2017, «Iron Oxide Shell Mediated Environmental Remediation Properties of Nano Zero-Valent Iron», *Environmental Science : Nano*, vol. 4, nº 1, pages 27–45. 30, 32

MUELLER, N. C., J. BRAUN, J. BRUNS, M. ČERNÍK, P. RISSING, D. RICKERBY et B. NOWACK. 2012, «Application of Nanoscale Zero Valent Iron (NZVI) for Groundwater Remediation in Europe», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, nº 2, pages 550–558. 35

MUFTIKIAN, R., Q. FERNANDO et N. KORTE. 1995, «A Method for the Rapid Dechlorination of Low Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water», *Water Research*, vol. 29, nº 10, pages 2434–2439. 34

MUNAKATA, N. et M. REINHARD. 2007, «Palladium-Catalyzed Aqueous Hydrodehalogenation in Column Reactors : Modeling of Deactivation Kinetics with Sulfide and Comparison of Regenerants», *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 75, nº 1-2, pages 1–10. 35

NAGAYAMA, M.-I. et M. COHEN. 1962, «The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 109, nº 9, p. 781. 30

NI, S.-Q. et N. YANG. 2014, «Cation Exchange Resin Immobilized Bimetallic Nickel–Iron Nanoparticles to Facilitate their Application in Pollutants Degradation», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 420, pages 158–165. 33

NIE, X., J. LIU, X. ZENG et D. YUE. 2013, «Rapid Degradation of Hexachlorobenzene by Micron Ag/Fe Bimetal Particles», *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, nº 3, pages 473–478. 34

NOUBACTEP, C. 2010, «The Fundamental Mechanism of Aqueous Contaminant Removal by Metallic Iron», *Water SA*, vol. 36, nº 5. 39

NOUBACTEP, C. 2016, «No Scientific Debate in the Zero-Valent Iron Literature», *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 44, nº 4, pages 330–332. 31

O 'CARROLL, D., B. SLEEP, M. KROL, H. BOPARAI et C. KOCUR. 2013, «Nanoscale Zero Valent Iron and Bimetallic Particles for Contaminated Site Remediation», *Advances in Water Resources*, vol. 51, pages 104–122. 29

OBIRI-NYARKO, F., S. J. GRAJALES-MESA et G. MALINA. 2014, «An Overview of Permeable Reactive Barriers for In Situ Sustainable Groundwater Remediation», *Chemosphere*, vol. 111, pages 243–259. 30

OH, W.-D., Z. DONG et T.-T. LIM. 2016, «Generation of Sulfate Radical through Heterogeneous Catalysis for Organic Contaminants Removal : Current Development, Challenges and Prospects», *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 194, pages 169–201. 25

O'HANNESIN, S. F. et R. W. GILLHAM. 1998, «Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs», *Ground Water*, vol. 36, nº 1, pages 164–170. 30

OLESZEK-KUDLAK, S., E. SHIBATA et T. NAKAMURA. 2004, «The Effects of Temperature and Inorganic Salts on the Aqueous Solubility of Selected Chlorobenzenes», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, nº 3, pages 570–575. 60, 68

O'LOUGHLIN, E. J. et D. R. BURRIS. 2004, «Reduction of Halogenated Ethanes by Green Rust», *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 23, nº 1, p. 41. 29

ONANONG, S., S. D. COMFORT, P. D. BURROW et P. J. SHEA. 2007, «Using Gas-Phase Molecular Descriptors to Predict Dechlorination Rates of Chloroalkanes by Zerovalent Iron», *Environmental Science & Technology*, vol. 41, nº 4, pages 1200–1205. 45, 47, 52

ORTH, W. S. et R. W. GILLHAM. 1996, «Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe0», *Environmental Science & Technology*, vol. 30, nº 1, pages 66–71. 56

PANKOW, J. F. et J. A. CHERRY. 1996, *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater : History, Behavior, and Remediation*, Waterloo Press., 522 pages. 20

PARK, K. T., K. KLIER, C. B. WANG et W. X. ZHANG. 1997, «Interaction of Tetrachloroethylene with Pd(100) Studied by High-Resolution X-ray Photoemission Spectroscopy», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, nº 27, pages 5420–5428. 34

PATTERSON, E. V., C. J. CRAMER et D. G. TRUHLAR. 2001, «Reductive Dechlorination of Hexachloroethane in the Environment : Mechanistic Studies via Computational Electrochemistry», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, nº 9, pages 2025–2031. 54

PENNELL, K. D., N. L. CÁPIRO et D. I. WALKER. 2014, «Surfactant and Cosolvent Flushing», dans *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*, édité par B. H. Kueper, H. F. Stroo, C. M. Vogel et C. H. Ward, Springer, New York, NY, USA, pages 353–394. iii, 64

PEREIRA, W. E., C. E. ROSTAD, C. T. CHIOU, T. I. BRINTON, L. B. BARBER, D. K. DEMCHECK et C. R. DEMAS. 1988, «Contamination of Estuarine Water, Biota, and Sediment by Halogenated Organic Compounds : A Field Study», *Environmental Science & Technology*, vol. 22, nº 7, pages 772–778. 12

PERLINGER, J. A., R. VENKATAPATHY et J. F. HARRISON. 2000, «Linear Free Energy Relationships for Polyhalogenated Alkane Transformation by Electron-Transfer Mediators in Model Aqueous Systems», *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, nº 12, pages 2752–2763. 50

PHENRAT, T., Y. LIU, R. D. TILTON et G. V. LOWRY. 2009a, «Adsorbed Polyelectrolyte Coatings Decrease Fe(0) Nanoparticle Reactivity with TCE in Water : Conceptual Model and Mechanisms», *Environmental Science & Technology*, vol. 43, nº 5, pages 1507–14. 33

PHENRAT, T., T. C. LONG, G. V. LOWRY et B. VERONESI. 2009b, «Partial Oxidation ("Aging") and Surface Modification Decrease the Toxicity of Nanosized Zerovalent Iron», *Environmental Science & Technology*, vol. 43, nº 1, pages 195–200. 35

PHENRAT, T., N. SALEH, K. SIRK, H.-J. KIM, R. D. TILTON et G. V. LOWRY. 2008, «Stabilization of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions by Anionic Polyelectrolytes : Adsorbed Anionic Polyelectrolyte Layer Properties and Their Effect on Aggregation and Sedimentation», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, nº 5, pages 795–814. 33

PILLING, M. J. et P. W. SEAKINS. 1995, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, New York, NY, USA., ISBN 9780198555278, 305 pages. 38

PUGH, J. R. 1999, «In Situ Remediation of Soils Containing Organic Contaminants using the Electromigration of Peroxysulfate Ions», . 25

QIANG, Z., W. BEN et C.-P. HUANG. 2008, «Fenton Process for Degradation of Selected Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons Exemplified by Trichloroethylene, 1,1-Dichloroethylene and Chloroform», *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, vol. 2, nº 4, pages 397–409. iii, 53, 54

RANC, B., P. FAURE, V. CROZE et M. O. SIMONNOT. 2016, «Selection of Oxidant Doses for In Situ Chemical Oxidation of Soils Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) : A Review», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 312, pages 280–297. 36

RAVIKUMAR, J. X. et M. D. GUROL. 1994, «Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand», *Environmental Science & Technology*, vol. 28, nº 3, pages 394–400. 24

REBODOS, R. L. et P. J. VIKESLAND. 2010, «Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite», *Langmuir*, vol. 26, nº 22, pages 16 745–16 753. 31

REDDY, A. V. B., Z. YUSOP, J. JAAFAR, Y. V. M. REDDY, A. B. ARIS, Z. A. MAJID, J. TALIB et G. MADHAVI. 2016, «Recent Progress on Fe-based Nanoparticles : Synthesis, Properties, Characterization and Environmental Applications», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, nº 3, pages 3537–3553. ix, 24, 33

REIJNDERS, L. 2006, «Cleaner Nanotechnology and Hazard Reduction of Manufactured Nanoparticles», *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, nº 2, pages 124–133. 35

ROBERTS, A. L., L. A. TOTTEN, W. A. ARNOLD, D. R. BURRIS et T. J. CAMPBELL. 1996, «Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals», *Environmental Science & Technology*, vol. 30, nº 8, pages 2654–2659. 56

ROSEN, M. J. et J. T. KUNJAPPU. 2012, *Surfactants and Interfacial Phenomena, Fourth Edition*, Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ, USA, ISBN 978-0-470-54194-4, 616 pages. 64, 66

SALEH, N., H.-J. KIM, T. PHENRAT, K. MATYJASZEWSKI, R. D. TILTON et G. V. LOWRY. 2008, «Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe0 Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns», *Environmental Science & Technology*, vol. 42, nº 9, pages 3349–3355. 33

SALEH, N., K. SIRK, Y. LIU, T. PHENRAT, B. DUFOUR, K. MATYJASZEWSKI, R. D. TILTON et G. V. LOWRY. 2007, «Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media», *Environmental Engineering Science*, vol. 24, nº 1, pages 45–57. 33

SAN ROMÁN, I., A. GALDAMES, M. ALONSO, L. BARTOLOMÉ, J. VILAS et R. ALONSO. 2016, «Effect of Coating on the Environmental Applications of Zero Valent Iron Nanoparticles : The Lindane Case», *Science of The Total Environment*, vol. 565, pages 795–803. 32

SARATHY, V., A. J. SALTER, J. T. NURMI, G. O'BRIEN JOHNSON, R. L. JOHNSON et P. G. TRATNYEK. 2010, «Degradation of 1,2,3-Trichloropropane (TCP) : Hydrolysis, Elimination, and Reduction by Iron and Zinc», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 2, pages 787–793. 29

SARATHY, V., P. G. TRATNYEK, J. T. NURMI, D. R. BAER, J. E. AMONETTE, C. L. CHUN, R. L. PENN et E. J. REARDON‖. 2008, «Aging of Iron Nanoparticles in Aqueous Solution : Effects on Structure and Reactivity», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, nº 7, pages 2286–2293. 31

SCHERER, M. M., B. A. BALKO, D. A. GALLAGHER et P. G. TRATNYEK. 1998, «Correlation Analysis of Rate Constants for Dechlorination by Zero-Valent Iron», *Environmental Science & Technology*, vol. 32, nº 19, pages 3026–3033. 51

SCHERER, M. M., B. A. BALKO et P. G. TRATNYEK. 1999, «The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-Water Interface», dans *Mineral-Water Interfacial Reactions : Kinetics and Mechanisms*, american c éd., Washington D.C., pages 301–322. 30

SCHLICKER, O., M. EBERT, M. FRUTH, M. WEIDNER, W. WUST et A. DAHMKE. 2000, «Degradation of TCE with Iron : The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction», *Ground Water*, vol. 38, nº 3, pages 403–409. 69

SCHNARR, M., C. TRUAX, G. FARQUHAR, E. HOOD, T. GONULLU et B. STICKNEY. 1998, «Laboratory and Controlled Field Experiments using Potassium Permanganate to Remediate Trichloroethylene and Perchloroethylene DNAPLs in Porous Media», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, nº 3, pages 205–224. 23

SCHÖFTNER, P., G. WALDNER, W. LOTTERMOSER, M. STÖGER-POLLACH, P. FREITAG et T. G. REICHENAUER. 2015, «Electron Efficiency of nZVI does not Change with Variation of Environmental Parameters», *Science of The Total Environment*, vol. 535, pages 69–78. 73

SCHREIER, C. G. et M. REINHARD. 1995, «Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water», *Chemosphere*, vol. 31, nº 6, pages 3475–3487. 28, 57

SCHRICK, B., J. L. BLOUGH, A. D. JONES et T. E. MALLOUK. 2002, «Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles», *Chemistry of Materials*, vol. 14, nº 12, pages 5140–5147. 57, 70

SCHRICK, B., B. W. HYDUTSKY, J. L. BLOUGH et T. E. MALLOUK. 2004, «Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater», *Chemistry of Materials*, vol. 16, nº 11, pages 2187–2193. 33

SCHWARZENBACH, R. P., P. M. GSCHWEND et D. M. IMBODEN. 2003, *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, ISBN 9780471649649. iii, 15, 27

SHAO, H. et E. C. BUTLER. 2007, «The Influence of Iron and Sulfur Mineral Fractions on Carbon Tetrachloride Transformation in Model Anaerobic Soils and Sediments», *Chemosphere*, vol. 68, nº 10, pages 1807–1813. 31

SHARMA, G., D. KUMAR, A. KUMAR, A. H. AL-MUHTASEB, D. PATHANIA, M. NAUSHAD et G. T. MOLA. 2016, «Revolution from Monometallic to Trimetallic Nanoparticle Composites, Various Synthesis Methods and their Applications : A Review», *Materials Science and Engineering : C*. 35

SHARMA, V. K. 2013, «Ferrate(VI) and Ferrate(V) Oxidation of Organic Compounds : Kinetics and Mechanism», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, nº 2, pages 495–510. 26

SHI, Z., D. FAN, R. L. JOHNSON, P. G. TRATNYEK, J. T. NURMI, Y. WU et K. H. WILLIAMS. 2015, «Methods for Characterizing the Fate and Effects of Nano Zerovalent Iron During Groundwater Remediation», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 181, pages 17–35. 31, 36

SHIH, Y.-H., C.-Y. HSU et Y.-F. SU. 2011, «Reduction of Hexachlorobenzene by Nanoscale Zero-Valent Iron : Kinetics, pH Effect, and Degradation Mechanism», *Separation and Purification Technology*, vol. 76, nº 3, pages 268–274. iii, 32, 58, 59, 60, 61, 63

SHIMP, R. J., R. J. LARSON et R. S. BOETHXING. 1990, «Use of Biodegradation Data in Chemical Assessment», *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 9, nº 11, pages 1369–1377. 21

SHIN, M.-C., H.-D. CHOI, D.-H. KIM et K. BAEK. 2008, «Effect of Surfactant on Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Zero-Valent Iron», *Desalination*, vol. 223, nº 1-3, pages 299–307. ix, 66, 67

SHIU, W.-Y., F. WANIA, H. HUNG et D. MACKAY. 1997, «Temperature Dependence of Aqueous Solubility of Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls, and Dibenzofuran», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, nº 2, pages 293–297. iii, 62

SIMONNOT, M.-O. et V. CROZE. 2012, *Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ*, Techniques de l'Ingénieur, J3983 V1. 23

SONG, H. et E. R. CARRAWAY. 2005, «Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron : Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions», *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 16, pages 6237–6245. iii, 45, 47, 51, 53, 54, 55, 56

SRIWATANAPONGSE, W., M. REINHARD et C. A. KLUG. 2006, «Reductive Hydrodechlorination of Trichloroethylene by Palladium-on-Alumina Catalyst : 13C Solid-State NMR Study of Surface Reaction Precursors», *Langmuir*, vol. 22, nº 9, pages 4158–4164. 34

SU, C. et R. W. PULS. 1999, «Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin : Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products», *Environmental Science & Technology*, vol. 33, nº 1, pages 163–168. 17, 61

SU, J., S. LIN, Z. CHEN, M. MEGHARAJ et R. NAIDU. 2011, «Dechlorination of p-chlorophenol from Aqueous Solution using Bentonite Supported Fe/Pd Nanoparticles : Synthesis, Characterization and Kinetics», *Desalination*, vol. 280, nº 1, pages 167–173. 33

SU, Y.-F., C.-Y. HSU et Y.-H. SHIH. 2012, «Effects of Various Ions on the Dechlorination Kinetics of Hexachlorobenzene by Nanoscale Zero-Valent Iron», *Chemosphere*, vol. 88, nº 11, pages 1346–1352. x, 69, 70

SWEENY, K. H. 1980, «Treatment of Reducible Halohydrocarbon Containing Aqueous Stream», . 28, 30

SZECSODY, J., M. WILLIAMS, J. FRUCHTER, V. VERMEUL et J. EVANS. 2000, «Influence of Sediment Reduction on TCE degradation, Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds», dans *Chemical Oxidation and Reactive Barriers : Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle P, pages 369–376. 31

TIRAFERRI, A., K. L. CHEN, R. SETHI et M. ELIMELECH. 2008, «Reduced Aggregation and Sedimentation of Zero-Valent Iron Nanoparticles in the Presence of Guar Gum», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 324, nº 1, pages 71–79. 32

TOBIN, P. 1986, «Known and Potential Sources of Hexachlorobenzene», *IARC Scientific Publications*, vol. 77, pages 3–11. 9

TOSCO, T., M. PETRANGELI PAPINI, C. CRUZ VIGGI et R. SETHI. 2014, «Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Groundwater Remediation : A Review», *Journal of Cleaner Production*, vol. 77, pages 10–21. 32, 35

TRATNYEK, P. G. et R. L. JOHNSON. 2006, «Nanotechnologies for Environmental Cleanup», *Nano Today*, vol. 1, nº 2, pages 44–48. 32, 33, 35

TRATNYEK, P. G., R. L. JOHNSON, G. V. LOWRY et R. A. BROWN. 2014, «In Situ Chemical Reduction for Source Remediation», dans *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*, édité par B. H. Kueper, H. F. Stroo, C. M. Vogel et C. H. Ward, Springer New York, New York, NY, pages 307–351. 29, 36

TRATNYEK, P. G., A. J. SALTER, J. T. NURMI et V. SARATHY. 2010, «Environmental Applications of Zerovalent Metals : Iron vs. Zinc», dans *Nanoscale Materials in Chemistry : Environmental Applications*, pages 165–178. 29

TRATNYEK, P. G., M. M. SCHERER, B. DENG et S. HU. 2001, «Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron», *Water Research*, vol. 35, nº 18, pages 4435–4443. 70

TRATNYEK, P. G., E. J. WEBER et R. P. SCHWARZENBACH. 2003, «Quantitative Structure - Activity Relationships for Chemical Reductions of Organic Contaminants», *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 22, nº 8, p. 1733. 30, 50

UEGAMI, M., J. KAWANO, T. OKITA, Y. FUJII, K. OKINAKA, K. KAKUYA et S. YATAGAI. 2002, «Iron Particles for Purifying Contaminated Soil or Ground Water, Process for Producing the Iron Particles, Purifying Agent Comprising the Iron Particles, Process for Producing the Purifying Agent and Method of Purifying Contaminated Soil or Ground Water», . 30

VALSARAJ, K. et L. THIBODEAUX. 1989, «Relationships Between Micelle-Water and Octanol-Water Partition Constants for Hydrophobic Organics of Environmental Interest», *Water Research*, vol. 23, nº 2, pages 183–189. 64

VELIMIROVIC, M., L. CARNIATO, Q. SIMONS, G. SCHOUPS, P. SEUNTJENS et L. BASTIAENS. 2014, «Corrosion Rate Estimations of Microscale Zerovalent Iron Particles via Direct Hydrogen Production Measurements», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 270, pages 18–26. 31

VELIMIROVIC, M., Q. SIMONS et L. BASTIAENS. 2015, «Use of CAH-Degrading Bacteria as Test-Organisms for Evaluating the Impact of Fine Zerovalent Iron Particles on the Anaerobic Subsurface Environment», *Chemosphere*, vol. 134, pages 338–345. 35

VELLA, P. et B. VERONDA. 1994, «Oxidation of Trichloroethylene : A Comparison of Potassium Permanganate and Fenton's Reagent», dans *In Situ Chemical Oxidation for the nineties*, Technomic Publishing Co, Lancaster, PA, pages 62–73. 23

VERSCHUEREN, K. 1983, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 2e éd., Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA. 9

VOGEL, T. M., C. S. CRIDDLE et P. L. MCCARTY. 1987, «Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds», *Environmental Science & Technology*, vol. 21, no 8, pages 722–736. 15, 30, 53, 56

WALDEMER, R. H. et P. G. TRATNYEK. 2006, «Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate», *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no 3, pages 1055–1061. 23, 24

WALRAEVENS, R., P. TROUILLET et A. DEVOS. 1974, «Basic Elimination of HCl from Chlorinated Ethanes», *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 6, no 6, pages 777–786. 60

WALTER, L. M. 1995, «Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems», *Organic Geochemistry*, vol. 23, no 2, p. 189. 38

WANG, C.-B. et W.-X. ZHANG. 1997, «Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs», *Environmental Science & Technology*, vol. 31, no 7, pages 2154–2156. 32

WANG, J. et J. FARRELL. 2003, «Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy», *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no 17, pages 3891–3896. 59

WANG, X., L. LE, P. J. J. ALVAREZ, F. LI et K. LIU. 2015, «Synthesis and Characterization of Green Agents Coated Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 50, pages 297–305. 33

WANG, X., M. ZHU, H. LIU, J. MA et F. LI. 2013, «Modification of Pd–Fe Nanoparticles for Catalytic Dechlorination of 2,4-dichlorophenol», *Science of The Total Environment*, vol. 449, pages 157–167. 32

WANG, Z., P. PENG et W. HUANG. 2009, «Dechlorination of γ-Hexachlorocyclohexane by Zero-Valent Metallic Iron», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, no 2, pages 992–997. 59

WARREN, K. D., R. G. ARNOLD, T. L. BISHOP, L. C. LINDHOLM et E. A. BETTERTON. 1995, «Kinetics and Mechanism of Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride using Zero-Valence Metals», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 41, no 2-3, pages 217–227. 29

WATANABE, K., M. MANEFIELD, M. LEE et A. KOUZUMA. 2009, «Electron Shuttles in Biotechnology», *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 20, no 6, pages 633–641. 70

WATTS, R. J., F. LOGE et A. L. TEEL. 2006, «Improved Understanding of Fenton-Like Reactions for In Situ Remediation of Contaminated Groundwater Including Treatment of Sorbed Contaminants and Destruction of DNAPLs», cahier de recherche, Washington, DC. 25

WEERASOORIYA, R. et B. DHARMASENA. 2001, «Pyrite-Assisted Degradation of Trichloroethene (TCE)», *Chemosphere*, vol. 42, nº 4, pages 389–396. 29

WEINER, E. R. 2012, *Applications of Environmental Aquatic Chemistry : A Practical Guide, Third Edition*, CRC Press, ISBN 1439853339, 618 pages.

WIESNER, M. R. et J.-Y. BOTTERO. 2007, *Environmental Nanotechnology : Applications and Impacts of Nanomaterials*, McGraw-Hill., New York, NY, USA. 32

WILKIN, R. T., R. W. PULS et G. W. SEWELL. 2003, «Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron : Geochemical and Microbiological Effects», *Ground Water*, vol. 41, nº 4, pages 493–503. 30

WRIGHT, D. A., S. I. SANDLER et D. DEVOLL. 1992, «Infinite Dilution Activity Coefficients and Solubilities of Halogenated Hydrocarbons in Water at Ambient Temperatures», *Environmental Science & Technology*, vol. 26, nº 9, pages 1828–1831. 60

WU, D. L., Y. X. LIU, Z. G. LIU et L. M. MA. 2014, «Dechlorination of Hexachloroethane in Water Using Iron Shavings and Amended Iron Shavings : Kinetics and Pathways», *Journal of Chemistry*, vol. 2014, p. 9 pages. iii, 55, 57

XIE, Y. et D. M. CWIERTNY. 2010, «Use of Dithionite to Extend the Reactive Lifetime of Nanoscale Zero-Valent Iron Treatment Systems», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 22, pages 8649–8655. 31, 32

XU, J., T. SHENG, Y. HU, S. A. BAIG, X. LV et X. XU. 2013, «Adsorption–Dechlorination of 2,4-Dichlorophenol using Two Specified MWCNTs-Stabilized Pd/Fe Nanocomposites», *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pages 162–173. 33

XU, Y. et W.-X. ZHANG. 2000, «Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, nº 7, pages 2238–2244. 34

XUE, D. et R. SETHI. 2012, «Viscoelastic Gels of Guar and Xanthan Gum Mixtures Provide Long-Term Stabilization of Iron Micro- and Nanoparticles», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, nº 11, p. 1239. 32

YAN, W., A. A. HERZING, X.-Q. LI, C. J. KIELY et W.-X. ZHANG. 2010, «Structural Evolution of Pd-Doped Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Aqueous Media and Implications for Particle Aging and Reactivity», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 11, pages 4288–4294. 35

YAN, W., H.-L. LIEN, B. E. KOEL et W.-X. ZHANG. 2013, «Iron Nanoparticles for Environmental Clean-up : Recent Developments and Future Outlook», *Environmental Science : Processes & Impacts*, vol. 15, nº 1, pages 63–77. 31, 35

YANG, K. H. et O. A. HOUGEN. 1950, «Determination of Mechanism of Catalyzed Gaseous Reactions», *Chemical Engineering Progress*, vol. 46, nº 3, pages 146–157. 41

YUAN, S., H. WEN, X. WU, J. CHEN et L. WANG. 2010a, «Effect of Nonionic and Cationic Surfactants on the Dechlorination Kinetics and Products Distribution of Various Polychlorinated Benzenes by Cu/Fe Particles», *Separation and Purification Technology*, vol. 74, nº 1, pages 130–137. 68

YUAN, S., Z. ZHENG, X.-Z. MENG, J. CHEN et L. WANG. 2010b, «Surfactant Mediated HCB Dechlorination in Contaminated Soils and Sediments by Micro and Nanoscale Cu/Fe Particles», *Geoderma*, vol. 159, nº 1-2, pages 165–173. 45, 68

ZEPP, R. et N. WOLFE. 1987, «Abiotic Transformation of Organic Chemicals at the Particle/Water Interface», dans *Aquatic Surface Chemistry : Chemical Processes at the Particle–Water Interface*, wiley éd., New York, NY, pages 423–455. 46

ZHANG, M., F. HE, D. ZHAO et X. HAO. 2011, «Degradation of Soil-Sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles : Effects of Sorption, Surfactants, and Natural Organic Matter», *Water Research*, vol. 45, nº 7, pages 2401–2414. 66

ZHANG, W.-X. 2003, «Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation : An Overview», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, nº 3/4, pages 323–332. 30, 32

ZHANG, W.-X. et D. W. ELLIOTT. 2006, «Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation», *Remediation Journal*, vol. 16, nº 2, pages 7–21. 32

ZHANG, W.-X., C.-B. WANG et H.-L. LIEN. 1998, «Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles», *Catalysis Today*, vol. 40, nº 4, pages 387–395. 34

ZHAO, D., Y. ZHENG, M. LI, S. A. BAIG, D. WU et X. XU. 2014, «Catalytic Dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni/Fe Nanoparticles Prepared in the Presence of Ultrasonic Irradiation», *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, nº 5, pages 1714–1721. 32

ZHENG, Z., S. YUAN, Y. LIU, X. LU, J. WAN, X. WU et J. CHEN. 2009, «Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene by Cu/Fe Bimetal in the Presence of Nonionic Surfactant», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, nº 2-3, pages 895–901. iv, 68

ZHOU, Z., W. RUAN, H. HUANG, C. SHEN, B. YUAN et C.-H. HUANG. 2016, «Fabrication and Characterization of Fe/Ni Nanoparticles Supported by Polystyrene Resin for Trichloroethylene Degradation», *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pages 730–739. 33

ZHU, N., H. LUAN, S. YUAN, J. CHEN, X. WU et L. WANG. 2010, «Effective Dechlorination of HCB by Nanoscale Cu/Fe Particles», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, nº 1-3, pages 1101–1105. 70

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Sommaire

2.1 Introduction 98
2.2 Matériels 98
2.2.1 Composés organochlorés 98
2.2.2 Oxydants et réducteurs étudiés 98
2.2.3 Autres matériels 100
2.3 Mesures expérimentales de la solubilité dans l'eau 102
2.3.1 Description de la méthode 102
2.3.2 Mise en place du protocole d'essai 102
2.4 Traitement chimique 105
2.4.1 Choix du réactif 105
2.4.2 Cinétique de déchloration 106
2.5 Analyse des échantillons 107
2.5.1 Chromatographie ionique 107
2.5.2 Chromatographie en phase gazeuse 108
2.6 Références 112

2.1 Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour les essais de solubilité et de cinétique.

2.2 Matériels

2.2.1 Composés organochlorés

Les deux principaux polluants, l'hexachlorobutadiène (96 %, état liquide) et l'hexachloroéthane (99 %, état solide), ont été fournis par Sigma Aldrich. En plus de ces composés, d'autres composés organochlorés ont été sélectionnés du fait de leur présence dans le mécanisme de déchloration de l'hexachloroéthane présenté en figure 1.9. Ainsi, le PCE (≥ 99,9 %, état liquide), le TCE (analytical standard, état liquide), le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (≥ 98 %, état liquide), le 1,1,2-trichloroéthane (97 %, état liquide), le 1,1-dichloroéthane (analytical standard, état liquide) et le 1,2-dichloroéthane (99,8 %, liquide) ont été fournis par Sigma-Aldrich. Un mélange de 54 composés organochlorés comprenant notamment les chloroéthènes et les chloroéthanes, à une concentration de 2 $g \cdot L^{-1}$ dans du méthanol, ainsi que le chlorure de vinyle, à une concentration de 2 $g \cdot L^{-1}$ dans du méthanol, ont également été fournis par Sigma-Aldrich.

2.2.2 Oxydants et réducteurs étudiés

Afin de dégrossir le problème, les oxydants et réducteurs les plus couramment utilisés dans le domaine des sites et sols pollués par des composés halogénés ont dans un premier temps été étudiés, à savoir le permanganate de potassium, le réactif de Fenton et le persulfate de sodium pour les oxydants, et les nanoparticules de fer et le dithionite de sodium pour les réducteurs. Des microparticules de fer polymétalliques ont également été sélectionnées par la suite. Tous les réactifs ont été utilisés comme reçus, sans autre traitement de purification.

Le permanganate de potassium $KMnO_4$ (≥ 99,9 % GPR RECTAPUR, solide), le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (solution à environ 30 % w/w, AnalaR NORMAPUR, liquide) et le persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ (≥ 98 % RP NORMAPUR, solide) ont été fournis par VWR Prolabo. Le sulfate de fer(II) utilisé avec le peroxyde d'hydrogène pour former le réactif de Fenton a été fourni par Sigma-Aldrich ($FeSO_4$,7 H_2O, ≥ 99 %, solide) et a été utilisé à un ratio molaire 1:100 par rapport au peroxyde.

Le dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$ (solide, 83 %) a été fournie par l'entreprise Silox (Belgique).

Les nanoparticules de fer ont été fournies par NANO IRON s.r.o (République Tchèque). Elles sont commercialisées sous forme de suspension aqueuse contenant 14 à 18 % massique de particules de fer (NANOFER25, ou NANOFER25S avec surfactant à 3 % massique) ou sous forme de particules stables à l'air (NANOFER STAR). Le tableau 2.1 détaille la composition de la suspension aqueuse de fer et le tableau 2.2 celle des particules stables à l'air. Le coût de ces particules est compris entre 20 et 30 €/kg.

TABLEAU 2.1 – Composition massique détaillée des suspensions de particules de fer fournies par NANO IRON.

Nom	Fe^0 (%)	Fe_3O_4 (%)	C (%)	H_2O (%)	Surfactant (%)	Densité ($g \cdot cm^{-3}$)
NF25	14-18	6-2	0-1	80	0	1,15-1,25
NF25S	14-18	6-2	0-1	77	3	1,15-1,25

TABLEAU 2.2 – Composition massique des particules de fer stables à l'air fournies par NANO IRON.

Nom	Fe^0 (%)	FeO, Fe_3O_4 (%)
NANOFER STAR	≥ 65-80	≤ 35-20

Les microparticules de fer zéro-valent bimétalliques (avec palladium et/ou argent représentant au maximum 5 % de la composition totale) ont été fournies par la société Biorem Engineering (Belgique). Dans leur procédé de fabrication, le second métal est déposé par voie biologique à partir de nanoparticules du métal désiré (DE WINDT et al., 2006). Trois compositions différentes, listées dans le tableau 2.3, ont été étudiées.

TABLEAU 2.3 – Composition des trois produits Biocat founis par Biorem.

Nom du produit	Composition particulaire (% massique)		
	Fer	Palladium	Argent
BioCAT A	98	1,75	0,25
BioCAT B	95	5	0
BioCAT C	98	2	0

Elles sont utilisées en suspension dans deux types de matrices différentes : une matrice « water soluble », à base d'acide polyacrylique, et une matrice « water insoluble », à base d'acide polylactique (mélange de polymères et d'oligomères d'acide lactique dissous dans le lactate d'éthyle, l'ester le plus simple de l'acide lactique). Six suspensions sont donc possibles :

1. BioCAT A en suspension dans la matrice water soluble ;
2. BioCAT A en suspension dans la matrice water insoluble ;
3. BioCAT B en suspension dans la matrice water soluble ;
4. BioCAT B en suspension dans la matrice water insoluble ;
5. BioCAT C en suspension dans la matrice water soluble ;
6. BioCAT C en suspension dans la matrice water insoluble.

Lorsque ces matrices, prises individuellement sans particules de fer, sont introduites dans l'eau, deux effets distincts sont observés : la matrice « water soluble » se solubilise pour former une solution homogène, tandis que deux phases distinctes sont obtenues avec la matrice « water insoluble ». Ces matrices supports représentent le principal aspect novateur du réactif et permettent un meilleur contact entre le polluant et les particules polymétalliques.

L'acide polyacrylique est hydrophile et joue le rôle de co-solvant pour augmenter la solubilité du polluant en phase dissoute. Ce polymère est également utilisé comme agent de stabilisant pour les nanoparticules de fer. Avec l'acide polylactique (PLA), le fer est présent initialement dans une phase hydrophobe. Les composés chlorés étant également hydrophobes, ces derniers ont une plus grande affinité avec la matrice insoluble. Les composés organochlorés vont ainsi se retrouver préférentiellement dans cette phase hydrophobe. Egalement, l'acide polylactique permet de rendre la surface des particules plus hydrophobes pour favoriser l'adsorption des composés hydrophobes. De plus, l'acide polylactique est un polymère issu de ressources renouvelables (ALBA, 2009). Il est biodégradable (production d'oligomères notamment) et peut servir de source de carbone pour favoriser une éventuelle biodégradation si les micro-organismes et les conditions du milieu sont réunis. L'annexe B.4 présente les principales propriétés physico-chimiques de l'acide polylactique (PENU et HELOU, 2017).

FIGURE 2.1 – Comportement des matrices « water soluble » (à gauche) et « water insoluble » (à droite) dans l'eau, en absence et en présence de composés organochlorés.

Une analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX), dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.4 (Phenom XL, Fondis Bioritech, Voisins-le-Bretonneux, France), a été effectuée pour caractériser la surface des particules avant leur utilisation. Deux images sont présentées en figure 2.2.

La surface spécifique des microparticules, mesurée par BET-N_2 (BELSORP-max, MicrotracBEL, Osaka, Japon), est inférieure à 1 $m^2 \cdot g^{-1}$.

L'annexe C présente d'autres analyses MEB/EDX ainsi que le comportement électrochimique des particules et de l'acide polylactique en solution.

Le coût de ces particules avec la matrice est compris entre 10 et 20 €/kg.

2.2.3 Autres matériels

Les essais de solubilité ont été réalisés dans l'eau Milli-Q^{TM} (résistivité de 18,2 MΩ·cm à 25 °C, Merck Millipore) dans des flacons de 25 mL en verre ambré sertis à l'aide d'un

TABLEAU 2.4 – Caractéristiques du dispositif MEB-EDX utilisé.

Critères	Phenom XL, Fondis Bioritech
Grossissement électronique ou optique	90-100000 x
Grossissement digital	1200000
Canon à électron	Filament tungstène
Mode de détection	Photonique : caméra de navigation couleur Electronique : BSE + SE Détecteur d'électrons rétrodiffusés
Platine	Motorisé en X et Y
Taille échantillons	100 mm x 100 mm x 65 mm
Zone de scan	50 mm x 50 mm
Logiciel	ProSuite
Résolution d'images	456x456, 684x684, 1024x1024, 2048x2048

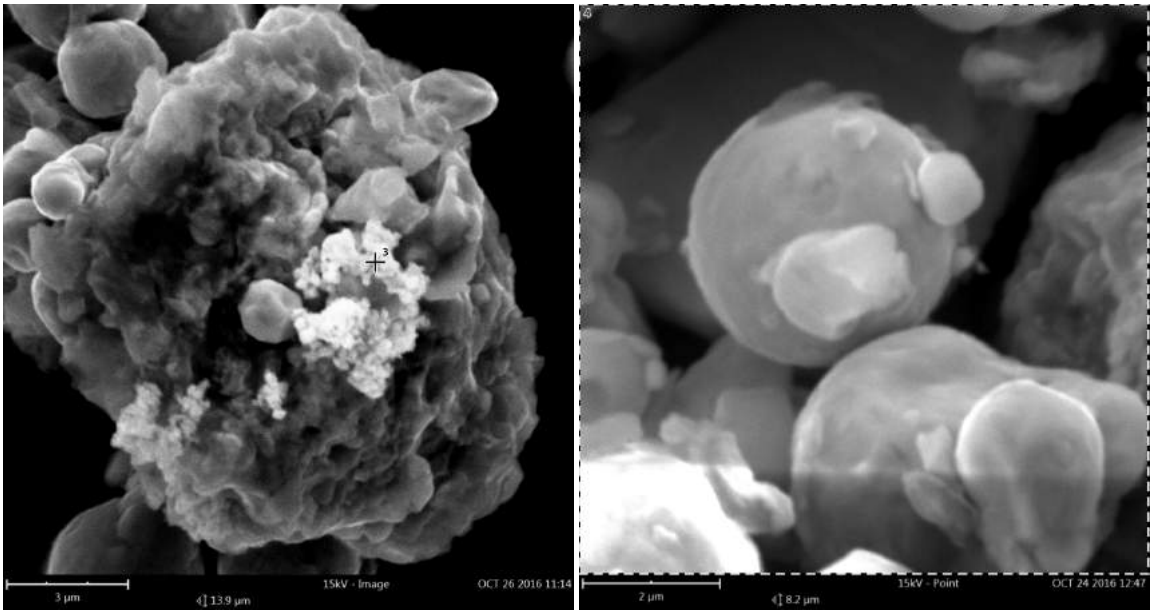


FIGURE 2.2 – Analyse par MEB-EDX des microparticules de Pd/Fe. Sur la figure a, la concentration atomique au point 2 est : Fe = 35,2 %, O = 47,7 %, Pd = 12,7 %, Si = 3,0 % et P = 1,3 %. Sur la figure b, la concentration atomique sur l'ensemble de la zone est : Fe = 77,4 %, O = 16,3 %, Pd = 3,3 %, P = 1,8 % et Si = 1,2 %.

bouchon en polypropylène équipé d'un septum en PTFE résistant aux composés chlorés (fournis par SUPELCO). Une partie du surnageant a été prélevée à l'aide de seringues en verre, puis introduite dans des flacons headspace de 20 mL pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Le méthanol utilisé pour la réalisation des solutions standards de composés organochlorés a été fourni par VWR (méthanol HPLC).

2.3 Mesures expérimentales de la solubilité dans l'eau

2.3.1 Description de la méthode

La solubilité dans l'eau est déterminée par la méthode des flacons agités. Le choix de la méthode des flacons agités est basé sur la similitude qui existe avec un réacteur batch fréquemment utilisé pour les essais de cinétique — comme ce sera le cas ici — et les casiers de décontamination créés sur le site pour les essais de démonstration *in situ*. Ainsi, la valeur obtenue en laboratoire sera plus représentative du cas d'étude qu'une valeur obtenue par une autre méthode, comme la mesure avec une colonne à élution.

Dans des flacons de 25 mL entièrement remplis (pas d'espace de tête) sont introduits l'eau et l'hexachlorobutadiène ou l'hexachloroéthane en large excès. Les échantillons sont ensuite agités sur un agitateur vertical à 50 rpm pendant 24 heures pour permettre la dissolution du composé pur dans l'eau. Chaque condition de température est réalisée à minima en triplicat pour déterminer une valeur moyenne correcte. Pour s'assurer de ne pas prélever de fines gouttelettes de liquide ou de fines particules de solide qui peuvent être formées lors de l'agitation, trois techniques de séparation différentes sont fréquemment utilisées : la décantation, la filtration et la centrifugation. Pour la décantation, différents temps ont été testés pour choisir un temps de décantation approprié pour limiter le prélèvement de phase pure. Pour la centrifugation, des observations visuelles ont été réalisées pour choisir la force et la durée de la centrifugation. Un aliquot de la phase dissoute est finalement prélevé dans chaque échantillon pour être analysé. Les échantillons d'analyse sont composés de 10 mL de phase liquide et 10 mL de phase gazeuse.

2.3.2 Mise en place du protocole d'essai

Trois paramètres ont été étudiés concernant l'élimination de la phase pure pour prélever uniquement la phase aqueuse : la décantation (pour l'hexachlorobutadiène), la filtration (pour l'hexachloroéthane) et la centrifugation (pour les deux composés), à une même température. Le paramètre de décantation est étudié en parallèle avec le temps d'agitation permettant d'obtenir la saturation.

La figure 2.3 montre les valeurs de solubilité selon le temps d'agitation et le temps de décantation, obtenu en prenant la valeur moyenne sur quatre réplicas et l'incertitude associée, calculée par le paramètre de Student. Les résultats ne montrent pas une tendance nette quant à l'influence de ces deux paramètres. On observe qu'un temps d'agitation court (6 heures) n'est pas suffisant pour obtenir une solution saturée en hexachlorobutadiène (concentration inférieure à 1 $mg \cdot L^{-1}$). Avec les deux autres temps d'agitation (30 et 54 heures), la valeur moyenne de solubilité obtenue est proche et sensiblement similaire avec la valeur de 2,00 $mg \cdot L^{-1}$ observée dans la littérature à 20 °C (PEARSON et MCCONNELL, 1975).

L'influence du temps de décantation est cependant moins bien définie ; les valeurs observées ne tendent pas vers une même valeur lorsque le temps de décantation augmente. Il est donc difficile de définir le temps de décantation optimal permettant d'obtenir une valeur correcte. L'intervalle de confiance calculé est très important, ce qui caractérise une mauvaise répétabilité entre les réplicas. Visuellement, on observe après ces différents temps de décantation la présence d'un léger film au niveau de la surface de la phase

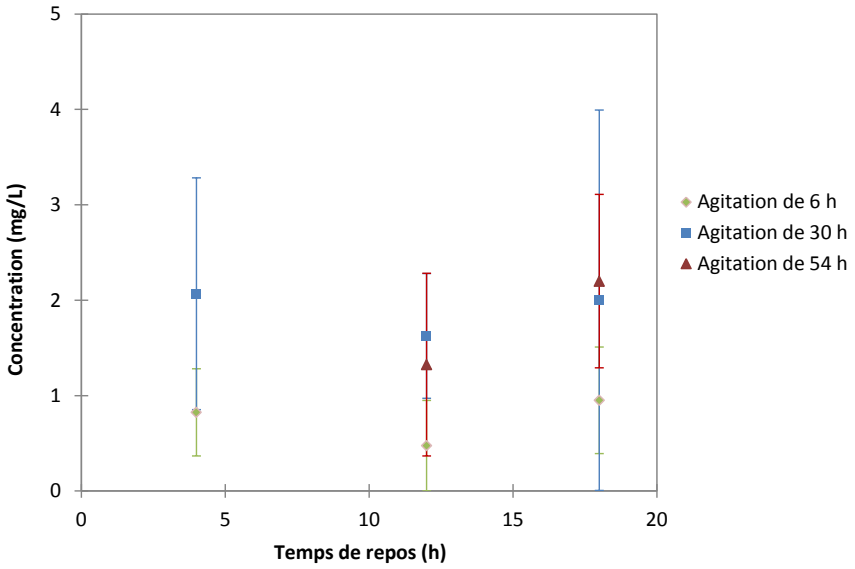


FIGURE 2.3 – Valeur de solubilité de l'hexachlorobutadiène dans l'eau selon le temps d'agitation et de décantation de l'échantillon.

aqueuse ; cela montre qu'une décantation de cette période de temps ne permet pas une bonne séparation de la phase aqueuse et des gouttelettes en suspension, et que les écarts de concentration observés peuvent être liés à la présence de quelques gouttelettes de produit pur. Une observation équivalente est faite pour l'hexachloroéthane, avec la présence de particules solides en surface de la phase aqueuse.

La deuxième méthode de séparation étudiée est la filtration. Le surnageant prélevé est passé à travers un filtre en PTFE (résistant chimiquement aux composés chlorés) avant d'être analysé. Le type de filtre choisi est un filtre adaptable à une seringue afin de réaliser directement la filtration et limiter le contact avec l'air pouvant augmenter des pertes par volatilisation. Les essais ont été réalisés à partir d'une solution de concentration connue d'hexachloroéthane pour quantifier l'influence d'un filtre. Les résultats ont montré une diminution de la concentration en hexachloroéthane de l'ordre de 40 % lorsque l'échantillon provenait du système seringue + filtre. Ce résultat peut être expliqué par le caractère très hydrophobe des composés organochlorés, qui ont une tendance favorable à l'adsorption. Le prélèvement de l'échantillon à la pipette à déplacement positif a montré un écart de seulement 1 % avec la concentration attendue, ce qui confirme la problématique du prélèvement par un système seringue + filtre. Cette méthode de séparation semble donc inadaptée pour cette étude.

La troisième méthode de séparation est la centrifugation. Cette opération, également fondée sur la différence de densité entre les phases à séparer, est basée sur la combinaison du champ de pesanteur vertical avec un champ centrifuge radial obtenu en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe à une distance r. Les conditions de centrifugation utilisées sont adaptées de l'étude de JAFVERT (1994) pour la solubilisation de l'hexachlorobenzène dans l'eau. La vitesse de centrifugation a été réduite à 5 000 rpm (2 600 g) pour une durée de 2 heures. La centrifugeuse utilisée pour cette étude est le modèle Sigma 3-30KS (figure 2.4). Visuellement, on observe bien après centrifugation une disparition du film d'hexachlorobutadiène à la surface de l'échantillon, montrant l'efficacité du procédé.

La tableau 2.5 montre les valeurs de solubilité après 24 heures d'agitation et 2 heures

TABLEAU 2.5 – Valeur de solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane dans l'eau obtenu après centrifugation de l'échantillon à 25 °C.

n°	HCBD			HCA		
	C ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Moyenne	IC 95 %	C ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Moyenne	IC 95 %
1	3177,8	3245,9	523,0	11956,6	11519,2	887,1
2	3403,2			12804,5		
3	4167,3			15679,4		
4	3008,9			11320,8		
5	2798,6			10529,8		
6	2919,4			10987,1		

de centrifugation, obtenues en prenant la valeur moyenne sur plusieurs réplicas. L'intervalle de confiance est plus acceptable avec centrifugation de l'échantillon plutôt que par simple décantation. La centrifugation permet plus efficacement la séparation des fines gouttelettes en suspension que la décantation naturelle, phénomène beaucoup plus lent. La valeur moyenne de concentration obtenue pour l'hexachlorobutadiène est plus élevée que celles obtenues après décantation. Cet écart peut provenir du délai entre la préparation des échantillons et leurs analyses qui n'ont pas pu être effectuées immédiatement. Ainsi, des phénomènes d'adsorption sur le verre et de non stabilité des échantillons peuvent être à l'origine d'une diminution de la concentration dans la phase aqueuse.

Les valeurs de solubilité obtenues pour l'hexachlorobutadiène après séparation des deux phases par centrifugation sont plus éloignées des valeurs moyennes trouvées dans la littérature, de 2,00 à 20 °C et 3,23 à 25 °C $mg \cdot L^{-1}$ (BANERJEE et al., 1980; PEARSON et MCCONNELL, 1975), mais la méthode permet d'obtenir des résultats plus répétables, moins soumis à un paramètre aléatoire lors du prélèvement de l'échantillon. C'est donc cette méthode qui a été retenue pour la séparation des phases pour les essais de solubilité dans l'eau.

Pour résumer, les paramètres de la méthode de mesure de la solubilité dans l'eau utilisée pour cette étude sont les suivants (voir figure 2.4) :

1. Flacon en verre de 22 mL entièrement rempli contenant l'eau Milli-Q et le composé en excès, fermé avec une capsule avec un septum en PTFE ;
2. Agitation verticale à 50 rpm pendant 24 heures à la température constante désirée ;
3. Centrifugation de l'échantillon à 5 000 rpm (2 600 g) pendant 2 heures à la température désirée ;
4. Prélèvement d'une partie du surnageant à l'aide d'une pipette à déplacement positif.

FIGURE 2.4 – Appareillage utilisé pour les essais de solubilité. A gauche, l'agitateur vertical; à droite, la centrifugeuse Sigma 3-30 KS.

2.4 Traitement chimique

2.4.1 Choix du réactif

L'étude est réalisée directement sur le mélange de polluants extrait au niveau de la source de pollution du site de Tavaux. Celui-ci est composé principalement d'hexachlorobutadiène (environ 55 % massique) et d'hexachloroéthane (environ 15 % massique). Les essais sont réalisés dans des vials de 100 mL (volume utile = 118 mL) contenant 50 mL d'eau Milli-Q et une certaine quantité de polluant (1 mL pour la comparaison entre oxydation et réduction, et 0,1 mL pour le choix final du réactif). Trois concentrations différentes en réactif ont été sélectionnées à partir du calcul de la stœchiométrie théorique de chaque réactif (voir section 1.3.3). Les flacons sont sertis à l'aide de septums en PTFE — matériau résistant aux solvants chlorés — et placés sur une table d'agitation (100 rpm) dans une enceinte thermorégulée à 12 °C (voir figure 2.5).

FIGURE 2.5 – Flacons de 100 mL placés sur une table d'agitation dans une enceinte thermorégulée.

2.4.2 Cinétique de déchloration

Les essais de cinétique sont réalisés en réacteur batch de 1 L en verre borosilicaté, équipée d'une double paroi pour maintenir une température constante au sein du réacteur. Celui-ci est initialement entièrement rempli d'eau Milli-Q préalablement dégazée (ultrason, puis barbotage avec de l'azote) afin de ne pas laisser d'espace de tête. Le polluant est ensuite introduit dans le réacteur : pour les essais en phase dissoute, 1 mL d'une solution de méthanol à 10 $g \cdot L^{-1}$ du polluant est introduit (le méthanol représente alors 0,1 % du volume total) ; pour les essais en phase pure, 10 mg de phase pure sont introduits.

La dégradation est initiée par l'introduction du réactif. La suspension de particules dans le polymère sélectionné est préparée quelques minutes avant pour chaque essai. Un agitateur avec trois hélices — réparties équitablement sur la longueur de la tige métallique d'agitation — est utilisé pour l'homogénéisation du contenu du réacteur. L'échantillonage au cours de la cinétique est effectué par le haut du réacteur à l'aide d'une pipette à déplacement positif adaptée pour le prélèvement de liquide volatil. Un jeu d'aimants puissants est utilisé afin de séparer les particules de fer et ainsi éliminer le fer du prélèvement, afin de bloquer la cinétique de dégradation pour que l'analyse — réalisée de quelques minutes à plusieurs heures après le prélèvement — soit bien représentative du temps de prélèvement.

Des électrodes sont utilisées pour la mesure en continu du pH (électrode de verre PHC3005-8 non combinée — Hach Lange, France — reliée à une électrode de référence au sulfate mercureux — Ametek SI, France), du potentiel redox (électrode de platine XM150 de diamètre 10 mm — Hach Lange, France — reliée à une électrode de référence au sulfate mercureux), de la conductivité (électrode à 2 pôles) et de la température. Ces dernières sont étalonnées/contrôlées avant chaque expérience. Le suivi des paramètres est effectué à l'aide d'un appareil multiparamètre Heitolab MPC 350, relié à un multimètre numérique Keithley 2700 (centrale d'acquisition) piloté par le logiciel KickStart afin d'enregistrer chaque mesure toutes les 12 secondes.

FIGURE 2.6 – Appareillage complet pour les essais de cinétique de réduction. De gauche à droite : réacteur de 1 L en verre borosilicaté à double paroi avec moteur d'agitation et triple hélice d'agitation ; pipettes à déplacement positif ; centrale d'acquisition Keithley 2700 ; électrodes de mesure du pH, du potentiel redox, électrode de référence, électrode de conductivité et électrode de température.

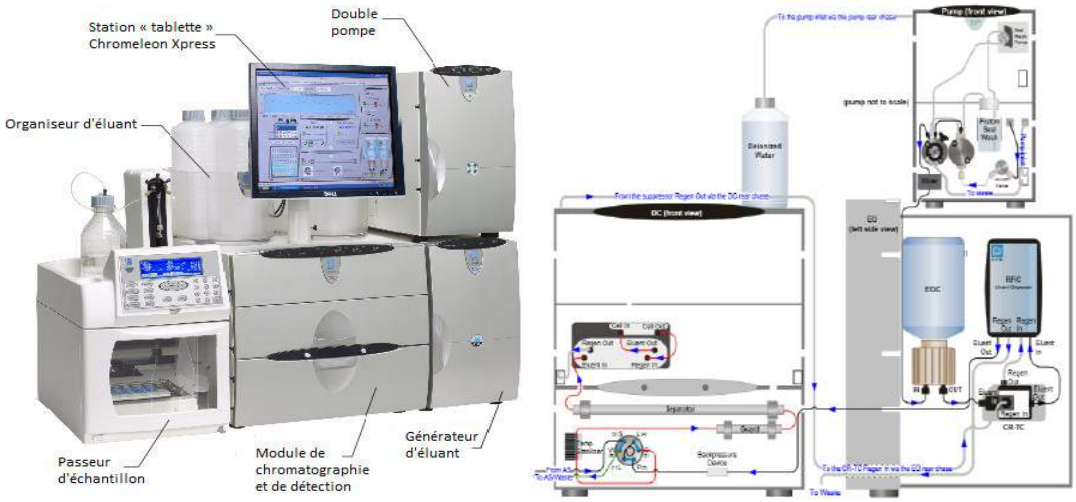


FIGURE 2.7 – Appareillage de chromatographie ionique.

2.5 Analyse des échantillons

2.5.1 Chromatographie ionique

Les ions chlorure sont analysés à l'aide d'un chromatographe ionique (CI) Dionex ICS-3000 (figure 2.7). L'appareillage est composé d'un organiseur d'éluant, d'une pompe pour la circulation des fluides, d'un générateur d'éluant de grande pureté à partir d'une solution aqueuse très concentrée de KOH (Elugen). Le cœur de l'appareillage est constitué d'un module de chromatographie thermostaté comprenant une vanne d'injection, une pré-colonne et d'une colonne avec la résine échangeuse d'ions, le détecteur de conductivité et un suppresseur (ASRS 4mm) pour réduire la conductivité de l'éluant et augmenter la sensibilité de détection. L'ensemble est piloté par le logiciel Chromeleon.

Les conditions opératoires de la méthode sont les suivantes :

— injection de 100 µL d'échantillon,

— débit de 1,5 $mL \cdot min^{-1}$,

— colonne thermostatée à 35 °C,

— cellule de conductivité thermostatée à 40 °C,

— courant du suppresseur à 242 mA,

— méthode de séparation : rampe de 20 mM à 65 mM de 0 à 20 min, puis rampe de 65 à 20 mM de 20 à 20,1 min, puis stabilisation à cette concentration jusqu'à 25 min.

Les ions chlorure ont été analysés lors de la sélection du réactif du fait des fortes teneurs en chlorure. Cette méthodologie n'a toutefois pas pu être reproduite lors des essais de cinétique sur HCBD et HCA du fait des plus faibles concentrations en chlorure attendues, et des problèmes analytiques engendrés par la présence en forte concentration en ions lactate. Une analyse par kit Merck a alors été réalisée pour vérifier semi-quantitativement qu'une déchloration était observée sur les essais de cinétique (annexe D.3).

FIGURE 2.8 – Appareillage de chromatographie en phase gazeuse.

2.5.2 Chromatographie en phase gazeuse

Les concentrations en composés organochlorés sont mesurées à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse (GC) Varian CP 3800 (figure 2.8) équipé d'un système d'injection CombiPAL, une colonne de polarité moyenne DB-624 (30 m x 0,32 mm, 1,8 µm d'épaisseur de film, composé à 6 % de cyanopropylphényle et à 94 % de diméthylpolysiloxane) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les composés sont analysés par la méthode headspace consistant à chauffer l'échantillon pour faire passer les composés en phase gazeuse, et injecter directement une partie de ce volume de l'échantillon.

Les conditions opératoires de la méthode d'analyse sont détaillées dans le tableau 2.6.

TABLEAU 2.6 – Détails des conditions opératoires de la méthode d'analyse des solvants chlorés par chromatographie en phase gazeuse.

Appareillage	Paramètres
Chauffe	80 °C pendant 30 min à 500 rpm
Injecteur	250 °C, ratio 1:25
Gaz vecteur	Hélium à 1,2 $mL \cdot min^{-1}$
Colonne	35 °C pendant 5 min Rampe de 10 $°C \cdot min^{-1}$ jusqu'à 245 °C Maintien de 245 °C pendant 10 min
Pression	5 psi
Détecteur	FID à 300 °C Mélange H_2 (30 $mL \cdot min^{-1}$) et air (300 $mL \cdot min^{-1}$) Make-up d'hélium à 30 $mL \cdot min^{-1}$

Afin de pouvoir analyser quantitativement les composés organochlorés, il est nécessaire de réaliser dans un premier temps une analyse d'identification des composés. Cet essai préliminaire a pour but de déterminer le temps de rétention de chacun des composés d'intérêt avec la méthode utilisée. Pour ce faire, des solutions aqueuses des composés d'intérêt pris individuellement ont été préparées et injectées dans l'appareil de chromatographie. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.10.

Un étalonnage externe est réalisé pour déterminer les concentrations des solutions inconnues. Une solution mère à 2 $g \cdot L^{-1}$ est préparée par dissolution des composés organochlorés dans du méthanol. Des gammes d'étalonnage pour les deux composés étudiés sont ensuite réalisées — par dilution de la solution mère — pour attribuer une aire de pic à une concentration, et pour vérifier la linéarité du détecteur pour une gamme de concentration. Celle-ci s'étale d'environ 70 à 5 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour l'hexachloroéthane et d'environ 35 à 5 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour l'hexachlorobutadiène. Un exemple de courbes d'étalonnage pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane est montré en figure 2.9. Un étalonnage est réalisé périodiquement afin de s'assurer de la bonne quantification des composés.

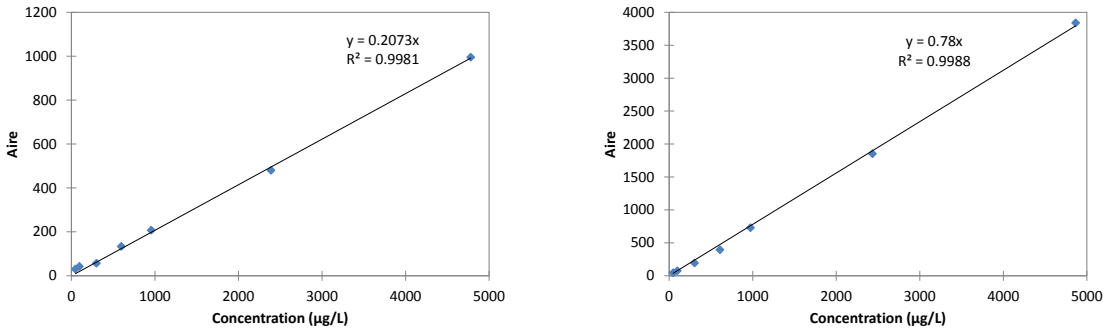
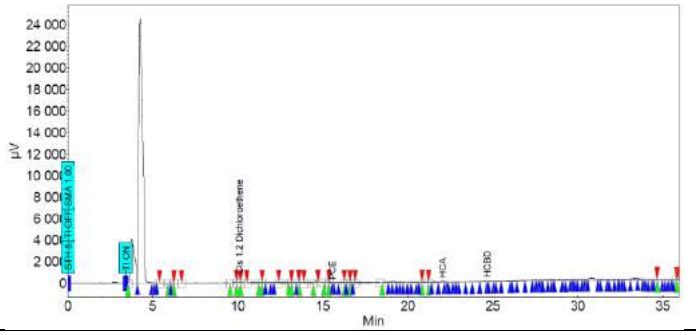
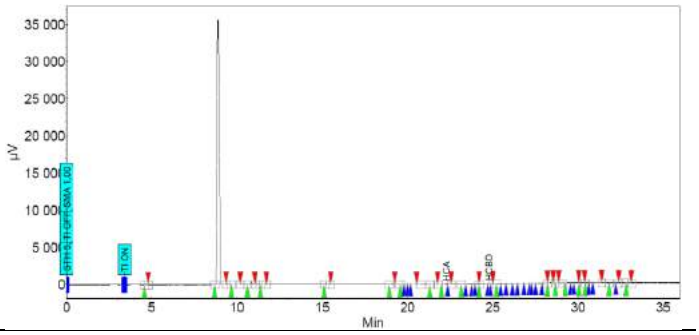
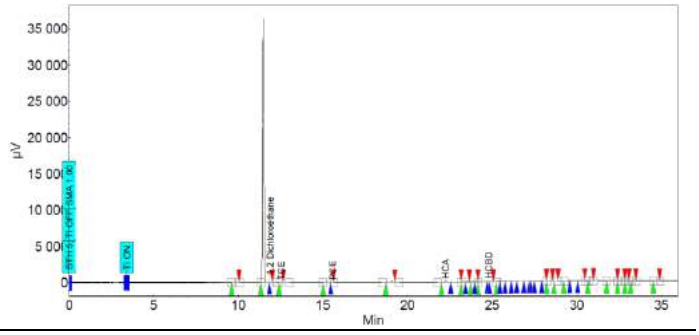
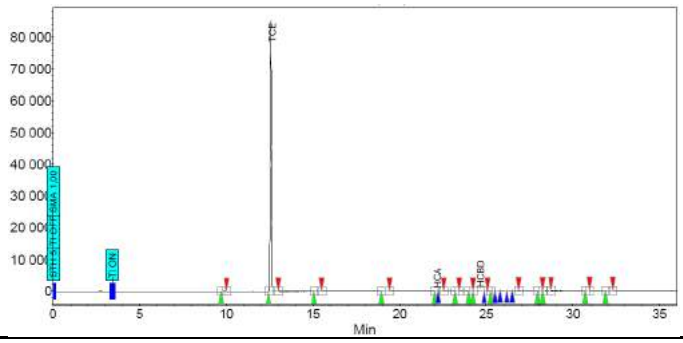


FIGURE 2.9 – Exemples de courbes d'étalonnage de l'hexachloroéthane (à gauche) et de l'hexachlorobutadiène (à droite) en GC/FID obtenue avec la méthode analytique présentée précédemment.

Nom	Temps de rétention	Illustration
CV	3,8 min	
1,1-DCE	6,5 min	-
trans-1,2-DCE	8,1 min	-
1,1-DCA	8,9 min	
cis-1,2-DCE	9,9 min	-
1,2-DCA	11,5 min	
TCE	12,5 min	

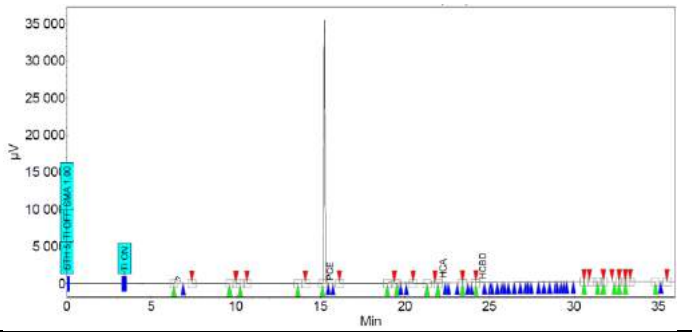
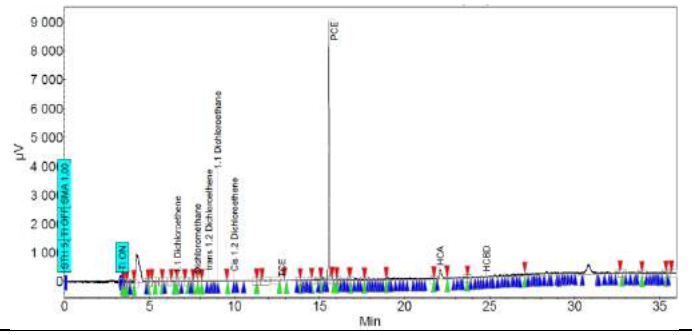
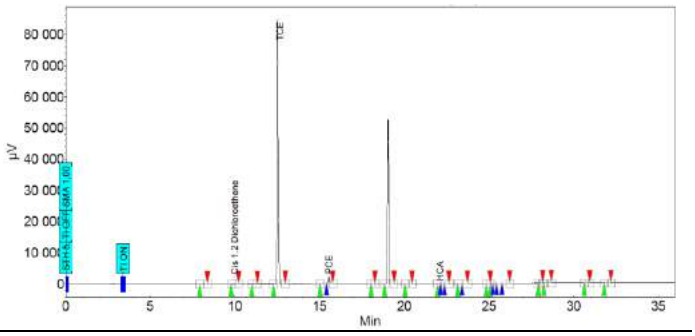
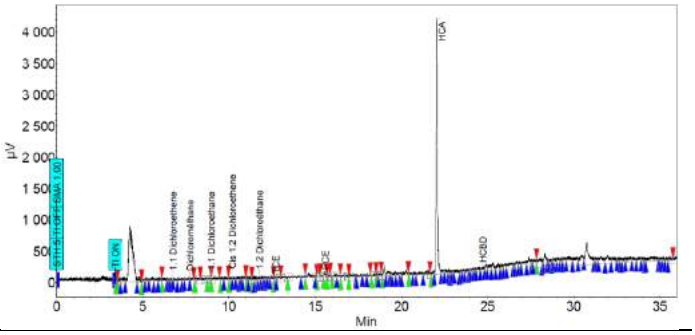
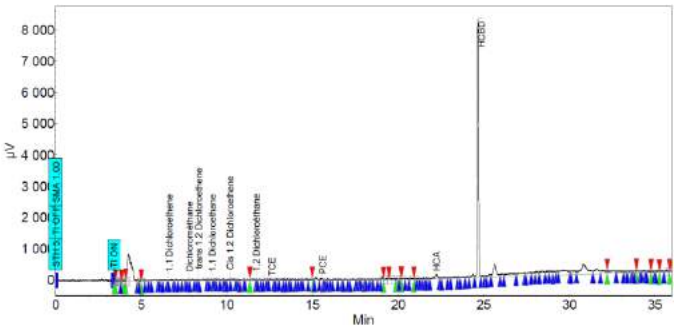
Nom	Temps de rétention	Illustration
1,1,2-TCA	15,2 min	
PCE	15,5 min	
1,1,2,2-TeCA	19,1 min	
HCA	22,1 min	
HCBD	24,7 min	

FIGURE 2.10 – Identification de différents composés organochlorés sur l'appareillage de GC/FID.

2.6 Références

ALBA, A. 2009, *Catalyse organique de polymérisation par ouverture de cycle : synthèse de polymères biodégradables à visée pharmacologique*, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III. 100

BANERJEE, S., S. H. YALKOWSKY et C. VALVANI. 1980, «Water Solubility and Octanol/Water Partition Coefficients of Organics. Limitations of the Solubility-Partition Coefficient Correlation», *Environmental Science & Technology*, vol. 14, nº 10, pages 1227–1229. 104

DE WINDT, W., N. BOON, J. VAN DEN BULCKE, L. RUBBERECHT, F. PRATA, J. MAST, T. HENNEBEL et W. VERSTRAETE. 2006, «Biological Control of the Size and Reactivity of Catalytic Pd(0) Produced by Shewanella oneidensis», *Antonie van Leeuwenhoek*, vol. 90, nº 4, pages 377–389. 99

JAFVERT, C. T. 1994, «Solubilization of Non-Polar Compounds by Non-Ionic Surfactant Micelles», *Water Research*, vol. 28, nº 5, pages 1009–1017. 103

PEARSON, C. R. et G. MCCONNELL. 1975, «Chlorinated C1 and C2 Hydrocarbons in the Marine Environment», *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, vol. 189, nº 1096, pages 305–332. 102, 104

PENU, C. et M. HELOU. 2017, «Acide polylactique (PLA)», cahier de recherche, Techniques de l'Ingénieur, AM3317 V1. 100

Chapitre 3

Solubilisation de HCBD et HCA

Sommaire

3.1 Introduction 114
3.2 Influence de la température 114
3.2.1 Résultats bruts 114
3.2.2 Régression multiple linéaire pondérée 115
3.2.3 Interprétation des résultats 121
3.3 Influence de surfactants 125
3.3.1 Choix des surfactants 125
3.3.2 Résultats bruts 125
3.3.3 Ratio massique et molaire de solubilisation 126
3.3.4 Coefficient de partage eau-micelle 127
3.4 Conclusion 128
3.5 Références 129

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publiée dans Journal of Chemical & Engineering Data (http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.7b00320).

3.1 Introduction

Les composés chlorés sont des composés hydrophobes qui forment majoritairement une phase distincte et plus dense de l'eau. Une faible proportion se dissout en phase aqueuse, ce qui est responsable d'un relargage progressif et à long terme des polluants dans les eaux souterraines. Connaître cette quantité (solubilité) permet donc d'évaluer l'impact spatial et temporel de la pollution pour la mise en place du suivi et des procédés de réhabilitation.

L'augmentation de la quantité de solvants chlorés dans la phase aqueuse (solubilisation) permet (i) une meilleure récupération du polluant par les techniques physiques et (ii) une augmentation de la vitesse du traitement chimique et/ou biologique. Deux facteurs peuvent favoriser ce phénomène : l'augmentation de la température et l'utilisation de surfactant.

L'objectif de ce chapitre est alors de déterminer l'influence (a) de la température — entre 12 et 45 °C — et (b) de différents surfactants sur la solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane dans l'eau.

3.2 Influence de la température

3.2.1 Résultats bruts

Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme :

$$\text{X} = \text{valeur moyenne} \pm \text{intervalle de confiance} \tag{3.1}$$

L'intervalle de confiance est exprimé par l'incertitude-type élargie en prenant en compte l'erreur type (*standard error*) et le coefficient de Student t pour le nombre d'échantillons n et un niveau de confiance à 95 %.

$$\text{X} = \bar{x} \pm t_{95\%} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \tag{3.2}$$

où σ_{n-1} représente l'écart-type sur la valeur moyenne $\bar{x}$ des n échantillons.

Les valeurs du paramètre de Student t pour un niveau de confiance de 95 % selon le nombre d'échantillons sont présentées dans le tableau 3.1.

Les valeurs de solubilité obtenues pour les différentes températures sont présentées dans le tableau 3.2.

Les résultats obtenus montrent bien une tendance similaire à celles présentées dans la section 1.5.2 pour les chloroéthanes, avec une valeur minimale de solubilité entre 20 et 30 °C. Le tableau 3.3 reprend les valeurs de solubilité obtenues à 25 °C dans cette étude et les valeurs de solubilité reportées dans la littérature. Pour l'hexachlorobutadiène, la valeur obtenue dans cette étude est très similaire à celle obtenue par BANERJEE et al. (1980) avec une méthode des flacons agités. Peu d'informations sont disponibles sur le procédé de mesure des deux autres études pour proposer une explication aux écarts plus importants, notamment la valeur obtenue par MELNIKOV (1971). Pour l'hexachloroéthane, la valeur

TABLEAU 3.1 – Valeur du paramètre de Student t pour un niveau de confiance de 95 %.

Nombre d'échantillons n	Coefficient $t_{95\%}$
2	12,706
3	4,303
4	3,182
5	2,776
6	2,571
10	2,201
20	2,080
∞	1,96

TABLEAU 3.2 – Résultats expérimentaux sur la solubilité de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane entre 12 et 45 °C.

Température		[Hexachlorobutadiène]			[Hexachloroéthane]	
(°C)	n	($mg \cdot L^{-1}$)	($\mu mol \cdot L^{-1}$)	n	($mg \cdot L^{-1}$)	($\mu mol \cdot L^{-1}$)
12	5	3,66 ± 0,84	14,1 ± 3,2	4	17,88 ± 2,15	75,5 ± 9,1
18	6	3,31 ± 0,18	12,7 ± 0,7	5	13,53 ± 1,90	53,5 ± 2,2
25	6	3,25 ± 0,52	12,5 ± 2,0	5	11,52 ± 1,10	48,7 ± 4,7
35	6	4,41 ± 0,46	16,9 ± 1,8	4	22,64 ± 2,19	95,6 ± 9,3
45	4	5,84 ± 0,71	22,4 ± 2,7	4	36,77 ± 4,10	155,3 ± 17,3

obtenue dans cette étude est dans le même ordre de grandeur, mais est au moins deux fois plus faible que les précédentes études.

Afin de proposer une explication physique au minimum de solubilité observé dans cette gamme de température, il est nécessaire de calculer les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dissolution des composés organochlorés dans l'eau.

3.2.2 Régression multiple linéaire pondérée

3.2.2.1 Théorie et calcul des paramètres de régression

Les équations de dissolution de HCBD et HCA sont respectivement :

$$HCBD_l \rightleftharpoons HCBD_{aq} \tag{3.3}$$

$$HCA_s \rightleftharpoons HCA_{aq} \tag{3.4}$$

Une corrélation semi-empirique avec la température peut être décrite en utilisant l'équation d'Apelblat modifiée :

$$\ln x_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 + FT^3 \tag{3.5}$$

où x_i est la solubilité exprimée en fraction molaire.

TABLEAU 3.3 – Comparaison des valeurs de solubilité expérimentales obtenues dans cette étude avec celles reportées dans la littérature.

Composé	Référence	Solubilité ($mg \cdot L^{-1}$)	Conditions de mesure
HCBD	MELNIKOV (1971)	0,20	T = 25 °C
	PEARSON et MCCONNELL (1975)	2,00	T = 20 °C
	BANERJEE et al. (1980)	3,23	Flacons agités, T = 25 °C
	Cette étude	3,25	Flacons agités, T = 25 °C
HCA	VAN ARKEL et VLES (1936)	50	Flacons agités, T = 22,3 °C
	MCGOVERN (1943)	50	T = 22,3 °C
	VEITH et al. (1980)	27,2	Flacons agités, T = 22,3 °C
	MUNZ et ROBERTS (1986)	77,1	EPICS-CLS, T = 20 °C
	Cette étude	11,52	Flacons agités, T = 25 °C

$$x_i = C_i \cdot V_W \tag{3.6}$$

avec V_W le volume molaire de l'eau (= 0,01807 $L \cdot mol^{-1}$ à 25 °C) et C_i la concentration dans l'eau du composé i ($mol \cdot L^{-1}$).

Avec l'équation 3.5, il est difficile de déterminer les fonctions thermodynamiques associés à la réaction de dissolution car les constantes A, B, C, D, E et F dépendent de plusieurs paramètres à la fois. Cependant, elle permet une représentation graphique directe de l'influence de la température, ce qui n'est pas possible si chaque paramètre était séparé. La relation et la courbe ainsi obtenue permettent notamment de déterminer la solubilité en fraction molaire à n'importe quelle température dans l'intervalle étudié. D'autres modèles existent, comme le modèle de Wilson, le modèle λh et le modèle NRTL, mais l'équation d'Apelblat modifiée est la plus couramment utilisée pour les composés organochlorés.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques est effectué à partir des potentiels chimiques du composé i.

$$\mu_{i,pur} = \mu^0_{i,pur} + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,pur} \cdot x_{i,pur}) \tag{3.7}$$

$$\mu_{i,dissous} = \mu^0_{i,pur} + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,dissous} \cdot x_{i,dissous}) \tag{3.8}$$

A l'équilibre (saturation), il est possible d'établir l'égalité entre les potentiels chimiques.

$$\mu_{i,dissous} = \mu_{i,pur} \tag{3.9}$$

ou encore

$$\mu_{i,dissous} - \mu_{i,pur} = 0 = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,dissous} \cdot x_{i,dissous}) - R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,pur} \cdot x_{i,pur}) \tag{3.10}$$

Ainsi,

$$\ln \frac{x_{i,dissous}}{x_{i,pur}} = \frac{\mathrm{R}\cdot\mathrm{T}\cdot\ln\gamma_{i,dissous} - \mathrm{R}\cdot\mathrm{T}\cdot\ln\gamma_{i,pur}}{\mathrm{R}\cdot\mathrm{T}} \tag{3.11}$$

En considérant que (i) la fraction molaire du composé organique dans sa phase pure $x_{i,pur}$ reste proche de 1 — et donc que la fraction molaire de l'eau dans la phase organique est faible — et (ii) le coefficient d'activité du composé organique dans sa phase pure $\gamma_{i,pur}$ est égale à 1, il est possible d'écrire la relation suivante (SCHWARZENBACH et al., 2005a) :

$$\ln x_{i,dissous} = \frac{-\mathrm{R}\cdot\mathrm{T}\cdot\ln\gamma_{i,dissous}}{\mathrm{R}\cdot\mathrm{T}} = -\ln\gamma_{i,dissous} \tag{3.12}$$

Le coefficient d'activité d'une solution saturée γ_i est alors déterminé directement à partir de la solubilité exprimée en fraction molaire x_i. Pour un liquide comme HCBD, le coefficient d'activité est l'inverse de la fraction molaire (SCHWARZENBACH et al., 2005a).

$$\gamma_i = \frac{1}{x_i} \tag{3.13}$$

Pour un composé solide comme HCA, l'enthalpie libre de fusion $\Delta_{fus}\mathrm{G}^0$ doit être prise en compte dans le calcul, car celui-ci doit initialement être transformé à l'état liquide (SCHWARZENBACH et al., 2005a). En procédant de même manière que précédemment, on obtient la relation suivante :

$$\gamma_i = \frac{1}{x_i}\cdot\exp\frac{-\Delta_{fus}\mathrm{G}^0}{\mathrm{RT}} \tag{3.14}$$

L'enthalpie libre de fusion peut être estimée par la relation (SCHWARZENBACH et al., 2005b) :

$$\Delta_{fus}\mathrm{G}^0 = (56,5 + 9,2\tau - 19,2\cdot\log\sigma)\cdot[\mathrm{T}_m - \mathrm{T}] \tag{3.15}$$

avec $\Delta_{fus}\mathrm{G}^0$ en $\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$, τ le nombre effectif de lien de torsion (0 pour HCA, groupe D3d), σ le nombre de symétrie de rotation (6 pour HCA, groupe D3d), T_m la température de fusion (457,15 K pour HCA) et T la température (K).

L'enthalpie libre de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{G}^0$ ($\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$) à température constante s'exprime :

$$\Delta_{sol}\mathrm{G}^0 = -\mathrm{R}\cdot\mathrm{T}\cdot\ln x_i \tag{3.16}$$

L'enthalpie de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{H}^0$ ($\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$) s'exprime selon la relation de Van't Hoff :

$$\frac{\Delta_{sol}\mathrm{H}^0}{\mathrm{RT}^2} \simeq \frac{\partial\ln x_i}{\partial\mathrm{T}} \tag{3.17}$$

L'entropie de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{S}^0$ ($\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$) peut être calculée selon la définition de l'enthalpie libre de dissolution :

$$\Delta_{sol}\mathrm{S}^0 = \frac{\Delta_{sol}\mathrm{H}^0 - \Delta_{sol}\mathrm{G}^0}{\mathrm{T}} \tag{3.18}$$

Enfin, la chaleur spécifique de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0$ ($\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$) est déterminée grâce à l'enthalpie de dissolution :

$$\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0 = \frac{\partial \Delta_{sol}\mathrm{H}^0}{\partial \mathrm{T}} \tag{3.19}$$

Comme proposé par CLARKE et GLEW (1966), une méthode de régression linéaire multiple pondérée peut être utilisée pour obtenir la meilleure estimation des grandeurs thermodynamiques, en prenant en compte un facteur de pondération différent — ici, le facteur de pondération sélectionné est l'intervalle de confiance à 95 % — pour chaque point expérimental.

$$\begin{aligned}
\mathrm{R}\cdot\ln x_i = {} & \frac{-\Delta_{sol}\mathrm{G}^0}{\theta} + \frac{\Delta_{sol}\mathrm{H}^0}{\theta}\left[\frac{y}{1+y}\right] + \Delta_{sol}\mathrm{C}p^0\left[y^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n+1}(-y)^{n-1}\right] \\
& + \frac{\theta}{2}\cdot\frac{d\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}}\left[y^3\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n+2}(-y)^{n-1}\right] \\
& + \frac{\theta^2}{6}\cdot\frac{d^2\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}^2}\left[y^4\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n+3}(-y)^{n-1}\right] \\
& + \frac{\theta^3}{24}\cdot\frac{d^3\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}^3}\left[y^5\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n+4}(-y)^{n-1}\right]
\end{aligned} \tag{3.20}$$

De façon simplifiée, cette relation s'écrit :

$$\mathrm{R}\cdot\ln x_i = b_0 + b_1 u_1 + b_2 u_2 + b_3 u_3 + b_4 u_4 + b_5 u_5 \tag{3.21}$$

où $b_0 = \frac{-\Delta_{sol}\mathrm{G}^0}{\theta}$, $b_1 = \frac{\Delta_{sol}\mathrm{H}^0}{\theta}$, $b_2 = \Delta_{sol}\mathrm{C}p^0$, $b_3 = \frac{\theta}{2}\cdot\frac{d\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}}$, $b_4 = \frac{\theta^2}{6}\cdot\frac{d^2\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}^2}$, $b_5 = \frac{\theta^3}{24}\cdot\frac{d^3\Delta_{sol}\mathrm{C}p^0}{d\mathrm{T}^3}$. Les termes u_i, représentant les variables de température, sont définis comme :

$$u_i = y^i\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n+i-1}(-y)^{n-1} \tag{3.22}$$

avec $y = \frac{\mathrm{T}-\theta}{\theta}$, où θ est la température de référence à laquelle sont calculés les paramètres thermodynamiques.

Les valeurs moyennes des grandeurs calculées sont déterminées à partir de la valeur moyenne des grandeurs mesurées. Les incertitudes des grandeurs calculées sont déterminées à partir des incertitudes-types élargies des grandeurs mesurées par le calcul des incertitudes composées :

— pour une somme ($y = x_1 + x_2$), $\Delta y = \sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2}$;

— pour un produit ($y = x_1 \cdot x_2$), $\frac{\Delta y}{y} = \sqrt{(\frac{\Delta x_1}{x_1})^2 + (\frac{\Delta x_2}{x_2})^2}$;

— pour les fonctions ($y = f(x_1, x_2)$), $\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x_1}\Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}\Delta x_2$.

Le tableau 3.4 présente les résultats obtenus pour le calcul de la valeur moyenne et de l'incertitude-type de $R \cdot \ln x_i$.

TABLEAU 3.4 – Calcul des paramètres $\ln x_i$ et $R \ln x_i$ pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane.

T (K)	Hexachlorobutadiène $x_i \cdot 10^7$	Hexachlorobutadiène $\ln x_i$	Hexachlorobutadiène $R \cdot \ln x_i$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	Hexachloroéthane $x_i \cdot 10^7$	Hexachloroéthane $\ln x_i$	Hexachloroéthane $R \cdot \ln x_i$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
285	2,53 ± 0,58	-15,19 ± 0,23	-126,3 ± 1,9	13,6 ± 1,6	-13,51 ± 0,12	-112,3 ± 1,0
291	2,29 ± 0,13	-15,29 ± 0,06	-127,1 ± 0,5	9,65 ± 0,40	-13,85 ± 0,04	-115,2 ± 0,3
298	2,25 ± 0,36	-15,31 ± 0,16	-127,3 ± 1,3	8,79 ± 0,84	-13,94 ± 0,10	-115,9 ± 0,8
308	3,06 ± 0,32	-15,00 ± 0,10	-124,7 ± 0,9	17,3 ± 1,7	-13,27 ± 0,10	-110,3 ± 0,8
318	4,08 ± 0,50	-14,71 ± 0,12	-122,3 ± 1,0	28,3 ± 3,2	-12,78 ± 0,11	-106,2 ± 0,9

Pour la première régression (équation 3.5), les paramètres de température sont présentés dans le tableau 3.5.

TABLEAU 3.5 – Valeurs des paramètres de température pour le modèle prédictif.

T (K)	$\ln T$ (T en K)	$\frac{1}{T}$ (K^{-1})
285	5,65	$3,51 \cdot 10^{-3}$
291	5,67	$3,43 \cdot 10^{-3}$
298	5,70	$3,35 \cdot 10^{-3}$
308	5,73	$3,25 \cdot 10^{-3}$
318	5,76	$3,14 \cdot 10^{-3}$

Pour la seconde régression (équation 3.21), les variables de température u_i sont calculées pour chaque température de référence choisie (12, 18, 25, 35 et 45 °C). Le détail des valeurs est présenté en annexe A. La régression permet alors d'obtenir les paramètres b_i nécessaires pour le calcul des grandeurs thermodynamiques.

3.2.2.2 Analyse de la variance

Une analyse de la variance (ANOVA) est effectuée afin de choisir le nombre de termes pour la régression. En effet, il est possible de n'utiliser que quelques variables parmi les cinq pour l'optimisation de la régression linéaire ; par exemple, seules deux variables sont choisies pour maximiser la statistique F pour le calcul des paramètres thermodynamiques de la solubilisation du PCE et du TCE dans l'étude de KNAUSS et al. (2000).

Les facteurs significatifs pour la régression sont déterminés à partir des carrés moyens liés à la régression et à l'erreur. Les carrés moyens (CM) sont ajustés au degré de liberté (ddl)

de la régression et de l'erreur. La statistique F représente alors le rapport entre ces deux carrés moyens ajustés.

$$\mathrm{F} = \frac{\text{Carré moyen de la régression}}{\text{Carré moyen résiduel}} \tag{3.23}$$

La valeur p (*p-value*) est également un paramètre utile car elle représente la probabilité d'erreur associée à l'acceptation du résultat observé comme correct.

Le tableau 3.6 présente les résultats de l'ANOVA obtenus avec 2 ou 3 paramètres pour les deux régressions.

TABLEAU 3.6 – Résultats de l'ANOVA effectuée avec 2 ou 3 paramètres pour les deux régressions.

Composé	Paramètres	ddl rég	ddl rés	CM rég	CM rés	F	Valeur p
HCBD	$\frac{1}{\mathrm{T}}$, ln T	3	2	51,07	$4,58 \cdot 10^{-4}$	111574	$8,96 \cdot 10^{-6}$
	$\frac{1}{\mathrm{T}}$, ln T, T	4	1	38,29	$5,64 \cdot 10^{-2}$	679	$2,88 \cdot 10^{-2}$
HCA	$\frac{1}{\mathrm{T}}$, ln T	3	2	27,89	$3,23 \cdot 10^{-3}$	8642	$1,16 \cdot 10^{-4}$
	$\frac{1}{\mathrm{T}}$, ln T, T	4	1	20,92	$6,38 \cdot 10^{-3}$	3278	$1,31 \cdot 10^{-2}$
HCBD	u_1, u_2	3	2	29356	0,262	111962	$8,93 \cdot 10^{-6}$
	u_1, u_2, u_3	4	1	22017	0,103	213253	$1,62 \cdot 10^{-3}$
HCA	u_1, u_2	3	2	16031	1,854	8647	$1,16 \cdot 10^{-4}$
	u_1, u_2, u_3	4	1	12024	0,433	27786	$4,50 \cdot 10^{-3}$

Pour la première régression, l'ajout d'un paramètre supplémentaire pour la régression entraîne une diminution de la statistique F, montrant que l'utilisation du terme d'évolution linéaire en fonction de la température n'est pas recommandée. Pour la seconde régression avec les paramètres de température u_i, la statistique F augmente lorsque le nombre de paramètres choisi pour la régression augmente. Toutefois, bien que la valeur p globale soit inférieure à 0,05 dans les deux cas, les valeurs p associées aux paramètres u_1, u_2 et u_3 sont supérieures à 0,05. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques calculées diffèrent alors largement des valeurs obtenues par le calcul direct, c'est-à-dire sans l'utilisation de la régression. Ainsi, seuls deux paramètres — u_1 et u_2 pour la première régression, et $\frac{1}{\mathrm{T}}$ et ln T pour la seconde — ont été utilisés dans cette étude.

3.2.2.3 Résultats des régressions

Les valeurs des paramètres A, B et C de la loi $\ln x_i = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}} + \mathrm{C} \ln \mathrm{T}$ sont présentées dans le tableau 3.7. La figure 3.1 montre alors l'évolution de la solubilité de HCBD et HCA en fonction de la température, à partir des résultats de la seconde régression.

Les résultats obtenus pour la seconde régression sont présentés dans le tableau 3.8. La figure 3.2 montre l'évolution de l'enthalpie libre de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{G}^0$, de l'enthalpie de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{H}^0$ et de l'entropie de dissolution $\Delta_{sol}\mathrm{S}^0$ de HCBD et HCA en fonction de la température entre 12 et 45 °C, à partir des résultats de la première régression.

TABLEAU 3.7 – Résultats de la première régression sur l'influence de la température sur la dissolution de HCBD et HCA.

Composé	A	B	C	R^2
HCBD	-1,33 (± 0,27) $\cdot 10^3$	5,78 (± 1,2) $\cdot 10^4$	1,96 (± 0,40) $\cdot 10^2$	0,9999
HCA	-2,79 (± 0,87) $\cdot 10^3$	1,23 (± 0,39) $\cdot 10^5$	4,15 (± 1,29) $\cdot 10^2$	0,9998

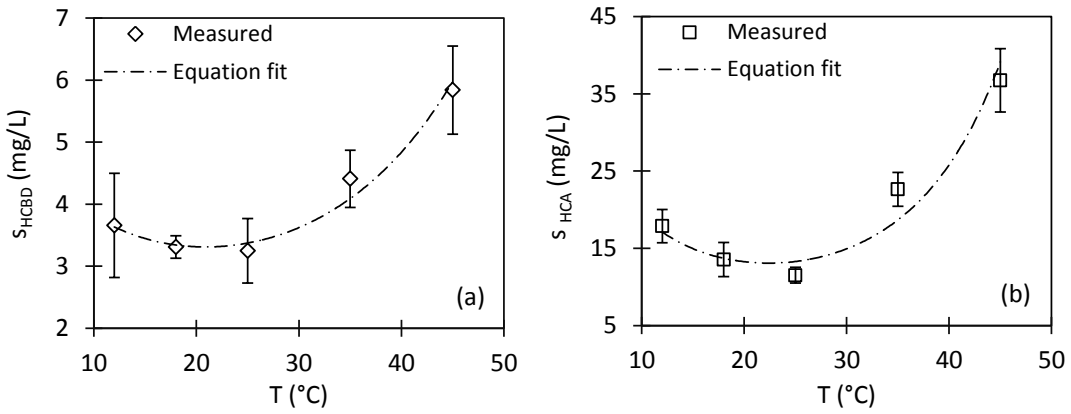


FIGURE 3.1 – Solubilités mesurées et calculées de l'hexachlorobutadiène (à gauche) et de l'hexachloroéthane (à droite) dans l'eau entre 12 et 45 °C. Les lignes en pointillé représentent les valeurs de solubilité obtenues par le modèle $\ln x_i = A + \frac{B}{T} + C \ln T$.

3.2.3 Interprétation des résultats

Les résultats montrent, tout d'abord, une valeur positive pour $\Delta_{sol}G^0$, indiquant que la solubilisation est un processus non spontané. En effet, la constante d'équilibre de la réaction est inférieure à 1, l'équilibre est donc déplacé vers la forme organique pure. Ceci peut être expliqué par l'absence de liaison hydrogène entre molécules d'eau et molécules chlorés; afin de minimiser le contact et ne pas dénaturer le réseau de liaison hydrogène existant entre molécules d'eau, les molécules chlorés ont tendance à s'agglomérer pour réduire la surface de contact avec les molécules d'eau.

Une variation linéaire avec la température est observée pour l'évolution de $\Delta_{sol}H^0$ et $\Delta_{sol}S^0$. On observe cependant un changement de signe pour les deux grandeurs, montrant un changement physique significatif au niveau de la réaction de dissolution. En regardant les valeurs de $\Delta_{sol}H^0$, la réaction de dissolution est exothermique pour les plus basses températures et devient endothermique par la suite.

D'après la loi de Le Chatelier, pour une réaction exothermique,

$$HCBD_l = HCBD_{aq} + chaleur \tag{3.24}$$

Alors que pour une réaction endothermique,

$$HCBD_l + chaleur = HCBD_{aq} \tag{3.25}$$

TABLEAU 3.8 – Résultats de la seconde régression avec les grandeurs thermodynamiques de dissolution de HCBD et HCA.

Composé	θ (K)	$\Delta_{sol}G^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta_{sol}H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta_{sol}S^0$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta_{sol}Cp^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
HCBD	285	36,0	-14,4	-177	1,6
	291	37,0	-4,6	-143	
	298	37,9	6,9	-104	
	308	38,6	23,2	-50	
	318	38,9	39,6	2	
HCA	285	32,1	-35,7	-238	3,4
	291	33,3	-15.0	-166	
	298	34,2	9,1	-84	
	308	34,5	43,6	30	
	318	33,6	78,1	140	

La chaleur est ainsi considérée comme un produit dans le cas d'une réaction exothermique, et comme un réactif dans le cas d'une réaction endothermique. Or, une élévation de la température diminue la constante d'équilibre pour les réactions exothermiques, et augmente la constante d'équilibre pour les réactions endothermiques (GORDUS, 1991).

Ce changement a lieu lorsque le minimum de solubilité est atteint, lorsque la réaction est athermique ($\Delta_{sol}H^0 = 0$) (MACKAY et al., 2006) ; le minimum de solubilité calculé est de 3,31 $mg \cdot L^{-1}$ à 20,9 °C pour HCBD et de 13,08 $mg \cdot L^{-1}$ à 22,4 °C pour HCA.

La valeur maximale de $\Delta_{sol}G^0$ est obtenue lorsque $\Delta_{sol}S^0$ est nul, pour une température de 44,3 °C pour HCBD et 32,5 °C pour HCA. $\Delta_{sol}S^0$ est négatif en dessous de ces températures, caractérisant alors un gain d'ordre lors de la dissolution, et devient positif au-delà.

La réaction globale de dissolution peut être divisée en plusieurs étapes :

— interactions soluté – soluté : séparation des molécules chlorées,

— interactions solvant – solvant : séparation des molécules d'eau,

— interactions soluté – solvant : interactions d'attraction.

Les interactions soluté – soluté peuvent être assimilées à la vaporisation du composé, avec l'enthalpie de vaporisation associée. Les interactions solvant – solvant représentent l'énergie de cavitation, avec l'enthalpie de cavitation. Les interactions soluté – solvant sont des interactions d'attraction, avec l'enthalpie d'attraction associée. Or, la vaporisation et la cavitation sont des interactions de dispersion, qui absorbent de la chaleur (réaction endothermique). A l'inverse, les interactions d'attraction libèrent de la chaleur. Ainsi, la réaction globale de dissolution est la résultante de deux réactions endothermiques de dispersion — vaporisation et cavitation — et d'une réaction exothermique d'attraction (FREIRE et al., 2005).

$$\Delta_{sol}H^0 = \Delta_{vap}\bar{H} + \Delta_{cav}\bar{H} + \Delta_{attract}\bar{H} \tag{3.26}$$

A basse température, $\Delta_{vap}\bar{H}$ étant négatif, les interactions d'attraction sont supérieures aux interactions de dispersion. Pour des températures inférieures à 320 K, l'enthalpie de

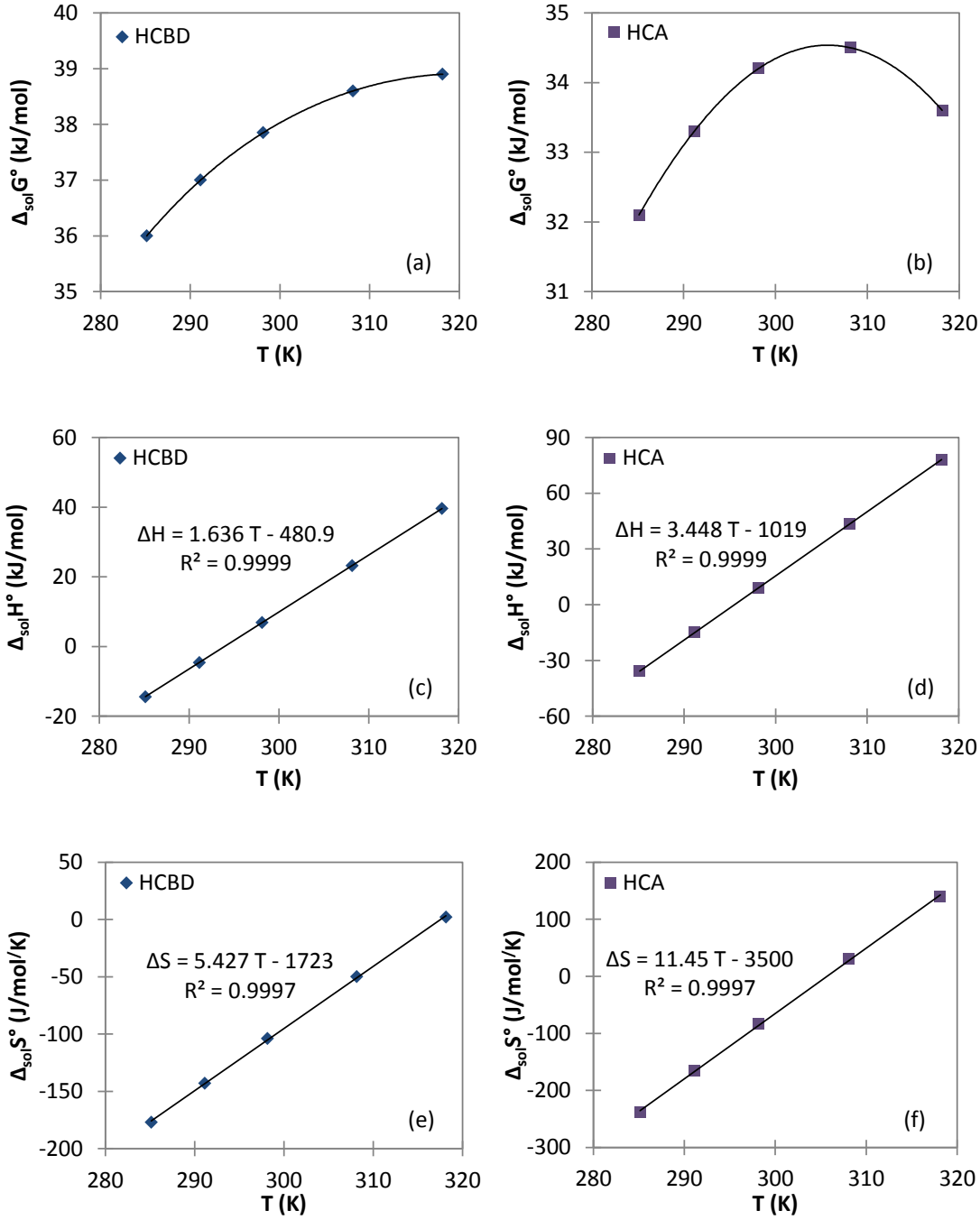


FIGURE 3.2 – Evolution des grandeurs thermodynamiques de dissolution de HCBD et HCA entre 12 et 45 °C. Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution de l'enthalpie libre de dissolution, les courbes (c) et (d) représentent l'évolution de l'enthalpie de dissolution, et les courbes (e) et (f) représentent l'évolution de l'entropie de dissolution.

vaporisation diminue linéairement avec la température, et peut être considérée comme constante sur un faible intervalle de température. Ainsi, l'enthalpie de cavitation est plus petite que l'enthalpie des interactions d'attraction entre solvant et soluté. En effet, HCBD et HCA peuvent s'adapter dans les cavités pré-existantes qu'il existe au sein des clusters d'eau de faible densité.

Les clusters d'eau sont un amas dynamique de plusieurs molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène. Ces structures sont notamment responsables de certaines propriétés particulières de l'eau, notamment les températures élevées de changement de phase. Ce type de structure a été mis en évidence par des études numériques et expérimentales, notamment pour expliquer les valeurs négatives de la variation d'entropie, également observée dans cette étude. FRANK et EVANS (1945) proposent dans un premier temps le modèle *iceberg* avec la formation de clathrates — structures assimilables à des cages de glace — dans la couche d'hydratation autour du composé hydrophobe. Par la suite, plusieurs autres modèles ont été proposés, dont le modèle de Muller ou le modèle Mercedes-Benz (BEN-NAIM, 1971; CHALIKIAN, 2001; GILL et al., 1985; LEE, 1991; LEE et al., 1996; MULLER, 1990; SILVERSTEIN et al., 1998; SOUTHALL et DILL, 2000; SOUTHALL et al., 2001), du fait que de la non-identification expérimentale de ce type de structure par diffraction de neutrons (BUCHANAN et al., 2005). La valeur négative de l'entropie est alors attribuée au volume d'eau exclue lors de la création des cavités (CHANDLER, 2005; GRAZIANO, 2000, 2004; LEE, 1991). Des études plus récentes indiquent que cette diminution de l'entropie peut être expliquée par la formation d'une structure d'eau tétraédrique améliorée dans la première couche d'hydratation, notamment observée par Raman avec résolution multivariée de courbes (Raman-MCR) et simulation moléculaire (DAVIS et al., 2012; GALAMBA, 2013). Cette structure diffère ainsi de la proposition du modèle *iceberg*, mais reflète le gain d'ordre dans la première couche d'hydratation (GALAMBA, 2014). Les clusters d'eau sont alors caractérisés par une diminution du nombre de liaisons hydrogène faibles (AHMED et al., 2016; DAVIS et al., 2012) avec une dynamique d'orientation plus lente (REZUS et BAKKER, 2007), probablement en raison de la présence d'eau à faible densité (TITANTAH et KARTTUNEN, 2015).

Il faut toutefois noter que la taille des cavités pré-existantes est petite ; ainsi, un soluté de petite taille pourra plus facilement s'accommoder à l'intérieur de la structure, résultant en une solubilité plus importante. Ainsi, comme présenté dans cette étude, la solubilité de HCBD est plus faible que celle de HCA. Cette observation peut être étendue à d'autres composés perchlorés, comme le PCE et le tétrachlorométhane, qui sont tous deux plus solubles que HCA (voir tableau 1.1), même si d'autres facteurs sont à prendre en compte (volatilité, nombre d'atomes d'hydrogène, etc.).

Lorsque la température augmente, la taille des clusters d'eau diminue du fait de la rupture des liaisons hydrogène (SWIATLA-WOJCIK et al., 2008), entraînant alors la formation d'une structure « effondrée » avec un volume libre interne plus faible. La solubilité diminue alors pour une faible augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation de la température entraîne également une augmentation du volume libre global, du fait de l'agitation thermique (SUN, 2012). Il y a alors un effet antagoniste de la température sur le volume libre disponible pour accueillir le soluté. Pour une faible augmentation de la température, la diminution de la taille de la cavité au sein des clusters n'est pas compensée par l'augmentation de l'agitation thermique. Pour des températures plus élevées, il y a une prédominance de clusters « effondrés » ou de molécules isolées, et de l'énergie est alors nécessaire pour la formation des cavités pouvant accueillir le soluté, résultant en une enthalpie de cavitation élevée. Les cavités alors créées seront toutefois plus grandes, le volume libre global étant plus grand que le volume libre dans les clusters d'eau. Ainsi, cela peut expliquer le fait que l'augmentation de la solubilité soit plus importante lorsque la température augmente plutôt que lorsque la température diminue.

Les études sur l'influence de la température sur la dynamique d'orientation des molécules d'eau dans les couches d'hydratation indiquent que la réorientation plus lente est

observée à faible température, mais que la structure ordonnée disparait lorsque la température augmente (BAKKER, 2012; DAVIS et al., 2012; PETERSEN et al., 2009). KIM et al. (2015) expliquent que l'entropie liée à l'hydratation de composés hydrophobes augmente avec la taille du soluté et diminue avec la température. En outre, plus d'interactions hydrophobes d'attraction se produisent afin de minimiser la surface de contact entre l'eau et les molécules hydrophobes. En raison de la différence de taille, plus de molécules d'eau sont impactées que les molécules hydrophobes, ce qui explique la valeur positive de la variation d'entropie.

3.3 Influence de surfactants

3.3.1 Choix des surfactants

Le choix des surfactants est basé sur les informations compilées dans la littérature sur les composés organochlorés (CHO et PARK, 2006; HARENDRA et VIPULANANDAN, 2011; MAO et al., 2015; ZHANG et al., 2011). Premièrement, l'utilisation de surfactant cationique n'a pas été retenue pour cette étude, car ils sont généralement plus toxiques (IVANKOVIĆ et HRENOVIĆ, 2010) et s'adsorbent sur le sol chargé négativement — entraînant une perte importante en surfactant (WAGNER et al., 1994) — à l'inverse des surfactants anioniques qui sont beaucoup moins impactés (TAYLOR et al., 2001). Les surfactants non ioniques possédant une balance hydrophile-hydrophobe (HLB) comprise entre 12 et 15 sont également utilisés, car ils ont une plus grande affinité avec la phase aqueuse à basse température, limitant la perte en surfactant dans la phase organique (PENNELL et al., 2014). Le type de microémulsion pour les surfactants anioniques et non ioniques est influencé par des paramètres tels que la structure du surfactant ou la nature du contre-ion. Egalement, il est possible d'observer un changement du type de microémulsion — passage d'un type Winsor I à un type Winsor II en passant par un type Winsor III — lorsque la salinité augmente pour les surfactants anioniques ou lorsque la température augmente pour les surfactants non ioniques (PENNELL et al., 2014; ROSEN et KUNJAPPU, 2012; SCHICK, 1987). La sélection finale est ensuite basée sur les différents résultats compilées dans la littérature sur l'efficacité des surfactants sur (i) la réduction de la tension de surface et (ii) l'augmentation de la solubilité aqueuse. Ainsi, avec l'optique d'application *in situ* des surfactants, les surfactants qui ont été sélectionnés sont le Triton X-100 (TX-100, non ionique, avec CMC = 0,23 mmol$\cdot$L^{-1}), le Tween 80 (T80, non ionique, avec CMC = 0,012 mmol$\cdot$L^{-1}) et le Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate (SDBS, anionique, avec CMC = 2,11 mmol$\cdot$L^{-1}).

3.3.2 Résultats bruts

Les résultats obtenus sont présentés en figure 3.3. Une évolution linéaire de la solubilité apparente est observée pour des concentrations en tensioactifs supérieurs à leur CMC respective. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus pour d'autres composés organochlorés comme le PCE, le TCE ou encore HCB (HARENDRA et VIPULANANDAN, 2011; JAFVERT, 1994; KOMMALAPATI et al., 1997).

L'augmentation de la solubilité est liée à la solubilisation des composés hydrophobes à l'intérieur des micelles, d'où le terme de solubilité apparente.

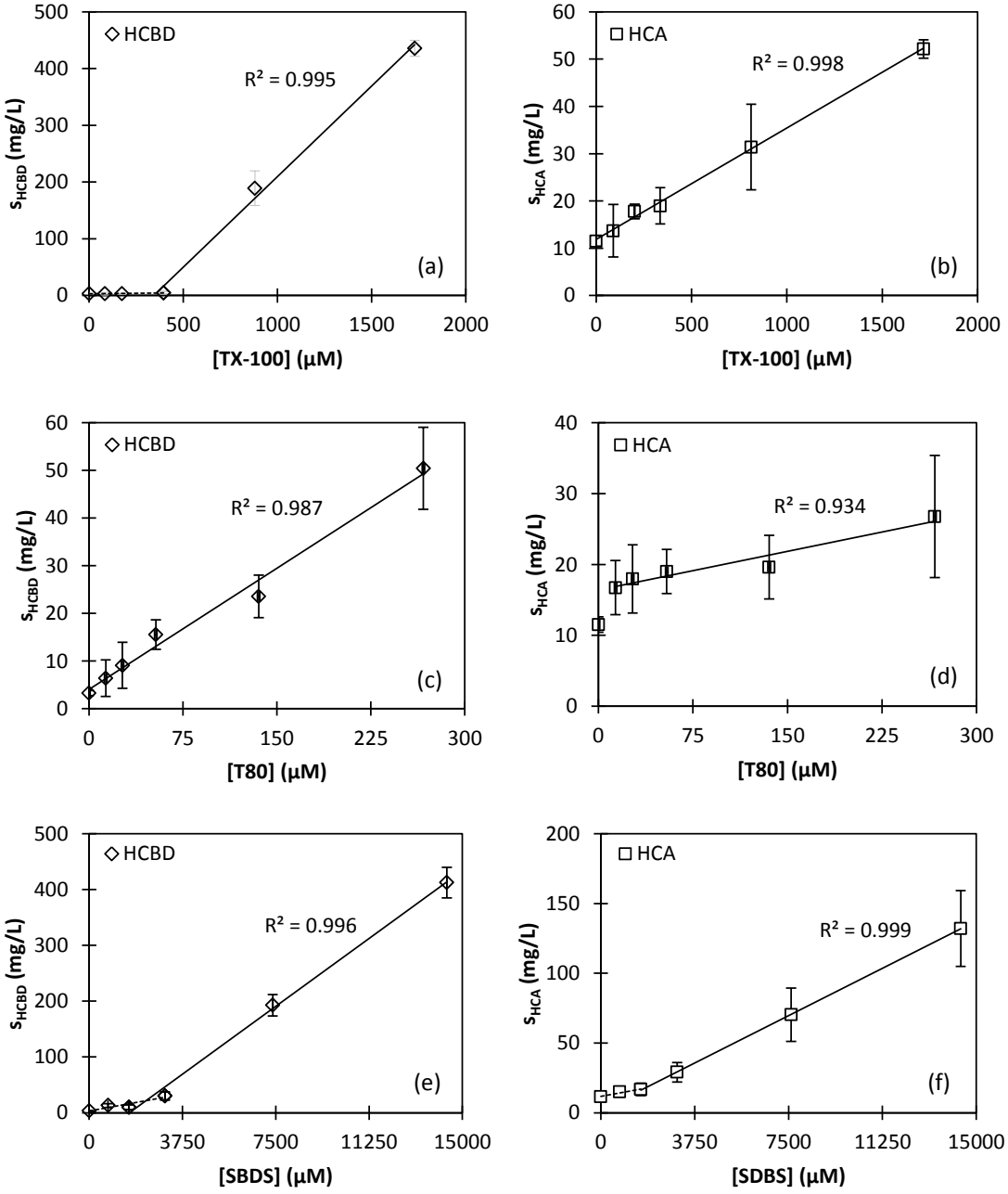


FIGURE 3.3 – Influence des différents surfactants sur la solubilisation de HCBD et HCA dans l'eau à 25 °C. Les courbes (a) et (b) représentent l'influence du Triton X-100, les courbes (c) et (d) représentent l'influence du Tween 80 et les courbes (e) et (f) représentent l'influence du SDBS.

3.3.3 Ratio massique et molaire de solubilisation

Il est possible de calculer un ratio massique de solubilisation (WSR, *weight solubilization ratio*) qui représente le rapport entre la masse de composés solubilisés dans les micelles et la masse de tensioactifs sous forme de micelles (EDWARDS et al., 1991; IRVINE et SIKDAR, 1997).

$$\mathrm{WSR} = \frac{C_0 - C_{0,\mathrm{CMC}}}{C_S - \mathrm{CMC}} \tag{3.27}$$

où C_0 représente la solubilité massique apparente à la concentration C_S en surfactant, et $C_{0,CMC}$ représente la solubilité massique à la CMC du surfactant (soit environ la solubilité aqueuse). Le WSR représente alors la pente de la figure 3.3 lorsque l'évolution est linéaire (au-delà de la CMC). Pour HCBD, les valeurs de WSR sont de 0,51 pour le Triton X-100, 0,13 pour le Tween 80 et 0,093 pour le SDBS. Pour HCA, les valeurs sont de 0,038 pour le Triton X-100, 0,028 pour le Tween 80 et 0,026 pour le SDBS.

Les valeurs sont également reportées en moles sous le terme de ratio molaire de solubilisation (MSR, *molar solubilization ratio*), notamment pour le calcul du coefficient de partage eau-micelle (tableau 3.9).

3.3.4 Coefficient de partage eau-micelle

Le coefficient de partage eau-micelle K_{mw} représente le rapport entre la quantité de composé solubilisé à l'intérieur des micelles et la solubilité dans l'eau pure.

$$K_{mw} = \frac{X_m}{X_w} \tag{3.28}$$

où

$$X_m = \frac{MSR}{1 + MSR} \tag{3.29}$$

et

$$X_w = C_S \cdot V_w \tag{3.30}$$

avec V_w le volume molaire de l'eau ; $V_w = 0{,}01805\ L \cdot mol^{-1}$ à 25 °C (PENNELL et al., 2014).

Ainsi, K_{mw} peut être exprimé par la relation suivante :

$$K_{mw} = \frac{MSR}{C_S \cdot V_w \cdot (1 + MSR)} \tag{3.31}$$

Le tableau 3.9 présente les valeurs des MSR et des K_{mw} pour HCBD et HCA avec le Triton X-100, le Tween 80 et le SDBS. Les coefficients sont fréquemment reportés en base logarithmique afin de proposer des modèles avec le coefficient de partage eau-octanol K_{ow} du composé.

TABLEAU 3.9 – Valeurs de MSR et $\log K_{mw}$ pour HCBD et HCA avec le Triton X-100, le Tween 80 et le SDBS.

Surfactant	HCBD			HCA		
	MSR	K_{mw}	$\log K_{mw}$	MSR	K_{mw}	$\log K_{mw}$
Triton X-100	1,22	2445	3,39	0,10	103	2,01
Tween 80	0,65	1746	3,24	0,15	148	2,17
SDBS	0,12	475	2,68	0,038	44	1,64

Les résultats montrent que la meilleure solubilisation par moles de surfactant est obtenue avec le Triton X-100 pour HCBD et avec le Tween 80 pour HCA. Dans les deux cas, le surfactant anionique SDBS a montré une plus faible solubilisation (au moins trois fois moins que pour les deux autres surfactants), ce qui pourrait être expliqué par des phénomènes de répulsion entre la tête chargée négativement du tensioactif et l'électronégativité des atomes de chlore. Le résultat est en accord avec la bibliographie qui montre que les surfactants non ioniques peuvent solubiliser plus de composés organiques que les anioniques (KILE et CHIOU, 1989; ZHOU et RHUE, 2000). Toutefois, il est à noter que ce phénomène est également observé pour les HAPs (BOUZID et al., 2017), donc un autre paramètre doit permettre d'expliquer ce phénomène.

Egalement, les valeurs de $\log K_{mw}$ sont plus importantes pour HCBD que pour HCA, d'au moins un ordre de grandeur pour chaque surfactant. Cette observation peut être expliquée par la différence d'état entre les deux composés : HCBD est liquide et HCA est solide. La chaleur latente de fusion doit être prise en compte pour considérer le changement d'état du composé avant sa solubilisation (ROSEN et KUNJAPPU, 2012).

3.4 Conclusion

Les mesures expérimentales de solubilité dans l'eau Milli-Q ont montré la présence d'un minimum de solubilité de 3,31 $mg \cdot L^{-1}$ à 20,9 °C pour HCBD et 13,08 $mg \cdot L^{-1}$ à 22,4 °C pour HCA. Un outil de régression multiple pondérée a été utilisé sur une équation non-linéaire de Van't Hoff pour (i) calculer les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dissolution et (ii) proposer un modèle permettant le calcul de la solubilité pour toute température se trouvant dans l'intervalle 12-45 °C. Un effet antagoniste de la température sur (i) le réseau de liaison hydrogène et (ii) le mouvement brownien a été proposé pour expliquer le minimum de solubilité associé au changement de signe de l'enthalpie et de l'entropie de dissolution. Il en résulte que le terme hydrophobe n'est pas approprié dans le sens de sa traduction littérale, car c'est l'eau qui a « peur » du composé non polaire et le repousse du fait de l'absence de liaisons hydrogène entre les deux.

La solubilisation de HCBD et HCA à l'aide de surfactants est plus efficace avec les surfactants non ioniques Triton X-100 et Tween 80 qu'avec le surfactant anionique SDBS. Egalement, les surfactants non ioniques présentent une valeur de CMC plus faible que les surfactants ioniques, limitant les quantités nécessaires à utiliser. Toutefois, dans le cadre d'une application *in situ*, les surfactants anioniques ont une tendance moindre à l'adsorption sur le sol, contrairement aux non ioniques, du fait des forces de répulsion entre les groupes négatifs du surfactant et du sol (ROSEN et KUNJAPPU, 2012; ZHAO et al., 2006). Il est alors important de définir le meilleur compromis entre l'efficacité de solublisation et la perte en surfactant liée à son adsorption sur le sol. Cette étude est cependant très spécifique à chaque type de sol pour pouvoir être généralisée, et dépend également de l'hétérogénéité du site pollué. Toutefois, il est montré que l'utilisation combinée de surfactants anioniques et non ioniques peut entraîner un effet synergique, avec une meilleure efficacité de solubilisation et une perte moins importante de surfactants (YANG et al., 2005; ZHAO et al., 2006).

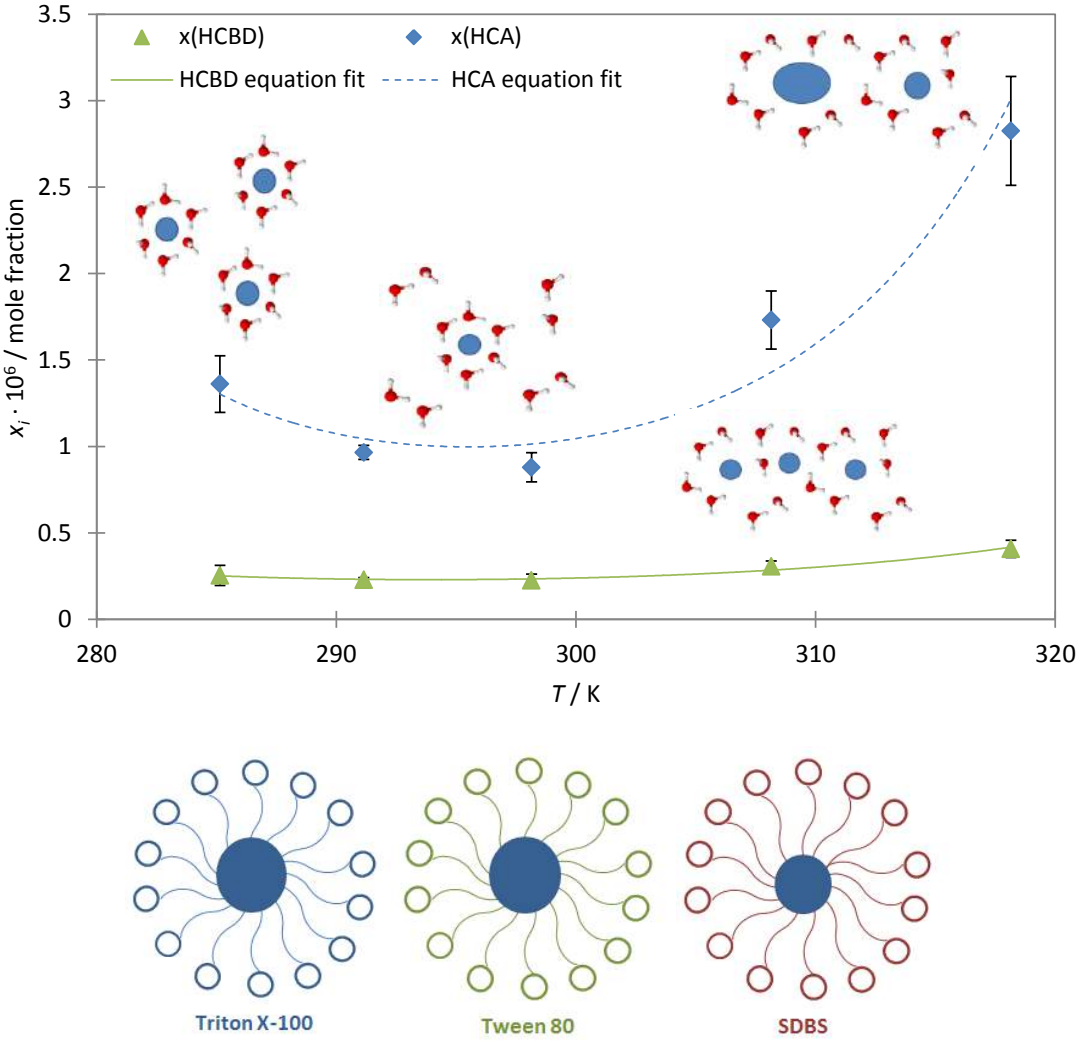


FIGURE 3.4 – Figure résumé du Chapitre 3. Les ronds bleus représentent les composés organochlorés (HCBD ou HCA). Un effet antagoniste de la température sur (i) le réseau de liaison hydrogène et (ii) le mouvement brownien a été proposé pour expliquer le minimum de solubilité associé au changement de signe de l'enthalpie et de l'entropie de dissolution. L'utilisation de surfactants non ioniques Triton X-100 et Tween 80 est plus efficace pour la solubilisation de HCBD et HCA que le surfactant anionique SDBS.

3.5 Références

AHMED, M., A. K. SINGH et J. A. MONDAL. 2016, «Hydrogen-Bonding and Vibrational Coupling of Water in a Hydrophobic Hydration Shell as Observed by Raman-MCR and Isotopic Dilution Spectroscopy», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, nº 4, pages 2767–2775. 124

BAKKER, H. J. 2012, «Physical Chemistry : Water's Response to the Fear of Water», *Nature*, vol. 491, nº 7425, pages 533–535. 125

BANERJEE, S., S. H. YALKOWSKY et C. VALVANI. 1980, «Water Solubility and Octanol/Water Partition Coefficients of Organics. Limitations of the Solubility-Partition Coefficient

Correlation», *Environmental Science & Technology*, vol. 14, nº 10, pages 1227–1229. 114, 116

BEN-NAIM, A. 1971, «Statistical Mechanics of "Waterlike" Particles in Two Dimensions. I. Physical Model and Application of the Percus–Yevick Equation», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, nº 9, p. 3682. 124

BOUZID, I., J. MAIRE, E. BRUNOL, S. CARADEC et N. FATIN-ROUGE. 2017, «Compatibility of Surfactants with Activated-Persulfate for the Selective Oxidation of PAH in Groundwater Remediation», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, nº 6, pages 6098–6106. 128

BUCHANAN, P., N. ALDIWAN, A. SOPER, J. CREEK et C. KOH. 2005, «Decreased Structure on Dissolving Methane in Water», *Chemical Physics Letters*, vol. 415, nº 1, pages 89–93. 124

CHALIKIAN, T. V. 2001, «Structural Thermodynamics of Hydration», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, nº 50, pages 12 566–12 578. 124

CHANDLER, D. 2005, «Interfaces and the Driving Force of Hydrophobic Assembly», *Nature*, vol. 437, nº 7059, pages 640–647. 124

CHO, H.-H. et J.-W. PARK. 2006, «Sorption and Reduction of Tetrachloroethylene with Zero Valent Iron and Amphiphilic Molecules», *Chemosphere*, vol. 64, nº 6, pages 1047–1052. 125

CLARKE, E. C. W. et D. N. GLEW. 1966, «Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants», *Transactions of the Faraday Society*, vol. 62, pages 539–547. 118

DAVIS, J. G., K. P. GIERSZAL, P. WANG et D. BEN-AMOTZ. 2012, «Water Structural Transformation at Molecular Hydrophobic Interfaces», *Nature*, vol. 491, nº 7425, pages 582–585. 124, 125

EDWARDS, D. A., R. G. LUTHY et Z. LIU. 1991, «Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions», *Environmental Science & Technology*, vol. 25, nº 1, pages 127–133. 126

FRANK, H. S. et M. W. EVANS. 1945, «Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, nº 11, pages 507–532. 124

FREIRE, M. G., A. RAZZOUK, I. MOKBEL, J. JOSE, I. M. MARRUCHO et J. A. P. COUTINHO. 2005, «Solubility of Hexafluorobenzene in Aqueous Salt Solutions from (280 to 340) K», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, nº 1, pages 237–242. 122

GALAMBA, N. 2013, «Water's Structure around Hydrophobic Solutes and the Iceberg Model», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, nº 7, pages 2153–2159. 124

GALAMBA, N. 2014, «Reply to "Comment on 'Water's Structure around Hydrophobic Solutes and the Iceberg Model'"», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, nº 9, pages 2600–2603. 124

GILL, S. J., S. F. DEC, G. OLOFSSON et I. WADSO. 1985, «Anomalous Heat Capacity of Hydrophobic Solvation», *J. Phys. Chem*, vol. 89, pages 3758–3761. 124

GORDUS, A. A. 1991, «Chemical Equilibrium : I. The Thermodynamic Equilibrium Constant», *Journal of Chemical Education*, vol. 68, nº 2, pages 138–140. 122

GRAZIANO, G. 2000, «Cavity Thermodynamics and Hydrophobicity», *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 69, nº 5, pages 1566–1569. 124

GRAZIANO, G. 2004, «Solvation Thermodynamics of Water in Nonpolar Organic Solvents Indicate the Occurrence of Nontraditional Hydrogen Bonds», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, nº 2, pages 981–985. 124

HARENDRA, S. et C. VIPULANANDAN. 2011, «Solubilization and Degradation of Perchloroethylene (PCE) in Cationic and Nonionic Surfactant Solutions», *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 23, nº 8, pages 1240–1248. 125

IRVINE, R. L. et S. K. SIKDAR. 1997, *Bioremediation : Principles and Practice. Volume I : Fundamentals and Applications*, CRC Press, Lancaster, PA, USA, ISBN 9781566763080, 765 pages. 126

IVANKOVIĆ, T. et J. HRENOVIĆ. 2010, «Surfactants in the Environment», *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, vol. 61, nº 1, pages 95–110. 125

JAFVERT, C. T. 1994, «Solubilization of Non-Polar Compounds by Non-Ionic Surfactant Micelles», *Water Research*, vol. 28, nº 5, pages 1009–1017. 125

KILE, D. E. et C. T. CHIOU. 1989, «Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration», *Environmental Science & Technology*, vol. 23, nº 7, pages 832–838. 128

KIM, J., Y. TIAN et J. WU. 2015, «Thermodynamic and Structural Evidence for Reduced Hydrogen Bonding among Water Molecules near Small Hydrophobic Solutes», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, nº 36, pages 12 108–12 116. 125

KNAUSS, K. G., M. J. DIBLEY, R. N. LEIF, D. A. MEW et R. D. AINES. 2000, «The Aqueous Solubility of Trichloroethene (TCE) and Tetrachloroethene (PCE) as a Function of Temperature», *Applied Geochemistry*, vol. 15, nº 4, pages 501–512. 119

KOMMALAPATI, R. R., K. T. VALSARAJ, W. CONSTANT et D. ROY. 1997, «Aqueous Solubility Enhancement and Desorption of Hexachlorobenzene from Soil using a Plant-Based Surfactant», *Water Research*, vol. 31, nº 9, pages 2161–2170. 125

LEE, B. 1991, «Solvent Reorganization Contribution to the Transfer Thermodynamics of Small Nonpolar Molecules», *Biopolymers*, vol. 31, nº 8, pages 993–1008. 124

LEE, Y.-C., P. B. MYRDAL et S. H. YALKOWSKY. 1996, «Aqueous Functional Group Activity Coefficients (AQUAFAC) 4 : Applications to Complex Organic Compounds», *Chemosphere*, vol. 33, nº 11, pages 2129–2144. 124

MACKAY, D., W.-Y. SHIU, K.-C. MA et S. C. LEE. 2006, *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, ISBN 1420044397, 4216 pages. 122

MAO, X., R. JIANG, W. XIAO et J. YU. 2015, «Use of Surfactants for the Remediation of Contaminated Soils : A Review», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 285, pages 419–435. 125

McGovern, E. W. 1943, «Chlorohydrocarbon Solvents», *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 35, nº 12, pages 1230–1239. 116

Melnikov, N. N. 1971, *Chemistry of Pesticides*, Springer US, New York, NY, USA, ISBN 978-1-4684-6253-1, 480 pages. 114, 116

Muller, N. 1990, «Search for a Realistic View of Hydrophobic Effects», *Accounts of Chemical Research*, vol. 23, nº 1, pages 23–28. 124

Munz, C. et P. V. Roberts. 1986, «Effects of Solute Concentration and Cosolvents on the Aqueous Activity Coefficient of Halogenated Hydrocarbons», *Environmental Science & Technology*, vol. 20, nº 8, pages 830–836. 116

Pearson, C. R. et G. McConnell. 1975, «Chlorinated C1 and C2 Hydrocarbons in the Marine Environment», *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, vol. 189, nº 1096, pages 305–332. 116

Pennell, K. D., N. L. Cápiro et D. I. Walker. 2014, «Surfactant and Cosolvent Flushing», dans *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*, édité par B. H. Kueper, H. F. Stroo, C. M. Vogel et C. H. Ward, Springer, New York, NY, USA, pages 353–394. 125, 127

Petersen, C., K.-J. K.-J. Tielrooij et H. J. Bakker. 2009, «Strong Temperature Dependence of Water Reorientation in Hydrophobic Hydration Shells», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, nº 21, p. 214 511. 125

Rezus, Y. L. A. et H. J. Bakker. 2007, «Observation of Immobilized Water Molecules around Hydrophobic Groups», *Physical Review Letters*, vol. 99, nº 14, p. 148 301. 124

Rosen, M. J. et J. T. Kunjappu. 2012, *Surfactants and Interfacial Phenomena, Fourth Edition*, Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ, USA, ISBN 978-0-470-54194-4, 616 pages. 125, 128

Schick, M. J. 1987, *Nonionic Surfactants : Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, ISBN 9780824775308, 1135 pages. 125

Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend et D. M. Imboden. 2005a, «Activity Coefficient and Solubility in Water», dans *Environmental Organic Chemistry 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, ISBN 9780471649649, pages 133–180. 117

Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend et D. M. Imboden. 2005b, «Vapor Pressure», dans *Environmental Organic Chemistry 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, ISBN 9780471649649, pages 97–131. 117

Silverstein, K. A. T., A. D. J. Haymet et K. A. Dill. 1998, «A Simple Model of Water and the Hydrophobic Effect», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, nº 13, pages 3166–3175. 124

Southall, N. T. et K. A. Dill. 2000, «The Mechanism of Hydrophobic Solvation Depends on Solute Radius», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, nº 6, pages 1326–1331. 124

Southall, N. T., Ken A. Dill et A. D. J. Haymet. 2001, «A View of the Hydrophobic Effect», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, nº 3, pages 521–533. 124

Sun, D.-W. 2012, *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging, Second Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, ISBN 9781439836040, 936 pages. 124

SWIATLA-WOJCIK, D., A. PABIS et J. SZALA. 2008, «Density and Temperature Effect on Hydrogen-bonded Clusters in Water - MD Simulation Study», *Open Chemistry*, vol. 6, nº 4, pages 555–561. 124

TAYLOR, T., K. PENNELL, L. ABRIOLA et J. DANA. 2001, «Surfactant Enhanced Recovery of Tetrachloroethylene from a Porous Medium Containing Low Permeability Lenses. 1. Experimental Studies», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 48, pages 325–350. 125

TITANTAH, J. T. et M. KARTTUNEN. 2015, «Hydrophobicity : Effect of Density and Order on Water's Rotational Slowing Down», *Soft Matter*, vol. 11, nº 40, pages 7977–7985. 124

VAN ARKEL, A. et S. VLES. 1936, «Löslichkeit von organischen verbindungen in wasser», *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 55, pages 407–411. 116

VEITH, G., K. MACEK, S. PETROCELLI et J. CARROLL. 1980, *Aquatic Toxicology*, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, ISBN 978-0-8031-0280-4. 116

WAGNER, J., H. CHEN, B. J. BROWNAWELL et J. C. WESTALL. 1994, «Use of Cationic Surfactants to Modify Soil Surfaces to Promote Sorption and Retard Migration of Hydrophobic Organic Compounds», *Environmental Science & Technology*, vol. 28, nº 2, pages 231–237. 125

YANG, K., L. ZHU et B. ZHAO. 2005, «Minimizing Losses of Nonionic and Anionic Surfactants to a Montmorillonite Saturated with Calcium Using their Mixtures», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 291, nº 1, pages 59–66. 128

ZHANG, M., F. HE, D. ZHAO et X. HAO. 2011, «Degradation of Soil-Sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles : Effects of Sorption, Surfactants, and Natural Organic Matter», *Water Research*, vol. 45, nº 7, pages 2401–2414. 125

ZHAO, B., L. ZHU et K. YANG. 2006, «Solubilization of DNAPLs by Mixed Surfactant : Reduction in Partitioning Losses of Nonionic Surfactant», *Chemosphere*, vol. 62, nº 5, pages 772–779. 128

ZHOU, M. et R. D. RHUE. 2000, «Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 10, pages 1985–1990. 128

Chapitre 4

Traitement chimique de HCBD et HCA

Sommaire

4.1 Introduction 136
4.2 Mécanisme de la déchloration réductrice 136
4.2.1 Réactivité des particules à base de fer zéro-valent 136
4.2.2 Influence des différents paramètres sur la déchloration réductrice . 145
4.2.3 Conclusion 156
4.3 Cinétique de la déchloration réductrice 156
4.3.1 Loi de pseudo-premier ordre 156
4.3.2 Modèle de Wang et al. (2013) 166
4.3.3 Modèle de Wang et al. (2013) modifié 173
4.3.4 Réactions successives lors de la dégradation de HCA 180
4.3.5 Conclusion 186
4.4 Etudes complémentaires 188
4.4.1 Etude en mélange (HCBD + HCA) 188
4.4.2 Etude en système polyphasique (eau + DNAPL) 197
4.5 Conclusion 199
4.6 Références 202

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publiée dans Industrial & Engineering Chemistry Research (http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03012).

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place un procédé basé sur une stratégie d'oxydo-réduction pour le traitement chimique de l'hexachlorobutadiène (HCBD) et l'hexachloroéthane (HCA). Il est divisé en trois sections :

— la première est consacrée à l'étude du mécanisme de dégradation par le réactif sélectionné ;

— la deuxième est consacrée à l'étude cinétique de dégradation ;

— la troisième est consacrée à l'étude de systèmes en mélange (présence simultanée de HCBD et HCA) ou en présence d'un système polyphasique eau + HCBD en phase pure.

La sélection du réactif, étape directement rattachée au projet SILPHES, est présentée en annexe B.

4.2 Mécanisme de la déchloration réductrice

Cette section est divisée en deux parties : la première partie propose un mécanisme réactionnel en se basant sur une compilation de la bibliographie avec une analyse électrochimique et une étude expérimentale de réactivité des particules, tandis que la seconde partie a pour objectif de conforter ce mécanisme en étudiant l'influence de différents paramètres (quantité de particules, température, concentration initiale et quantité d'acide polylactique).

4.2.1 Réactivité des particules à base de fer zéro-valent

Le premier objectif de l'étude est de comprendre la réactivité des particules à base de fer zéro-valent dans la solution d'acide polylactique (PLA) et de proposer, par la suite, un mécanisme de déchloration de HCBD. Pour cela, une comparaison a été effectuée entre nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI, NFSTAR) et microparticules de Pd/Fe (nPd/µZVI, BioCAT B), toutes deux stables à l'air du fait de la présence d'une couche d'oxyde de fer en leur surface.

Les essais ont été réalisés sur 420 min à 25 °C avec 600 mg de nZVI ou de nPd/µZVI mises en suspension dans 850 mg d'acide polylactique, uniquement en présence d'eau Milli-Q dégazée en absence ou en présence de 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (10 $mg \cdot L^{-1}$) de HCBD (polluant dissous dans le méthanol). Les résultats sont présentés en figure 4.1.

La figure 4.1 a présente l'évolution de la concentration en HCBD pour nZVI et nPd/µZVI. La figure 4.1 b présente les évolutions du pH pour nZVI et nPd/µZVI en absence et en présence de HCBD. La figure 4.1 c présente les évolutions du potentiel redox pour nZVI et nPd/µZVI en absence et en présence de HCBD. Enfin, la figure 4.1 d présente l'évolution du potentiel redox en fonction du pH, avec le tracé du couple H^+/H_2. L'introduction du réactif dans le réacteur entraîne, quel que soit le type de particules, une diminution du pH à une valeur de 2,75 tandis que le potentiel redox est fixé à 650 mV/ESH.

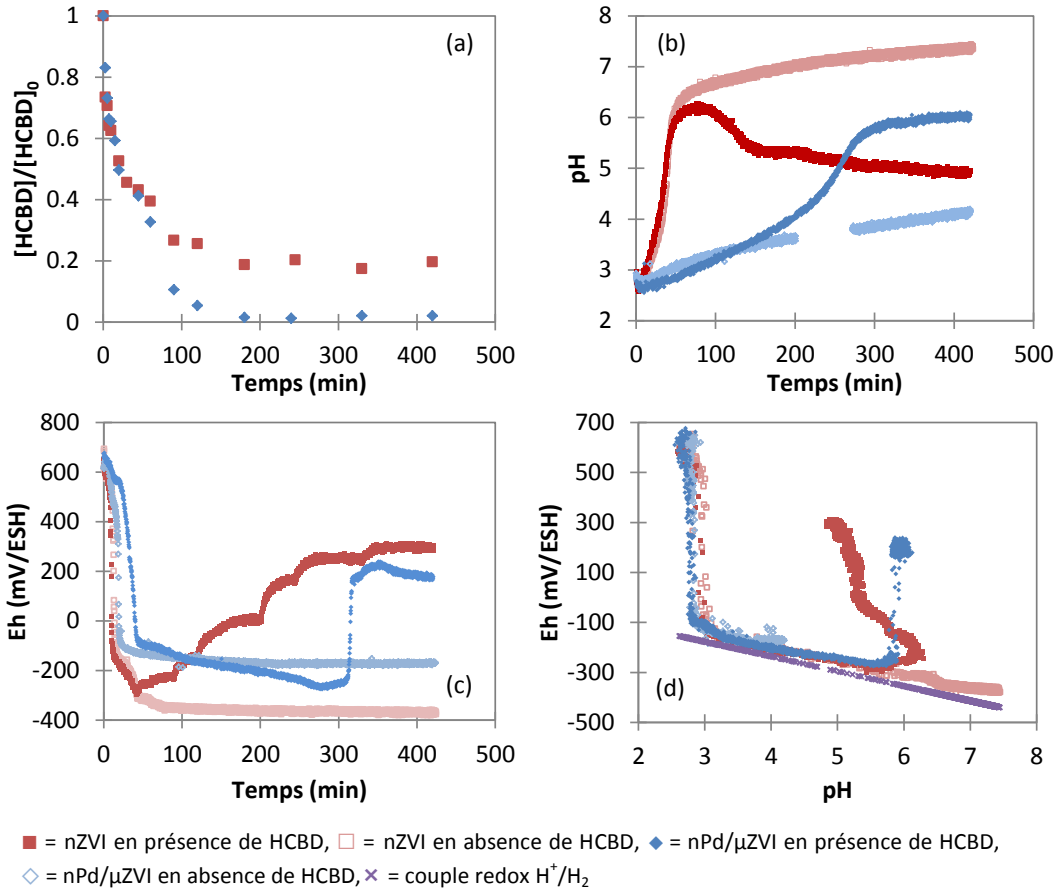


FIGURE 4.1 – Etude mécanistique de la déchloration réductrice de 10 mg·L^{-1} de HCBD dans l'eau Milli-Q par 600 mg de nZVI ou de nPd/µZVI en suspension dans 850 mg de PLA à 25 °C. (a) = évolution de la concentration en HCBD, (b) = évolution du pH, (c) = évolution du potentiel redox, (d) évolution du potentiel redox en fonction du pH.

4.2.1.1 Réactivité en absence de HCBD

Deux allures très différentes sont observées en absence de HCBD concernant l'évolution des paramètres selon le type de particules. Avec nZVI, le potentiel redox diminue avec un changement radical au bout de 10 min jusqu'à atteindre une valeur d'environ -200 mV/ESH après 25 min. Il continue de diminuer de façon importante jusqu'à une valeur de -320 mV/ESH au bout de 55 min pour finalement atteindre un pseudo-plateau après 200 min à environ -360 mV/ESH. Cette évolution est en bon accord avec l'évolution du pH qui augmente rapidement de 2,75 à 6,5 en 60 min, puis augmente plus lentement jusqu'à 7,2 en fin d'expérience. Avec nPd/µZVI, l'évolution initiale du pH est beaucoup plus lente, voire quasiment stable sur les 15 premières minutes, puis le pH augmente progressivement jusqu'à atteindre 4,1 en 420 min. Comme pour nZVI, un changement brutal pour la valeur du potentiel redox est observé avec nPd/µZVI, bien que celle-ci intervienne plus tard (au bout de 20 min) pour atteindre -70 mV/ESH. Le potentiel continue ensuite de diminuer progressivement jusqu'à atteindre un pseudo-plateau après 200 min à environ -170 mV/ESH. Dans les deux cas, l'évolution du pH est anti-corrélée avec l'évolution de potentiel redox; plus la valeur du pH est élevée, plus la valeur du potentiel redox est faible.

La valeur initiale du potentiel redox ne correspond pas à une valeur négative caractéristique du fer zéro-valent, comme c'est le cas pour l'utilisation d'une suspension de fer zéro-valent comme NANOFER 25 (figure 4.2).

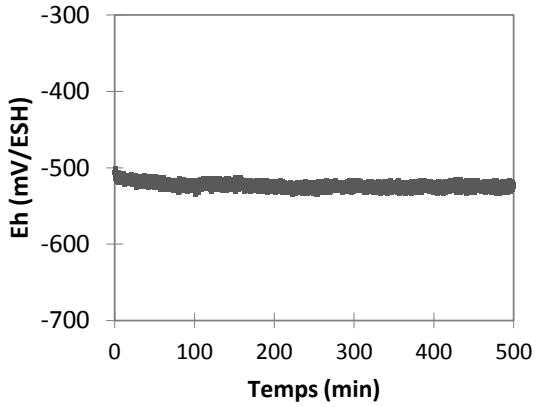


FIGURE 4.2 – Potentiel redox obtenu lors de l'introduction d'une suspension de nanoparticules de fer zéro-valent (NANOFER 25) dans de l'eau Milli-Q dégazée. Dès l'introduction de la suspension, le potentiel se fixe sur des valeurs très négatives, aux alentours de -500 mV/ESH.

Ici, la valeur positive initiale du potentiel redox peut être expliquée par la présence de la couche d'oxydes en surface du fer zéro-valent. En milieu acide, une grande partie des oxydes de fer est soluble (PANIAS et al., 1996; SCHWERTMANN, 1991; YUAN et al., 2010), ce qui entraîne la présence simultanée de différentes espèces de fer(II) et fer(III) qui fixent alors la valeur du potentiel redox. La faible diminution initiale du pH peut s'expliquer par le caractère acide de Brönsted de Fe^{3+}. Dans un même temps, la corrosion galvanique du fer se déroule. Le courant galvanique circule du fer zéro-valent, qui joue le rôle d'anode, à la couche d'oxyde semi-conductrice, qui joue le rôle de cathode (WILHELM, 1988; ZHANG, 2011). Ainsi, et du fait également de la dissolution initiale liée à l'acidité du PLA, la taille de la couche d'oxyde diminue, et celle-ci ne recouvre plus intégralement les particules, libérant alors une partie du fer zéro-valent et augmentant la vitesse de corrosion (ZHANG et al., 2011). Ce phénomène est responsable de la protection cathodique de la couche d'oxyde et de l'augmentation de la corrosion de type pitting (corrosion localisée par piqûre) (WILHELM, 1988).

Une augmentation de la concentration en Fe^{2+} permet d'expliquer la faible diminution du potentiel redox dans les premières minutes de réaction, du fait de la diminution du ratio $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$. Ensuite, lorsque la pression partielle en H_2 atteint 1 bar, le couple H^+/H_2 commence à devenir le couple majoritaire dans le système, comme le montre le changement brutal de couple redox, ainsi que la courbe montrant l'évolution du potentiel redox avec le pH.

La différence de variation de pH, et donc de la vitesse de corrosion du fer, entre les deux types de particules peut principalement s'expliquer par la granulométrie et la surface spécifique plus importante des nanoparticules ($a_{S,BET}$ = 15,45 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour nZVI contre moins de 1 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour nPd/µZVI). L'important rapport surface cathodique/surface anodique pour les nanoparticules permet d'expliquer les densités de courant localement très élevées, et donc la corrosion très rapide. Egalement, plusieurs cellules galvaniques peuvent alors être observées sur la totalité des microparticules; en plus du courant galvanique entre le fer et la couche d'oxyde décrit précédemment, un deuxième courant galvanique

circule entre la couche d'oxyde, qui joue le rôle d'anode, et le palladium, qui joue le rôle de cathode, ce qui entraîne la dissolution anodique de la couche d'oxyde qui entoure les spots de palladium. Enfin, un troisième courant galvanique circule entre le fer et le palladium. Le palladium, étant plus noble que le fer, sert alors de site cathodique principal pour la réduction du proton, ce qui permet la circulation d'un courant d'électrons bien défini au sein de la particule. Le palladium permet également l'absorption dissociative du H_2 (dissociation du H_2 en surface en hydrogène atomique et accumulation dans le palladium sous forme d'hydrure de palladium « Pd-H »). Si la présence de la cellule galvanique entre le fer et le palladium peut augmenter la corrosion, la capacité du palladium à l'adsorption du H_2 semble être le phénomène limitant. La corrosion du fer apparaît alors comme contrôlée par la surface de la cathode — le rapport surface cathodique/surface anodique pour les microparticules bimétalliques est donc plus faible — et la diffusion du proton au travers le H_2 qui se trouve accumulé au niveau de la surface du palladium, la fixation du potentiel redox par le couple H^+/H_2 en témoigne.

4.2.1.2 Réactivité en présence de HCBD

Tout d'abord, il est important de noter que, pour les deux types de particules, aucun sous-produit chloré n'a été identifié en phase aqueuse. Seule la présence de butane en tant que produit de déchloration complète a été identifié qualitativement. Au cours des 30 premières min, la disparition de HCBD est plus rapide avec nZVI qu'avec nPd/µZVI. Cependant, après 45 min, la disparition est beaucoup plus lente avec nZVI et 18 % reste non dégradé après 420 min. A l'inverse, une disparition complète de HCBD est observée en moins de 150 min avec nPd/µZVI.

Avec nZVI, les évolutions du pH et du potentiel redox sont très similaires à celles observées en absence de HCBD sur les 50 premières min. Au-delà de ce point, le pH se stabilise à une valeur proche de 6,3, puis diminue progressivement jusqu'à une valeur de 5 au bout de 420 min alors que le potentiel redox remonte de manière continue et se stabilise à une valeur de 300 mV/ESH. Avec nPd/µZVI, les évolutions du pH et du potentiel redox sont également très similaires à celles observées en absence de HCBD, mais avec un décalage de 10-20 min. Après 100 min, l'évolution du pH et du potentiel redox est anti-corrélée jusqu'à 290 min ; le pH augmente jusqu'à 5,9 alors que le potentiel redox diminue jusqu'à environ -300 mV/ESH. Au-delà, le pH augmente légèrement jusqu'en fin d'expérience, alors que le potentiel redox remonte brusquement sur des valeurs positives, puis diminue en suivant l'évolution du pH.

Une grande partie de ces différences peut être attribuée à l'ouverture du réacteur pour le prélèvement de la phase aqueuse. Cela conduit à la perte du H_2 accumulé dans l'espace de tête du réacteur et à un apport en O_2 dans le système (voir figure D.1 pour l'évolution sans ouverture du réacteur). Cela a pour conséquence de modifier progressivement les couples redox majoritaires dans la phase aqueuse. Avec nZVI, chaque augmentation au-delà de 50 min est associée à l'ouverture du réacteur pour le prélèvement. Pour nZVI, du fait de la corrosion initiale très rapide, l'introduction de l'oxygène est très néfaste car elle entraîne la passivation de la surface des particules (formation d'oxy-hydroxydes de fer), comme suggérée par la diminution du pH et la coloration orange du réacteur. La valeur du potentiel redox résulte alors de nouveau d'un potentiel mixte entre espèces de fer(II) et fer(III) au pH correspondant. Avec nPd/µZVI, l'effet de l'oxygène est moins important dans un premier temps. Comme l'évolution du pH est plus lente, la production de H_2 est

donc encore suffisante pour que le potentiel redox soit toujours fixé par le couple H^+/H_2. Toutefois, l'effet néfaste est également observé sur des temps plus longs avec la formation d'(oxy-)hydroxydes de fer, comme illustrée sur la photo D.2 prise après 24 heures de réaction.

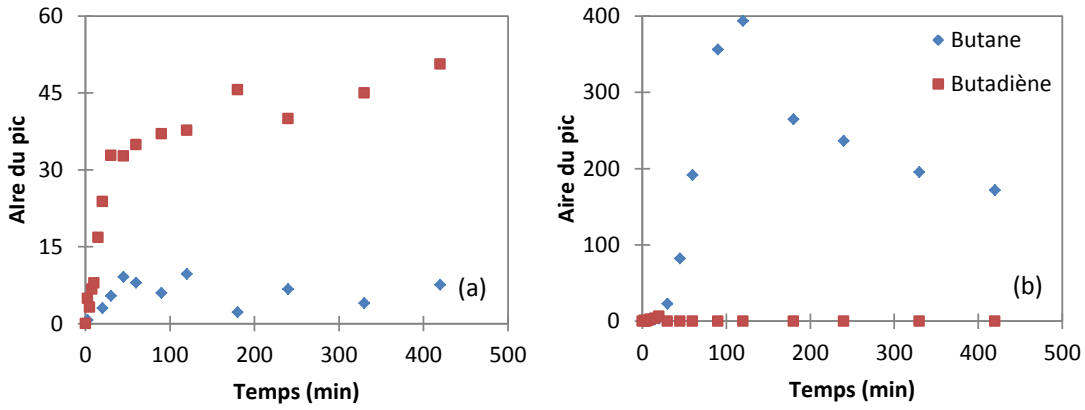


FIGURE 4.3 – Evolution de la surface des pics obtenus lors de la déchloration de HCBD avec (a) nZVI et (b) nPd/µZVI dans l'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Avec nZVI, deux produits de déchloration complète ont été caractérisés qualitativement : le butadiène et le butane (figure 4.3). Dès les premiers instants, le butadiène a été identifié en tant que produit majoritaire de dégradation, avec uniquement des traces de butane. La production de butadiène est rapide et linéaire dans les 50 premières minutes, et devient beaucoup plus lente, mais toujours linéaire, dès que le pH atteint la valeur de 6. La disparition initiale de HCBD est alors attribuée à son adsorption et sa déchloration en simultanée.

Grâce aux informations acquises en absence de polluant, c'est-à-dire que la corrosion galvanique du fer est responsable de l'augmentation de la corrosion et de la protection cathodique de la couche d'oxyde semi-conductive, il a été considéré que la réaction de déchloration de HCBD ait lieu directement sur la couche d'oxyde (site cathodique de réduction). Elle peut avoir lieu soit par un échange électronique direct si la couche d'oxyde est conductrice ou semi-conductrice (équation 4.1, le tableau 4.1 liste les énergies de gap de différents oxydes de fer), soit par les ions Fe^{2+} produits lors de l'oxydation du fer qui forment un puissant réducteur lorsqu'ils sont adsorbés en surface de la couche (équation 4.2) (AMONETTE et al., 2000; ELSNER et al., 2004; JOHNSON et al., 1998; SHAO et BUTLER, 2007).

$$C_4Cl_6 + 6\,H^+ + 6\,Fe^0 \longrightarrow C_4H_6 + 6\,Cl^- + 6\,Fe^{2+} \tag{4.1}$$

$$C_4Cl_6 + 6\,H^+ + 12\,Fe^{2+} \longrightarrow C_4H_6 + 6\,Cl^- + 12\,Fe^{3+} \tag{4.2}$$

Ces deux processus, qui peuvent avoir lieu simultanément, sont en accord avec l'accumulation en solution d'un composé non saturé, le butadiène. La faible production de butane peut être expliquée par un troisième mécanisme, à savoir la réaction avec l'hydrogène atomique produit en surface de la couche d'oxyde (équations 4.3 et 4.4), principalement

TABLEAU 4.1 – Energie de gap de différents oxydes de fer(II) et fer(III) (d'après MU et al. (2017)).

Composé	Formule	E_{gap} (eV)	Densité
Wüstite	FeO	-	5,67
Magnétite	Fe_3O_4	0,10	5,18
Hématite	Fe_2O_3	2,2	4,69
Lepidocrocite	$\gamma-FeOOH$	2,4	4,27
Féroxyhyte	$\delta-FeOOH$	2,2	4,09
Goethite	$\alpha-FeOOH$	2,5	4,28

au niveau des défauts de celle-ci. L'hydrogène atomique peut réagir directement avec HCBD (équation 4.5), mais également avec le butadiène (équation 4.6). Toutefois, comme elle ne permet pas l'accumulation de dihydrogène, la majeure partie de ce dernier n'est pas utilisée pour la déchloration de HCBD.

$$8\,Fe + 16\,H^+ \xrightarrow{\text{couche d'oxyde}} 8\,Fe^{2+} + 8\,H_2 \tag{4.3}$$

$$8\,H_2 \xrightarrow{\text{couche d'oxyde}} 16\,H^* \tag{4.4}$$

$$C_4Cl_6 + 16\,H^* \xrightarrow{\text{couche d'oxyde}} C_4H_{10} + 6\,Cl^- + 6\,H^+ \tag{4.5}$$

$$C_4H_6 + 4\,H^* \xrightarrow{\text{couche d'oxyde}} C_4H_{10} \tag{4.6}$$

De plus, cette accumulation de bulle de gaz aux alentours des particules peut empêcher le passage et l'adsorption du polluant sur la particule, limitant ainsi la dégradation (HUANG et al., 2016; JIANG et al., 2017; LI et al., 2017). En milieu proche de la neutralité, la plus lente disparition de HCBD — en accord avec l'accumulation lente de butadiène — peut être attribuée à la diminution de la concentration en H^+ et la formation d'une couche de passivation sur le fer du fait de la présence d'oxygène. Cette formation progressive d'oxy-hydroxydes de fer entraîne une diminution de la porosité et de la conductivité de la couche, ce qui limite respectivement la diffusion du Fe^{2+} et le transfert des électrons (MU et al., 2017). La déchloration est alors contrôlée par le transport de Fe^{2+} à travers la couche. Dans de fortes conditions anoxiques, la réaction de déchloration aurait pu continuer.

Avec nPd/µZVI, la dégradation de HCBD résulte majoritairement en la formation de butane, avec seulement quelques traces de butadiène observées notamment dans les premiers instants de réaction. La non-accumulation de butadiène est très importante car ce composé est classé dans le groupe 1 du CIRC (cancérogène avéré pour l'homme). Le butane est détecté à partir de 30 min et atteint un maximum au bout de 120 min, lorsque la disparition de HCBD est quasi-totale. Par la suite, la quantité de butane diminue du fait de l'ouverture du réacteur lors des prélèvements. Du fait de la production plus tardive de produit de déchloration totale avec nPd/µZVI, la disparition initiale a été attribuée principalement à l'adsorption de HCBD sur les particules. Cette hypothèse est en accord avec

les 10 min de décalage observées pour la chute du potentiel redox par rapport aux résultats en absence de HCBD ; moins de sites actifs sont ainsi dédiés à la production de H_2. Le décalage peut ensuite s'expliquer par la consommation d'hydrogène pour la déchloration de HCBD.

Comme pour nZVI, le mécanisme de dégradation de HCBD est régi par les différents courants galvaniques qui circulent à l'intérieur des particules. Toutefois, comparé à nZVI, la présence du palladium entraîne la formation d'une cellule galvanique préférentielle entre le fer zéro-valent, qui joue le rôle d'anode, et le palladium, qui joue le rôle de cathode pour la réduction de H^+ et la réduction de HCBD. De plus, du fait de la capacité du palladium à accumuler l'hydrogène, l'hydrogène atomique peut être considéré comme le contributeur principal de la déchloration (équations 4.7 à 4.9). Cette hypothèse est en accord avec la formation/accumulation majoritaire d'un composé saturé, le butane. On peut alors parler d'hydrodéchloration et d'hydrogénation séquentielle de HCBD.

$$8\,Fe + 16\,H^+ \xrightarrow{Pd} 8\,Fe^{2+} + 8\,H_2 \tag{4.7}$$

$$8\,H_2 \xrightarrow{Pd} 16\,H^* \tag{4.8}$$

$$C_4Cl_6 + 16\,H^* \xrightarrow{Pd} C_4H_{10} + 6\,Cl^- + 6\,H^+ \tag{4.9}$$

La somme de ces équations permet de retrouver l'équation de dégradation de HCBD en butane par le fer zéro-valent (équation 4.10).

$$C_4Cl_6 + 8\,Fe + 10\,H^+ \longrightarrow C_4H_{10} + 8\,Fe^{2+} + 6\,Cl^- \tag{4.10}$$

4.2.1.3 Conclusion

L'étude de deux types de réactifs à base de fer zéro-valent a permis de déterminer les mécanismes régissant la déchloration réductrice de HCBD.

Tout d'abord, une étude en absence de polluant a permis de mettre en évidence que la réactivité des particules est gouvernée par la corrosion galvanique. Pour nZVI, il existe un courant galvanique entre le cœur de la particule Fe^0 et la couche d'oxyde en surface. Le cœur de la particule de la particule sert alors de donneur d'électrons, produits lors de l'oxydation de Fe^0 en Fe^{2+}. Pour nPd/µZVI, deux courants supplémentaires circulent à l'intérieur des particules. Le premier circule entre le fer et le palladium. Du fait de la différence de potentiel entre Fe et Pd, le palladium joue le rôle de cathode préférentielle (site de réduction) dans le système. Le second circule entre la couche d'oxyde et le palladium, et permet la dissolution anodique de la couche d'oxyde qui recouvre le palladium.

En présence de HCBD, le mécanisme principal de déchloration est différent pour les deux types de particules. Pour nZVI, deux mécanismes principaux sont proposés pour expliquer la dégradation de HCBD : la réduction directe par transfert électronique sur la couche d'oxyde et la réduction par les ions Fe^{2+} adsorbés sur cette même couche (figure 4.4). Ce résultat est cohérent avec la production du butadiène dès les premiers instants de réaction, et la forte diminution de réactivité pour des pH proches de la neutralité du fait de la

passivation progressive des particules. Egalement, la faible quantité de butane observée peut être expliquée par une réaction d'hydrogénation à partir du H_2 produit, ce dernier pouvant former localement de l'hydrogène atomique au niveau des défauts de la couche d'oxyde. Toutefois, cette dernière ne permet pas son stockage/accumulation et est donc limitée.

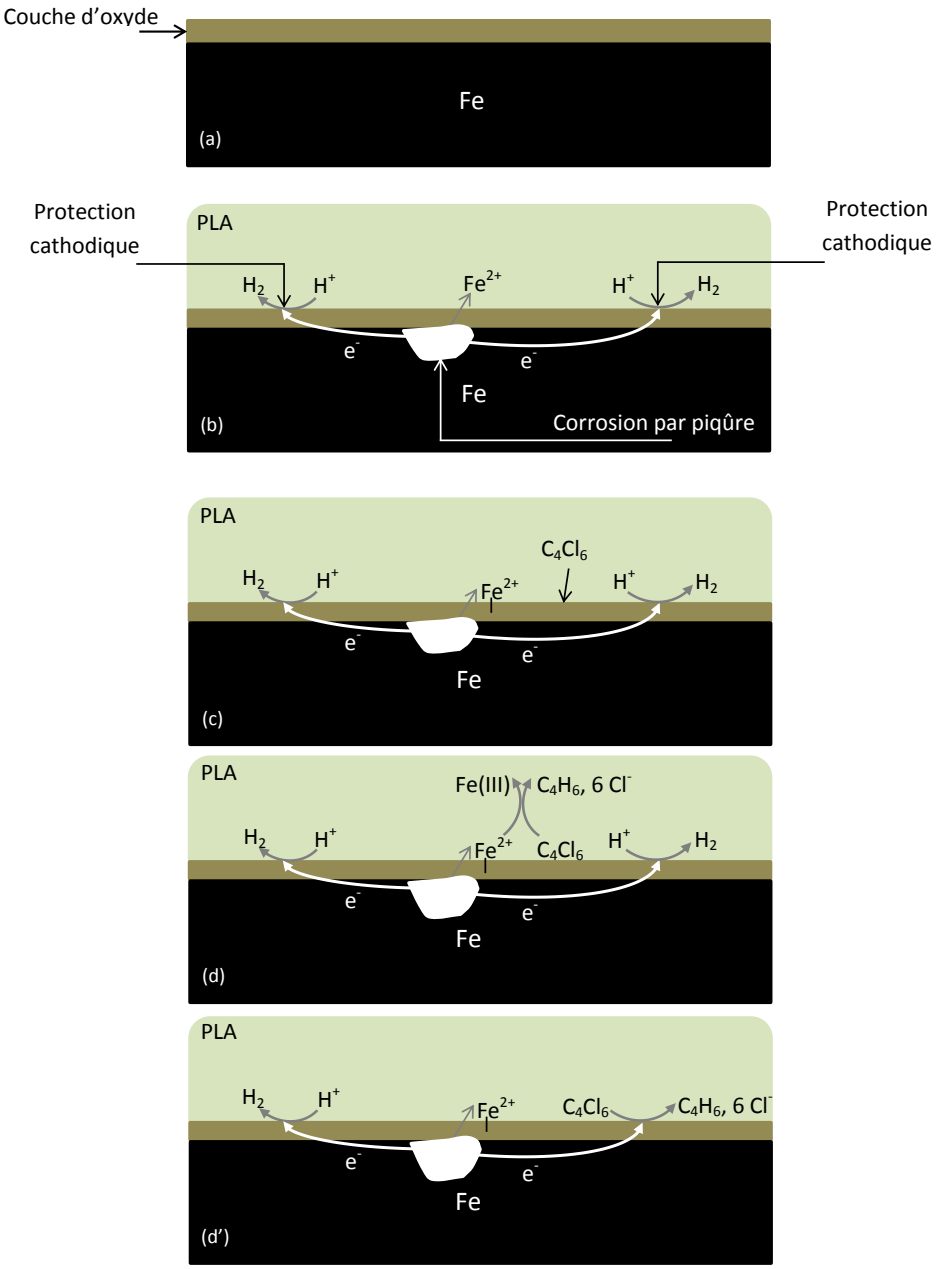


FIGURE 4.4 – Réactivité de la suspension de nZVI dans PLA et mécanismes de dégradation de HCBD. (a) = représentation schématique de nZVI avec sa couche d'oxyde, (b) = réactivité de nZVI en absence de polluant, (c), (d) et (d') = réactivité en présence de HCBD. (d) et (d') représentent les deux principaux mécanismes de déchloration, respectivement la réaction avec Fe^{2+} adsorbé et la réaction directe sur la couche d'oxyde.

A l'inverse, la réduction par l'hydrogène atomique formé en surface du palladium est le mécanisme principal avec nPd/µZVI (hydrodéchloration, figure 4.5). Ce mécanisme est expliqué par (i) le décalage temporel observé pour le changement de couple redox majoritaire dans le réacteur et (ii) la production majoritaire de butane, composé saturé, à partir d'un composé insaturé, résultant d'une réaction d'hydrogénation. La faible production initiale de butadiène peut s'expliquer par les mécanismes proposés pour nZVI, mais également par le transfert direct d'électrons en surface du palladium lorsque la production de H_2, et donc d'hydrogène atomique, est faible.

Il reste désormais à conforter ce mécanisme de dégradation par les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactique — qui est principalement basé sur les résultats des études bibliographiques couplée à une analyse électrochimique — grâce à l'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux.

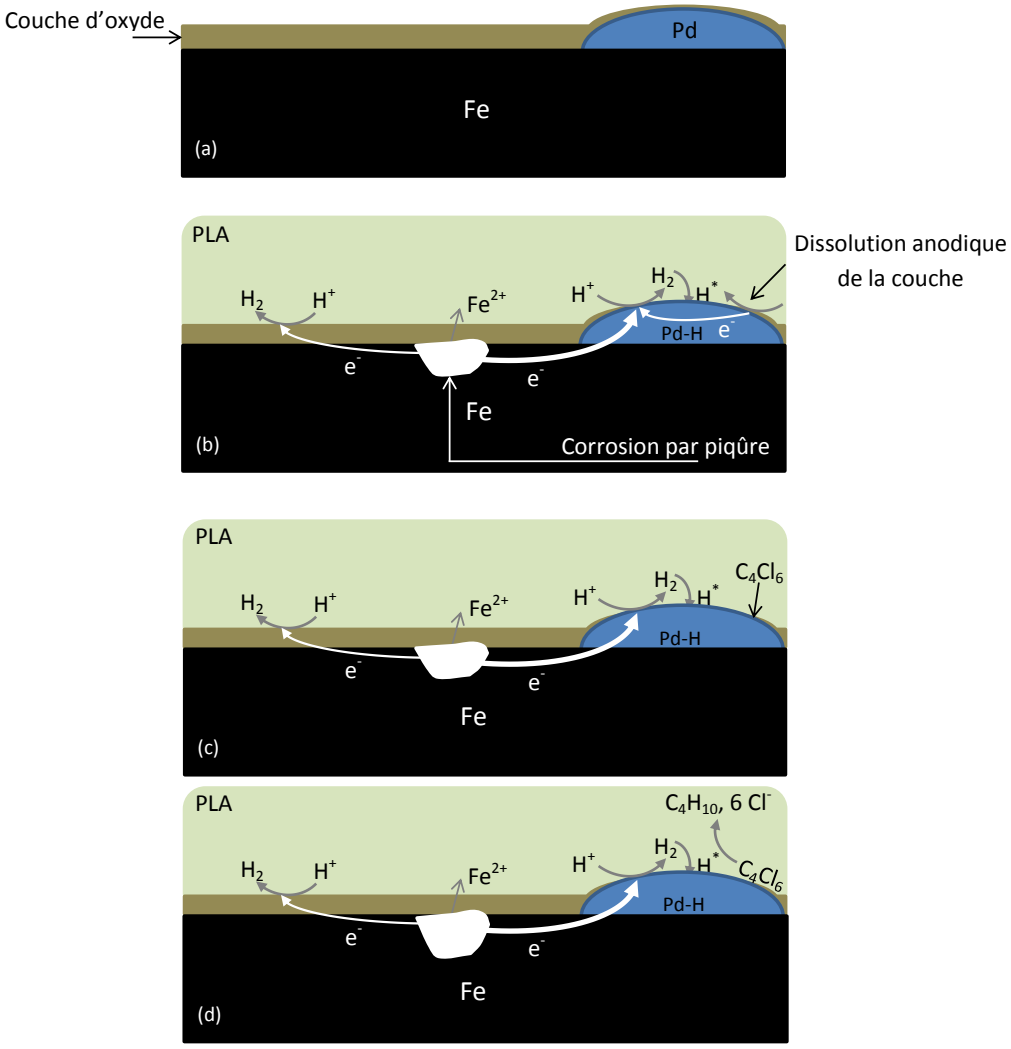


FIGURE 4.5 – Réactivité de la suspension de nPd/µZVI dans PLA et mécanismes de dégradation de HCBD. (a) = représentation schématique de nPd/µZVI avec sa couche d'oxyde, (b) = réactivité de nZVI en absence de polluant, (c) et (d) = réactivité en présence de HCBD. (d) représente le mécanisme principal de déchloration, à savoir la réaction avec l'hydrogène atomique sur le palladium.

4.2.2 Influence des différents paramètres sur la déchloration réductrice

Les effets de quatre paramètres ont été étudiés : la quantité de nPd/µZVI, la température, la concentration initiale en polluant et la quantité d'acide polylactique (PLA) utilisée pour la préparation de la suspension de particules. Pour ces différents cas, seul un des paramètres est modifié tandis que les autres paramètres ne varient pas afin de permettre l'attribution des différents phénomènes à un unique paramètre. Les essais ont été réalisés en phase dissoute (polluant dissous dans le méthanol) afin d'avoir une concentration initiale en polluant fixe.

4.2.2.1 Effet de la quantité de microparticules de Pd/Fe

Les résultats obtenus pour l'effet de la quantité de nPd/µZVI sont présentés en figure 4.6 (conditions expérimentales : 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C).

Pour les deux polluants, la dégradation reste incomplète avec 150 et 375 mg au bout de 420 minutes, alors qu'une dégradation complète est observée avec 600 mg (figures 4.6 a et e). Deux réactions peuvent avoir lieu en surface des particules : (i) l'adsorption du polluant en surface du fer ou du palladium et (ii) la production de H_2 par corrosion du fer. Il est donc nécessaire de disposer simultanément de sites pour l'adsorption et de sites pour la corrosion. Si l'adsorption peut s'effectuer aussi bien en surface du fer que du palladium, la production de H_2 semble plutôt avoir lieu en surface du palladium (site cathodique), comme proposé précédemment. Ainsi, malgré le fait que les quantités de fer utilisées soient supérieures aux stœchiométries théoriques nécessaires à la dégradation complète (1,7 mg de fer par mg de HCBD pour sa dégradation en butane, et 1,4 mg de fer par mg de HCA pour sa dégradation en éthane), l'adsorption du polluant sur le palladium entraîne une diminution de la production de H_2. Ainsi, il est possible de décrire le phénomène de dégradation en deux étapes successives : (i) la sorption dans la suspension de nPd/µZVI dans l'acide polylactique, permettant d'expliquer la disparition initiale du polluant, et (ii) la déchloration réductrice par l'hydrogène atomique, permettant d'expliquer le changement de vitesse de disparition pour les plus faibles quantités de particules réactives. Avec 600 mg, la dégradation totale de HCBD et HCA est observée du fait de la présence simultanée d'un nombre suffisant de sites pour l'adsorption du polluant et la production de H_2.

La proposition d'un phénomène en deux étapes à vitesses différentes est en accord avec l'apparition des produits intermédiaire ou non chlorés au cours des analyses. Pour HCA, le PCE ne s'accumule qu'après 10 min avec 600 mg (figure 4.6 i), alors qu'environ 35 % de HCA ont déjà disparu. Ce décalage temporel permet de conforter le fait que la disparition initiale du polluant est attribuée à l'adsorption. Pour HCBD, aucun sous-produit ne s'accumule en large proportion en phase aqueuse, et l'apparition de produits de déchloration complète n'est observée qu'après 20 min avec 600 mg de particules (figure D.3 a en annexe D).

L'évolution du pH est liée à la quantité initiale de nPd/µZVI ; plus la quantité est élevée, plus l'augmentation du pH est rapide (figures 4.6 b et f). Aucune accumulation de H_2 n'est observée sur l'électrode de platine avec 150 mg, en accord avec une faible production de H_2 et sa consommation pour la déchloration du polluant (figures 4.6 c et g). Avec 375 mg, une diminution du potentiel redox est observée du fait de la production de Fe^{2+} lors de

l'oxydation du fer. Pour HCBD, un début de changement de couple redox vers le couple H^+/H_2 est observé lorsque la quantité de polluant devient faible (figure 4.6 d). Du fait de la disparition du polluant, des sites d'adsorption sont libérés lors de la désorption des produits de déchloration complète et deviennent alors des sites de production de H_2. Avec la diminution de la quantité de polluant et un plus grand nombre de sites de corrosion, l'accumulation de H_2 est alors observée en fin d'essai (figure 4.6 c). Ce n'est toutefois pas le cas pour HCA du fait de l'accumulation du PCE (4.6 i) en tant que sous-produit. Il n'y a donc pas autant de « nouveaux » sites de corrosion et l'hydrogène est toujours consommé pour la dégradation du PCE. Avec 600 mg, le changement de couple redox est observé rapidement du fait de la disponibilité simultanée des sites d'adsorption et de production de H_2 (figures 4.6 c et g).

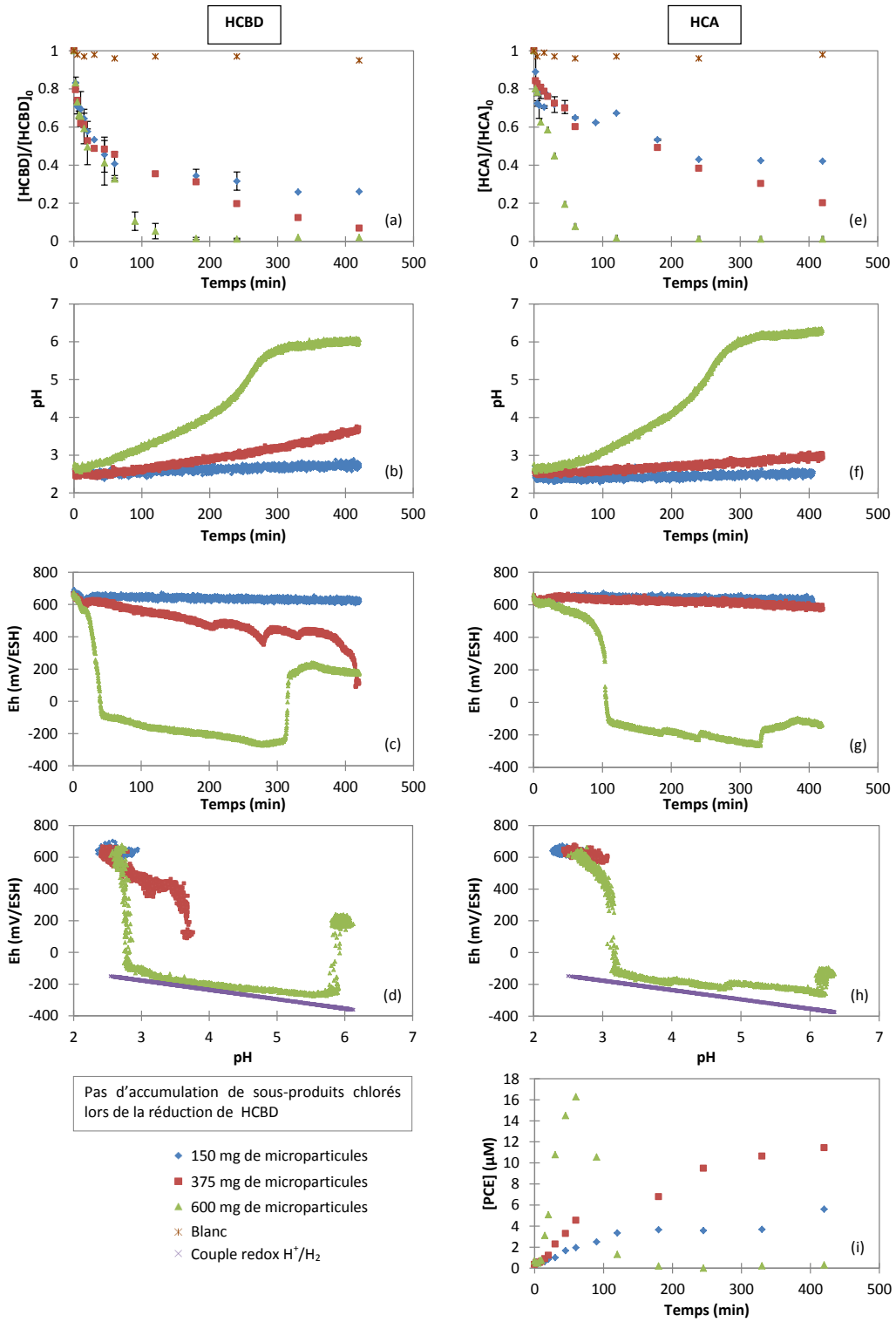


FIGURE 4.6 – Influence de la quantité de réactif sur la réduction de HCBD et HCA par les microparticules de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) et (e) = évolution de la concentration en polluant, (b) et (f) = évolution du pH, (c) et (g) = évolution du Eh, (d) et (h) = évolution du Eh en fonction du pH, (i) évolution de la concentration en PCE.

4.2.2.2 Effet de la température

Les résultats obtenus pour l'effet de la température sont présentés en figure 4.7 (conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0$ = 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$).

La diminution de la température à 12 °C montre que la dégradation de HCBD ou HCA reste incomplète après 420 minutes, alors qu'elle l'est à 35 °C en moins de 100 min (figures 4.7 a et e). A cette même température, le PCE s'accumule moins et est plus rapidement dégradé (figure 4.7 i). L'augmentation de la température accélère les différents procédés impliqués dans la corrosion (NEŠIĆ, 2007). Elle entraîne également une diminution du pH initial de la solution, impliquant une plus importante hydrolyse du PLA. La corrosion du fer est alors plus rapide du fait d'une concentration plus importante en H^+ et de l'agitation thermique, résultant en une plus rapide production de H_2. Ainsi, l'étape initiale de production de l'hydrogène atomique est plus rapide, permettant une réduction chimique du polluant.

Le changement de couple redox évolue lorsque la température augmente (figures 4.7 c et g). Comme pour l'augmentation de la quantité de PLA, une plus grande dissolution d'oxydes de fer du fait de la diminution du pH peut en partie expliquer ce décalage (PANIAS et al., 1996; TAXIARCHOU et al., 1997; YUAN et al., 2010). On remarque toutefois que le changement de couple a lieu plus tôt pour la dégradation de HCBD et plus tard pour la dégradation de HCA en augmentant la température de 25 à 35 °C. Egalement, le changement a lieu plus tardivement pour la dégradation de HCA que pour celle de HCBD, aussi bien à 25 qu'à 35 °C. Deux phénomènes peuvent expliquer ces différences : (i) la disparition du PCE est plus rapide lorsque la température augmente et (ii) la capacité d'adsorption du dihydrogène par le palladium diminue lorsque la température augmente (RILEY et al., 1992; ZHANG et al., 2000), permettant alors d'obtenir plus rapidement une solution saturée en H_2.

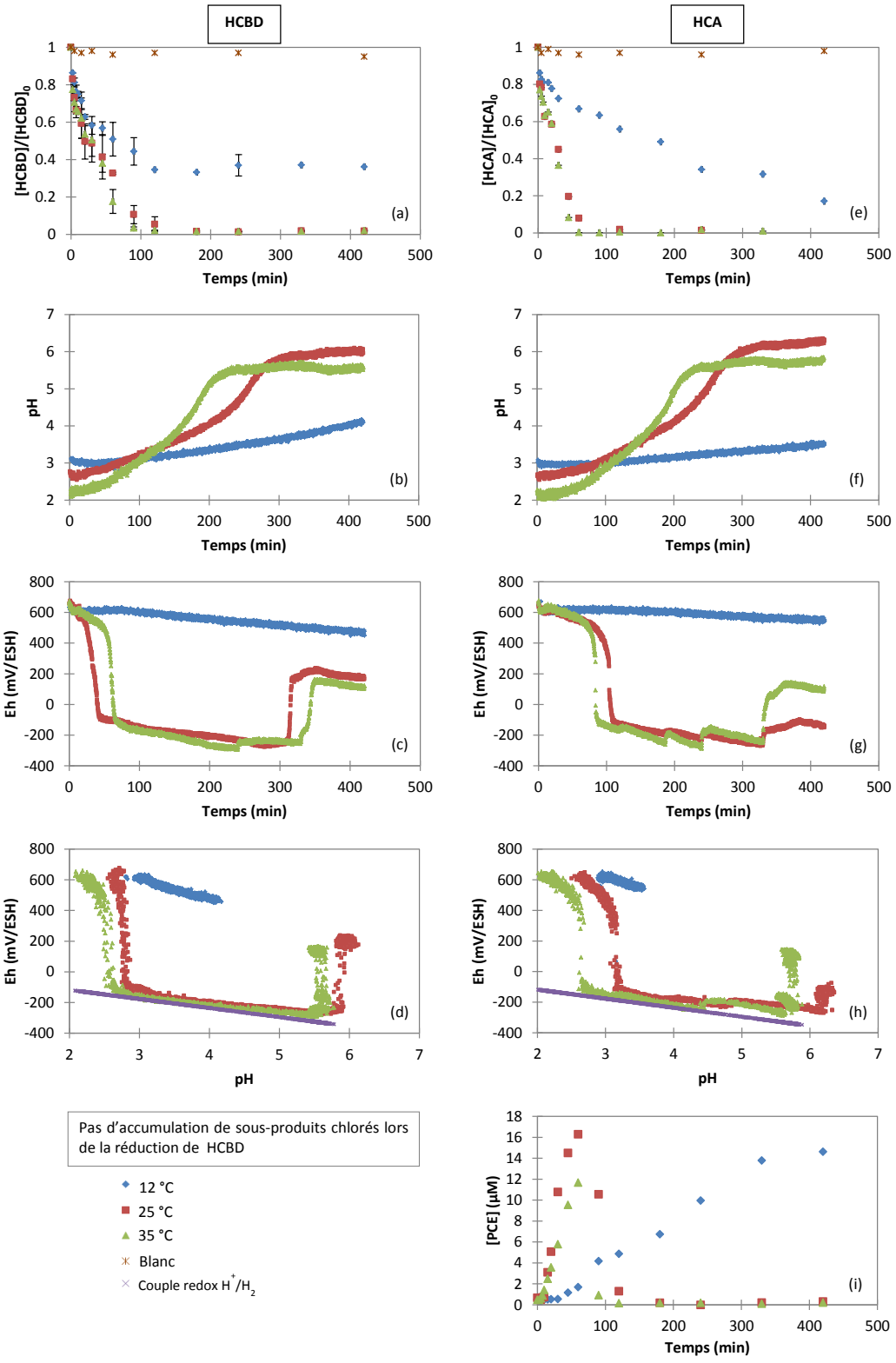


FIGURE 4.7 – Influence de la température sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}. (a) et (e) = évolution de la concentration en polluant, (b) et (f) = évolution du pH, (c) et (g) = évolution du Eh, (d) et (h) = évolution du Eh en fonction du pH, (i) évolution de la concentration en PCE.

4.2.2.3 Effet de la concentration initiale en polluant

Les résultats obtenus pour l'effet de la concentration initiale en polluant sont présentés en figure 4.8 (conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C).

La variation de concentration initiale de 5 à 20 $mg \cdot L^{-1}$ pour les deux polluants n'a pas eu d'influence sur les voies de déchloration, avec toujours l'absence de sous-produits chlorés et la formation de butane pour la réduction de HCBD, et la production/accumulation de PCE puis la formation d'éthane, éthylène et de C_4 pour la réduction de HCA.

Pour HCBD, la consommation des H^+ est plus rapide pour la plus forte concentration initiale en HCBD (figure 4.8 b). La corrosion des particules est donc beaucoup plus rapide en présence du polluant. Le potentiel redox redevient donc plus rapidement fixé par les couples Fe(III)/Fe(II) lorsque la concentration initiale augmente (figure 4.8 c). Après 310 min, on remarque une diminution du pH qui correspond à la production d'hydroxydes de fer. Le potentiel redox augmente alors de manière anti-corrélée à l'évolution du pH.

La disparition d'HCA et du PCE est plus lente lorsque la concentration initiale augmente (figures 4.8 e et i). On remarque que l'évolution du pH est pourtant très similaire pour les trois concentrations (figure 4.8 f), alors que la dégradation de 20 $mg \cdot L^{-1}$ de HCA nécessite deux fois plus d'hydrogène atomique que la dégradation de 10 $mg \cdot L^{-1}$. Ce résultat peut indiquer que la réaction globale n'est pas limitée par la cinétique de la réaction de surface mais plutôt par la production d'hydrogène atomique. Cette conclusion est en accord avec la non accumulation de H_2 dans le réacteur en 420 min (figure 4.8 g).

Pour les deux plus faibles concentrations initiales, le potentiel redox est fixé plus tardivement par le couple H^+/H_2 pour HCA par rapport à HCBD. Une explication à ce phénomène peut être le fait que l'hydrogénation de HCA est plus rapide que celle de HCBD. Le H_2 produit est alors directement utilisé pour l'hydrogénation progressive de HCA, ce qui ne permet pas l'accumulation de celui-ci dans le système tant qu'il reste une forte quantité de HCA et ses sous-produits chlorés. Alors que pour HCBD, la réaction de déchloration sur le catalyseur semble plus rapide que celle d'hydrogénation.

Egalement, le potentiel est toujours majoritairement fixé par le couple H^+/H_2 au bout des 420 min pour la réduction de HCA, alors que ce n'est pas le cas pour la réduction de HCBD. Pourtant, dans les deux cas, la variation du pH est comparable. Il est possible d'expliquer ce phénomène par le fait que la transformation d'une mole de HCA en éthane (produit majoritaire) nécessite 6 moles d'hydrogène alors que la transformation d'une mole de HCBD en butane (produit majoritaire) nécessite 10 moles d'hydrogène.

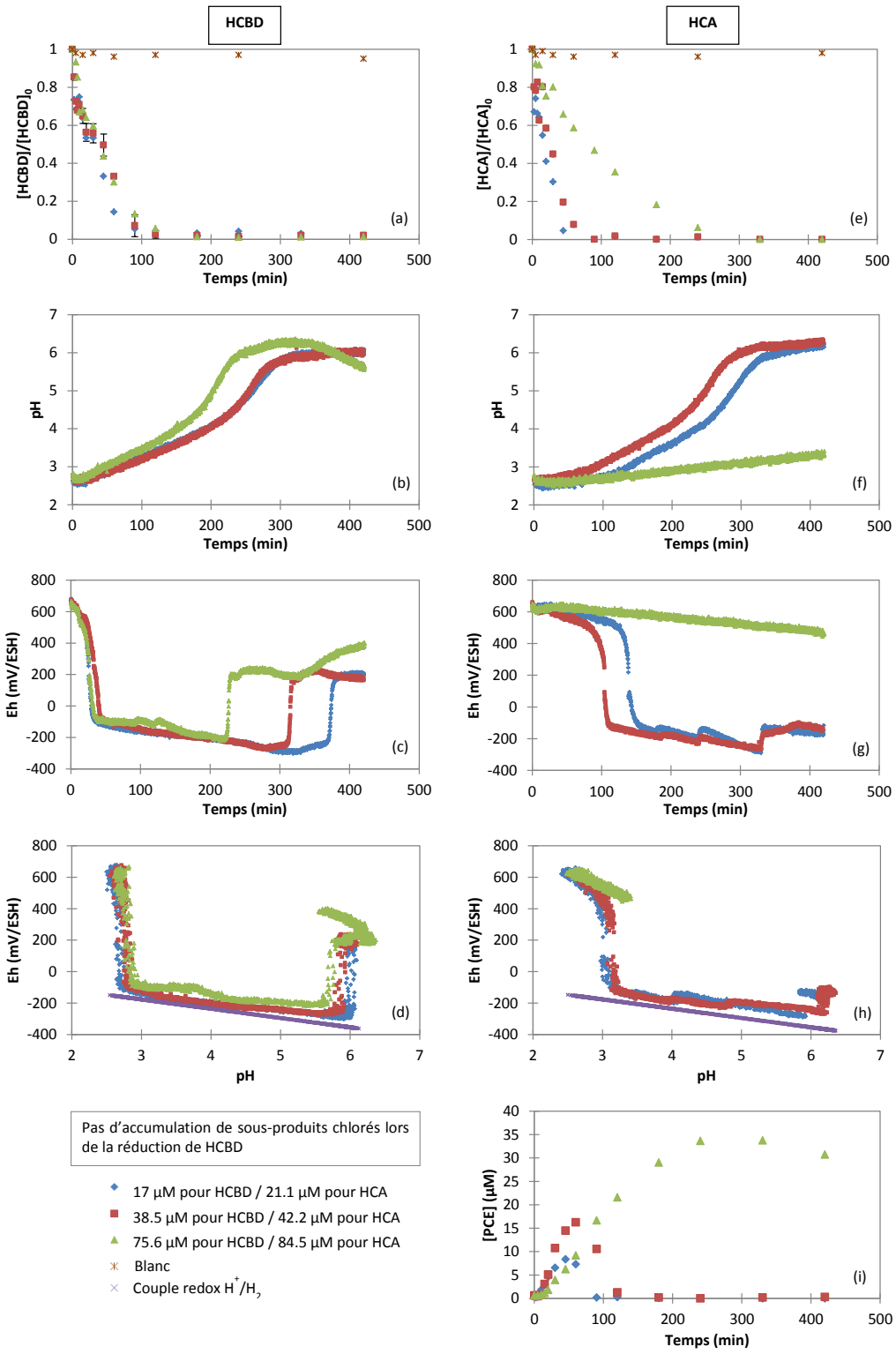


FIGURE 4.8 – Influence de la concentration initiale en polluant sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C. (a) et (e) = évolution de la concentration en polluant, (b) et (f) = évolution du pH, (c) et (g) = évolution du Eh, (d) et (h) = évolution du Eh en fonction du pH, (i) évolution de la concentration en PCE.

4.2.2.4 Effet de la quantité d'acide polylactique

Les résultats obtenus pour l'effet de la quantité d'acide polylactique (PLA) sont présentés en figure 4.9 (conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C).

L'augmentation de la quantité de PLA entraîne une augmentation de la vitesse initiale de disparition du polluant (figures 4.9 a et e). Or, comme proposé précédemment, la disparition initiale est principalement attribuée à la sorption du polluant sur la surface du fer, en accord avec la faible évolution du pH (et donc production de H_2) dans les premiers instants (figures 4.9 b et f). L'acide polylactique étant un composé organique hydrophobe, il peut agir ici comme un agent d'extraction du polluant, qui est également un composé organique hydrophobe. Egalement, les agents de stabilisation permettent de modifier la surface des particules de fer (O 'CARROLL et al., 2013)— ici, l'acide polylactique permet de rendre la surface des particules plus hydrophobe — pour améliorer le contact avec le polluant organique. Cela est notamment le cas pour HCBD qui a une tendance plus importante à l'adsorption que HCA du fait d'une plus grande hydrophobicité ($\log K_{ow}$ = 4,78 pour HCBD et 4,14 pour HCA). Toutefois, la disparition totale du composé en phase aqueuse apparait comme étant plus lente en augmentant la quantité de PLA. On remarque dans un premier temps que la production initiale de H_2 nécessaire à la réaction de d'hydrogénation est plus lente, ce qui peut être lié à un plus grand recouvrement de la surface des particules du fait de la structure loops-tails-trains des polymères en surface (PHENRAT et al., 2009). Egalement, l'augmentation de PLA peut limiter le transfert de matière de la solution vers la surface des particules par encombrement stérique, ce qui explique que la disparition ultérieure soit plus lente.

Le changement de couple redox a lieu plus tard lorsque la quantité de PLA augmente (figures 4.9 c et g). Ce phénomène peut alors être attribué à la plus lente production initiale de H_2 — le temps nécessaire pour avoir une certaine accumulation dans le réacteur est plus long — mais également à une plus grande dissolution des oxydes et oxyhydroxydes de fer à bas pH par protonation, complexation ou réduction (PANIAS et al., 1996; SCHWERTMANN, 1991; TAXIARCHOU et al., 1997; YUAN et al., 2010) qui fixent la valeur initiale du potentiel redox.

La diminution du pH initial de la solution par l'ajout de PLA est d'un grand intérêt pour maintenir des conditions acides sur une période plus longue afin de préserver la réactivité du fer en limitant la formation de couche de passivation (HUANG et al., 2016; SONG et CARRAWAY, 2005; WANG et ZHANG, 1997; YUAN et al., 2010). On note alors qu'en fin de réaction, lors du prélèvement à 420 minutes, le potentiel redox est toujours fixé par le couple H^+/H_2 avec 1 700 et 3 400 mg de PLA, ce qui n'est pas le cas pour 850 mg (figures 4.9 d et h).

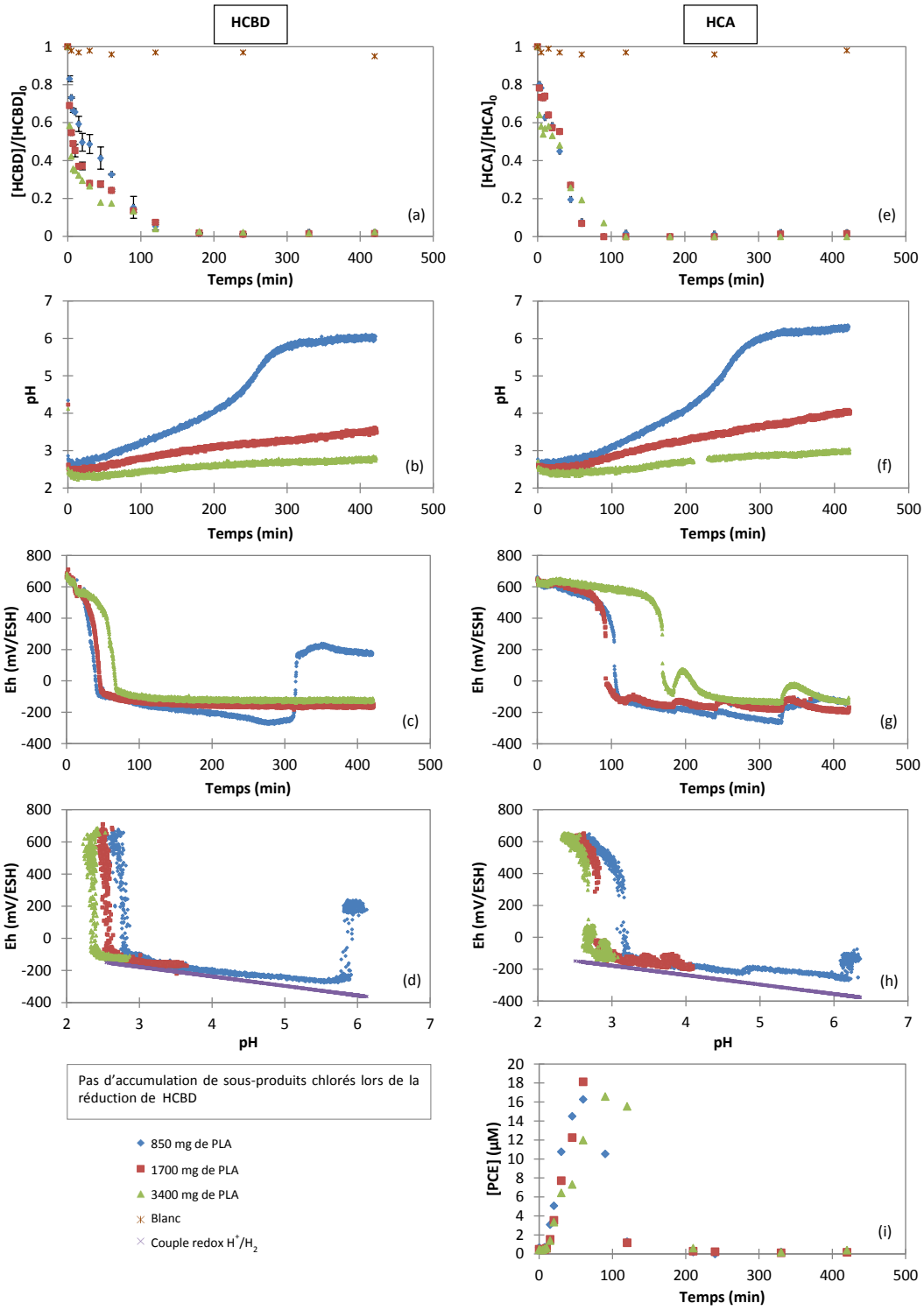


FIGURE 4.9 – Influence de la quantité de matrice sur la réduction de HCBD et HCA par les particules Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0$ = 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C. (a) et (e) = évolution de la concentration en polluant, (b) et (f) = évolution du pH, (c) et (g) = évolution du Eh, (d) et (h) = évolution du Eh en fonction du pH, (i) évolution de la concentration en PCE.

Pour prouver que la réactivité est toujours importante, une autre expérimentation consistant à réinjecter régulièrement une quantité de HCBD a été réalisée en présence de 850 et 3 400 mg de PLA. Les résultats sont présentés en figure 4.10. Dans les deux cas, la déchloration est plus rapide lors de la deuxième injection de polluant (après 3 heures), ce qui peut être expliqué par la présence initiale d'hydrogène atomique dans le système, comme indiqué par la valeur négative du potentiel redox. Ainsi, la disparition initiale de HCBD résulte dans ce cas à la fois de l'adsorption et de la réduction par l'hydrogène.

Pour la troisième introduction de HCBD, après 6 heures, la déchloration n'est plus complète avec 850 mg de PLA, tandis que la déchloration est très similaire à celle de la deuxième injection avec 3 400 mg de PLA. Ainsi, l'ajout de PLA permet de maintenir une forte réactivité sur une plus longue durée. Pour la quatrième injection, après 23 heures, une déchloration complète est toujours observée avec 3 400 mg de PLA, bien qu'elle soit plus lente. Cette diminution de la réactivité, aussi bien pour 850 que 3 400 mg, peut être expliquée par le recouvrement progressif des spots de palladium, lieu principal de production et accumulation de H_2, par une couche d'(oxy-)hydroxydes de fer (YAN et al., 2010; ZHU et LIM, 2007).

Lors des différents ajouts de HCBD, on remarque que la variation du pH est beaucoup plus faible durant les premières minutes (figures 4.10 c et d). Ce phénomène caractérise l'adsorption de HCBD sur les particules, qui entraîne une diminution des sites de production de H_2. Cela permet également de dire que l'échange électronique direct entre HCBD et la surface des particules est très limité, et que la réaction de déchloration a bien lieu par l'hydrogène atomique.

Pour les deux expériences, il faut rappeler que l'ouverture du réacteur pour le prélèvement d'échantillons entraîne l'évacuation de H_2 et l'introduction de O_2. Cela permet d'expliquer l'évolution du pH et du potentiel redox :

— avec 850 mg de PLA, comme le pH augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur de 6 en moins de 300 min, la formation des couches de passivation est caractérisée par la diminution progressive du pH après 400 min, notamment après la quatrième injection de HCBD. Le potentiel redox évolue alors de manière anti-corrélée au pH et est fixé principalement par les espèces de fer en solution (figure 4.10 c).

— avec 3 400 mg de PLA, le pH est fortement acide sur une période de temps beaucoup plus importante, celui-ci étant inférieur à 4 après 1800 min. Pour les troisième et quatrième injections, on remarque que le potentiel redox prend rapidement une valeur positive avant de retrouver une valeur proche du couple H^+/H_2 dès lors que la concentration en polluant devient faible, même après 1 800 min (figure 4.10 d). Cela permet de confirmer le maintien de la production de H_2 — et donc de conditions fortement réductrices dans le système — sur un temps plus important par le simple ajout du subtrat biodégradable.

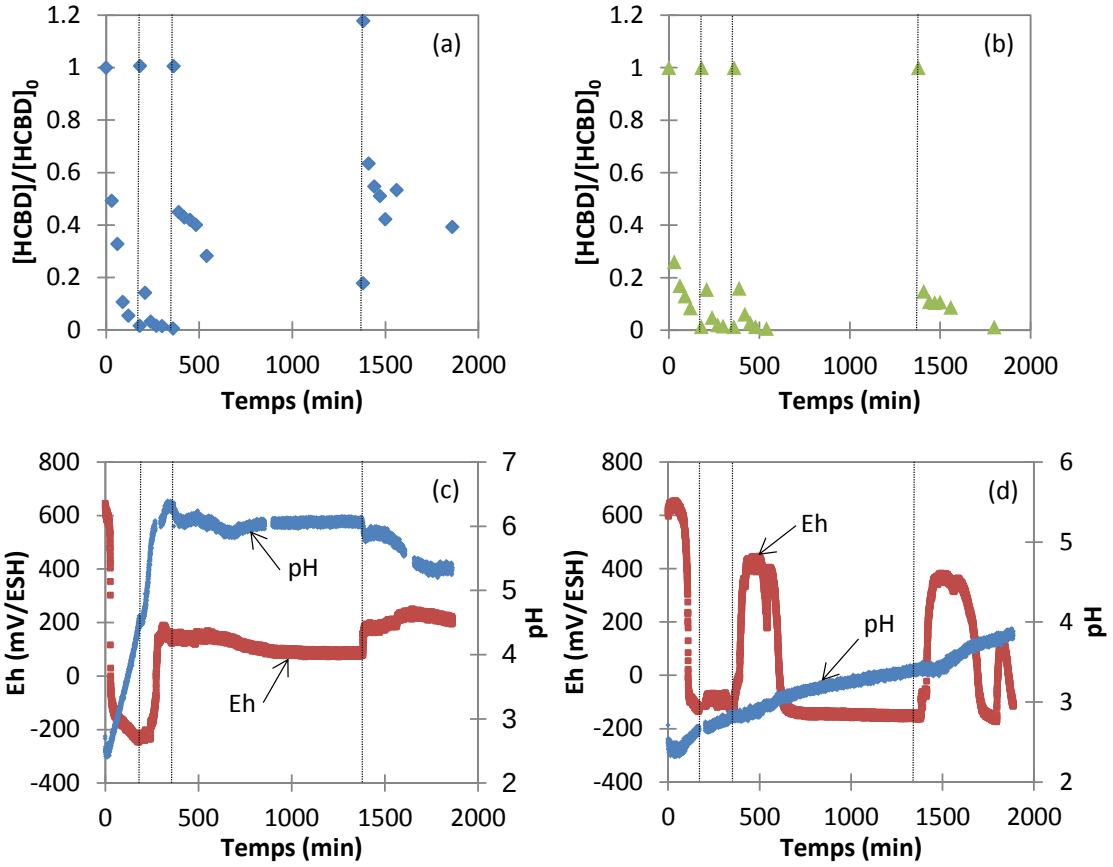


FIGURE 4.10 – Influence de la quantité de PLA sur la réactivité des particules de Pd/Fe lors de l'ajout successif de HCBD. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) = évolution de la concentration en HCBD avec 850 mg de PLA, (b) évolution de la concentration en HCBD avec 3 400 mg de PLA, (c) = évolution du pH et du potentiel redox avec 850 mg de PLA, (d) = évolution du pH et du potentiel redox avec 3 400 mg de PLA

4.2.3 Conclusion

L'ensemble des essais a permis de proposer un mécanisme de dégradation de HCBD et HCA par réduction à l'aide de microparticules de Pd/Fe dans de l'acide polylactique. Les résultats montrent que les particules, qui présentent une couche d'oxyde de fer en surface, ont deux rôles distincts : l'adsorption du polluant et la production de H_2, le principal réducteur du système. La disparition initiale du polluant est attribuée à la sorption du polluant dans le PLA et son adsorption en surface des particules (notés en sorption). Une trop faible quantité de particules résulte en une faible production d'hydrogène atomique, ce qui ne permet pas d'observer une déchloration totale en 420 min. Lorsque la quantité est suffisante, l'accumulation de H_2 dans le système est observée grâce aux mesures du potentiel redox. Egalement, lorsque H_2 est déjà présent dans le système (absorbé/adsorbé au niveau du palladium), la dégradation du polluant est beaucoup plus rapide.

L'ajout d'acide polylactique pour une même quantité de microparticules de Pd/Fe lors de la préparation de la suspension entraîne une augmentation de la disparition initiale du polluant en phase aqueuse. L'acide polylactique hydrophobe permet ainsi de favoriser la contact entre le polluant organique hydrophobe et la surface des microparticules. Toutefois, l'augmentation en acide polylactique entraîne une diminution de la production initiale de H_2 et un blocage du transfert de matière vers la surface des particules, ralentissant alors la déchloration du polluant. L'augmentation d'acide polylactique permet cependant de maintenir un pH acide sur une plus grande période de temps, afin de limiter la formation de couche d'hydroxydes et/ou oxy-hydroxydes de fer en surface et donc de maintenir de fortes conditions réductives dans le système.

L'absence de sous-produits chlorés lors de la dégradation de HCBD peut s'expliquer par une rapide déchloration en surface des particules, tandis que la réaction d'hydrogénation se déroule progressivement. La formation et accumulation du PCE à partir de HCA semble indiquer un rapide réarrangement intramoléculaire qui entraine la formation d'une double liaison C=C, comme proposé par SONG et CARRAWAY (2005), alors que l'hydrogénation est plus lente. Le PCE réagit à son tour d'une manière similaire à HCBD, avec la formation d'un radical C_2 avant l'hydrogénation en éthane ou la production de C_4 par réaction de couplage.

4.3 Cinétique de la déchloration réductrice

L'étude mécanistique a conduit à conclure que la déchloration fait intervenir les différentes étapes d'une réaction hétérogène, notamment la sorption et la réaction de surface. Cette section se base sur les résultats expérimentaux de la section précédente et propose différents modèles cinétiques pour la représentation de la disparition des polluants.

4.3.1 Loi de pseudo-premier ordre

Dans un premier temps, une loi de pseudo-premier ordre a été appliquée pour exprimer la vitesse de disparition de HCBD ou de HCA. Bien qu'elle ne prenne pas en compte les phénomènes d'une réaction hétérogène, celle-ci est largement utilisée dans la bibliographie pour la dégradation des composés organochlorés par les particules à base de fer zéro-valent. La loi de pseudo-premier ordre est exprimée selon l'équation 4.11.

$$\frac{-d\mathrm{C}}{dt} = k_{obs} \cdot \mathrm{C} \tag{4.11}$$

où C ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) est la concentration du polluant au temps t (min) et k_{obs} ($\mathrm{min^{-1}}$) est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sont présentées dans le tableau 4.2. Pour les essais avec moins de 600 mg de microparticules (figure 4.11), l'approximation du pseudo-premier ordre ne peut être utilisée, ce qui peut être expliqué par une trop faible concentration en réactif (la dégénérescence de l'ordre ne peut donc pas être appliquée). Du fait que la disparition initiale ait été attribuée à la sorption du composé en surface des particules et non à la déchloration, le point t_0 n'a pas été sélectionné pour le calcul de l'ordre. Egalement, les points situés sur un plateau (concentration nulle ou dégradation non complète) ne sont pas pris en compte.

TABLEAU 4.2 – Constante de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCBD et HCA dans l'eau Milli-Q en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe.

			Hexachlorobutadiène		Hexachloroéthane	
$m_{\mathrm{Pd/Fe}}$ (mg)	m_{PLA}(mg)	T (°C)	$[\mathrm{HCBD}]_0$ ($\mu\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	k_{obs} ($\mathrm{min^{-1}}$)	$[\mathrm{HCA}]_0$ ($\mu\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	k_{obs} ($\mathrm{min^{-1}}$)
600	850	25	38,5	0,0235 (R^2 = 0,9798)	42,2	0,0349 (R^2 = 0,9630)
600	1 700	25	38,5	0,0189 (R^2 = 0,9621)	42,2	0,0296 (R^2 = 0,9376)
600	3 400	25	38,5	0,0176 (R^2 = 0,9177)	42,2	0,025 (R^2 = 0,9505)
600	850	12	38,5	0,0076 (R^2 = 0,9358)	42,2	0,0034 (R^2 = 0,9701)
600	850	35	38,5	0,0324 (R^2 = 0,9605)	42,2	0,0929 (R^2 = 0,9390)
600	850	25	17	0,0308 (R^2 = 0,9630)	21,1	0,0357 (R^2 = 0,9397)
600	850	25	75,6	0,0232 (R^2 = 0,9911)	84,5	0,0103 (R^2 = 0,9723)

Comme remarqué précédemment, la constante de vitesse diminue lorsque la quantité d'acide polylactique augmente de 850 à 3 400 mg, passant de 0,0235 à 0,0176 $\mathrm{min^{-1}}$ pour HCBD et de 0,0349 à 0,0250 $\mathrm{min^{-1}}$ pour HCA lorsque la concentration initiale en polluant est de 10 $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$. Bien que la disparition initiale soit plus importante du fait d'une meilleure adsorption, la transformation réelle du polluant (déchloration) est plus lente lorsque la quantité de PLA augmente. Cela est également confirmé avec la production et accumulation du PCE à partir de HCA, plus importante avec 3 400 mg de PLA. En utilisant une régression non linéaire sur l'ensemble des points (figure 4.12), on remarque que le modèle est représentatif pour la disparition de HCA avec les trois quantités de PLA. Pour HCBD, un écart important au modèle est observé pour les points expérimentaux lors de la seconde étape de la disparition (réaction de surface). Le modèle semble donc avoir des limites lorsqu'il existe une forte différence de disparition entre la sorption et la réaction de surface.

La vitesse de disparition de HCA diminue lorsque la concentration initiale augmente, et une plus grande production et accumulation de PCE est observée. Ainsi, un temps plus long que 420 minutes aurait été nécessaire pour obtenir une dégradation totale de HCA pour la plus forte concentration initiale. Egalement, comme le dihydrogène produit est toujours consommé, aucun changement de couple redox n'a été observé sur cette période. La vitesse de disparition de HCBD diminue lorsque la concentration initiale passe de 5 à 10 $mg \cdot L^{-1}$, mais est identique en passant de 10 à 20 $mg \cdot L^{-1}$. Cela peut signifier qu'à partir de 10 $mg \cdot L^{-1}$, la réaction globale est contrôlée par la réaction de surface (HUANG et al., 2016). En utilisant une régression non linéaire sur l'ensemble des points (figure 4.13), le modèle de pseudo-premier ordre est bien représentatif de la dégradation de HCBD et de HCA pour les trois concentrations initiales.

Concernant l'influence de la température, la régression non linéaire (figure 4.14) montre que le modèle est représentatif pour la dégradation des deux polluants à 25 et 35 °C. Pour la dégradation à 12 °C, une importante déviation est observée avec l'ensemble des points expérimentaux pour la disparition de HCBD et de HCA. La loi d'Arrhenius a ensuite été appliquée pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

$$\ln k_{obs} = \ln \mathrm{A} - \frac{\mathrm{E}a}{\mathrm{RT}} \tag{4.12}$$

où k_{obs} est la constante de vitesse (min^{-1}), A le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), Ea l'énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température (K).

La loi de Eyring a également été utilisée pour le calcul des grandeurs thermodynamiques d'activation.

$$\ln \frac{k_{obs}}{\mathrm{T}} = \frac{-\Delta^{\ddagger}\mathrm{H}^0}{\mathrm{R}} \cdot \frac{1}{\mathrm{T}} + \ln \frac{k_{\mathrm{B}}}{h} + \frac{\Delta^{\ddagger}\mathrm{S}^0}{\mathrm{R}} \tag{4.13}$$

où $\Delta^{\ddagger}H^0$ est l'enthalpie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$) et $\Delta^{\ddagger}S^0$ est l'entropie d'activation ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.3. Les énergies d'activation calculées sont supérieures à 30 $kJ \cdot mol^{-1}$, ce qui indiquerait que le processus global de dégradation de HCBD et de HCA est contrôlé par la réaction (adsorption + réduction) et non par le transfert de masse (LASAGA, 1981; PILLING et SEAKINS, 1995; WALTER, 1995). L'énergie d'activation est plus importante pour HCA que pour HCBD, ce qui indique que moins d'énergie est nécessaire pour la réaction de dégradation de HCBD. Les conditions énergétiques requises pour la dégradation de HCBD sont donc plus favorables que pour celle de HCA. Cependant, l'entropie d'activation calculée est négative pour HCBD et positive pour HCA. Ainsi, la dégradation de HCBD passe par la formation d'un complexe réactionnel plus stable sur la surface des particules (BANSAL, 2004). Ce résultat est cohérent avec le fait que le composé reste fortement adsorbé en surface jusqu'à sa déchloration totale.

L'équation 4.14, déjà proposée précédemment, peut être décomposée selon les équations 4.15 et 4.16 pour faire intervenir un complexe activé en surface :

$$\mathrm{C_4Cl_6} + 16\,\mathrm{H}^{*} \xrightarrow{\mathrm{Pd}} \mathrm{C_4H_{10}} + 6\,\mathrm{Cl^-} + 6\,\mathrm{H^+} \tag{4.14}$$

$$C_4Cl_6 \xrightarrow{Pd} C_4^{\ddagger} + 6\,Cl^- \tag{4.15}$$

$$C_4^{\ddagger} + 16\,H^* \xrightarrow{Pd} C_4H_{10} + 6\,H^+ \tag{4.16}$$

Cette perte de degré de liberté indique toutefois que la réaction n'est pas favorable, à l'inverse de la dégradation de HCA qui est favorable du fait de la formation d'un intermédiaire réactionnel moins stable, ce qui peut expliquer l'apparition et la désorption d'un sous-produit de dégradation. Ainsi, au global, la disparition de HCA est plus rapide que la disparition de HCBD.

TABLEAU 4.3 – Paramètres d'activation obtenus pour la déchloration de HCBD ou de HCA par les microparticules de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0 = 42{,}2\ \mu mol \cdot L^{-1}$.

Composé	Ea ($kJ \cdot mol^{-1}$)	A (min^{-1})	$\Delta^{\ddagger}H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta^{\ddagger}S^0$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
HCBD	47,1 (R^2 = 0,955)	$3{,}42 \cdot 10^6$	44,6 (R^2 = 0,950)	-162
HCA	101,9 (R^2 = 0,983)	$1{,}92 \cdot 10^{16}$	99,4 (R^2 = 0,982)	24,5

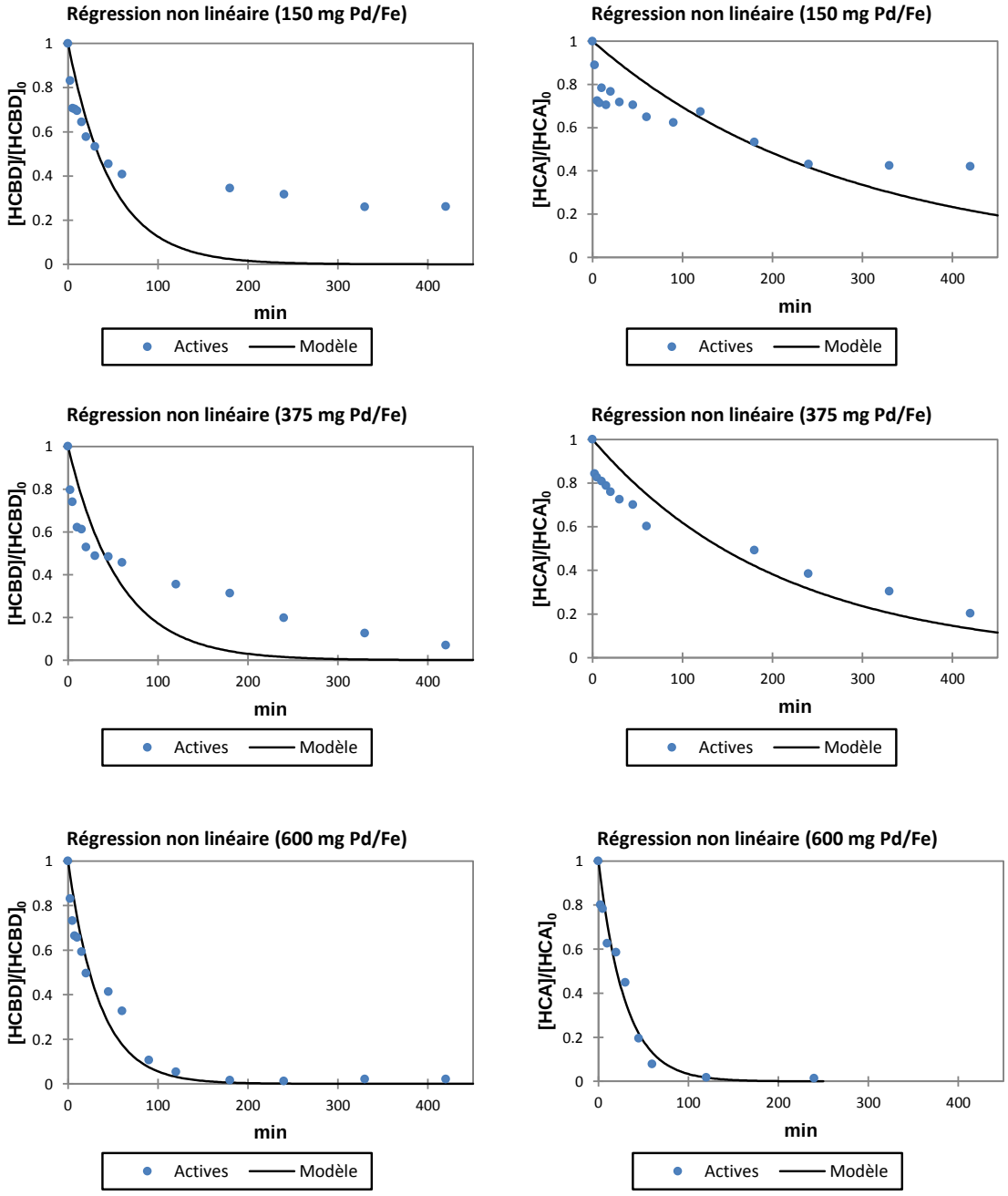


FIGURE 4.11 – Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 850 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0 = 42{,}2\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

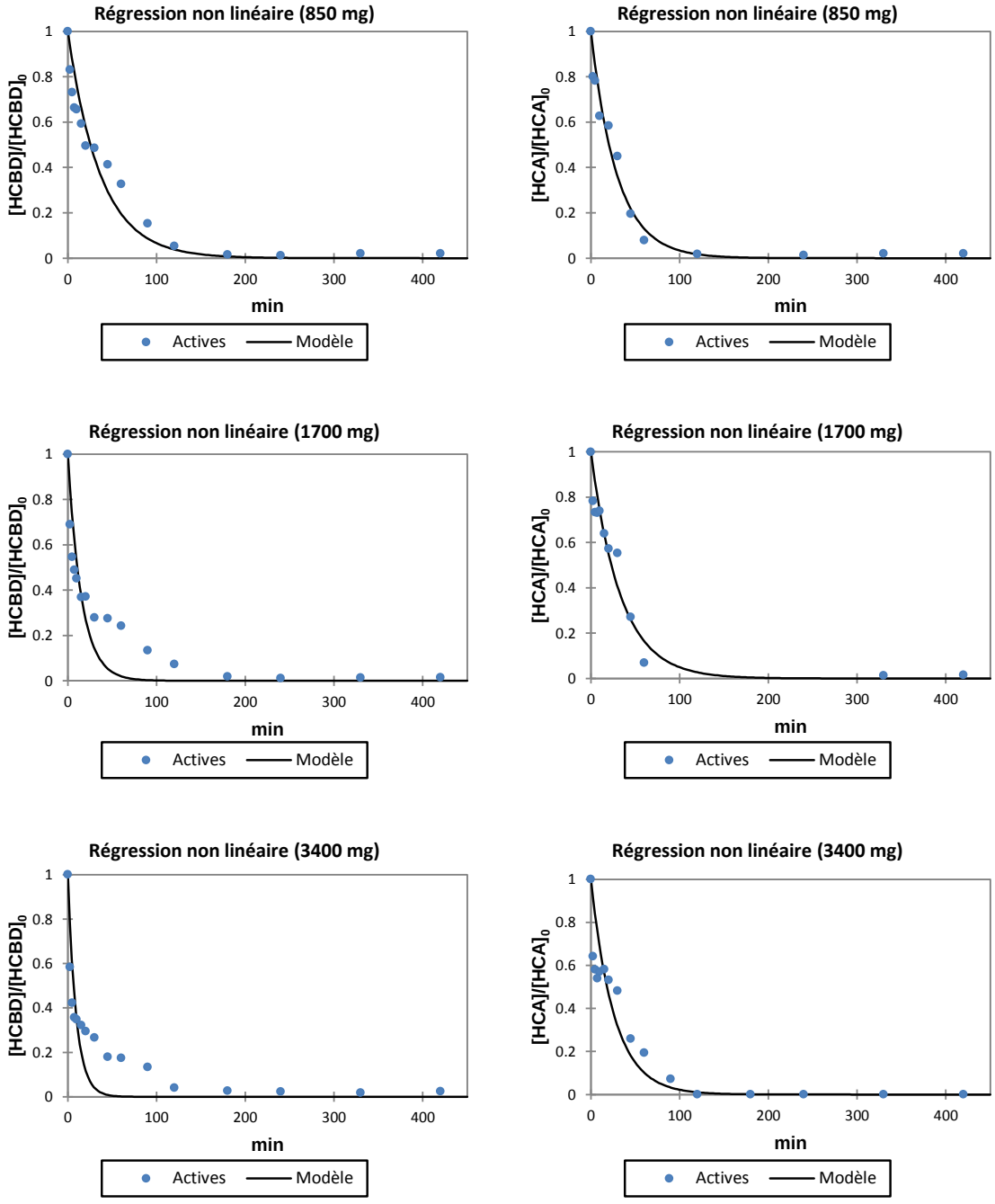


FIGURE 4.12 – Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes quantités de PLA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

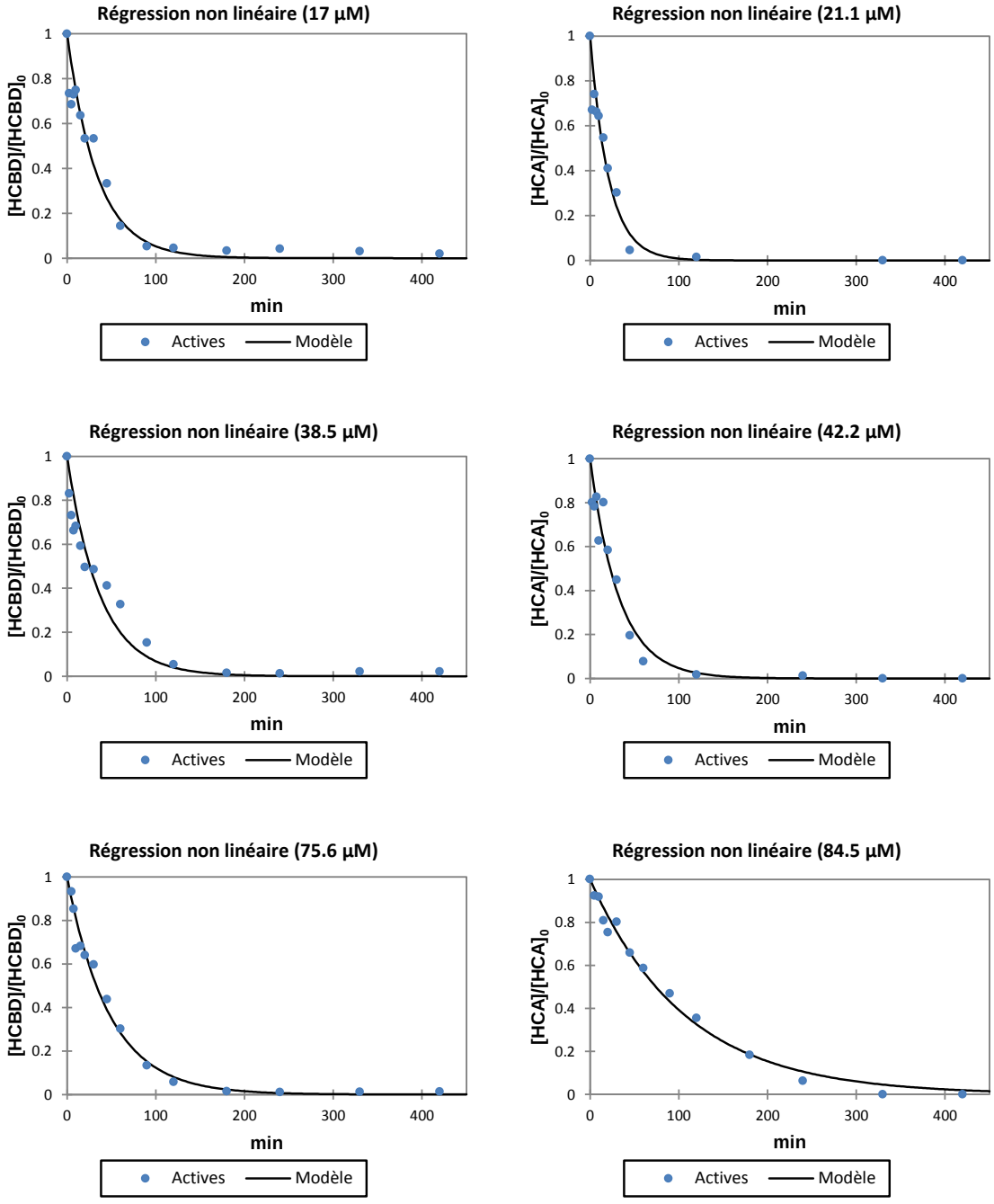


FIGURE 4.13 – Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes concentrations initiales. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C.

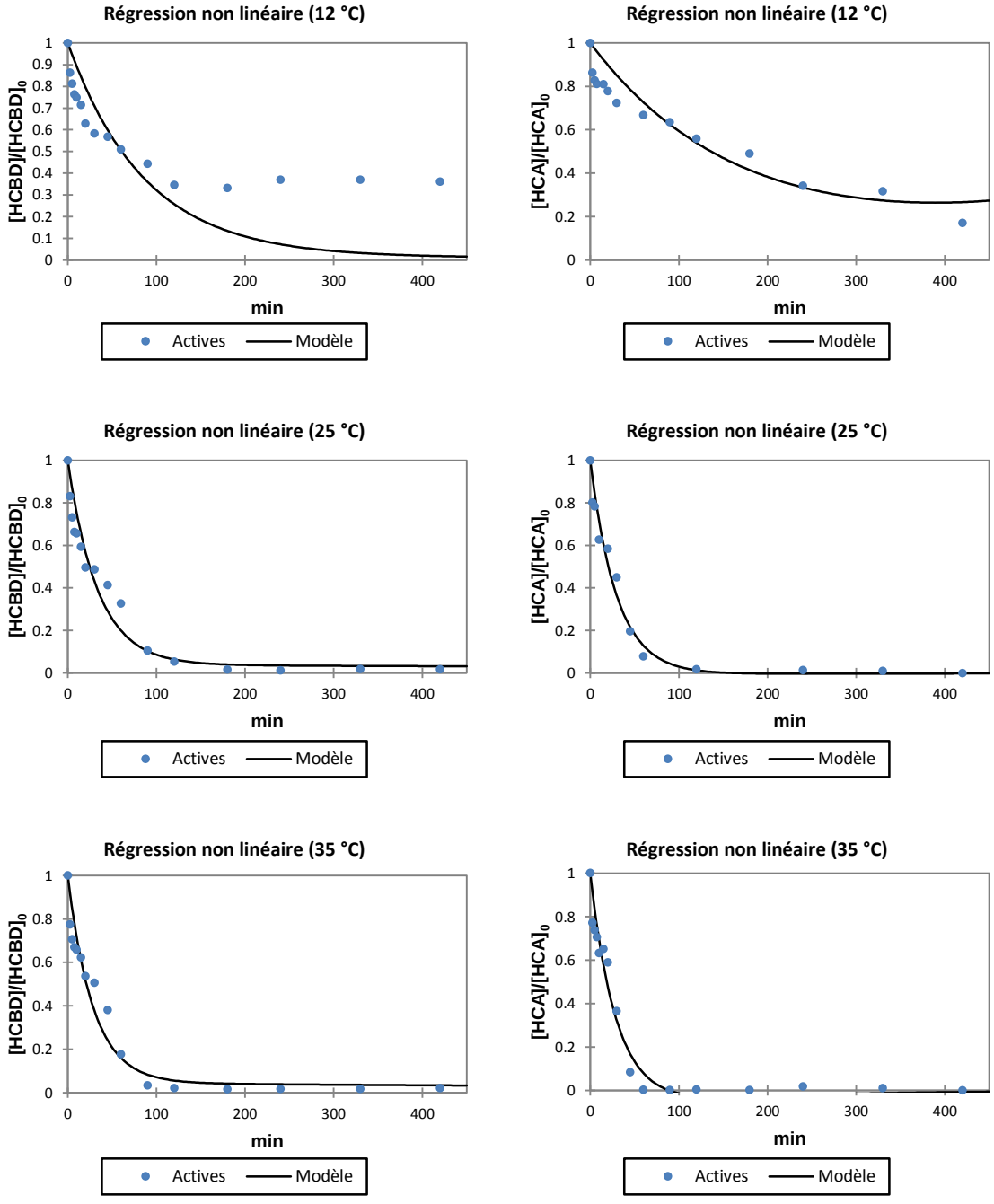


FIGURE 4.14 – Utilisation d'une loi de pseudo-premier ordre avec les différentes températures. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0$ = 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$.

Les constantes de vitesse obtenues pour les ajouts successifs d'HCBD sont présentées dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 – Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 et 3 400 mg d'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Quantité de PLA	k 2ème injection (min^{-1})	k 3ème injection (min^{-1})	k 4ème injection (min^{-1})
850 mg	0,0199 (R^2 = 0,8821)	0,0009 (R^2 = 0,8788)	0,0009 (R^2 = 0,8626)
3 400 mg	0,0258 (R^2 = 0,926)	0,0212 (R^2 = 0,9597)	0,003 (R^2 = 0,7874)

Avec 850 mg de PLA, on remarque que les coefficients de détermination (R^2) sont inférieurs à 0,9 dès la deuxième injection. Egalement, même si la diminution des concentrations est plus rapide pour la deuxième injection de polluant, la constante calculée est inférieure à celle obtenue pour la première injection. L'utilisation des lois de pseudo-premier ordre n'est donc pas adaptée pour décrire l'évolution des concentrations à long terme (figure 4.15).

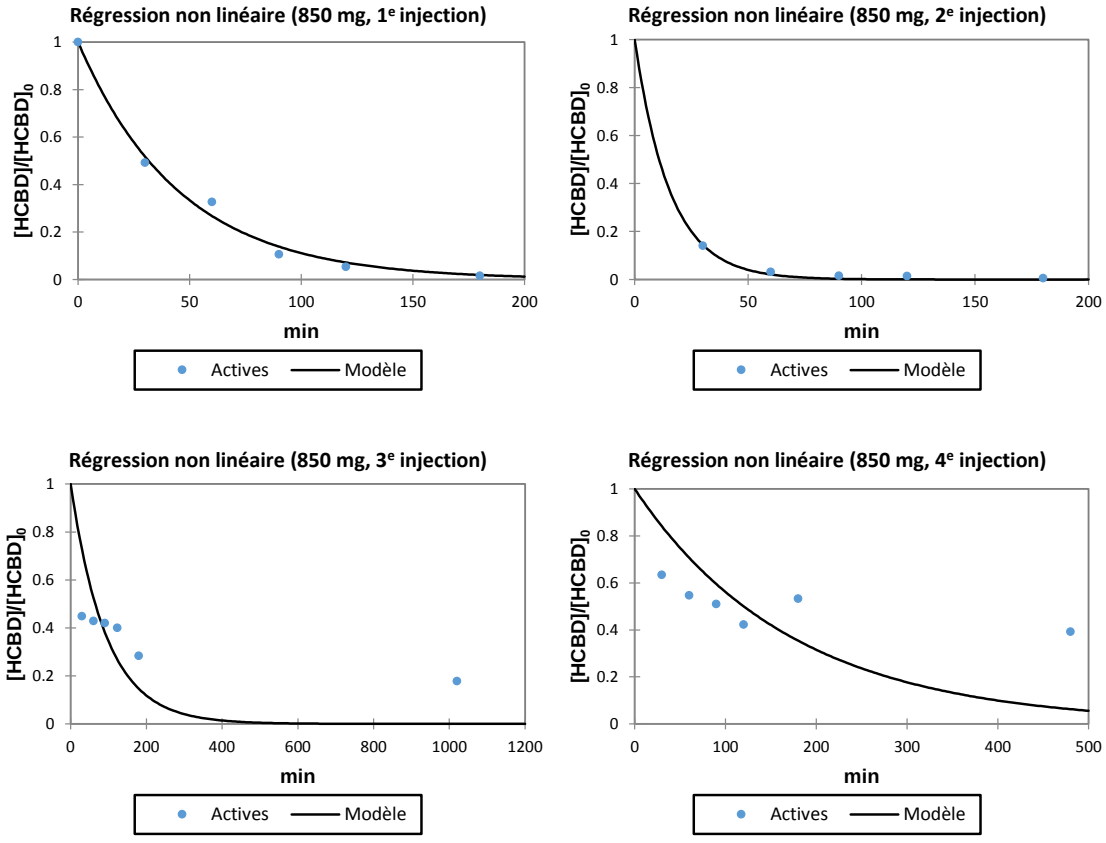


FIGURE 4.15 – Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg de PLA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Avec 3 400 mg de PLA, les coefficients de détermination pour le pseudo-premier ordre restent supérieures à 0,9 pour les deuxième et troisième injections, et les constantes de vitesse calculées sont supérieures à celle obtenue lors de la première injection. Il n'y a plus de limitation du fait de la présence suffisamment importante de donneurs d'électrons dans le système, ce qui permet de rendre valide la loi de pseudo-premier ordre. Cela confirme le fait que ce sont les produits de corrosion, et notamment H_2, qui permettent la déchloration réductrice du composé chloré. Pour la quatrième injection, le modèle n'est toutefois plus adapté (figure 4.16).

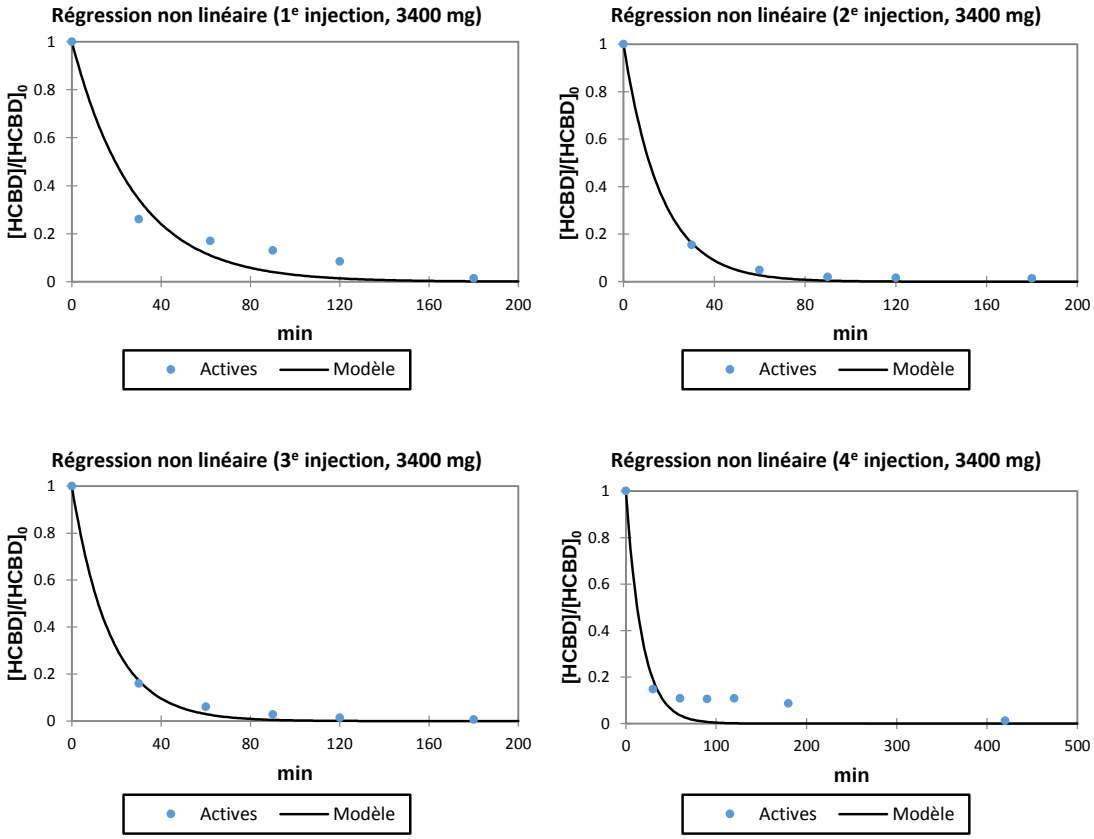


FIGURE 4.16 – Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg de PLA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Pour HCA, les valeurs obtenues peuvent être comparées à des précédentes études utilisant également des particules à base de fer zéro-valent. Le tableau 4.5 regroupe des valeurs de constantes de vitesse de réduction de HCA rapportées dans la littérature. On remarque que les constantes de vitesse normalisées, qui prennent en compte la surface spécifique et la concentration massique en particules, sont plus importantes avec les particules utilisées pour cette étude. Seule l'étude de SONG et CARRAWAY (2005) montre une constante de vitesse importante et proche de celles obtenues ici, malgré le fait que leur étude ait été réalisée uniquement à l'aide de nanoparticules de fer seules. En comparant avec les autres études, les constantes obtenues au cours de cette étude sont de plusieurs ordres de grandeur plus grands, ce qui peut être expliqué par l'effet bénéfique du PLA sur la réduction. Il faut toutefois rappeler que bien que l'utilisation des constantes de vitesse

normalisées soit répandue, ce modèle ne dépend pas uniquement de la réactivité du fer mais également des conditions expérimentales (pH, taille des particules, agitation, etc.) (NOUBACTEP, 2009). Il est donc difficile de tirer une conclusion claire et définitive du fait que les conditions expérimentales peuvent être très différentes d'une étude à l'autre.

TABLEAU 4.5 – Comparaison des constantes de vitesse de réduction de HCA entre les valeurs de la littérature et de cette étude.

Réactif	$[HCA]_0$ ($\mu mol \cdot L^{-1}$)	a_S ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ρ_M ($g \cdot L^{-1}$)	k_{obs} (h^{-1})	k_{SA} ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	T (°C)	Ref. [a]
nZVI	$\simeq 105$	$27,9 \pm 1,7$	0,081	1,73	0,77	23 ± 1	a
Pd/Fe	127	33,5	5	3,35	0,02	22 ± 1	b
ZVI	50	0,3	500	1,098	0,0073	-	c
Cu/Fe				2,044	0,0136		
Ag/Fe				2,842	0,0189		
Pd/Fe				1,267	0,0084		
nPd/μZVI	21,1	< 1	0,6	2,094	> 3,49	$25 \pm 0,5$	d
	42,2			2,142	> 3,57		
	84,5			0,618	> 1,03		

a. a = SONG et CARRAWAY (2005), b = LIEN et ZHANG (2005), c = WU et al. (2014), d = cette étude.

4.3.2 Modèle de Wang et al. (2013)

Le deuxième modèle utilisé est celui de (WANG et al., 2013). Il prend en compte les différences importantes observées entre la disparition initiale du polluant, associée principalement à l'adsorption, et la cinétique de déchloration. Pour expliquer la décroissance du polluant, ce modèle fait donc intervenir deux termes. L'équation est la suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot k_r \cdot t) + (1-\alpha) \cdot \exp(-k_r \cdot t) \tag{4.17}$$

où k_a la constante de vitesse liée à l'adsorption du polluant (/ min) et k_r est la constante de vitesse associée à la réaction de surface (/ min). α et $1-\alpha$ représentent respectivement le poids associé à la première étape (sorption et réaction de surface) et à la seconde étape (réaction de surface). Ce modèle présente toutefois une incohérence au niveau des unités sur le terme dans l'exponentielle de la première étape.

La détermination des paramètres de cinétique est généralement réalisée à l'aide d'un outil de régression non linéaire. Pour cette étude, le logiciel de statistique XLSTAT couplé à Microsoft Excel a été utilisé. Le calcul se fait par itération afin de minimiser la somme quadratique des écarts entre les données expérimentales et le modèle (voir annexe E.1). Les résultats des régressions non linéaires obtenus par le modèle proposé par WANG et al. (2013) sont présentés dans le tableau 4.6.

Cette loi ne s'applique toujours pas en cas de trop faible quantité de microparticules de Pd/Fe, c'est-à-dire lorsque la disparition du polluant est incomplète (figure 4.17). Avec les

différentes quantités de PLA (figure 4.18), le modèle de Wang permet une meilleure représentation de la disparition de HCBD. Peu de différences sont observables graphiquement entre le modèle de Wang et la loi de pseudo-premier ordre pour la disparition de HCA. Une même conclusion peut être formulée pour les différentes concentrations initiales et les différentes températures (figures 4.19 et 4.20), où la loi de pseudo-premier ordre et la loi de Wang donnent une représentation graphique très similaire.

TABLEAU 4.6 – Calcul des paramètres cinétiques à partir des régressions non linéaires sur le modèle de Wang (2013).

Polluant	Conditions	α	k_a (min^{-1})	k_r (min^{-1})	R^2
HCBD	150 mg Pd/Fe	0,023 ± 0,413	0,023 ± 2,539	0,023 ± 0,014	0,931
	375 mg Pd/Fe	0,128 ± 1,371	0,248 ± 2,166	0,032 ± 0,041	0,894
	600 mg Pd/Fe	0,042 ± 0,115	0,019 ± 0,341	0,031 ± 0,007	0,958
	850 mg PLA	0,042 ± 0,116	0,021 ± 0,344	0,031 ± 0,007	0,958
	1 700 mg PLA	0,420 ± 0,031	0,046 ± 0,011	0,227 ± 0,030	0,992
	3 400 mg PLA	0,417 ± 0,030	0,025 ± 0,008	0,452 ± 0,089	0,991
	12 °C	0,012 ± 0,806	0,012 ± 15,845	0,012 ± 0,011	0,891
	25 °C	0,038 ± 0,115	0,014 ± 0,378	0,030 ± 0,006	0,959
	35 °C	0,046 ± 0,103	0,020 ± 0,257	0,035 ± 0,007	0,954
	17 µmol·L^{-1}	0,041 ± 0,111	0,024 ± 0,329	0,032 ± 0,007	0,959
	38,5 µmol·L^{-1}	0,054 ± 0,110	0,020 ± 0,242	0,033 ± 0,007	0,953
	75,6 µmol·L^{-1}	-0,002 ± 0,084	-0,007 ± 7,249	0,021 ± 0,003	0,984
HCA	150 mg Pd/Fe	0,286 ± 0,113	51,781 ± 74,409	0,001 ± 0,001	0,832
	375 mg Pd/Fe	0,059 ± 0,173	15,694 ± 94,396	0,006 ± 0,002	0,960
	600 mg Pd/Fe	-0,001 ± 0,066	-0,055 ± 5,391	0,034 ± 0,005	0,978
	850 mg PLA	-0,021 ± 0,257	0,148 ± 1,850	0,033 ± 0,010	0,978
	1 700 mg PLA	-0,045 ± 0,462	0,119 ± 1,127	0,028 ± 0,014	0,954
	3 400 mg PLA	0,066 ± 0,199	0,027 ± 0,275	0,043 ± 0,017	0,867
	12 °C	0,045 ± 0,298	-0,577 ± 2,157	0,006 ± 0,004	0,939
	25 °C	-0,007 ± 0,154	0,075 ± 2,600	0,034 ± 0,008	0,978
	35 °C	-0,096 ± 0,305	0,184 ± 0,517	0,034 ± 0,009	0,969
	21,1 µmol·L^{-1}	0,014 ± 0,133	0,035 ± 0,774	0,049 ± 0,011	0,959
	42,2 µmol·L^{-1}	-0,131 ± 0,492	0,189 ± 0,617	0,027 ± 0,011	0,956
	84,5 µmol·L^{-1}	-0,031 ± 0,183	-0,115 ± 1,594	0,009 ± 0,002	0,990

Le modèle proposé par Wang n'est pas adapté dans la majorité des cas pour représenter la dégradation des polluants, à savoir lorsque le coefficient α est inférieur à 0,1. Dans ce cas, le premier terme représentant l'adsorption et la dégradation initiale du composé est beaucoup plus faible que le deuxième terme représentant la cinétique seule. Le phénomène d'adsorption ne semble donc pas être limitant pour la dégradation des deux polluants. A la vue des valeurs des erreurs standards calculées, les valeurs des paramètres cinétiques ainsi obtenus sont approximatives. Toutefois, le modèle est très représentatif pour la dégradation de HCBD en présence de 1 700 ou 3 400 mg de PLA, où une forte disparition dans les 5 premières minutes est observée. Pour ses deux essais, le coefficient α est d'environ 0,42 avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,99. Ainsi, il y a bien deux voies parallèle à vitesse différentes pour la déchloration de HCBD lorsque la quantité de PLA augmente. Le fait que la loi s'applique mieux pour HCBD est non pas HCA peut être expliqué par la plus grande hydrophobicité de HCBD ($\log K_{ow}$ = 4,78 pour

HCBD et 4,14 pour HCA), qui a une plus grande affinité à l'adsorption sur les surfaces solides.

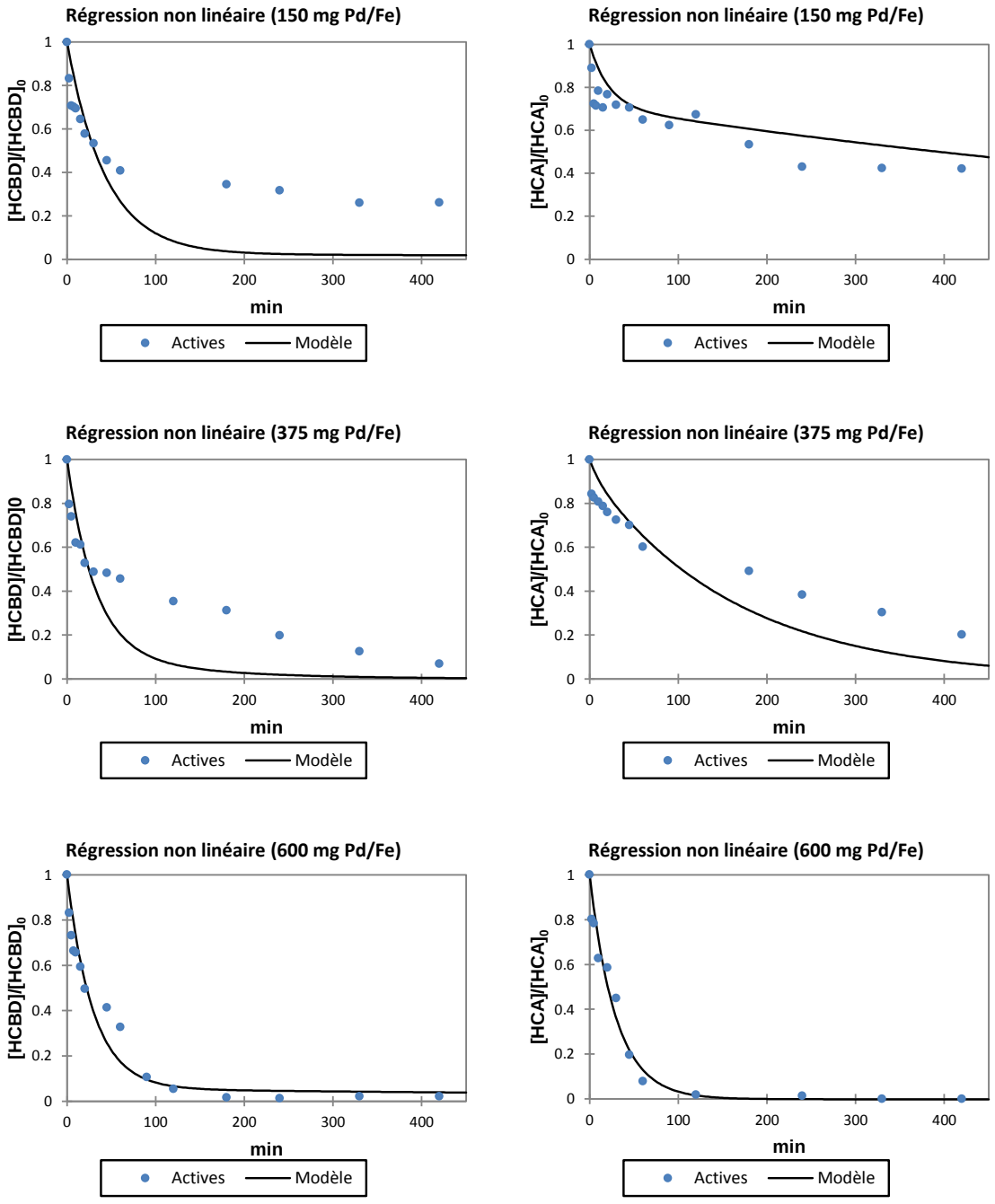


FIGURE 4.17 – Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

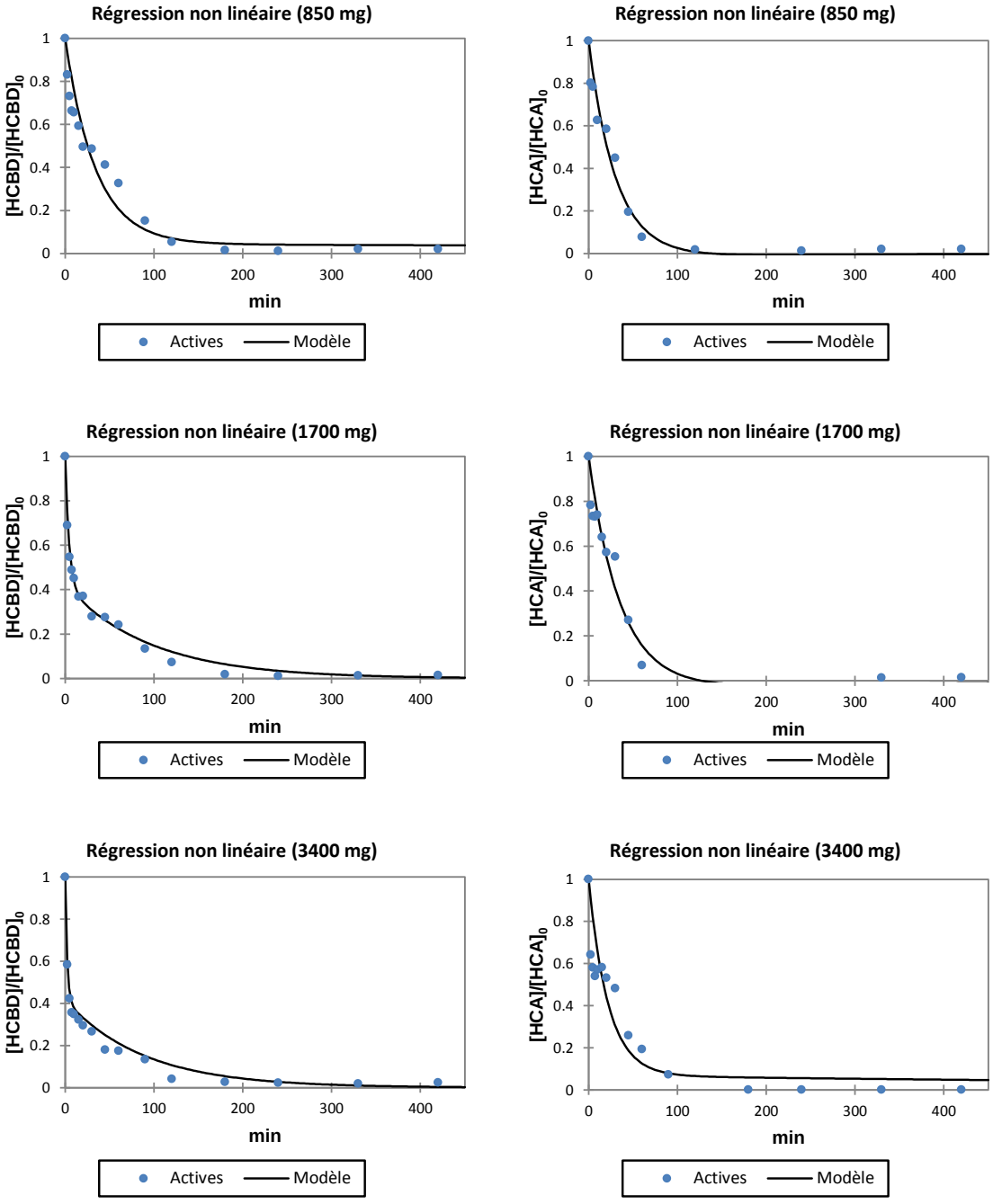


FIGURE 4.18 – Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes quantités de PLA de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

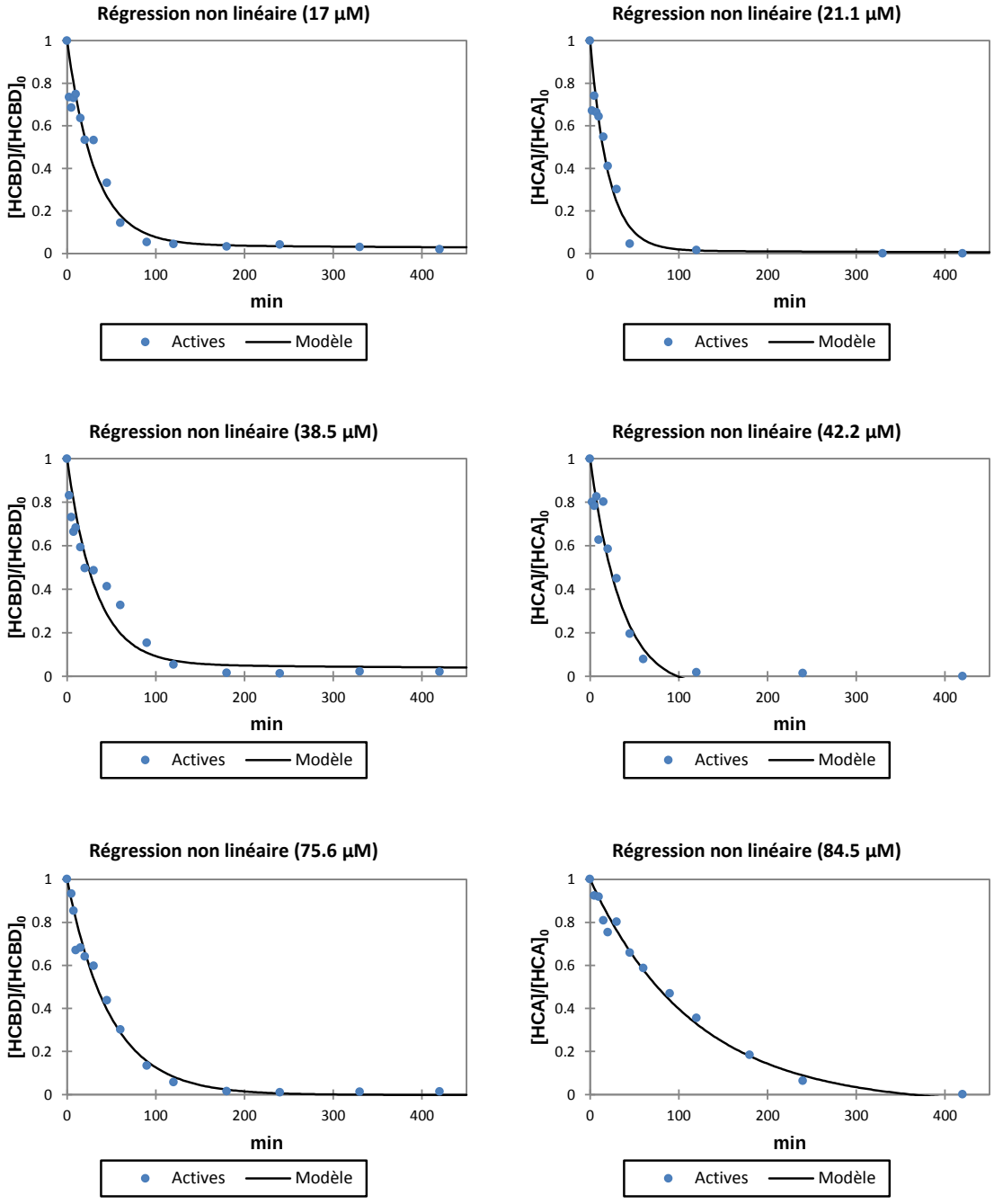


FIGURE 4.19 – Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes concentrations initiales. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C.

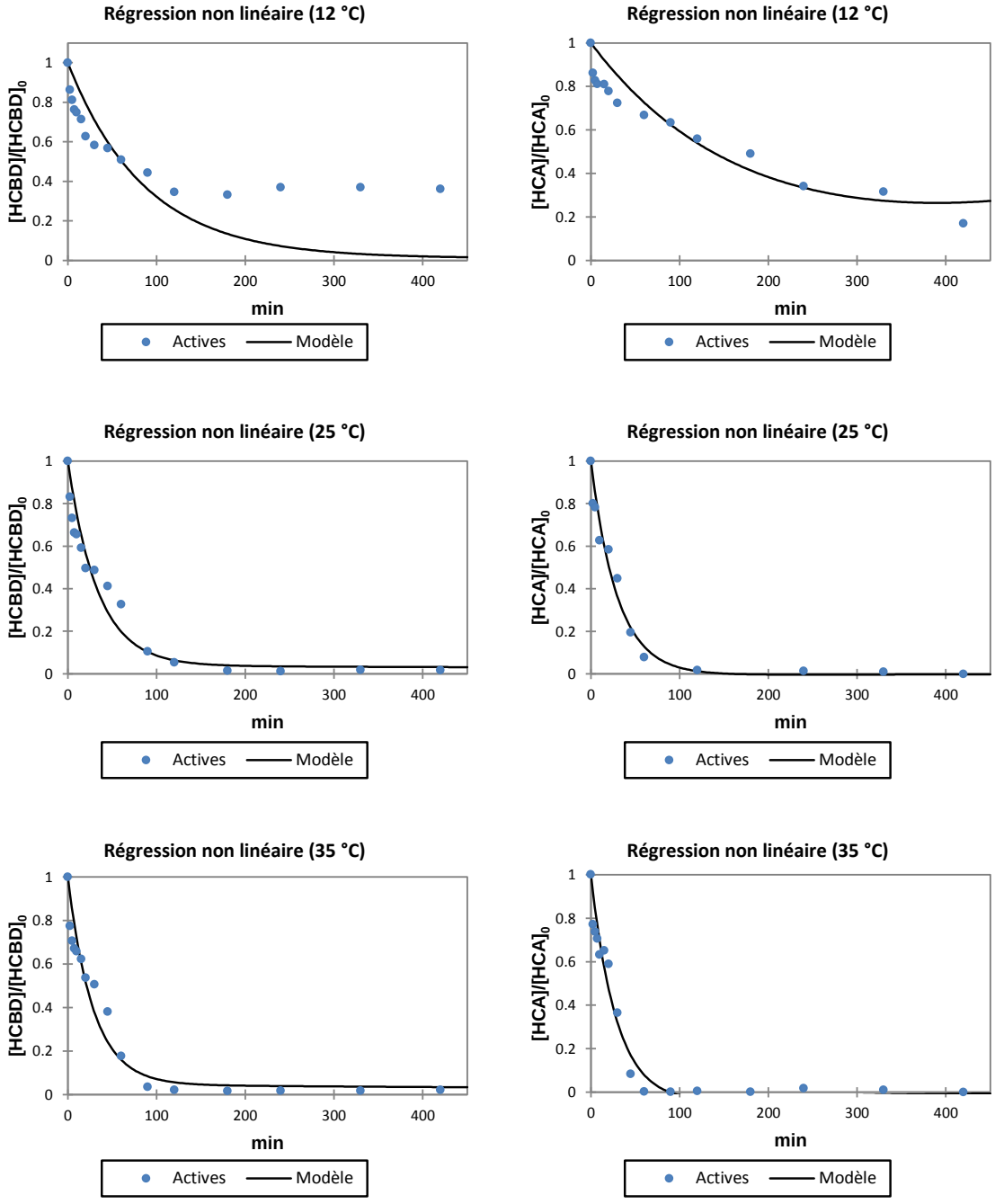


FIGURE 4.20 – Utilisation du modèle de Wang (2013) avec les différentes températures. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1} ou $[HCA]_0$ = 42,2 µmol·L^{-1}.

Les constantes de vitesse obtenues pour les ajouts successifs d'HCBD sont présentées dans le tableau 4.7.

Avec 850 mg de PLA, ce modèle permet une bonne représentation pour les deux premières et la quatrième injections (figure 4.21). Pour la troisième injection, le modèle ne permet pas de représenter la très rapide disparition initiale associée à une plus lente disparition par la suite.

TABLEAU 4.7 – Constantes de vitesse du modèle de Wang sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 ou 3 400 mg d'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Paramètres	850 mg de PLA			3 400 mg de PLA		
	2^e	3^e	4^e	2^e	3^e	4^e
α	0,028 ± 0,018	0 ± 0	0,518 ± 0,104	0,048 ± 0,021	0,235 ± 0,037	0,153 ± 0,021
k_a (min^{-1})	0,110 ± 0,087	1 ± 0	0,012 ± 0,024	0,123 ± 0,063	0,241 ± 0,040	0,028 ± 0,017
k_r (min^{-1})	0,070 ± 0,003	0,005 ± 0.002	0,045 ± 0,034	0,069 ± 0,003	0,097 ± 0,008	0,141 ± 0,055
R^2	0,9999	0,658	0,972	0,9999	0,9999	0,999

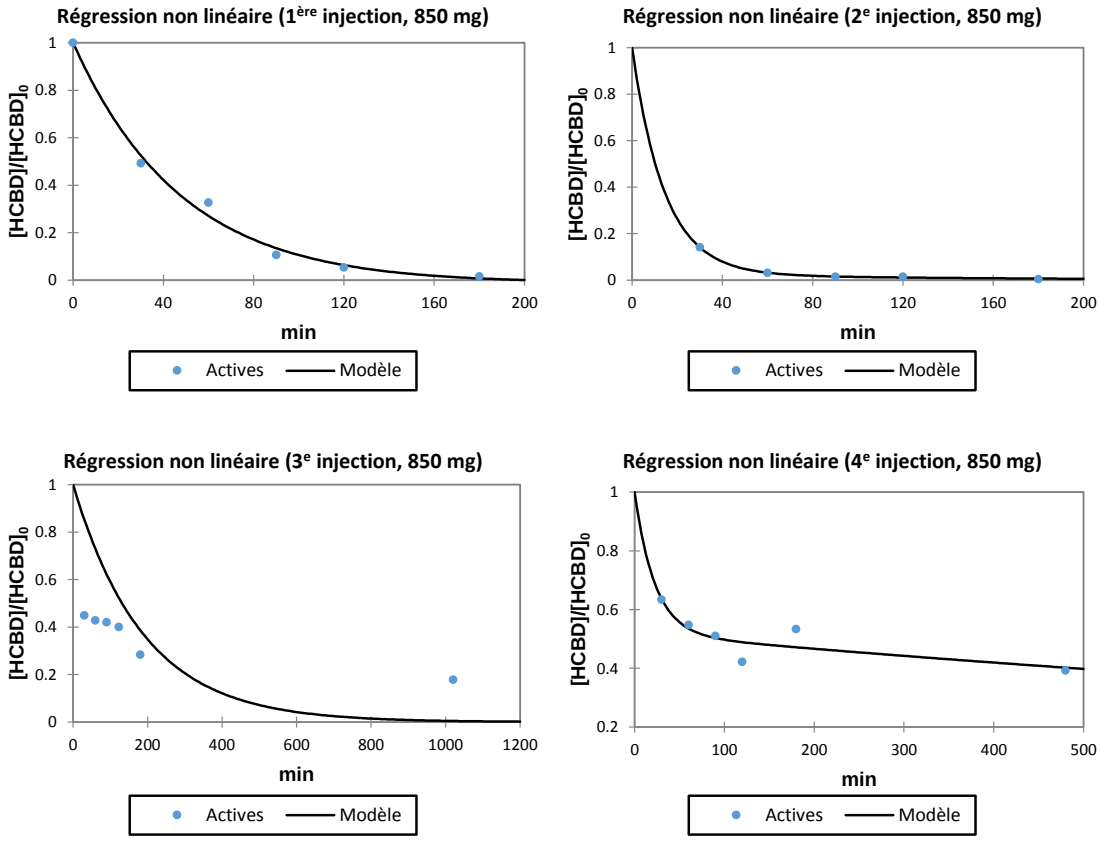


FIGURE 4.21 – Utilisation du modèle de Wang (2013) sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg d'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Avec 3 400 mg de PLA, le modèle donne une bonne représentation dans les différents cas étudiés (figure 4.22). Les paramètres calculés lors de la régression ne sont toutefois pas forcément totalement représentatifs. En effet, le faible nombre de points expérimentaux sur les premières minutes entraîne un calcul moins précis du fait d'une représentation

moins conforme à la réalité.

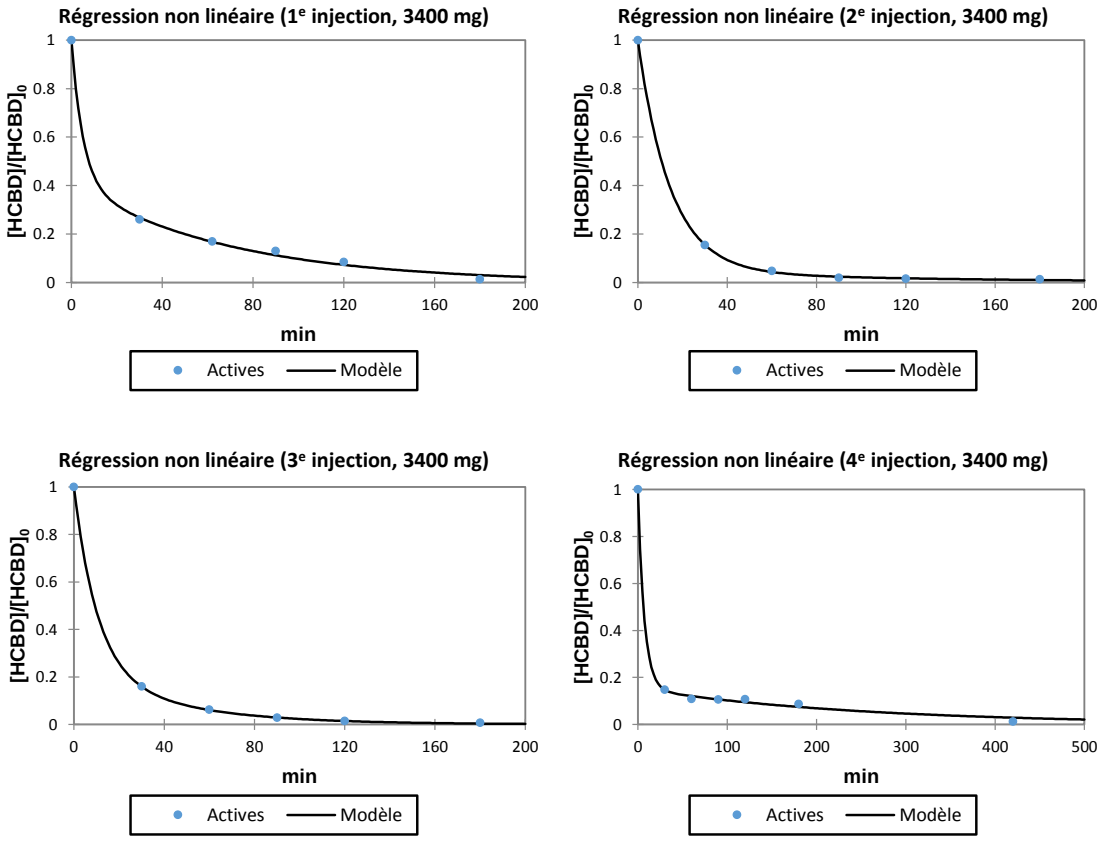


FIGURE 4.22 – Utilisation du modèle de Wang (2013) sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 3 400 mg d'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

4.3.3 Modèle de Wang et al. (2013) modifié

Le modèle de WANG et al. (2013) a été modifié au cours de cette étude pour considérer que la première étape est uniquement attribuée à une adsorption des composés en surface. Ce choix est justifié dans certains cas par la faible variation du pH, et donc par la faible production de dihydrogène et par l'apparition tardive de produits de dégradation, suggérant une réduction (ou hydrogénation) ultérieure à l'adsorption. L'équation du modèle est la suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \alpha \cdot \exp(-k_a \cdot t) + (1-\alpha) \cdot \exp(-k_r \cdot t) \tag{4.18}$$

où k_a la constante de vitesse liée à l'adsorption du polluant (/ min) et k_r est la constante de vitesse associée à la réaction de surface (/ min). α et 1 – α représentent respectivement le poids associé à la première étape (sorption) et à la seconde étape (réaction de surface).

Les résultats des régressions non linéaires obtenus par le modèle de WANG et al. (2013) modifié sont présentés dans le tableau 4.8.

Pour HCBD, la séparation entre étapes de sorption et de déchloration dans la loi de vitesse permet une bonne représentation de la disparition en présence de 150 et 375 mg de Pd/Fe (figure 4.23). Le modèle est également adaptée pour la dégradation à 12 °C ou encore en présence des plus importantes quantités de PLA (figures 4.24 et 4.26). Dans chacun de ces cas, le coefficient α est supérieur à 0,35, montrant que la séparation est justifiée. Le modèle est adapté dans les cas où il y a une limitation liée à l'hydrodéchloration/hydrogénation de HCBD (faible disponibilité de l'hydrogène atomique du fait de l'adsorption de HCBD ou réaction lente). Dans les autres cas, la quantité de fer est suffisamment importante pour permettre simultanément l'adsorption et la production de dihydrogène, ce qui explique que la loi de pseudo-premier ordre est valide.

TABLEAU 4.8 – Calcul des paramètres cinétiques à partir des régressions non linéaires sur le modèle de Wang (2013) modifié.

Polluant	Conditions	α	k_a (min^{-1})	k_r (min^{-1})	R^2
HCBD	150 mg Pd/Fe	0,484 ± 0,033	0,114 ± 0,020	0,002	0,973
	375 mg Pd/Fe	0,408 ± 0,018	0,206 ± 0,030	0,004	0,992
	600 mg Pd/Fe	0,237 ± 0,037	0,390 ± 0,178	0,017 ± 0,002	0,991
	850 mg PLA	0,237 ± 0,037	0,391 ± 0,179	0,017 ± 0,002	0,990
	1 700 mg PLA	0,478 ± 0,020	0,014 ± 0,001	0,320 ± 0,034	0,996
	3 400 mg PLA	0,388 ± 0,014	0,014 ± 0,001	0,443 ± 0,037	0,997
	12 °C	0,477 ± 0,042	0,001	0,059 ± 0,011	0,958
	25 °C	0,237 ± 0,037	0,387 ± 0,176	0,017 ± 0,002	0,990
	35 °C	-	-	-	-
	17 µmol·L^{-1}	0,163 ± 0,035	-	0,022 ± 0,002	0,978
	38,5 µmol·L^{-1}	0,237 ± 0,037	0,391 ± 0,179	0,017 ± 0,002	0,990
	75,6 µmol·L^{-1}	0,057 ± 0,124	0,158 ± 0,485	0,019 ± 0,003	0,986
HCA	150 mg Pd/Fe	0,253 ± 0,020	0,386 ± 0,157	0,002	0,938
	375 mg Pd/Fe	0,192 ± 0,014	0,520 ± 0,210	0,003	0,989
	600 mg Pd/Fe	0,108 ± 0,042	13,884	0,029 ± 0,003	0,984
	850 mg PLA	0,108 ± 0,042	11,520	0,029 ± 0,003	0,984
	1 700 mg PLA	0,103 ± 0,045	13,733	0,026 ± 0,003	0,973
	3 400 mg PLA	0,308 ± 0,031	66,564	0,020 ±0,002	0,979
	12 °C	0,169 ± 0,013	0,594 ± 0,273	0,003	0,991
	25 °C	0,108 ± 0,042	1493,692	0,029 ± 0,003	0,984
	35 °C	0,166	0,039 ± 0,023	0,029	0,962
	21,1 µmol·L^{-1}	0,152 ± 0,049	149,766	0,036 ± 0,005	0,978
	42,2 µmol·L^{-1}	0,108 ± 0,042	11,224	0,029 ±0,003	0,984
	84,5 µmol·L^{-1}	0,027 ± 0,024	4,695	0,009 ± 0,001	0,991

Pour HCA, la séparation entre sorption et réduction chimique n'est pas adaptée, comme le montre les valeurs obtenues pour le coefficient α (< 0,35) et la régression qui ne donne pas les mêmes résultats sur les valeurs de k_a pour une même condition initiale. Ces dernières ne sont pas donc représentatives du système étudié. La dégradation de HCA ne semble donc pas être un processus à deux étapes bien définies, comme c'est le cas pour HCBD. Ce résultat est cohérent avec la formation rapide du PCE en tant que sous-produit. Ce modèle est toutefois plus représentatif que le modèle de Wang et al. (2013) pour la représentation de la disparition de HCA lorsque les conditions de dégradation sont moins favorables, c'est-à-dire à quantité de réactif limitée (150 et 375 mg de microparticules de

Pd/Fe) ou à température de 12 °C (figures 4.23 et 4.26).

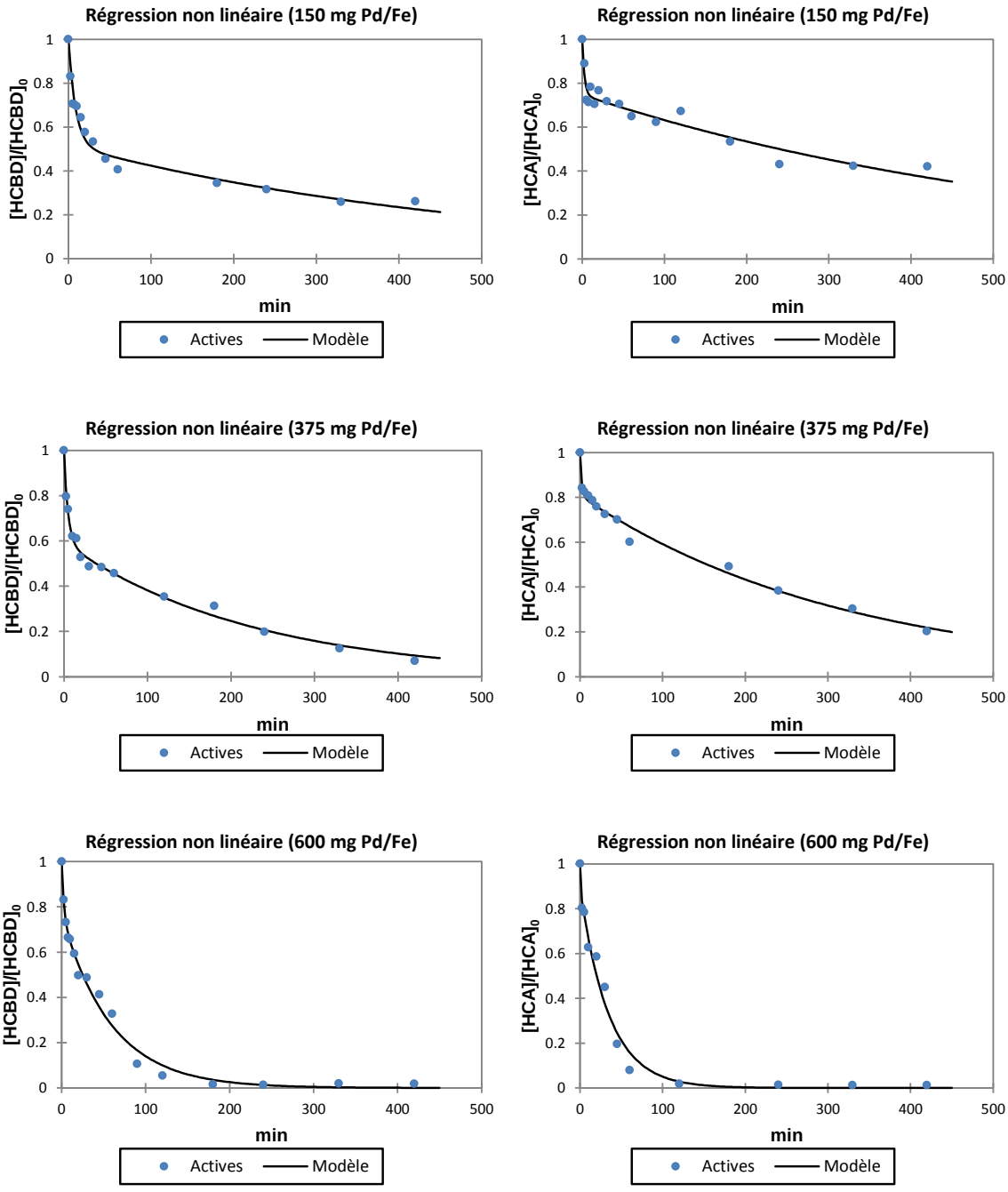


FIGURE 4.23 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes quantités de microparticules de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 850 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0 = 42{,}2\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

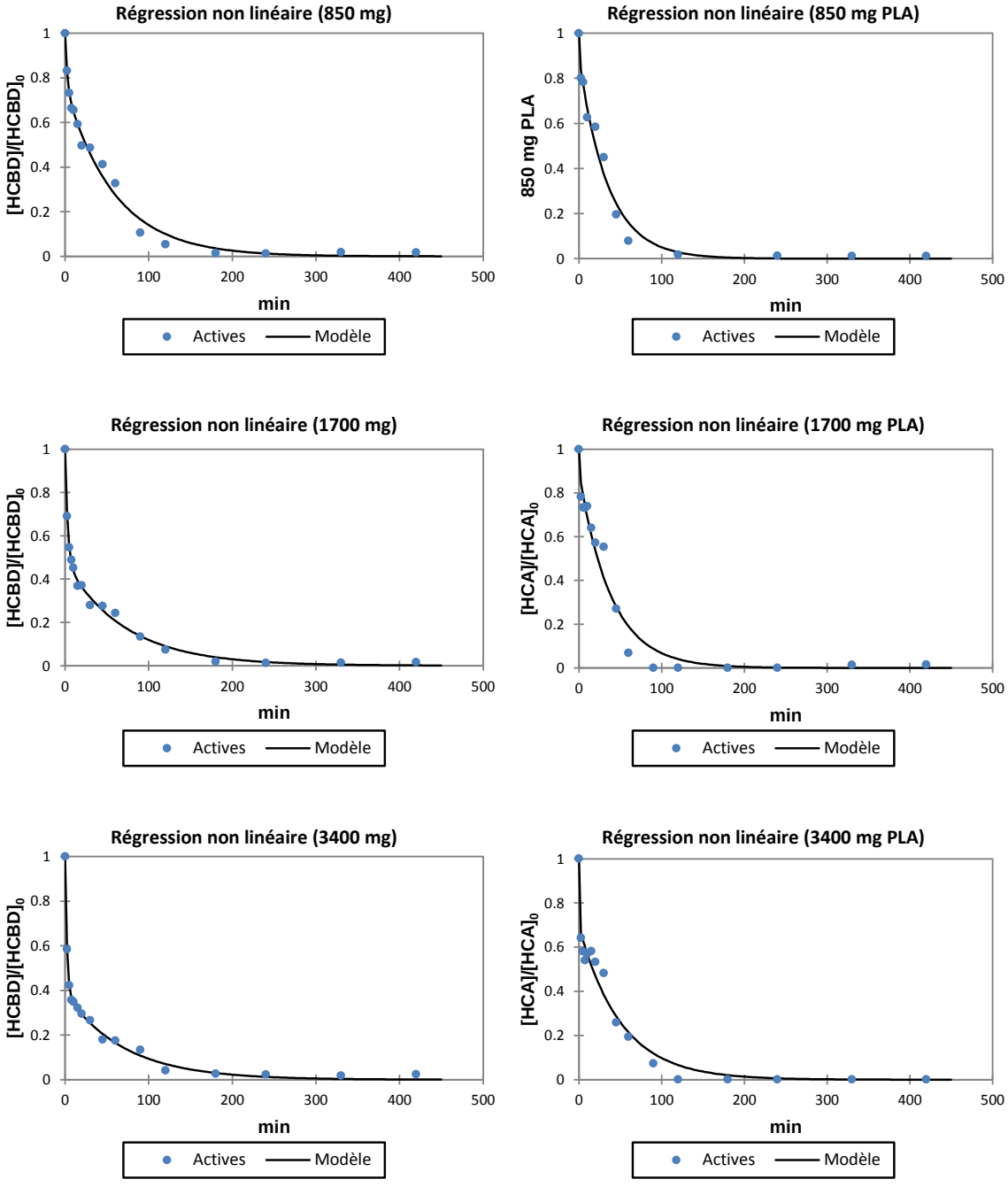


FIGURE 4.24 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes quantités de PLA de Pd/Fe. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0 = 42{,}2\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

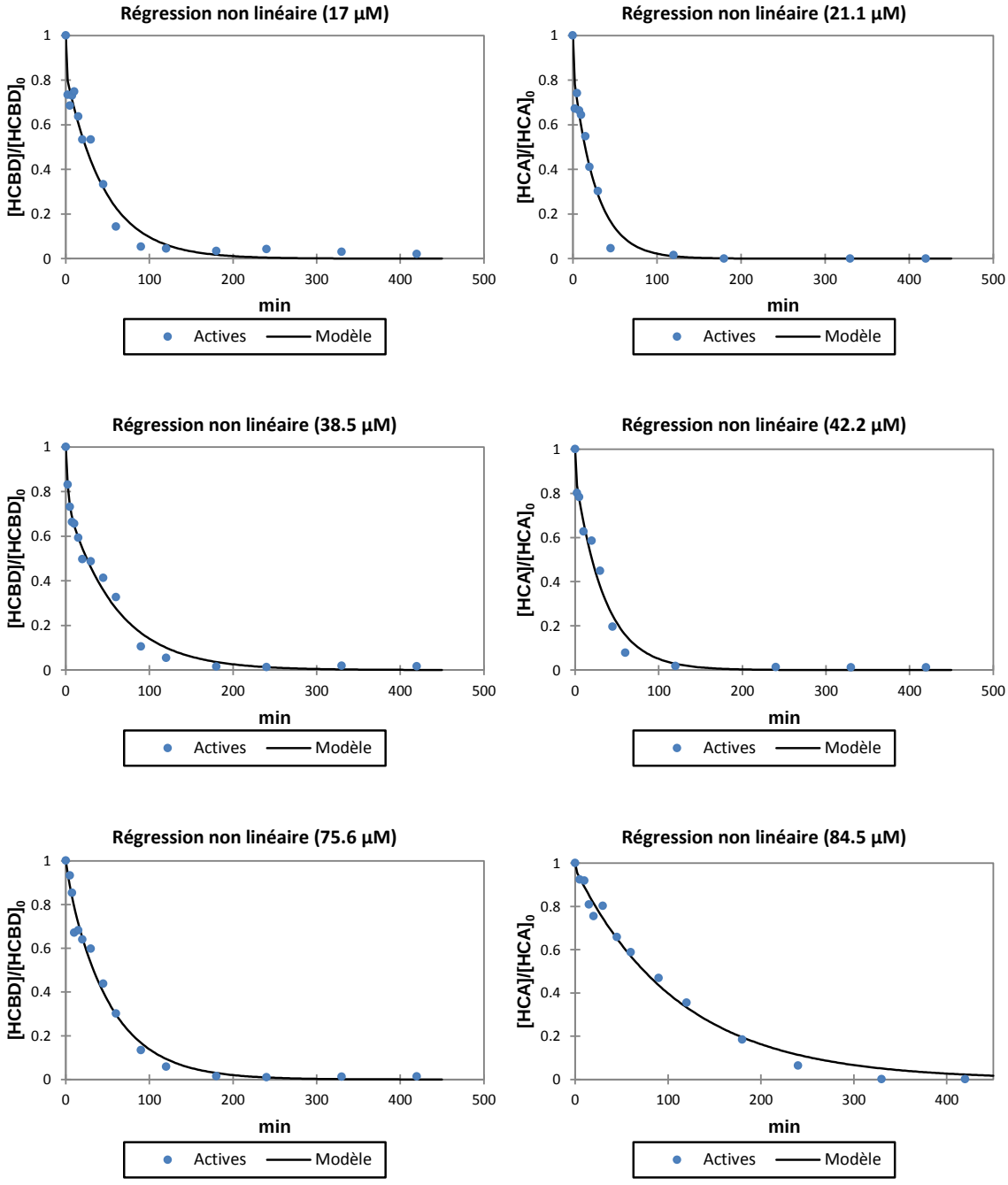


FIGURE 4.25 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes concentrations initiales. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C.

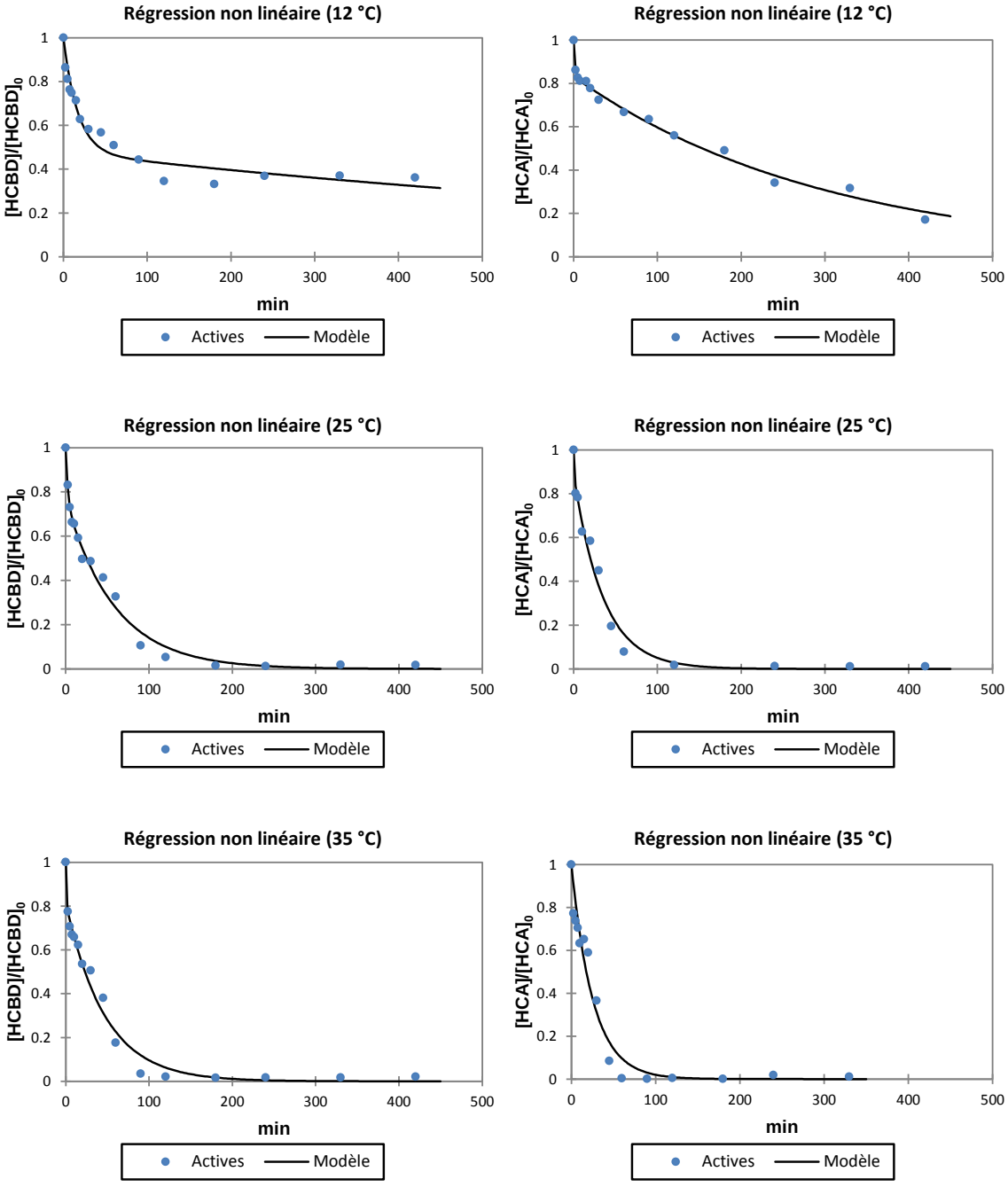


FIGURE 4.26 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié avec les différentes températures. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ou $[HCA]_0$ = 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$.

Les constantes de vitesse obtenues pour les ajouts successifs d'HCBD sont présentées dans le tableau 4.9. Ce modèle permet une bonne représentation de la disparition de HCBD, aussi bien avec 850 que 3 400 mg de PLA (figures 4.27 et 4.28). Le principal défaut de cette loi est cependant mis en évidence au cours de cet essai. Bien que le modèle propose une bonne représentation de l'ensemble de la disparition de HCBD, un trop faible nombre de points expérimentaux sur les premiers instants de réaction ne permet pas le calcul avec précision des différentes constantes de vitesse. C'est notamment la cas pour la

deuxième injection de HCBD (avec 850 et 3 400 mg de PLA) ou pour la troisième injection avec 3 400 mg de PLA, où l'allure initiale de la courbe montre une disparition très rapide. Les paramètres calculés ne semblent donc pas totalement représentatifs.

TABLEAU 4.9 – Constantes de vitesse du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 ou 3 400 mg d'acide polylactique. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, T = 25 °C

Paramètres	850 mg de PLA			3 400 mg de PLA		
	2^e	3^e	4^e	2^e	3^e	4^e
α	0,463 ± 0,139	0,428 ± 0,032	0,518 ± 0,104	0,556 ± 0,081	0,612 ± 0,024	0,153 ± 0,021
k_a (min^{-1})	125,977 ± 0	0,001 ± 0	0,001 ± 0,001	82,010 ± 0	16,970 ± 0	0,001 ± 0,021
k_r (min^{-1})	0,045 ± 0,008	0,092 ± 0,050	0,045 ± 0,034	0,035 ± 0,005	0,030 ± 0,002	0,141 ± 0,055
R^2	0,9998	0,981	0,972	0,9997	0,9999	0,999

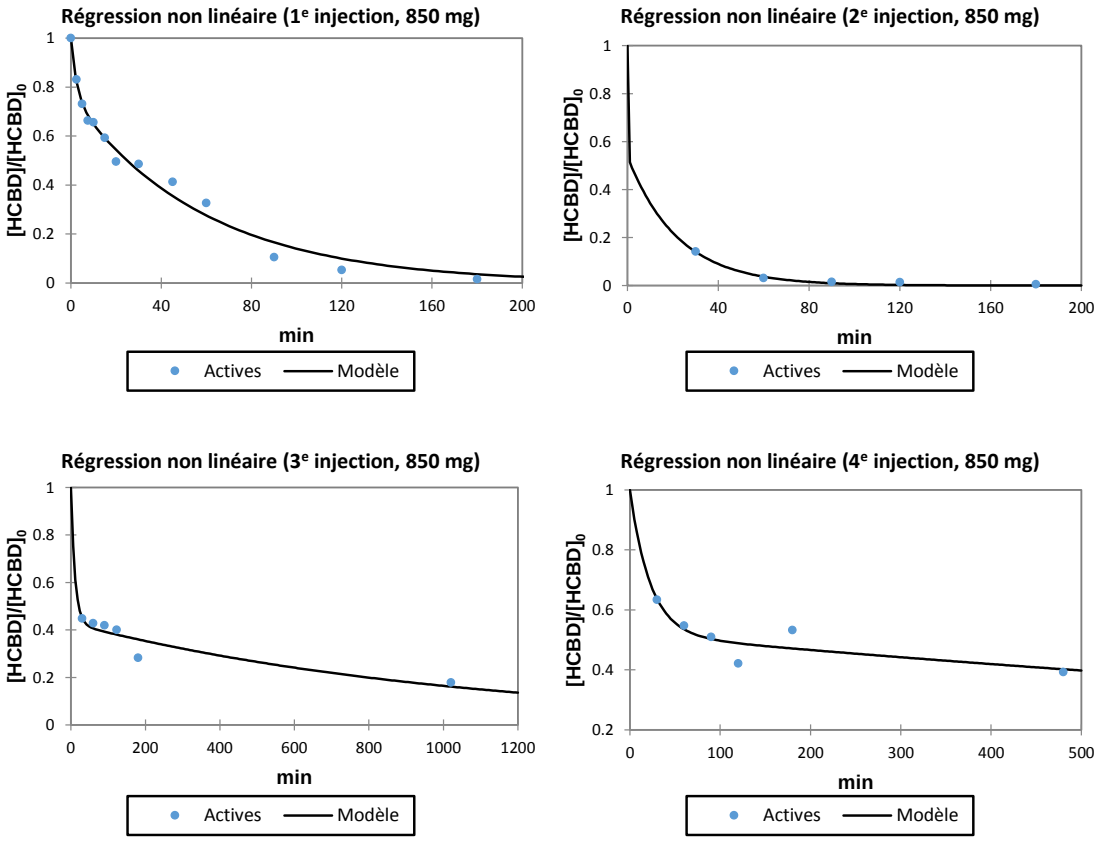


FIGURE 4.27 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 850 mg de PLA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

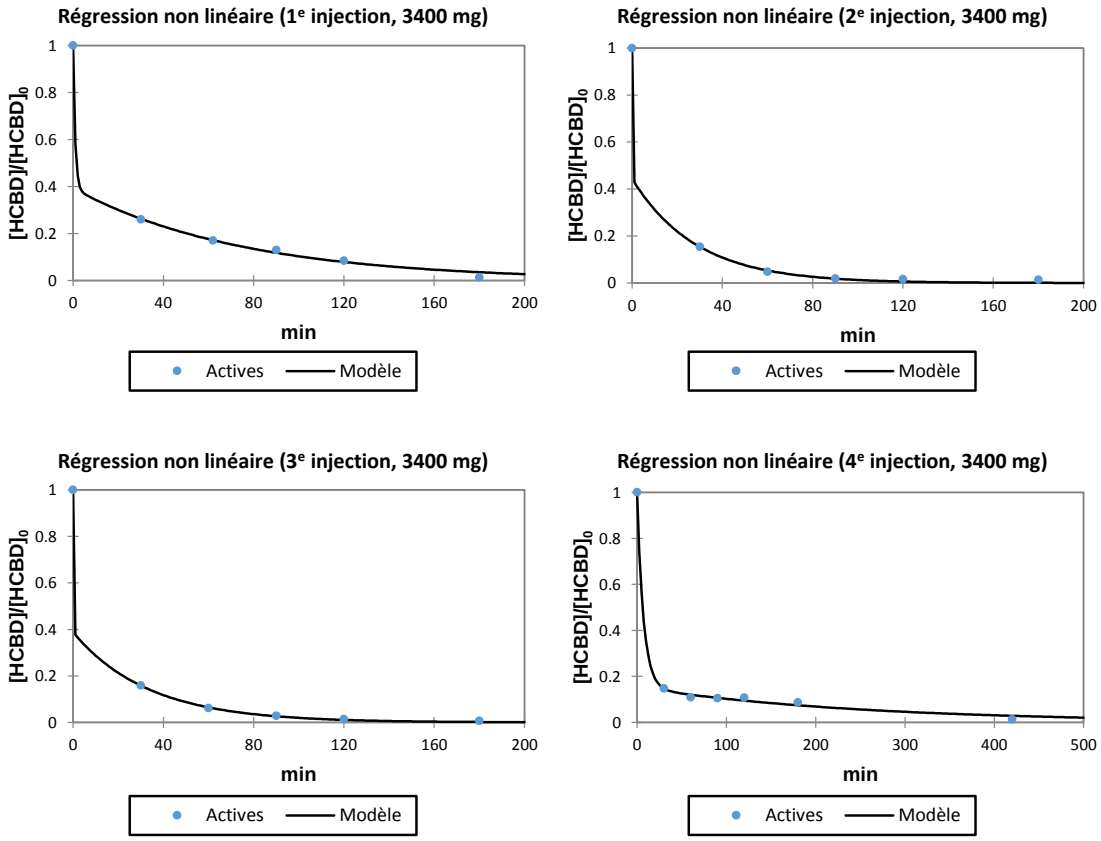


FIGURE 4.28 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD en présence de 3 400 mg de PLA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

4.3.4 Réactions successives lors de la dégradation de HCA

La dégradation de HCA passe par l'accumulation d'un intermédiaire chloré, le PCE, avant la formation de composés non chlorés. Une première voie réactionnelle est alors proposée en figure 4.29.

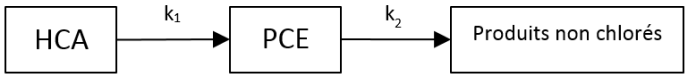


FIGURE 4.29 – Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel simplifié (modèle 1).

En considérant des réactions de pseudo-premier ordre, le système d'équations différentielles est :

$$\frac{d[\mathrm{HCA}]}{dt} = -k_1 \cdot [\mathrm{HCA}] \tag{4.19}$$

$$\frac{d[\mathrm{PCE}]}{dt} = k_1 \cdot [\mathrm{HCA}] - k_2 \cdot [\mathrm{PCE}] \tag{4.20}$$

$$\frac{d[\text{Produits non chlorés}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{PCE}] \tag{4.21}$$

L'intégration de la première équation donne :

$$[\text{HCA}] = [\text{HCA}]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \tag{4.22}$$

Ainsi, la deuxième équation devient :

$$\frac{d[\text{PCE}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{HCA}]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_2 \cdot [\text{PCE}] \tag{4.23}$$

soit

$$\frac{d[\text{PCE}]}{dt} + k_2 \cdot [\text{PCE}] = k_1 \cdot [\text{HCA}]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \tag{4.24}$$

Cette équation différentielle de premier ordre peut être résolue analytiquement par la méthode de variation de la constante (FOGLER, 2016; VILLERMAUX, 1993), ou encore par la méthode de Lagrange. L'intégration est alors (KOROBOV et OCHKOV, 2011) :

$$[\text{PCE}] = \frac{k_1 \cdot [\text{HCA}]_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)) \tag{4.25}$$

Les résultats des résolutions effectuées par le logiciel MAPLE sont présentés dans le tableau 4.10 et en figure 4.30. Le modèle n'est pas utilisé pour les conditions où le PCE s'accumule sans que sa dégradation soit observée (150 et 375 mg de Pd/Fe ou 12 °C).

TABLEAU 4.10 – Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 1.

Conditions	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	SCR [a]
600 mg Pd/Fe	0,029	0,036	373
1 700 mg PLA	0,025	0,049	537
3 400 mg PLA	0,036	0,319	1169
12 °C	-	-	-
35 °C	0,029	0,158	404
21,1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,039	0,052	144
84,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,007	0,006	2032

a. SCR = somme des carrés des résidus, également appelé SSE pour *sum of squared errors*

On remarque que le modèle n'est pas adapté, notamment pour la représention de l'évolution temporelle de la concentration en PCE. Les constantes de vitesse obtenues ici pour la dégradation de HCA — en considérant les réactions successives — sont différentes des constantes obtenues en considérant uniquement la dégradation de HCA (voir tableau 4.2). Ces différences peuvent être expliquées par le fait que la minimisation des moindres carrés est moins bonne du fait des écarts importants entre les valeurs expérimentales et

les valeurs calculées pour la constante k_2. Le système simplifié n'est donc pas valide ici du fait que la disparition initiale de HCA n'entraîne pas directement l'apparition du PCE.

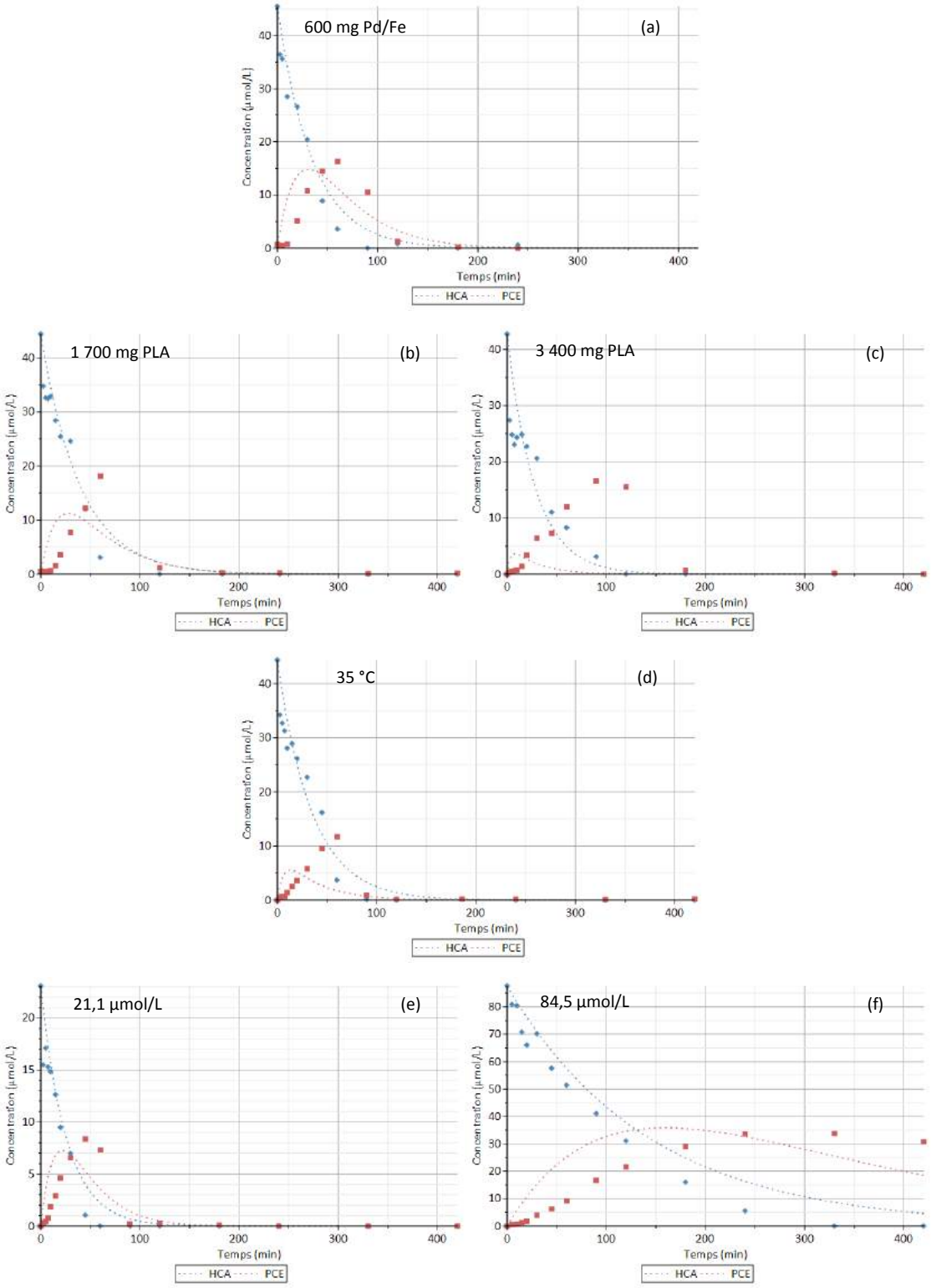


FIGURE 4.30 – Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 1. (a) = 600 mg Pd/Fe, (b) = 1 700 mg PLA, (c) = 3 400 mg PLA, (d) = 35 °C, (e) = 21,1 µmol·L^{-1}, (f) = 84,5 µmol·L^{-1}.

LIEN et ZHANG (2005) proposent un modèle impliquant la formation d'un complexe en surface — noté $C_2^{\ddagger}$ — en équilibre avec le PCE. Le mécanisme est présenté en figure 4.31.

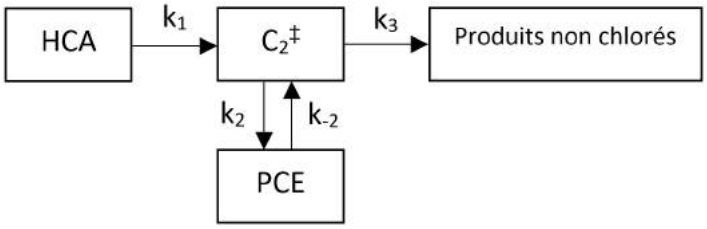


FIGURE 4.31 – Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel impliquant un complexe de surface.

Le système d'équations différentielles est :

$$\frac{d[\mathrm{HCA}]}{dt} = -k_1 \cdot [\mathrm{HCA}] \tag{4.26}$$

$$\frac{d[\mathrm{C_2^{\ddagger}}]}{dt} = k_1 \cdot [\mathrm{HCA}] + k_{-2} \cdot [\mathrm{PCE}] - (k_2 + k_3) \cdot [\mathrm{C_2^{\ddagger}}] \tag{4.27}$$

$$\frac{d[\mathrm{PCE}]}{dt} = k_2 \cdot [\mathrm{C_2^{\ddagger}}] - k_{-2} \cdot [\mathrm{PCE}] \tag{4.28}$$

$$\frac{d[\text{Produits non chlorés}]}{dt} = k_3 \cdot [\mathrm{C_2^{\ddagger}}] \tag{4.29}$$

Les résultats des résolutions effectuées par le logiciel MAPLE sont présentés dans le tableau 4.11 et en figure 4.32.

TABLEAU 4.11 – Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 2.

Conditions	k_1 ($\mathrm{min^{-1}}$)	k_2 ($\mathrm{min^{-1}}$)	k_{-2} ($\mathrm{min^{-1}}$)	k_3 ($\mathrm{min^{-1}}$)	SCR [a]
600 mg Pd/Fe	0,035	0,091	0,052	0,052	178
1 700 mg PLA	0,031	0,068	0,046	0,046	265
3 400 mg PLA	0,038	0,026	0,021	0,021	545
12 °C	0,005	0,007	0,010	0	301
35 °C	0,031	0,064	0,062	0,062	246
21,1 $\mu\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$	0,049	0,107	0,066	0,066	62
84,5 $\mu\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$	0,009	0,012	0,006	0,006	151

a. SCR = somme des carrés des résidus

Comme montré par les valeurs de la somme des moindres carrés, ce deuxième modèle semble être plus représentatif que le premier modèle proposé. C'est notamment le cas pour l'essai avec la plus forte concentration initiale en HCA ou — dans une moindre mesure — pour l'essai à 12 °C. Pour les autres cas, ce modèle ne permet pas une bonne représentation de la disparition du PCE; la constante de vitesse calculée semble être plus

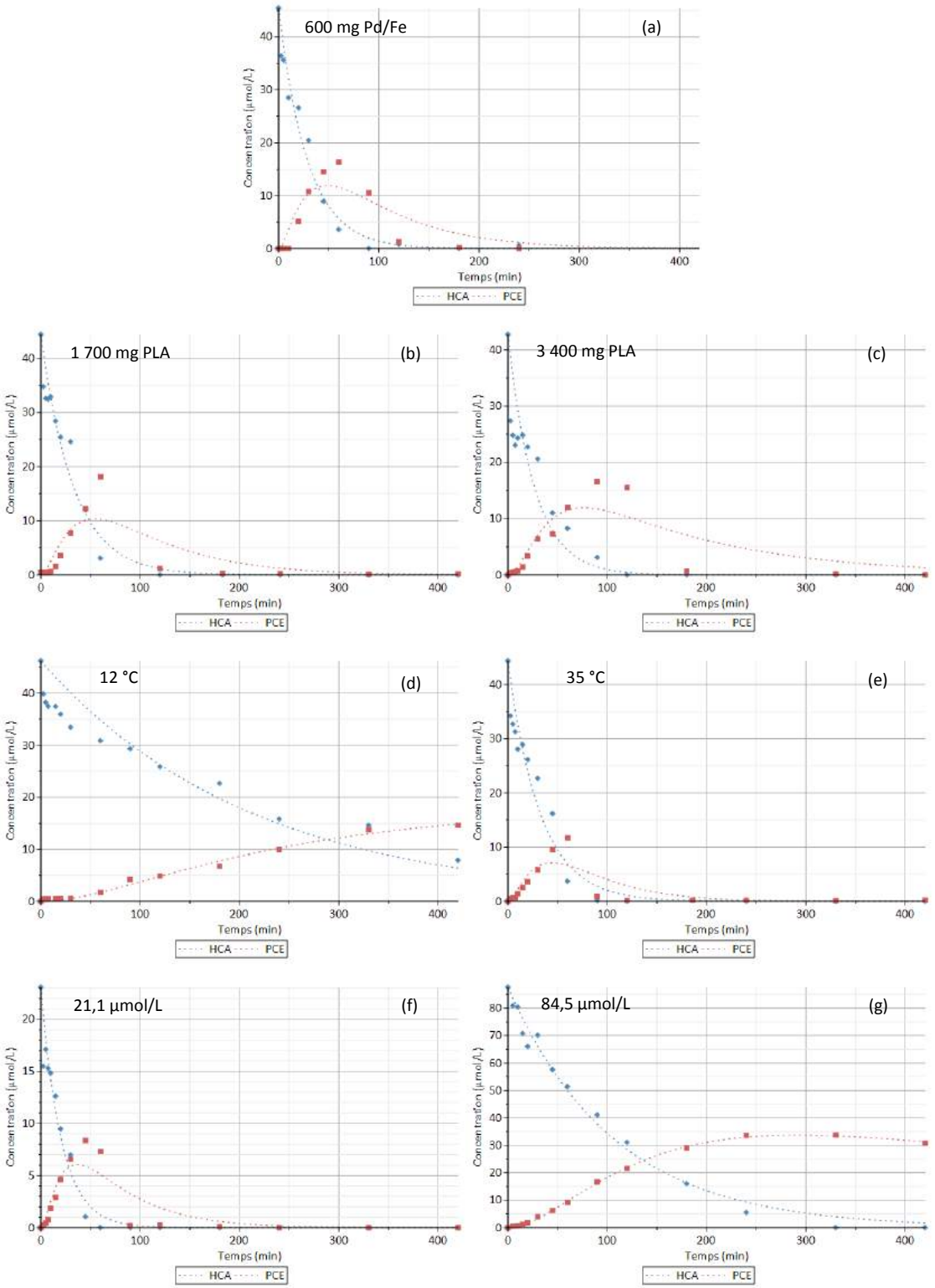


FIGURE 4.32 – Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 2. (a) = 600 mg Pd/Fe, (b) = 1 700 mg PLA, (c) = 3 400 mg PLA, (d) = 12 °C, (e) = 35 °C, (f) = 21,1 µmol·L^{-1}, (g) = 84,5 µmol·L^{-1}.

faible que la constante réelle. A l'exception de l'essai à 12 °C pour lequel la disparition du PCE n'est pas observée, les constantes de vitesse k_{-2} et k_3 sont identiques. Ce modèle pre-

nant en considération la formation d'un complexe de surface n'est donc pas entièrement réaliste, ce qui est en accord avec la valeur positive de l'entropie d'activation.

Ici, la disparition initiale de HCA est liée uniquement à l'adsorption du composé en surface, sans réaction. La première étape du modèle est donc l'adsorption de HCA sur les particules, sans formation d'un complexe de surface. HCA réagit ensuite pour former le PCE. La non-accumulation de sous-produits lors de la dégradation du PCE semble indiquer la formation d'un complexe de surface (radical adsorbé) avant la formation la production des composés non chlorés. Le troisième modèle est présenté en figure 4.33.

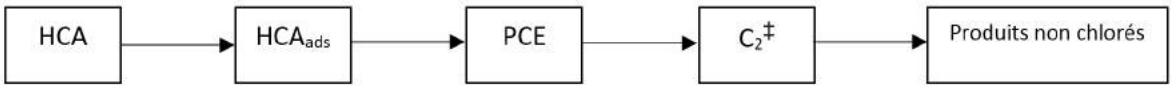


FIGURE 4.33 – Cinétiques successives selon un mécanisme réactionnel impliquant l'adsorption de HCA et un complexe de surface pour le PCE.

Le système d'équations différentielles est :

$$\frac{d[\text{HCA}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{HCA}] \tag{4.30}$$

$$\frac{d[\text{HCA}]_{ads}}{dt} = k_1 \cdot [\text{HCA}] - k_2 \cdot [\text{HCA}]_{ads} \tag{4.31}$$

$$\frac{d[\text{PCE}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{HCA}]_{ads} - k_3 \cdot [\text{PCE}] \tag{4.32}$$

$$\frac{d[\text{C}_2^{\ddagger}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{PCE}] - k_4 \cdot [\text{C}_2^{\ddagger}] \tag{4.33}$$

$$\frac{d[\text{Produits non chlorés}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{C}_2^{\ddagger}] \tag{4.34}$$

Les résultats des résolutions effectuées par le logiciel MAPLE sont présentés dans le tableau 4.12 et en figure 4.34.

Les résultats obtenus sont inverses à ceux du deuxième modèle : le modèle ne permet pas une représentation des essais avec la plus forte concentration initiale en HCA ou à 12 °C. Pour les autres essais, la somme des carrés des erreurs est plus faible avec ce troisième modèle. Toutefois, les concentrations en PCE calculées sont toujours inférieures aux concentrations obtenues expérimentalement. La disparition du PCE est plus difficile à modéliser du fait d'un manque d'information précis sur ses produits de dégradation (vitesse de formation d'éthane, éthène et C_4). Les conditions expérimentales semblent également influencer le mécanisme de dégradation. Des études complémentaires, comme la détermination de la quantité en surface d'hydrogène, semblent donc nécessaires pour proposer un mécanisme complet.

TABLEAU 4.12 – Constantes de vitesse calculées pour les réactions successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 3.

Conditions	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})	k_4 (min^{-1})	SCR [a]
600 mg Pd/Fe	0,035	0,052	0,034	0,032	127
1 700 mg PLA	0,030	0,045	0,034	0,031	218
3 400 mg PLA	0,038	0,020	0,020	0,033	502
12 °C	-	-	-	0	-
35 °C	0,031	0,046	0,062	0,029	231
21,1 $\mu mol \cdot L^{-1}$	0,049	0,064	0,044	0,030	49
84,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$	-	-	-	-	-

a. SCR = somme des carrés des résidus

4.3.5 Conclusion

Trois lois différentes ont été utilisées : (i) la loi de pseudo-premier ordre, (ii) le modèle de Wang (2013) et (iii) le modèle de Wang (2013) modifié. Pour les deux composés organochlorés, l'augmentation de la quantité de particules permet la validation du modèle de pseudo-premier ordre car il n'y a pas de limitation liée à la production d'hydrogène, le fer étant en large excès devant le polluant. Il existe alors simultanément un nombre suffisant de sites pour assimiler la réaction à un processus homogène (ou processus à une étape).

Pour HCBD, l'étude cinétique couplée à l'étude mécanistique a permis de confirmer l'importance de l'étape d'adsorption sur les particules. Dans le cas où la production d'hydrogène est limitante — soit lorsque la quantité de particules réactives est trop faible, soit lorsque la sorption est favorisée par l'ajout de PLA —, la loi de pseudo-premier ordre ne permet pas une bonne représentation de la disparition au cours du temps. Dans ce cas-là, une loi proposant deux voies parallèles à vitesse différentes permet une meilleure représentation. Toutefois, dès lors qu'une accumulation d'hydrogène est observée dans le système, la loi de pseudo-premier ordre permet une bonne représentation de la cinétique de dégradation.

Pour HCA, le modèle de pseudo-premier ordre est plus adapté que pour HCBD car l'adsorption de HCA sur les microparticules de Pd/Fe est moins importante, ce qui permet de maintenir un nombre suffisant de sites de production d'hydrogène dans les différentes conditions même lorsque la quantité de PLA est augmentée. Toutefois, les mêmes limitations concernant l'utilisation de cette loi avec une trop faible quantité de particules réactives ou pour la dégradation à 12 °C sont observées. Egalement, le décalage observé pour la production du PCE — premier sous-produit de dégradation — indique bien que la disparition initiale de HCA est attribuée à son adsorption et non sa déchloration réductrice.

Comme calculé par l'équation d'Eyring, la dégradation de HCA est favorisée d'un point de vue entropique, alors que ce n'est pas le cas pour la dégradation de HCBD qui fait intervenir un complexe activé en surface. A l'inverse, la dégradation de HCBD est favorisée par rapport à celle de HCA d'un point de vue enthalpique, avec une énergie d'activation plus faible. La valeur importante de l'énergie d'activation pour la dégradation de HCA peut en partie expliquer le fait que sa déchloration réductrice n'intervienne pas dans les premiers instants de réaction.

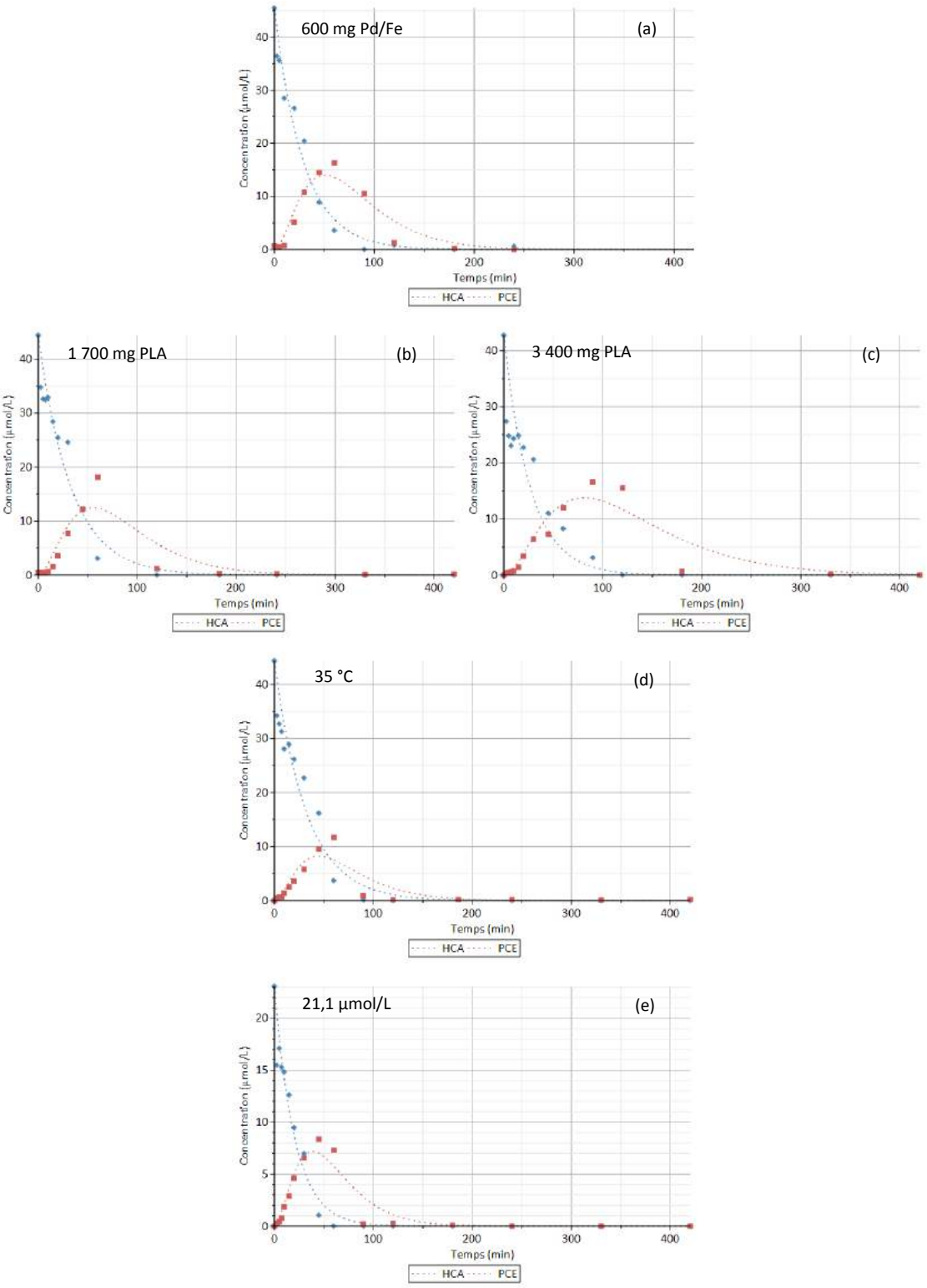


FIGURE 4.34 – Cinétiques successives lors de la dégradation de HCA selon le modèle 3. (a) = 600 mg Pd/Fe, (b) = 1 700 mg PLA, (c) = 3 400 mg PLA, (d) = 35 °C, (e) = 21,1 µmol·L^{-1}.

4.4 Etudes complémentaires

4.4.1 Etude en mélange (HCBD + HCA)

L'objectif de cette section est d'étudier l'impact de la présence d'un co-contaminant sur la vitesse de dégradation de HCBD et de HCA. L'étude est alors réalisée en présence simultanée de HCBD et de HCA.

Le premier essai est réalisé à 25 °C avec 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg de PLA. Trois injections successives d'environ 12 µmol·L^{-1} de HCBD et 18 µmol·L^{-1} de HCA ont été réalisées sur 540 min. Les résultats sont présentés en figure 4.35.

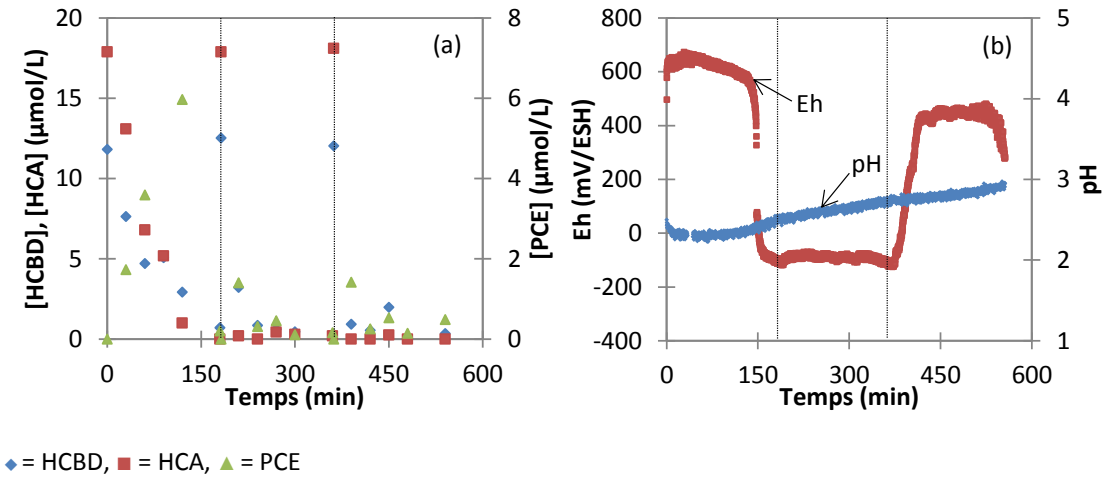


FIGURE 4.35 – Dégradation simultanée de HCBD et HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 12 µmol·L^{-1}, $[HCA]_0$ = 18 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) = évolution de la concentration en HCBD, HCA et PCE, (b) = évolution du pH et du potentiel redox. Les lignes verticales représentent les réinjections de HCBD et HCA.

Comparé aux essais individuels en présence de quantités initiales légèrement supérieures (17 µmol·L^{-1} pour HCBD et 21,1 µmol·L^{-1} pour HCA), la disparition de HCA est plus lente lorsque HCBD et HCA sont présents simultanément. Ici, la disparition de HCA est totale au bout de 180 min, contre 60 min pour HCA seul (figure 4.8 e). Par conséquent, le PCE s'accumule sur un temps plus long avant d'être dégradé à son tour. Egalement, 0,7 µmol·L^{-1} de HCBD est toujours présent au bout de 180 min. Cela peut être attribué à des effets inhibiteurs sur l'adsorption sur les particules ou la réduction chimique. On remarque en effet que la disparition initiale des deux polluants, notamment celle de HCBD, n'est pas aussi importante que celle observée pour les essais individuels.

La présence initiale d'hydrogène atomique lors des deuxième et troisième injections permet d'observer une disparition plus rapide de HCBD, HCA et PCE comparée à celle lors de la première injection. Entre les deux polluants initiaux, la disparition de HCA est plus rapide que celle de HCBD (moins de 30 min). Bien que la transformation de HCA en PCE ne fasse pas directement intervenir l'hydrogène, cette plus rapide dégradation peut être liée à la forte densité électronique ou présence de donneur d'électrons située en surface des particules. Egalement, la plus rapide dégradation de HCBD par l'hydrogène atomique permet une libération des sites en surface du fer pour permettre la dégradation de HCA.

La figure 4.35 b montre que la variation du pH est très faible sur près de 100 min, puis augmente de façon plus importante jusqu'à 180 min (environ 1,9 mmol·L^{-1} de H^+ est consommé en 80 min). Des changements de pente sont observés lors des deuxième et troisième injections de polluants (la consommation de H^+ est de 1,1 mmol·L^{-1} après la deuxième injection entre 180 et 360 min, et de 0,5 mmol·L^{-1} après la troisième injection entre 360 et 540 min). Concernant l'évolution du potentiel redox, le changement de couple redox dans le système ne s'effectue que lorsque la concentration en PCE devient faible et intervient donc plus tard que lors des essais individuels.

La production qualitative des composés de dégradation complète est présentée en figure 4.36. En accord avec la disparition plus lente de HCA et HCBD en mélange, l'apparition des produits de dégradation complète est également plus tardive. Cependant, il est difficile de tirer plus de conclusions du fait de l'évacuation des gaz lors des différentes ouvertures du réacteur.

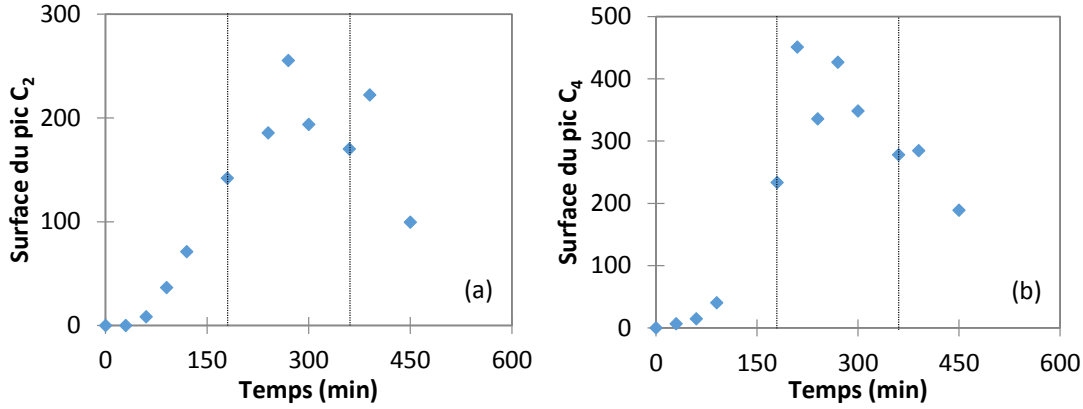


FIGURE 4.36 – Evolution des surfaces de pics des composés C_2 et C_4 lors de la dégradation simultanée de HCBD et HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 12 µmol·L^{-1}, $[HCA]_0$ = 18 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) = évolution des composés C_2, (b) = évolution des composés C_4. Les lignes verticales représentent les réinjections de HCBD et HCA.

TABLEAU 4.13 – Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg d'acide polylactique, à 25 °C.

Polluant	n° injection	k (min^{-1})	R^2
HCBD	1^e	0,013	0,962
	2^e	0,042	0,997
	3^e	0,080	0,975
HCA	1^e	0,015	0,974
	2^e	-	-
	3^e	-	-

Les constantes de vitesse ont été calculées en utilisant dans un premier temps la loi de pseudo-premier ordre. Les résultats présentés dans le tableau 4.13 et en figure 4.37 sont directement issus des régressions non linéaires. Sur la première injection, les constantes

de vitesse de dégradation de HCBD et de HCA sont très proches (0,013 min^{-1} pour HCBD et 0,015 min^{-1} pour HCA). Pour HCA, la rapide dégradation ne permet pas le calcul de la constante de vitesse pour les deuxième et troisième injections. Pour HCBD, la constante de vitesse est 3,2 fois plus importante pour la dégradation de HCBD lors de la deuxième injection, et 6,2 fois plus grande lors de la troisième injection. Les coefficients de corrélation sont satisfaisants dans les trois cas ; la loi de pseudo-premier ordre est valide pour la description de la disparition de HCBD en présence de HCA. Pourtant, cette dernière n'était pas adaptée pour la modélisation de la disparition initiale de HCBD dans les essais individuels avec cette quantité d'acide polylactique. Ainsi, la présence de HCA affecte la cinétique de disparition de HCBD.

TABLEAU 4.14 – Paramètres cinétiques de la régression non linéaire du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg d'acide polylactique, à 25 °C.

Polluant	n° injection	α	k_a (min^{-1})	k_r (min^{-1})	R^2
HCBD	1^e	0,112 ± 0,148	26,823 ± 0	0,011 ± 0,003	0,967
	2^e	0,041 ± 0,125	0,003 ± 0,023	0,048 ± 0,011	0,999
	3^e	0,104 ± 0,091	0,005 ± 0,010	374,925 ± 0	0,982
HCA	1^e	0,285 ± 0	0,015 ± 0,008	0,015 ± 0	0,974
	2^e	0,226 ± 78,141	0,627 ± 0	0,139 ± 3,366	0,999
	3^e	-	-	-	-

Le modèle de Wang (2013) modifié a ensuite été utilisé, et les résultats des régressions non linéaires sont présentés dans le tableau 4.14 et en figure 4.38. La valeur de α calculée par la régression est relativement faible (< 0,12), ce qui montre que l'utilisation du modèle avec une décroissance en deux étapes ne semble pas adaptée. On remarque que les valeurs obtenues pour k_r pour les deux premières injections de HCBD/HCA sont très proches de celles obtenues avec la loi de pseudo-premier ordre. La présence simultanée de HCBD et HCA modifie légèrement le mécanisme de dégradation ; la disparition initiale n'est plus si importante, ce qui limite donc l'utilisation d'une loi de vitesse à deux étapes. Pour cette raison, la loi de pseudo-premier ordre permet bien de modéliser correctement la disparition simultanée de HCBD et HCA. Egalement, on remarque que l'utilisation de ce modèle nécessite un plus grand nombre de points expérimentaux sur les premières minutes pour permettre une plus grande précision dans le calcul des constantes de vitesse. Les valeurs obtenues pour k_a ou k_r ne semblent pas correctes dans certains cas (k_a pour la première injection ou k_r pour la troisième injection de HCBD).

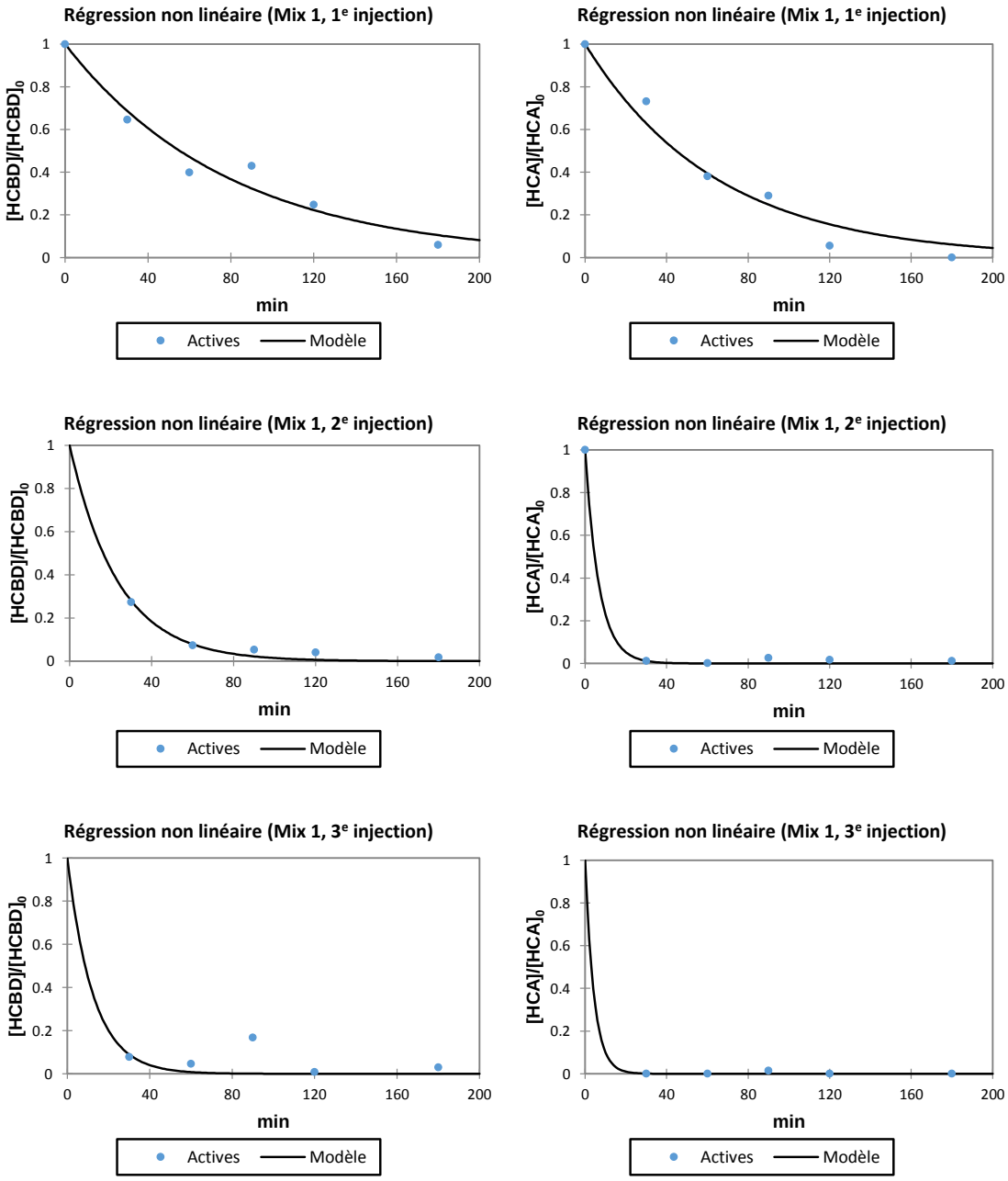


FIGURE 4.37 – Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs du premier mélange HCBD-HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 12\,\mu mol \cdot L^{-1}$, $[HCA]_0 = 18\,\mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

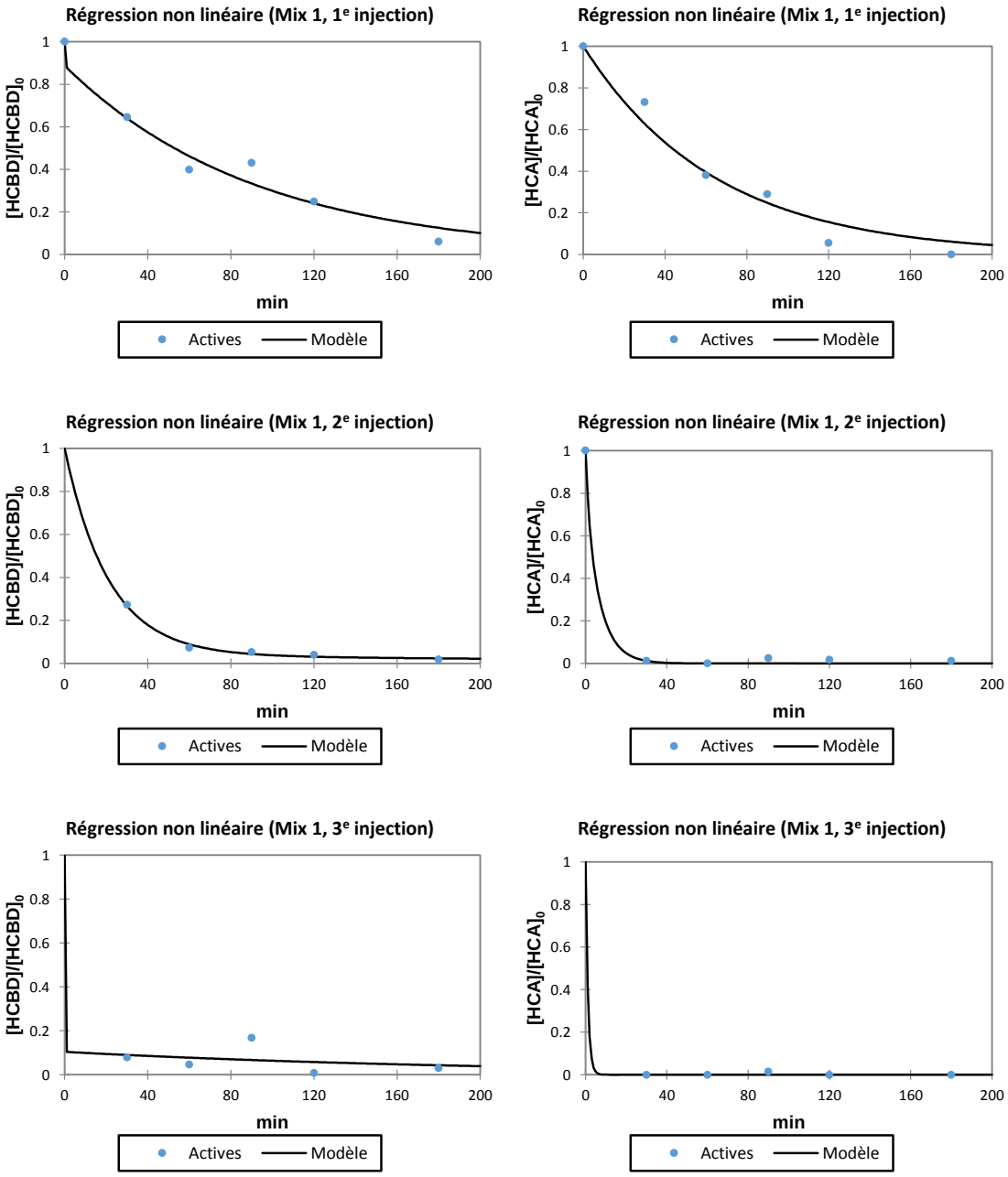


FIGURE 4.38 – Utilisation du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs du premier mélange HCBD-HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, $[HCBD]_0 = 12\ \mu mol \cdot L^{-1}$, $[HCA]_0 = 18\ \mu mol \cdot L^{-1}$, T = 25 °C.

Le deuxième essai est réalisé à 25 °C avec 1 200 mg de microparticules de Pd/Fe et 6 800 mg de PLA. Trois injections successives d'environ 38,5 µmol·L^{-1} de HCBD et 49 µmol·L^{-1} de HCA ont été réalisées sur 1 600 min. Pour cet essai, les quantités de particules de Pd/Fe et de PLA ont été doublées par rapport aux essais individuels. Les résultats sont présentés en figure 4.39.

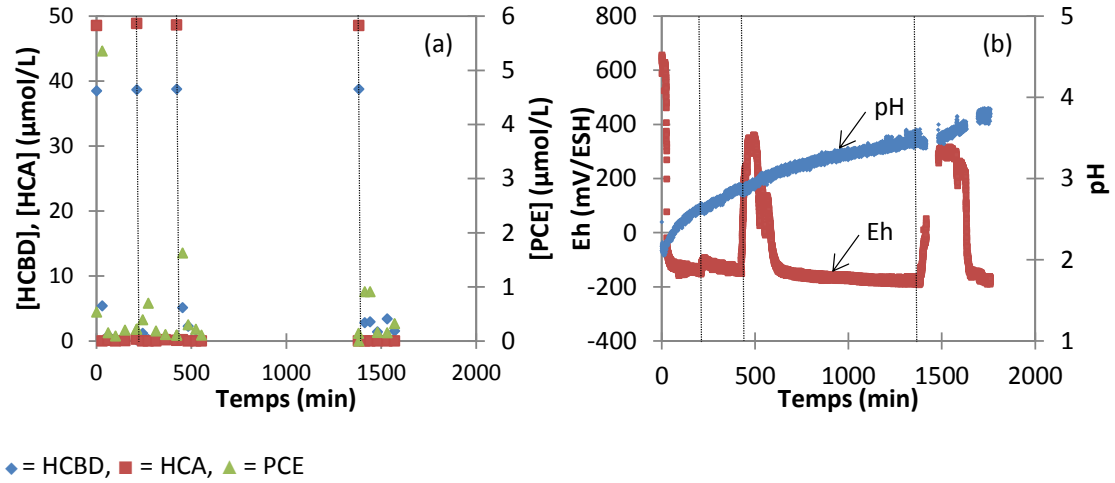


FIGURE 4.39 – Dégradation simultanée de HCBD et HCA. Conditions expérimentales : 1 200 mg de microparticules Pd/Fe, 6 800 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, $[HCA]_0$ = 49 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) = évolution de la concentration en HCBD, HCA et PCE, (b) = évolution du pH et du potentiel redox. Les lignes verticales représentent les réinjections de HCBD et HCA.

La disparition de HCA est très rapide puisque la concentration est inférieure à la limite de quantification au bout de 30 min, avec moins de 6 µmol·L^{-1} de PCE dans le réacteur. La disparition de HCBD est également rapide, avec moins de 1 µmol·L^{-1} restant en 60 min. Contrairement au premier essai, la disparition de HCA est plus rapide que celle de HCBD lors de la première injection.

L'ajout de particules de Pd/Fe permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption et de réaction. Comme indiqué sur la figure 4.39 b, la corrosion est beaucoup plus importante dès les premiers instants (environ 7,5 mmol·L^{-1} de H^+ sur les 210 premières minutes). On note également l'absence d'un plateau initial pour l'évolution du pH, indiquant que le nombre de sites de production de H_2 est plus important, ce qui permet d'avoir une accumulation plus rapide du principal réducteur dans le système, comme indiqué par la chute du potentiel redox en moins de 30 min (figure 4.39 b).

Comme précédemment observé, la dégradation de la deuxième injection est plus rapide, avec moins de 0,5 µmol·L^{-1} de PCE et moins de 1,5 µmol·L^{-1} de HCBD après 30 min (figure 4.39 a). Dès lors que des conditions réductives sont présentes dans le réacteur, la disparition de HCA est plus rapide que celle de HCBD. On remarque également que la variation du pH est très faible lors des différents ajouts de polluant (figure 4.39 b).

La production qualitative des composés de dégradation au cours du temps est présentée en figure 4.40. L'évolution des composés C_2 et C_4 est très similaire sur la durée de l'expérience. Une augmentation est observée lors du prélèvement qui suit les différents ajouts de polluant — ce qui confirme que la réduction complète continue après 24 heures — tandis qu'une diminution progressive est ensuite observée du fait de l'ouverture du réacteur.

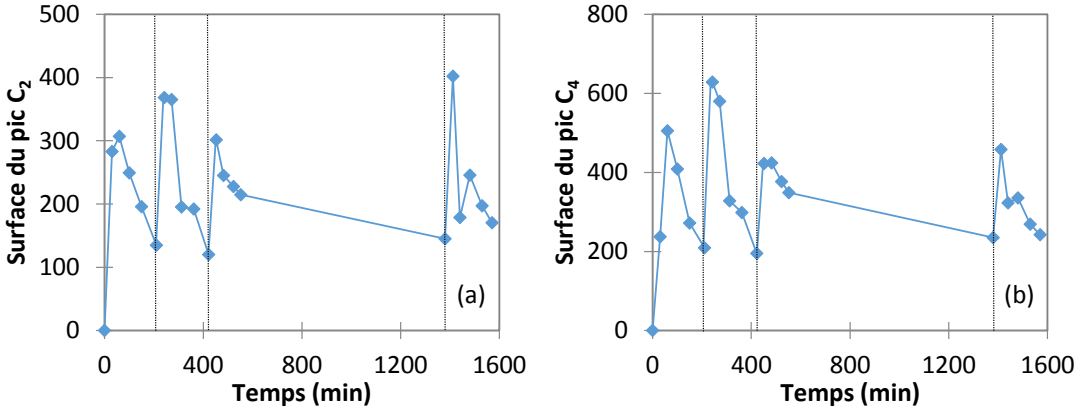


FIGURE 4.40 – Evolution des surfaces de pics des composés C_2 et C_4 lors de la dégradation simultanée de HCBD et HCA. Conditions expérimentales : 1 200 mg de microparticules Pd/Fe, 6 800 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, $[HCA]_0$ = 49 µmol·L^{-1}, T = 25 °C. (a) = évolution des composés C_2, (b) = évolution des composés C_4. Les lignes verticales représentent les réinjections de HCBD et HCA.

Du fait de la très rapide disparition de HCA, il n'est pas possible d'effectuer une étude cinétique précise concernant la dégradation de HCA et du PCE. Les constantes de vitesse de la dégradation de HCBD ont été calculées en utilisant dans un premier temps la loi de pseudo-premier ordre. Les résultats présentés dans le tableau 4.15 et en figure 4.41 sont issus de la régression non linéaire. On remarque que la constante de vitesse de la dégradation de HCBD calculée pour la première injection est environ 5 fois plus élevée que celle obtenue lors de la première injection de l'essai précédent. Par contre, la vitesse obtenue pour la deuxième injection n'est que 1,8 fois plus élevée que celle pour la première injection. La rapide production d'hydrogène dès les premiers instants de réaction permet donc d'obtenir une décroissance de HCBD assimilable à une loi de pseudo-premier ordre.

TABLEAU 4.15 – Constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 1 200 mg de microparticules de Pd/Fe et 6 800 mg d'acide polylactique, à 25 °C.

Polluant	n° injection	k (min^{-1})	R^2
HCBD	1^e	0,065	0,9999
	2^e	0,115	0,9999
	3^e	0,064	0,998

Le modèle de Wang (2013) modifié a ensuite été utilisé, et les résultats des régressions non linéaires sont présentés dans le tableau 4.16 et en figure 4.42. Comme pour le premier mélange, l'utilisation de cette loi apparaît comme peu judicieuse du fait de la faible valeur de α ; on remarque également que l'allure de la courbe obtenue et la valeur de la constante k_r est proche sont très similaires aux résultats obtenus par la loi du premier ordre. Pour les deuxième et troisième injections, l'absence de mesures sur les 30 premières minutes empêche un calcul correct de la constante k_a et, par conséquent, des autres paramètres.

TABLEAU 4.16 – Paramètres cinétiques de la régression non linéaire du modèle de Wang (2013) modifié sur les ajouts successifs de HCBD et HCA en présence de 1 200 mg de microparticules de Pd/Fe et 6 800 mg d'acide polylactique, à 25 °C.

Polluant	n° injection	α	k_a (min^{-1})	k_r (min^{-1})	R^2
HCBD	1^e	0,157 ± 0,242	1,086 ± 0	0,060 ± 0,009	0,9999
	2^e	0,394 ± 4,475	28,504 ± 0	0,100 ± 0,245	0,9998
	3^e	0,895 ± 0,091	17,495 ± 0	0,005 ± 0,010	0,982

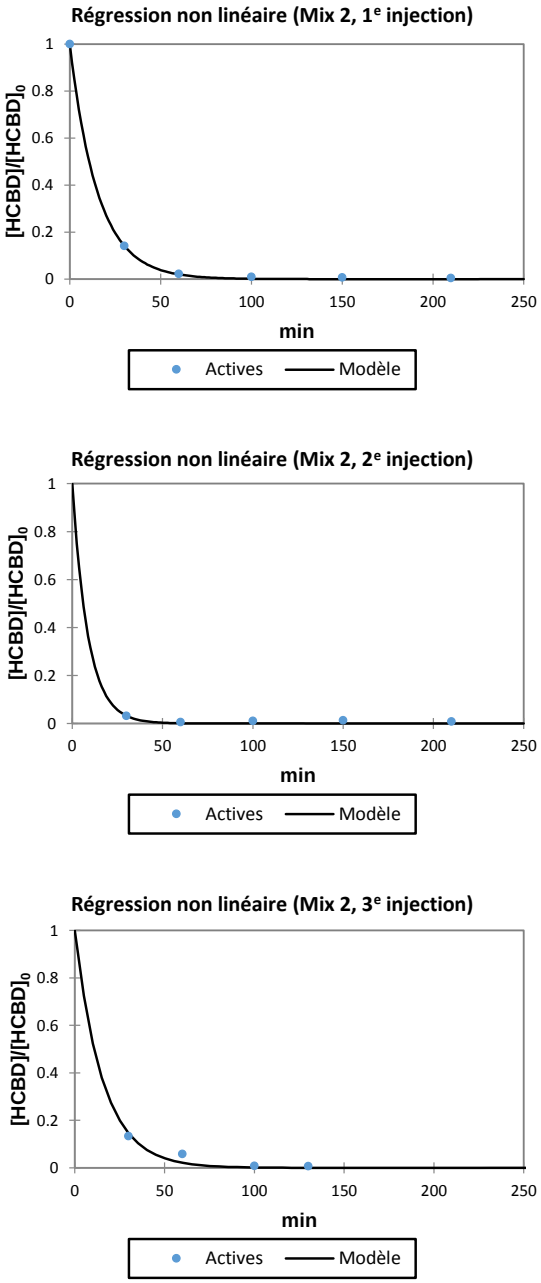


FIGURE 4.41 – Utilisation de la loi de premier ordre sur les ajouts successifs du deuxième mélange HCBD-HCA. Conditions expérimentales : 1 200 mg de microparticules Pd/Fe, 6 800 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol·L^{-1}, $[HCA]_0$ = 49 µmol·L^{-1}, T = 25 °C.

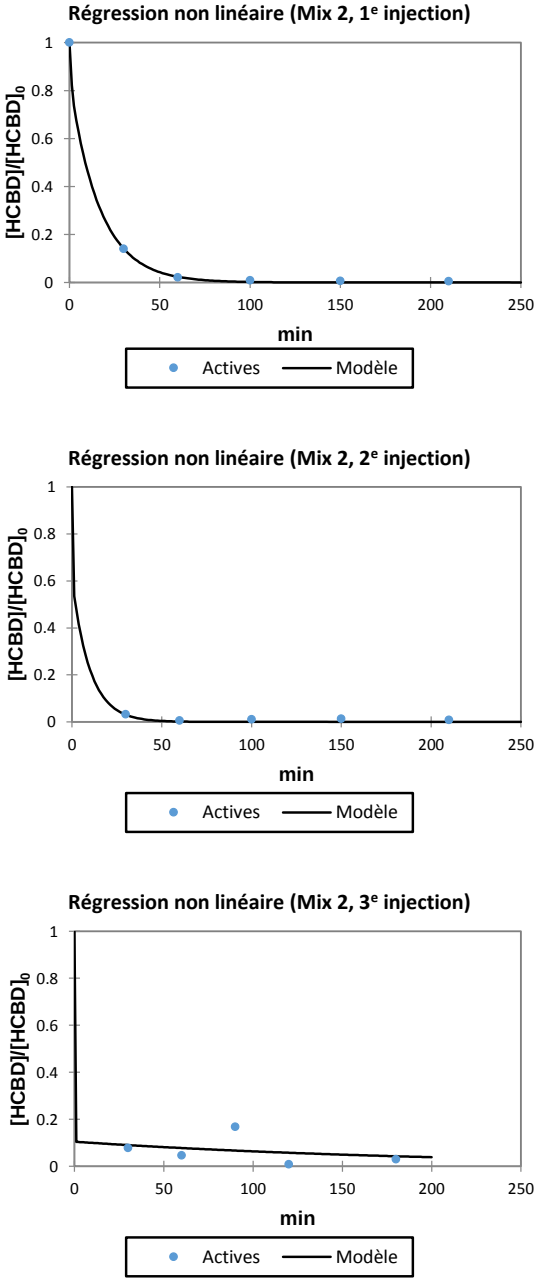


FIGURE 4.42 – Utilisation de la modification de la loi de Wang sur les ajouts successifs du deuxième mélange HCBD-HCA. Conditions expérimentales : 1 200 mg de microparticules Pd/Fe, 6 800 mg de PLA, $[HCBD]_0$ = 38,5 µmol · L^{-1}, $[HCA]_0$ = 49 µmol · L^{-1}, T = 25 °C.

4.4.2 Etude en système polyphasique (eau + DNAPL)

Les précédents essais ont été réalisés en phase dissoute (polluant dissous dans le méthanol et dilué dans l'eau) pour avoir une concentration initiale bien définie en phase aqueuse. Toutefois, les solvants chlorés sont majoritairement présents sous forme de DNAPL et non sous phase dissoute. Un essai en présence de HCBD seul sous forme de DNAPL a été réalisé à 25 °C avec une quantité initiale de 10 mg de HCBD (38,5 µmol·L^{-1}), en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe et 3 400 mg de PLA. Après l'introduction du polluant, le système est agité durant 3 heures avant l'introduction du réactif. Les résultats sont présentés en figure 4.43.

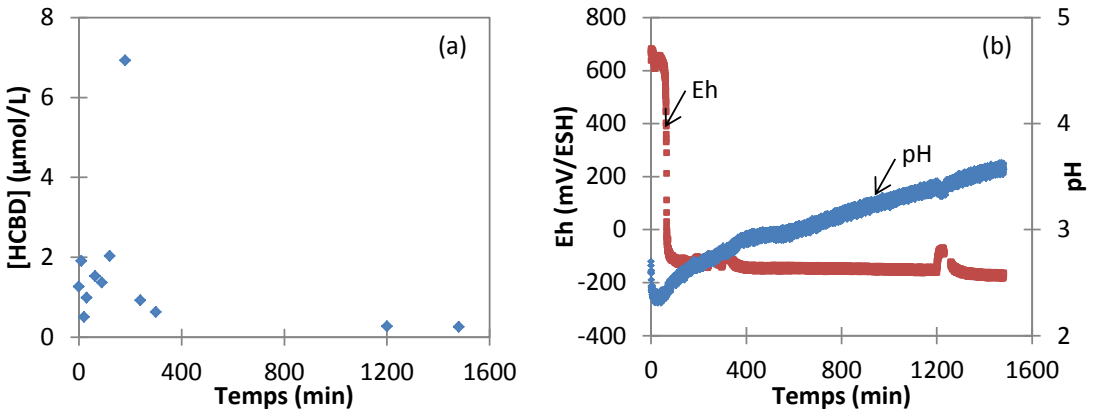


FIGURE 4.43 – Déchloration de HCBD en système polyphasique (eau + DNAPL). Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, T = 25 °C, 10 mg de HCBD. (a) = évolution de la concentration en HCBD, (b) = évolution du pH et du potentiel redox.

Comme observé en figure 4.43 a, la concentration initiale de HCBD en phase aqueuse dans le réacteur ne correspond pas à la quantité introduite dans le réacteur. Seule une faible quantité de HCBD est solubilisée en début d'expérience. Il est alors beaucoup plus difficile de se rendre compte de la disparition du polluant en se basant uniquement sur l'évolution de sa concentration. Sur les 120 premières minutes, l'évolution de la concentration ne suit pas une tendance bien définie — pas de diminution au cours du temps — et reste entre 0,5 et 2 µmol·L^{-1}. On remarque toutefois un maximum au bout de 180 min, suivi par une diminution de la concentration en HCBD au cours du temps.

La figure 4.43 b montre l'évolution du pH et du potentiel redox. Les deux évolutions sont très similaires à celles observées en présence de 10 mg de phase dissoute. Cependant, après 420 min, le pH est d'environ 2,95, contre 2,8 pour les essais en présence de phase dissoute (figure 4.44). Pourtant, la consommation en H^+ est très similaire (environ 3,4 mmol·L^{-1} dans les deux cas), car le pH minimal est légèrement inférieur pour l'essai en phase dissoute (2,3 contre 2,35). L'évolution initiale du pH a été attribuée à deux phénomènes : le caractère acide du fer(III), responsable d'une diminution du pH, et la réduction de H^+ en H_2, responsable d'une augmentation du pH. La quantité d'espèces de fer(III) provient de la dissolution partielle de la couche d'oxyde présente en surface des particules ; or, comme la quantité de particules est identique dans les deux cas, la différence ne peut pas être expliquée par une présence plus importante de fer(III). Par contre, le fait que HCBD soit majoritairement présent en phase pure affecte l'adsorption sur les surfaces, notamment du fait de la répartition non homogène du polluant dans le système.

Ainsi, un plus grand nombre de sites actifs pourrait être disponible initialement pour la réduction de H^+. Par contre, le potentiel redox devient négatif en environ 65 min, aussi bien lorsque le polluant est présent en phase dissoute qu'en phase pure.

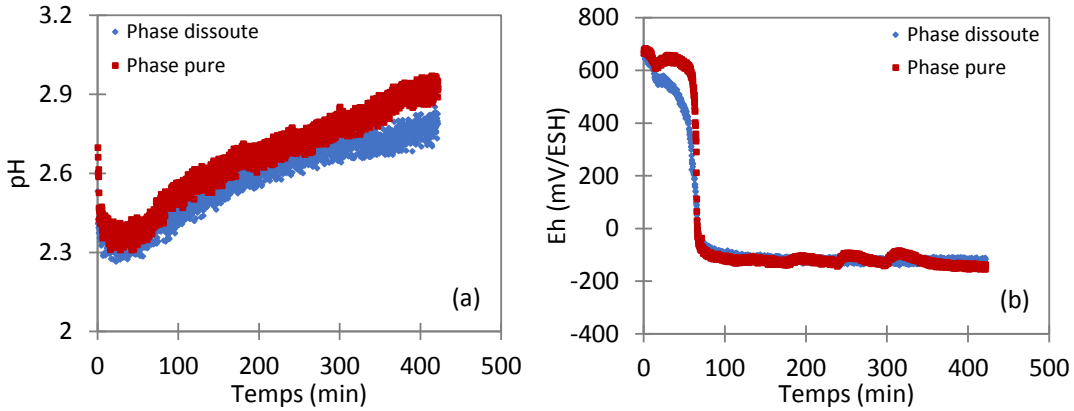


FIGURE 4.44 – Comparaison de l'évolution du pH et du potentiel redox en présence de HCBD dissous ou en phase pure. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, T = 25 °C, 10 mg de HCBD. (a) = évolution du pH, (b) = évolution du potentiel redox.

La figure 4.45 montre l'évolution qualitative des composés C_4 produits lors de la dégradation.

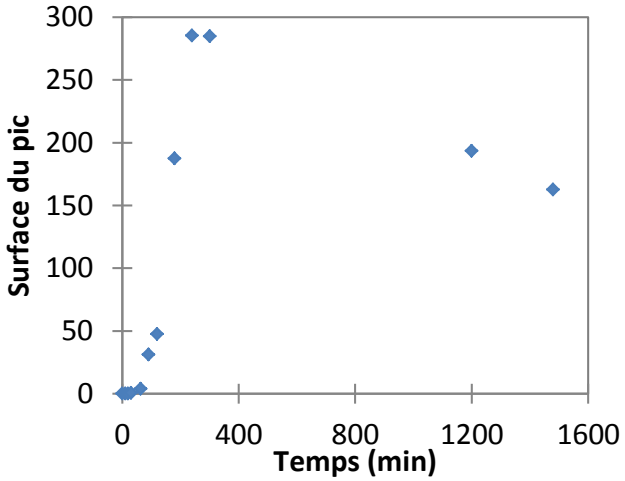


FIGURE 4.45 – Evolution des surfaces de pics des composés C_4 lors de la déchloration de HCBD en phase pure. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 3 400 mg de PLA, T = 25 °C, 10 mg de HCBD.

La production est quasiment nulle durant les 60 premières minutes de réaction, puis augmente de façon linéaire jusqu'à 240 min et diminue par la suite. L'évolution des produits de déchloration totale permet de vérifier que la réduction de HCBD a bien eu lieu. La hauteur maximale du pic obtenu ici (285,3) reste inférieure à celle obtenue pour la dégradation de 10 mg de HCBD dissous (399,3). Cette valeur précise n'est toutefois pas totalement représentative du fait des erreurs liés à l'évacuation des gaz lors des prélèvements.

Le mécanisme de dégradation en présence de la phase DNAPL est donc le même que celui observé en phase dissoute : la sorption et la réduction chimique. Le retard concernant l'apparition des produits de déchloration peut être expliqué par la dissolution initiale du composé sous forme de DNAPL dans l'eau et dans le PLA.

4.5 Conclusion

Le choix du réactif chimique a été effectué en étudiant la dégradation du mélange de polluant du site d'étude du projet SILPHES. Les premiers essais ont montré une limitation des traitements classiques basés sur l'oxydation chimique, d'où le choix rapide d'un procédé basé sur la réduction chimique à base de particules de fer zéro-valent. Les essais suivants ont permis de montrer la forte efficacité des microparticules polymétalliques à base de fer zéro-valent en suspension dans un polymère, avec un taux d'abattement entre deux et trois fois plus élevé qu'avec des nanoparticules de fer en suspension aqueuse. Ces polymères servent notamment à modifier la surface des particules pour limiter l'agrégation/la sédimentation mais également à favoriser le contact entre les particules et le polluant. Le réactif choisi est les microparticules de Pd/Fe possédant une structure noyau-enveloppe (*core-shell*) — le noyau de fer zéro-valent est recouvert d'une couche d'oxyde de fer — en suspension dans l'acide polylactique, un polyester biodégradable insoluble dans l'eau.

Du fait de la complexité du système, l'étude est ensuite axée sur les deux principaux polluants, à savoir HCBD et HCA, avant de proposer un mécanisme de dégradation — étude de la réactivité des particules et voies réactionnelles — et une loi de vitesse adaptée. La majorité des essais est réalisée en phase dissoute afin de limiter le nombre de phénomènes à prendre en compte afin de comprendre spécifiquement la réactivité des particules. Un mécanisme de dégradation est proposé grâce au suivi de la concentration en HCBD et la mesure en continu du pH et du potentiel redox lors de la dégradation, et en comparant deux types de particules ayant une structure noyau-enveloppe : les microparticules de Pd/Fe choisies et des nanoparticules monométalliques de fer. Pour les particules monométalliques, la dégradation de HCBD a lieu au niveau de la couche d'oxyde — qui sert de cathode dans le système — et résulte de deux principaux mécanismes associés à l'oxydation du fer : la réduction par les électrons qui circulent du noyau vers l'enveloppe, dans le cas où celle-ci est conductrice/semi-conductrice, et la réduction par les ions ferreux adsorbés en surface de la couche d'oxyde. Pour les particules de Pd/Fe, le palladium joue le rôle de cathode préférentielle et le mécanisme principal de dégradation est l'hydrodéchloration/hydrogénation catalytique du fait de la dissociation du H_2, produit lors de la corrosion du fer, en hydrogène atomique.

Afin de confirmer ce mécanisme pour les particules bimétalliques, différents essais ont été effectués en faisant varier un paramètre expérimental à la fois. Les différents résultats ont montré que la surface des particules avait deux principaux rôles : l'adsorption de HCBD et la production de H_2. Ces deux réactions compétitives sont à l'origine d'un contrôle cathodique du procédé global (contrôle par la production d'hydrogène atomique), comme montré lors des essais étudiant l'influence de la quantité de microparticules et l'influence de la quantité initiale de polluant. L'absence de sous-produits chlorés lors de la dégradation de HCBD peut être expliqué par une rapide et totale dissociation des liaisons C-Cl en surface du palladium, entraînant la formation d'un complexe activé stable comme indiqué par la valeur négative de l'entropie d'activation. L'augmentation de la quantité d'acide polylactique entraîne une augmentation de la disparition initiale de HCBD,

du fait que l'acide polylactique permette un meilleur contact entre HCBD et les particules. La dégradation de HCA a également été étudiée dans les mêmes conditions. Les principales différences observées sont notamment liées à la formation et accumulation initiale du PCE en tant qu'intermédiaire réactionnel. Une représentation schématique du mécanisme de déchloration de HCBD et de HCA est proposée en figure 4.46.

Ce mécanisme réactionnel a montré un processus en plusieurs étapes — une étape de sorption, une étape de réaction chimique et une étape de désorption — caractéristique des réactions hétérogènes. En utilisant un excès de particules, l'utilisation d'une simple loi de pseudo-premier ordre est adaptée car il existe simultanément un nombre suffisant de site d'adsorption et de production de H_2 nécessaire pour la dégradation. Ce n'est toutefois plus le cas lorsqu'il y a une limitation liée à la production de H_2 ; c'est notamment le cas pour les faibles quantités de particules, à basse température ou encore en cas d'une rapide et importante adsorption. Ce dernier point est plus notable pour la dégradation de HCBD que celle de HCA. Dans ces cas avec limitation, une loi cinétique séparant deux termes est plus adaptée pour la représentation d'une décroissance en deux phases.

Les essais en présence simultanée de HCBD et HCA ont montré une dégradation plus lente des deux composés comparés aux essais individuels, du fait de réactions de compétition entre les deux composés (co-solubilisation, adsorption et réaction en surface). Ces phénomènes affectent davantage HCA car celui-ci est moins hydrophobe que HCBD, et donc s'adsorbe moins sur les surfaces. Ce n'est toutefois le cas que lorsque la production de H_2 est faible. Un temps plus long est également observé pour la dégradation de HCBD lorsqu'il se trouve sous forme pure, ce qui peut être expliqué par une plus faible disponibilité initiale du composé.

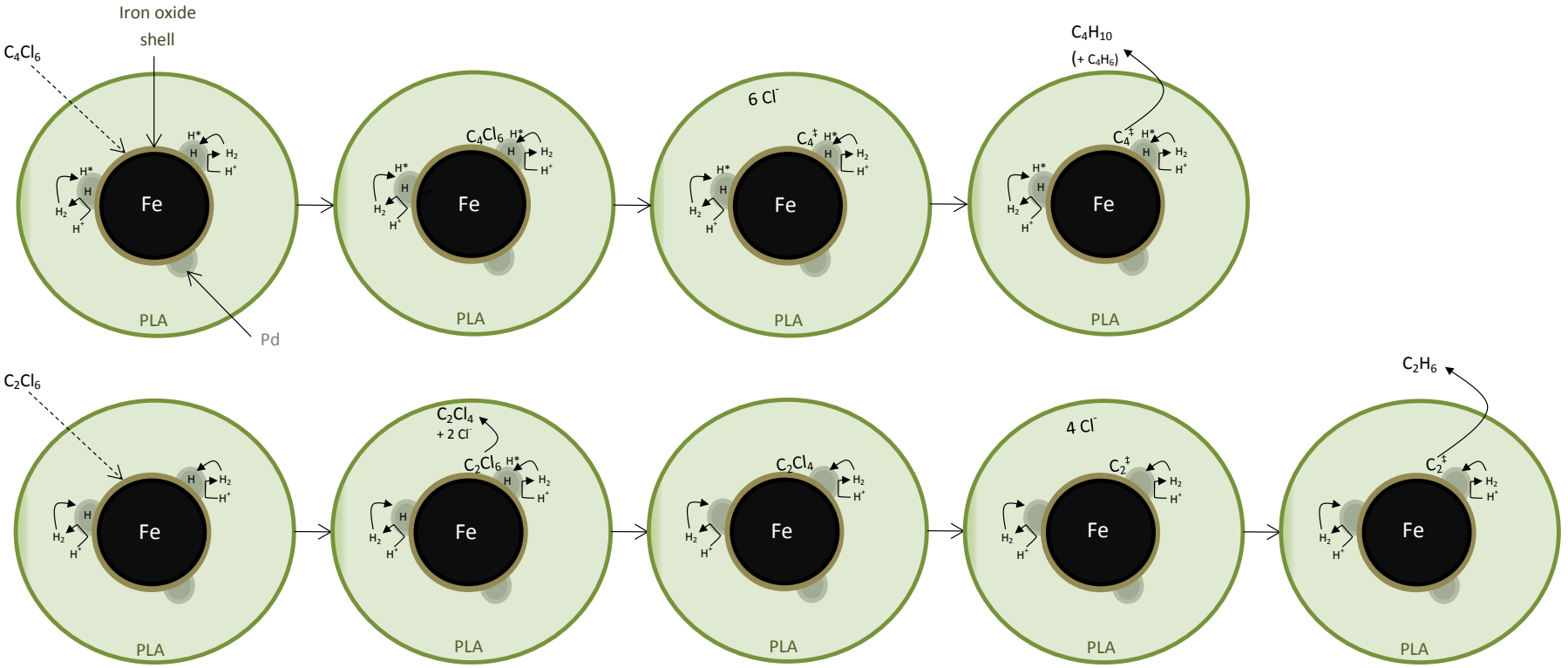


FIGURE 4.46 – Mécanisme réactionnel proposé pour la déchloration réductrice de (a) HCBD et (b) HCA par les microparticules de Pd/Fe en suspension dans l'acide polylactique.

4.6 Références

AMONETTE, J. E., D. J. WORKMAN, D. W. KENNEDY, J. S. FRUCHTER et Y. A. GORBY. 2000, «Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Fe(II) Associated with Goethite», *Environmental Science & Technology*, vol. 34, nº 21, pages 4606–4613. 140

BANSAL, R. K. 2004, *Organic Reaction Mechanisms, 3rd ed.*, Tata McGraw-Hill, New Delhi, India, ISBN 0074620835, 611 pages. 158

ELSNER, M., R. P. SCHWARZENBACH et S. B. HADERLEIN. 2004, «Reactivity of Fe(II)-Bearing Minerals toward Reductive Transformation of Organic Contaminants», *Environmental Science & Technology*, vol. 38, nº 3, pages 799–807. 140

FOGLER, H. S. 2016, *Elements of Chemical Reaction Engineering (5th Edition)*, Prentice Hall, ISBN 978-0133887518, 957 pages. 181

HUANG, B., W. QIAN, C. YU, T. WANG, G. ZENG et C. LEI. 2016, «Effective Catalytic Hydrodechlorination of o-, p- and m-chloronitrobenzene over Ni/Fe Nanoparticles : Effects of Experimental Parameter and Molecule Structure on the Reduction Kinetics and Mechanisms», *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pages 607–618. 141, 152, 158

JIANG, G., M. LAN, Z. ZHANG, X. LV, Z. LOU, X. XU, F. DONG et S. ZHANG. 2017, «Identification of Active Hydrogen Species on Palladium Nanoparticles for an Enhanced Electrocatalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol in Water», *Environmental Science & Technology*, vol. 51, nº 13, pages 7599–7605. 141

JOHNSON, T. L., W. FISH, Y. A. GORBY et P. G. TRATNYEK. 1998, «Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal : Complexation Effects on the Oxide Surface», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, nº 4, pages 379–398. 140

KOROBOV, V. et V. OCHKOV. 2011, *Chemical Kinetics with Mathcad and Maple*, Springer Vienna, Vienna, ISBN 978-3-7091-0530-6. 181

LASAGA, A. C. 1981, «Transition State Theory», *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 8, nº 1, pages 135–168. 158

LI, D., X. ZHU, Y. ZHONG, W. HUANG et P. PENG. 2017, «Abiotic Transformation of Hexabromocyclododecane by Sulfidated Nanoscale Zerovalent Iron : Kinetics, Mechanism and Influencing Factors», *Water Research*, vol. 121, pages 140–149. 141

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2005, «Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 131, nº 1, pages 4–10. 166, 183

MU, Y., F. JIA, Z. AI et L. ZHANG. 2017, «Iron Oxide Shell Mediated Environmental Remediation Properties of Nano Zero-Valent Iron», *Environmental Science : Nano*, vol. 4, nº 1, pages 27–45. x, 141

NEŠIĆ, S. 2007, «Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A Review», *Corrosion Science*, vol. 49, nº 12, pages 4308–4338. 148

NOUBACTEP, C. 2009, «On the Validity of Specific Rate Constants (kSA) in Fe0/H2O Systems», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, nº 2, pages 835–837. 166

O 'CARROLL, D., B. SLEEP, M. KROL, H. BOPARAI et C. KOCUR. 2013, «Nanoscale Zero Valent Iron and Bimetallic Particles for Contaminated Site Remediation», *Advances in Water Resources*, vol. 51, pages 104–122. 152

PANIAS, D., M. TAXIARCHOU, I. PASPALIARIS et A. KONTOPOULOS. 1996, «Mechanisms of Dissolution of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid Solutions», *Hydrometallurgy*, vol. 42, nº 2, pages 257–265. 138, 148, 152

PHENRAT, T., Y. LIU, R. D. TILTON et G. V. LOWRY. 2009, «Adsorbed Polyelectrolyte Coatings Decrease Fe(0) Nanoparticle Reactivity with TCE in Water : Conceptual Model and Mechanisms», *Environmental Science & Technology*, vol. 43, nº 5, pages 1507–14. 152

PILLING, M. J. et P. W. SEAKINS. 1995, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, New York, NY, USA., ISBN 9780198555278, 305 pages. 158

RILEY, A. M., J. D. SEADER, D. W. PERSHING et C. WALLING. 1992, «An In-Situ Volumetric Method for Dynamically Measuring the Absorption of Deuterium in Palladium during Electrolysis», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, nº 5, pages 1342–1347. 148

SCHWERTMANN, U. 1991, «Solubility and Dissolution of Iron Oxides», *Plant and Soil*, vol. 130, nº 1-2, pages 1–25. 138, 152

SHAO, H. et E. C. BUTLER. 2007, «The Influence of Iron and Sulfur Mineral Fractions on Carbon Tetrachloride Transformation in Model Anaerobic Soils and Sediments», *Chemosphere*, vol. 68, nº 10, pages 1807–1813. 140

SONG, H. et E. R. CARRAWAY. 2005, «Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron : Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions», *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 16, pages 6237–6245. 152, 156, 165, 166

TAXIARCHOU, M., D. PANIAS, I. DOUNI, I. PASPALIARIS et A. KONTOPOULOS. 1997, «Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions», *Hydrometallurgy*, vol. 44, nº 3, pages 287–299. 148, 152

VILLERMAUX, J. 1993, *Génie de la réaction chimique (2e éd.)*, Tec & Doc - Editions Lavoisier, ISBN 978-2852067592, 448 pages. 181

WALTER, L. M. 1995, «Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems», *Organic Geochemistry*, vol. 23, nº 2, p. 189. 158

WANG, C.-B. et W.-X. ZHANG. 1997, «Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs», *Environmental Science & Technology*, vol. 31, nº 7, pages 2154–2156. 152

WANG, X., M. ZHU, H. LIU, J. MA et F. LI. 2013, «Modification of Pd–Fe Nanoparticles for Catalytic Dechlorination of 2,4-dichlorophenol», *Science of The Total Environment*, vol. 449, pages 157–167. 166, 173

WILHELM, S. 1988, «Galvanic Corrosion Caused by Corrosion Products», dans *Galvanic Corrosion*, édité par H. P. Hack, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, pages 23–34. 138

WU, D. L., Y. X. LIU, Z. G. LIU et L. M. MA. 2014, «Dechlorination of Hexachloroethane in Water Using Iron Shavings and Amended Iron Shavings : Kinetics and Pathways», *Journal of Chemistry*, vol. 2014, p. 9 pages. 166

YAN, W., A. A. HERZING, X.-Q. LI, C. J. KIELY et W.-X. ZHANG. 2010, «Structural Evolution of Pd-Doped Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Aqueous Media and Implications for Particle Aging and Reactivity», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 11, pages 4288–4294. 154

YUAN, S., H. WEN, X. WU, J. CHEN et L. WANG. 2010, «Effect of Nonionic and Cationic Surfactants on the Dechlorination Kinetics and Products Distribution of Various Polychlorinated Benzenes by Cu/Fe Particles», *Separation and Purification Technology*, vol. 74, nº 1, pages 130–137. 138, 148, 152

ZHANG, M., F. HE, D. ZHAO et X. HAO. 2011, «Degradation of Soil-Sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles : Effects of Sorption, Surfactants, and Natural Organic Matter», *Water Research*, vol. 45, nº 7, pages 2401–2414. 138

ZHANG, W.-S., Z.-L. ZHANG et X.-W. ZHANG. 2000, «Effects of Temperature on Hydrogen Absorption into Palladium Hydride Electrodes in the Hydrogen Evolution Reaction», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 481, nº 1, pages 13–23. 148

ZHANG, X. G. 2011, «Galvanic Corrosion», dans *Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition*, édité par R. W. Revie, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, ISBN 9780470872864, pages 123–143. 138

ZHU, B.-W. et T.-T. LIM. 2007, «Catalytic Reduction of Chlorobenzenes with Pd/Fe Nanoparticles : Reactive Sites, Catalyst Stability, Particle Aging, and Regeneration», *Environmental Science & Technology*, vol. 41, nº 21, pages 7523–7529. 154

Conclusion générale

Synthèse

Cette thèse, cofinancée par l'ADEME, est adossée au projet SILPHES dont l'objectif est de proposer des techniques de dépollution innovantes pour le traitement des eaux souterraines contaminées par des produits organochlorés. Par rapport aux objectifs du projet, cette thèse a été conduite en parallèle pour étudier de manière approfondie l'aspect mécanistique et cinétique de la dégradation de deux composés organochlorés récalcitrants, l'hexachlorobutadiène (HCBD) et l'hexachloroéthane (HCA).

Le chapitre 1 de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique générale sur les solvants chlorés et les techniques de dépollution existantes. Les principales propriétés physico-chimiques des composés sont dans un premier temps détaillées afin de comprendre la formation des sources et des panaches de pollution. En raison du faible nombre d'études basées spécifiquement sur les deux polluants de l'étude (HCBD et HCA), la synthèse bibliographique a été élargie aux principaux composés organochlorés, à savoir les chlorométhanes, les chloroéthènes et les chlorobenzènes, qui sont présents dans la source de pollution du site étudié dans le cadre du projet SILPHES. Les forttes hydrophobicité, densité et toxicité des composés organochlorés sont à l'origine de l'intérêt majeur que présente le diagnostic de la présence et la remédiation des produits halogénés dans les eaux souterraines.

Le choix rapide de la réduction chimique et du réducteur à utiliser au cours de cette étude fait que la majeure partie de la revue bibliographique consacrée aux procédés chimiques de dépollution *in situ* est dédiée aux particules à base de fer zéro-valent. L'utilisation des particules de fer pour la dépollution *in situ* des composés organochlorés est rapportée à partir des années 1990, notamment avec l'utilisation de particules de taille grossière pour créer des barrières perméables réactives pour le traitement du panache de pollution. Depuis, de nombreux développements ont lieu afin d'augmenter la réactivité des particules et pour permettre leur injection directe dans le cadre du traitement des phases résiduelles. Il s'agit alors d'utiliser des particules de petites tailles (nano- ou micro-particules), qui présentent de plus une grande surface spécifique et présente donc une plus grande réactivité. Deux points sont toutefois limitants : les phénomènes d'agrégation/sédimentation et la faible réactivité sur les composés les moins chlorés qui sont moins favorables à la réduction chimique. Pour le premier point, une modification de la surface des particules permet d'augmenter leur stabilité sur un temps plus long, en limitant les différentes forces d'interaction entre particules. Concernant le second point, des systèmes polymétalliques à base de fer zéro-valent ont été développés afin de favoriser le transfert électronique (cellules galvaniques), mais surtout de catalyser les réactions avec l'hydrogène produit lors de la corrosion du fer (génération d'hydrogène atomique en sur-

face).

Bien que la dégradation des composés organochlorés par les particules de fer est une réaction hétérogène, la majorité des études en laboratoire utilise un modèle de pseudo-premier ordre pour expliquer la disparition des polluants au cours du temps. Certaines lois hétérogènes sont toutefois proposées pour mettre en évidence l'importance de l'adsorption du polluant sur les particules. La dégradation des composés chlorés implique différents mécanismes, principalement l'hydrogénolyse — rupture d'une liaison C−Cl et formation d'une liaison C−H — et la dichloroélimination — élimination de deux atomes de chlore et formation d'une double liaison C=C à la place d'une simple liaison C−C. L'utilisation des particules polymétalliques à base de fer zéro-valent permet également les réactions d'hydrodéchloration/hydrogénation, ce qui entraine une plus importante conversion des composés insaturés en composés saturés. Egalement, une moindre accumulation de sous-produits est observée du fait de la dissociation rapide et totale des liaisons C-Cl sur le second métal (notamment le palladium).

La réactivité des particules est largement affectée par différents facteurs, comme le pH, la température ou encore les conditions environnementales (ions, matière organique naturelle, co-contaminant). Ces différents facteurs peuvent être étudiés de manière générale (pH, température), mais une étude au cas par cas est nécessaire comme la composition du milieu n'est pas la même d'un site à l'autre. L'application des particules de fer pour la dépollution des eaux souterraines nécessite enfin de comprendre la totalité des phénomènes de transport de matière et d'atténuation naturelle afin de permettre le bon fonctionnement du procédé mis en place. Cela comprend également l'étude de l'hétérogénéité de site pollué, qui reste l'élément clé de la réussite d'une application des technologies de dépollution *in situ*.

Le chapitre 2 présente les matériels et méthodes utilisés lors de cette thèse. Du fait de l'adossement de cette thèse au projet SILPHES, les essais concernant le choix du réactif et les essais liés à l'application sur site ont été réalisés au laboratoire Inovyn. Les essais liés à la compréhension des phénomènes de solubilisation et de déchloration réductrice ont fait l'objet d'un développement soutenu au sein du BRGM.

La chapitre 3 présente l'influence de la température et de surfactants sur la solubilisation de HCBD et HCA en se basant sur la mesure expérimentale de la solubilité. Concernant l'influence de la température, les différentes grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution — $\Delta_{sol}G^0$, $\Delta_{sol}H^0$, $\Delta_{sol}S^0$ et $\Delta_{sol}Cp^0$ — ont été calculées pour les deux composés modèles. A basse température, la non possibilité pour les molécules d'eau de former des liaisons hydrogène avec les molécules de solvants chlorés entraîne la formation d'une structure ordonnée — les clusters d'eau — qui est responsable de l'augmentation de la solubilité, du fait de l'augmentation des cavités pouvant accueillir le soluté. L'augmentation de la température entraîne l'effondrement de ces structures, et une diminution de la taille de leur cavité. Dans un même temps, le mouvement brownien est responsable de l'augmentation du volume libre global (diminution de la densité), permettant de favoriser les interactions hydrophobes (interactions soluté-soluté). En accord avec une analyse bibliographique, cet effet opposé de la température sur le réseau de liaisons hydrogène, qui s'effondre avec l'augmentation de la température, et le mouvement brownien, qui augmente avec la température, est responsable de la présence d'un minimum de solubilité.

Concernant l'influence de surfactant, les résultats ont montré une augmentation linéaire de la solubilité au-delà d'une certaine concentration en surfactant. Ce phénomène est lié à la formation par les molécules de surfactants de micelles qui peuvent accueillir le

soluté ; on parle alors de solubilité apparente. Pour les deux composés, les surfactants non ioniques Triton X-100 et Tween 80 ont montré une meilleure efficacité de solubilisation par comparaison au surfactant anionique SDBS. Une possible explication est la mauvaise affinité entre la tête chargée négativement du tensioactif et l'électronégativité des atomes de chlore. Egalement, le coefficient de partage eau-micelle montre que la solubilisation est plus importante pour HCBD que pour HCA, car ce dernier doit d'abord passer de l'état solide à l'état liquide.

Le chapitre 4 présente les essais de traitement chimique de HCBD et HCA basés sur une stratégie d'oxydo-réduction. Le premier objectif était le choix de la technique de traitement qui sera utilisée pour la dépollution du site étudié pour le projet SILPHES. Le réactif ainsi choisi est les microparticules de Pd/Fe en suspension dans l'acide polylactique, un polyester hydrophobe biodégradable. Premièrement, la réactivité de ce type de particules — qui possèdent une structure noyau-enveloppe dans laquelle le fer zéro-valent est recouvert d'une couche d'oxyde de fer — a été étudiée en suivant la dégradation de HCBD au cours du temps avec une mesure en continu du pH et du potentiel redox. Le mécanisme principal de dégradation a été attribué à l'hydrodéchloration/hydrogénation du composé, entraînant la formation de butane en tant que produit principal de déchloration. Ce mécanisme a ensuite été vérifié par l'étude de l'influence de quatre paramètres, que sont la quantité de microparticules, la température, la concentration initiale en polluant et la quantité d'acide polylactique. Les résultats montrent une rapide déchloration de HCBD en surface, puis une hydrogénation progressive jusqu'à la formation de butane. Les mêmes essais ont ensuite été réalisés pour la dégradation de HCA, qui passe par l'accumulation du PCE en tant qu'intermédiaire réactionnel avant la formation majoritaire d'éthane et de composés issus de couplage de radicaux (C_4) en tant que produits de déchloration.

L'augmentation de la quantité de particules — ou la diminution de la quantité initiale en polluant — permet d'augmenter la production d'hydrogène atomique en surface des particules, et donc les vitesses de dégradation. Un effet similaire est observé pour l'augmentation de température de 12 à 35 °C, mais cette augmentation se fait au détriment de la durée de vie réactive des particules de fer du fait de l'augmentation plus rapide du pH et de la formation d'oxy-hydroxydes passifs. L'augmentation de la quantité d'acide polylactique entraîne une diminution de la production initiale de H_2 et un blocage du transfert de matière vers la surface des particules, ralentissant alors la déchloration du polluant. L'augmentation d'acide polylactique permet cependant de maintenir un pH acide sur une plus grande période de temps, afin de limiter la formation de couche d'hydroxydes et/ou oxy-hydroxydes de fer en surface et donc de maintenir de fortes conditions réductives dans le système. Si une loi simple de pseudo-premier ordre convient bien lorsque le fer est suffisamment en excès, les résultats ont montré qu'un modèle utilisant une décroissance en deux étapes était plus adapté notamment dans le cas d'une limitation liée à la production d'hydrogène atomique. Les essais en présence simultanée de HCBD et HCA ont montré une dégradation plus lente des deux composés en comparaison aux essais individuels. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions de compétition entre les deux composés, comme les effets de co-solubilisation, d'adsorption ou de réaction en surface. Les cinétiques de dégradation de HCBD et HCA en mélange peuvent alors être modélisées avec une loi de pseudo-premier ordre.

Perspectives

Dans le cadre du projet SILPHES, des essais de dépollution *in situ* sont menés en 2017 sur des casiers de dimension 10 x 10 m pour tester les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactique sur un cas réel. Afin de garantir le bon fonctionnement, des essais de réactivité des particules en présence d'eau directement collectée sur le site ont été réalisés dans des conditions similaires aux essais du choix du réactif (essais de dégradation en batch sur plusieurs mois à 12 °C). Le suivi des résultats de dépollution sur le terrain permettront d'approfondir la compréhension mécanistique de la réduction de composés organochlorés par les particules polymétalliques.

Différents points sont encore à étudier concernant le traitement chimique par la suspension de microparticules de fer dans l'acide polylactique. Le premier concerne l'efficacité de dégradation sur un plus long terme, avec les effets du vieillissement des particules. L'augmentation de la couche d'oxyde et la diminution de la vitesse de corrosion du fer peut limiter notamment la production et/ou les réactions avec l'hydrogène en surface du palladium. Il est alors possible que le mécanisme réactionnel change au cours du temps, et qu'une accumulation de sous-produits soit observée. Ce paramètre doit être évalué selon le site étudié afin de déterminer s'il est nécéssaire de réaliser une nouvelle injection de réactif pour permettre d'atteindre l'objectif fixé. La deuxième interrogation concerne le devenir du palladium. Il est déjà possible de dire que la création de cellules galvaniques entre le fer et le palladium permet une protection de ce dernier afin d'éviter sa corrosion, et donc la production d'ions palladium. Egalement, le vieillissement des particules entraîne la croissance de la couche d'oxyde/oxy-hydroxyde de fer qui va progressivement encapsuler les spots de palladium, ce qui va fortement limiter la dissolution. Des études complémentaires sont toutefois nécessaires, et une analyse du cycle de vie permettrait de connaître l'impact environnemental de chacune des étapes de production et d'utilisation de ce réactif.

Ensuite, il serait intéressant d'étudier l'impact de la suspension de microparticules de fer dans une solution d'acide polylactique sur la biodégradation. En effet, l'utilisation de ce réducteur entraîne la formation d'hydrogène et de lactate (par hydrolyse du PLA ou par rupture des liaisons du PLA par activité microbienne) et autres sources de carbone, qui sont des donneurs d'électrons qui peuvent stimuler l'activité bactérienne. Des études ont montré que l'ion lactate était le donneur d'électrons le plus apte à favoriser la déchloration réductrice du PCE et du TCE. Un effet combiné entre réduction chimique et biodégradation permettrait alors d'augmenter l'efficacité de traitement. Un paramètre qui pourrait être problématique est le pH, le développement des bactéries comme *Dehalococcoides* étant généralement optimal vers des pH proches de la neutralité ($6 < pH < 8$). Toutefois, la corrosion du fer est responsable de l'augmentation du pH. Egalement, les eaux souterraines présentent une capacité tampon naturelle qui limite la variation du pH. Le procédé apparait donc comme compatible avec le développement d'une activité microbienne permettant un maintien prolongé de conditions réductrices ; la dégradation aurait lieu initialement par réduction chimique tandis que la biodégradation prendrait progressivement le relai pour la dégradation jusqu'aux faibles concentrations en polluant sur un temps plus long.

Egalement, les particules de fer sont connues pour traiter efficacement d'autres types de contaminants (ions, radionucléides, métaux lourds). Ce traitement fait principalement intervenir des réactions d'adsorption et de co-précipitation, et non des réactions de ré-

duction (échange électronique). L'adsorption et co-précipitation d'autres contaminants va largement inhiber les réactions basées sur la réduction chimique, du fait de la formation de couche de passivation peu poreuse. Il serait intéressant de voir l'effet que peut avoir l'acide polylactique sur ces phénomènes. Est-ce que l'acide polylactique permettrait de limiter dans un premier temps le développement de la couche d'oxyde pour permettre sur un temps plus long les réactions de réduction ?

Annexe A

Solubilité : calcul des paramètres de température u_i

TABLEAU A.1 – Calcul des paramètres de température u_i pour les cinq températures d'étude.

θ	T (K)	y	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5
	285	0	0	0	0	0	0
	291	0,021	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	$3{,}01 \cdot 10^{-6}$	$4{,}74 \cdot 10^{-8}$	$7{,}97 \cdot 10^{-10}$
285	298	0,046	$4{,}36 \cdot 10^{-2}$	$9{,}79 \cdot 10^{-4}$	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	$3{,}66 \cdot 10^{-8}$
	308	0,081	$7{,}46 \cdot 10^{-2}$	$2{,}93 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{-4}$	$9{,}34 \cdot 10^{-6}$	$6{,}00 \cdot 10^{-7}$
	318	0,116	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$	$5{,}78 \cdot 10^{-3}$	$4{,}38 \cdot 10^{-4}$	$3{,}76 \cdot 10^{-5}$	$3{,}46 \cdot 10^{-6}$
	285	-0,021	$-2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}18 \cdot 10^{-4}$	$-3{,}01 \cdot 10^{-6}$	$4{,}66 \cdot 10^{-8}$	$-7{,}70 \cdot 10^{-10}$
	291	0	0	0	0	0	0
291	298	0,024	$2{,}35 \cdot 10^{-2}$	$2{,}80 \cdot 10^{-4}$	$4{,}47 \cdot 10^{-6}$	$8{,}04 \cdot 10^{-8}$	$1{,}54 \cdot 10^{-9}$
	308	0,058	$5{,}52 \cdot 10^{-2}$	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	$6{,}09 \cdot 10^{-5}$	$2{,}65 \cdot 10^{-6}$	$1{,}23 \cdot 10^{-7}$
	318	0,093	$8{,}49 \cdot 10^{-2}$	$3{,}82 \cdot 10^{-3}$	$2{,}33 \cdot 10^{-4}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}18 \cdot 10^{-6}$
	285	-0,044	$-4{,}56 \cdot 10^{-2}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}95 \cdot 10^{-5}$	$9{,}70 \cdot 10^{-7}$	$-3{,}39 \cdot 10^{-8}$
	291	-0,024	$-2{,}40 \cdot 10^{-2}$	$2{,}84 \cdot 10^{-4}$	$-4{,}47 \cdot 10^{-6}$	$7{,}89 \cdot 10^{-8}$	$-3{,}39 \cdot 10^{-8}$
298	298	0	0	0	0	0	0
	308	0,034	$3{,}25 \cdot 10^{-2}$	$5{,}38 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	$3{,}00 \cdot 10^{-7}$	$8{,}03 \cdot 10^{-9}$
	318	0,067	$6{,}29 \cdot 10^{-2}$	$2{,}06 \cdot 10^{-3}$	$9{,}12 \cdot 10^{-5}$	$4{,}56 \cdot 10^{-6}$	$2{,}44 \cdot 10^{-7}$
	285	-0,075	$-8{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}09 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}56 \cdot 10^{-4}$	$8{,}78 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}27 \cdot 10^{-7}$
	291	-0,055	$-5{,}84 \cdot 10^{-2}$	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	$-6{,}09 \cdot 10^{-5}$	$2{,}54 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}12 \cdot 10^{-7}$
308	298	-0,032	$-3{,}35 \cdot 10^{-2}$	$5{,}50 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}20 \cdot 10^{-5}$	$2{,}92 \cdot 10^{-7}$	$-7{,}60 \cdot 10^{-9}$
	308	0	0	0	0	0	0
	318	0,032	$3{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}05 \cdot 10^{-4}$	$1{,}09 \cdot 10^{-5}$	$2{,}63 \cdot 10^{-7}$	$6{,}82 \cdot 10^{-9}$
	285	-0,104	$-1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$6{,}22 \cdot 10^{-3}$	$-4{,}38 \cdot 10^{-4}$	$3{,}44 \cdot 10^{-5}$	$-2{,}88 \cdot 10^{-6}$
	291	-0,085	$-9{,}27 \cdot 10^{-2}$	$4{,}05 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}33 \cdot 10^{-4}$	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$	$-2{,}88 \cdot 10^{-6}$
318	298	-0,063	$-6{,}71 \cdot 10^{-2}$	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$-9{,}12 \cdot 10^{-5}$	$4{,}33 \cdot 10^{-6}$	$-2{,}19 \cdot 10^{-7}$
	308	-0,031	$-3{,}25 \cdot 10^{-2}$	$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}09 \cdot 10^{-5}$	$2{,}57 \cdot 10^{-7}$	$-6{,}47 \cdot 10^{-9}$
	318	0	0	0	0	0	0

Annexe B

Sélection du réactif

Cette section est consacrée à l'intercomparaison de réactifs chimiques, oxydants et réducteurs, permettant d'obtenir le taux de déchloration le plus élevé dans un temps le plus court possible. Il s'agit de sélectionner ces réactifs dans des conditions expérimentales identiques pour permettre une comparaison directe. L'étude est réalisée sur le mélange réel de composés chlorés provenant du site pollué d'étude, appelé « bulle », composé à environ 58 % massique de HCBD et 16 % massique de HCA.

Les essais ont été réalisés dans des vials hermétiquement fermés de 100 mL contenant 50 mL d'eau Milli-Q et une certaine quantité de polluant (1 mL pour la comparaison entre oxydation et réduction, et 0,1 mL pour le choix final du réactif).

Cette section est divisée en deux parties : une première partie consacrée à la comparaison entre l'oxydation et la réduction chimique des composés chlorés, et une seconde partie consacrée au choix final du réactif.

Cette section est directement rattachée au projet SILPHES. Les analyses des composés organochlorés et des gaz non chlorés ont été réalisées au sein du laboratoire Inovyn à Tavaux.

B.1 Comparaison entre l'oxydation et la réduction

Le dosage des ions chlorure permet d'avoir un état qualitatif et quantitatif de la déchloration totale, du fait que l'ion chlorure soit le composé commun de déchloration des solvants chlorés aussi bien par oxydation que par réduction. Ainsi, cela permet une comparaison directe entre les deux techniques, bien qu'il ne soit pas possible de déterminer précisément les facteurs limitants de la cinétique, comme une faible efficacité sur un des composés initiaux ou l'accumulation possible d'un intermédiaire réactionnel récalcitrant faisant office d'étape limitante de la dégradation totale. En supposant qu'une déchloration totale des différents composés chlorés entraîne la formation d'ions chlorure, un taux de déchloration peut être exprimé par la relation suivante :

$$\text{Taux de déchloration} = \frac{C_{Cl^-}\ \text{échantillon}}{C_{Cl^-}\ \text{max}} \tag{B.1}$$

où C_{Cl^-} échantillon est la concentration en ions chlorure obtenue par l'analyse en chromatographie ionique ($g \cdot L^{-1}$) et C_{Cl^-} max est la concentration théorique maximale qui

pourrait être obtenue pour une déchloration totale ($g \cdot L^{-1}$). Ici, cette concentration maximale peut être déterminée en connaissant la masse volumique, le volume de polluant et l'abondance relative de chaque composé dans le mélange et les différentes demi-équations d'oxydation ou de réduction.

$$m_{\text{constituant}} = \rho_{\text{constituant}} \cdot V_{\text{bulle}} \cdot x_{\text{constituant}} \tag{B.2}$$

où $\rho_{\text{constituant}}$ est la masse volumique du composé chloré ($g \cdot L^{-1}$), V_{bulle} est le volume de la bulle (L) et $x_{\text{constituant}}$ est la fraction massique du constituant.

D'après les réactions chimiques, une mole de composé possédant x atomes de chlore entraîne la formation de x moles d'ions chlorures lors d'une déchloration totale. En déterminant le nombre de moles des différents solvants chlorés, il est alors possible de remonter au nombre de moles de Cl^- formés, et donc à la masse de chlorure m_{Cl^-}.

$$m_{Cl^-} = \frac{m_{\text{constituant}}}{M_{\text{constituant}}} \cdot \text{nombre de } Cl^- \text{ formés} \cdot M_{Cl^-} \tag{B.3}$$

où $m_{\text{constituant}}$ (g) et $M_{\text{constituant}}$ ($g \cdot mol^{-1}$) représentent respectivement la masse et la masse molaire du composé chloré et M_{Cl^-} ($g \cdot mol^{-1}$) représente la masse molaire du chlore.

Le tableau B.1 regroupe les masses d'ions chlorure formés pour 1 mL du mélange.

TABLEAU B.1 – Calcul de la masse maximale théorique en ions chlorure obtenue en cas de déchloration totale de 1 mL du mélange.

Composé	x	$m_{\text{constituant}}$ dans 1 mL (g)	Nombre de Cl^- formé	m_{Cl^-} maximum (g)
Hexachlorobutadiène	0,58	0,976	6	0,797
Hexachloroéthane	0,16	0,335	6	0,301
PCE	0,09	0,146	4	0,125
Tétrachlorure de carbone	0,05	0,080	4	0,073
Pentachlorobenzène	0,04	0,073	5	0,052
TCE	0,02	0,029	3	0,024
Hexachlorobenzène	0,01	0,020	6	0,015
Autres	0,05	0,075	4	0,076
Total	1	1,734		1,464

Connaissant la masse de chlorure maximum, il est possible de déterminer la concentration massique maximum en tenant compte du volume total de l'échantillon (phase aqueuse + réactif).

Les résultats obtenus avec les meilleures conditions stœchiométriques pour chacun des réactifs sont présentés sur la figure B.1. L'échantillon témoin, non présenté dans la figure, montre une absence de déchloration sur la durée totale des essais. Les conditions du milieu montrent un pH légèrement acide (entre 6 et 7) et un potentiel d'oxydoréduction compris entre 400 et 650 mV/ESH, ainsi qu'une conductivité inférieure à 50 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

Avec le persulfate de sodium, le taux de déchloration est en augmentation permanente jusqu'à 49 jours, bien que l'augmentation ne soit que de 0,10 % entre 29 et 49 jours, pour atteindre la valeur de 0,78 %. Ce faible taux n'est pas lié à une quantité insuffisante de

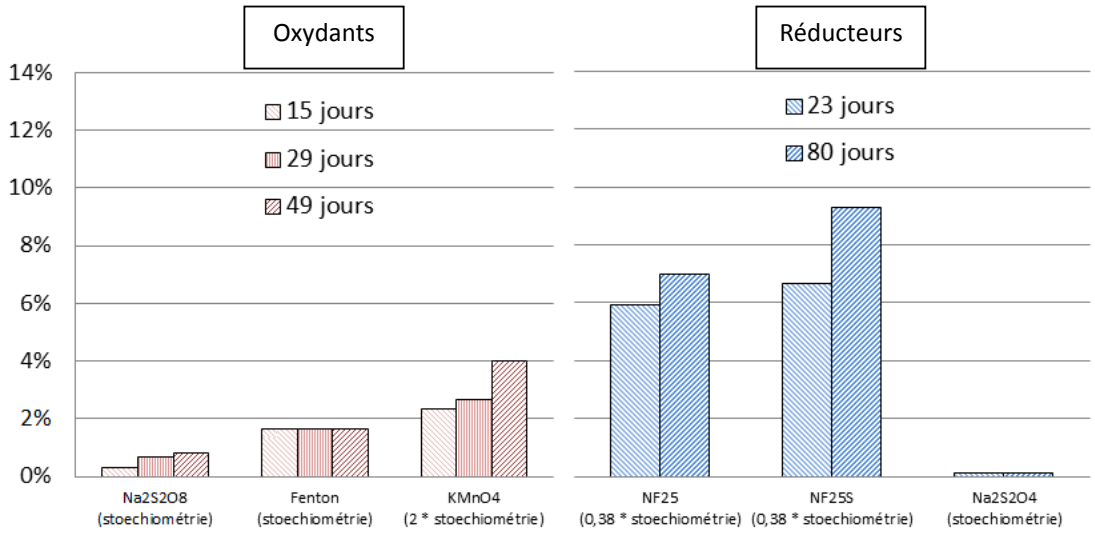


FIGURE B.1 – Evolution du pourcentage de déchloration de la bulle par réactifs oxydants (à gauche) et réducteurs (à droite).

persulfate en solution vu que des concentrations supérieures (2 et 3 fois la stœchiométrie) ont été testées et ont montré des résultats sensiblement identiques, et que les essais ont été réalisés dans de l'eau déminéralisée, limitant la présence d'autres espèces pouvant être oxydées. Ainsi, malgré son application possible sur les COHV insaturés, le persulfate non activé montre des limites pour la déchloration de ce mélange de polluants chlorés. Pour améliorer le taux de déchloration, il faudrait travailler dans un pH alcalin, plus adapté, alors qu'il était très acide dans les expérimentations (inférieur à 1) ou utiliser des agents d'activation pour favoriser la formation de radicaux plus réactifs, permettant le couplage de réactions radicalaires et de réactions redox.

Avec le réactif de Fenton, le taux de déchloration augmente rapidement durant les premiers jours pour atteindre un palier au bout de 15 jours, la variation étant ensuite quasi nulle. Le taux de dégradation obtenu après 49 jours est de 1,7 %, montrant la faible efficacité du réactif. L'action rapide peut être expliquée par le fait que la déchloration passe par des réactions de type radicalaire, entraînant une cinétique très rapide. Quant à la faible durée d'action, elle peut être expliquée par la faible stabilité du peroxyde d'hydrogène (quelques jours) du fait de sa dégradation naturelle, limitant la persistance du produit et la formation des différents radicaux. Egalement, comme pour le persulfate de sodium, des concentrations plus importantes ont été étudiées, mais n'ont pas permis d'obtenir des taux de déchloration plus importants. Les essais ont été réalisés en milieu acide, soit le pH le plus adapté pour l'utilisation du réactif de Fenton. Ainsi, il est difficile d'envisager des taux de déchloration beaucoup plus importants sans changement des conditions du milieu (température, présence d'un soutien chimique), hormis par l'augmentation du ratio Fe(II):H_2O_2 pouvant donner lieu à une plus grande production de radicaux réactifs.

Avec le permanganate de potassium, le taux de déchloration augmente durant les 49 jours de déchloration, sans avoir atteint un palier limite, montrant une persistance dans le temps plus élevée que les deux réactifs précédemment étudiés. Cela est confirmé par les différentes études sur le sujet, montrant une persistance de plusieurs semaines à quelques mois. Toutefois, le taux de déchloration reste faible : seulement 4 % après 49 jours. Ce

taux obtenu lorsque la quantité de permanganate correspond à deux fois la stœchiométrie théorique est supérieur à celui atteint avec les essais à la stœchiométrie ou trois fois la stœchiométrie.

Avec les nanoparticules de fer, le taux de déchloration est en augmentation sur toute la durée des essais. On remarque toutefois que l'augmentation est moins prononcée entre 23 et 80 jours que celle durant les premiers jours. Le taux de déchloration atteint 7 % pour les nanoparticules de fer en suspension aqueuse (NF25) et 9,3 % pour les nanoparticules de fer en suspension stabilisées par un surfactant (NF25S). En extrapolant à 80 jours de dégradation, le taux de déchloration obtenu après 49 jours pour le permanganate de potassium, celui-ci serait du même ordre de grandeur, voire supérieur, que celui obtenu avec les deux réactifs à base de nanoparticules de fer. Toutefois, contrairement aux oxydants qui ont été utilisés au minimum au ratio stœchiométrique, les nanoparticules de fer ont été utilisées en large défaut – 0,38 fois la stœchiométrie – par rapport à la quantité de polluant. Ainsi, il est nécessaire de réaliser des essais supplémentaires pour confirmer qu'une augmentation de la concentration en fer zéro-valent permettrait l'obtention d'un taux de déchloration plus élevé. Ce défaut de réactif est notamment confirmé par la mesure du potentiel redox qui passe d'une valeur négative dans les premiers jours à une valeur positive.

Avec la dithionite de sodium, le taux de déchloration est quasiment nul avec ces concentrations en réactif.

Ainsi, cette première étude permet de montrer le caractère récalcitrant à la dégradation de ce mélange de composés organochlorés. Pour tous les réactifs étudiés, le taux de déchloration obtenu est inférieur à 10 % après 80 jours de dégradation. Plusieurs études ont précédemment été effectuées pour la déchloration par oxydation de solvants chlorés, mais elles se limitent généralement à des composés moins récalcitrants, comme les chloroéthènes (HUANG et al., 2001, 2002). Peu d'études ont été réalisées concernant la déchloration de l'hexachlorobutadiène par voie oxydante. Ainsi, bien que la dégradation des chloroéthènes par oxydation chimique ait été démontrée, et que la présence simultanée de plusieurs composés permettre dans certains cas une meilleure déchloration (JHO et al. (2010), cas du PCE et de l'hexachloroéthane), ici la présence en grande proportion de ces composés plus récalcitrants semble avoir un effet inhibiteur.

Cette première étude montre tout de même une tendance plus favorable à l'utilisation de fer particulaire, montrant le meilleur taux d'abattement pour une concentration en défaut par rapport à la stœchiométrie. Contrairement aux différents oxydants qui sont plus spécifiquement efficaces sur une famille de composés (alcènes), les particules de fer peuvent réagir avec l'ensemble des différents composés. Toutefois, la cinétique de déchloration observée ici est très lente.

Il est donc nécessaire de trouver une formulation de réactifs à base de fer plus performante pour obtenir des taux d'abattement plus importants dans des temps plus faibles.

B.2 Etude de réducteurs polymétalliques à base de fer

Dans cette section, il s'agit de comparer les taux d'abattement obtenu avec les suspensions aqueuses de nanoparticules avec des particules bimétalliques en suspension dans une matrice organique soluble ou insoluble à l'eau (6 suspensions différentes avec les produits BioCAT, dont la composition est rappelée dans le tableau B.2), afin de profiter de l'effet catalytique des réactions avec l'hydrogène (LIEN et ZHANG, 2007), ou d'utiliser de la dithionite de sodium avec les nanoparticules de fer, afin d'augmenter la durée de vie réactive des particules de fer (XIE et CWIERTNY, 2010).

TABLEAU B.2 – Composition des trois produits BioCAT founis par Biorem.

Nom du produit	Composition particulaire (%)		
	Fer	Palladium	Argent
BioCAT A	98	1,75	0,25
BioCAT B	95	5	0
BioCAT C	98	2	0

Comme précédemment, le premier point étudié concerne l'analyse des ions chlorure produit pour déterminer un taux de déchloration global. La figure B.2 montre le pourcentage d'abattement calculé à partir des concentrations en ions chlorure obtenues après 69 jours de déchloration réductrice. Le pourcentage indiqué sous les différents réactifs représente la quantité de réactif utilisé par rapport à la stœchiométrie (= 100 %).

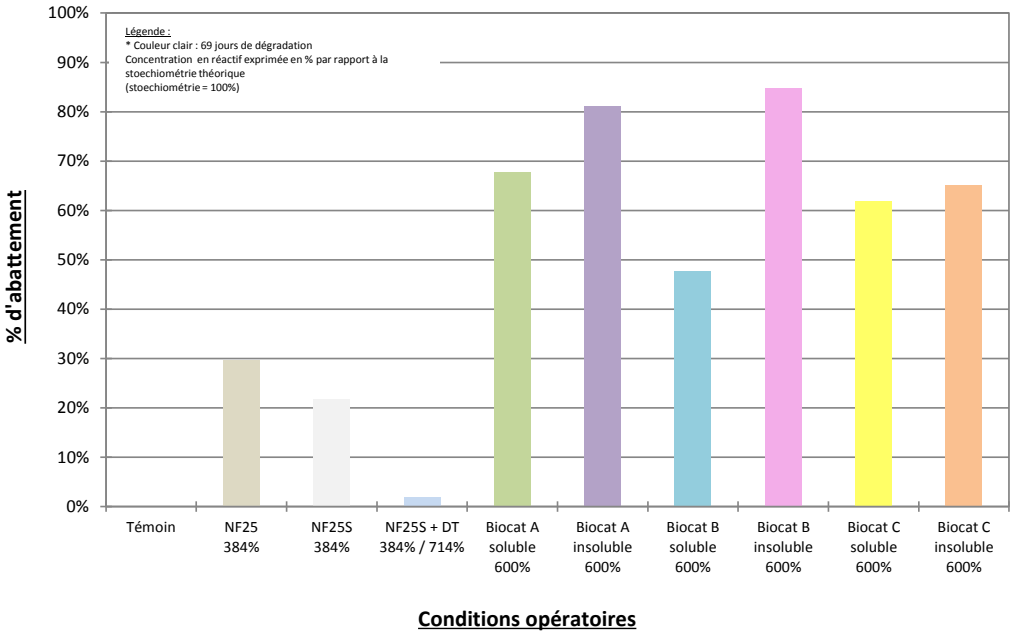


FIGURE B.2 – Pourcentage d'abattement de la bulle par les suspensions aqueuses de nanoparticules de fer et les produits BioCAT après 69 jours de dégradation à 12 °C.

Avec les deux mêmes types de nanoparticules en suspension, sur une masse de polluants inférieure permettant l'obtention de fer zéro-valent en excès par rapport à la stœchiométrie, le taux d'abattement obtenu après 69 jours est d'environ 22 % pour la suspension

aqueuse stabilisée par des surfactants et d'environ 30 % pour la suspension aqueuse. Le résultat obtenu dans les deux cas montre bien que la limitation observée dans la première étude (B.1) provient principalement du défaut de réactif dans le réacteur batch. Sur les essais où le polluant est présent uniquement en phase pure et en phase dissoute (pas de phase adsorbée), la différence entre les nanoparticules de fer en suspension aqueuse ou en suspension aqueuse stabilisée est peu significative ; pour la forte concentration en polluant comme dans la première étude, le taux d'abattement était supérieur pour la suspension stabilisée, tandis que la plus faible concentration comme dans cette étude, l'inverse est observée avec un taux d'abattement plus important pour la suspension non stabilisée. Ainsi, bien que les surfactants augmentent la solubilité apparente des composés chlorés dans l'eau, permettant l'amélioration du contact entre le polluant et les particules de fer, il y a une limitation liée à la réactivité du fer sur les molécules chlorées présentes dans le mélange.

L'utilisation de dithionite de sodium en présence de nanoparticules de fer a montré un effet « poison » au cours des essais. En effet, le taux de déchloration obtenu est quasiment nul (environ 2 %) alors qu'il est compris entre 20 et 30 % avec les nanoparticules de fer utilisées seules. Or, comme le montre l'expérience précédente, la dithionite s'avère inefficace sur ce mélange de polluants. Ainsi, une explication de cette faible déchloration peut être le fait que la concentration en dithionite est trop élevée. Des études récentes montrent que la dithionite peut entraîner la sulfuration des nanoparticules de fer pour améliorer leur sélectivité et réactivité (Fan et al., 2016; Han et Yan, 2016; Nunez Garcia et al., 2016).

Avec les produits BioCAT (microparticules polymétalliques à base de fer zéro-valent dont la composition est rappelée dans le tableau B.2), les taux d'abattement obtenus sont 1,5 à 4 fois plus élevés qu'avec les nanoparticules de fer pour un même temps et des conditions expérimentales identiques. Le maximum a été obtenu avec BioCAT A et BioCAT B en suspension dans la matrice « water insoluble », avec des taux de 81 et 85 % respectivement. Les taux de déchloration des autres suspensions sont relativement dans le même ordre de grandeur, entre 62 et 68 %, excepté la suspension BioCAT B dans la matrice « water soluble » qui n'atteint qu'environ 48 %. Par la simple analyse du rendement épuratoire obtenu par les ions chlorure produits, la matrice « water insoluble » permet de manière générale l'obtention d'un meilleur taux d'abattement dans les temps les plus faibles. Ceci peut être expliqué par l'affinité plus importante avec les composés les moins miscibles dans l'eau, qui sont présents majoritairement.

Bien que les réactifs soient à base de fer, il existe quelques différences sur les variations de concentrations des composés chlorés. En termes d'abondance molaire relative, il y a une accumulation de chloroéthènes (PCE et TCE) et d'hexachlorobutadiène avec les nanoparticules de fer, alors qu'ils tendent à disparaître avec les réactifs BioCAT (progressivement avec la matrice water « water soluble », très rapidement avec la matrice « water insoluble »). A l'inverse, il y a une accumulation de 1,1-dichloroéthane et de chloroforme avec les réactifs BioCAT, ce qui n'est pas le cas avec les nanoparticules. Les réactifs BioCAT montrent donc une efficacité plus importante pour la déchloration des composés récalcitrants comportant un nombre important d'atomes de chlore. Cela est confirmé par la production de benzène, qui n'apparaît pas avec les nanoparticules de fer (figure B.3).

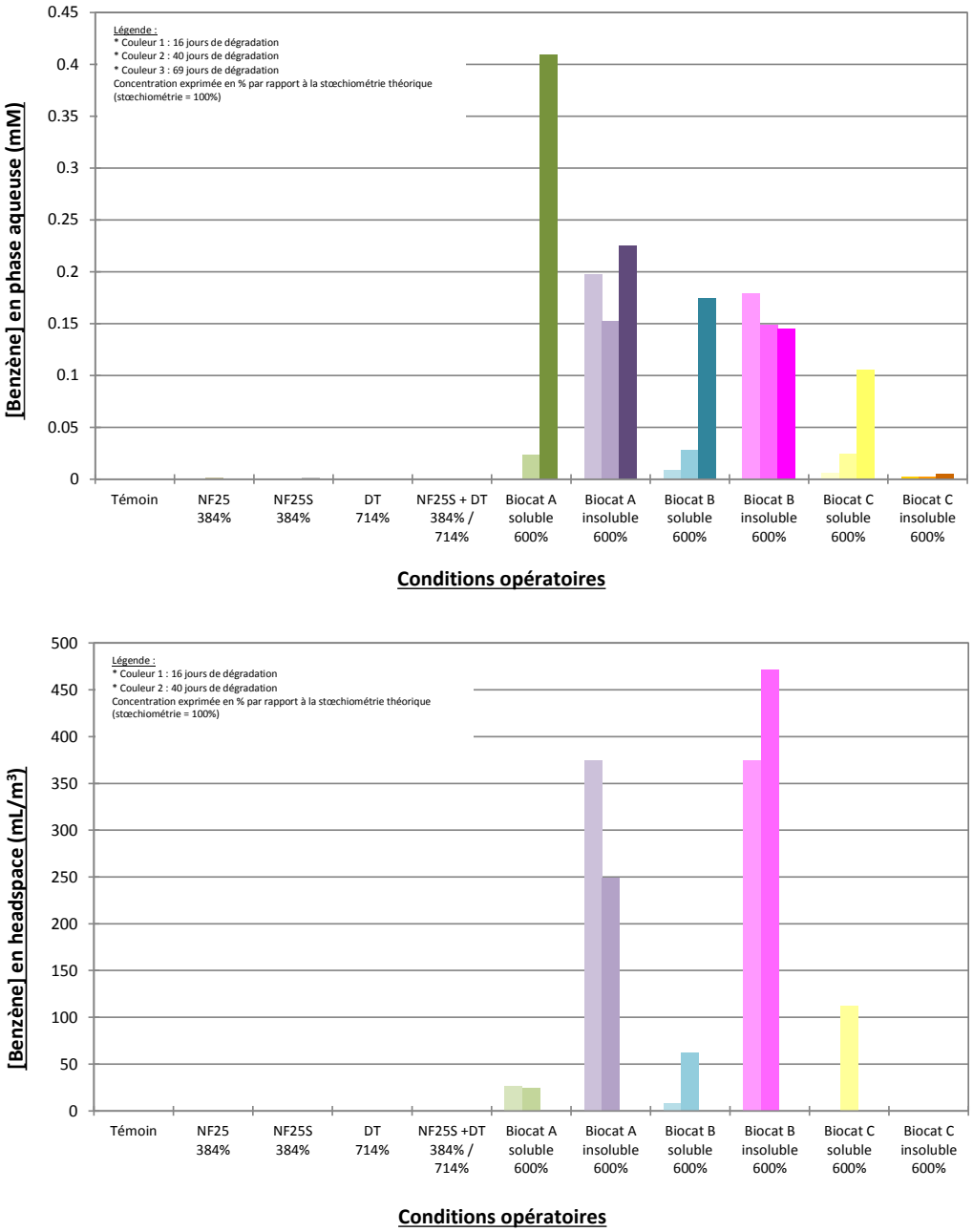
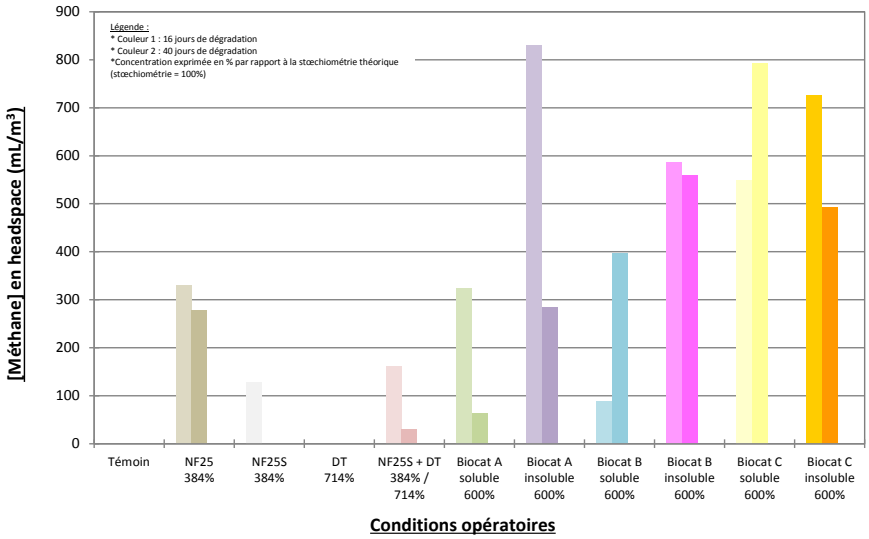


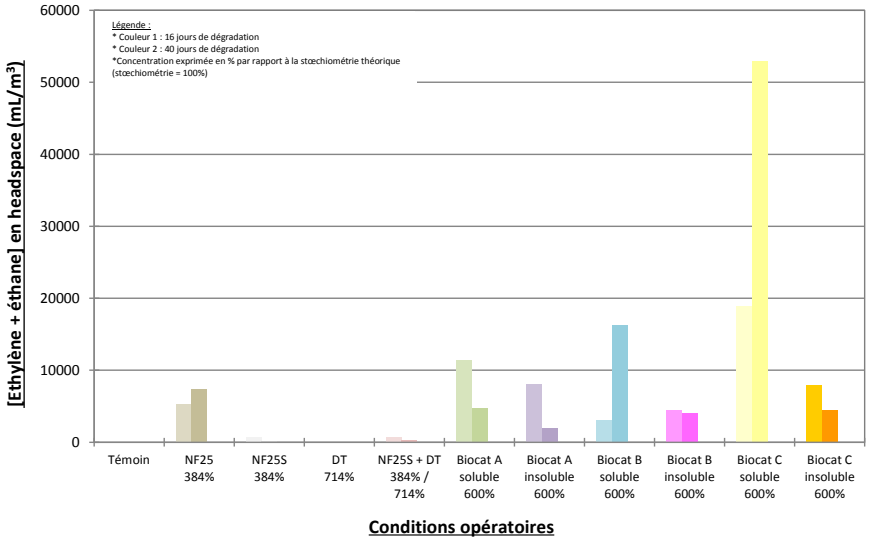
FIGURE B.3 – Evolution de la concentration en benzène en phase aqueuse (en haut) et en headspace (en bas) après 16 jours, 40 jours et 69 jours de déchloration réductrice de la bulle à 12 °C.

Il existe également quelques différences en termes de production de gaz non chlorés dans la phase ciel au-dessus du flacon. Avec la dithionite de sodium, on remarque une absence de gaz non chloré, signe qu'une déchloration totale n'est pas atteinte. Les principaux composés dosés sont le PCE et le TCE, composés comportant un nombre d'atomes de chlore important et présents initialement dans la pollution, confirmant l'inefficacité globale du réactif. Avec les nanoparticules de fer, la phase ciel est principalement composée d'éthane/éthylène et de propane/propylène, puis de PCE, de TCE et de butane. Il existe donc une certaine accumulation des chloroéthènes, mais une déchloration totale d'une grande famille de composés est possible (C_2 et C_4). Concernant les réactifs BioCAT, on observe une disparition des composés chlorés (progressivement avec la matrice « water

soluble », très rapidement avec la matrice « water insoluble », comme précédemment), et des concentrations élevées en éthane/éthylène et/ou butane. En termes d'abondance relative, l'éthane/éthylène est majoritairement présent (> 50 %) avec les suspensions dans la matrice « water soluble », tandis que le butane est majoritairement présent (> 60 %) avec les suspensions dans la matrice « water insoluble » (figure B.4).

Cette différence peut s'expliquer par le rôle de la matrice support : avec la matrice « water soluble » la déchloration a lieu dans tout le volume aqueux, alors qu'avec la matrice « water insoluble » elle a principalement lieu au sein de celle-ci. Or, chaque composé chloré possède un certain équilibre entre la phase pure et la phase dissoute, entraînant des concentrations plus ou moins importantes selon la nature plus ou moins hydrophobe du composé. Les composés les plus hydrophobes (dont l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane) sont très faiblement solubles, avec une vitesse de solubilisation faible, et seront majoritairement présent sous forme pure. Ainsi, ils seront plus rapidement attaqués lorsque le fer sera en suspension dans la matrice water insoluble. Les composés moins hydrophobes (dont les chloroéthanes et chloroéthènes ayant au maximum 4 atomes de chlore) ont un équilibre plus déplacé vers la phase aqueuse que les composés très hydrophobes, entraînant une libération plus rapide et continuelle des composés les plus solubles dans l'eau.





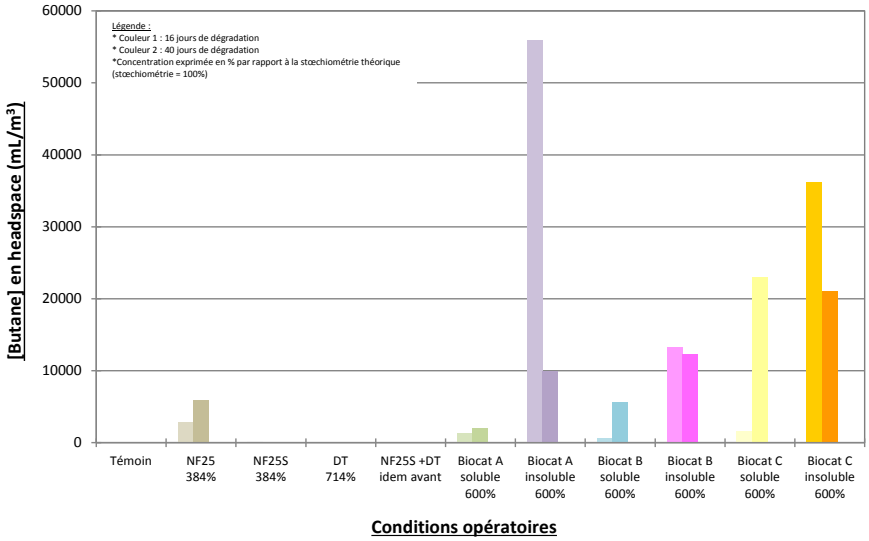


FIGURE B.4 – Evolution de la concentration en méthane, en éthane/éthylène et en butane en phase headspace après 16 et 40 jours de déchloration réductrice de la bulle à 12 °C.

B.3 Conclusion

Ces essais ont permis de choisir le réactif permettant d'obtenir un meilleur taux de déchloration. Les réactifs les plus couramment utilisés en réduction chimique *in situ* ont montré une efficacité très limitée, avec des taux d'abattement inférieurs à 30 % après plusieurs semaines de mise en contact. L'intérêt de la compréhension de la cinétique et du mécanisme de déchloration est donc faible. Les résultats ont montré une tendance préférable à la réduction avec un réactif à base de fer zéro-valent, d'où le choix de poursuivre sur des réactifs novateurs basés sur cet élément.

Les réactifs novateurs utilisés sont des particules bi- ou trimétalliques, comportant majoritairement du fer ($\geq$ 95 %) et des spots de palladium et/ou d'argent ($\leq$ 5 %). La particularité principale de ce réactif BioCAT est l'utilisation d'une matrice support pour la création de la suspension. Alors que les particules de fer sont généralement commercialisées sous forme de suspension aqueuse, elles sont ici en suspension dans un acide polyacrylique hydrophile (« water soluble ») ou un acide polylactique hydrophobe (« water insoluble »). Deux effets différents ont alors été observés : le polymère hydrophile joue le rôle de co-solvant permettant une augmentation de la concentration des polluants chlorés dans la phase aqueuse (augmentation de la solubilité apparente), augmentant alors la quantité directement attaquable par le fer ; le polymère hydrophobe a une affinité importante avec les polluants chlorés, ainsi le polluant va se retrouver principalement dans cette matrice, directement en contact avec le fer. Du fait de la forte proportion en composés faiblement solubles dans le mélange de polluants du site étudié, les meilleurs taux d'abattement ont été obtenus avec la matrice hydrophobe.

Il est important de noter que l'utilisation du réactif BioCAT permet d'obtenir une déchloration totale des composés organochlorés, qui est vérifiée par la production importante d'ions chlorure et de gaz non chlorés tels que le méthane, l'éthane/éthylène et le butane. Ainsi, la disparition des composés organochlorés résultent bien d'une réduction chimique et non pas d'une simple adsorption sur les particules polymétalliques. Toutefois, du fait du grand nombre de composés chlorés présents simultanément dans la pollution réelle du site contaminé, une étude mécanistique précise s'avère complexe. En effet, un composé initial de la pollution peut être un composé intermédiaire de déchloration d'un autre composé plus lourd, par exemple le PCE à partir de l'hexachloroéthane (LIEN et ZHANG, 2005; SONG et CARRAWAY, 2005). Pour faciliter la compréhension, il est nécessaire de connaître précisément les mécanismes de déchloration des produits initiaux pris séparément. Parmi ces composés, deux ont alors été choisis pour être étudiés en détails : l'hexachlorobutadiène (HCBD) et l'hexachloroéthane (HCA).

FIGURE B.5 – Photo du réactif choisi, avec de gauche à droite les microparticules de Pd/Fe seules (BioCAT B), la solution d'acide polylactique seule et la suspension des microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactique.

B.4 Caractéristiques de l'acide polylactique

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique (figure B.6) qui existe sous deux formes énantiomères, L et D. Il est produit par polycondensation de l'acide lactique ou par polymérisation avec ouverture de cycle du lactide en présence d'un catalyseur et d'un amorceur.

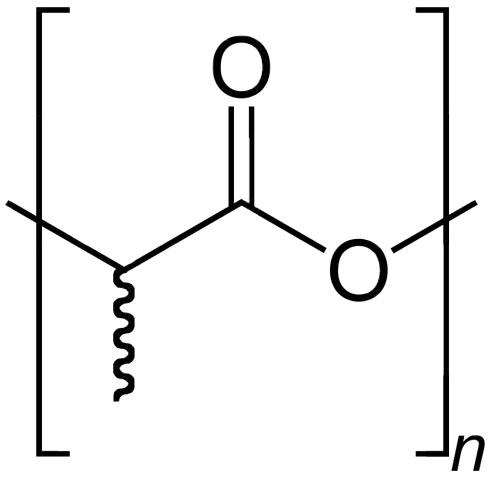


FIGURE B.6 – Structure du PLA.

Le PLA est un polymère semi-cristallin rigide et cassant qui possède une température de transion vitreuse d'environ 60 °C et une température de fusion de phase cristalline autour de 175 °C.

Il est notamment utilisé pour les produits à usages alimentaires (couverts, assiettes et gobelets jetables) ou les fibres textiles (SIN et al., 2012). C'est un matériau respetueux de l'environnement de choix pour le développement durable (RYDZ et al., 2015).

Le PLA est dégradable par rupture des liaisons esters (ELSAWY et al., 2017). Dans l'eau, le PLA subit une hydrolyse, selon le pH du milieu, entraînant la formation d'oligomères avec des chaînes terminées par une fonction alcool ou par une fonction acide carboxylique. Ces oligomères peuvent ensuite subir une dégradation enzymatique par les microorganismes. Le PLA peut également subir une dégradation thermique, mais uniquement à haute température (> 180 °C).

Parmi les matériaux similaires, on note notamment les polyhydroxyalkanoates (PHA) (LI et al., 2016), dont l'utilisation en tant que composé à libération lente de carbone a déjà été montrée (PIERRO et al., 2017).

B.5 Références

ELSAWY, M. A., K.-H. KIM, J.-W. PARK et A. DEEP. 2017, «Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and its Composites», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pages 1346–1352. XIII

FAN, D., G. O'BRIEN JOHNSON, P. G. TRATNYEK et R. L. JOHNSON. 2016, «Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR)», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 17, pages 9558–9565. VIII

HAN, Y. et W. YAN. 2016, «Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-Valent Iron Nanoparticles : Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 23, pages 12 992–13 001. VIII

HUANG, K.-C., G. E. HOAG, P. CHHEDA, B. A. WOODY et G. M. DOBBS. 2001, «Oxidation of Chlorinated Ethenes by Potassium Permanganate : A Kinetics Study», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 87, nº 1-3, pages 155–169. VI

HUANG, K.-C., G. E. HOAG, P. CHHEDA, B. A. WOODY et G. M. DOBBS. 2002, «Kinetics and Mechanism of Oxidation of Tetrachloroethylene with Permanganate», *Chemosphere*, vol. 46, nº 6, pages 815–825. VI

JHO, E., N. SINGHAL et S. TURNER. 2010, «Fenton Degradation of Tetrachloroethene and Hexachloroethane in Fe(II) Catalyzed Systems», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, nº 1-3, pages 234–240. VI

LI, Z., J. YANG et X. J. LOH. 2016, «Polyhydroxyalkanoates : Opening Doors for a Sustainable Future», *NPG Asia Materials*, vol. 8, nº 4, p. e265. XIV

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2005, «Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles», *Journal of Environmental Engineering*, vol. 131, nº 1, pages 4–10. XII

LIEN, H.-L. et W.-X. ZHANG. 2007, «Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles : Catalytic Effects of Palladium on Hydrodechlorination», *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 77, nº 1-2, pages 110–116. VII

NUNEZ GARCIA, A., H. K. BOPARAI et D. M. O'CARROLL. 2016, «Enhanced Dechlorination of 1,2-Dichloroethane by Coupled Nano Iron-Dithionite Treatment», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 10, pages 5243–5251. VIII

PIERRO, L., B. MATTURRO, S. ROSSETTI, M. SAGLIASCHI, S. SUCATO, E. ALESI, E. BARTSCH, F. ARJMAND et M. P. PAPINI. 2017, «Polyhydroxyalkanoate as a Slow-Release Carbon Source for In Situ Bioremediation of Contaminated Aquifers : From Laboratory Investigation to Pilot-Scale Testing in the Field», *New Biotechnology*, vol. 37, pages 60–68. XIV

RYDZ, J., W. SIKORSKA, M. KYULAVSKA et D. CHRISTOVA. 2015, «Polyester-Based (Bio)Degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development», *International journal of molecular sciences*, vol. 16, nº 1, pages 564–96. XIII

SIN, L. T., A. R. RAHMAT et W. A. W. A. RAHMAN. 2012, *Polylactic Acid : PLA Biopolymer Technology and Applications*, William Archer, ISBN 1437744605, 341 pages. XIII

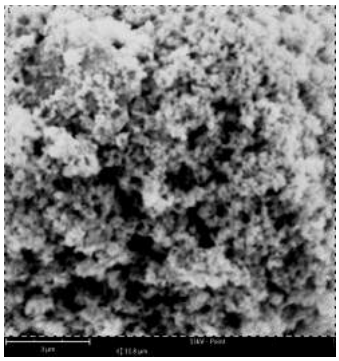
SONG, H. et E. R. CARRAWAY. 2005, «Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron : Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions», *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 16, pages 6237–6245. XII

XIE, Y. et D. M. CWIERTNY. 2010, «Use of Dithionite to Extend the Reactive Lifetime of Nanoscale Zero-Valent Iron Treatment Systems», *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nº 22, pages 8649–8655. VII

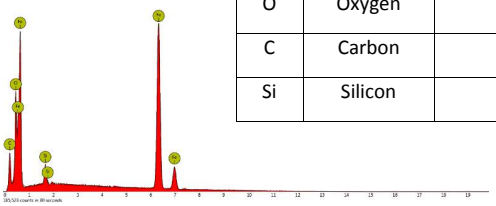
Annexe C

Caractérisation du réactif

C.1 Analyses MEB/EDX des microparticules

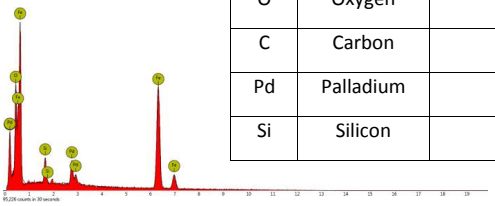


Zone

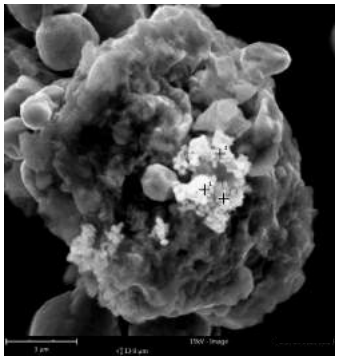


Symbol	Element Name	Atomic Concentration	Error
Fe	Iron	46.9	0.1
O	Oxygen	21.2	0.2
C	Carbon	30.2	0.3
Si	Silicon	1.8	0.0

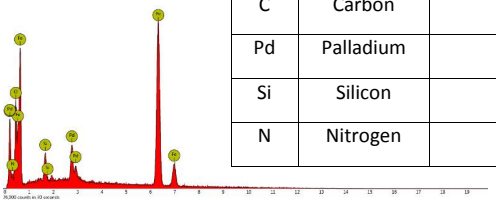
Spot n° 1



Symbol	Element Name	Atomic Concentration	Error
Fe	Iron	29.7	0.1
O	Oxygen	28.4	0.3
C	Carbon	37.2	0.3
Pd	Palladium	2.3	0.2
Si	Silicon	2.4	0.0

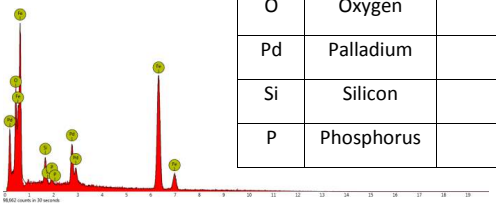


Spot n° 2



Symbol	Element Name	Atomic Concentration	Error
Fe	Iron	31.6	0.1
O	Oxygen	19.5	0.4
C	Carbon	35.9	0.2
Pd	Palladium	2.4	0.2
Si	Silicon	1.7	0.0
N	Nitrogen	8.9	4.0

Spot n° 3



Symbol	Element Name	Atomic Concentration	Error
Fe	Iron	50.0	0.1
O	Oxygen	38.5	0.3
Pd	Palladium	6.4	0.1
Si	Silicon	4.0	0.0
P	Phosphorus	1.1	1.0

FIGURE C.1 – Analyses MEB/EDX des microparticules de Pd/Fe.

C.2 Comportement de la suspension de microparticules dans l'acide polylactique

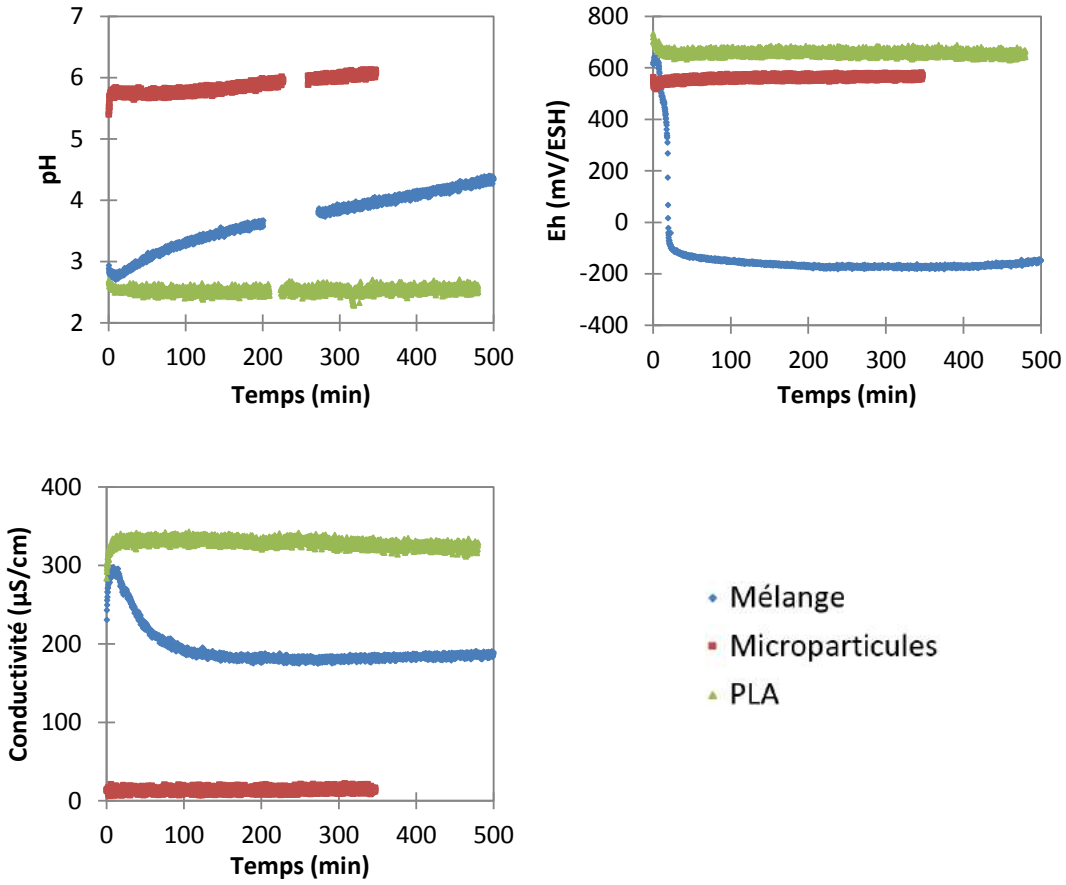


FIGURE C.2 – Evolution du pH, du potentiel redox et de la conductivité en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe, en présence de 850 mg de PLA et en présence de la suspension de microparticules dans le PLA. Conditions expérimentales : 25 °C, eau Milli-Q dégazée.

L'introduction des microparticules seules n'a pas d'influence sur le pH initial de la solution. Une légère augmentation du pH est observée au cours du temps, montrant la corrosion des particules. Le potentiel redox se fixe à une valeur d'environ 550 mV/ESH. La valeur de la conductivité n'est pas affectée malgré la consommation de H^+.

L'introduction de l'acide polylactique entraîne une rapide diminution du pH de la solution, qui se stabilise aux alentours de 2,5-2,6. Le potentiel redox se fixe à une valeur d'environ 650 mV/ESH. La valeur de la conductivité passe rapidement à 330 $\mu S \cdot cm^{-1}$ et diminue faiblement et linéairement au cours du temps.

L'introduction de la suspension de microparticules dans l'acide polylactique entraîne une rapide diminution du pH de la solution (effet de l'acide polylactique). Une augmentation rapide du pH est ensuite observée du fait d'une corrosion plus importante des particules à pH acide. Le potentiel redox se fixe initialement à une valeur d'environ 600 mV/ESH puis diminue rapidement pour être fixé par le couple H^+/H_2 du fait de la forte corrosion des particules. La conductivité passe rapidement à 300 $\mu S \cdot cm^{-1}$puis diminue sur les 100 premières minutes du fait de la consommation de H^+, élément le plus conducteur.

La conductivité se stabilise ensuite avant de remonter faiblement et linéairement, ce qui peut être expliqué par la diminution de la concentration en H^+, la production de Fe^{2+} et Fe^{3+} ou encore l'influence de l'électrode de référence qui relargue des espèces ioniques.

Annexe D

Mécanisme de dégradation

D.1 Influence de l'oxygène dissous et de l'ouverture du réacteur

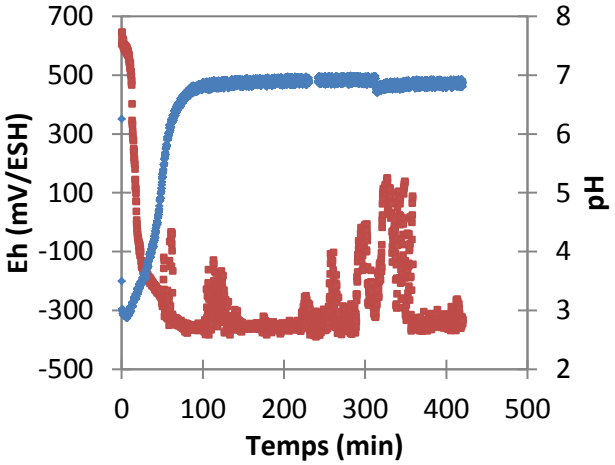


FIGURE D.1 – Evolution du pH et du potentiel redox lors de la dégradation de HCBD par nZVI sans ouverture du réacteur. Contrairement à la dégradation de HCBD par nZVI avec ouverture du réacteur, il n'y a pas de diminution du pH indiquant la formation d'hydroxyde de fer, et le potentiel redox – bien qu'il ne soit pas correctement fixé – reste négatif et proche du couple H^+/H_2.

FIGURE D.2 – Photo du réacteur après 24 heures de réaction à 25 °C en présence de 600 mg de microparticules de Pd/Fe, 850 mg de PLA et $[HCBD]_0 = 38{,}5\ \mu mol \cdot L^{-1}$. La solution est initialement incolore, et devient progressivement noire lors de l'introduction et dispersion de la suspension de microparticules de fer. Ici, la couleur orange indique la présence de rouille dans le réacteur.

D.2 Analyse qualitative des produits de déchloration complète

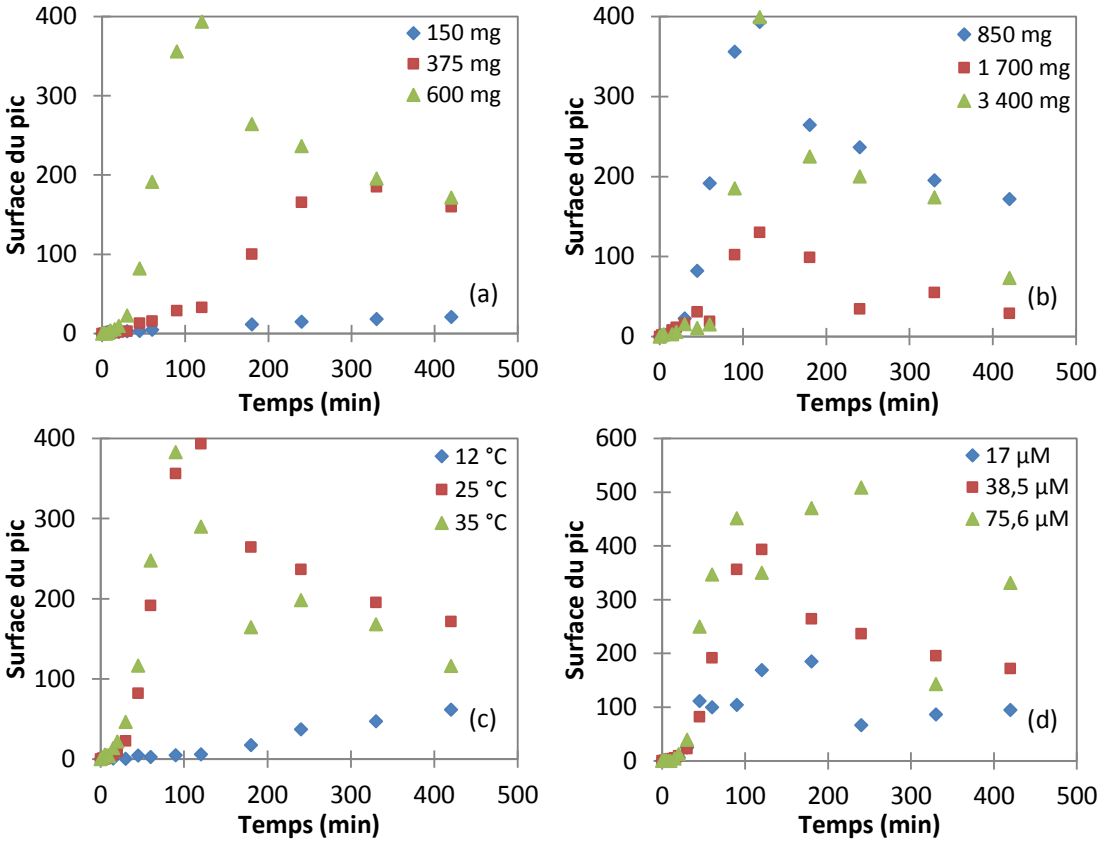


FIGURE D.3 – Analyse qualitative des produits de dégradation complète (composés C_4) lors de la réduction de HCBD. (a) = Influence de la quantité de microparticules de Pd/Fe, (b) = Influence de la quantité de PLA, (c) = Influence de la température, (d) = Influence de la concentration initiale.

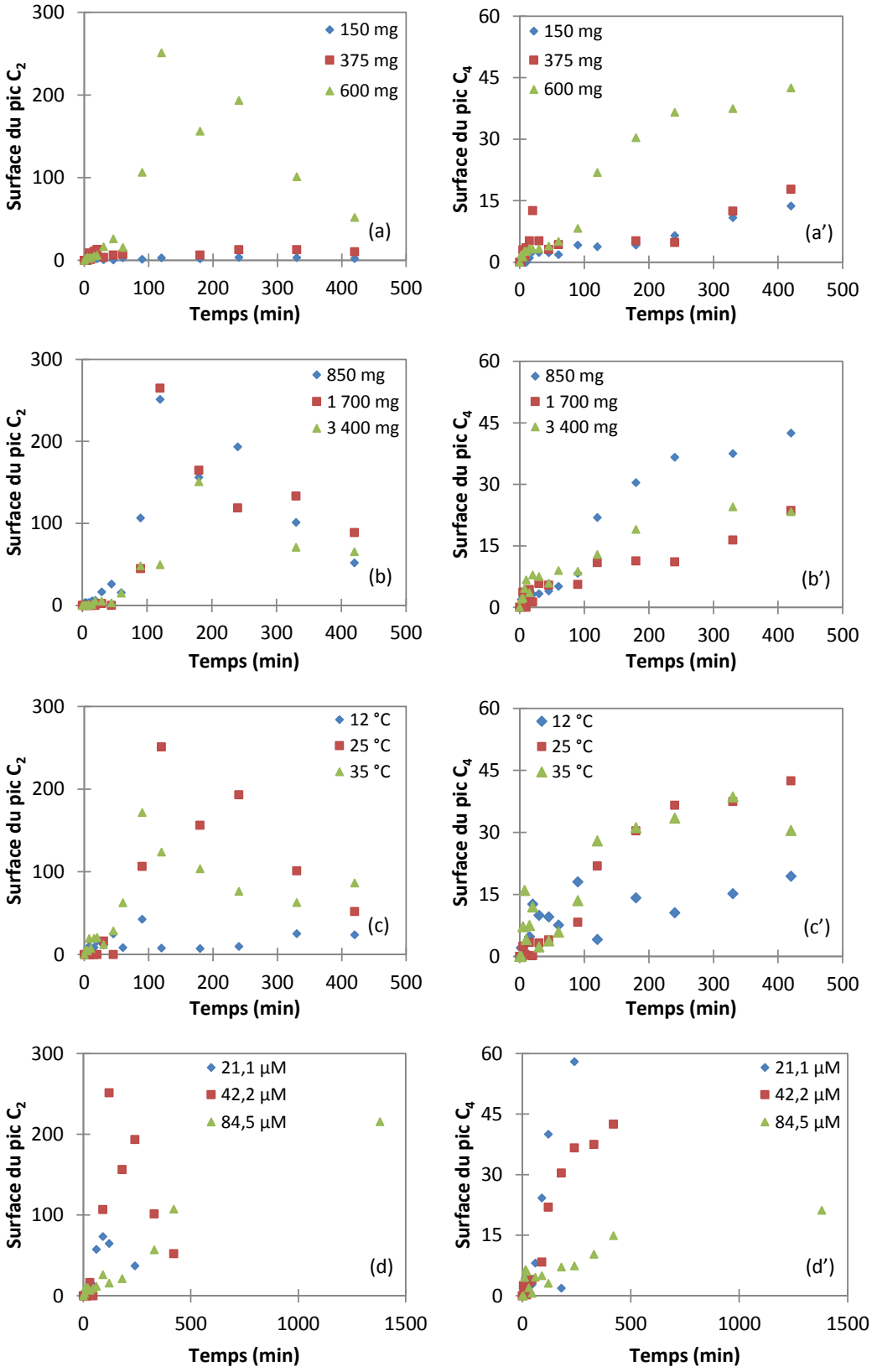


FIGURE D.4 – Analyse qualitative des produits de dégradation complète (composés C_2 et C_4) lors de la réduction de HCA. (a)/(a') = Influence de la quantité de microparticules de Pd/Fe, (b)/(b') = Influence de la quantité de PLA, (c)/(c') = Influence de la température, (d)/(d') = Influence de la concentration initiale.

D.3 Analyse semi-quantitative des ions chlorure

Les ions chlorure permettent de juger simplement de l'état de dégradation des composés organochlorés. Ils permettent notamment de vérifier que la disparition de ces derniers est bien attribuée à une déchloration et non pas à une simple adsorption.

La chromatographie ionique a été utilisée pour les essais de sélection du réactif, mais elle n'a pu être utilisée pour les essais de cinétique/mécanisme avec les concentrations plus faibles en polluant (présence d'un pic matriciel important avec un temps de rétention proche des ions chlorure). D'autres techniques peuvent être utilisées pour le dosage des ions chlorure :

— Titration par ajout de nitrate d'argent $AgNO_3$ (méthode de Mohr) ;
— Utilisation d'une électrode Ag/AgCl indicatrice ;
— Tests en kit et méthodes spectrophotométriques.

Parmi les trois techniques, seule l'utilisation des tests en kit a permis de mesurer la concentration en chlorure. Cette technique est toutefois « semi-quantitative » mais permet de donner une bonne estimation de l'ordre de grandeur de la mesure. Les kits Merck Test Chlorures 114897 (2,5 - 250 $mg \cdot L^{-1}$) ont été utilisés. Afin de garantir la meilleure mesure possible, une droite d'étalonnage a été réalisée pour attribuer à chaque concentration expérimentale la concentration mesurée à l'aide de la méthode. La droite d'étalonnage est présentée en figure D.5.

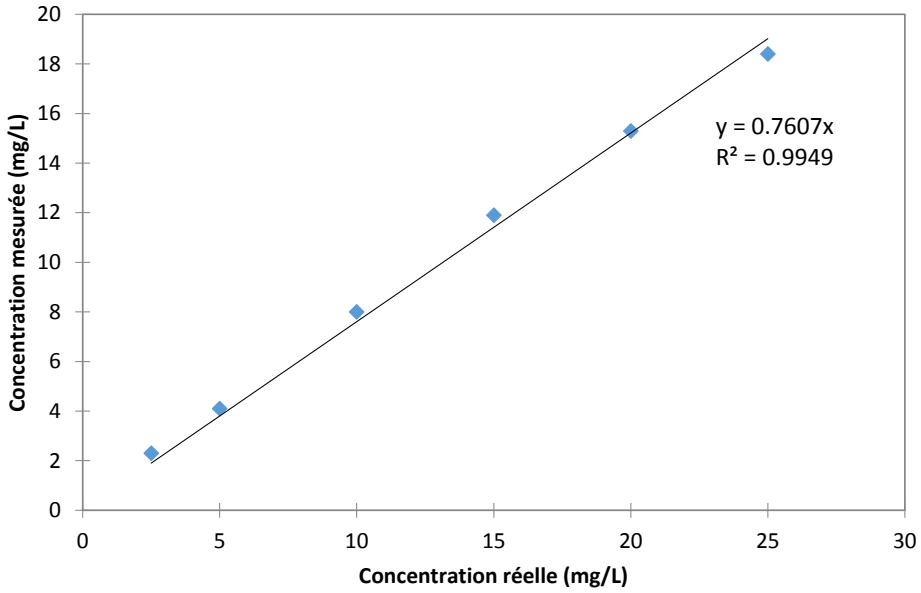


FIGURE D.5 – Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions chlorure par kit Merck.

Les mesures ont été réalisées pour la dégradation de 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCBD et de 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCA avec 600 mg de nPd/μZVI et 850 mg de PLA à 25 °C. Si la dégradation de HCBD est complète, la concentration maximale en ions chlorure attendue est de 231 $\mu mol \cdot L^{-1}$, soit environ 8,2 $mg \cdot L^{-1}$. Si la déchloration de HCA est complète, la concentration maximale en ions chlorure attendue est de 253,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$, soit environ 9,0 $mg \cdot L^{-1}$.

Les résultats montrant l'évolution de la concentration en ions chlorure sont présentés en figure D.6.

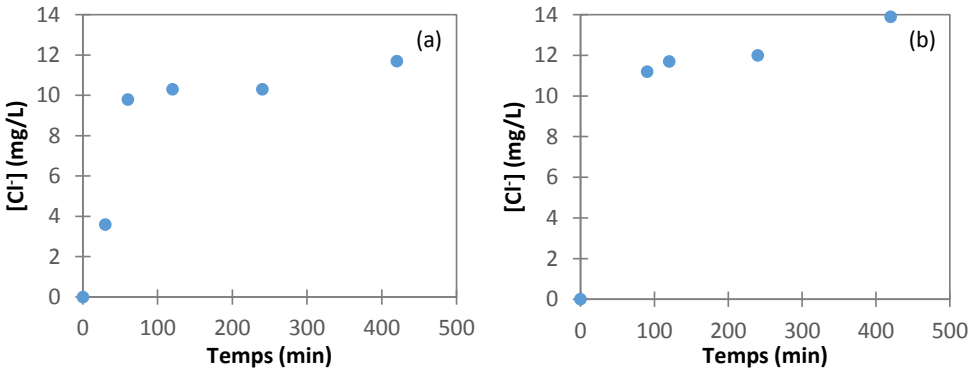


FIGURE D.6 – Evolution de la concentration en ions chlorure lors de la dégradation de (a) 38,5 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCBD et (b) 42,2 $\mu mol \cdot L^{-1}$ de HCA. Conditions expérimentales : 600 mg de microparticules Pd/Fe, 850 mg de PLA, T = 25 °C.

La concentration en ions chlorure augmente en fonction du temps pour les deux essais, ce qui permet de confirmer que la déchloration de HCBD et HCA. L'ordre de grandeur des concentrations en chlorure mesurées est en accord avec l'ordre de grandeur attendu. Toutefois, les valeurs maximales obtenues sont supérieures aux concentrations attendues, ce qui ne permet pas d'effectuer un bilan de matière correct.

D.4 Evolution de la conductivité

Cette annexe présente l'évolution de la conductivité durant les essais caractérisant l'influence des différents paramètres sur la dégradation de HCBD et HCA.

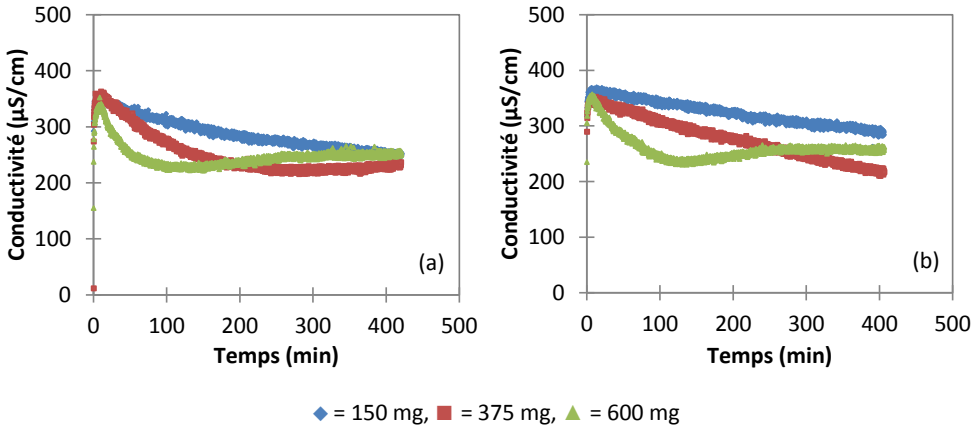


FIGURE D.7 – Influence de la quantité de réactif sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA.

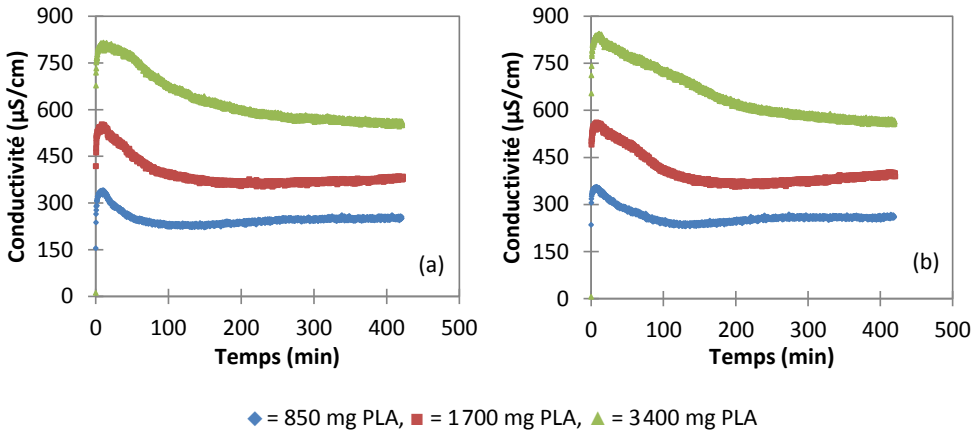


FIGURE D.8 – Influence de la quantité de matrice sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA.

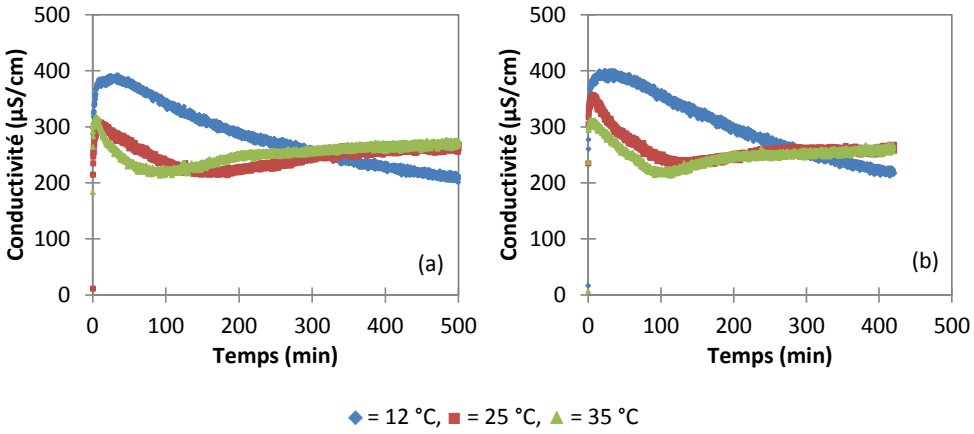


FIGURE D.9 – Influence de la température sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA.

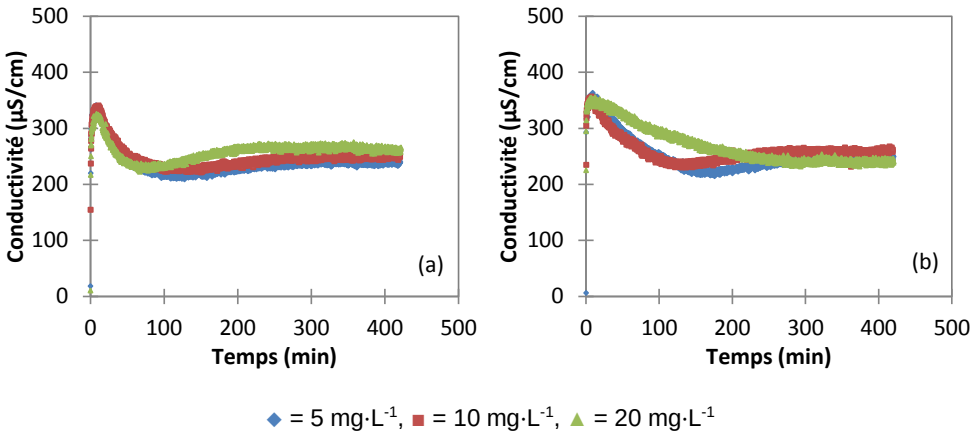


FIGURE D.10 – Influence de la concentration initiale sur l'évolution de la conductivité lors de la réduction de (a) HCBD et (b) HCA.

Annexe E

Utilisation des logiciels de modélisation de cinétique

E.1 Utilisation de XLSTAT pour les régressions non linéaires simples

Le logiciel XLSTAT a été utilisé pour les régressions non linéaires. Dans un premier temps, il est nécessaire de choisir le modèle pour les régressions. Il faut ensuite calculer les dérivées par rapport aux différents paramètres à calculer selon le modèle utilisé. L'objectif du logiciel est de résoudre l'équation en ajustant le modèle au jeu de données expérimentales obtenues (Y, t) en minimisant la somme des carrés des résidus.

Pour le modèle de pseudo-premier ordre, l'équation est :

$$\mathrm{Y} = \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.1}$$

La dérivée est :

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dk_r} = -t \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.2}$$

Pour le modèle de Wang et al. (2013), l'équation est :

$$\mathrm{Y} = \alpha \cdot \exp\left(-k_a \cdot k_r \cdot t\right) + (1-\alpha) \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.3}$$

Les dérivées sont :

$$\frac{d\mathrm{Y}}{d\alpha} = \exp\left(-k_a \cdot k_r \cdot t\right) - \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.4}$$

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dk_a} = -\alpha \cdot k_r \cdot t \cdot \exp\left(-k_a \cdot k_r \cdot t\right) \tag{E.5}$$

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dk_r} = -\alpha \cdot k_a \cdot t \cdot \exp\left(-k_a \cdot k_r \cdot t\right) - t \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) + \alpha \cdot t \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.6}$$

Pour le modèle de Wang modifié, l'équation est :

$$\mathrm{Y} = \alpha \cdot \exp\left(-k_a \cdot t\right) + (1-\alpha) \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.7}$$

Les dérivées sont :

$$\frac{d\mathrm{Y}}{d\alpha} = \exp\left(-k_a \cdot t\right) - \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.8}$$

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dk_a} = -\alpha \cdot t \cdot \exp\left(-k_a \cdot t\right) \tag{E.9}$$

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dk_r} = -t \cdot \exp\left(k_r \cdot t\right) + \alpha \cdot t \cdot \exp\left(-k_r \cdot t\right) \tag{E.10}$$

Le logiciel fournit en fichier de sortie une analyse statistique complète (voir fichier E.1).

Statistiques descriptives :

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
3400 mg	16	0	16	0.018	1.000	0.263	0.259
min	16	0	16	0.000	420.000	98.438	129.125

Régression non linéaire de la variable 3400 mg :

Coefficients d'ajustement :

Observations	16.000
DDL	13.000
R^2	0.997
SCE	0.004
MCE	0.000
RMCE	0.017
Itérations	11.000

Paramètres du modèle :

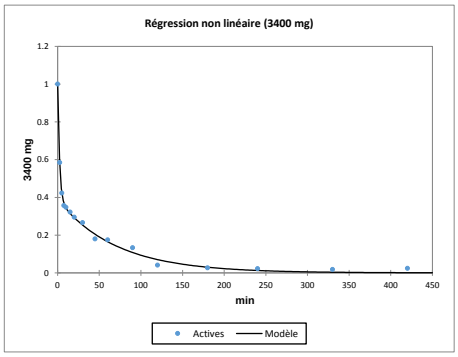
Paramètre	Valeur	Erreur standard
pr1 (α)	0.388	0.014
pr2 (ka)	0.014	0.001
pr3 (kr)	0.443	0.037

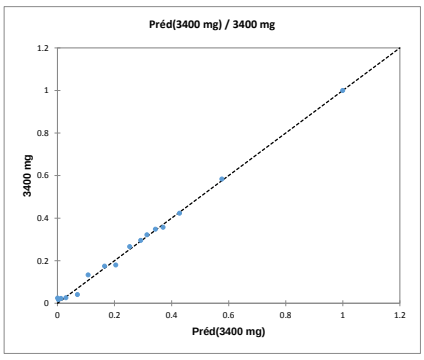
Equation du modèle :

X = 0.387885759180224*exp(-1.42128555651408E-02*t)+(1-0.387885759180224)*exp(-0.443011506952916*t)

Prédictions et résidus :

Observations	min	3400 mg	Préd(3400 mg)	Résidus
Obs1	0.000	1.000	1.000	0.000
Obs2	2.500	0.584	0.577	0.007
Obs3	5.000	0.423	0.428	-0.005
Obs4	7.500	0.356	0.371	-0.014
Obs5	10.000	0.348	0.344	0.004
Obs6	15.000	0.322	0.314	0.008
Obs7	20.000	0.295	0.292	0.003
Obs8	30.000	0.266	0.253	0.012
Obs9	45.000	0.179	0.205	-0.025
Obs10	60.000	0.174	0.165	0.009
Obs11	90.000	0.133	0.108	0.025
Obs12	120.000	0.040	0.070	-0.030
Obs13	180.000	0.026	0.030	-0.004
Obs14	240.000	0.022	0.013	0.010
Obs15	330.000	0.018	0.004	0.014
Obs16	420.000	0.024	0.001	0.023





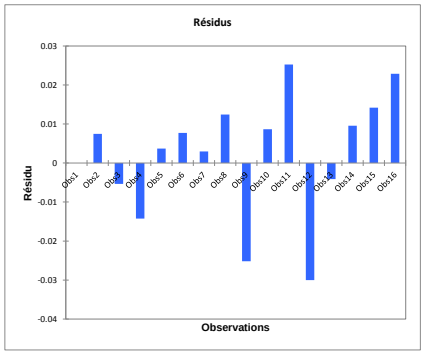


FIGURE E.1 – Exemple de fichier de sortie obtenu par le logiciel XLSTAT avec les paramètres de la régression ainsi que les valeurs des résidus.

E.2 Utilisation de MAPLE pour les régressions non linéaires sur les réactions successives

Le logiciel XLSTAT a été utilisé pour les régressions non linéaires des réactions successives au cours de la dégradation de HCA. Les constantes de vitesse sont estimées en résolvant simultanément un système d'équations différentielles tout en ajustant le modèle aux données expérimentales afin de réduire la somme des carrés des résidus.

Le fichier d'entrée MAPLE comprend :

- les données expérimentales ;
- les équations différentielles selon le modèle cinétique choisi ;
- le calcul de la somme des carrés des résidus ;
- le calcul pour minimiser la somme des carrés des résidus ;
- le tracé pour comparer les données expérimentales au modèle.

Un exemple de feuille MAPLE pour le premier modèle de réactions successives (HCA -> PCE -> Produits non chlorés) est présenté en figure E.2. Le calcul s'effectue en exécutant l'ensemble de la feuille de travail.

```
restart; with(plots); with(Optimization); with(ColorTools);
```

Données expérimentales sous forme de matrices

```
times := [0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 330, 420];
A_exp := [45.44, 36.41, 35.59, 37.54, 28.48, 36.45, 26.58, 20.41, 8.88, 3.58, 0, .82, 0, .61, 0, 0];
B_exp := [.68, .50, .49, .71, .75, 3.10, 5.08, 10.77, 14.50, 16.28, 10.55, 1.30, .20, 0., .21, .32];
```

Equations différentielles et conditions initiales

```
de1 := diff(C_A(t), t) = -k1*C_A(t);
de2 := diff(C_B(t), t) = k1*C_A(t)-k2*C_B(t);
ic := C_A(0) = 45.44, C_B(0) = 0;
```

Calcul de la somme des carrés des résidus

```
res := dsolve({de1, de2, ic}, parameters = [k1, k2], numeric);
sse := proc (k1, k2)
        res(parameters = [k1, k2]);
        add((A_exp[i]-rhs(select(has, res(times[i]), C_A)[]))^2+(B_exp[i]-rhs(select(has, res(times[i]), C_B)[]))^2, i
= 1 .. numelems(times))
        end proc;
sse(0.03, 0.03);
```

Minimisation du carré des résidus et calcul des constantes k

```
optPars := Minimize(('sse')(k1, k2), initialpoint = {k1 = 0.03, k2 = 0.03}, assume = nonnegative,
optimalitytolerance = 0.00001);
```

Comparaison graphique entre données expérimentales et modèle

```
res := dsolve({de1, de2, ic}, parameters = [k1, k2], numeric);
res(parameters = [optPars[2][]]);
p_A := odeplot(res, [t, C_A(t)], t = 0 .. 420, color = Color([70*(1/255), 130*(1/255), 180*(1/255)]), legend =
"HCA", filled = true);
p_A_exp := plot(times, A_exp, style = point, symbol = soliddiamond, symbolsize = 10, color =
Color([70*(1/255), 130*(1/255), 180*(1/255)]));
p_B := odeplot(res, [t, C_B(t)], t = 0 .. 420, color = Color([205*(1/255), 92/255, 92/255]), legend = "PCE");
p_B_exp := plot(times, B_exp, style = point, symbol = solidbox, symbolsize = 10, color =
Color([205*(1/255), 92/255, 92/255]));
display(p_A, p_A_exp, p_B, p_B_exp, size = [800, 400], axesfont = [Calibri], legendstyle = [font = [Calibri]],
labels = ["Temps (min)", ``], labelfont = [Calibri], labeldirections = [horizontal, vertical], gridlines);
```

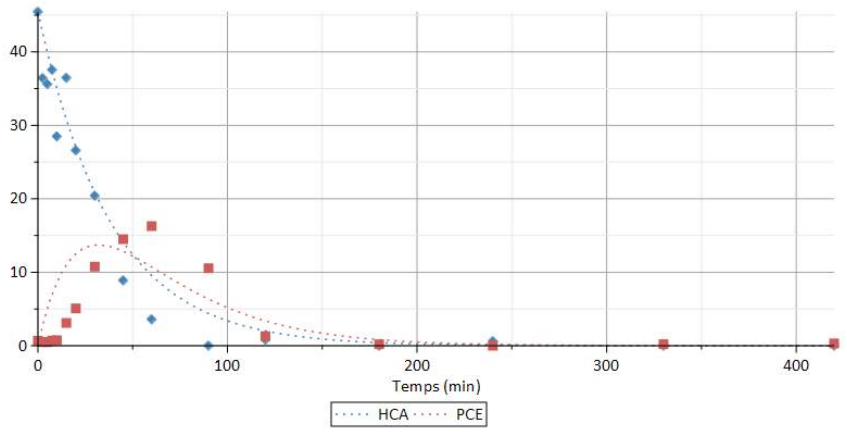


FIGURE E.2 – Exemple de fichier pour le logiciel MAPLE.

Annexe F

Cinétique chimique

F.1 Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre

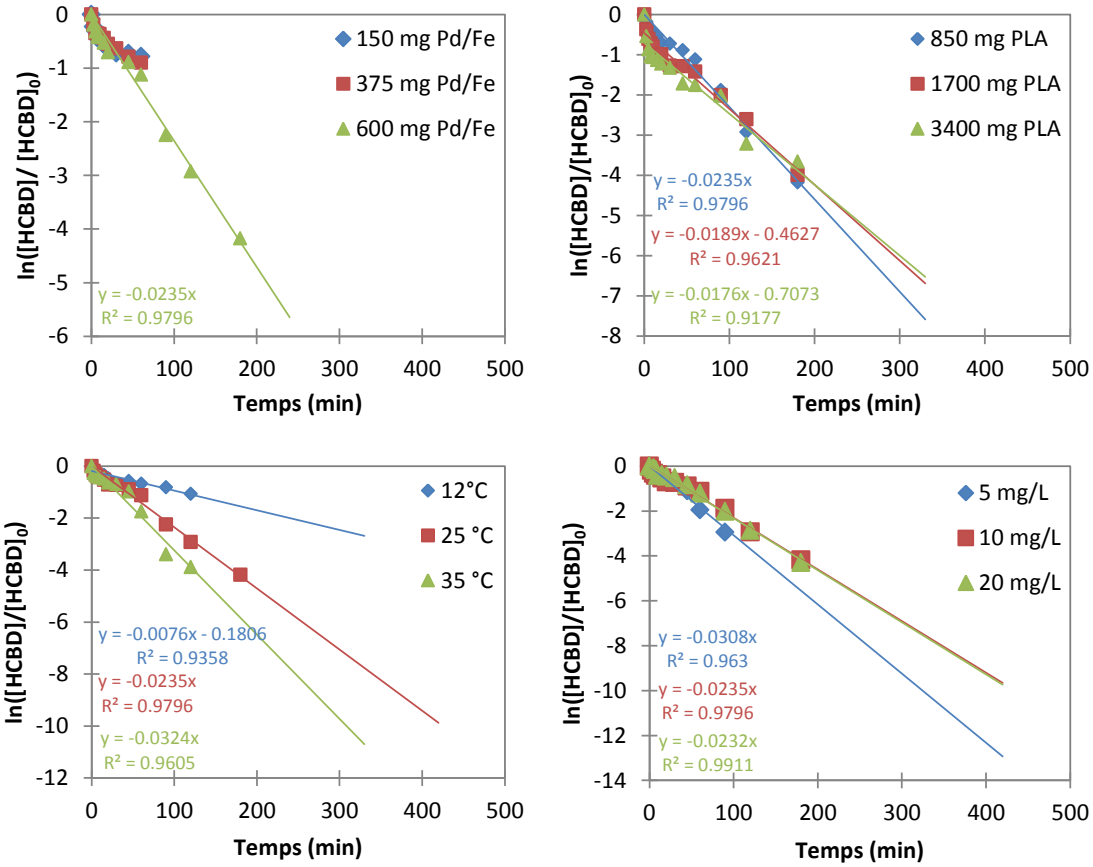


FIGURE F.1 – Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCBD par les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactyique.

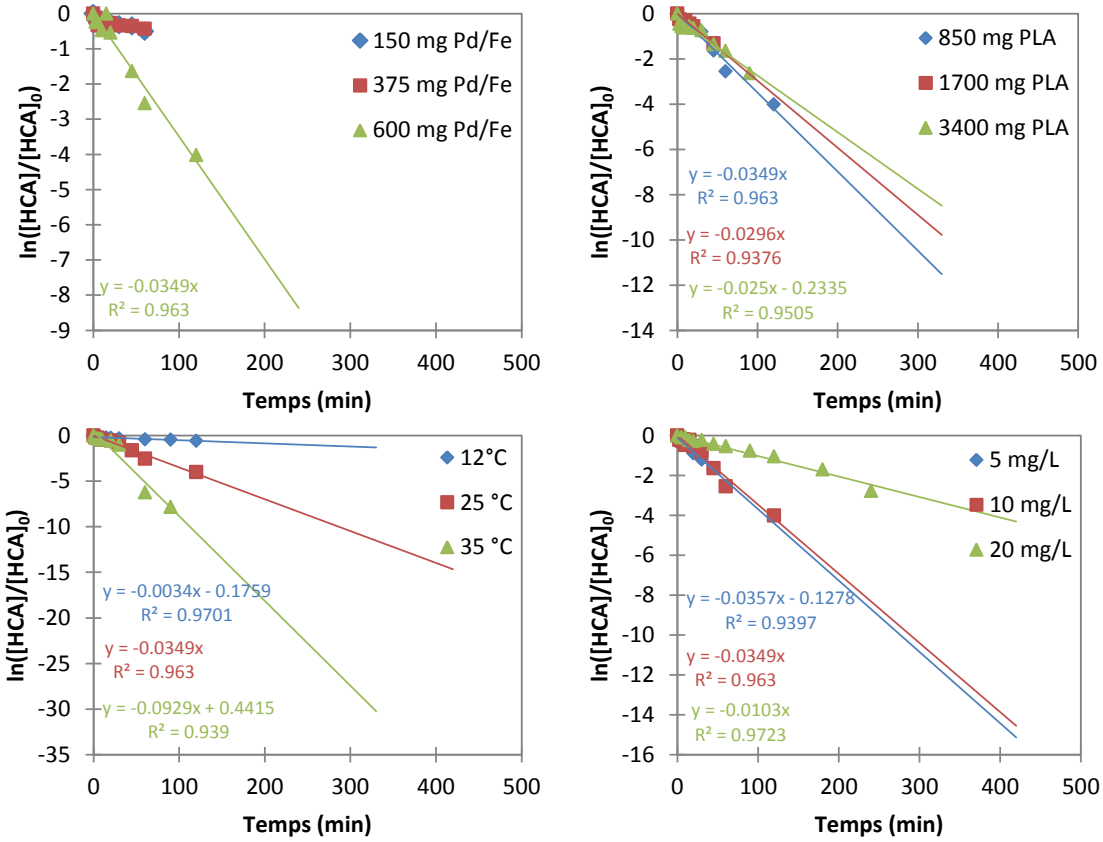


FIGURE F.2 – Calcul des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre pour la dégradation de HCA par les microparticules de Pd/Fe dans l'acide polylactyique.

F.2 Cinétiques successives

La dégradation de HCA passe par la formation et accumulation d'un intermédiaire réactionnel, le PCE. Afin d'écrire les équations de cinétique, il est nécessaire de proposer une voie réactionnelle complète. Différents modèles ont alors été proposés ; les trois premiers ont été présentés en détails car il s'agit d'un modèle classique (premier modèle), d'un modèle existant pour HCA (modèle 2) et d'un modèle donnant les meilleurs résultats (modèle 3).

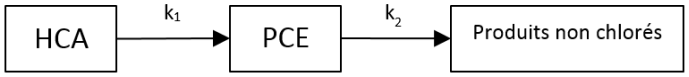


FIGURE F.3 – Premier modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA.

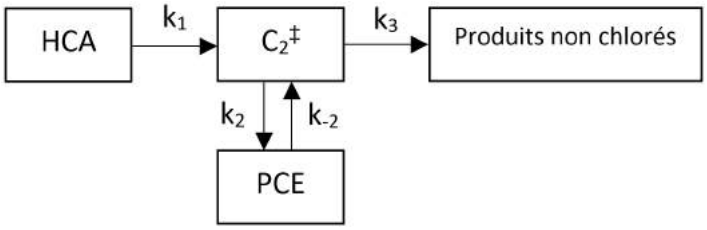


FIGURE F.4 – Deuxième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA.

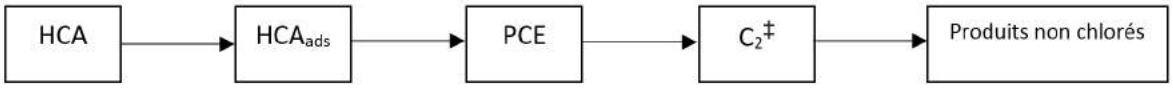


FIGURE F.5 – Troisième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA.

Les autres modèles ne sont pas présentés car ils n'ont pas permis une bonne représentation de l'évolution de la dégradation de HCA, même avec l'utilisation d'équations basées sur les réactions hétérogènes (modèle de Langmuir-Hinshelwood).

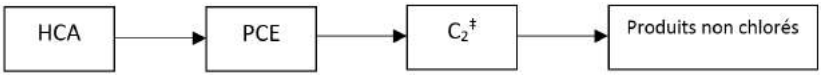


FIGURE F.6 – Quatrième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA.

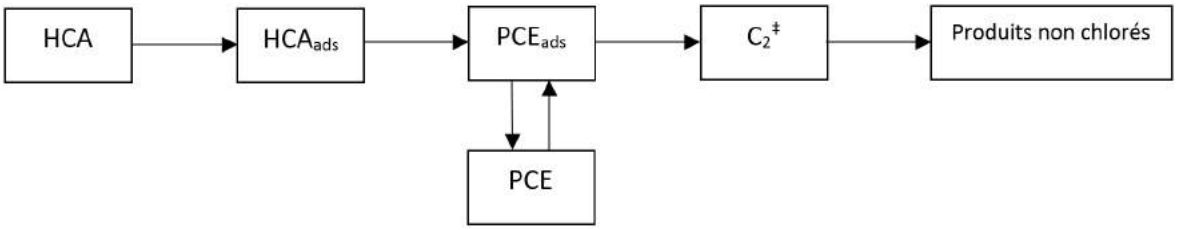


FIGURE F.7 – Cinquième modèle pour les cinétiques successives lors de la dégradation de HCA.

Annexe G

Liste des abbréviations et acronymes

CIRC Centre International de Recherche sur le Cancer.

CMC Concentration micellaire critique.

COHV Composé Organique Halogéné Volatil.

COV Composé Organique Volatil.

DNAPL Dense Non-Aqueous Phase Liquid.

FID Flame ionization detector (détecteur à ionisation de flamme).

HCA Hexachloroéthane.

HCB Hexachlorobenzène.

HCBD Hexachlorobutadiène.

IARC International Agency for Research on Cancer.

PCE Perchloroéthylène, ou tétrachloroéthylène.

PeCB Pentachlorobenzène.

PLA Acide polylactique (ici, solution d'acide polylactique dissous dans du lactate d'éthyle.

SDBS Sodium dodecyl benzene sulfonate.

SILPHES Solutions Innovantes de Lutte contre les Produits Halogénés dans les Eaux Souterraines.

TCE Trichloroéthylène.

Annexe H

Liste des symboles

a_S Surface spécifique.

d Densité.

ΔG Variation d'enthalpie libre.

ΔH Variation d'enthalpie.

ΔS Variation d'entropie.

Ea Energie d'activation.

H$_i$ Constante de Henry de i.

k Constante de vitesse.

K Cœfficient de partage.

K$_d$ Cœfficient de distribution.

K$_{oc}$ Cœfficient de partage carbone organique-eau.

K$_{ow}$ Cœfficient de partage eau-octanol.

M Masse molaire.

pH Potentiel hydrogène.

R Constante des gaz parfaits.

ρ Masse volumique.

ρ$_M$ Concentration massique en particules.

s Solubilité.

T Température.

x_i Fraction molaire de i.

TITLE: Mechanism and kinetics of the reductive dechlorination of hexachlorobutadiene and hexachloroethane by zero-valent iron-based particles.

ABSTRACT:

This work focused on the reductive dechlorination of hexachlorobutadiene (HCBD) and hexachloroethane (HCA).

The first part consisted of experimental measurement of solubility data for both compounds (i) at different temperatures and (ii) in the presence of surfactants. Thermodynamic parameters for dissolution have been calculated in order to propose a physical explanation of the minimum solubility observed between 12 and 45 °C.

The second part, based on a preliminary selection of a reactant for its efficiency, aimed to investigate the mechanism of the reductive dechlorination of HCBD and HCA by Pd/Fe microparticles in suspension in polylactid acid. Different experimental conditions have shown that atomic hydrogen is the main reductant of the system. Different kinetic laws were then used for the modeling of the disappearance of HCBD and HCA, taken separately and in mixture.

KEYWORDS: Hexachlorobutadiene; hexachloroethane; solubility; Pd/Fe microparticles; degradation mechanism; kinetics.

AUTEUR : Romain Rodrigues

TITRE : Mécanisme et cinétique de la déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par action de réactifs à base de fer zéro-valent

DIRECTEUR DE THÈSE : Théo Tzedakis
CO-DIRECTEUR DE THÈSE : Ioannis Ignatiadis

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : BRGM, 3 Avenue Claude-Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2 — 31 octobre 2017

RÉSUMÉ :

Ce travail de thèse est axé sur le développement d'une technique de traitement chimique par déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène (HCBD) et de l'hexachloroéthane (HCA).

La première partie a consisté en l'acquisition de données expérimentales de solubilité des deux composés (i) à différentes températures et (ii) en présence de surfactants. Les essais en température ont notamment permis de proposer, par le calcul des variations des grandeurs thermodynamiques de dissolution, une explication physique à la présence d'un minimum de solubilité entre 12 et 45 °C.

La seconde partie, basée sur une étude préalable de sélection d'un réactif pour son efficacité, a consisté principalement en l'étude du mécanisme de déchloration réductrice par les microparticules de Pd/Fe en suspension dans l'acide polylactique, un polymère biodégradable. Différentes conditions expérimentales ont permis de démontrer que l'hydrogène atomique est le principal réducteur du système. Plusieurs lois cinétiques ont ensuite été utilisées pour la modélisation de la disparition de HCBD et HCA en études individuelles et en mélange.

MOTS-CLÉS : Hexachlorobutadiène ; hexachloroéthane ; solubilité ; mécanisme de dégradation ; cinétique chimique ; microparticules de Pd/Fe.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie des Procédés et de l'Environnement

ADRESSE DES LABORATOIRES :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC) - 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

BRGM - 3 Avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2