

# Détermination du mécanisme de déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par des particules bimétalliques Pd/Fe à l'aide d'un suivi indirect de la corrosion du fer

Romain Rodrigues, Stéphanie Betelu, Stéfan Colombano, Guillaume Masselot, Théodore Tzedakis, Ioannis Ignatiadis

## ► To cite this version:

Romain Rodrigues, Stéphanie Betelu, Stéfan Colombano, Guillaume Masselot, Théodore Tzedakis, et al.. Détermination du mécanisme de déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par des particules bimétalliques Pd/Fe à l'aide d'un suivi indirect de la corrosion du fer. 4e édition des Rencontres nationales ADEME de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués, Nov 2019, Montrouge, France. 2019. hal-02335618

**HAL Id: hal-02335618**

**<https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-02335618>**

Submitted on 28 Oct 2019

**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.

# Détermination du mécanisme de déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par des particules bimétalliques Pd/Fe à l'aide d'un suivi indirect de la corrosion du fer

Romain Rodrigues<sup>1,2,3\*</sup>, Stéphanie Betelu<sup>1</sup>, Stéfan Colombano<sup>1</sup>, Guillaume Masselot<sup>2</sup>, Theodore Tzedakis<sup>3</sup>, Ioannis Ignatiadis<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2

<sup>2</sup> : ADEME, 20 avenue du Grésillé, 49000 Angers Cedex 1

<sup>3</sup> : LGC, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

\* contact : romain.rodriques64@gmail.com

## Résumé

Cette étude est dédiée à la compréhension du mécanisme de déchloration réductrice de l'hexachlorobutadiène (HCBD, C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>) et de l'hexachloroéthane (HCA, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) par des particules bimétalliques Pd/Fe en suspension dans un mélange de polymères et d'oligomères d'acide lactique (PLA). Elle est basée sur l'utilisation d'un suivi indirect en continu de la corrosion du fer par mesure du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de la conductivité de la solution, en plus des analyses chromatographiques permettant la quantification des composés organiques chlorés. Les essais ont été réalisés en réacteur fermé selon différentes conditions expérimentales visant à déterminer l'influence de la quantité de particules Pd/Fe, de la concentration initiale en polluant, de la quantité de PLA et de la température. L'inter-comparaison des résultats a permis de mettre en évidence le mécanisme de déchloration des deux polluants. La corrosion aqueuse du fer entraîne la génération d'hydrogène atomique au niveau du palladium, permettant l'hydrodéchloration des polluants. Durant le traitement, seul le PCE a été quantifié lors de la réduction de HCA ; ainsi, aucune accumulation de sous-produits chlorés toxiques en solution tels que le TCE et le chlorure de vinyle n'a été observée. Les variations au cours du temps du pH, du potentiel redox et de la conductivité ont permis de comprendre l'effet de chacun des paramètres étudiés sur la corrosion des particules. Les résultats ont montré la bonne corrélation entre l'évolution des paramètres, la cinétique de corrosion des particules et la déchloration réductrice de HCBD et HCA dans les différentes conditions expérimentales, démontrant l'intérêt de ce type de suivi en continu. L'avantage de ce dernier est qu'il peut être facilement implémenté sur site pour obtenir des informations sur l'évolution des conditions géochimiques des eaux souterraines durant le traitement par réduction chimique.

## Introduction

Les composés organiques chlorés (COCs) représentent un enjeu majeur pour la santé humaine et environnementale car il s'agit un des principaux contaminants des eaux souterraines. Parmi les techniques de dépollution existantes, la réduction chimique *in situ* est l'un des techniques les plus prometteuses pour la dégradation des saturations résiduelles. Contrairement à l'oxydation chimique ou la bioremédiation, elle a l'avantage d'être efficace sur les solvants les plus chlorés, ce qui permet d'envisager une action au front des sources de pollution. Cette technique est principalement basée sur l'utilisation de particules à base de fer zéro-valent et met en jeu des phénomènes d'adsorption et de réduction (notamment celle de l'eau) en surface des particules.

Dans le cadre du projet AMI SILPHES (Solutions Innovantes de Lutte contre les Produits Halogénés dans les Eaux Souterraines), le site d'Inovyn Tavaux a été choisi pour réaliser une étude complète du traitement des sources et panaches de contamination aux solvants chlorés [1–3]. La contamination au niveau de la zone source est composée principalement de COCs lourds, tels que l'hexachlorobutadiène (HCBD) et l'hexachloroéthane (HCA) qui représentent plus de 70 % massique de la zone source. Une première étude préliminaire a été réalisée afin de sélectionner l'agent de réduction le plus adapté pour le traitement des saturations résiduelles (avec présence de polluant en phase pure). Cette étude a permis de mettre en évidence l'efficacité de traitement obtenu par les microparticules de Pd/Fe mise en suspension dans un mélange de polymères et d'oligomères d'acide lactique (PLA), produits fournis par Biorem Engineering.

Ce réactif sélectionné, l'objectif de cette étude est de comprendre le mécanisme de réduction de HCBD et de HCA en réacteur fermé et d'optimiser les conditions de traitement pour une application de démonstration

pilote du procédé sur le site d'étude. Pour ce faire, différents essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence de la quantité de particules Pd/Fe, de la concentration initiale en polluant, de la quantité de PLA et de la température. L'étude est basée sur des mesures en continu du pH, du potentiel redox et de la conductivité permettant un suivi indirect de la corrosion aqueuse des particules.

## Matériel et méthodes

Les essais sont réalisés en réacteur fermé agité d'un litre initialement rempli d'eau milli-Q dégazé équipé d'une double enveloppe pour réaliser les essais à température contrôlée. Le polluant est introduit sous forme dissoute (préparation de solutions mères de HCBd et HCA dans du méthanol), à des concentrations proches de leur solubilité aqueuse [4]. La suspension du réactif est réalisée avant chaque expérience et injectée dans le réacteur pour initier la réduction. Différents essais ont été réalisés pour déterminer l'influence de la quantité de particules Pd/Fe (150, 375 et 600 mg), de la concentration initiale en polluant (5, 10 et 20 mg/L), de la quantité de PLA pour créer la suspension (850, 1700 et 3400 mg) et de la température (12, 25 et 35 °C). A des temps spécifiques, un échantillon sans particules est prélevé et analysé par chromatographie en phase gazeuse pour quantifier les concentrations en COCs (produits initiaux et produits de dégradation). Le réacteur est également équipé de plusieurs électrodes pour mesurer le pH, le potentiel redox (électrode de Pt avec une électrode de référence au sulfate mercureux), la conductivité (électrode à 2 pôles) et la température. Chaque électrode est calibrée avant chaque expérience pour s'assurer d'une bonne mesure des paramètres. Chacun des paramètres est enregistré en continu à l'aide d'une centrale d'acquisition Keithley 2700 pilotée par le logiciel KickStart [5,6].

## Résultats et discussion

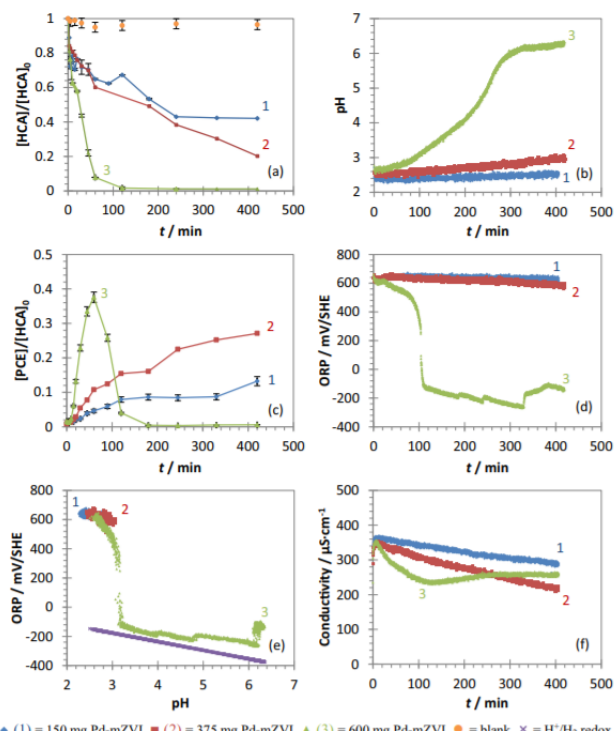
Dans chacune des conditions expérimentales, les résultats obtenus permettent de déterminer l'évolution des concentrations en composés organochlorés, du pH, du potentiel redox et de la conductivité. Une première étude est réalisée en absence de polluant afin de comprendre l'évolution des différents paramètres dans le système Pd-Fe/PLA/H<sub>2</sub>O. Les résultats ont montré que l'évolution du pH, du redox et de la conductivité est liée aux modifications de la chimie de la solution dues à la corrosion du fer et que le système est initialement contrôlé cathodiquement par le transport de masse de H<sup>+</sup>.



La figure 1 présente un exemple de résultats obtenus concernant l'effet de la quantité de particules Pd/Fe pour la déchloration de 10 mg/L de HCA avec 850 mg de PLA et à 25 °C.

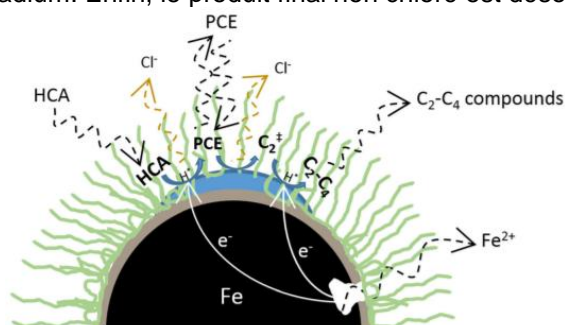
L'augmentation de la quantité de particules Pd/Fe entraîne une augmentation la vitesse de déchloration de HCA. Ce phénomène est lié à une augmentation de la corrosion des particules, comme le montre les évolutions plus rapides du pH, du potentiel redox et de la conductivité, ce qui permet d'augmenter la vitesse de génération d'hydrogène atomique en surface des particules et donc les réactions d'hydrodéchloration. Une interprétation similaire peut être formulée pour l'augmentation de la concentration initiale en polluant. Le ratio fer/polluant est donc un paramètre important pour l'optimisation du procédé de traitement.

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion des particules, ce qui permet une augmentation de la cinétique de réduction de HCBd et de HCA. Concernant la quantité de PLA, deux effets ont été observés. Tout d'abord, l'augmentation de la quantité de PLA entraîne une diminution de la corrosion du fer par blocage des sites réactifs par le PLA, et par conséquent une diminution de la cinétique de déchloration des polluants. Toutefois, l'augmentation de PLA permet d'observer une forte disparition initiale en polluant du fait d'une sorption plus importante du polluant. Également, elle permet un maintien des conditions acides, ce qui permet de préserver une bonne efficacité de traitement – avec la même quantité de particules – sur un temps plus important [5]. Le ratio fer/PLA apparaît donc lui aussi comme un paramètre important dans l'optimisation du procédé.



**Figure 1. Effet de la quantité de particules Pd/Fe sur la déchloration réductrice de HCA. (a) Evolution de la concentration en HCA, (b) Evolution du pH, (c) Evolution de la concentration en PCE, (d) Evolution du potentiel redox, (e) Evolution du potentiel redox en fonction du pH, (f) Evolution de la conductivité.**

L'inter-comparaison des résultats en absence et en présence de polluant a permis de proposer un mécanisme de dégradation de HCBd et de HCA (Figure 2). La première étape est la diffusion et la sorption du polluant en surface des particules au niveau du PLA. La réduction du polluant nécessite ensuite la production d'hydrogène atomique – généré lors de la corrosion du fer – en surface du palladium. Si la réduction de HCBd ne montre pas d'accumulation de sous-produits en solution, la réduction de HCA passe par la formation PCE en tant qu'intermédiaire réactionnel, qui s'accumule en solution avant sa réduction en composé C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> non chlorés. Cette faible présence de sous-produits s'explique par une dissociation des liaisons C-Cl au niveau du palladium. Enfin, le produit final non chloré est désorbé et diffuse dans la solution.



**Figure 2. Schéma du mécanisme de déchloration réductrice de HCA par les particules Pd/Fe en suspension dans le PLA.**

## Conclusions et perspectives

Les résultats de cette étude ont permis d'élucider le mécanisme de réduction de l'hexachlorobutadiène et de l'hexachloroéthane par des particules bimétalliques Pd/Fe en suspension dans un mélange de polymères et d'oligomères d'acide lactique. Cette compréhension est basée sur un suivi indirect en continu de l'évolution du pH, du potentiel redox et de la conductivité. Ce type de suivi permet de déterminer les cinétiques de corrosion des particules par l'évolution du pH au cours du temps et la génération d'hydrogène par l'évolution du potentiel redox. Le suivi de la conductivité donne également une indication sur la cinétique de corrosion. Les résultats ont permis de montrer que la dégradation de HCBd et HCA faisait intervenir des étapes de sorption, réduction chimique par l'hydrogène atomique et désorption, et qu'il n'y avait qu'une très faible accumulation de sous-produits en solution.

L'avantage du suivi indirect de la corrosion est qu'il peut être facilement implémenté sur site pour obtenir des informations sur l'évolution des conditions géochimiques des eaux souterraines durant le traitement par réduction chimique. Bien que la complexité de la matrice naturelle ait un impact sur les valeurs initiales du pH, du potentiel redox et la conductivité, une cartographie des variations de ces paramètres au niveau de la zone source de contamination permettra un meilleur suivi du traitement chimique et de la zone réactive. Une étude complète sur site de démonstration permettrait donc de confirmer l'intérêt de ce suivi.

En plus d'être utilisé en tant qu'agent de stabilisation des particules, le PLA peut servir de source de carbone pour la stimulation des micro-organismes afin de maintenir des conditions réductrices dans l'aquifère et permettre la déchloration de solvants organochlorés plus légers par biodégradation. L'action du PLA sur la celle-ci est donc un point à étudier pour envisager des procédés de traitement couplant réduction chimique et bioremédiation, pour allier efficacité de traitement à court terme sur les composés les plus chlorés et maintien de conditions réductrices à long terme.

## Références

- [1] Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P.-Y., Dumestre, A., Fatin-Rouge, N. (2018). Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *Science of the Total Environment*, 612, 1149–1158.
- [2] Giraud, Q., Gonçalves, J., Paris, B., Joubert, A., Colombano, S., Cazaux, D. (2018). 3D numerical modelling of a pulsed pumping process of a large DNAPL pool: In situ pilot-scale case study of hexachlorobutadiene in a keyed enclosure. *Journal of Contaminant Hydrology*, 214, 24–38.
- [3] Mauffret, A., Hermon, L., Charron, M., Colombano, S., Cazaux, D., Joubert, A., Vuillemier, S., Joulian, C. (2015). Ability of microorganism along a contaminated plume to degrade chlorinated solvents (ethene, propane, ethane). AquaConSoil 2015, Copenhagen, Danemark.
- [4] Rodrigues, R., Betelu, S., Colombano, S., Masselot, G., Tzedakis, T., Ignatiadis, I. (2017). Influence of temperature and surfactants on the solubilization of hexachlorobutadiene and hexachloroethane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62, 3252–3260.
- [5] Rodrigues, R., Betelu, S., Colombano, S., Masselot, G., Tzedakis, T., Ignatiadis, I. (2017). Reductive dechlorination of hexachlorobutadiene by a Pd/Fe microparticle suspension in dissolved lactic acid polymers: Degradation mechanism and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 12092–12100.
- [6] Rodrigues, R., Betelu, S., Colombano, S., Masselot, G., Tzedakis, T., Ignatiadis, I. (2019). Elucidating the dechlorination mechanism of hexachloroethane by Pd-doped zerovalent iron microparticles in dissolved lactic acid polymers using chromatography and indirect monitoring of iron corrosion. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 1–18.

## Remerciements

Cette étude a été financée par l'ADEME et le BRGM dans le cadre du projet AMI SILPHES.