



HAL
open science

Procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent

Tanina Kabeche

► **To cite this version:**

Tanina Kabeche. Procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0034 . tel-01750680

HAL Id: tel-01750680

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750680>

Submitted on 29 Mar 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE RP2E
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Présentée Par

Tanina KABECHE

**Procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique
à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent**

Soutenue le 27 mars 2014 devant le jury composé de

Pierre LE CLOIREC (Professeur, ENSCR, Rennes)

Eric VAN HULLEBUSCH (Maitre de conférences HDR, LGE, Paris-Est Marne-la-Vallée)

Rapporteur

Rapporteur

Christophe CHENE (Directeur technique, Soléo Services, Pusignan)

François LAPICQUE (Directeur de recherche, CNRS, Nancy)

Examinateur

Examinateur

Laurence MUHR (Professeur, ENSIC, LRGP, Nancy)

Marie-Odile SIMONNOT (Professeur, EEIGM, LRGP, Nancy)

Co-directrice de thèse

Directrice de thèse

Avant-propos

Ce mémoire marque l'aboutissement de trois années de travail, qui auraient été bien fades sans la participation de près ou de loin de nombreuses personnes que je remercie sincèrement et à qui je souhaite beaucoup de bonnes choses pour la suite.

Tout d'abord, je tiens à remercier pour son suivi, ses conseils et sa disponibilité (malgré un emploi du temps bien chargé) ma directrice de thèse Marie-Odile SIMONNOT. Je la remercie pour m'avoir intégrée au PHC Cai Yuanpei, grâce auquel j'ai pu aller à Canton. Cette mission m'a permis de rencontrer l'équipe du Pr R. QIU et de visiter des sites pollués.

Je remercie également Laurence MUHR d'avoir accepté de codiriger la thèse et de rejoindre le projet, je la remercie pour ses précieux conseils et sa disponibilité.

Je souhaite à remercier tous les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ma thèse, Pierre LE CLOIREC, Eric VAN HULLEBUSCH ainsi qu'à François LAPICQUE.

Je remercie la société SOLEO Services, et son président, Stéphane RIHOUEY, ainsi que l'ANRT pour avoir financé cette thèse CIFRE.

Un grand merci à mon encadrant industriel, Christophe CHENE, et sa collègue Carole MARCON, qui m'ont, entre autres, offert l'opportunité de travailler sur les premiers chantiers de MIXIS-ox/red et de découvrir les conditions « terrain ».

Je tiens également à remercier toute l'ensemble équipe de SOLEO Services, aussi bien au niveau de la direction que des techniciens pour leurs encouragements et l'aide apportée durant mes déplacements. Particulièrement l'équipe Lyonnaise avec qui j'ai eu la chance de passer de très bons (notamment pendant les repas d'entreprise !).

Un très grand merci à Mustapha ABDELMOULA, ingénieur de recherche CNRS au LCPME pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieuses explications sur les secrets des spectres Mössbauer, sans qui je n'aurais pas pu « décoder » de précieuses informations.

Merci à François LAPICQUE, Directeur de recherche CNRS au LRGP d'avoir mis à notre disposition le potentiomètre et qui nous a formés à l'utilisation de l'appareil qui nous a servi durant le travail de caractérisation.

Je veux également remercier l'équipe des techniciens d'ECCMA au LRGP, Kévin MOZET, Hélène POIROT, Jean-François REMY et particulièrement Steve PONTVIANNE qui a toujours répondu présent, et qui a toujours cherché à débloquent les problèmes analytiques. Merci également à Philippe MARCHAL, ingénieur de recherche CNRS au LRGP qui m'a aidée pour des mesures de tailles de particules.

J'adresse mes remerciements à Marie-Christine GRASSIOT, technicienne au LCPM qui a eu la gentillesse de mettre à notre disposition un zêta mètre qui a permis une investigation plus complète dans le travail de caractérisation.

Je remercie Gaylord MACHINET, Microhumus Laboratoires, pour les observations au MET.

Je remercie également les stagiaires avec qui j'ai travaillé au LRGP durant ces trois années, Laura FONSECA qui est à Bogota, Marc ARAGO qui est à Barcelone et enfin Audrey MOLLING.

Je remercie également tous mes compagnons de route rencontrés au laboratoire, pour tous les super moments passés ensemble. Je pense à Xin ZHANG, Billy HOMEKY, Sofiane ARAB, Rima CHOUIKRAT, Vivian HOUZELOT, Jeremy RODRIGUES, Marie RUE, Yingxin WU,

B r n ce RANC, Angélique BOSSY. Ainsi qu'aux plus anciens, Julien LEMAIRE, Aziz ASSAD, Yuhai ZHANG, Amine BOUARAB.

Enfin, je dédie ce mémoire aux membres de ma famille et à mes amis qui m'ont soutenue dans la réalisation de cette thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents, mon frère, ma s ur et mon fiancé pour leur soutien, leur écoute et leurs encouragements.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1 Introduction	6
2 Propriétés réductrices du fer zérovalent	6
3 Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent.....	8
3.1 Synthèse par voie mécanique	8
3.2 Synthèse par voie chimique	9
i. Synthèse par réduction au borohydrure	9
ii. Synthèse de NPF0 à partir de dithionite de sodium	10
iii. Synthèse par voie électrochimique	10
iv. Synthèse par condensation de vapeur	10
v. Synthèse par réduction de goethite et hématite.....	10
vi. Synthèse « verte » de nanoparticules	11
vii. Synthèse par voie chimique de nanoparticules de fer zéro modifiées	15
4 Caractérisation des nanoparticules de fer zérovalent	16
4.1 Composition des NPF0	16
4.2 Analyse granulométrique et morphologie	19
4.3 Propriétés de surface	20
4.4 Autres types de caractérisation.....	22
5 Interactions entre les nanoparticules de fer zérovalent et les polluants.....	23
6 Réduction des contaminants par les NPF0.....	24
i. Réduction des nitrates.....	25
ii. Réduction du chromate par les NPF0	26
iii. Réduction des hydrocarbures chlorés (HC)	28
7 Dégradation anaérobie	31
8 Difficultés potentielles pour l'utilisation de NPF0 en dépollution	33
8.1 Faible stabilité	33
8.2 Faible mobilité.....	33
9 Dépollution de sites et sols par des NPF0	34
9.1 Dimensionnement et techniques d'injection	34
9.2 Expériences pilotes et de terrain.....	36
10 Hygiène et sécurité	37
a. Risques pour la santé.....	37
b. Evaluation du risque d'exposition aux nanoparticules	38

c.	Maitrise des risques et de l'exposition des nanoparticules :	38
d.	Réduction du risque / Prévention des explosions	38
d.	Réduction du risque / Prévention des incendies	39
11	Conclusion et démarche.....	39
CHAPITRE II : CARACTERISATION DE PARTICULES DE FER ZEROVALENT.....		41
1	Introduction	42
2	Matériels et méthodes.....	42
2.1	Les particules de fer commerciales	42
2.2	Produits chimiques	42
2.3	Synthèse de particules à partir de thé vert	43
2.4	Analyse des polyphénols totaux.....	43
2.5	Mesure des distributions granulométriques	44
2.6	Morphologie et composition des particules.....	44
2.7	Mesure de la surface spécifique BET	45
2.8	Détermination de la spéciation du fer par spectroscopie Mössbauer	45
2.9	Mesure du potentiel redox dans l'eau	46
2.10	Mesure du courant et du potentiel de corrosion par potentiométrie	46
2.11	Mesure du potentiel zêta en fonction du pH	47
2.12	Analyse statistique des résultats de caractérisation	48
3	Résultats.....	50
3.1	Synthèse de particules de fer à partir du thé vert.....	50
3.1.1	Résultats préliminaires sur les particules séchées	51
3.1.2	Particules laissées en suspension	52
3.2	Discussion	64
3.3	Modes de synthèse des particules commerciales utilisées	65
3.4	Caractérisation des poudres de FZV commerciales : Tailles et Morphologies	69
3.4.1	Distribution granulométrique des particules commerciales	69
3.4.2	Morphologie et composition élémentaire des particules observées par MEB/EDX	73
1.1.1	Microscopie à transmission (MET)	80
1.1.2	Surface BET	84
Composition et comportement des poudres commerciales.....		85
1.1.3	Spectroscopie Mössbauer	85
1.1.4	Potentiel redox.....	90
1.1.5	Propriétés électrochimiques	93
1.1.6	Potentiel zêta	95
4	Analyse des données (clustering).....	99
5	Synthèse et conclusions	105

CHAPITRE III : REACTIVITE DES PARTICULES VIS-A-VIS DU NITRATE	107
1 Introduction	108
2 Matériels et méthodes	108
2.1 Réduction des nitrates en solution.....	108
2.2 Caractérisation des particules de fer après réaction.....	109
3 Résultats.....	109
3.1 Particules T	113
3.2 Particules N.....	114
3.3 Particules B.....	116
3.4 Particules S2	118
3.5 Particules U2.....	121
3.6 Particules C1	123
Bilan des résultats cinétiques.....	125
3.7 Effet du pH sur la réactivité envers les nitrates (exemple des particules B)	127
3.8 Caractéristiques des particules après réaction	129
4 Conclusion	133
CHAPITRE IV : TRAITEMENT DE SOLS ET EAUX POLLUES AU CHROME.....	135
INTRODUCTION	136
Partie I : Réactivité en phase aqueuse	136
1 Matériels et méthodes.....	137
2 Résultats.....	138
2.1 Cinétique de réaction	138
2.1.1 Particules T	138
2.1.2 Particules N.....	139
2.1.3 Particules B	140
2.1.4 Particules S2	141
2.1.5 Particules U2.....	141
2.1.6 Particules C1	142
2.1.7 Particules synthétisées au thé vert.....	143
2.2 Interprétation des résultats	144
2.3 Impact du pH sur la réactivité envers le chrome (VI)	148
3 Discussion sur la réactivité du fer vis-à-vis du Cr(VI) en phase aqueuse.....	149
4 Conclusion	150
Partie II : Mise en œuvre avec des eaux et sols contaminés, du laboratoire au pilote.....	151
1 Contexte du site pollué	151
2 Expérimentation à l'échelle laboratoire.....	153
2.1 Matériels et méthodes	153
2.1.1 Prélèvements et analyse de l'état initial des sols et des eaux.....	153

2.1.2 Protocole des expériences.....	154
3 Résultats.....	155
3.1 Avec les particules <i>B</i>	155
3.2 Avec les particules <i>S2</i> , <i>U2</i> et <i>C2</i>	156
3.3 Avec le thiosulfate.....	157
3.4 Combinaison thiosulfate + Fe ⁰	158
4 Conclusion.....	159
Application sur site : essais pilote.....	160
1 Description du pilote.....	160
2 Résultats.....	163
3 Discussion.....	165
4 Conclusion.....	166
CHAPITRE V : TRAITEMENT DE SOLS ET EAUX POLLUES AU TCE.....	167
Introduction.....	168
1 Site n°1 : Eau souterraine contaminée.....	168
1.1 Description rapide du site.....	168
1.2 Injection du réactif.....	170
1.3 Résultats obtenus.....	171
1.4 Interprétation.....	172
2 Site n°2 : Eaux et sols contaminés.....	174
2.1 Descriptif du site.....	174
2.2 Prélèvement et analyse des échantillons.....	175
2.3 Application du traitement.....	176
2.4 Résultats obtenus.....	177
2.4.1 Dans les sols.....	177
2.4.2 Dans les eaux.....	179
2.5 Interprétation.....	180
3 Conclusion.....	181
1 Matériels et méthodes.....	182
1.1 Terre de référence.....	182
1.2 Contamination de la terre par le TCE et traitement par le fer zérovalent.....	183
2 Résultats des cinétiques de dégradation du TCE.....	185
2.1 Dégradation du TCE dans les témoins.....	185
2.2 Dégradation du TCE en présence de fer.....	189
2.2.1 Test n°1: C ₀ =300 mg kg ⁻¹ _{MS}	189
2.2.2 Test n°2: C ₀ =800 mg kg ⁻¹ _{MS}	190
2.2.3 Test n°3: C ₀ =18 433 mg kg ⁻¹ _{MS}	191
3 Interprétation et discussion.....	191

3.1 Recherche d'un modèle global	191
3.2 Etude simplifiée de la cinétique réactionnelle	192
3.3 Discussion	194
4 Conclusion et perspectives.....	195
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	197
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201
LISTE DES FIGURES.....	219
LISTE DES TABLEAUX	229
ANNEXES DU CHAPITRE II	232
ANNEXES DU CHAPITRE III.....	247
ANNEXES DU CHAPITRE IV	258
ANNEXES DU CHAPITRE V	265

Introduction générale

La gestion des sites et sols pollués constitue une problématique environnementale majeure. Les activités anthropiques, essentiellement industrielles et urbaines, ont conduit à la présence de taux élevés d'une large gamme de contaminants aussi bien dans les sols que les eaux souterraines et superficielles. Un site est qualifié de « pollué » dès lors qu'il est susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement. Ainsi, ces situations peuvent affecter la santé de millions de personnes à travers le monde. En France, les sites susceptibles d'être contaminés font l'objet d'un inventaire : la base Basias (BRGM) liste les sites ayant porté une activité industrielle ou de service. La base Basol (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie) répertorie les sites faisant l'objet de mesures de gestion, soit 5540 sites en janvier 2014. Selon Basol, les polluants majeurs, seuls ou en mélange, sont les métaux lourds (65% des sites), les hydrocarbures (26%), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (11%) et les solvants halogénés (plus de 10%). En 2010, la dépense de réhabilitation des sites et sols pollués en France était évaluée à 470 millions d'euros (<http://www.side.developpement-durable.gouv.fr>).

En matière de remédiation des sols et des eaux, il existe des techniques applicables aux divers problèmes rencontrés. Le choix de la technique repose sur différents critères, incluant le risque sanitaire, la localisation du site, la faisabilité technique, l'usage ultérieur envisagé, le coût et les délais. Certaines techniques peuvent être appliquées *in situ* (directement dans le milieu pollué sans excavation), tandis que d'autres, *ex situ*, impliquent une excavation, les terres étant alors traitées sur site ou hors site. Il existe un grand nombre de techniques physiques, biologiques ou chimiques (Chen and Hao, 1997; Simonnot and Croze, 2008). Mais malgré cela, de grands volumes de terres excavées sont encore confinés ou stockés en centres spécialisés.

Ce travail porte sur un procédé de traitement chimique *in situ*, qui met en œuvre le fer zérovalent. Le fer zérovalent est capable de réduire, d'immobiliser ou de favoriser la dégradation biologique de certains polluants. Le fer zéro est un « donneur d'électrons » et s'adresse à des polluants « accepteurs d'électrons » c'est-à-dire susceptibles d'être réduits, comme le chrome hexavalent. Il intervient aussi dans des réactions de déchloration des solvants chlorés (perchloroéthylène, trichloroéthylène). Dans les eaux souterraines, la réduction de l'eau libère de l'hydrogène qui favorise les réactions biologiques anaérobies, dont les réactions de déhalogénéation.

Son application dans la remédiation des sols et des nappes polluées a commencé il y a une trentaine d'années dans le cadre de traitement des nappes par barrières perméables réactives. Son utilisation *in situ* qui consiste à injecter des micro- ou nanoparticules de fer en suspension à grande échelle s'est développée durant la dernière décennie. Les particules de fer nanométriques offrent une grande surface spécifique et une réactivité élevée, mais leur taille induit aussi des risques qui exigent des précautions particulières dans leur manipulation. Les microparticules possèdent *a priori* une moins bonne réactivité mais une grande flexibilité pour les applications sur le terrain. De nombreuses recherches ont démontré l'efficacité des particules de fer zérovalent pour la transformation d'une grande variété de contaminants très répandue dans l'environnement (tels que les solvants organiques chlorés, les pesticides

organochlorés, les PCB ou les métaux lourds) en composés non toxiques (Zhang, 2003; Tosco et al., 2013). Au plan industriel cette technique est encore considérée comme émergente.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par la société SOLEO Services. Cette entreprise met en œuvre depuis plusieurs années le traitement des eaux et des sols par le fer zérovalent. Elle a notamment développé un procédé, le procédé Mixis® permettant de malaxer les terres avec les particules.

L'objectif général de cette thèse est d'apporter des éléments de compréhension qui permettront de mieux prévoir la faisabilité et orienter les choix des conditions des traitements à grande échelle. Il s'agit d'une question très complexe qui met en jeu un procédé multiphasique (phases solides, aqueuse, voire liquide non aqueuse et gazeuse), multiconstituant et multiéchelle, puisque les processus interviennent à l'échelle moléculaire et que les procédés sont mis en place à l'échelle de la centaine de mètres.

En premier lieu, nous avons cherché à bien connaître l'objet d'étude, le fer zérovalent. Nous avons caractérisé une dizaine de types de particules commerciales par différentes techniques physico-chimiques complémentaires. Nous avons aussi proposé la synthèse de particules par une méthode « verte ». Notre second objectif était de mettre en place un « test de réactivité » simple permettant de comparer et choisir des particules pour les traitements de terrain. Pour cela, nous avons étudié la réactivité de ces poudres dans le cadre d'un système simplifié contrôlé, la réduction du nitrate en solution aqueuse. Le troisième objectif était de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires qui gouvernent l'efficacité d'un traitement de site. Nous avons cherché à interpréter des résultats de terrain obtenus par Soléo Services et mis en œuvre des expériences de laboratoire, avec différents systèmes mettant en jeu des eaux et des terres polluées par les chromates ou des solvants chlorés.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des particules de fer zérovalent, les réactions mises en jeu avec les polluants les plus communs (les composés chlorés, le chrome hexavalent, les nitrates et les PCB), leur mise en œuvre dans les procédés de dépollution et les questions d'hygiène et sécurité liées à l'utilisation de nanoparticules.

Le second chapitre présente les caractérisations d'une dizaine de poudres commerciales ainsi que la synthèse et caractérisation de particules de fer obtenues par « procédé vert ». Ce mode de synthèse consiste à faire réagir une solution ferreuse et des réducteurs présents dans des matières premières naturelles comme le thé vert.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la réactivité des particules dans le cadre d'un système simplifié modèle, solution aqueuse de nitrate.

Le quatrième chapitre porte sur la réactivité des poudres de fer zérovalent envers le chrome hexavalent, étudiée à l'échelle du laboratoire en solution aqueuse et avec des terres polluées puis à l'échelle du terrain.

Le cinquième chapitre porte sur une application très importante du point de vue du marché, la dépollution de terres contaminées par le trichloroéthylène. Partant de deux résultats contrastés obtenus sur chantier, on propose des expériences de laboratoire destinées à apporter des éléments de compréhension.

Enfin la conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats obtenus, propose un certain nombre de recommandations et ouvre des perspectives de recherche.

Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

1 Introduction

Ce chapitre propose une synthèse des connaissances sur les nanoparticules de fer zérovalent et leur application pour la dépollution des eaux souterraines et des sols. Initialement, dans les années 1990, les particules de fer zérovalent étaient mises en œuvre dans les barrières réactives pour traiter les eaux. A l'heure actuelle, il s'agit plutôt d'injection dans la nappe ou de malaxage de sol par des suspensions de nano ou microparticules.

Ce chapitre commence par une description rapide de la chimie du fer, qui situe l'intérêt des particules de fer zérovalent en dépollution. Sont ensuite présentées les principales méthodes de synthèse des nanoparticules de fer zérovalent et les méthodes de caractérisation qui permettent de qualifier et quantifier leur composition, leur taille et morphologie et leurs propriétés de surface.

On s'intéresse ensuite à la réactivité de ces particules vis-à-vis des polluants et particulièrement vis-à-vis de ceux avec lesquels nous avons travaillé, solvants chlorés, chromate et nitrate. Cette partie est suivie de la description des méthodes mises en œuvre sur le terrain et de la présentation de quelques études de cas. On s'intéresse pour terminer aux questions d'hygiène, sécurité et réglementation relatives à la mise en œuvre de nanoparticules sur chantiers de dépollution.

Cette synthèse débouche sur la problématique et les objectifs de la thèse et la présentation de la démarche suivie pour ce travail.

2 Propriétés réductrices du fer zérovalent

Le fer est le 4^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, dans laquelle il est associé à l'oxygène pour former des oxydes de fer tels que l'hématite, Fe_2O_3 , la magnétite, Fe_3O_4 et la limonite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. C'est l'élément chimique du numéro atomique 26, de symbole Fe, appartenant à la famille des métaux de transition.

Le fer est présent sous de nombreuses formes chimiques, son degré d'oxydation va de 0 à +III. Les potentiels de références des couples rédox du fer par rapport à l'électrode normale à hydrogène sont :

$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$. Ainsi le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. La spéciation du fer en milieu aqueux est représentée généralement par le diagramme de Pourbaix (Figure I-1).

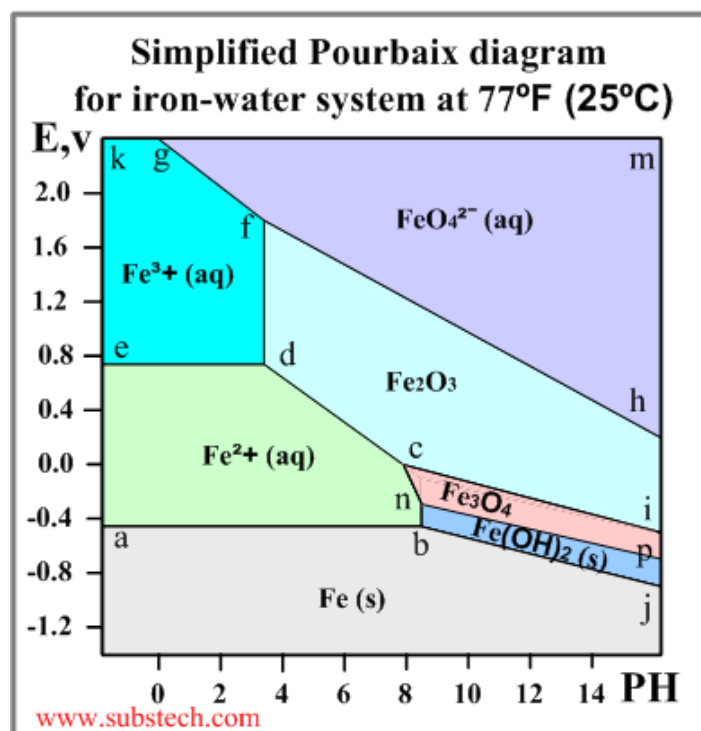


Figure I-1 : Diagramme de spéciation du fer (diagramme de Pourbaix)

http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=pourbaix_diagrams&cache=cache&media=pourbaix_diagram.p

Il s'agit d'un diagramme de prédominance ou d'existence. Ainsi, dans le cas où les formes oxydées et réduites sont en solution, ce diagramme met en évidence, en fonction du potentiel, la forme oxydo-réductrice majoritaire. Considérons, à titre d'exemple, une solution contenant un mélange des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . Le potentiel pris par une électrode de platine est fourni par la relation :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad Eq\ I-1$$

Si $E < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$, ceci signifie que $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$: la forme réduite du couple prédomine.

Si $E > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$, ceci signifie que $[Fe^{2+}] < [Fe^{3+}]$: la forme oxydée du couple prédomine.

Lorsque le couple oxydant-réducteur fait intervenir une forme solide et une forme dissoute, il convient de raisonner autrement car la notion de prédominance n'a alors plus de sens. Si l'on considère par exemple le couple $Fe^{2+}/Fe(s)$, pour une concentration initiale $[Fe^{2+}]_0$, le potentiel d'une électrode en fer en contact avec ce milieu est donné par :

$$E_{initial} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left([Fe^{2+}]_0 \right) \quad Eq\ I-2$$

Si E croît au cours du temps, cela signifie qu'il y a eu formation d'ions Fe^{2+} : il s'agit du domaine de stabilité des ions Fe^{2+} . S'il diminue, il s'agit du domaine de stabilité du fer.

Des informations sont par ailleurs obtenues en superposant les diagrammes E-pH des différentes espèces présentes. Une superposition avec le diagramme de l'eau permet de constater que les ions Fe^{2+} sont très sensibles à l'oxydation : en présence d'oxygène ils sont oxydés en Fe^{3+} ou en $Fe(OH)_3$ selon le pH.

Le diagramme potentiel-pH fournit également des informations sur le caractère acido-basique des ions présents. Le diagramme du fer fait ainsi apparaître les espèces $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{aqu.}}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{aqu.}}$. Ce sont des complexes en solution. Cependant, comme ces espèces sont très peu solubles, elle conduisent à la formation d'hydroxyde précipité. Ces formes solides isolent la surface du fer de la solution. Le fer est dit passivé.

Ces hydroxydes, en perdant des molécules d'eau, conduisent à différents oxydes.

Ces oxydes peuvent être classés en se référant au degré d'oxydation du fer :

Il en existe trois, différant par l'état d'oxydation de leurs atomes de fer :

Oxyde de fer(II) FeO , également appelé oxyde ferreux, et wüstite sous sa forme minérale, poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception d'explosifs,

Oxyde de fer(II,III) Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, parfois appelé oxyde magnétique, et magnétite sous sa forme minérale,

Oxyde de fer(III) Fe_2O_3 , également appelée oxyde ferrique, et se présentant sous quatre phases :

- 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état pulvérulent ou amorphe, couleur caractéristique de la rouille,
- 2) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
- 3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou maghémite,
- 4) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

Il faut par ailleurs noter que la présence de certains ligands peut conduire, en raison de réactions de complexation, à une modification des potentiels d'oxydo-réduction mis en jeu.

3 Synthèse de nanoparticules de fer zérovalent

Pour que les applications dans le domaine de la remédiation puissent se développer, il est essentiel de disposer de méthodes fiables et peu coûteuses. Il existe un grand nombre de méthodes de synthèse de nanoparticules de fer zérovalent (NPF0). On distingue celles qui reposent sur la réduction de taille et celles qui sont basées sur la croissance de nanostructures par voie chimique.

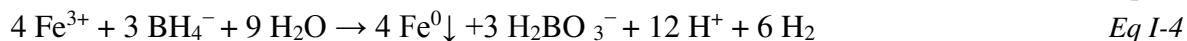
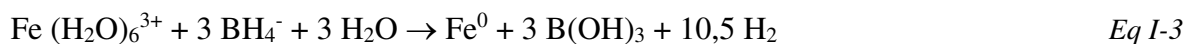
3.1 Synthèse par voie mécanique

Les procédés mécaniques par broyage ou par attrition visent à fractionner des particules de fer zéro de tailles milli- ou micrométriques jusqu'à des dimensions nanométriques. Il s'agit de broyage planétaire qui consiste en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottements et d'impacts à haute énergie (Mende et al., 2003). La poudre à broyer est introduite dans un récipient contenant des billes de plus grande taille servant d'agent de broyage. Ce récipient est entraîné à très grande vitesse. Ainsi, la poudre subit des chocs et des frottements entre les billes et contre la paroi, elle est ainsi fracturée et broyée. Pour atteindre une taille nanométrique, il faut que le matériau de départ soit suffisamment fragile. Ce procédé est extrêmement consommateur d'énergie.

3.2 Synthèse par voie chimique

i. Synthèse par réduction au borohydrure

La synthèse de NPF0 de Fe^0 par réduction au borohydrure est couramment utilisée en laboratoire (Wang and Zhang, 1997). Il s'agit de la réduction du chlorure ferrique $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ par le NaBH_4 selon les réactions suivantes :



Les NPF0 synthétisées par cette méthode ont une taille comprise entre 1 à 100 nm et une surface spécifique de $33,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wang and Zhang, 1997).

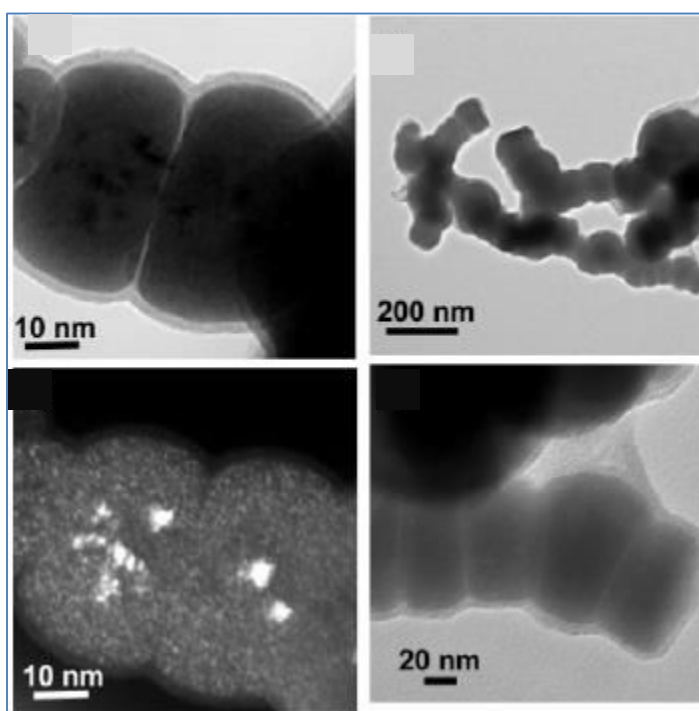
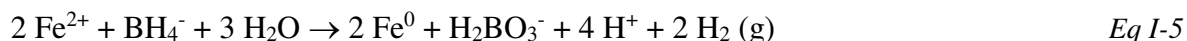


Figure I-2 : Images MET de NPF0 synthétisées au borohydrure (Nurmi et al., 2005)

Elles peuvent être aussi préparées à partir de fer ferreux (Cao et al., 2005) :

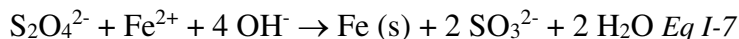
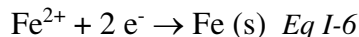
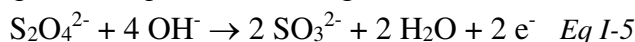


Les paramètres opératoires (pH, concentrations des réactifs, vitesse d'agitation, mode de mise en contact des réactifs, temps de réaction, température) peuvent, dans une certaine mesure, influencer sur la composition et les propriétés de surface des particules de fer produites.

Cette méthode a été utilisée dans un grand nombre de références (Wang and Zhang, 1997; Zhang et al., 1998; Ponder et al., 2000; Elliott and Zhang, 2001; Lien and Zhang, 2001; Zhang, 2003; Cao et al., 2005; Kanel et al., 2005; Yang and Lee, 2005; Li et al., 2006; Li and Zhang, 2006; Sohn et al., 2006; Sun et al., 2006; Li and Zhang, 2007; Sun et al., 2007; Elliott et al., 2008; Li et al., 2008; Wang et al., 2009a; Wang et al., 2009b).

ii. Synthèse de NPF0 à partir de dithionite de sodium

Pour cette synthèse brevetée (référéncé **US 7,674,526 B2**), le borohydrure de sodium est remplacé le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) moins dangereux et moins cher. C'est un réducteur relativement puissant, que l'on fait réagir avec le sulfate de fer à pH supérieur à 10 :



D'après les données fournies par le brevet, les particules forment des agrégats compris entre 0,1 et 100 μm , la taille moyenne des particules primaires étant comprise entre 0,5 et 3000 nm. La substitution de réducteurs classiques tels que le borohydrure par du dithionite pour la synthèse de nanoparticules de fer est donc possible.

iii. Synthèse par voie électrochimique

Une méthode combinant l'électrochimie et les vibrations ultrasoniques a été proposée récemment (Chen et al., 2004). Elle consiste à partir d'une solution de FeCl_3 , à provoquer la réduction du fer ferrique à la cathode :



Tandis qu'à l'anode le chlorure est oxydé en chlore gazeux. La tension est de 20 V avec un courant de 0,4 A. Le rendement est de 70%. On observe la coalescence des particules de fer, c'est pourquoi, un stabilisateur doit être utilisé pour stocker la solution. Lors de cette expérience, un agent de dispersion, le pyrrolidine polyvinyle (PVP) et un tensioactif cationique, le chlorure de cétylpyridinium (CPC) ont été utilisés. Les ions ferriques ont été apportés par une solution de FeCl_3 1 M qui a également servi d'électrolyte afin d'augmenter la conductivité. Les NPF0 ainsi produites ont un diamètre de 10-20 nm et une surface spécifique de 25,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

iv. Synthèse par condensation de vapeur

Les NPF0 peuvent être produites par condensation de vapeur à partir de pentacarbonyle de fer [$\text{Fe}(\text{CO})_5$] (Choi et al., 2001) : le pentacarbonyle de fer est évaporé dans un barboteur à 150 °C, il est passé dans un four chauffé par de l'hélium à 350 °C afin de le décomposer. Les NPF0 produites sont condensées par de l'azote liquide et collectées sous atmosphère inerte. Leur taille dépend de la température de décomposition du [$\text{Fe}(\text{CO})_5$] (Choi et al., 2001). D'autres auteurs ont proposé de synthétiser les NPF0 partir de ce réactif par sonication à partir d'une solution de diphénylméthane (Tiehm et al., 2009) d'huile de colza ou de maïs (Klupinski et al., 2004) et recuisson.

v. Synthèse par réduction de goethite et hématite

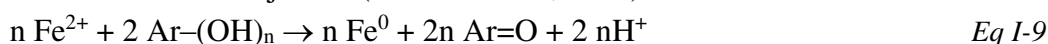
Une autre technique, développée par **TODA Group**, consiste à réduire des particules de goethite et d'hématite par de l'hydrogène à haute température (200-600 °C) (Uegami et al., 2007). Les NPF0 peuvent être sous forme de poudre sèche ($\text{BET} = 29 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) ou de suspension ($\text{BET} = \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) avec un pH compris entre 8 et 10 (Nurmi et al., 2010).

C'est l'une des formes de NPF0 commerciales les plus utilisées dans les études, elles sont fournies par **TODA Kogyo corp** (Japon) et **TODA America** (filiale) (Liu and Lowry, 2006; Liu et al., 2007; Phenrat et al., 2007; Phenrat et al., 2008; Saleh et al., 2008; Kim et al., 2009; Phenrat et al., 2009a; Sirk et al., 2009; Vecchia et al., 2009a; Kim et al., 2010; Kirschling et al., 2010; Chen et al., 2011b).

vi. Synthèse « verte » de nanoparticules

Une méthode découverte récemment est la synthèse de NPF0 par une technique dite « verte » en utilisant comme réducteurs les polyphénols présents dans le thé vert (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Njagi et al., 2011; Shahwan et al., 2011; Smuleac et al., 2011; Chrysochoou et al., 2012; Machado et al., 2013a; Machado et al., 2013b). Ces réducteurs sont biodégradables, non toxiques et solubles dans l'eau à température ambiante. Ils peuvent former des complexes avec les ions métalliques (tels que les ions ferreux) et réduire les métaux (comme le Cr(VI)). Les NPF0 sont préparés en faisant réagir une solution de thé vert avec du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1N à température ambiante et pas sous atmosphère inerte. Les expériences effectuées avec différentes proportions de réactifs ont conduit à des particules sphériques de taille comprise entre 40 et 50 nm (Nadagouda et al., 2010).

La réaction mise en jeu est (Smuleac et al., 2011) :



Ar: groupe phényle

n : nombre de groupes hydroxyyles oxydés par Fe^{2+}

Le thé vert est plus riche en polyphénols totaux que le thé rouge ou le thé blanc (Anesini et al., 2008; Rusak et al., 2008). Les polyphénols les plus abondants dans l'alimentation et représentatifs des principales classes sont : l'acide caféique (3,4-dihydroxycinnamique), l'acide gallique (3,4,5-trihydroxybenzoïque), les catéchines, surtout l'épigallocatechine (flavanol), la quercétine (3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) et la rutine (un glycoside de la quercétine). Tous présentent un noyau catéchol (1,2-dihydroxybenzène) principal déterminant structural de l'activité antioxydante et complexante.

Depuis les premières synthèses à partir de thé vert, on a vu des synthèses à partir d'extrait de son de sorgho (Njagi et al., 2011) ou de plantes (Machado et al., 2013a). Le son de sorgho contient de nombreux composés phénoliques qui peuvent agir comme agents de recouvrement et agents réducteurs à la fois dans la synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques. Les articles portant sur la synthèse verte sont recensés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Récapitulatif des articles portant sur la synthèse « verte » de NPF0

Référence	Réactifs	Ratio Thé : Fe	Techniques de caractérisation	Propriétés des particules	Remarques
(Hoag et al., 2009)	Thé vert Fe(NO ₃) ₃	Non spécifié	MET, DRX	Particules sphériques de taille 5 à 15 nm Présence d'impuretés provenant de la solution de thé	Nanoparticules synthétisées pour la réaction de Fenton (procédé d'oxydation avancée). L'accent n'est pas mis sur les nanoparticules et leurs caractéristiques mais sur la cinétique d'oxydation du bleu de bromothymol
(Nadagouda et al., 2010)	Thé vert 20 g L ⁻¹ Fe(NO ₃) ₃ à 0,1 N	Rap. vol. T1 → 10 : 1 T2 → 5 : 5 T3 → 1 : 5 T4 → 1 : 10 T5 → 5 : 4 T8 → 5 : 2	MET : analyse de 100 particules	Spectre UV pour confirmer la réduction du Fe (les témoins sel +thé ont un pic d'absorbance à 500 nm). Après la réaction le spectre UV avait une absorption plus élevée à une longueur d'onde plus haute (et pas d'absorption à faible longueur d'onde). T1 et T8 faible absorption T2 et T5 forte absorption T3 et T5 « sharp » absorption DRX T1, T2, T3, T4 et T8 → pics Fe métallique hexagonal T2 → α-Fe ₂ O ₃ (Fe(III)) MET T1 → sphérique de 40-50 nm T2 et T3 → particules ultrafines, pas possible de les visualiser (taille < 40 nm). T4 → différentes structures telles que des plaques et des nanotiges (nanorods).	La formation de nanoparticules avec les polyphénols a lieu par : - complexation des polyphénols avec le sel ferreux - réduction simultanée du Fe et le recouvrement (coating) avec les polyphénols de caféine Aucune indication sur DRX que c'est bien du Fe ⁰ . Cette supposition est uniquement basée sur la couleur (absorbance par spectroscopie UV). La concentration de l'extrait de thé en polyphénols joue un rôle clé dans la structure et la taille des particules synthétisées
(Njagi et al., 2011)	-0,1 M de FeCl ₃ -8,3 g de sorghos avec de l'eau désionisée à 25, 50 et 80°C et agité pendant 30 min et centrifugé à 8000 rpm durant 30 min	Ratio volumique Fe/sorghos = 2 : 1 Mélange durant 1 min, laissé à T _{ambiante} pendant 1h	- polyphenols totaux -MET/EDS + MEB -DRX -Absorption UV -zétamétrie	-la teneur en polyphénols totaux du sorgho est de 2010, 2375, 2520 mg/L EAG (Equivalent Acide Gallique) pour respectivement 25, 50 et 80°C. -pH suspension=2,24 - 2,20 et 2,10 pour respectivement 25, 50 et 80 °C -Le potentiel zêta des suspensions (aux pH donnés ci-dessus) est de 14,6-13,3 et 11,4 mV pour les extraits à 25, 50 et 80°C. -pics de diffraction → NPF0 amorphes	Utilisation de sorghos car les polyphénols y sont plus fortement extractibles. Il est moins cher que le thé vert. -utilisation pour Fenton

				<p>-UV visible : absorption continue dans le domaine du visible. (Nadagouda et al., 2010) a obtenu les mêmes spectres des nanoparticules de fer amorphe, en utilisant du thé vert.</p> <p>-Particules sphériques</p> <p>-MEB : agglomération de particules et formation de « clusters = amas » irréguliers.</p> <p>- MET : le diamètre moyen des particules observées est de 50 nm</p> <p>-nanoparticules de fer de nature amorphe</p>	
(Shahwan et al., 2011)	Extrait de thé vert 60 g L ⁻¹ 0,1 M FeCl ₂ .4 H ₂ O (19,9 g dans 1 L d'eau)	Rapport 2 : 3 volumique	MET, XPS, DRX, MEB/EDX, FTIR	<p>- Agrégats de forme irrégulière</p> <p>-Taille de 40 à 60 nm</p> <p>-%atom : 47,9% C, 12,5% Na, 5,5% Cl, 6,3% O et 27,8% de Fe</p> <p>-composition DRX : Fe₃O₄, FeOOH</p> <p>-FTIR : pics attribués aux polyphénols probablement présents à la surface des NPF0</p> <p>Présence de liaisons C-O-C,-OH et C=C (polyphénols)</p>	Particules produites pour catalyser la réaction de Fenton, la possibilité d'une valence nulle du fer n'est pas abordée
(Smuleac et al., 2011)	<p>-synthèse sur membrane immergée dans 200 mL de solution de FeCl₂ [180 mg/L] ajustée avec du NaOH pour un pH=5,5 ; 4h.</p> <p>-la membrane modifiée par Fe²⁺ est immergée dans 50 mL d'extrait de thé vert [20 g/L] à pH 5</p> <p>Préparation thé :</p> <p>-4 g dans 200 mL d'eau bouillante 30 min</p> <p>- microfiltration à 0,2 µm</p>	Ratio volumique → thé/fer=50 mL (20 g/L)/200 mL (180 mg/L)	MEB/EDX	<p>Particules sphériques 30 nm</p> <p>Estimation BET 25 m²/g</p> <p><u>Composition élémentaire par EDX</u></p> <p>14,96%.mass (4,07%.atom) de Fe</p> <p>12,22%.mass (9,78%.atom) de F</p> <p>18,85%.mass (17,92%.atom) de O</p> <p>53,78%.mass (68,11%.atom) de C</p> <p>0,20%.mass (0,11%.atom) de Al</p>	<p>Les principales raisons d'utiliser du thé vert comme réducteur est de minimiser l'oxydation du fer et maintenir les particules dans un état non agglomérées sans perte de réactivité.</p> <p>Le thé est un agent de réduction et d'encapsulation.</p>

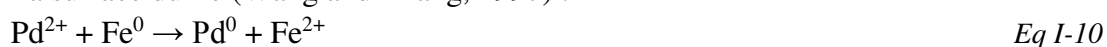
(Chrysochoou et al., 2012)	0,1 M de FeCl ₃ 20 g L ⁻¹ de solution de thé vert (à 80°C)	Ratio volumique FeCl ₃ : thé = 2 : 1 Solution finale 66 mM en Fe		Aucune caractérisation	Se base sur les travaux de (Hoag et al., 2009) pour la synthèse Nanoparticules recouvertes de polyphénols présents dans le thé vert La suspension préparée possède un pH bas et stable, dû à l'acidité résiduelle transmise par le Fe ^{III} dissous. Le Fe(III) s'hydrolyse suivant l'équation : $Fe^{3+} + 3 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$ - pH > 4, le pH du milieu réactionnel diminue
(Machado et al., 2013a)	Extrait de plante (26 plantes étudiées au total) (1,8 g dans 50 mL)	1 mL d'extrait de thé 250 µL FeCl ₃ .6H ₂ O à 0,1M	MET	Particules sphériques Taille 10-30 nm Agglomération avec une taille > 100 nm	- Pour le thé vert, le temps de contact dans le solvant le plus favorable était de 20 min. Le ratio masse thé : volume solvant le plus favorable est de 1,9 - la température est favorable à une meilleure extraction - L'eau a une meilleure capacité d'extraction que l'éthanol. - Parmi les 26 plantes testées , les thés sont les composés les plus riches en polyphénols. - l'observation au MET confirme la formation des NPF01. Aucune autre caractérisation n'a été faite. Il fait référence à (Hoag et al., 2009) qui n'a lui-même pas fait de tests qui confirment que la valence du fer est nulle.

vii. Synthèse par voie chimique de nanoparticules de fer zéro modifiées

L'efficacité des NPF0 peut être grandement améliorée : leur réactivité peut être augmentée en les combinant à d'autres métaux qui jouent le rôle de catalyseur ; leur stabilité peut être nettement améliorée en les combinant avec du carbone ou des surfactants.

Nanoparticules bimétalliques

La synthèse de NP bimétalliques comporte deux étapes : la préparation de NPF0 puis le dépôt d'un autre métal par cémentation. Par exemple, les NP de fer palladié (Fe+Pd) sont préparées par immersion de NPF0 fraîchement préparées dans une solution d'éthanol contenant 1% en masse d'acétate de palladium ($[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$), ce qui provoque la réduction et le dépôt de Pd sur la surface du Fe (Wang and Zhang, 1997) :



Des méthodes semblables avec le même type de réactions sont utilisées pour préparer d'autres types de particules bimétalliques avec des métaux plus nobles que le fer : Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Cu (Xiu et al., 2010).

La réactivité de ces particules est augmentée, par exemple pour la déchloration du trichloroéthylène (TCE), pour des expériences de laboratoire, le temps de réaction est passé de 1,7 h avec des NPF0 à 0,25 h pour des NP Fe/Pd (Wang and Zhang, 1997).

Toutefois, si l'addition d'un métal catalyse la réduction des hydrocarbures chlorés, elle présente aussi des inconvénients. Leur coût est plus élevé que celui des N de fer zérovalent, les performances sur le terrain ne sont pas forcément meilleures et leur utilisation provoque la dissémination de métaux toxiques dans l'environnement (Cao et al., 2005).

Nanoparticules de fer zérovalent combinées à des additifs

Afin d'améliorer l'efficacité des NPF0 sur le terrain, il est aussi possible de les combiner avec du carbone (Zhang, 2003; Sunkara et al., 2010; Su et al., 2013). L'association avec du carbone est pertinente car de nombreux contaminants organiques hydrophobes sont fortement adsorbés à des matériaux carbonés.

De même, on peut utiliser des polyélectrolytes solubles dans l'eau tels que l'acide polyacrylique (APA) comme stabilisant. L'amélioration de la stabilité a été observée lors de tests en colonne (en laboratoire), réalisés avec Fe/C et Fe/PAA. Une augmentation de la charge de surface négative améliorent ainsi le transfert des NPF0 à travers le sol et le sable (Ponder et al., 2001; Schrick et al., 2004).

Afin surmonter les problèmes de stabilisation et améliorer le transport des NPF0 en milieux poreux, des recherches ont été faites pour utiliser des mécanismes de stabilisation électrostatiques ou stériques. Parmi les additifs les plus combinés aux NPF0, on trouve des composants polymériques comme le carboxy méthyl cellulose (He and Zhao, 2005; He et al., 2007; Raychoudhury et al., 2012), le polyaspartate (PAP), le poly (vinyl alcohol-co-acetate de vinyl-co-acide itaconique) (PV3A), des surfactants comme le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) (Zhang et al., 2011) et des composants organiques comme les protéines de soja.

4 Caractérisation des nanoparticules de fer zérovalent

Pour caractériser les NPF0, de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires peuvent être mises en œuvre. Elles concernent 1) la composition, 2) la taille et la morphologie et enfin 3) les propriétés de surface, surface spécifique et charge de surface.

4.1 Composition des NPF0

Quelle que soit la méthode de synthèse, les particules de fer zérovalent sont oxydées lorsqu'elles sont en contact avec l'air. On considère en général qu'elles ont une structure « cœur-coquille » avec un cœur composé de fer métallique et une enveloppe composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer (Figure I-3). Les NPF0 présentent des caractéristiques des oxydes de fer (qui sert de sorbant) et de fer métallique (qui sert de réducteur).

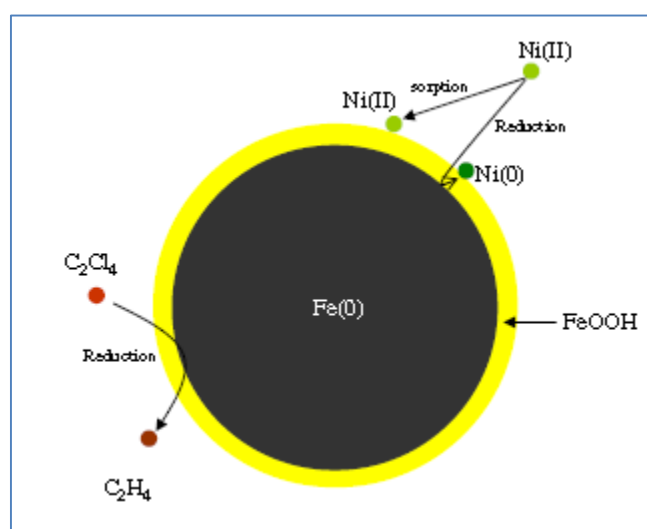


Figure I-3 : Structure cœur-coquille des NPF0 en solution aqueuse (Sun et al., 2006)

Le Tableau I-2 présente des exemples de caractéristiques de composition de nano et microparticules de fer.

Tableau I-2 : exemples de caractéristiques de NPF0 (Nurmi et al., 2005)

NOM	Fournisseurs	Méthode de synthèse	Taille	BET	Phase majoritaire	Phase minoritaire
Fe ^{H2}	Toda Kogyo Corp	Réduction de goethite et d'hématite	70 nm	29 m ² g ⁻¹	α-Fe0	magnétite
Fe ^{BH}	Zhang, Lehigh Univ.	Précipitation avec NaBH ₄	10-100 nm	33.5 m ² g ⁻¹	Fe0	goethite, wustite
Fe ^{EL}	Fisher Scientific	Méthode électrolytique	150 μm	0,1-1 m ² g ⁻¹	99% Fe0	
Fe ₃ O ₄	PNNL	Précipitation en utilisant FeSO ₄	30-100 nm	4-24 m ² g ⁻¹	Fe ₃ O ₄	
Fe ₂ O ₃	Nanophase Technologies Corp	Condensation de vapeur chimique	23 nm	50 m ² g ⁻¹	γ-Fe ₂ O ₃	

Les techniques mises en œuvre pour obtenir la composition des particules sont :

- La diffraction des rayons X
- La spectrométrie Raman
- La spectrométrie photoélectronique X (XPS)
- La spectrométrie Mössbauer.

Seule cette dernière permet d'avoir accès aux états d'oxydation du fer. Les principes de ces techniques sont brièvement expliqués dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Principale techniques d'analyse de composition des NPF0

Technique	Principe	Références des travaux utilisant ces techniques
Diffraction des rayons X (DRX)	L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière (Norbert, 1996). La technique permet d'étudier la structure des cristaux et des molécules ; ainsi que la détection et l'étude des contraintes et des défauts dans de nombreux matériaux.	(Choi et al., 2001; Li et al., 2003; Satapanajaru et al., 2003; Liu et al., 2005a; Sun et al., 2006; Lin et al., 2008a, b; Sarathy et al., 2008; Su et al., 2013)
Spectrométrie Raman	L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il reémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée (http://spin.mines-stetienne.fr/sites/default/files/raman.pdf).	(Ritter et al., 2002; Ritter et al., 2003; Satapanajaru et al., 2003; Kohn et al., 2005; Valle-Orta et al., 2008)
Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. (http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=229)	(Liu et al., 2005a; Kanel et al., 2006; Li and Zhang, 2006; Sun et al., 2006; Li and Zhang, 2007; Sun et al., 2007; Li et al., 2008; Sarathy et al., 2008; Nurmi et al., 2010)
Spectrométrie Mössbauer	Elle permet de mettre en évidence un élément possédant un isotope Mössbauer. Pour le fer naturel, la limite pratique de détection est de l'ordre de quelques pour-cent en masse. Pour des composés ne contenant que l'isotope Mössbauer ^{57}Fe , cette limite de détection est divisée par 50, permettant par exemple des études fines de fer en impureté ou des caractérisations de monocouches atomiques de fer dans des composés multicouches (Teillet and Eymery, 1994) .	(Choi et al., 2001; Kanel et al., 2006; Valle-Orta et al., 2008)

4.2 Analyse granulométrique et morphologie

Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de particules consiste à déterminer la taille d'un ensemble significatif et représentatif de particules puis à présenter les résultats obtenus sous forme d'une distribution de tailles. Selon la technique employée, la fraction de chaque classe peut s'exprimer en nombre, en surface ou en volume/masse. La loi de distribution la plus couramment utilisée pour décrire une distribution de taille est la loi log– normale.

La distribution de tailles de particules se mesure le plus souvent par granulométrie laser, technique basée sur la diffraction de la lumière. D'après la théorie de Fraunhofer, on considère que les particules

- sont sphériques, non poreuses et opaques,
- que leur diamètre est supérieur à la longueur d'onde,
- qu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres
- qu'elles sont animées d'un mouvement aléatoire
- qu'elles diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Ainsi, lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 100 μm .

Une autre technique est la mesure par spectromètre acoustique, qui utilise les impulsions sonores transmises grâce à une suspension de particules pour mesurer les propriétés des particules en suspension. Sur la base de l'effet combiné de l'absorption et la diffusion de l'énergie acoustique, un capteur acoustique mesure les spectres de fréquences d'atténuation dans l'échantillon.

Morphologie

Les théories sur les solides divisés considèrent que les particules sont sphériques et l'écart à la sphéricité est pris en compte par des facteurs de forme, mais cette approche n'est pas toujours suffisante et il est important autant que possible d'observer la morphologie des particules. Pour cela, on peut utiliser un microscope électronique à balayage (MEB) et/ou un microscope électronique à transmission (MET).

Le principe de fonctionnement entre les deux types de microscopie est différent. Dans le cas du MEB l'image n'est plus formée par la projection agrandie du sujet sur un écran fluorescent (comme le cas du MET), mais affichée sur un moniteur, après balayage du sujet par un faisceau électronique étroit produisant des électrons secondaires recueillis par un collecteur.

De plus, dans le cas du MEB, seule la surface des échantillons est observée alors que dans le MET on observe le plus souvent des coupes.

Le canon à électrons, le vide, les hautes tensions, le refroidissement sont quasiment identiques dans les deux cas (mais avec moins de détails dans le cas du MEB). Le nombre de lentilles électroniques est beaucoup plus réduit dans le cas du MEB.

La Figure I-4 montre des images de NPF0 obtenues par MEB et MET.

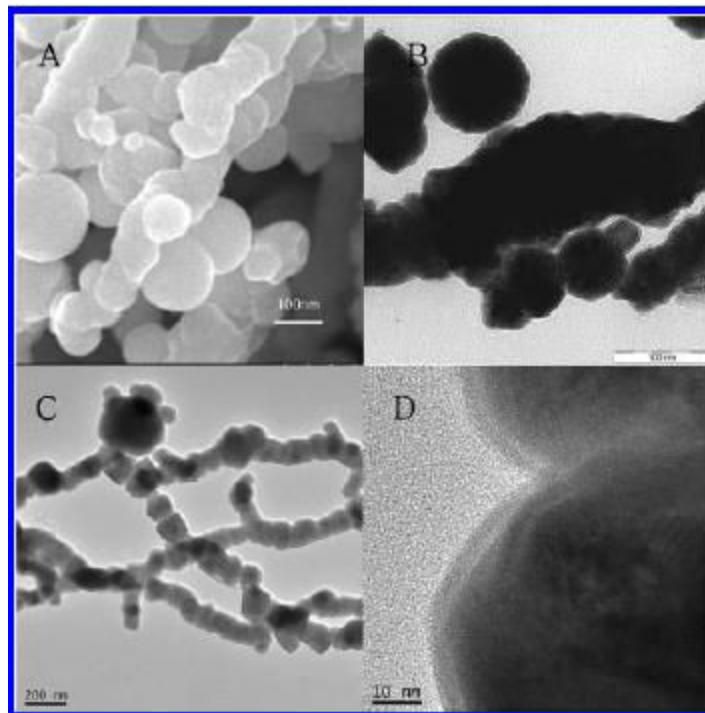


Figure I-4 : Morphologie des NPF0 synthétisées à partir de borohydrure et analysées par (a) Images MEB (b, c et d) Image MET (Sohn et al., 2006)

Dans la plupart des articles, les particules de fer zérovalent sont observées au MET (Burriss et al., 1995; Campbell et al., 1997; Balko and Tratnyek, 1998; Choe et al., 2001; Huang and Zhang, 2002; Cao et al., 2005; He and Zhao, 2005; Kohn et al., 2005; Mahfuz and Ahmed, 2005; Sun et al., 2006; Kanel and Choi, 2007; Choi et al., 2008; Sarathy et al., 2008; Valle-Orta et al., 2008; Noubactep, 2009; Nurmi et al., 2010) et leur forme peut être sphérique (références citées précédemment) ou non (Sun et al., 2008; Velimirovic et al., 2013a; Velimirovic et al., 2013b). Les photos permettent aussi de voir nettement que les particules sont en général agrégées (Carpenter et al., 2003; Li et al., 2003; Cao et al., 2005; Liu et al., 2005b; Nurmi et al., 2005).

4.3 Propriétés de surface

Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse. On la mesure la plupart du temps par adsorption/désorption d'azote, et les courbes sont interprétées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Plus une particule est poreuse, plus sa surface spécifique est élevée. On trouve des valeurs très variables, allant de 0,09 à 37 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Wang and Zhang, 1997; Zhang, 2003; Cullen et al., 2011; Velimirovic et al., 2013a; Velimirovic et al., 2013b).

La surface spécifique, dépend de plusieurs facteurs tels que leur taille, leur âge et leur mode de synthèse.

Charge de surface – potentiel zêta

L'existence d'une charge de surface provoque une répulsion électrostatique entre particules en suspension, d'autant plus forte que la charge est élevée. Cette charge est due à l'existence de groupements chargés à la surface. Ces groupements, s'ils sont amphotères, voient leur charge varier avec le pH et la force ionique de la solution. Selon le pH, les particules peuvent porter une charge positive (à faible pH) ou négative (à pH élevé). Le pH où cette charge s'annule s'appelle le point de charge nulle. En ce point la répulsion est minimale et les particules risquent de coaguler (Bernhardt, 1994; Particle Sciences, 2012). Il n'est pas facile de mesurer expérimentalement la charge de surface en fonction du pH, cela se fait par titrages acides-bases dans différentes conditions de forces ioniques. Le plus simple généralement est de mesurer la variation du potentiel zêta avec le pH. Conformément à la théorie de la double couche, on considère que les particules chargées sont entourées d'une couche compacte de liquide et d'une couche diffuse, au sein desquelles le potentiel diminue en valeur absolue depuis sa valeur à la surface de la particule jusqu'à zéro (au sein de la solution). Le potentiel zêta est la valeur au niveau de l'interface entre la couche compacte et la couche diffuse. Il se mesure par électrophorèse en faisant migrer les particules en suspension sous l'effet d'un champ électrique. A l'instar de la charge, le potentiel zêta s'annule en un point que l'on appelle point isoélectrique, qui est le point de stabilité minimale de la suspension. On considère qu'une valeur de potentiel au minimum de ± 30 mV est nécessaire pour le maintien d'une suspension métastable (Shchukin et al., 2001).

En principe, pour le fer, on devrait avoir des points isoélectriques voisins d'un type de particules de fer à l'autre, mais ce n'est pas le cas. En effet, la mesure de ce potentiel peut dépendre des conditions expérimentales. Ainsi, dans certaines références sont présentées des courbes de potentiel zêta en fonction du pH.

La Figure I-5 montre que l'IEP correspond à un pH d'environ 8,3 et est apparemment indépendant de la concentration de nanoparticules. Les valeurs des points isoélectriques des particules de fer seront détaillées dans la chapitre II.

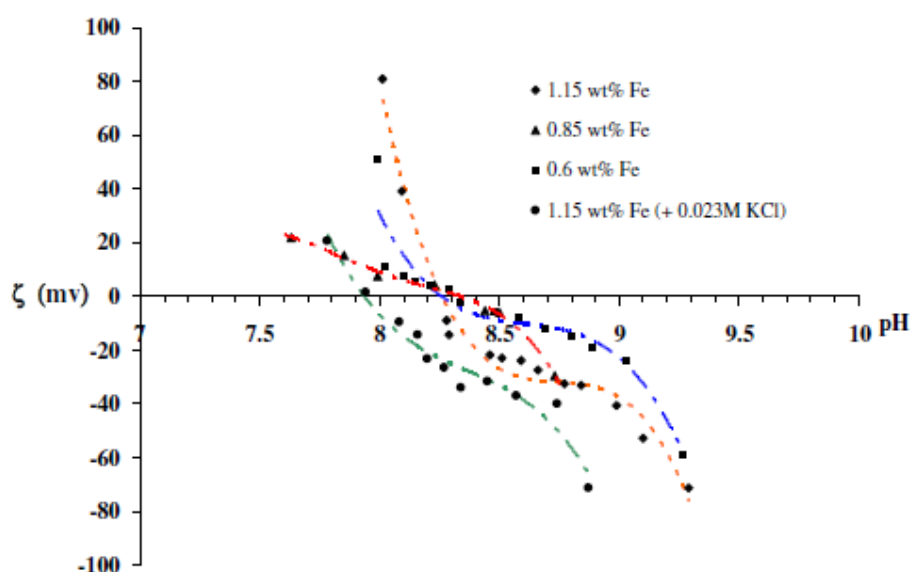


Figure I-5 : Potentiel zêta en fonction du pH. Solutions de nanoparticules de fer dans l'eau et dans une solution de 0,023 m de KCl (Sun et al., 2006)

On trouve, de la même façon, que l'adsorption des anions (comme l'ion chlorure ou l'ion phosphate, formant ligands avec les particules métalliques) causent une diminution de l'IEP. Cela s'explique par le besoin d'une quantité d'acide plus importante pour neutraliser la charge négative des anions adsorbés.

Un exemple est présenté sur la Figure I-6 sur laquelle le potentiel zêta a été mesuré en fonction du pH pour une suspension de NPF0 dans l'eau désionisée. Le point isoélectrique est obtenu à pH 7,3 ; la meilleure stabilité des NPF0 est atteinte pour pH 5,4 (potentiel zêta de l'ordre de 30 mV).

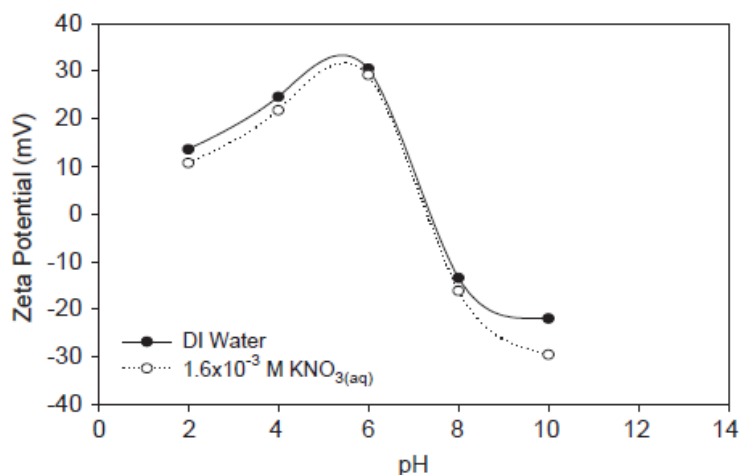


Figure I-6 : Potentiel zêta de NPF0 en suspension dans de l'eau désionisée en fonction du pH

(Yang and Lee, 2005)

La stabilité des nanoparticules dépend également des caractéristiques propres des sols et des eaux souterraines. Généralement les matériaux d'un aquifère portent des charges négatives à pH neutre. Pour cette raison les nanoparticules portant des charges positives à des pH plus faibles que 8 sont attirées pour ces matériaux, et forment des agrégats réduisant visiblement leur mobilité (Sun et al., 2006).

4.4 Autres types de caractérisation

Magnétisme

Les propriétés magnétiques peuvent jouer un rôle significatif sur la stabilité et le transport des particules (Hong et al., 2009). Elles sont mesurées en utilisant un magnétomètre (Löffler et al., 1997; Lee et al., 2005; Vecchia et al., 2009b). Le type de magnétomètre utilisé est le VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

L'objet de ce magnétomètre est de déterminer en fonction du champ appliqué et de la température, les propriétés magnétiques de couches minces et de petits cristaux de nature diverse (tels que les oxydes magnétiques ou les métaux). Le principe de cet appareil repose sur une méthode de flux qui consiste à mesurer le flux induit F dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon.

Plus précisément, des vibrations (de fréquence f) sont verticalement appliquées à un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est obtenue à partir du théorème de réciprocité : $F=(B/I)\mu$ où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection (http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=226).

Mesures électrochimiques

Nurmi (Nurmi et al., 2005) ont caractérisé la réactivité de particules de fer en réalisant des courbes de polarisation. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un montage à 3 électrodes. L'électrode de travail est une électrode tournante dont la surface active est constituée d'une pastille obtenue après compression de poudre de fer zérovalent. Cette approche permet de mettre en évidence les zones de potentiel où les particules se passivent. Une difficulté est cependant liée à la compression des poudres qui génère une étape supplémentaire de diffusion.

5 Interactions entre les nanoparticules de fer zérovalent et les polluants

Les NPF0 interagissent avec une grande variété de polluants (Tableau I-4) potentiellement présents dans les nappes et les sols selon plusieurs types de processus : l'adsorption, la réduction électrochimique et la dégradation anaérobie. Les contaminants cibles ainsi que les solutés présents dans les nappes (tels que : Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-}) affectent aussi bien la réactivité que la longévité des NPF0 (Liu et al., 2007). Dans la suite vont être présentées de manière plus détaillées les interactions avec les polluants qui seront étudiées dans la thèse (hydrocarbures chlorés, chrome hexavalent, nitrate).

Tableau I-4 : Principaux polluants traités par les NPF0 à l'échelle laboratoire (Zhang, 2003)

Famille de polluants	Exemples
Méthanés chlorés	Tétrachlorure de Carbone (CCl ₄) Chloroforme (CHCl ₃) Chlorométhane (CH ₃ Cl) Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)
Benzènes chlorés	Hexachlorobenzène (C ₆ Cl ₆) Pentachlorobenzène (C ₆ HCl ₅) Tétrachlorobenzène (C ₆ H ₂ Cl ₄) Trichlorobenzène (C ₆ H ₃ Cl ₃) Dichlorobenzène (C ₆ H ₄ Cl ₂) Chlorobenzène (C ₆ H ₅ Cl)
Pesticides	DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)
Colorants organiques	Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S) Chrysoïdine (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄) Tropaeoline O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)
Métaux lourds	Mercure (Hg ²⁺) Nickel (Ni ²⁺) Argent (Ag ⁺) Cadmium (Cd ²⁺)
Trihalométhanes	Bromoforme (CHBr ₃) Dibromochlorométhane (CHBr ₂ Cl) Dichlorobromométhane (CHBrCl ₂)
Ethènes chlorés	Tétrachloroéthène (C ₂ Cl ₄) Trichloroéthylène (C ₂ HCl ₃) <i>Cis</i> -Dichloroéthène (C ₂ H ₂ Cl ₂) <i>Trans</i> -Dichloroéthène (C ₂ H ₂ Cl ₂) 1,1-Dichloroéthène (C ₂ H ₂ Cl ₂) Chlorure de vinyle (C ₂ H ₃ Cl)
Autres hydrocarbures polychlorés	PCB Dioxine Pentachlorophénol (C ₆ HCl ₅ O)
Autres contaminants organiques	N-nitrosodiméthylamine TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Anions inorganiques	Dichromate (Cr ₂ O ₇ ²⁻) Arsenic (AsO ₄ ³⁻) Perchlorate (ClO ₄ ⁻) Nitrate (NO ₃ ⁻)

6 Réduction des contaminants par les NPF0

On présente ici une synthèse de la réactivité du fer vis-à-vis des trois principaux types de composés auxquels on va s'intéresser plus spécifiquement dans ce travail, nitrate, chromate et solvants chlorés.

i. Réduction des nitrates

La réduction des nitrates en solution aqueuse par les NPF0 a fait l'objet de nombreux travaux (Agrawal and Tratnyek, 1996; Cheng et al., 1997; Rahman and Agrawal, 1997; Chew and Zhang, 1998; Huang et al., 1998; Till et al., 1998; Huang and Zhang, 2002; Huang and Zhang, 2004; Lin et al., 2008a).

Cette réaction peut paraître simple *a priori* mais elle peut impliquer un grand nombre de réactions. On a celles entre le fer et l'eau :



Les réactions possibles entre le fer et le nitrate sont les suivantes :



Les produits de réaction peuvent être le nitrite, l'ammonium ou l'azote gazeux. Le schéma réactionnel est fortement influencé par le pH et se produit la plupart du temps en milieu acide (Cheng et al., 1997), même si la réduction a aussi été démontrée en milieu basique à pH compris entre 8 et 10 (Lee et al., 2007).

Les cinétiques des réactions de réduction du nitrate sont généralement représentées par des lois de pseudo-premier ordre (Sohn et al., 2006; Fan et al., 2009). Un exemple est présenté sur la Figure I-7 : dans ce cas, la vitesse de réaction est d'autant plus élevée que le pH est faible. Il a été démontré aussi que l'âge des NPF0 jouait un rôle important et que les particules sont d'autant moins réactives qu'elles sont âgées et/ou qu'elles ont été exposées à l'air (Sohn et al., 2006).

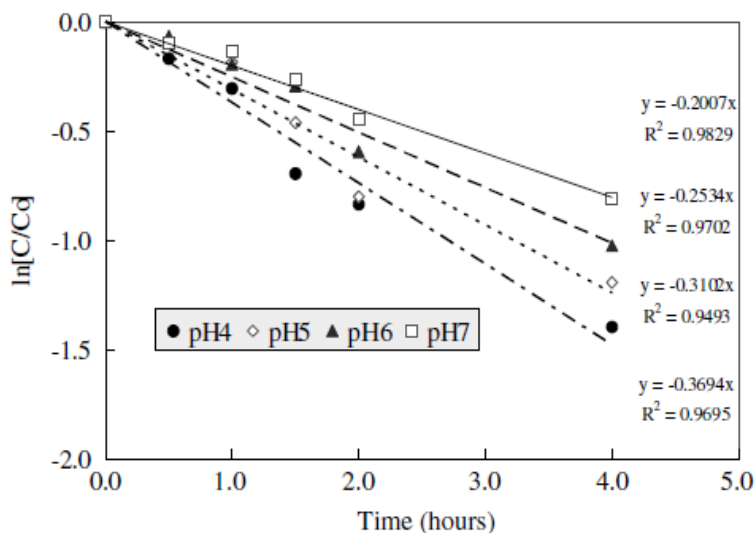


Figure I-7 : Détermination des coefficients cinétiques à différents pH (Chen et al., 2004).

ii. Réduction du chromate par les NPF0

L'étude de la réduction du chromate par le fer a aussi fait l'objet de nombreux travaux (Powell et al., 1995; Alowitz and Scherer, 2002; Li et al., 2006; Chen et al., 2007; Weng et al., 2007; Gheju et al., 2008; Li et al., 2008; Fiúza et al., 2010; Gheju and Balcu, 2010; Alidokht et al., 2011; Gheju, 2011; Yoon et al., 2011; Noubactep, 2012).

Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés :

1) Une réaction hétérogène « directe » :

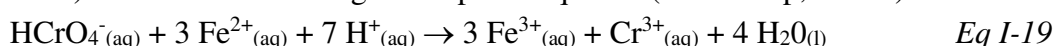


2) Une réaction hétérogène impliquant le transport entre phases (Gheju, 2011) :

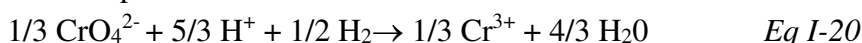
- La diffusion du Cr(VI) de la solution vers la surface du fer à travers la couche de Nernst,
- L'adsorption du Cr(VI) sur la surface qui n'a pas réagi,
- La réduction du Cr(VI) à la surface du ZVI avec la formation de précipités simples et ou mixtes de Fe(III)-Cr(III),
- La désorption de produits de réduction provenant de la surface,
- Le transport des produits de réduction désorbés vers la solution.

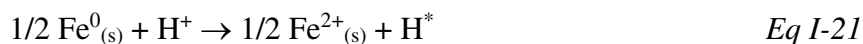
Ce processus de réaction est limité par la première étape. Dans le cas où les particules de fer sont recouvertes d'une couche d'oxydes à la surface, le taux de réaction est faible et la cinétique est lente.

3) Une réaction homogène en phase aqueuse (Noubactep, 2010b) :



4) la réduction du Cr(VI) par l'hydrogène moléculaire ou par l'hydrogène actif atomique généré comme produits de corrosion du fer zérovalent.





Le mécanisme réactionnel n'est pas complètement élucidé. Des études ont été menées en présence d'agents complexant organiques et inorganiques capables de minimiser la précipitation des produits de réduction du Cr(VI). Elles suggèrent qu'en phase aqueuse les Fe(II) produits par la corrosion du Fe⁰ pourraient constituer le principal mécanisme de transformation du Cr(VI) en Cr(III) plutôt que le transfert direct d'électron (Wilkin et al., 2005).

Il a été démontré que la réduction du Cr(VI) par les NPF0 était très sensible au pH de la solution, le taux de réduction augmente lorsque le pH diminue (Powell et al., 1995; Weng et al., 2007; Gheju et al., 2008; Li et al., 2008; Alidokht et al., 2011; Yoon et al., 2011). Cela est en accord avec la stœchiométrie de réaction de l'équation I-20 qui demande 7 mol de H⁺ pour chaque mole de Cr(VI). De plus, la sorption du chromate par les particules est favorisée à pH faible lorsque la surface est chargée positivement (Li et al., 2008). A pH 1, la réduction est très rapide voir instantanée (Fiúza et al., 2010), mais la durée de vie des particules est très faible. Il a été démontré que la réaction était optimale à pH 5 et qu'elle diminuait sensiblement au-delà de pH 7 (Alowitz and Scherer, 2002; Li et al., 2008; Yoon et al., 2011) (Figure I-8).

La concentration initiale en chrome a aussi une influence : la réaction est d'autant plus rapide que la concentration initiale est faible (Li et al., 2008).

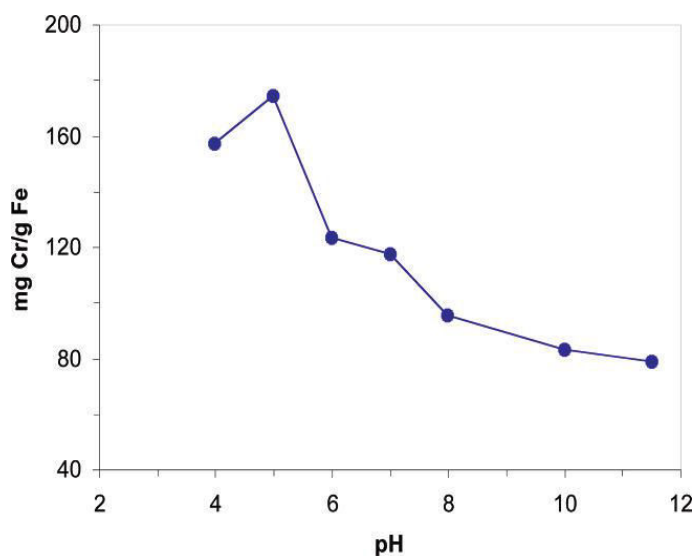


Figure I-8 : Réduction du Cr (VI) par les NPF0 en fonction du pH (initialement 1000 mg de Cr (VI)/L et 2.5 g de NPF0/L) (Li et al., 2008)

En conclusion, les NPF0 sont efficaces pour l'élimination du chrome dans les nappes contaminées, les analyses XPS montrent clairement l'immobilisation du chrome hexavalent sur la surface des NPF0. Dans le cas d'une concentration élevée de chrome, les composés formés

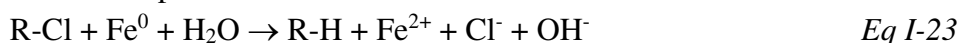
à la surface des NPF0 à partir du Cr (III) (tel que $(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3$ ou $Cr_xFe_{1-x}(OOH)$) peuvent servir de couche empêchant toute élimination du Cr (VI) (Li et al., 2008).

iii. Réduction des hydrocarbures chlorés (HC)

Etant utilisés dans plusieurs secteurs industriels, les HC polluent les sols et les nappes du monde entier.

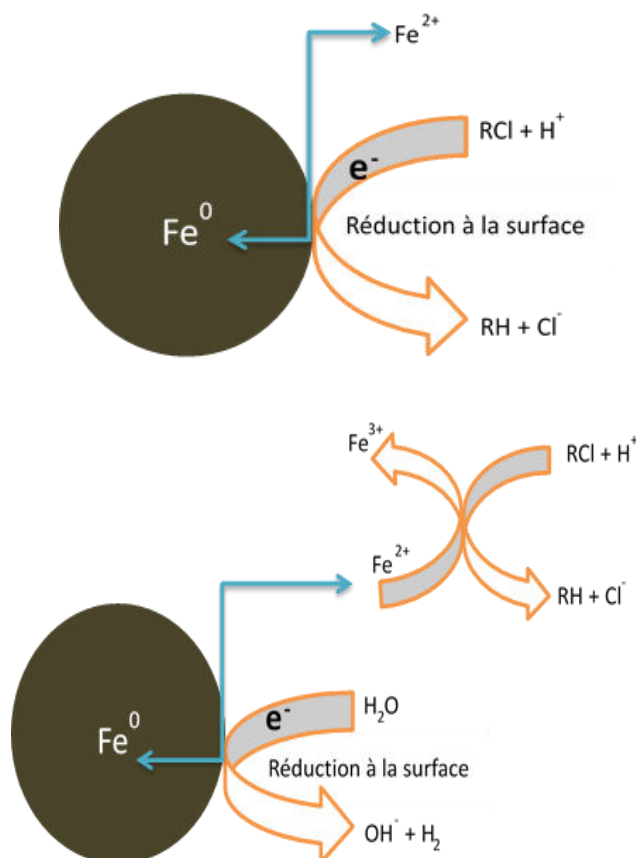
Les contaminants chlorés les plus répandus sont le perchloroéthylène (PCE), le trichloroéthylène (TCE), le dichloroéthène (DCE) et le chlorure de vinyle (CV) (Barnes et al., 2010).

Le fer zéro permet la déchloration des HC selon la réaction suivante :



Les NPF0 ont montré leur efficacité de déchloration et sont considérées comme de puissants agents réducteurs à température ambiante (Cundy et al., 2008).

La réduction des composés chlorés par les NPF0 peut s'effectuer par 3 mécanismes différents: par le fer zérovalent, par le fer ferreux et par l'hydrogène qui résulte de la corrosion du fer (Matheson and Tratnyek, 1994) (Figure I-9).



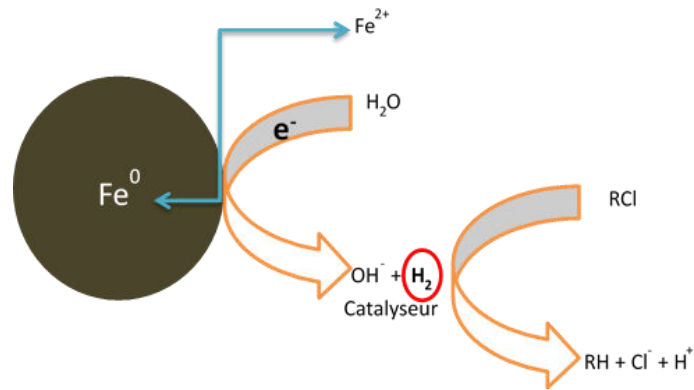


Figure I-9 : Schématisation des mécanismes généraux responsables de la dégradation des chlorés en phase aqueuse selon Matheson et Tratnyek (Matheson and Tratnyek, 1994)

On présente ci-dessous l'exemple d'une étude laboratoire de l'élimination de 6 hydrocarbures chlorés les plus courants :

- *Trans* – dichloroéthène (*t* - DCE)
- *Cis* – dichloroéthène (*c* - DCE)
- 1, 1, 1 – trichloroéthane
- Perchloroéthylène (PCE)
- Trichloroéthylène (TCE)
- Tétrachlorométhane

La concentration massique de chacun des composés chlorés était de 10 mg L^{-1} dans l'eau et la concentration de NPF0 utilisée de 5 g L^{-1} . En une heure, l'abattement du PCE atteignait 99% et en 120 h les six composés sont éliminés à plus de 95% (Matheson and Tratnyek, 1994).

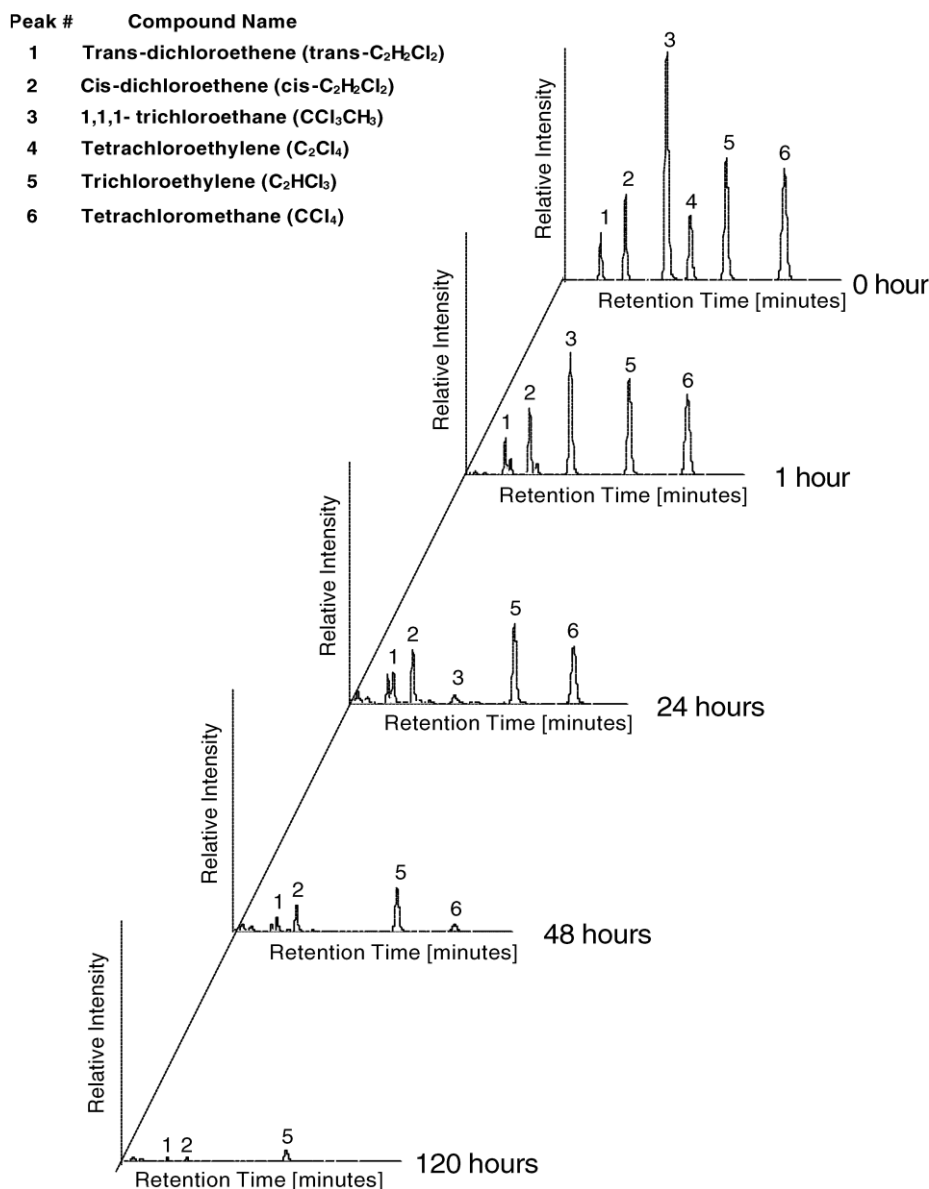


Figure I-10 : Résultats des réactions entre les NPF0 et les HC, résultats obtenus par chromatographie phase gazeuse (Li et al., 2006)

Le TCE et le PCE sont les composés chlorés les plus étudiés et sont considérés comme étant les HC de référence (Matheson and Tratnyek, 1994; Boronina et al., 1995; Burris et al., 1995; Warren et al., 1995; Orth and Gillham, 1996; Liang et al., 1997; Balko and Tratnyek, 1998; Johnson et al., 1998; Li et al., 1999; Su and Puls, 1999; Arnold and Roberts, 2000; Farrell et al., 2000; Lien and Zhang, 2001; Loraine, 2001; Cao et al., 2005; Liu et al., 2005a; Liu and Lowry, 2006; Liu et al., 2007; Parbs et al., 2007; Zheng et al., 2008; Phenrat et al., 2009b; Barnes et al., 2010; Kirschling et al., 2010; Wang et al., 2010; Yang and Chang, 2011; Zhang et al., 2011; Su et al., 2013; Velimirovic et al., 2013c).

7 Dégradation anaérobie

Parallèlement à la réduction chimique des HC, la réduction s'accompagne d'une libération d'hydrogène qui favorise les conditions anaérobies dans les eaux souterraines et les sols. Ainsi, conjointement aux processus chimiques, l'action de microorganismes contribue à la dégradation des HC. La réaction mise en œuvre est la déhalogénéation réductrice (Figure I-11). A l'inverse des hydrocarbures, qui peuvent être oxydés par les microorganismes dans des conditions aérobies ou anaérobies, les HC ne sont dégradés que dans des domaines spécifiques de potentiels d'oxydo-réduction. Les plus chlorés ne peuvent être dégradés que par réduction tandis que les moins chlorés (DCE, CV) peuvent aussi être oxydés (US-EPA, 1998). Ces derniers nécessitent des conditions réductrices particulièrement fortes pour perdre leurs atomes de Cl.

La déchloration réductive implique des bactéries utilisant l'hydrogène comme donneurs d'électrons. En milieu réducteur, de nombreuses souches bactériennes sont aptes à dégrader le PCE en TCE ou le TCE en cDCE, mais seul le genre *Dehalococcoides* semble être capable de dégrader le cDCE en CV et le CV en éthène. Ce genre bactérien est présent dans de très nombreux environnements, même non pollués mais les recherches ne montrent pas de corrélation directe entre la présence de *Dehalococcoides* et la dégradation. Leur présence est nécessaire mais non suffisante, et la dégradation nécessite des conditions précises pas encore totalement élucidées (Vander and Werner, 2013; Atteia and Verardo, 2014).

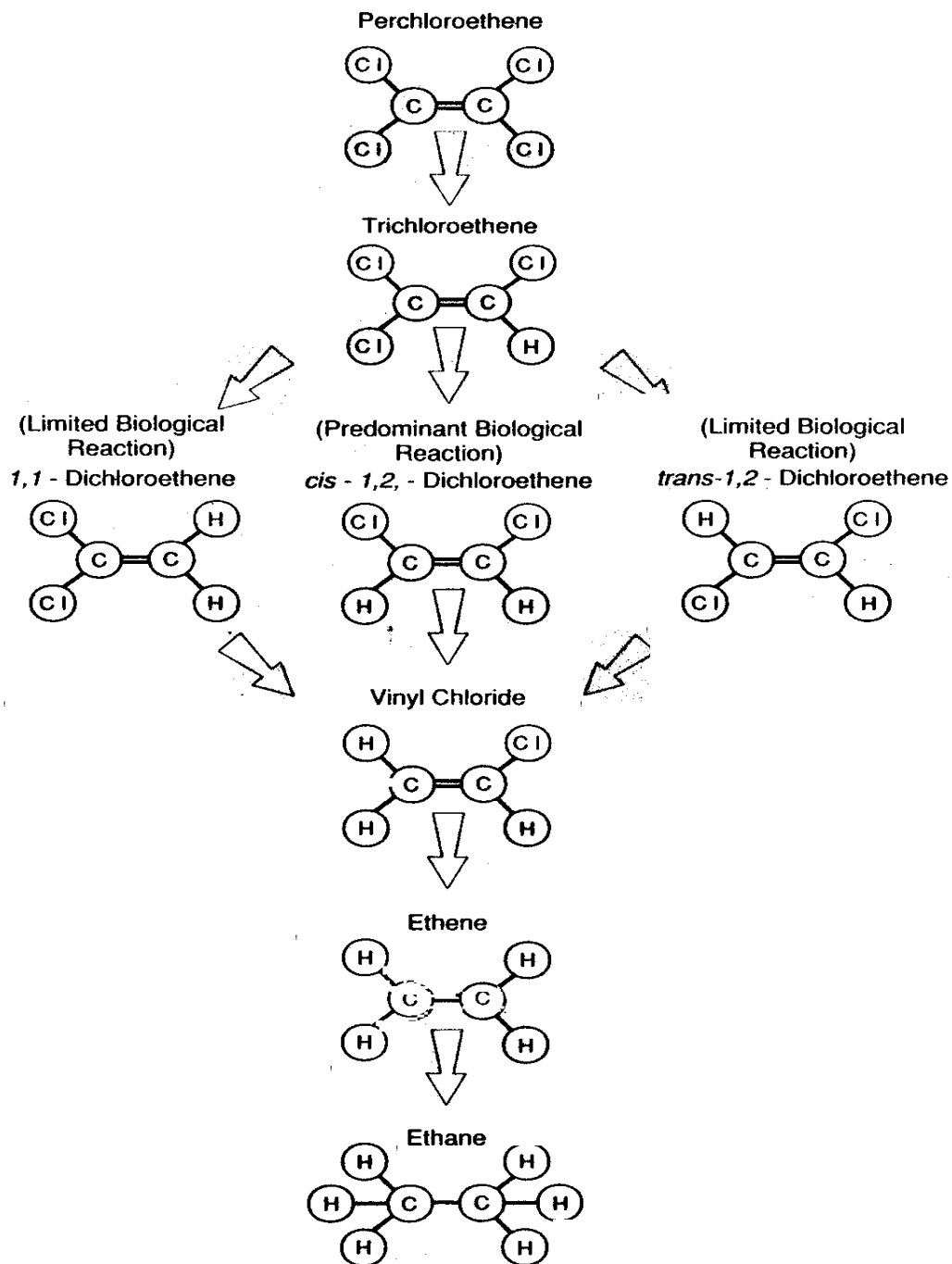


Figure I-11 : Chaîne de déchloration réductrice du PCE (<http://www.ineris.fr/centredoc/biodegradation.pdf>)

8 Difficultés potentielles pour l'utilisation de NPF0 en dépollution

8.1 Faible stabilité

Les NPF0 ne sont pas stables. La poudre sèche risque de s'enflammer immédiatement au contact avec de l'air, les poudres doivent être stockées sous atmosphère inerte. Pour des raisons de sécurité, les NPF0 sont souvent présentées sous forme de suspensions. Toutefois, elles s'oxydent assez rapidement en réagissant avec l'oxygène dissous ou l'eau. De plus, elles ont tendance à s'agglomérer.

Cette faible stabilité a des implications pour l'application en dépollution, pour le transport et le stockage. Les suspensions de NPF0 peuvent être transportées dans des conteneurs climatisés pour minimiser les réactions d'oxydation et donc la production d' H_2 . Pour ces raisons, les durées de transport et de stockage doivent être réduites au minimum.

8.2 Faible mobilité

Plusieurs difficultés peuvent se poser pour le transport des nanoparticules de fer vers les zones contaminées.

L'agrégation des particules qui provoque l'augmentation de la taille et donne lieu à la sédimentation (Saleh et al., 2005). Il cause aussi le blocage des pores et empêche le transport des particules les plus petites jusqu'à la zone contaminée.

Le phénomène de gélation peut également se produire sur le terrain, il consiste en la formation d'un réseau d'agrégats qui limite la mobilité des particules et change les propriétés rhéologiques de la dispersion (Phenrat et al., 2007).

Également il peut avoir une affinité pour la surface des particules du sol (en fonction de sa charge superficielle) qui facilite l'adhésion du fer et stoppe le transport des particules.

En raison de leur petite taille, la réactivité des nanoparticules est fortement influencée par le phénomène d'agrégation, ce phénomène est régi principalement par l'interaction électrique entre deux particules.

Plusieurs facteurs influent sur la mobilité de ces particules : la taille des particules, le pH de la solution, la composition du sol, la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, la force ionique (en général, les eaux souterraines sont caractérisées par une force ionique assez élevée, provoquant une diminution de la répulsion électrostatique favorisant l'agglomération des NPF0 (Schrack et al., 2004; Sun et al., 2007).

Pour augmenter la mobilité des NPF0, on peut ajouter des polymères ou des tensioactifs avant de les injecter dans le sol ou d'encapsuler les NPF0 par une enveloppe organique (Schrack et al., 2004; Saleh et al., 2005; Sun et al., 2007). On peut également les émulsifier dans des huiles alimentaires biodégradables (Quinn et al., 2005). En conclusion, des additifs (tensioactifs, composés organiques...) peuvent être combinés aux NPF0, pour d'une part améliorer leur stabilité et d'autre part leur mobilité.

9 Dépollution de sites et sols par des NPF0

La dépollution par les NPF0 est devenue assez répandue aux Etats-Unis, mais ce n'est pas encore le cas en Europe. Le Tableau I-5 donne une idée des tests pilotes réalisés en Europe dans les années 2000.

Tableau I-5 : Pilotes réalisés en Europe (Mueller and Nowack, 2010a)

Site	Date	Contaminants	Masse de NPF0	Type de particules	Technique d'injection	Milieu	Source
Spolchemie, RT	2004, 2009	Cl-Ethenes	20 kg	Fe (B)	Infiltration wells	Porous aquifer	a), b)
Kurivody, RT	2005, 2006	Cl-Ethenes	50 kg	Fe(B), RNIP	Infiltration wells	Fractured bedrock	a), b)
Piestany, RT	2005	Cl-Ethenes	20 kg	Fe(B)	Infiltration wells	High permeable aquifer	a)
Permon, RT	2006	Cr(VI)	7 kg	RNIP	Infiltration wells	Fractured bedrock	a)
Rozmital, RT	2007-2009	PCB	150 kg	RNIP, Nanofer	Infiltration wells	Fractured bedrock	a)
Hluk, RT	2007, 2008	Cl-Ethenes	150 kg	RNIP, Nanofer	Infiltration wells	PRB filter	a)
Uhersky Brod, RT	2008	Cl-Ethenes	50 kg	Nanofer	Infiltration wells	Porous aquifer	a)
Uzin, RT	2009	Cl-Ethenes	150 kg	Nanofer	Infiltration Drain	Low permeable aquifer	a)
Brownfield, Slovaquie	/	TCE, DCE	/	/	/	Unconsolidated sediments	e)
Biella, Italie	2005	TCE, DCE	10 kg	NPF0	Gravity infiltration	Porous aquifer	b)
Thuringia, D	2006	CAH, Ni, Cr, NO ₃ ⁻	120 kg	NPF0	Injection wells	Porous aquifer	b)
Hannover, D	2007	CHC, BTEX, HC	1 kg	/	Aqueous slurry	Chemicals storage facility	b)
Schönebeck, D	2005	VC	70 kg	RNIP	Push-Infiltration	Porous aquifer	d)
Asperg, D	2006	Cl-Ethenes	44 kg	RNIP	Sleeve pipe	Fractured rock	d)
Gaggenau, D	2006	PCE	47 kg	RNIP	Sleeve pipe	Porous aquifer	d)

a) Aquatest, République Tchèque (RT), b) Golder Associates, Allemagne (D), c) Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Allemagne (HOUBEN and KRINGEL, 2007), d) Alenco GmbH, Allemagne, e) http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map

9.1 Dimensionnement et techniques d'injection

La faisabilité d'un traitement par le fer zéro dépend

- Des volumes de sols/eaux contaminés, du type et de la concentration des contaminants et de leur masse totales, du type de phases en présence (aqueuse/non aqueuse)
- Des caractéristiques de l'aquifère
- De la composition des eaux souterraines.

Dans tous les cas, des essais de laboratoire puis pilotes sont requis avant de dimensionner le traitement de terrain.

Les principales techniques sont l'injection par gravité ou sous pression dans les nappes et le malaxage de sols. Les particules doivent être manipulées sous forme de suspension et remélangées avant injection, ce qui nécessite des infrastructures adaptées.

Soléo Services a déposé le nom du procédé MIXIS[®] comme procédé innovant de dépollution. Le cœur de la zone source est traité par la technique de malaxage de sol. Le principe est de malaxer in-situ le sol avec un réactif (oxydant ou réducteur tel que le fer zérovalent), à l'aide d'une machine adaptée. Les Figure I-12 Figure I-13 présentent l'exécution de la solution proposée.

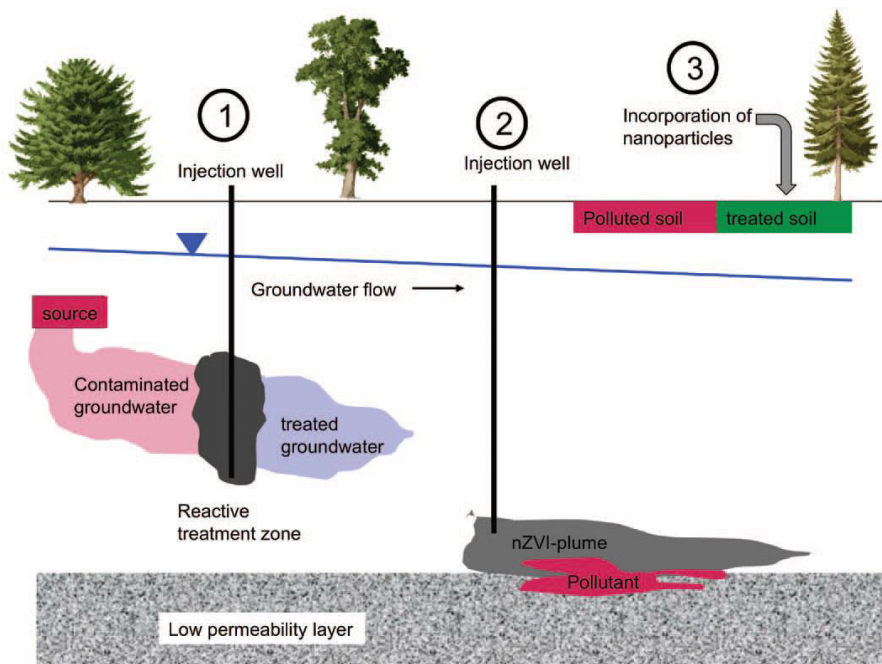


Figure I-12 : Injection in-situ des NPF0 (1) formation d'une barrière réactive par injection de NPF0 (2) formation d'un panache de NPF0 (3) introduction de NPF0 dans la couche arable du sol pour dégrader les polluants (Mueller and Nowack, 2010b)



Figure I-13 : Procédé MIXIS[®] de malaxage de sol et d'eau in situ

Les NPF0 utilisées pour l'assainissement sont habituellement d'environ 50-300 nm de diamètre (*US EPA, 2005*). Mais en raison du processus d'agrégation rapide, il est difficile d'obtenir des agrégats inférieurs à 1 µm sur terrain en dépit de mélange. Concernant les concentrations de particules dans les solutions injectées, la société Tchèque Aquatest (spécialisée dans la gestion et la protection environnementale) considère une valeur de 1 à 2 g L⁻¹ comme suffisante pour le traitement du panache pollué et pour assurer la mobilité des particules (Mueller and Nowack, 2010a). La mobilité diminue si cette concentration augmente. La densité du traitement appliqué dépend du rayon d'influence de chaque point d'injection.

9.2 Expériences pilotes et de terrain

L'application des nanoparticules à l'échelle terrain est devenue courante aux Etats Unis (Karn et al., 2009), mais il existe relativement peu de projets en Europe jusqu'à présent (Mueller and Nowack, 2010b).

Le Tableau I-6 résume les pilotes européens des projets avec des NPF0.

Les résultats des applications pilotes diffèrent largement. Sur un site en République tchèque les concentrations de contaminants sont restées faibles pendant 6 mois, mais ont augmenté par la suite et dépassé les concentrations initiales.

Sur un autre site (également en République tchèque) les concentrations des contaminants ont été réduites de façon permanente :

Tableau I-6 : Résultats de tests pilote réalisé en République tchèque (Mueller and Nowack, 2010a)

Polluants	Concentration initiale (µg/l)	Concentration finale (µg/l)	Abattement
PCE	2500	500	80%
TCE	1500	100	90%
DCE	1000	250	75%

Les travaux d'assainissement effectués à Biella ont conduit à une réduction du total des concentrations des solvants chlorés (20 000 – 50 000 µg / l) d'environ 20-50% en un mois.

L'essai pilote en Thuringe menée par Golder Associates a également montré des réductions significatives de contaminants. Le premier site Européen sur lequel les NPF0 ont été utilisées pour un assainissement à grande échelle est le site de Bornheim (Allemagne) (Friedl, 2006). Ce site a été contaminé par plusieurs tonnes de perchloroéthylène (PCE) provenant d'une blanchisserie industrielle qui avait réparti cette pollution sur plusieurs km² et jusqu'à 20 m de profondeur. Pendant 14 ans les eaux souterraines ont été traités par pompage.

Ces mesures ont permis la dégradation d'environ 5 tonnes de perchloroéthylène à un coût de plus de 27 millions d'euros.

10 Hygiène et sécurité

En raison de leur taille, les nanoparticules possèdent une grande surface spécifique et une forte mobilité. Elles sont très réactives et pénètrent les barrières biologiques (digestive, cellulaire, hématoencéphalique, *etc.*).

Les données et informations présentées dans cette partie sont extraites du rapport R-646 de l'IRSST (Ostiguy et al., 2010).

a. Risques pour la santé

Kirchner et al. (2005) rapportent que trois principaux facteurs contribuent à la toxicité des nanoparticules absorbées par un organisme :

- Un premier facteur de toxicité serait lié à la composition chimique. Par exemple, pour les nanomatériaux peu solubles (tel que le fer), l'émission d'ions toxiques liés à la décomposition partielle des nanomatériaux pourrait être favorisée par leur ratio surface / volume élevé.
- une toxicité cellulaire non liée à la composition chimique, résulte du potentiel d'adhésion des nanoparticules aux cellules ou à leur incorporation cellulaire.
- Finalement, **Kirchner et al. (2005)** rapportent une toxicité liée à la forme des nanoparticules,

Il est bien connu en hygiène industrielle qu'un travailleur exposé à des substances pouvant être aéroportées présente trois principales voies potentielles d'absorption : l'absorption pulmonaire, l'absorption cutanée et l'absorption par ingestion. Le taux de déposition dans les différentes régions pulmonaires en fonction de la taille des particules est illustré en Figure I-14. Cette figure montre clairement les risques liés à l'exposition aux nanoparticules.

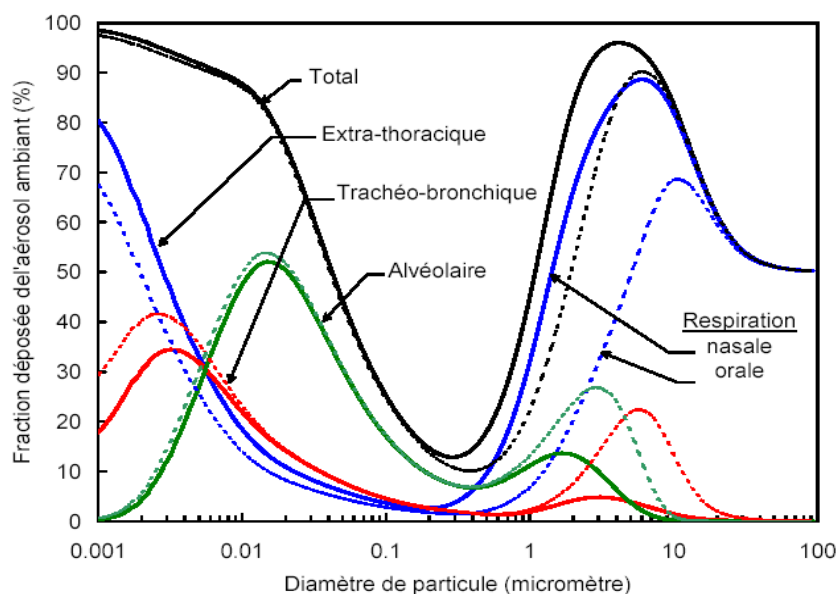


Figure I-14 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires en fonction de la taille des particules, figure reproduite par l'Institut National de Recherche Scientifique en France (INRS)

b. Evaluation du risque d'exposition aux nanoparticules

Les experts internationaux réunis par la Commission européenne sont d'avis unanime que les effets délétères potentiels de nanoparticules ne peuvent être prédits à partir de la toxicité des matériaux en vrac de même composition chimique mais de plus grande dimension (Commission européenne, 2004b). Pour la plupart des particules qui peuvent devenir aéroportées et inspirées, la première préoccupation porte sur les atteintes potentielles au système respiratoire qui représente la voie d'absorption la plus probable en milieu de travail. La solubilité des particules affecte directement leur toxicité et la façon dont celles-ci doivent être évaluées ou analysées. En absence de connaissances adéquates, on devrait également porter attention au système cutané et à la possibilité d'ingestion de nanoparticules, notamment en adoptant des mesures d'hygiène sécuritaires strictes.

c. Maîtrise des risques et de l'exposition des nanoparticules :

De façon générale, les approches concernant la maîtrise des risques et de l'exposition peuvent être classées en :

- Les techniques d'ingénierie comme la conception, le choix de procédés adaptés (par ex. par voie humide plutôt que sèche), l'isolation/encoffrement de la source, la ventilation, le captage à la source (Roberge *et al.* 2004), la filtration par filtres à haute performance,
- Les moyens administratifs, comme la réduction des périodes de travail, la modification des pratiques, les mesures d'hygiène personnelle, l'entretien ménager et l'entretien préventif
- Les moyens et équipements de protection individuelle, comme le port de masques avec filtres à haute performance, d'équipements de protection oculaire et cutanée
- La surveillance médicale.

Ces approches complémentaires devraient être considérées dès la conception d'un procédé industriel (Ménard, 2004).

d. Réduction du risque / Prévention des explosions

Les NPF0 ont un caractère pyrophorique, lorsqu'elles sont en contact avec l'air elles s'enflamment spontanément, tandis que la réactivité du fer granulaire avec l'air est très lente ralentissant ainsi l'oxydation à la surface.

Kirby (2005) résume ainsi les principaux moyens de prévention :

- prévenir l'accumulation de particules à l'extérieur des équipements;
- utiliser, dans la mesure du possible, des équipements mécaniques et électriques étanches aux particules;
- prévenir l'émission de particules des trémies ouvertes et des points de chute;
- maintenir les plus hauts standards d'entretien des lieux de travail;
- éliminer les sources d'allumage;
- isoler les opérations à risque, soit par la distance ou par une construction;
- installer des événements d'explosion sur les équipements et les bâtiments;

- s'assurer d'avoir une protection incendie adéquate;
- entreposer ces matériaux dans des contenants ou des réservoirs scellés;
- manipuler les matériaux dans des réservoirs ou des systèmes de conduits fermés et étanches;
- les systèmes d'élimination doivent prévenir la formation de nuages de particules et d'accumulation sur les lieux et les surfaces de travail;
- former les employés sur les risques des poussières combustibles et sur les mesures de prévention.

Dans le cas des explosions, plus spécifiquement, on peut réduire les conséquences en installant des matériaux résistant aux pressions libérées, des panneaux anti-explosions et des contenants résistants aux explosions (Peters, 2005; Whitaker, 2005).

d. Réduction du risque / Prévention des incendies

Afin de prévenir la survenue d'incendie, il est important de bien identifier les dangers, c'est-à-dire d'identifier et de caractériser les produits susceptibles de produire des incendies (état physique et caractéristiques physico-chimiques). Ces informations doivent être contenues dans les fiches des produits utilisés et mises à la disponibilité des travailleurs. Il faut ensuite connaître les conditions d'entreposage et d'utilisation des substances : température, volume, type et étanchéité des contenants, ventilation, contrôle d'accès, séparation des produits, éclairage.

11 Conclusion et démarche

Cette synthèse bibliographique a montré l'abondance des contributions mettant en jeu les NPF0 à l'échelle du laboratoire et traitant de questions très diverses (synthèse, modifications, réactivité vis-à-vis de nombreux polluants en solution ou en matrice sols). Des articles paraissent quasiment chaque jour sur ce sujet. Par contre, l'application des NPF0 sur chantier de dépollution n'est pas très répandue et il reste de nombreux points à élucider sur le changement d'échelle, autrement dit la transposition au terrain des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. Les performances du traitement dépendent d'un très grand nombre de paramètres relatifs aux sites à traiter, aux compositions des phases, aux caractéristiques des particules, aux procédés de mise en œuvre etc.

Les recherches à mener dépassent largement le cadre d'une thèse. Ce travail est destiné à apporter des connaissances qui contribuent à répondre aux questions posées par Soléo Services. Le premier choix qui a été fait est de se concentrer sur les particules composées uniquement de fer (et non bimétalliques ou encapsulées).

Notre première hypothèse est que les caractéristiques des particules sont déterminantes pour le succès d'un traitement. Ainsi, notre objectif est d'étudier les propriétés d'un certain nombre de particules de fer commerciales ou synthétisées au laboratoire et de chercher s'il existe des corrélations entre ces caractéristiques susceptibles de prédire la performance des particules. Ce travail fait l'objet du chapitre suivant.

Notre seconde hypothèse est qu'il est possible de classer les NPF0 selon leur efficacité selon leur réponse à un test « simple ». Nous avons choisi la réduction des nitrates en phase aqueuse,

réaction relativement simple à mettre en œuvre et à suivre. Le chapitre III porte sur l'étude de cette réaction.

Le marché de la dépollution en France est centré sur un petit nombre de polluants. Parmi eux, ceux qui sont susceptibles d'être traités par les NFP0 sont le chrome hexavalent et les solvants chlorés. Ainsi, les chapitres IV et V portent sur l'étude du traitement de ces polluants en se situant à l'échelle du laboratoire et celle du pilote ou du terrain.

.

*Chapitre II : Caractérisation de particules de
fer zérovalent*

1 Introduction

Il existe sur le marché un grand nombre de micro et nanoparticules de fer zérovalent destinées à la dépollution. Il n'est pas évident de choisir celles qui permettront les meilleures performances pour un objectif donné. On ne sait pas *a priori* s'il est préférable de sélectionner les particules ayant la plus petite taille ou bien la plus grande pureté ou encore la surface spécifique la plus élevée.

Dans ce chapitre, nous souhaitons apporter des éléments de compréhension pour aider les utilisateurs à sélectionner les particules à mettre en œuvre sur chantiers de dépollution. Pour cela, nous proposons de comparer une dizaine de types de particules commerciales entre elles et de les comparer également avec des particules que nous allons synthétiser au laboratoire à partir de fer II et de polyphénols naturels contenus dans du thé vert.

Elles vont être caractérisées par de nombreuses techniques complémentaires pour obtenir des informations précises sur leur composition, leur taille et leur morphologie, leurs propriétés de surfaces et leurs propriétés magnétiques. A partir de cet ensemble d'information, les particules étudiées seront classées par une méthode statistique multiparamétrique pour rassembler celles qui se rapprochent les unes des autres en termes de propriétés.

2 Matériels et méthodes

2.1 Les particules de fer commerciales

Les particules de fer proviennent de différents fournisseurs et représentent quasiment la totalité des qualités disponibles sur le marché français actuellement (Tableau II-1).

Pour des raisons de confidentialité, le nom commercial des particules ne sera pas cité dans le manuscrit.

Tableau II-1 : Liste des particules commerciales utilisées

Lettre*	Lieu de Fabrication	Diamètre moyen annoncé (µm)
B	Allemagne	< 100
C1	Chine	3,3 – 4,3
C2	Chine	2,5
N	République Tchèque	< 0,05
S1	Suède	45
S2	Suède	45
T	Japon	0,07
U1	Etats-Unis	< 46,15
U2	Etats-Unis	< 46,15
U3	Etats-Unis	3,4

* : lettre utilisée pour désigner le nom des particules dans l'ensemble des chapitres

2.2 Produits chimiques

Les produits chimiques sont l'acide chlorhydrique (Fisher Scientific, 37%), l'hydroxyde de sodium (ALDRICH, 97%) et le chlorure de sodium (RECTAPUR™, PROLABO, 99%).

Pour la synthèse, on a utilisé du thé vert Bi Luo Chun (Tian Fu Company) et du sulfate de fer II heptahydraté (VWR BDH Prolabo). L'eau ultrapure a été préparée par l'appareil PURELAB Option-Q.

Pour l'analyse de la concentration totale en polyphénols, le réactif de Folin-Ciocalteu (SIGMA-ALDRICH, 2N) a été utilisé ainsi que du carbonate de sodium (RECTAPUR™, 99%) et de l'acide gallique (SIGMA-ALDRICH, 97,5-102,5%) pour l'étalonnage.

2.3 Synthèse de particules à partir de thé vert

Des particules de fer ont été synthétisées en faisant réagir des sels de fer II avec du thé vert. Des synthèses à partir de jus de raisin et de dithionite ont également été effectuées (*annexe chapitre II*).

Pour la synthèse au thé vert, on a suivi le protocole suivant : 200 mL d'eau ultra pure ont été portés à ébullition. Une masse de 4 g de thé vert (20 g L^{-1}) a été ajoutée, on a laissé infuser pendant 1 h. L'agitation et le chauffage ont été réalisés sur une plaque chauffante couplée à un agitateur magnétique GARANTLAB GL22, Labo-Moderne. La suspension a ensuite été filtrée sous vide avec des filtres en acétate de cellulose à $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius Biolab Products). Une solution de FeSO_4 [0,1 M] a été ajoutée au filtrat (extrait de thé vert) avec un rapport volumique (thé: FeSO_4) de (3:2). Le mélange a été agité avec un barreau aimanté et laissé pendant 1 h à température ambiante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Un changement de couleur a été immédiatement observé du jaune brun au noir.

En premier lieu, le mélange après réaction a été séché sur plaque chauffante, l'eau a été évaporée et l'échantillon a été placé sous hotte aspirante pour finaliser l'évaporation. Suite à l'observation de l'impact du chauffage sur la granulométrie et les formes de particules (partie 3), les particules n'ont plus été séchées mais centrifugées et rincées. Les suspensions de particules (d'une trentaine de gramme) ont été centrifugées à $25\,000 \text{ tr min}^{-1}$ pendant 20 min dans une Beckman Optima L-80 XP Ultracentrifuge. Le surnageant a été retiré et on a ajouté 90 mL d'eau ultra pure avant de centrifuger à nouveau centrifugée pendant 15 min. Cette dernière opération a été répétée avec de l'eau contenant 5% vol. d'éthanol. Le surnageant a été éliminé et les particules stockées dans l'eau ultra pure avec 10% vol d'éthanol.

2.4 Analyse des polyphénols totaux

Le taux de polyphénols totaux a été estimé par la méthode de Folin-Ciocalteu (Singleton and Rossi, 1965). Un volume de 800 μL d'échantillon d'extrait de thé dilué à 1:80 a été ajouté à 4 mL de réactif Folin-Ciocalteu dilué à 1:10. Après 4 min de réaction, 3,2 mL de carbonate de sodium saturé à 75 g L^{-1} ont été ajoutés. L'échantillon a été laissé incuber pendant 2 h à température ambiante (20°C).

L'analyse a été effectuée par spectroscopie UV-visible avec un SECOMAM ANTHELIE Light Junior. Le balayage de spectre préalable avec l'échantillon, a montré un pic d'absorption à 765 nm, ce qui correspond à la valeur utilisée dans la méthode de Singleton et Rossi (Singleton and Rossi, 1965).

L'étalonnage a été réalisé avec des solutions d'acide gallique à des concentrations de 0, 10, 100, 160, 300 et 400 mg L⁻¹, permettant ainsi de tracer la courbe de calibration.

2.5 Mesure des distributions granulométriques

Les distributions de tailles de particules ont été mesurées au LRGP par granulométrie laser avec un Malvern Mastersizer 200, qui permet, grâce à un laser rouge et bleu, de couvrir une gamme étendue de tailles, entre 0,05 et 900 µm.

La poudre de fer (0,3 à 1,0 g) est injectée dans la cellule de dispersion contenant de l'eau ultrapure. Pour l'échantillon en suspension (synthèse au thé vert), 2 mL d'une solution concentrée à 40 g L⁻¹ ont été prélevés avec une pipette Pasteur. Des mesures de granulométrie ont également été effectuées sur des échantillons exposés à des ultrasons à 2000 tr min⁻¹ durant 2 min dans un bain à ultrasons *Branson Bransonic 2510*. La suspension a ensuite introduite dans la cellule de mesure. Le résultat donne une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent) représentée par une loi log-normale (logiciel du Mastersizer 2000).

2.6 Morphologie et composition des particules

La morphologie des particules a été observée au LRGP par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un MEB environnemental Jeol JSM – 6490 LV avec une capacité de résolution de 3 nm. Le MEB est couplé à un appareil de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), c'est un détecteur SAMx SDD (Silicon Drift Detector) connecté à un processeur numérique SAMx « NumeriX » relié au PC par le logiciel IDFix.

La préparation des échantillons a consisté à déposer une très petite quantité de poudre sur de l'adhésif carboné double face collé sur les supports des échantillons. La surface des échantillons a été métallisée par pulvérisation cathodique avec un mélange constitué de 60% mass. de palladium et de 40% mass. d'or pendant 5 min sous vide à 1,2 kV et 5 mA. Les échantillons ont alors été introduits dans le microscope fonctionnant à une tension d'accélération de 5, 10 et 20 kV (selon les agrandissements) pour observation. L'utilisateur peut choisir de pointer la sonde EDX sur les zones qui l'intéressent avec une résolution allant de 129 à 133 eV. Cette sonde permet une analyse quantitative de la composition élémentaire des particules cristallines.

Pour augmenter la précision, les particules synthétisées à l'aide de thé vert ainsi que six des poudres commerciales (**B**, **S2**, **N**, **T**, **CI** et **U2**) ont été analysées par microscopie électronique à transmission (MET) avec un *JEOL 1200 EMXII* fonctionnant avec une tension d'accélération de 80 kV (Microhumus Laboratoire) et des agrandissements de 3 000 à 60 000.

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a été opérée sur des coupes ultrafines non colorées utilisant le même type de MET équipé d'un système de microanalyse EDX Brücker SDD (Silicon Drift Detector), avec une résolution de 133 eV (Mn K α). Les échantillons commerciaux, initialement sous forme de poudres ont été mis en suspension à 1 g L⁻¹ dans de l'eau ultra pure. Les échantillons ont été mélangés manuellement, les particules grossières décantées n'ont pas été étudiées. Dans chaque suspension, une goutte a été prélevée et déposée sur des grilles en nickel recouvertes de film carbone. Des triplicats de dépôt ont été réalisés pour chacun des échantillons.

Pour les suspensions obtenues par synthèse au thé vert, des observations et microanalyses EDX ont d'abord été effectuées sur chacun des deux réactifs considérés comme « témoins » (extrait de thé vert et sulfate de fer), ensuite sur la suspension résultant du mélange extrait de thé et sulfate de fer, et enfin sur la suspension centrifugée et rincée à l'eau ultrapure. Comme pour les poudres, les solutions ont été étudiées après dépôt sur grilles de nickel recouvertes de film carbone. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon. Une solution aqueuse de tétraoxyde d'osmium concentrée à 4%.mass (SIGMA-ALDRICH) a été utilisée lors des observations au MET afin de détecter les substances organiques qui proviennent du thé et de tracer les doubles liaisons C = C.

Pour cela, des dépôts de chaque échantillon ont été mis dans une boîte de Pétri, environ 1 mL de solution de OsO₄ a été introduit dans la boîte qui a été fermée et entourée de parafilm, et laissée pendant une nuit. Les échantillons ont été recouverts de vapeur d'osmium et passés au MET. Les échantillons osmiés et non osmiés ont été observés et comparés. Suite aux images obtenues, et dans le but d'améliorer la qualité des observations, les échantillons d'extrait de thé vert ont été filtrés à 0,22 µm et les particules restées sur le filtre ont été observées au MET.

2.7 Mesure de la surface spécifique BET

La surface BET des particules a été mesurée au LRGP par adsorption d'azote (Sorptomatic 1990, Thermiques CE instruments). Au préalable, les échantillons (2 à 3 g pour les particules les plus fines comme *N*, *T* et *C2* et 9 à 13 g pour les autres particules) ont été dégazés sous vide de 30 à 50 °C (0,5 °C min⁻¹ durant 16 h) afin d'éliminer toutes les espèces potentiellement adsorbées à leur surface. Puis les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été mesurées.

2.8 Détermination de la spéciation du fer par spectroscopie Mössbauer

Afin de déterminer l'état d'oxydation du fer contenu dans les poudres de fer, les échantillons *C1*, *B*, *N*, *S2*, *U2* et *T* ainsi que les particules synthétisées au thé vert ont été caractérisées par spectroscopie Mössbauer au Laboratoire Chimie et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine).

Les poudres *C1*, *B*, *N*, *S2*, *U2* ont été analysées avec un spectromètre MIMOS II par transmission à 290 K. Elles ont été insérées dans un support d'approximativement 3 cm² spécialement conçu pour des analyses en rétrodiffusion (backscatter Mössbauer analyses) à température ambiante. Les rayons γ réémis et rétrodiffusés (reemitted backscatter γ rays) à 14,4 eV ont été sélectionnés par un détecteur constitué de quatre compteurs (diodes PIN Silicium). Les spectres Mössbauer ont été calculés à l'aide du logiciel Recoil. En utilisant la méthode des moindres carrés couplée à une méthode itérative, la courbe expérimentale est ajustée à une

courbe calculée à partir de paramètres physiques. Les pics du spectre calculé ont une forme lorentzienne¹.

La poudre *T* a été analysée par transmission avec l'utilisation d'un spectromètre Mössbauer classique qui a été remodifié au LCPME et dont les composants proviennent de différents pays (source de Russie, cryostat des Etats Unis, soft du Canada avec un vibreur porte source et un système de détection couplé à une chaîne électronique). L'échantillon a été placé dans un cryostat type tête froide qui permet le refroidissement de l'échantillon à 150 K en utilisant la circulation d'hélium gazeux comprimé entre un compresseur et la tête froide à travers un circuit fermé (Abdelmoula et al., 2011).

De même, l'échantillon synthétisé au thé vert a été analysé par transmission et par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe à très basse température (10 K) afin d'éviter son oxydation.

Les échantillons *N* et *B* ont également été observés par spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS). La spectroscopie XPS permet de caractériser des liaisons chimiques ainsi que la distribution des atomes de fer et des espèces oxygène à la surface de ces poudres. L'analyse XPS a été effectuée en utilisant un KRATOS Axis Ultra, la source d'excitation était une simple anode monochromatique Al K α à rayons X ($\lambda = 1486,6$ eV) fonctionnant à 150 W (Abdelmoula et al., 2011).

Les échantillons ont été mis sous pression sur une bande en cuivre sur un support puis introduite dans le spectromètre. La pression dans la chambre analytique était de $\approx 10^{-9}$ mbar. Les spectres ont été collectés à un angle normal de 90°.

2.9 Mesure du potentiel redox dans l'eau

Des flacons de 100 mL ont été remplis d'eau ultra pure, les particules ont ensuite été ajoutées (3 g L⁻¹) dans les flacons en boîte à gants sous azote. Une sonde avec un système de référence Ag/AgCl de modèle MC3051Pt (*Radiometer Analytical, Hach Co*) a été introduite dans les flacons pour la mesure du potentiel redox des suspensions aqueuses. Les corrections requises ont été réalisées (ajout d'une valeur de +202 mV à 25 °C) pour exprimer les potentiels par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène.

2.10 Mesure du courant et du potentiel de corrosion par potentiométrie

Un montage à 3 électrodes a été utilisé. La constitution de l'électrode de travail doit permettre d'avoir pour unique contact électrique avec la solution la poudre de fer étudiée. Pour cela, l'électrode est constituée d'un clou vernis au bout duquel a été disposé un aimant (cube de 5 mm de côté, en NdFeB revêtu de Nickel (Supermagnete, Allemagne)). Cet aimant est entièrement recouvert de poudre de fer afin d'éviter tout contact aimant-solution.

Dans chaque cas, 0,3 g de poudre est disposée sur l'aimant.

¹ Le spectre obtenu par l'analyse Mössbauer est approximé par une somme de plusieurs fonctions de forme Cauchy-Lorentz. Cette fonction possède une forme de distribution avec un seul pic, en utilisant la somme de plusieurs fonctions, il est possible d'approximer des spectres plus généraux avec plusieurs pics.

La fonction de Cauchy-Lorentz est de type : $f(x; x_0, A, h) = h \left[\frac{A^2}{(x-x_0)^2 + A^2} \right]$

h : amplitude du pic, x : variable ; x₀ : position médiane du pic ; A : facteur d'échelle (scale factor), réel >0

- La contre électrode est en platine, la surface de cette électrode doit être suffisante pour ne pas être à l'origine d'une limitation du courant.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée.

Un potentiostat/galvanostat (Metrohm, Autolab) est utilisé. Le protocole choisi est un balayage à potentiel imposé. Le potentiel imposé varie de -1,0 à -0,1 V. Le courant est mesuré. Une représentation schématique du montage est illustrée sur la Figure II-1.

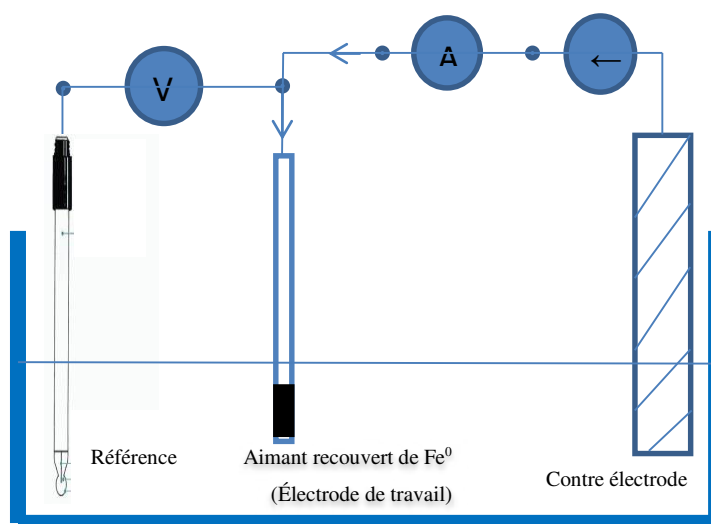


Figure II-1 : Représentation schématique du montage à 3 électrodes

Deux types de mesure ont été réalisés :

- Dans un premier temps, les paramètres résistifs ont été évalués par spectrométrie d'impédance (exploitation à l'aide du logiciel d'Autolab FRA). Cela permet de vérifier s'il est possible de s'affranchir d'une correction de chute ohmique.
- Dans un second temps, des courbes d'intensité-potential ont été réalisées (exploitation à l'aide du logiciel GPES).

2.11 Mesure du potentiel zêta en fonction du pH

L'appareil de mesure était le Zetasizer nano zs Malvern, mis à disposition par le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de l'ENSIC. Ce zêta-mètre utilise comme méthode de mesure la combinaison de deux techniques, la vélocimétrie laser Doppler et l'analyse de phase de la diffusion de la lumière.

Le comportement des particules a été caractérisé à deux forces ioniques différentes à 25 °C. Pour les mesures du potentiel zêta en fonction du pH, des suspensions de particules de fer zérovalent à 5 g L⁻¹ ont été préparées dans deux solutions de NaCl à 1 mM et 10 mM avec des pH compris entre 4,5 et 9,0. Le pH a été ajusté avec une solution HCl [1 M] ou une solution NaOH [0,01 M] et mesuré à l'aide d'une sonde pH3001-9, en commençant avec les pH les plus basiques. L'acidification des suspensions a été effectuée au fur et à mesure de l'analyse afin de ne pas laisser de temps aux particules de réagir et donc au pH de remonter.

Chaque suspension a été introduite dans une cellule de mesure (cellule Zetasizer nanoseries DTS1061) en prenant soin d'éviter la formation de bulles. Trois mesures de potentiel zêta ont été générées automatiquement par l'appareil pour chaque échantillon.

Le point isoélectrique a été estimé à partir de l'intersection des deux courbes de potentiel zêta (solution de 1 et 10 mM de NaCl) en fonction du pH.

2.12 Analyse statistique des résultats de caractérisation

L'objectif de notre démarche est d'utiliser l'ensemble des paramètres de caractérisation obtenus pour les différentes poudres pour voir s'il est possible d'effectuer des regroupements basés sur les propriétés des particules sans prendre en compte leur voie de synthèse. La problématique est liée à l'absence de critère spécifique pour classer les particules. En l'absence de critère de classification, la méthodologie proposée repose sur une approche statistique. Nous allons pour cela utiliser la méthode du clustering (ou le partitionnement des données). Cette méthode est qualifiée de « unsupervised learning » (Duda et al., 2001), c'est-à-dire « d'apprentissage non supervisé ». Nous allons dans un premier temps décrire le principe de la méthodologie.

Qu'est-ce qu'un clustering ?

Le clustering a pour objectif de regrouper des objets ayant des propriétés similaires dans les mêmes groupes. C'est une analyse statistique de données utilisée dans divers domaines tels que l'analyse d'image ou encore la bio-informatique, lorsque les critères de classification ne sont pas connus. L'analyse « cluster » n'est pas un logarithme spécifique en soi, elle peut être réalisée par différents algorithmes. Les notions générales de clusters incluent des groupes avec de petites distances entre les constituants, les surfaces denses des espaces de données ou certaines distributions statistiques.

Il existe différentes méthodes de clustering qui considèrent des paramètres différents pour l'analyse et qui possèdent ses propres définitions et critères pour classer des éléments (dans notre cas ces éléments sont des particules). Il y a donc plusieurs types d'algorithmes pour le regroupement des données qui existe avec plusieurs méthodes de classifications. Comme on ne connaît pas la structure des données (en d'autres termes on ignore la façon dont les données sont reliées entre elles), on a choisi de travailler avec le « centroid-based clustering » qui utilise les algorithmes des k-moyennes (k-means).

Qu'est-ce que le k-moyennes ?

C'est une méthode qui a pour but de partitionner n observations en k cluster (Weisstein, 2013). Chaque cluster est construit par un centre (exprimé par « μ » dans l'Equation II.1) schématisé par une sphère autour de son centre. Chaque observation appartient au cluster avec le centre le plus proche.

Dans un premier temps, la distance entre les observations (les particules) et le centre des groupes est définie par la fonction : $f(S) = \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in S_i} \|x_j - \mu_i\|^2$ (Eq II-1).

Avec k : nombre de classes ; x_j : les observations (les particules), $j = 1, \dots, n$; S_i : groupe avec index i dans la partition $S = \{S_1, \dots, S_k\}$; μ_i : moyenne des observations groupé en S_i .

Chaque variable x_j est une observation (dans notre cas c'est un type de particule), et la dimension du problème est déterminée par le nombre de caractéristiques considérées pour l'analyse statistique. Les observations sont fixées contrairement aux classes et leur centre qui varie, la fonction exprime la distance totale entre les centres et les observations. La base de l'algorithme des k-moyennes est de minimiser cette fonction, en calculant : $\underset{S}{\operatorname{argmin}} f(S)$.

A la fin de l'analyse les particules sont classées dans des groupes schématisés par des sphères qui entourent les centres. Pour trouver ce minimum il existe des algorithmes numériques pour les résoudre. Cependant, vu la complexité du problème, ces algorithmes n'arrivent pas à trouver le minimum global. La combinaison de l'algorithme des k-moyennes avec l'Analyse en Composante Principale (ACP) améliore l'algorithme car elle augmente les possibilités de trouver un minimum global. L'ACP utilise le coefficient de corrélation de Pearson. Cela permet d'effectuer une transformation linéaire des caractéristiques dans une dimension réduite et la corrélation de Pearson le permet. Suite à cela la méthode k-moyennes est effectuée avec les nouvelles données réduites par ACP.

Nos résultats sont calculés en faisant varier la réduction de la dimension par ACP et le nombre de classes dans l'algorithme des k-moyennes.

Le tableau de données utilisées pour l'analyse statistique a été placé dans la partie 5 Synthèse et conclusions.

3 Résultats

Dans un premier temps, on présente les résultats de synthèse et caractérisation des particules obtenues à partir du thé vert. Puis, on s'intéressera aux paramètres physico-chimiques des poudres commerciales.

3.1 Synthèse de particules de fer à partir du thé vert

Au cours de la synthèse, le mélange réactionnel s'est instantanément coloré en noir dès que la solution de thé a été ajoutée à celle du sel de fer (sulfate ferreux ou chlorure ferrique) (Figure II-2).

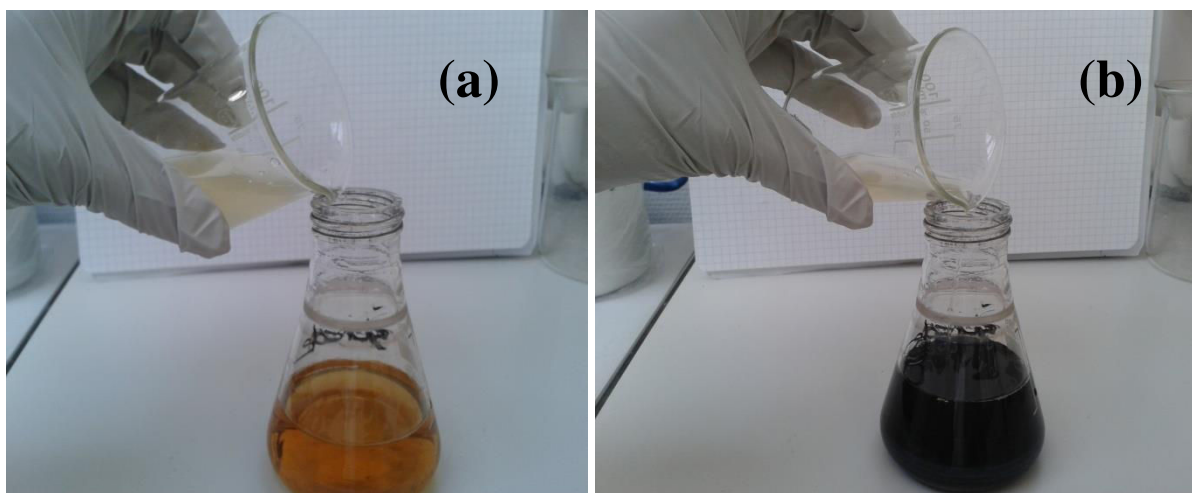


Figure II-2 : échantillons de $FeSO_4$ et de thé vert (a) avant et (b) après mélange

La première suspension a été séchée sur plaque chauffante, on a observé des grenailles de fer millimétriques avec des formes et des tailles hétérogènes (Figure II-3) (voir les résultats au MEB). Suite à cette observation, nous avons décidé de ne plus sécher la suspension.

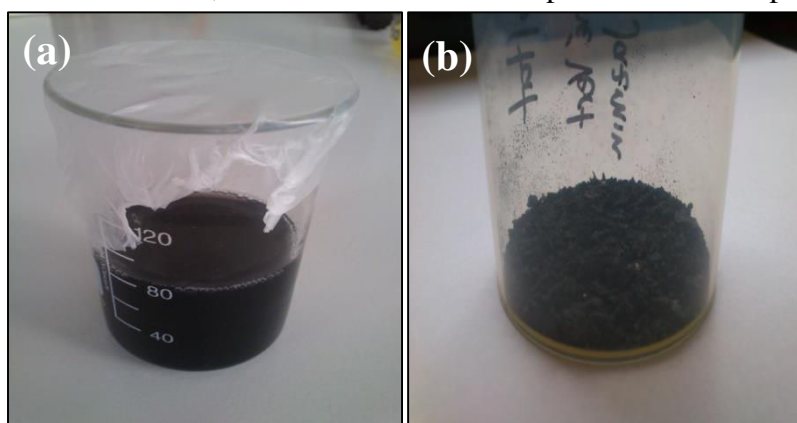


Figure II-3 : (a) suspension de particules fer $Fe(0)$ fraîchement synthétisées avec le thé (b) grenailles obtenues après séchage

3.1.1 Résultats préliminaires sur les particules séchées

On ne peut pas mesurer de taille de particules en raison de l'agglomération. L'observation au MEB n'est pas représentative de la forme réelle des particules mais donne une idée de l'aspect de la surface (Figure II-4) : on observe une certaine microporosité.

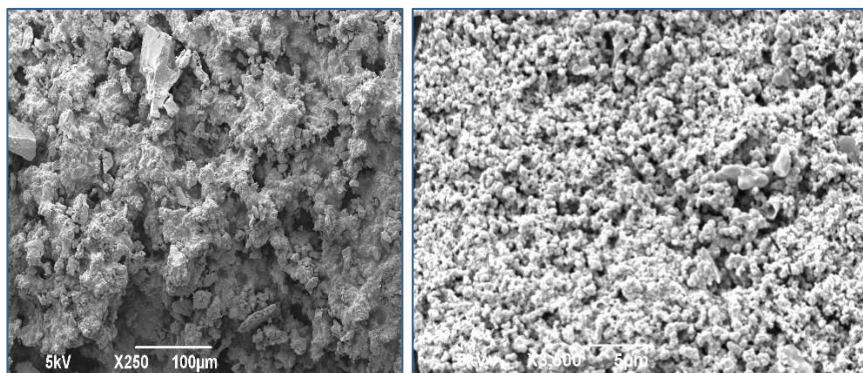


Figure II-4 : Particules de Fe synthétisées par du thé et séchées dans un b cher sur plaque chauffante

L'analyse à l'EDX a montré que les particules sèches étaient composées à 85% (mass.) de fer (Figure II-5). La synthèse a mis en jeu les polyphénols et les antioxydants du thé (tels que les catéchines), ce qui explique les 4,5% en masse d'oxygène et la présence de carbone. Le soufre provenait du sulfate ferreux.

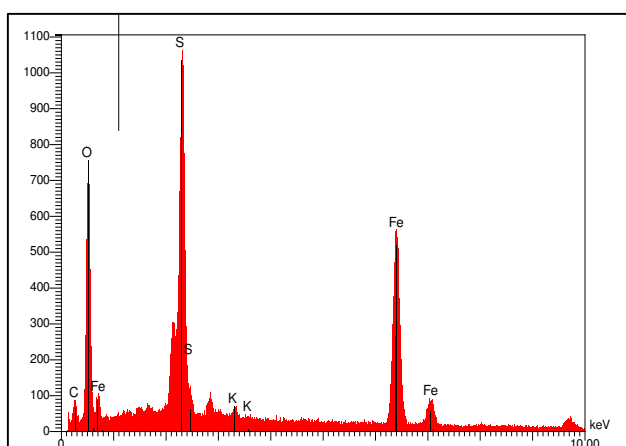


Figure II-5 : Spectre EDX des particules de fer synth s es avec du thé vert et séchées dans un b cher sur plaque chauffante

Tableau II-2 : Composition élémentaire des particules synth s es par thé vert donnée par l'EDX

Elément	Fraction massique (%)	Fraction atomique (%)
C	0,83	3,21
O	4,52	13,07
S	8,70	12,54
K	0,08	0,09
Fe	85,87	71,08

3.1.2 Particules laissées en suspension

On présente ici les résultats concernant les particules centrifugées et laissées en suspension.

Distribution granulométrique

D'après la distribution de taille mesurée au granulomètre laser, le D_{V50} était de 13 μm sans ultrasons et 15 μm avec ultrasons. Toutefois les résultats sont délicats à interpréter puisque l'on a obtenu des distributions bimodales (Figure II-6). On ne peut pas comparer ces résultats à d'autres références puisque les tailles de particules ont été mesurées essentiellement par analyse d'image MET (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Njagi et al., 2011; Shahwan et al., 2011) ou MEB (Smuleac et al., 2011), nous verrons plus loin (partie « Observations au MET ») que les tailles obtenues étaient majoritairement nanométriques.

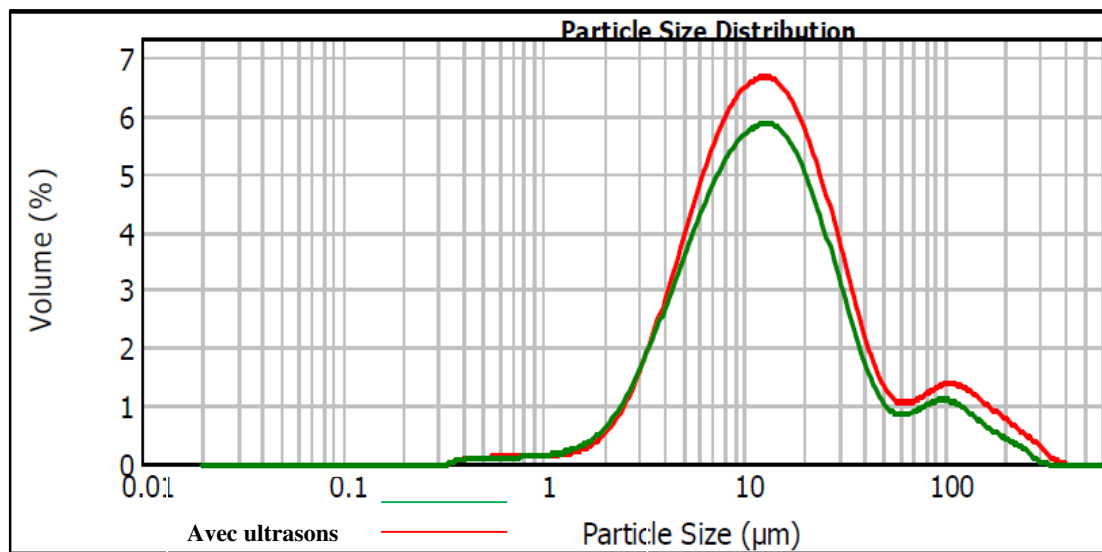


Figure II-6 : Distribution granulométrique des particules de fer synthétisées par du thé vert centrifugées et rincées

Morphologie des particules (MEB)

Les particules étaient agglomérées sous différentes formes (Figure II-7), mais les agglomérats étaient composés de particules élémentaires sphériques (agrandissement à 4 000 en Figure II-7). Toutefois, l'hétérogénéité des formes observées au MEB n'est pas représentative des particules en suspension car le mode de préparation implique un séchage qui contribue à agglomérer les particules.

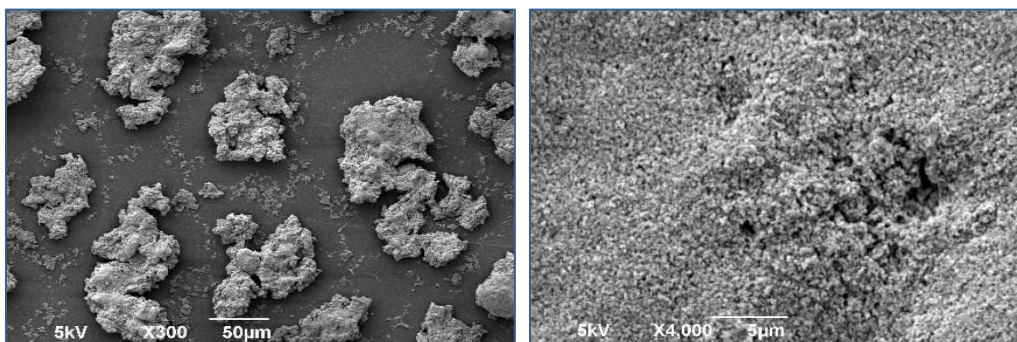


Figure II-7 : Photos MEB des particules en solution synthétisées avec du thé vert, centrifugées et rincées

Composition élémentaire (EDX)

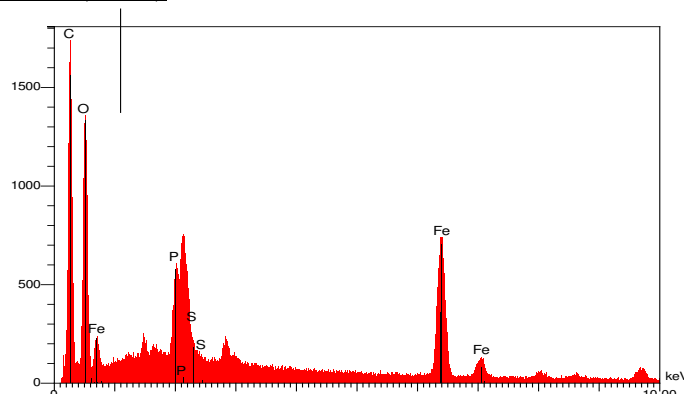


Figure II-8 : Spectre EDX des particules de fer synthétisées avec du thé vert et centrifugées

Tableau II-3 : Composition élémentaire des particules synthétisées par thé vert donnée par l'EDX

Eléments	Fraction massique (%)	Fraction atomique (%)
C	47,18	62,09
O	30,75	30,38
P	3,79	1,94
S	2,01	0,99
Fe	16,26	4,60

Les fractions massiques en carbone et en oxygène sont respectivement de 47 et 30%. Le carbone était donc le composé principal des particules, il est attribué aux polyphénols. Une faible quantité de soufre, provenant du sel utilisé a été estimée à 2%.mass. Un pic de phosphore a également été détecté par microanalyse, sa teneur est de 3,8%.mass, ce composé provient du thé vert utilisé.

Lors de la métallisation des échantillons, un dépôt très fin d'or-palladium de quelques dizaines de nanomètres recouvre l'échantillon, engendrant ainsi des pics d'or et de palladium (pics situés après celui du phosphore sur la Figure II-8).

Les résultats d'analyse EDX sur des particules de fer synthétisées par le même procédé ont révélé des compositions similaires avec 14,96%.mass de fer élémentaire, 18,85% de O et 53,78% pour le C (Smuleac et al., 2011). En revanche, dans une autre étude (Shahwan et al., 2011), dans laquelle le procédé de synthèse était similaire à l'exception de la modification du pH final de la suspension par l'ajout de NaOH, la fraction atomique du fer atteignait 27,8% de Fe, 47,9% de C, 6,3% de O 12,5% de Na et 5,5% de Cl. Dans ce cas, la soude a pu réagir avec les polyphénols et ainsi diminuer leur proportion.

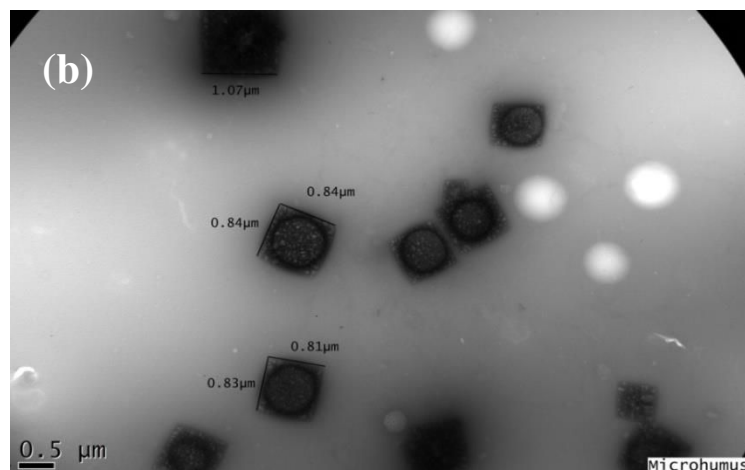
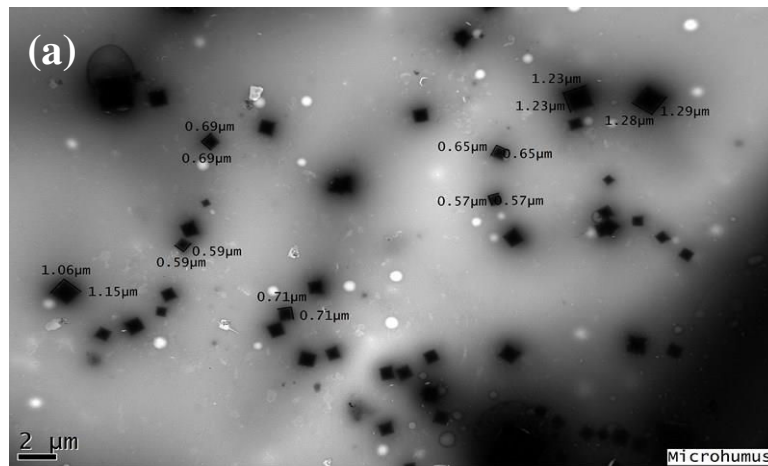
La composition élémentaire des particules non séchées et des particules chauffées sur plaque n'est pas comparable. La température élevée a probablement dégradé les polyphénols en produits volatils. En effet, les polyphénols sont thermiquement instables et peuvent être dégradés par une température élevée (Xi et al., 2013). Ainsi la proportion de C et O (provenant des polyphénols) a diminué significativement tandis que celle de Fe a augmenté.

Il a été démontré que les particules synthétisées avec du thé vert étaient recouvertes par des couches protectrices et stabilisantes formées de biopolymères polyphénoliques ou de composés hétérocycliques présents dans l'extrait de thé vert et solubles dans l'eau (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Njagi et al., 2011). D'après les résultats EDX le rinçage des particules à l'eau ultra pure n'a pas éliminé ces composés.

Observations au MET

1) Extrait de thé

Bien que l'extrait de thé vert utilisé lors de la synthèse ait été filtré à $0,45 \mu\text{m}$, des particules carrées, de taille supérieure ont été observées (entre $0,8$ et $1,6 \mu\text{m}$) sur les dépôts non osmiés. De fortes teneurs de potassium et de calcium ont été détectées et il s'agit probablement d'oxalate soluble présent dans l'extrait de thé vert (Liebman and Murphy, 2007; Honow et al., 2010). La teneur en oxalate soluble du thé vert Chinois varie de $8,3$ à $139,8 \text{ mg L}^{-1}$ (Honow et al., 2010).



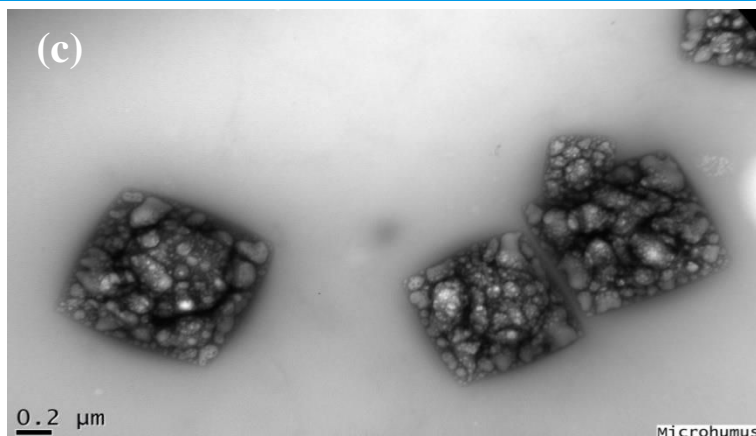


Figure II-9 : (a), (b) et (c) structure des particules non osmiées contenues dans l'extrait de thé vert

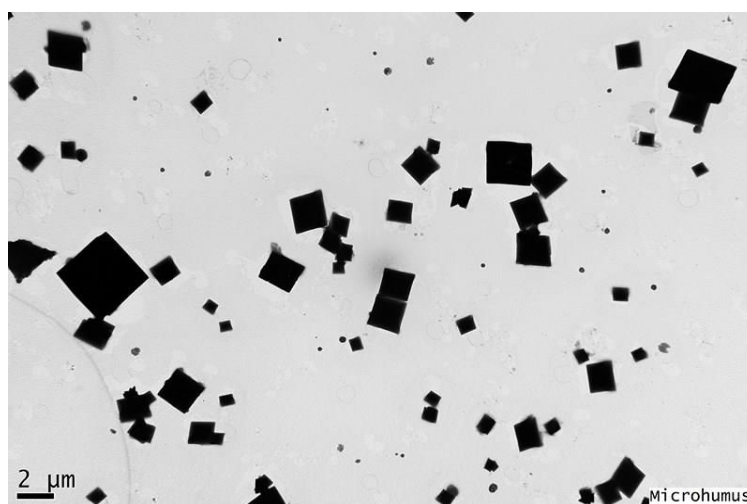


Figure II-10 : Image MET des particules restées sur le filtre de 0,22 μm non osmiées

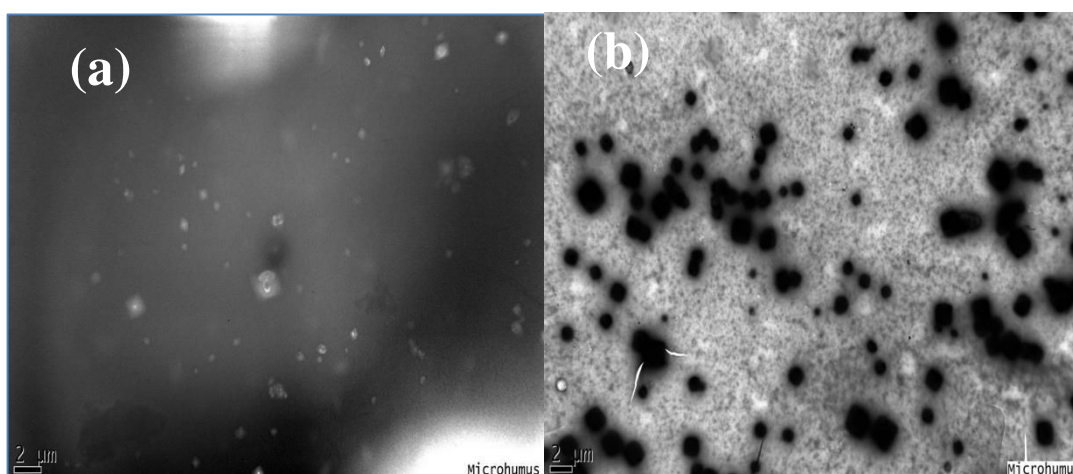


Figure II-11 : image MET d'échantillon d'extrait de thé vert osmié (a) non filtré et (b) ce qui reste sur le filtre à 0,22 μm

Sur les dépôts osmiés, l'osmium s'est fixé sur l'ensemble de l'échantillon (Figure II-11 (a)). L'observation n'est pas claire car l'échantillon est trop concentré. Après filtration de l'échantillon, on a observé des particules cristallisées carrées non osmiophiles contenant du K et Ca (résultats EDX) qui sont restées sur le filtre (Figure II-11 (b)). La morphologie et la composition EDX ont indiqué que ces particules pouvaient être des cristaux d'oxalate de calcium ou potassium. Le caractère non osmiophile était dû à l'absence de liaison C = C. Ces cristaux étaient dispersés dans une matrice organique osmiophile (polyphénols) avec une forte teneur en potassium.

2) Solution de sulfate de fer

La solution de sulfate ferreux contenait des particules micrométriques (cristaux) agrégées composées de soufre et de fer.

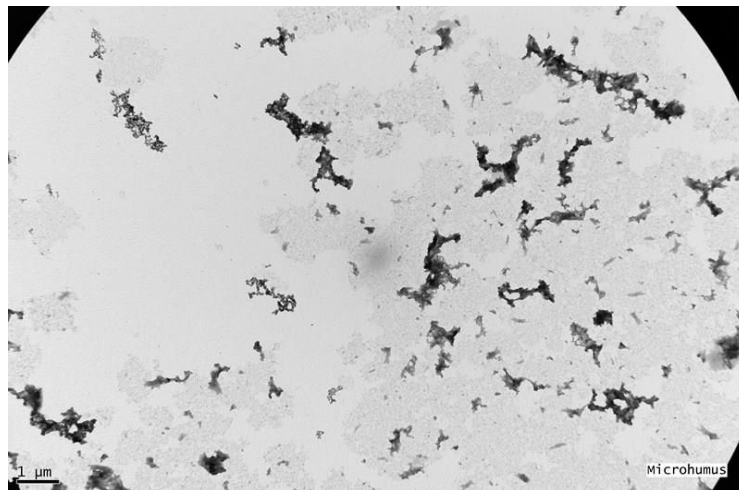


Figure II-12 : Image MET des cristaux de la solution de sulfate ferreux diluée 1000 fois

3) Mélange de thé vert et de sulfate ferreux

Les particules synthétisées ont été observées au MET avec et sans filtration (comme pour l'extrait de thé vert). Il s'est avéré que les images MET des particules osmiées et non filtrées étaient trop sombres pour être exploitables et que la filtration était nécessaire. En Figure II-13, on présente les particules non osmiées et non filtrées, en Figure II-14 les particules filtrées non osmiées et en Figure II-15 les particules filtrées et osmiées.

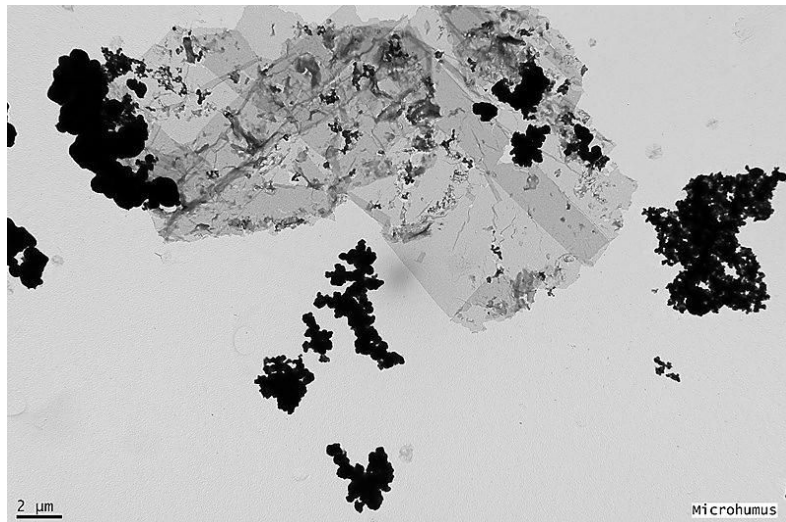


Figure II-13 : Particules non osmiées et non filtrées

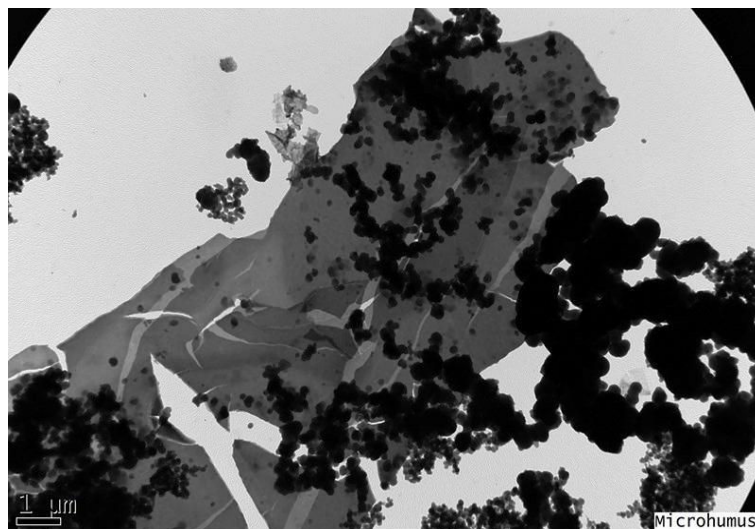


Figure II-14 : Particules filtrées et non osmiées

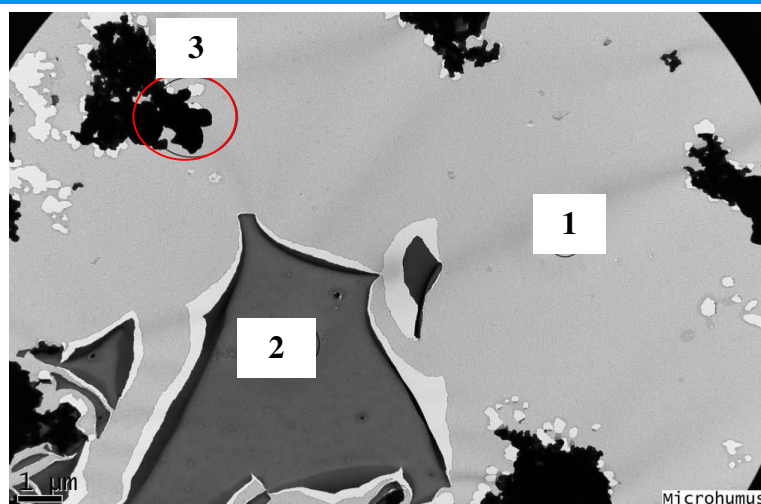


Figure II-15 : Particules filtrées et osmiées

La filtration à $0,22\ \mu\text{m}$ a permis une meilleure visualisation de la matrice thé et de son caractère osmiophile. La matrice formée avec le thé vert et le sel de fer (sous forme de pellicule) était un mélange de matières organiques colloïdales associées au potassium (présent uniquement dans le thé), au fer et au soufre (provenant du sel ferreux). Le Fe(II) s'est complexé aux matières organiques du thé vert. Une fine pellicule de particules est apparue sur les images (Figure II-13, Figure II-14 et Figure II-15) sur laquelle se sont déposées des particules agglomérées. Cette pellicule était osmiophile (elle contenait des composés organiques avec double liaison $\text{C}=\text{C}$) et ne contenait pas de cristaux carrés comme ceux observés dans l'extrait de thé.

On peut en déduire le processus de synthèse des particules suite au mélange d'extrait de thé vert et de sulfate ferreux. Les cristaux carrés présents dans le thé vert (probablement des cristaux d'oxalate de calcium et potassium) ont réagi avec les cristaux de sulfate de fer II pour former des particules agrégées de forme plus ou moins sphériques (en Figure II-15 (3)) et différentes de ce qui a pu être observée dans les témoins (thé vert et solution FeSO_4). Il est probable que ces particules formées soient des ligands ferrioxalate. Ces particules non osmiophiles étaient principalement composées de Fe, S, K et P.

L'image MET numérotée 2 en Figure II-15 illustre une fine pellicule osmiophile composée de matières organiques colloïdales et associée au potassium (présent uniquement dans l'extrait de thé) mais également aux éléments Fe et S (présents uniquement dans la solution de sulfate ferreux). Cette pellicule est un produit de complexation de la phase dissoute du sulfate ferreux et des matières organiques présentes dans le thé (phase osmiophile, hors cristaux).

On observe également une fine couche non osmiophile (Figure II-15 numérotée 1) représentant du fer dissous.

En conclusion, les observations au MET des réactifs et des produits nous ont donné des indications sur la voie de synthèse. Cette synthèse était la combinaison :

- d'une « complexation » des cristaux de sel ferreux et des cristaux carrés de l'extrait de thé pour former des particules d'une autre forme que l'on suppose être des complexes entre le fer et les oxalates de calcium et potassium et
- d'une complexation de matières organiques présentes dans le thé vert avec le fer dissous de la solution de sulfate ferreux.

4) Centrifugation et rinçage du mélange thé vert et sel ferreux

La procédure d'observation au MET était identique à celle du mélange sans centrifugation et rinçage.

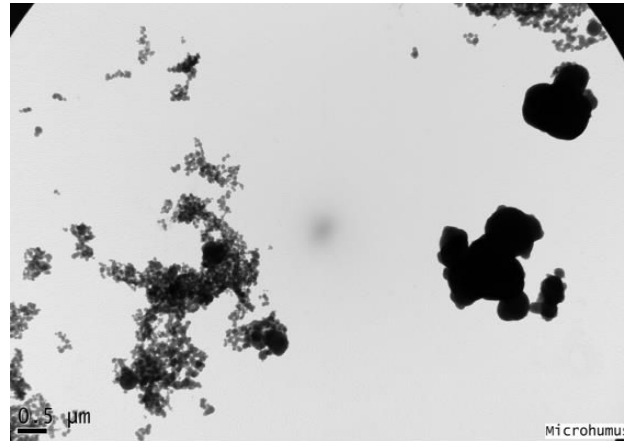


Figure II-16 : Particules non osmiées et non filtrées

On a observé deux types de particules (Figure II-16) : des fines particules semblables à celles des cristaux de sel ferreux formant un amas (partie gauche de l'image) et des amas de particules plus grosses (à droite de l'image) qui ne se trouvent ni dans l'extrait de thé vert ni dans le sel ferreux. Elles résultent de complexation des constituants du thé et du sel (complexation d'oxalate de potassium et calcium avec du fer), comme pour le mélange sans centrifugation et rinçage.



Figure II-17 : Particules filtrées et non osmiées

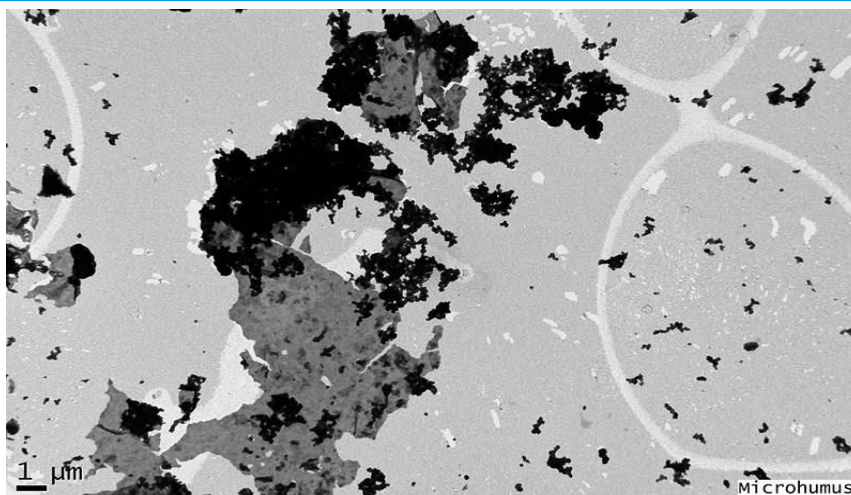


Figure II-18 : Particules filtrées et osmiées

Les résultats sont les mêmes que ceux obtenus sans rinçage ni centrifugation. On a observé les mêmes phases que pour le mélange thé et sel ferreux, les mêmes types de particules et les mêmes matrices pelliculaires osmiophiles avec les mêmes compositions élémentaires. La seule différence était l'état d'agglomération des particules « complexes », le rinçage à l'eau ultrapure a engendré des amas de « complexes » plus gros. Ainsi, le rinçage et la centrifugation n'ont pas modifié la composition ni la structure des particules formées (hormis une certaine agglomération). Le film de polyphénols recouvrant les particules n'a également pas été modifié.

Une distribution de taille a été établie après avoir mesuré la taille de 180 particules à partir des images MET. Sur l'ensemble des particules élémentaires analysées, le diamètre varie entre 63 nm et 467 nm. Ce résultat est cohérent avec les données de la bibliographie, dans laquelle les tailles de particules n'excèdent pas 500 nm (Nadagouda et al., 2010).

La courbe de distribution en nombre n'est pas symétrique (Figure II-20), les particules inférieures à 62 nm ne sont pas visibles avec le grandissement utilisé avec le MET. Le diamètre médian n'excède pas 200 nm, la taille moyenne est de 219 nm et l'écart type est de 90 nm. Dans l'analyse d'image par MET, des agrégats ont également été observés, leur taille était de l'ordre de 7 µm.

Nous pouvons observer sur la Figure II-19 que les particules semblent être constituées d'une agglomération de particules élémentaires. Nous pouvons comparer les résultats obtenus à l'aide de cette technique à ceux obtenus précédemment (Figure II-6) par granulométrie laser. Nous obtenions alors un D_{V50} de 13 µm. Cette différence pourrait être attribuée au fait que les particules s'agglomèrent lorsqu'elles sont en phase aqueuse.

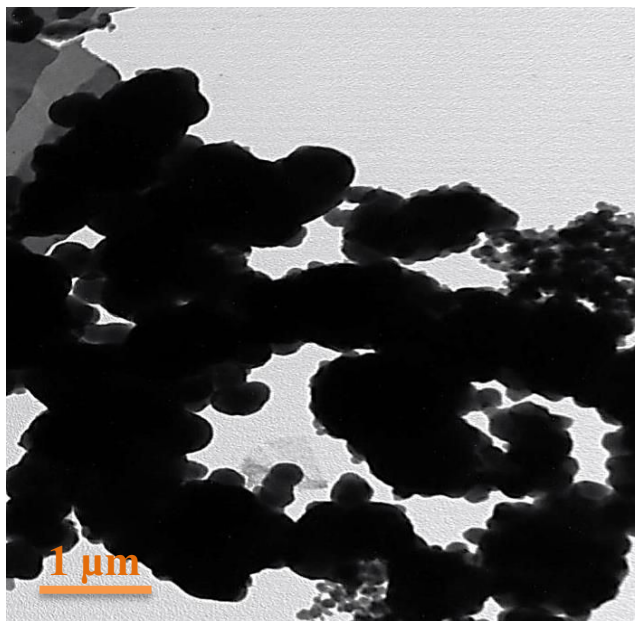


Figure II-19 : Image MET d'agrégats de nanoparticules synthétisées au thé vert

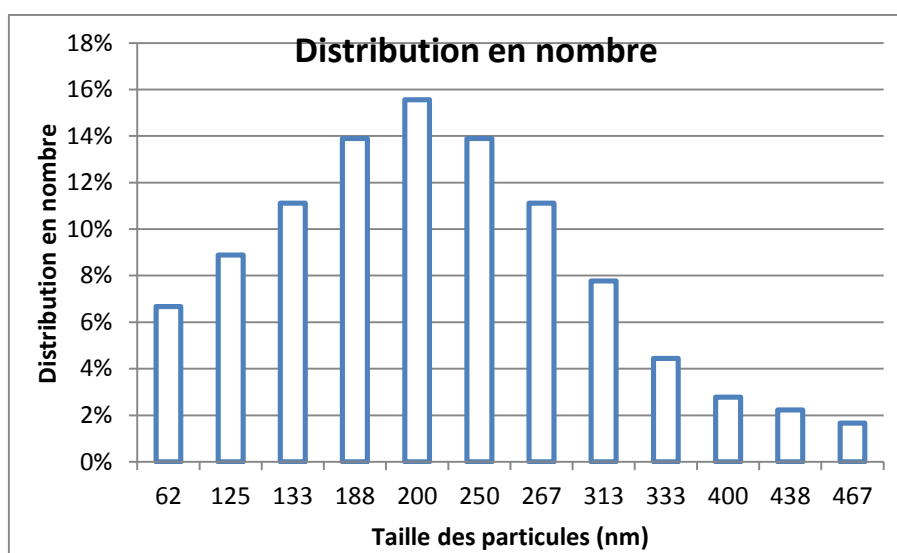


Figure II-20 : Analyse d'image au MET pour distribution en nombre

Dosage des polyphénols totaux

Les extraits de thé contiennent un certain nombre de polyphénols, le plus commun d'entre eux est l'épicatéchine ou ses formes d'ester avec l'acide gallique (Smuleac et al., 2011). La teneur d'extraits en polyphénols totaux est exprimée en milligramme équivalent d'acide gallique (EAG) par litre ou par gramme de matière sèche de thé (MS). Le résultat obtenu est de 2 240 mg EAG L⁻¹ soit une teneur de 112,12 mg EAG g⁻¹ MS.

Dans la bibliographie, les teneurs en polyphénols dans le thé varient selon le solvant utilisé et le temps d'extraction. En effet, Rusak et al. ont démontré que la teneur en polyphénols totaux était corrélée au temps d'extraction. Cette teneur varie de 759 à 2 377 mg EAG L⁻¹ pour le thé vert et de 423 à 2141 mg EAG L⁻¹ pour le thé blanc (Rusak et al., 2008).

Quel que soit le solvant, le temps optimal d'extraction des polyphénols du thé vert était de 30 min. Les solvants les plus performants étaient l'eau et une solution d'éthanol à 40% qui donnent respectivement une teneur en polyphénols totaux de 2 250 et 2 375 mg EAG L⁻¹.

Anesini et al. trouve une concentration en polyphénols dans le thé vert variant de 143,2 à 210,2 mg AGE g⁻¹ MS alors que dans le thé noir l'intervalle de concentration varie de 84,2 à 176,2 mg AGE g⁻¹ MS (Anesini et al., 2008).

Ainsi, la teneur de polyphénols du thé utilisé est proche de celles trouvées dans la bibliographie. La source de polyphénols, le solvant ainsi que le temps d'extraction que nous avons utilisés sont donc fiables. Nos choix de conditions expérimentales faits *a priori* se trouvent ainsi justifiés.

Potentiel zêta en fonction du pH

Visuellement, les suspensions aqueuses des particules synthétisées (pH 3,5) étaient stables, aucun changement de couleur n'a été observé pendant un mois. Par contre, on a observé une sédimentation totale et quasi immédiate à pH 1,6.

Les courbes de potentiel zêta en fonction du pH obtenues pour les deux forces ioniques (Figure II-21) ont montré que le potentiel était nul à faible pH et diminuait à mesure que le pH augmentait, jusqu'à des valeurs de l'ordre de -35 mV à -45 mV à pH proche de 10. Ainsi, les particules portaient systématiquement une charge de surface négative. De plus, la valeur absolue du potentiel zêta à 10 mM était inférieure à celle mesurée à 1 mM. Ceci correspond bien à la compression de la double couche électrique à force ionique plus élevée qui engendre l'abaissement du potentiel zêta.

Tant que l'on n'a pas modifié le pH, celui-ci se situe aux alentours de 3,5 pour la suspension de particules. D'après la Figure II-21, le potentiel zêta correspondant est au voisinage de -25 mV, ce qui explique la stabilité de la suspension préalablement observée. Cette charge pourrait s'expliquer par la présence dans l'extrait de thé vert de molécules contenant des groupes fonctionnels alcooliques. Ces groupes peuvent être impliqués dans la réduction ainsi que dans la stabilisation des particules formées (Nadagouda et al., 2010).

La Figure II-21 montre qu'à pH 1,6, le potentiel zêta tend vers zéro ce qui explique la sédimentation préalablement observée.

Il existe très peu de références comportant des courbes de potentiel zêta en fonction du pH. Seuls Njagi et al. ont mesuré le pH de la suspension finale et le potentiel zêta pour des particules obtenues avec du son de sorgho (à la place du thé vert). Ils ont trouvé des pH de l'ordre de 2,2 pour des potentiels zêtas positifs de l'ordre de 13 mV (Njagi et al., 2011). Ainsi, la charge de surface dépend du type de réactif vert utilisé et des conditions de synthèse.

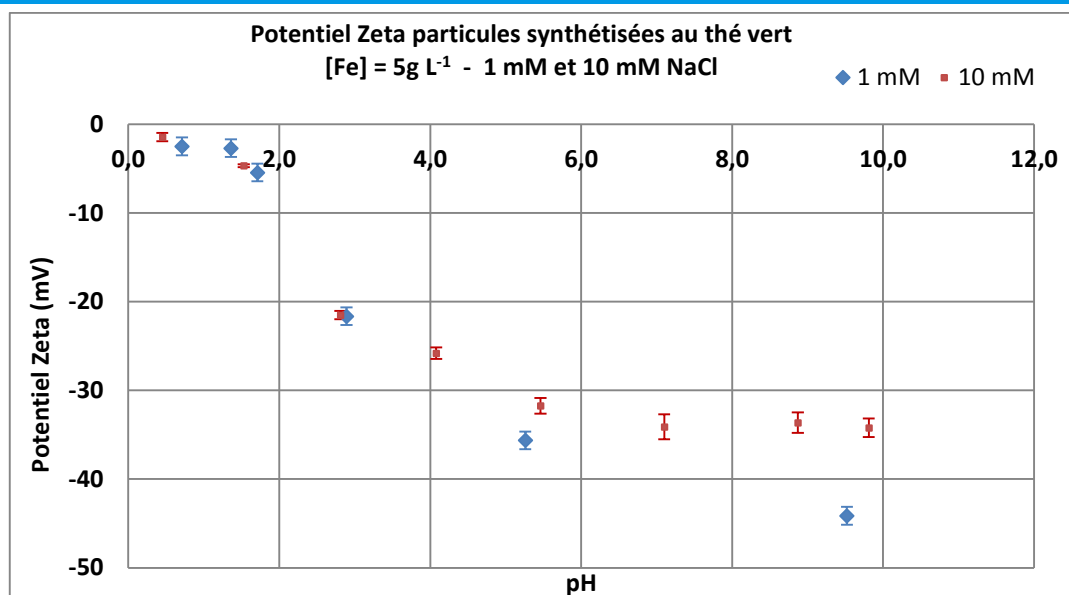


Figure II-21 : Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour les particules au thé vert

Au voisinage de la neutralité, la valeur absolue du potentiel zêta est supérieure à 30 mV, ce qui confère aux particules une bonne stabilité, meilleure que celle observée dans les suspensions aqueuses de poudres de fer, mais moins bonne qu'avec des polymères ou surfactants. Dans l'étude de (Sun et al., 2007) par exemple, le stabilisant utilisé dans la synthèse de nanoparticules de fer zérovalent a permis d'obtenir une valeur de potentiel zêta comprise entre -80 et -110 mV pour un pH variant de 8 à 10.

Spectroscopie Mössbauer

La Figure II-22 représente le spectre Mössbauer des particules de fer synthétisées au thé vert. Le premier doublet correspond à du Fe(III) haut spin, le deuxième doublet pose problème, il a certainement un éclatement quadripolaire de 1,28 mais c'est une valeur inférieure à celle observées pour le Fe(II) en configuration haut spin (de l'ordre de 2 mm/s) mais 1.28 est également supérieure à un éclatement quadripolaire pour du Fe(II) en configuration bas spin (de l'ordre de 0,2 à 0,3). C'est pourquoi, il est interprété comme un deuxième doublet de fer III (Abdelmoula, communication personnelle). Les paramètres hyperfins du spectre obtenu sont indiqués dans le Tableau II-4.

Le résultat marquant de cette analyse est qu'on a affaire à des composés de Fe(III) et non de Fe⁰.

Tableau II-4 : Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire, abondance relative)

Particules au thé vert	Déplacement isomérique (mm s ⁻¹)	Eclatement quadripolaire (mm s ⁻¹)	abondance relative (%)
Doublet D1 Fe(III)	0,51	0,8	43
Doublet D2 Fe(III)	0,52	1,28	57

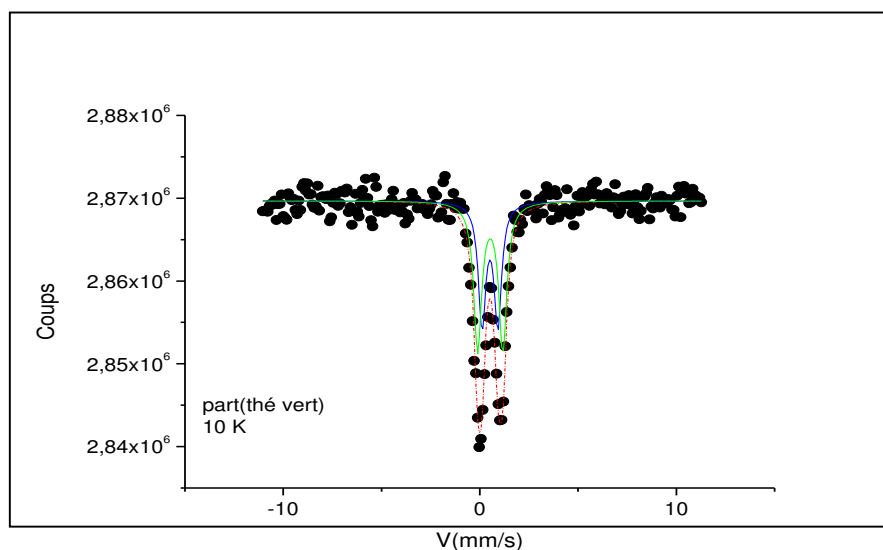


Figure II-22 : Spectre Mössbauer des particules de fer synthétisées au thé vert

Il est difficile de comparer à d'autres résultats car à notre connaissance, aucun spectre Mössbauer n'a été mesuré pour des particules de fer biosynthétisées. Les seuls points de comparaison concernent des résultats obtenus par diffraction des rayons X. En général, il s'agit de fer zéro amorphe (Nadagouda et al., 2010; Njagi et al., 2011) hormis du fer zéro cristallisé en système hexagonal (Nadagouda et al., 2010). Dans cette référence, ont été aussi détectés des oxydes de fer (Fe_3O_4), des oxyhydroxydes de fer (FeOOH) ainsi que des oxydes de type α - Fe_2O_3 , c'est-à-dire Fe^{II} et Fe^{III} , dans ce cas la présence conjointe des deux était bénéfique car les particules étaient utilisées pour la réaction de Fenton.

D'autres résultats (Nadagouda et al., 2010) ont montré l'influence du rapport massique thé:sel de fer sur la structure cristalline du fer. En effet, sur un ensemble de six échantillons préparés avec les mêmes réactifs (extrait de thé vert et solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [0,1 N]) l'analyse DRX sur l'ensemble des échantillons révèle la présence d'un pic d'intensité pouvant correspondre à du fer hexagonal et du fer amorphe. Des pics d'intensité DRX identifiés comme phase rhomboédrique de α - Fe_2O_3 ont également été détectés.

Ainsi nos résultats par spectroscopie Mössbauer sont cohérents avec ceux obtenus par DRX qui ont montré la présence de fer de valence différente de zéro (II et/ou III).

Donc cette synthèse verte ne conduit pas à du fer zérovalent comme reporté par différents auteurs (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Smuleac et al., 2011; Chrysochoou et al., 2012; Machado et al., 2013a).

3.2 Discussion

Ces résultats mettent en évidence des différences marquées entre les particules synthétisées au thé vert et les particules obtenues par des techniques avec des réducteurs conventionnels (borohydrure, dithionite...).

Le paramètre qui apparaît comme le plus influent est le **type de réactif vert** utilisé. Nous avons choisi le thé vert comme d'autres auteurs (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Shahwan et al., 2011; Smuleac et al., 2011; Chrysochoou et al., 2012), d'autres travaux ont été réalisés

avec du sorgho (Njagi et al., 2011), des cerises, des mûres et des grenades (Machado et al., 2013a) et nous avons également travaillé avec du jus de raisin (Annexe II-1).

Ces composés contiennent des polyphénols de nature différente, près de trois-quarts de ces derniers appartiennent au groupe des flavanols (les tannins), et largement représentés par des catéchines dont le plus important est l'épigallocatechine. Leur teneur en polyphénols totaux sont variables, par exemple le thé vert (Long Jing) utilisé par (Rusak et al., 2008) peut contenir de 759 à 2377 mg EAG L⁻¹ de polyphénols totaux. Selon le type et la teneur en polyphénols, des résultats différents ont été obtenus concernant la taille, la forme, la composition, la spéciation du fer et la charge de surface.

Il serait intéressant d'étudier systématiquement (pour des conditions d'extraction fixées) l'influence du type et de la teneur en polyphénols sur les propriétés des particules.

Le second point concerne la **stabilité des particules** en suspension au voisinage de la neutralité. Malgré la formation d'agrégats composés de particules élémentaires, nous avons montré que les suspensions étaient remarquablement stables (pas de sédimentation), ce qui constitue un point très positif pour l'application dans les conditions géochimiques. Il n'est pas nécessaire d'utiliser des additifs comme des tensio-actifs, huiles, polymères pour maintenir la stabilité.

Concernant la différence de taille entre les particules élémentaires et les agrégats, nos expériences ont montré que des résultats très différents étaient obtenus par les principales techniques utilisées à savoir la granulométrie laser et l'analyse d'image MET. Toutefois ces deux techniques concernent des états très différents puisque la première traduit le comportement en suspension tandis que la seconde caractérise des particules séchées individuelles. Ces deux types de caractéristiques sont complémentaires. Toutefois dans la comparaison de résultats issus de différentes références, il faut veiller à ne pas les amalgamer.

Enfin, nous avons démontré que **la valence du fer dans ces particules était un mélange de II et III et non de zéro** comme publié dans certaines références (Hoag et al., 2009; Nadagouda et al., 2010; Njagi et al., 2011; Shahwan et al., 2011; Smuleac et al., 2011; Chrysochoou et al., 2012; Machado et al., 2013a), ce qui sera examiné dans le chapitre III.

Toutefois, cette synthèse « verte » doit rester limitée car elle fait appel à des produits à vocation alimentaire (et de coût élevé), et ne saurait entrer en concurrence directe avec les produits issus de l'industrie chimique ou métallurgique. Seule une analyse de cycle de vie permettrait de quantifier les impacts de ces particules sur l'environnement.

3.3 Modes de synthèse des particules commerciales utilisées

Dans la plupart des recherches publiées depuis une quinzaine d'années, les nanoparticules sont soit fraîchement synthétisées au laboratoire (à partir de borohydrure de sodium principalement) soit commerciales et dans ce cas les nanoparticules Toda et Nanoiron sont les plus étudiées (voir chapitre I).

a) Poudre B

Les particules que l'on a utilisées font partie d'une large gamme de produits de fer carbonyle (Carbonyl Iron Powder). Cette poudre de fer carbonyle est produite par décomposition thermique du fer pentacarbonyle préalablement distillé pour une pureté élevée (Figure II-23). Au cours de la décomposition, une structure core/shell se crée. Les conditions de décomposition déterminent les principales propriétés telles que la distribution de taille des particules des produits intermédiaires. La qualité des produits obtenus dépend d'un certain nombre de procédés de finition tel que le broyage, la classification des distributions de taille, le malaxage et le revêtement des particules à la surface. Il est possible de diminuer la teneur des particules en C, O et N en appliquant un procédé de recuit sous hydrogène.

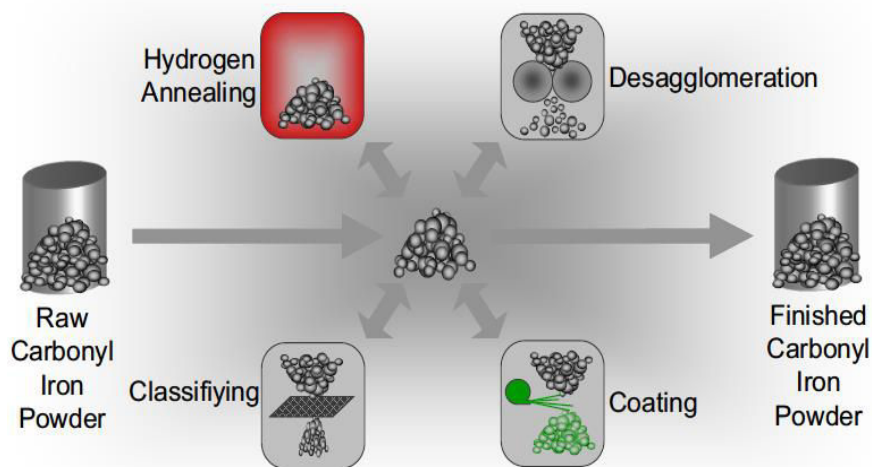


Figure II-23 : Processus de fabrication de la poudre B (fourni par le fabricant)

b) Poudres C1 et C2

Nous ne disposons d'aucune information sur leur mode de synthèse.

c) Poudre N

Nous ne disposons d'aucune information sur le procédé de fabrication de cette poudre. D'après les données du fabricant, les particules possèdent une taille moyenne de 50 nm, une surface spécifique de 20 à 25 m² g⁻¹, une teneur en fer zérovalent de 80 à 90 %*mass*. Les produits Nanoiron sont commercialisés sous forme de poudres sèches ou de suspensions stabilisées. Dans notre cas, il s'agissait de la poudre NANOFER STAR (Surface stabilized-Transportable-Air stable-Reactive). Ces particules sont commercialisées en tant que poudre à surface modifiée, supposées stables dans l'atmosphère.

d) Poudre S1

Ces particules sont synthétisées par atomisation d'eau « Water atomised iron powder ». Afin de produire des particules avec des densités plus élevées que celles fabriquées par l'éponge de fer, et afin d'en améliorer les performances, le procédé de « sponge iron » a été supplanté par celui de l'atomisation de l'eau. Ces poudres sont fabriquées à partir de ferrailles pures qui sont

fondues dans un four à arc électrique. Suite à cela vient l'étape d'atomisation qui consiste en la désintégration d'un jet mince de métal fondu qui passe au centre d'une douche annulaire dans laquelle il est pulvérisé par des jets d'eau à haute pression. Le fer liquide est transformé en gouttelettes de 20 à 250 μm .

Des études ont montré que lors de ce processus de fabrication, les particules métalliques produites s'oxydent à la surface à cause de l'interaction entre le métal fondu et le courant d'eau (Chasoglou et al., 2013).

Après atomisation, la poudre est séchée puis tamisée et recuite sous atmosphère inerte pour limiter l'oxydation de la surface. En raison de la réactivité supérieure des poudres synthétisées par atomisation à l'eau comparée au matériau brut, la poudre aura tendance à se réoxyder à des températures plus basses pendant la manutention. En conséquence, à la fin du processus de fabrication et malgré la recuisson, la poudre sera recouverte d'une couche d'oxydes de fer. Les poudres de fer atomisées à l'eau sont également caractérisées par une morphologie très irrégulière et une bonne résistance. En revanche, contrairement à l'éponge de fer, les particules n'ont pas de porosité interne, et possèdent une compressibilité supérieure.

e) Poudre S2

Cette poudre est composée de microparticules commercialisées par Höganäs et reportées dans la littérature dans le domaine de la dépollution des solvants chlorés (Velimirovic et al., 2013b). Dites « d'éponge », elles sont obtenues par l'une des techniques de fabrication les plus anciennes qui consiste à faire réagir à l'état solide un minerai riche en fer (magnétite ou hématite) et un mélange réducteur de coke et de chaux vive (CaO) dans un four tunnel à 1 200°C. La spécificité de ce procédé est de produire des poudres « éponge » très irrégulières, avec une porosité interne élevée engendrée par l'élimination de l'oxygène. Les particules produites sont plus riches en fer (90-94%) que la fonte (cela dépend aussi de la qualité du minerai). Suite à cela d'autres opérations sont mises en œuvre pour la production de ces poudres telles que le broyage, le recuit ou encore le tamisage. Ce type de poudres est souvent utilisé dans l'industrie automobile.

f) Poudre T

Selon le brevet US 2003/0217974 A1 déposé par Toda, la technique de fabrication des particules Toda RNIP (Reactive Nanoscale Iron Particles) est basée sur la réduction de particules de goéthite et d'hématite avec de l'hydrogène gazeux à haute température. Les particules de goéthite ont initialement un diamètre moyen de 50 à 500 nm, les particules d'hématite sont obtenues par déshydratation thermique de la goéthite à température comprise entre 250 et 350 °C, les particules de fer sont entre 350°C et jusqu'à 600°C.

Pour des températures supérieures à 600 °C, la réduction est tellement rapide qu'elle conduit à un frittage² excessivement accéléré entre les particules. Cela engendre des particules trop grosses avec des surfaces spécifiques très faibles. Il est préférable d'utiliser de l'azote gazeux ou de l'hydrogène (favorisé du point de vue industriel) comme réducteur.

² Frittage : procédé utilisé en métallurgie des poudres qui vise à agglomérer par chauffage des produits traités sans passer par un processus de fusion totale

Après réduction à haute température, les particules sont refroidies à 100 °C puis transférées dans de l'eau. Une oxydation se produit alors à la surface des particules formant un film d'oxyde composé de Fe₃O₄. Les particules finales sont composées de fer métallique au cœur et recouvertes d'une couche de Fe₃O₄ (déterminé par DRX). La composition approximative est de 50% mass en α-Fe au cœur et 50 mass.% Fe₃O₄ en surface. Leur taille moyenne déterminée par MET est de 70 nm, leur surface BET de 28,8 m² g⁻¹.

g) Poudre U1

La poudre est produite grâce à l'électrodéposition de fer sur une cathode. Ce fer subit un broyage contrôlé (electrolytic iron cathode deposit by controlled grinding), les particules sont **non recuites**. Les fabricants n'ont pas donné de précisions sur leurs étapes de fabrication.

La principale caractéristique du broyage électrochimique est l'utilisation d'une roue dans laquelle un isolant abrasif, tel que des particules de diamant, est situé dans un matériau conducteur. Cette roue devient l'outil de cathode. Les particules non conductrices agissent comme un élément d'espacement entre la roue et la pièce de travail, en fournissant un espace inter-électrode constant, à travers lequel l'électrolyte est évacué.

Une large application de broyage électrochimique concerne la production d'outils de coupe de carbure de tungstène.

Un brevet a été déposé en 1979 aux USA de référence (**4,134,800**) sur ce procédé de production de fer électrolytique (Process for electrolytic iron powder). Ce procédé permet de produire des copeaux et des plaquettes de fer friables et prêtes pour le broyage mécanique en poudre fine. La production du fer passe par le maintien d'un bain électrolytique contenant une solution de sulfate ferreux concentré entre 36 et 40 g L⁻¹ en combinaison avec une solution de sulfate d'ammonium concentré entre 24 et 28 g L⁻¹, le ratio massique Fe²⁺/NH₃ doit être dans la gamme de 1,4-1,6 et le pH de l'électrolyte compris entre 5,6 et 6,0. Le fer à haute pureté est déposé par électrolyse sur la cathode, retiré de la cathode et mécaniquement pulvérisé pour produire de « fines » poudres avec des tailles de particules de 44 μm.

h) Poudre U2

Comme pour la poudre U1, le fer est d'abord obtenu par électrodéposition, puis la poudre est obtenue par broyage contrôlé. La différence avec le cas précédent est liée au fait que les particules sont recuites. Les données sur le recuit ne sont pas disponibles.

i) Poudre U3

Cette poudre de fer est synthétisée à partir de fer carbonyle, les particules sont ensuite recuites. Aucun détail de synthèse n'est donné par le fournisseur.

3.4 Caractérisation des poudres de FZV commerciales : Tailles et Morphologies

3.4.1 Distribution granulométrique des particules commerciales

La distribution granulométrique est rarement donnée dans les références, et si c'est le cas, elle est donnée en distribution massique ou en nombre plutôt qu'en volume. C'est pourquoi, les distributions volumiques obtenues ont été transformées en distribution massique.

Dans la littérature, la distribution en nombre est déterminée par analyse des images MET (He and Zhao, 2005; Li et al., 2006). Les résultats ont donné un nombre total de particules de 286 avec une taille comprise entre 4 et 60 nm. Dans la seconde référence (Li et al., 2006), il s'agissait d'un lot de 400 particules ; plus de 80% des particules possédaient une taille inférieure à 100 nm alors que 50% étaient inférieures à 60 nm. Dans le cas de (Sun et al., 2006) la distribution a été mesurée avec un spectromètre acoustique qui utilise des impulsions sonores transmises à travers les particules en suspension.

Dans notre cas, la granulométrie laser permet d'avoir une information primordiale sur le comportement des poudres et leur dispersion dans l'eau : on peut en déduire l'état d'agglomération des particules en suspension aqueuse. Mais cette technique à elle seule ne suffit pas à déterminer la taille des particules élémentaires. Une observation au MET complètera nos données sur les dimensions des particules.

La distribution granulométrique des poudres étudiées est représentée par des distributions en volume. Celle concernant le fer *U2* est présentée ici (Figure II-24), les autres se trouvent en annexe. Les résultats des diamètres équivalents en volume sont résumés dans le Tableau II-5. Dans certains cas, les distributions étaient monomodales et dans d'autres cas bimodales. Le nombre de pics observés avec et sans ultrasons est indiqué dans le Tableau II-5. D'après les résultats granulométriques, **toutes les poudres de fer analysées étaient micrométriques**, alors que les particules de type *N* et *T* étaient annoncées comme nanométriques. Ces résultats sont principalement dus à l'agrégation des particules en suspension aqueuse. Il aurait été intéressant de confronter différentes techniques de mesure car le résultat peut dépendre du mode de préparation de l'échantillon.

Comparaison entre nos résultats et les données des fournisseurs

Pour *C1*, le D_{v50} annoncé était compris entre 3,3 et 4,3 μm , on a trouvé un diamètre équivalent du même ordre (5,8 μm) sans ultrasons tandis qu'en appliquant des ultrasons on a changé d'ordre de grandeur (41,3 μm). Pour *C2*, le D_{v50} annoncé était de 2,5 μm , le diamètre analysé est du même ordre (3,8 μm).

Pour *S1 et S2*, le diamètre moyen est annoncé inférieur à 45 μm , de même pour *U1, U2 et U3* (inférieurs à 46 μm). Ces indications sont peu précises et les résultats que nous avons obtenus sont inférieurs aux valeurs indiquées.

Tableau II-5 : Résultats obtenus par granulométrie et donnant le D_{v50} de chaque qualité de fer

Echantillon	Avec Ultrasons (1 min)		Sans Ultrasons	
	Nombre de Pics	D_{v50} (μm)	Nombre de Pics	D_{v50} (μm)
<i>B</i>	1	5,1	1	4,7
<i>CI</i>	3	41,27	1	5,8
<i>C2</i>	1	4,0	1	4,0
<i>N</i>	2	2,7	2	11,8
<i>SI</i>	1	38,4	1	37,0
<i>S2</i>	1	41,7	1	43,5
<i>T</i>	2	2,19	3	12,3
<i>UI</i>	1	25,3	1	24,5 ?
<i>U2</i>	1	26,3	2	31,3
<i>U3</i>	2	11,9	2	27,1

Pour l'échantillon *B*, les particules devaient être de tailles inférieures à 100 μm (Velimirovic et al., 2013a). Ces particules ont été utilisées dans les travaux de Cullen qui n'a pas fait d'analyse mais qui a cité les spécifications du fabricant, la taille moyenne (le type de moyenne n'est pas précisé) était de 1 μm (Cullen et al., 2011). Les dimensions des particules *B* sont également citées par Gheju (Gheju, 2011) elles sont de 0,77 μm . Ces tailles sont du même ordre que celui que nous avons obtenu par granulométrie laser (environ 5 μm). Pour l'échantillon *N*, les particules devraient, d'après la FDS, avoir un $D_{v50} < 0,05 \mu\text{m}$, alors qu'on a mesuré un diamètre de 2,7 μm en utilisant des ultrasons. De même, les particules *T* ne devraient pas dépasser un diamètre moyen de 0,07 μm or nos mesures avec ultrasons donnent 2,19 μm .

En résumé, les diamètres obtenus par granulométrie correspondent aux données fournies par les fabricants pour les microparticules mais pas pour les nanoparticules (*T* et *N*). Des analyses au MET sont nécessaires pour une observation précise des particules élémentaires et pour compléter nos résultats.

Effets des ultrasons sur la taille

La distribution granulométrique a été mesurée à partir de suspensions aqueuses avec et sans ultrasons (annexe II.1). Les résultats obtenus pour l'ensemble des particules montrent deux types de courbe de distribution, une distribution monomodale (homogène) et une autre multimodale (hétérogène). Nous allons détailler ici un exemple montrant des distributions mono- et bimodales obtenues avec la poudre *U2* (Figure II-24).

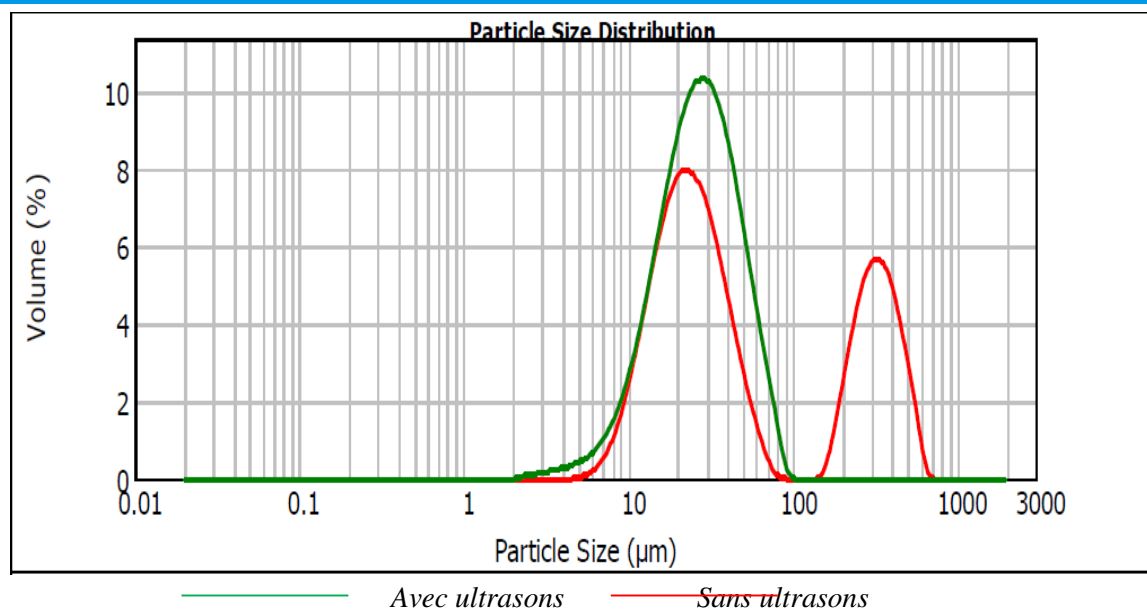


Figure II-24 : Distribution granulométrique avec et sans ultrasons des particules U2

La courbe verte en Figure II-24 illustre une distribution monomodale, indiquant la présence d'une seule population de particules caractérisée par une seule taille moyenne ($D_{v50}=26,3 \mu\text{m}$). La courbe rouge (obtenue sans ultrasons) indique une distribution bimodale. Les deux pics de cette courbe témoignent de la présence de deux populations différentes, la première caractérisée par un mode de distribution, $d_f = 25 \mu\text{m}$ et l'autre caractérisée par $d_f = 300 \mu\text{m}$. (Le mode de distribution est le diamètre moyen de la classe la plus fréquente, il correspond au maximum de la courbe des fréquences relatives). Dans ce cas, l'application d'ultrasons durant 1 min permet de passer d'une distribution bimodale (en rouge) à monomodale (en vert). Les agglomérats de plus de $100 \mu\text{m}$ de diamètre ont été cassés.

De même, pour **C1**, **U2** et **T**, la présence d'ultrasons modifie le nombre de pics et donc le type de distribution granulométrique, ce n'est pas le cas de la poudre **C2**. Par contre les ultrasons n'ont pas d'effet sur le type de distribution granulométrique des particules : **S1**, **S2**, **U1** et **B** qui présentent des distributions normales monomodales, ni sur les particules **U3** et **N** pour lesquelles la distribution reste bimodale.

Toutefois, les résultats donnés par l'appareil et présentés ici sont des distributions en volume, qui privilégient la prise en compte des particules les plus grosses. Ainsi, la **moyenne en volume** donne beaucoup d'importance aux plus grandes particules qui sont dans la plupart du temps des agglomérats constitués de fines particules. Il pourrait être pertinent de transformer les résultats en distributions en nombre.

Pour synthétiser l'ensemble, les Figure II-25 et Figure II-26 représentent un classement des particules sans et avec ultrasons.

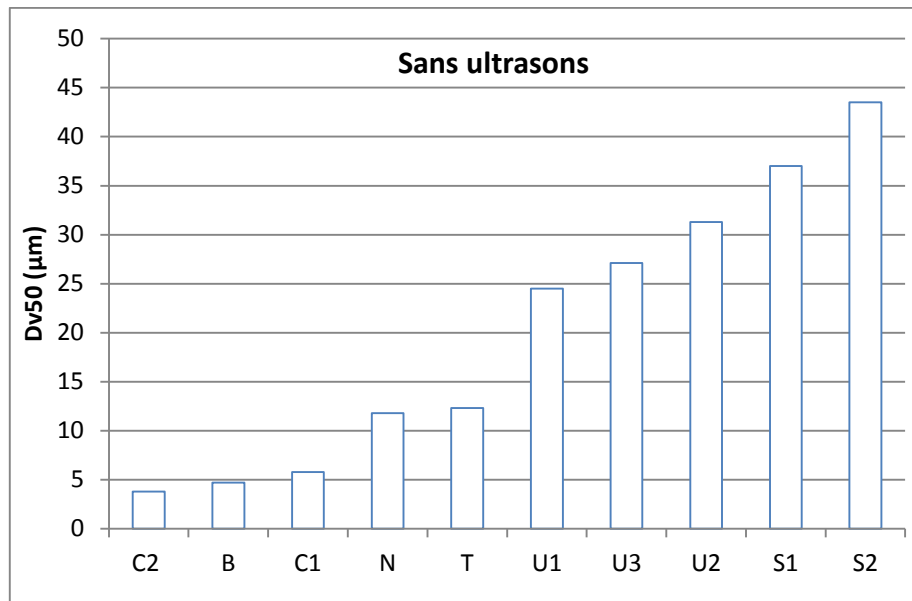


Figure II-25 : Classification ascendante des D_{v50} de particules commerciales mesurées sans ultrasons

On constate que **la taille moyenne des particules varie entre 3 et 45 µm**. On peut les classer en 2 catégories : les particules fines inférieures à 5 µm (**B, C1, C2**), et les particules avec des tailles entre 10 et 45 µm.

De même pour les particules passées aux ultrasons, elles peuvent être aussi classées en 2 catégories :

- Petite taille : avec des diamètres inférieurs à 5 µm (**B, C2, N et T**)
- Taille moyenne : avec un diamètre compris entre 10 et 40 µm (**S1, S2, U1, U2 et U3**).

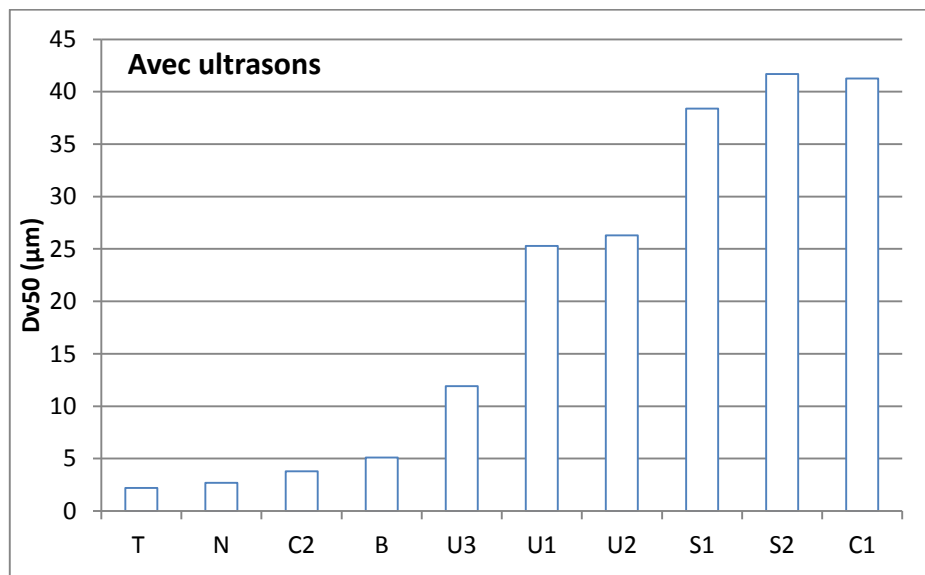


Figure II-26 : Classification ascendant des D_{v50} de particules commerciales mesurées sans ultrasons

En conclusion, quel que soit l'effet des ultrasons sur la courbe de distribution, la granulométrie donne une information sur la taille des particules en suspension aqueuse qui est très différente

lorsqu'elles sont sous forme sèche. Afin de connaître la véritable taille des particules élémentaires composant les poudres, il est nécessaire d'observer les poudres au MET.

3.4.2 Morphologie et composition élémentaire des particules observées par MEB/EDX

Les observations au MEB et la sonde EDX ont révélé la morphologie et la composition élémentaire des particules.

Morphologie des particules

Les particules ont été classées selon leur forme en 4 catégories :

- Les particules de formes irrégulières (*C1*, *S1* et *S2*),
- Les particules en forme de fibres (*C2*),
- Les particules en forme de plaques (*U1* et *U2*),
- Les particules sphériques (*B*, *N*, *T* et *U3*).

Les images MEB illustrent parfaitement ces catégories de formes et sont présentées par les figures ci-dessous (de 21 à 30).

Formes irrégulières (*C1*, *S1*, *S2*)

Les particules *S1* et *S2* ont des formes complètement irrégulières. Elles sont fabriquées par des procédés différents (partie 3.3). La structure « éponge » des particules *S2* et leur porosité élevée est visible par MEB. Les particules *C1* sont composées d'un mélange de particules irrégulières, lorsqu'elles sont agglomérées, elles forment des pseudo-sphères.

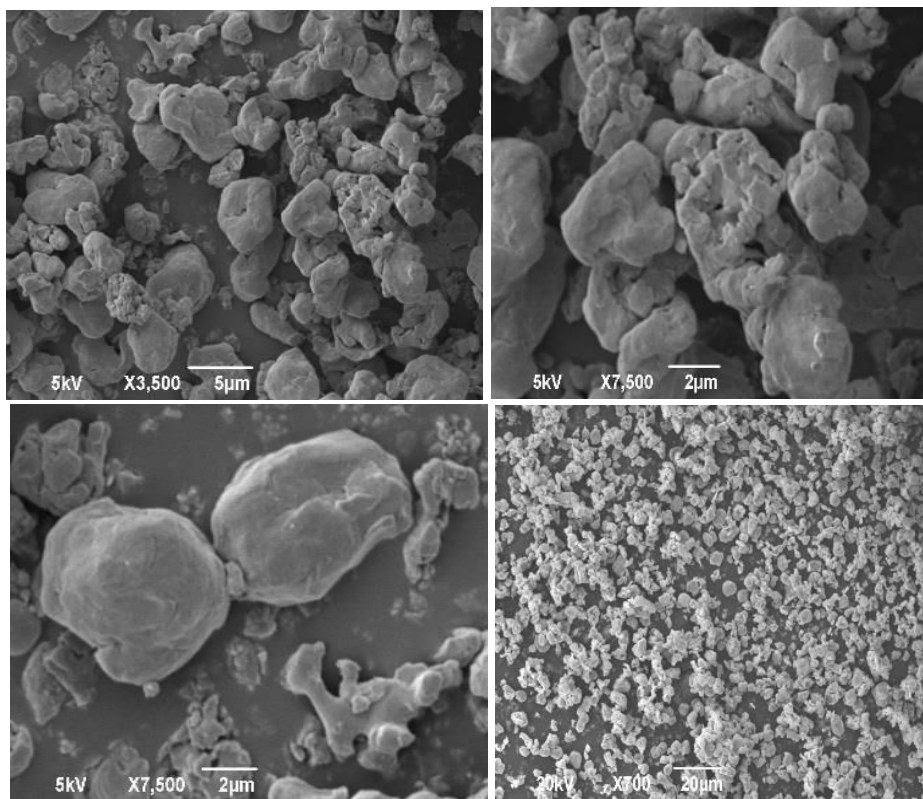


Figure II-27: Morphologie des particules *C1* observées au MEB

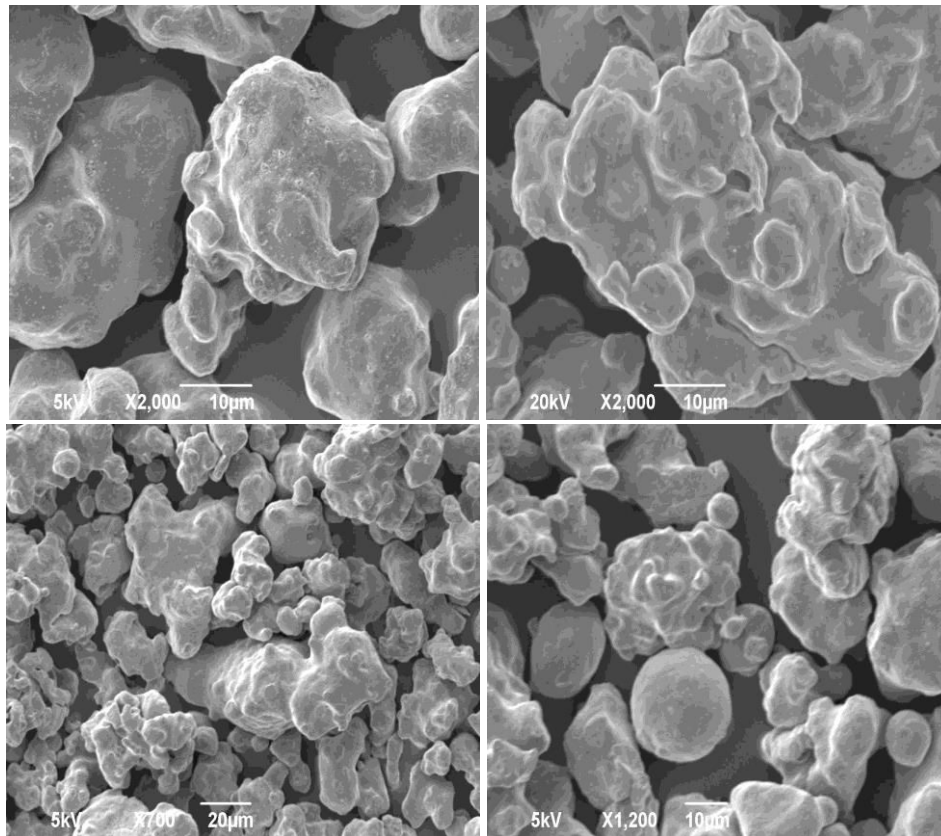


Figure II-28 : Images des particules S1 observées au MEB

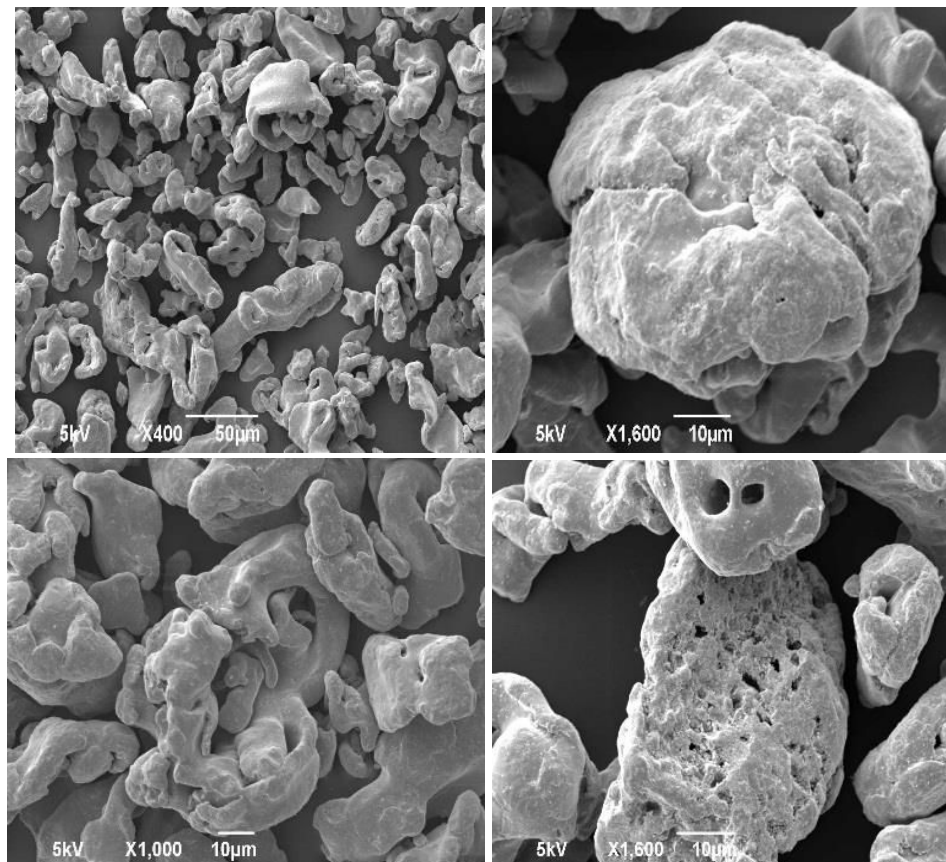


Figure II-29 : Images des particules S2 observées au MEB

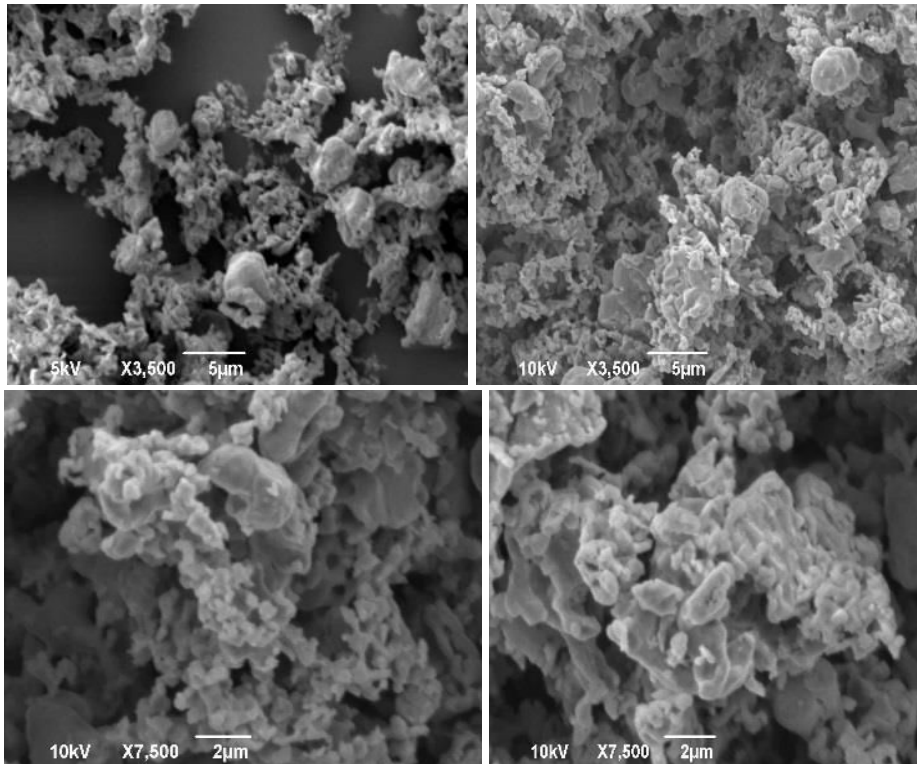
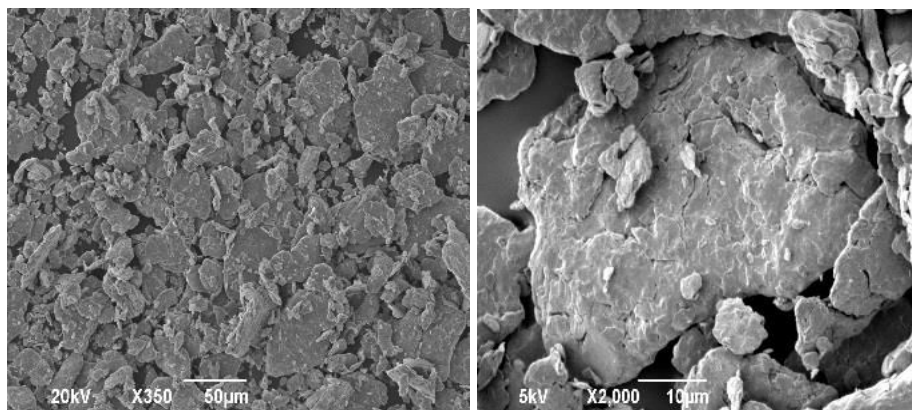
Forme de fibres (C2)

Figure II-30: Morphologie des particules C2 observées au MEB

Forme de plaques (U1 et U2)

D'après la fiche technique fournie par le fabricant, *U1* et *U2* sont des poudres synthétisées de la même façon (**partie 3.3**), la seule différence est que *U1* est non recuite alors que *U2* est recuite. Le recuit des particules ne modifie ni la taille ni la morphologie des particules. Les images MEB de *U1* et *U2* sont très semblables.



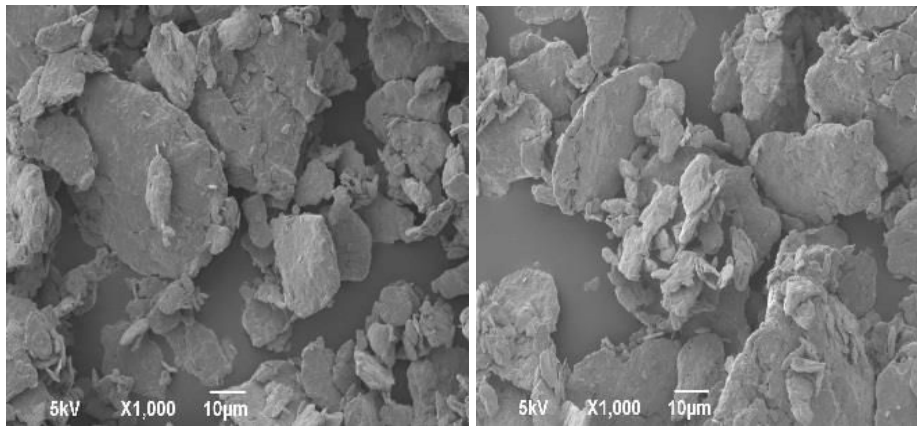


Figure II-31 : Morphologie des particules U1 observées au MEB

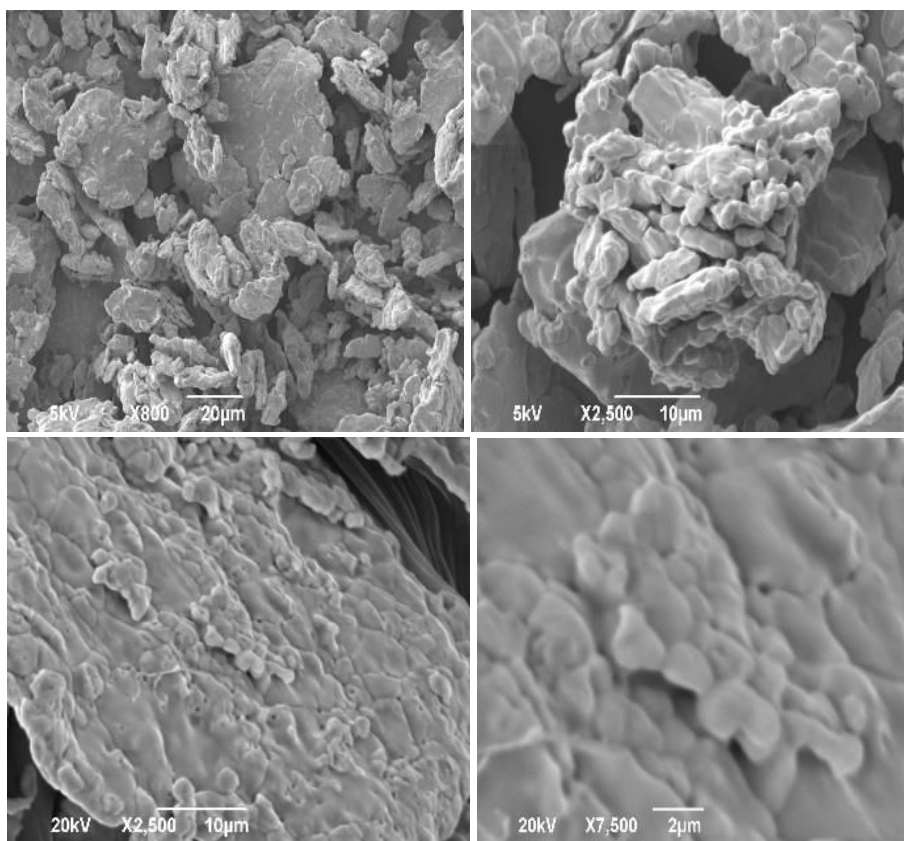


Figure II-32 : Morphologie des particules U2 observées au MEB

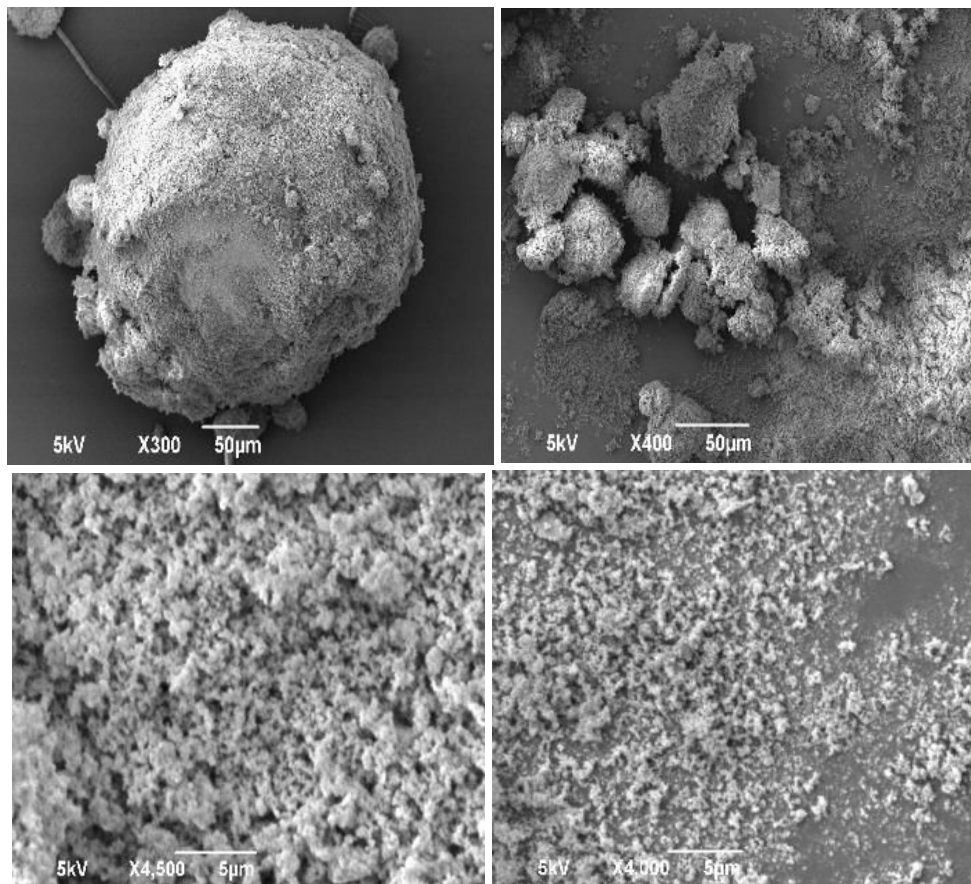
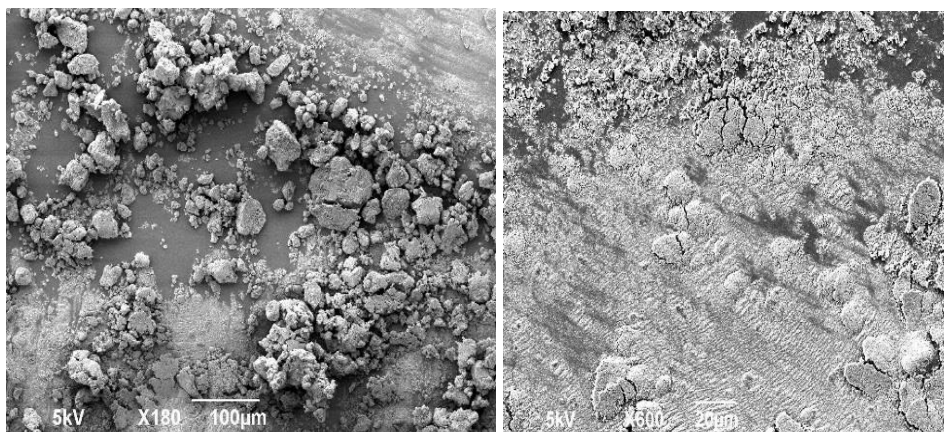
Forme sphérique (B, N, T et U3)

Figure II-33 : Image des particules N observées au MEB

Les particules *N* sont vendues comme étant nanométriques, elles s'agglomèrent très vite et forment de grosses particules (Figure II-33), les agglomérats formés sont constitués de particules ultrafines.



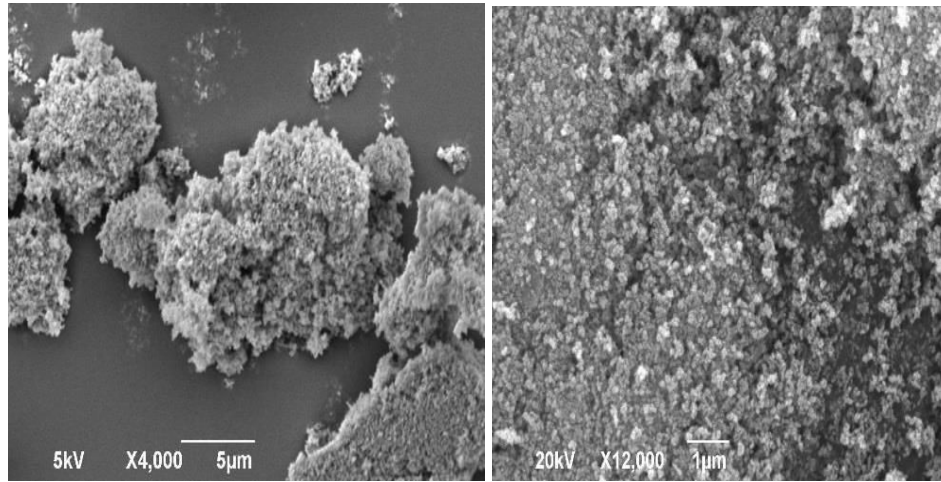


Figure II-34 : Image des particules T observées au MEB

Comme pour la poudre *N*, les particules *T* s'agglomèrent fortement (agrandissement à 180 et à 4000). La poudre *T* est ultrafine, elle est constituée de particules nanométriques qui s'agglomèrent pour former de grosses particules micrométriques.

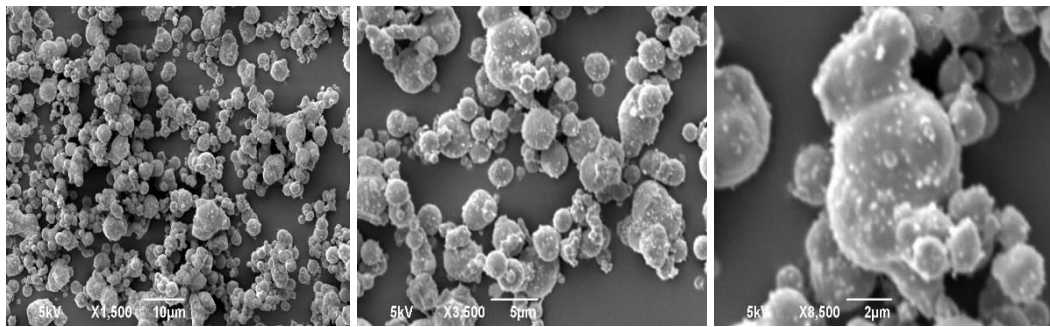


Figure II-35 : Morphologie des particules U3 observées au MEB

Les particules *U3* sont sphérique, et forment moins d'agrégats que les particules ultrafines *N* et *T*. C'est une poudre de fer carbonyle recuite, comme pour les particules *B*, elles sont sphériques et s'agglomèrent facilement.

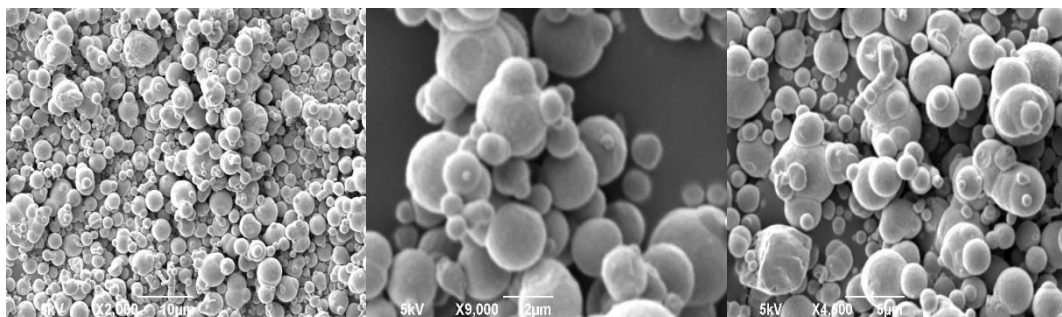


Figure II-36 : Morphologie des particules B observées au MEB

Composition élémentaire

Les poudres caractérisées sont produites par différents procédés qui impactent sur leur taille, morphologie et sur leur composition. Une comparaison entre leur composition élémentaire est illustrée dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Composition élémentaire massique moyenne des particules commerciales (% massique)

Type de fer	Fe	C	O	Si
B	86,8	11,6	1,6	0,04
C1	79,1	17,9	2,8	0,04
C2	85,8	12,4	1,7	0,04
N	84,8	7,3	6,1	1,8
S1	92,6	5,6	1,8	0,1
S2	93,7	4,6	1,5	0,2
T	81,0	10,7	8,3	0,00
U1	94,3	3,1	2,5	0,1
U2	94,1	4,9	0,9	0,03
U3	86,1	11,8	1,7	0,4

Pour toutes les particules, la teneur de fer élémentaire est entre 79% et 94%. Les poudres les plus chargées en fer sont **S1**, **S2**, **U1** et **U2** avec une composition massique en fer supérieure à 90%. Or les données fournies par les fabricants indiquent une composition en fer entre 98 et 99% pour l'ensemble des particules, à l'exception de l'échantillon **U3** qui ne sont composées que de 60,5% de fer.

Le silicium trouvé dans la composition des particules est dû aux pics de fuite du silicium induits par l'EDX. Les particules **U1** et **U2** sont synthétisées de la même façon mais la poudre **U2** a subi un recuit. Or, les résultats EDX montrent une composition de 2,47% d'oxygène pour **U1** contre 0,94% pour **U2**. La différence n'est pas significative, le recuit n'empêche pas l'oxydation des poudres lorsqu'elles sont exposées à l'air.

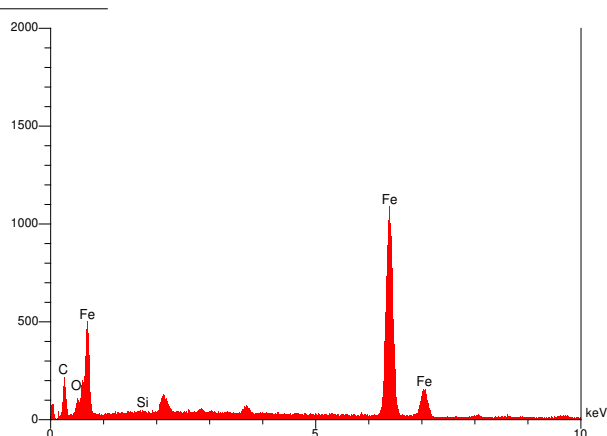
Spectre EDX**Exemple du spectre C1**

Figure II-37 : Spectre EDX des particules C1

1.1.1 Microscopie à transmission (MET)

Les poudres *B*, *C1*, *N*, *S2*, *T* et *U2* ont été observées au MET.

Particules B

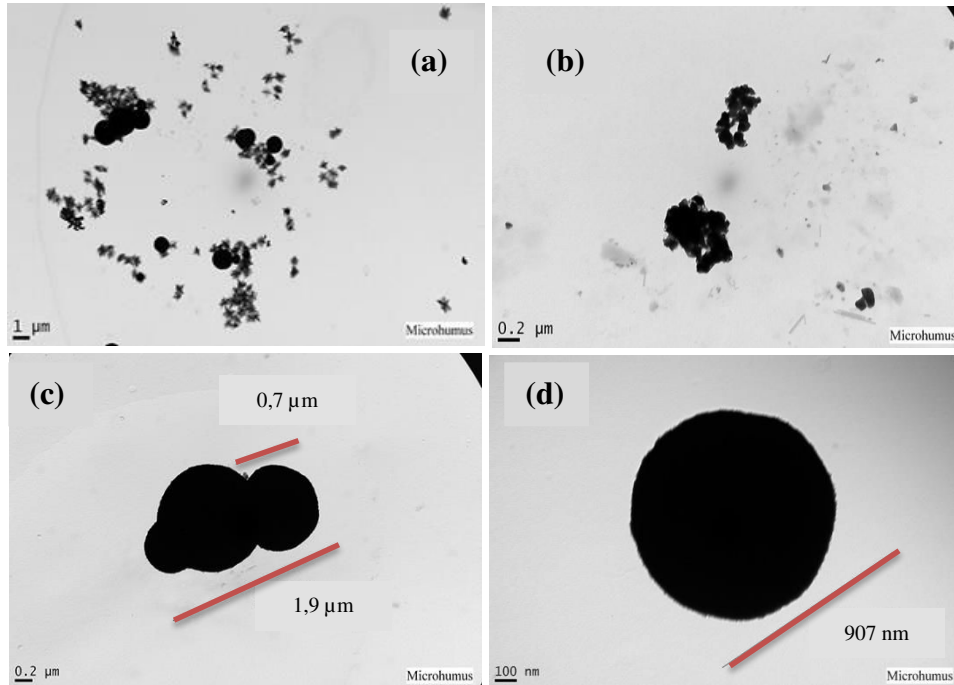
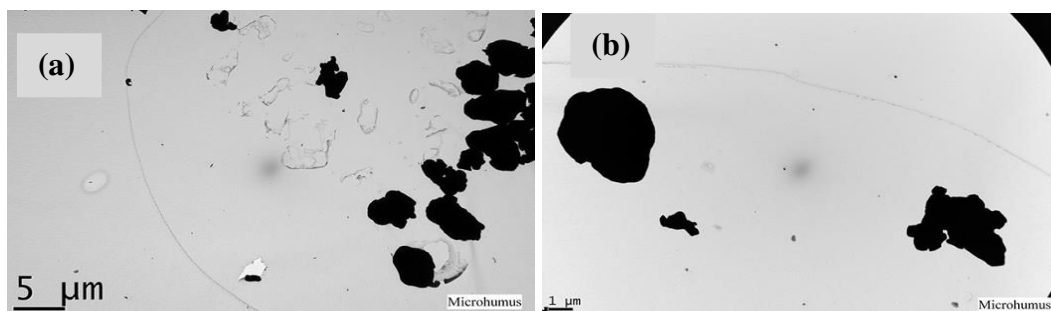


Figure II-38 : Images MET des particules *B*

Cet échantillon est plus ou moins homogène, les particules sont sphériques, mais de différentes tailles. On observe d'une part des particules micrométriques de 0,5 à 0,9 μm et d'autre part une poudre très fine composée de nanoparticules qui forment des agrégats.

Particules C1



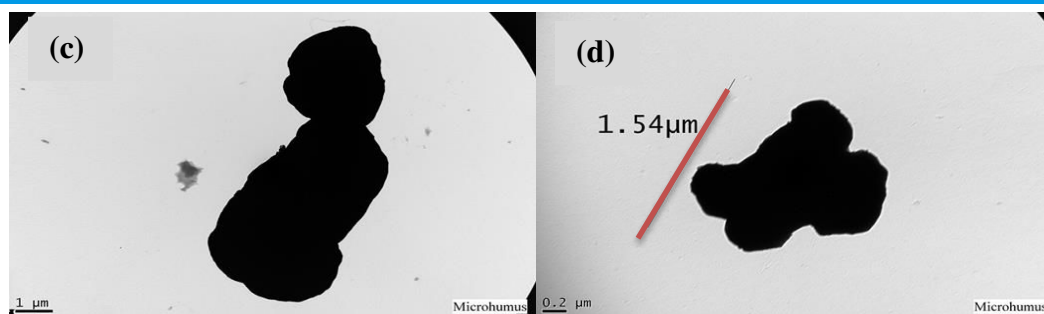


Figure II-39 : Images MET des particules C1

Les particules *C1* sont relativement homogènes, elles sont micrométriques, la taille des particules dépasse 1 µm. Les formes de ces particules sont plus ou moins arrondies, elles peuvent être considérées comme des pseudo-sphères.

Particules N

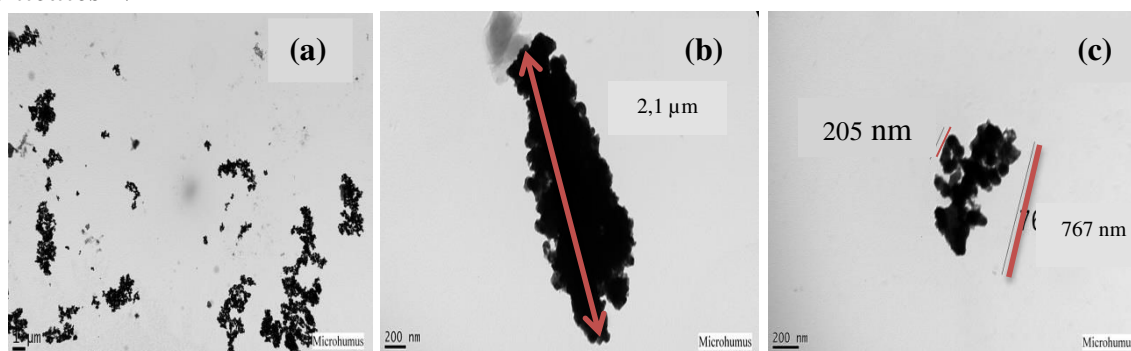


Figure II-40 : Images MET des particules N

Cet échantillon est un mélange de particules nano et micrométriques, sphériques et très agrégées, qui forment des agglomérats dont la taille peut aller jusqu'à 2 µm. La forme de certains agrégats est proche de celle des agrégats de l'échantillon *T* mais les particules élémentaires *T* sont visiblement plus petites. Les particules élémentaires composant cet échantillon sont de l'ordre de 100 nm.

Particules S2

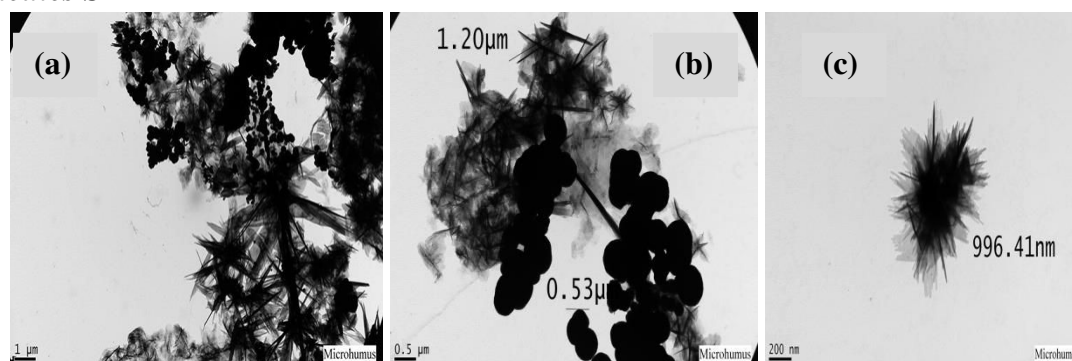


Figure II-41 : Images MET des particules S2

L'échantillon **S2** est hétérogène, composé d'un mélange de particules avec plusieurs faciès illustrés par la Figure II-41. Il s'agit d'un mélange de particules plus ou moins rondes (de même forme que celle observée pour **CI**) avec une taille de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ et des particules en forme « d'oursin » qui peuvent atteindre la taille de $1 \mu\text{m}$. Ces deux types de particules forment de gros agrégats (illustrés en Figure II-41 (a)) de dimensions supérieures à $10 \mu\text{m}$.

Particules **T**

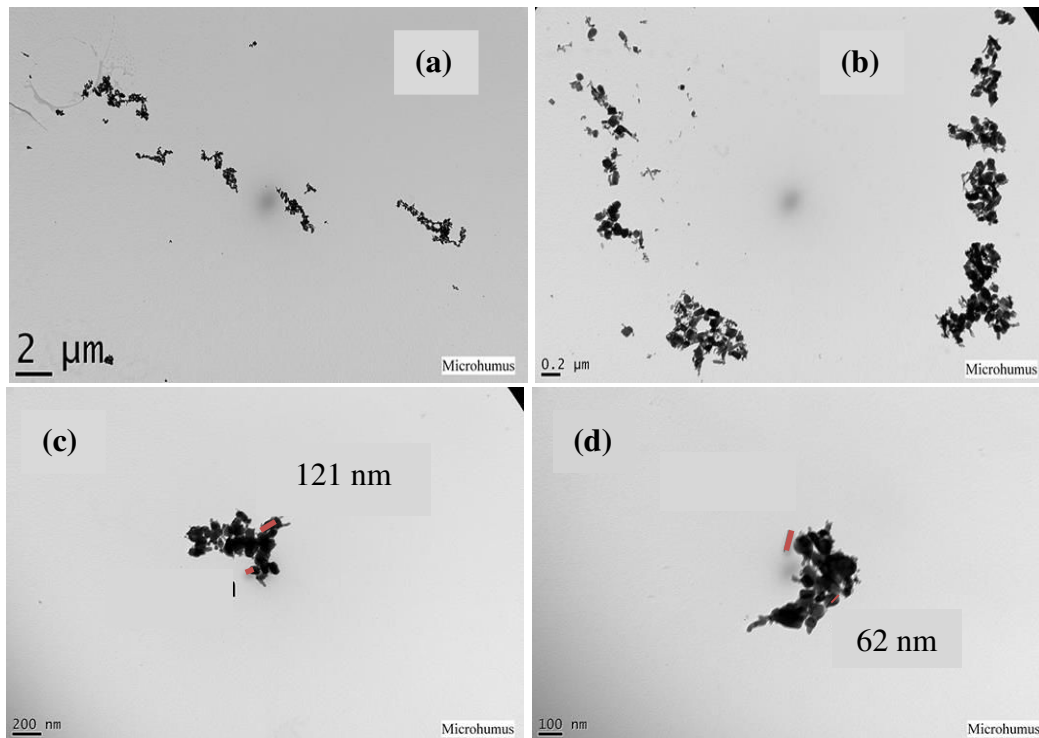


Figure II-42 : Images MET des particules **T**

Parmi les 6 poudres passées au MET, la poudre **T** est constituée des particules les plus petites, **elle est entièrement nanométrique**. L'échantillon est complètement homogène avec une morphologie régulière pour l'ensemble. Les agrégats formés restent nanoparticulaires, leur taille n'excède pas 100 nm , la taille des particules élémentaires est de l'ordre de 60 nm . Dans les travaux de Nurmi, les particules **T** observées par MET avaient des dimensions de l'ordre de 45 nm (Nurmi et al., 2005). Cela reste cohérent avec nos résultats.

Particules U2

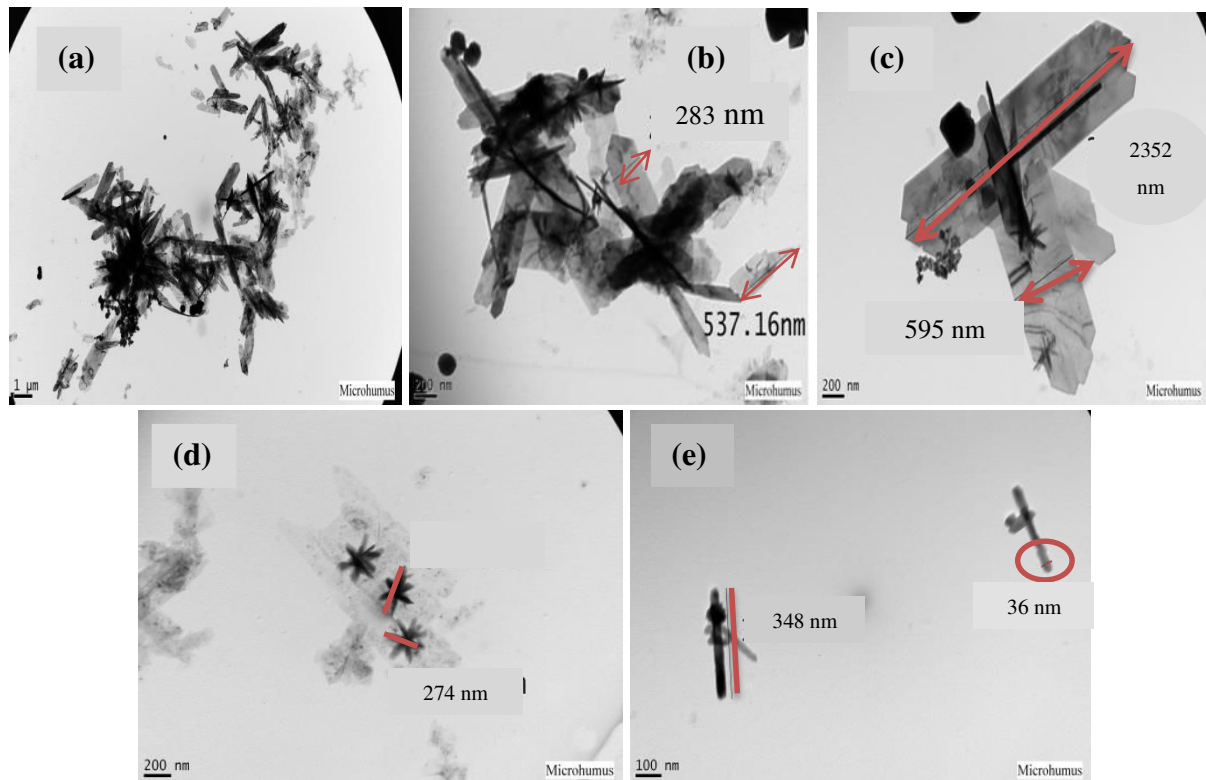


Figure II-43 : Images MET des particules U2

L'échantillon est hétérogène car il contient des particules de plusieurs formes. Il est composé en majorité de deux types de particules, des particules sous forme d'aiguilles (Figure II-43 (c)) et des formes fractales (Figure II-43 (d)). Les plaques observées par MET sont en cohérence avec les formes observées au MEB qui correspondaient à des morceaux de plaques agrégés, leur taille varie entre 200 et 2300 nm.

L'autre forme de particules nanométriques observée en image (e) pourrait provenir des particules illustrées en (d). Ce sont globalement des microparticules avec des tailles comprises entre 30 et 350 nm.

En conclusion, l'observation des particules au MET a confirmé que les particules élémentaires des poudres commerciales avaient une taille significativement inférieure au diamètre médian mesuré par granulométrie des particules mises en suspension dans de l'eau. Ces résultats confirment ce qui a été trouvé dans la littérature. L'analyse EDX couplé au MET a révélé une composition élémentaire similaire à celle effectuée avec le MEB.

En se basant sur le rapport $D_{\text{particule élémentaire}}/D_{v50}$, on peut estimer l'ordre de grandeur du nombre de particules formant les agrégats « moyens » analysés par granulométrie.

Pour l'échantillon *T*, les agglomérats en suspension sont constitués de près de 200 particules élémentaires, pour *N*, près de 120 tandis que pour les poudres micrométriques, c'est une dizaine.

Seules les particules sphériques et pseudo-sphériques (*CI*) ont été considérées.

Tableau II-7 : Comparaison du volume obtenu avec le D_{v50} et celui d'une particule élémentaire

Poudre	Diamètre (μm) (observé par MET)	$V_{\text{particule}}$ élémentaire (μm^3)	D_{v50} (μm)	$V_{\text{agrégats}}$ (μm^3)	$V_{\text{agrégats}}/V_{\text{élémentaire}}$
<i>B</i>	0,69	54,0	4,70	0,170 8	316
<i>CI</i>	1,54	102	5,80	1,90	53
<i>N</i>	0,21	854	11,8	0,004 5	190 714
<i>T</i>	0,06	975	12,3	0,000 1	8 678 316

Le rapport (volume calculé à partir du D_{v50}) : (volume d'une sphère élémentaire calculé avec le diamètre observé par MET) indique que le volume occupé par les agrégats formés est équivalent au volume occupé par 53 particules élémentaires de type *CI*, par 316 particules élémentaires de type *B*, 190 715 particules élémentaires de type *N* et 8 678 316 particules *T*.

Ainsi, les particules nanométriques, souvent choisies pour la dépollution en raison de leur taille, forment des agrégats de taille équivalente aux particules micrométriques.

1.1.2 Surface BET

La surface spécifique représente la surface totale externe et interne (accessible pour l'adsorption d'azote) des particules par unité de masse. Une estimation de la taille moyenne des particules a été établie à partir du rapport surface/masse, en supposant les particules parfaitement sphériques et non poreuses, en utilisant la valeur BET mesurée. La surface BET a également été calculée en utilisant la même formule et en considérant les diamètres de particules élémentaires observées au MET. Les résultats sont représentés dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Classification des BET des particules commerciales

Echantillon	BET mesuré ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diamètre calculé Avec le BET (nm)	Diamètre MET (nm)	Surface calculée à partir du MET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
<i>B</i>	<1	>760	690	1,11
<i>CI</i>	<1	>760	1540	0,5
<i>C2</i>	1,8	420	/	/
<i>N</i>	17,4	40	205	3,72
<i>SI</i>	<1	>760	/	/
<i>S2</i>	<1	>760	996	0,77
<i>T</i>	25,8	30	60	12,72
<i>UI</i>	<1	>760	/	/
<i>U2</i>	<1	>760	1250	0,61
<i>U3</i>	<1	>760	/	/

Cette approche d'estimation de surface spécifique est couramment utilisée dans la bibliographie (He and Zhao, 2005; Sun et al., 2006).

$$S/m = S/\rho V \Rightarrow S/m = 6/\rho D \quad Eq II.2$$

avec S : surface de la particule (m^2) ; m : masse de la particule (g) ; V : volume de la particule (m^3) ; D : diamètre moyen des particules (m) ; ρ : masse volumique du fer ($g.m^{-3}$)

Les diamètres calculés pour T , N et $C2$ (respectivement 30- 40 et 420 nm) sont inférieurs aux diamètres observés par MET (particulièrement pour $C2$). L'hypothèse de calcul sur la forme sphérique des particules est vérifiée pour T et N , les résultats BET obtenus sont proches des données des fournisseurs.

Cet écart entre les surfaces BET mesurées et calculées démontre l'existence d'une porosité interne non négligeable. Les particules $C2$ sont constituées de cavités et d'irrégularité dans leur structure qui les rendent très poreuses (images MEB), ce qui explique pourquoi leur BET est de $2,8 m^2 g^{-1}$ alors que des particules plus petites comme les B n'excèdent $1 m^2 g^{-1}$ de surface spécifique.

De plus, pour ce calcul, la densité du fer métallique ($7 860 kg m^{-3}$) a été utilisée alors que la surface des particules est composée d'oxydes et d'hydroxydes. La densité de la magnétite est de $5 200 kg m^{-3}$ et celle de l'hématite est de $5 240 kg m^{-3}$. Les nanoparticules T sont constituées de magnétite et de goethite par exemple.

Dans l'article de Nurmi (Nurmi et al., 2005), un calcul de surface a été effectué sur ces particules, à partir des images MET (taille des particules élémentaires de 38 nm) Nos résultats BET ont été comparés avec la bibliographie, les particules $S1$ et $S2$ possèdent une surface spécifique qui ne dépasse pas $0,09 m^2 g^{-1}$ (Velimirovic et al., 2013b). Les particules B ont une surface spécifique de $0,8 m^2 g^{-1}$ (Cullen et al., 2011). Pour les nanoparticules, la surface BET est de $25 m^2 g^{-1}$ pour la poudre N (Velimirovic et al., 2013b) et de $29 m^2 g^{-1}$ pour la poudre T (Nurmi et al., 2005).

Les nanoparticules fraîchement préparées en laboratoire ont des surfaces spécifiques supérieures. Leur surface BET peut atteindre $37 m^2 g^{-1}$ (Wang and Zhang, 1997; Chen et al., 2004; Cao et al., 2005; Kanel et al., 2005; Nurmi et al., 2005; Li and Zhang, 2006) et peuvent atteindre $62 m^2 g^{-1}$ en utilisant du $FeCl_3$ dissous dans une solution d'éthanol avec du $NaBH_4$ (Wang et al., 2009b). Ces particules sont directement analysées après leur synthèse, elles ont moins de temps pour s'oxyder et s'agglomérer.

Composition et comportement des poudres commerciales

1.1.3 Spectroscopie Mössbauer

La détermination de la composition par EDX des particules nous a permis de connaître les proportions de chacun des éléments Fe, C et O. Pour connaître la spéciation du fer, une analyse par Mössbauer a été réalisée sur six poudres : B , $C1$, N , $S2$, T et $U2$.

Le spectre Mössbauer est caractérisé par plusieurs paramètres calculés à partir de la courbe et regroupés dans le Tableau II-9 (le déplacement isomérique δ , l'éclatement quadripolaire Q , le champ magnétique hyperfin H et l'abondance). L'identification des phases repose sur ces paramètres.

L'analyse du spectre obtenu pour les particules *T* indique la présence de phase magnétique (sextuplets). Le Fe(α) représente 85%, la magnétite 10% et la goethite 5% du fer total.

Tableau II-9 : paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules *T*

Poudre <i>T</i> 150 K	δ (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abondance
α -Fer	0	0	329	85
Magnétite	0,3	0	478	7
	0,74	0	455	3
Goethite	0,44	-0,11	410	5

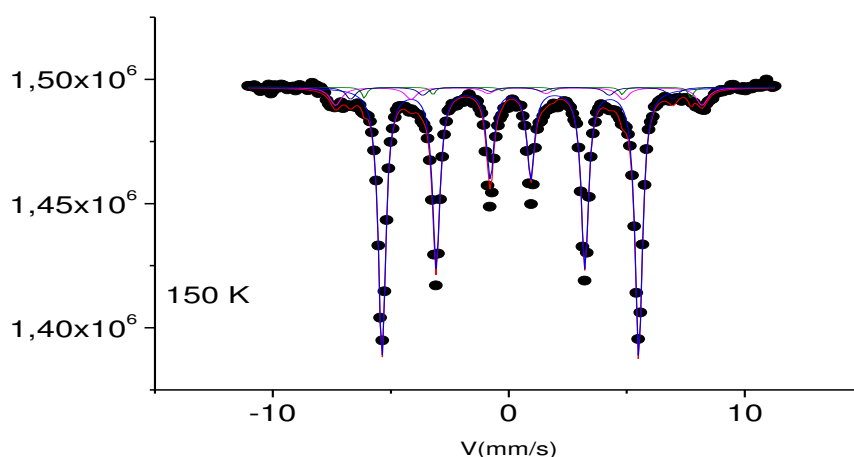


Figure II-44 : Spectre Mössbauer pour la poudre *T*

Les spectres obtenus pour les particules *S2*, *CI*, *B*, *N* et *U2* présentent également un sextuplet, (Figure II-45 et Figure II-46) (autres spectres en Annexe II-). Ces particules sont magnétiques. Les poudres *S2*, *U2* et *CI* sont constituées de Fe(α) qui représente au minimum 99% du fer total. Pour la poudre *B* le taux du Fe(α) représenterait 90% du fer total, et d'un taux de Fe(III) représentant 10% de fer total. Le Fe(III) est difficilement attribué à des oxydes classiques. Les poudres *N* sont semblables aux *T* dans leur teneur en Fe(α) qui représenterait 84% du fer total, il est également composé de goethite avec 10% du fer total et une petite fraction de 5% de Fe(III) qui n'est également pas attribuable aux oxydes classiques (comme pour *B*).

Tableau II-10 : paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules *B*

Poudre <i>B</i> 290 K	CS (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abondance
α -Fer	0	0	329	90
Fe(III)	0,29	0	250	7
Fe(III)	0,83	-0,89	309	3

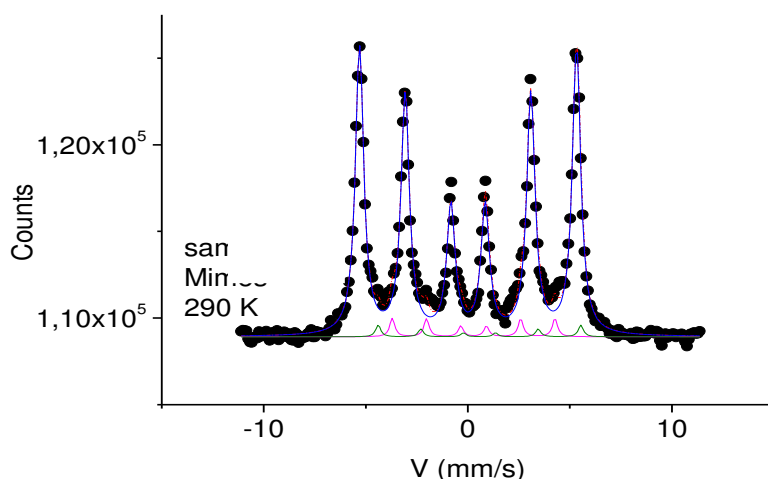


Figure II-45: Spectre Mössbauer pour la poudre B

Tableau II-11: paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules N

Poudre N 290 K	CS (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abondance
α -Fer	0	0	329	84
Fe(III)	0,4	0,3	460	5
Goethite	0,64	-0,22	437	6
	0,44	-0,24	351	4

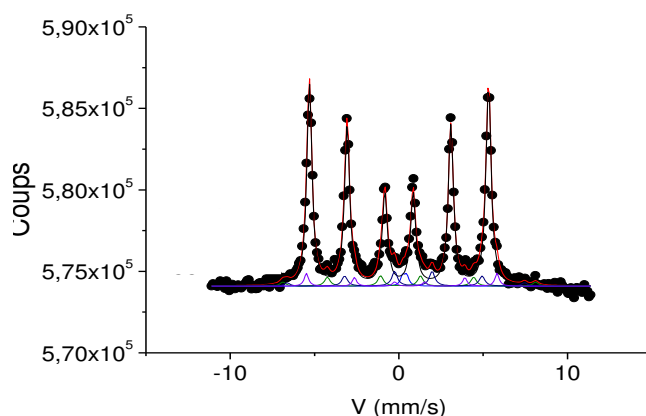


Figure II-46 : Spectre Mössbauer pour la poudre N

En confrontant les résultats obtenus par Mössbauer et les analyses de taille de particules (Tableau II-7), nous pouvons observer que parmi l'ensemble des poudres analysées, les particules les plus grosses seraient entièrement constituées de Fe(α) à plus de 99%. Pour les particules nanométriques (*N* et *T*) le taux d'oxydes de fer (magnétite, goethite) constitue environ 15% du fer total. La spéciation de fer dépend directement de leur mode de synthèse. En effet, il n'est pas surprenant pour les particules *T* qui sont synthétisées à partir de goethite et d'hématite de retrouver un des réactifs (goethite) ou des oxydes de fer de type magnétite. La

poudre **B** étant une poudre de fer carbonyle, elle est constituée d'une phase majoritaire de 90% de Fe(α) et d'une phase de fer trivalent.

Analyse XPS

Une analyse XPS a été réalisée sur **B** et **N** afin de déterminer la composition de la couche superficielle qui recouvre ces particules. On sait que les particules commerciales sont souvent recouvertes d'une couche passive discontinue d'oxydes de fer formée durant les processus de fabrication à haute température (Ritter et al., 2002). Le Tableau II-12 illustre la composition massique et atomique de la couche externe entourant le cœur des particules constitué de Fe(α).

Tableau II-12 : Composition de surface des particules **B** et **N** déterminée par XPS

Pic	Poudre B		Poudre N	
	Concentration atomique (%)	Concentration massique (%)	Concentration atomique (%)	Concentration massique (%)
Fe (2p)	10,76	35,91	12,28	35,28
O (1S)	63,33	45,48	51,14	42,10
C (1S)	25,91	18,61	36,59	22,62

L'analyse XPS O 1s illustrée en Figure II-47 suggère que l'échantillon **B** est composé de 63%.atomique d'oxygène qui est principalement sous forme hydroxyle et oxyde. Pour l'échantillon **N**, la composition en oxygène est de 51%.atomique qui se trouve sous forme H₂O. La surface de **B** et **N** est recouverte d'une couche composée de Fe, O et C (Tableau II-11). Le ratio O/Fe (utilisant le pourcentage atomique) est de 6 pour la poudre **B** et de 4 pour la poudre **N**, ce qui indique que les particules sont bien oxydées à la surface.

Dans la bibliographie, avec la combinaison de résultats de DRX, XPS et XANES, il est possible de déduire que les nanoparticules de fer ont un noyau (core) principalement composé de Fe(0), alors que la surface externe (shell) est composée d'oxyde de fer.

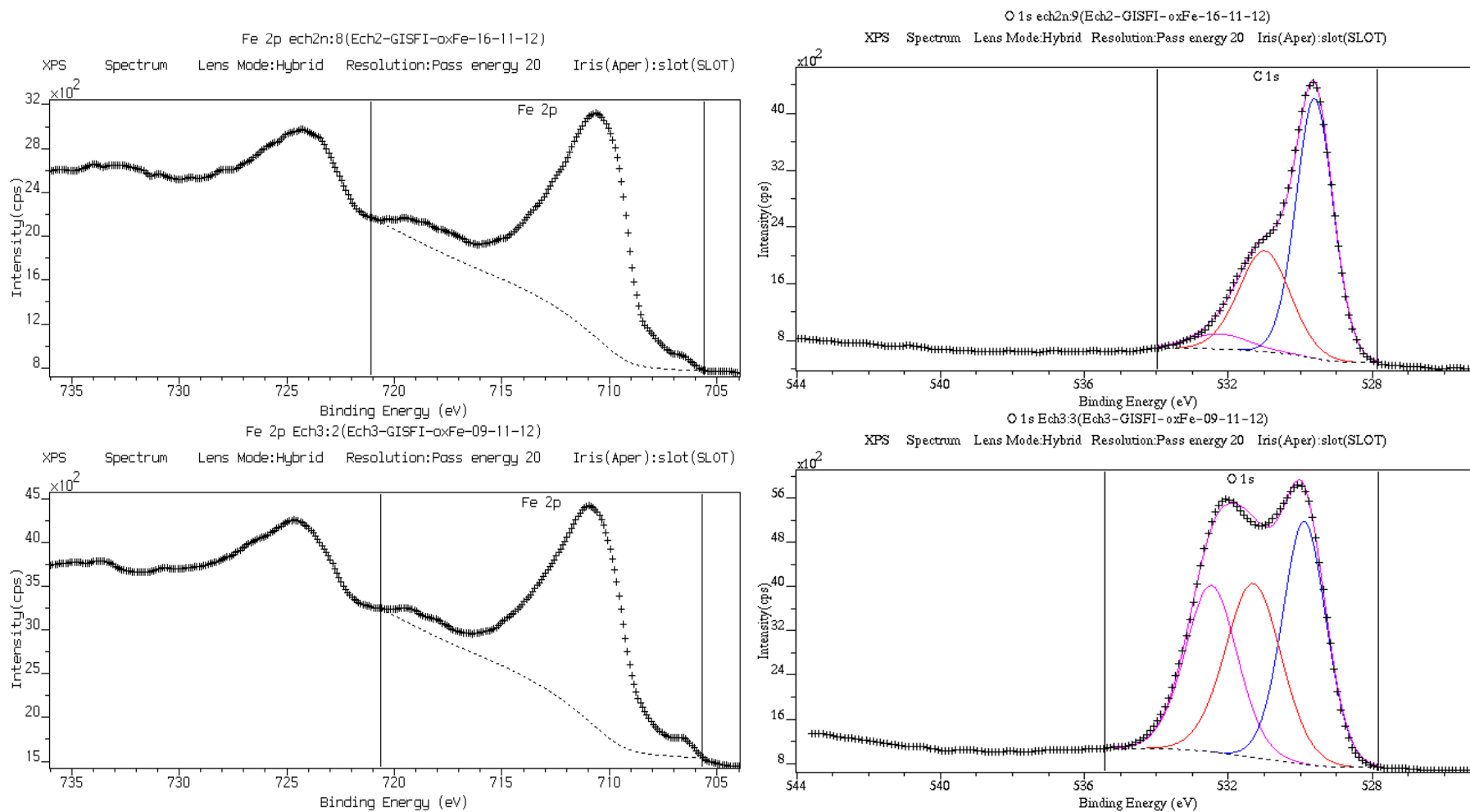


Figure II-47: Spectroscopie XPS Fe 2p de (a) Pour l'échantillon B et (b) N

En conclusion, l'analyse de **C1**, **S2**, et **U2** confirment la structure cristalline et la valence zéro du fer. L'analyse XPS de **B** et **N** montre que les produits de corrosion des particules sont constitués d'oxydes/hydroxydes de fer (III), magnétite (Fe_3O_4) et/ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Cette composition à la surface est également trouvée dans la littérature (Kanel et al., 2005). Nos résultats concordent donc avec les théories de la structure core/shell des NPF0 (Liu et al., 2005a; Nurmi et al., 2005).

Il a été démontré que la structure core/shell avec des oxydes de fer qui entourent les particules ont une fonction protectrice (Carpenter et al., 2003; Liu et al., 2005b; Nurmi et al., 2005). La couche (shell) protège le reste de la particule de l'oxydation avec l'air. Cette couche d'oxydes est un facteur important en termes de stabilité afin de protéger l'intérieur de la particule, mais engendre une réactivité envers les polluants moins performante.

1.1.4 Potentiel redox

Le potentiel redox est un paramètre fréquemment utilisé pour caractériser les sites pollués traités par les NPF0 (Elliott and Zhang, 2001; He et al., 2010). Il existe toutefois une incertitude considérable sur la signification des mesures de potentiel en présence de ZVI (Shi et al., 2011). Nos poudres ont été mises en suspension aqueuse puis mises sous agitation. La mesure de potentiel a été effectuée initialement, et après 24h. Les résultats sont représentés en Figure II-48 pour les suspensions avec lesquelles les mesures de potentiel redox ont été effectuées à l'air ambiant et en Figure II-49 pour les suspensions restées sous azote.

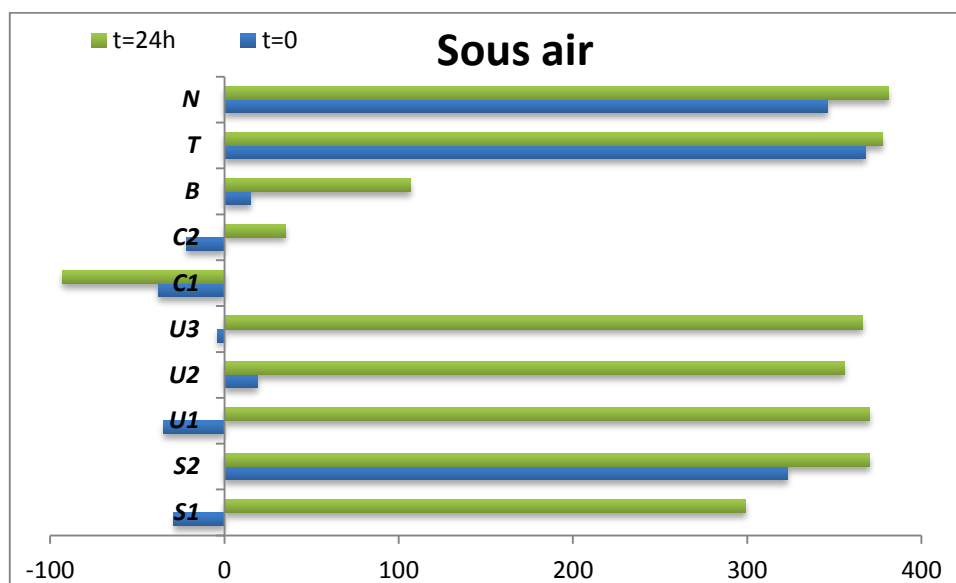


Figure II-48 : Potentiel redox des particules commerciales en suspension à l'air ambiant

Initialement seule la moitié des particules utilisées (**C1**, **C2**, **S1**, **U1**, **U3**) possèdent un potentiel négatif. Après 24 h de réaction du fer dans l'eau, le potentiel augmente pour l'ensemble des poudres à l'exception des particules **C1** qui passe de -38 mV à -93 mV.

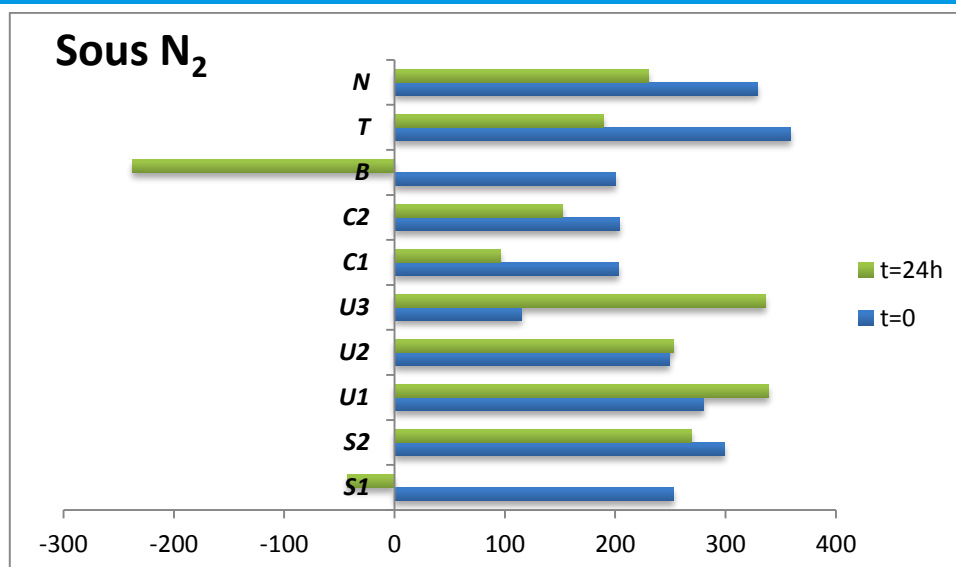


Figure II-49 : Potentiel redox des particules commerciales en suspension sous N₂

En absence d'oxygène, le comportement des poudres est différent, leur potentiel diminue après 24h, à l'exception des particules **U1** et **U3**. La poudre **B** est celle qui induit le potentiel le plus bas avec -238 mV.

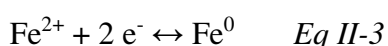
Plusieurs paramètres peuvent influencer la valeur du potentiel redox, parmi elles la vitesse de rotation des flacons, la concentration en fer et le degré d'agrégation des particules.

La vitesse d'agitation choisie était de 200 tr min⁻¹ et n'est pas optimale pour l'homogénéisation des suspensions. Shi (Shi et al., 2011) a constaté que les valeurs se stabilisaient plus rapidement quand la vitesse d'agitation était plus élevée (2000 et 4000 tr min⁻¹), et dans ce cas la valeur du potentiel redox était plus négative. Cela pourrait être dû à un meilleur contact entre les particules de fer et la surface des électrodes et/ou à une concentration plus élevée en ZVI autour de l'électrode. Elle a été néanmoins choisie dans le but de reproduire des conditions opératoires similaires à celles utilisées dans l'évaluation de la réactivité des particules envers certains polluants en système batch.

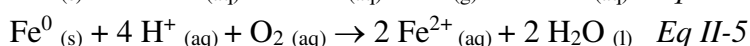
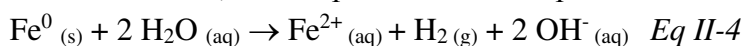
La valeur du potentiel décroît lorsque la concentration de fer zérovalent augmente (lorsque celle-ci ne dépasse pas 0,1 g L⁻¹). La teneur en fer dans les échantillons était de 3 g L⁻¹ afin de rester dans les mêmes conditions expérimentales que les tests de réactivité en phase aqueuse.

Réactions mises en jeu

Le fer zérovalent est un donneur d'électrons, ce qui se traduit par le potentiel standard (E°) de -440 mV pour la demi-réaction du couple Fe²⁺/Fe⁰ :



Dans le sous-sol, les récepteurs d'électron prédominants sont l'eau et l'oxygène dissous :



D'après ces réactions, le fer zérovalent augmente le pH en solution et diminue le potentiel (E_h). Selon l'équation II-4 l'eau réagit avec la surface des particules de fer formant des espèces hydroxyles. On peut s'attendre à ce que la réduction de l'eau à la surface du fer soit le processus dominant dans le système. En d'autre terme, des conditions réductrices élevées sont attendues en présence de particules de fer zérovalent (Sun et al., 2006).

Ces conditions réductrices dépendent de la concentration en fer et de la présence d'espèces produites par la réaction entre le fer et l'eau (tel que : H_2 et les espèces Fe^{II}). Elles sont traduites par l'équation 5.

$$E_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^m \frac{|i_i^0|}{\sum |i_i^0|} \left[E_i^0 - \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{\{Red_i\}}{\{Ox_i\}\{H^+\}^a} \right] \quad Eq II-6$$

E_{mix} : potentiel mixte (V) ; (Red_i) : activité des espèces réduites ; (Ox_i) : activité des espèces oxydées ; R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ; T : Température du système (K), F : constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) ; (i_i^0) : densité de courant échangée (A) ; n : coefficient stœchiométrique des électrons ; a : coefficient stœchiométrique des protons

La mesure telle qu'elle a été faite traduit le potentiel de la solution et pas celle du fer, d'après l'équation 5 et ne considérant que l'oxydation du Fe^0 en Fe^{2+} , une augmentation du potentiel redox au cours du temps devrait avoir lieu pour l'ensemble des poudres. C'est ce qui a été trouvé à l'exception des particules **CI**.

Il a été démontré dans les travaux de Shi que le potentiel redox de particules de fer en suspension n'est pas une fonction simple de la concentration en NPF0 (Shi et al., 2011). A des concentrations élevées en fer, le potentiel redox est dominé par l'interaction directe entre l'électrode et les particules mais cette réponse n'est pas linéaire et la surface de l'électrode est recouverte de particules adsorbées. En revanche, à faible concentration de fer, le potentiel mesuré est un mélange de contribution incluant les ZVI adsorbées, le H_2 dissous et des espèces d'oxydes de fer résultant de la corrosion du ZVI.

Mesure du potentiel redox sur le terrain

Le potentiel red-ox est utilisé pour rationaliser l'ordre dans lequel les accepteurs sont utilisés dans l'environnement afin d'indiquer l'état d'oxydation du système (Zehnder and Stumm, 1988). L'intervalle du potentiel red-ox dans l'environnement est normalement compris entre -300 mV et +600 mV. Les valeurs de potentiel reportées sur les sites de barrières perméables réactives sont comprises entre -300 et -500 mV (O'Hannesin and Gillham, 1998). Ces valeurs indiquent que les électrons produits résultent de la corrosion du Fe^0 .

Mesurer le potentiel est simple, mais l'interprétation des données est un vrai challenge. Les réactions redox dans l'environnement ne constituent pas un « équilibre entre elles », car le taux de réaction red-ox est faible. Cela a été souligné il y a 30 ans dans une publication (Lindberg et Runnells, 1984). Ces auteurs ont cherché d'autres façons de décrire et définir les conditions redox d'un environnement. Une approche efficace est utilisée pour classer les potentiels, en se basant sur le processus final d'accepteur d'électrons. Cela est fait en mesurant la présence

(ou l'absence) de composés potentiellement accepteurs d'électrons (O_2 , Fe^{3+} , MnO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) et idéalement de leur forme réduite (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , HS^- , CH_4).

En *in situ*, Lovley and Goowin (1988), utilisent les concentrations en hydrogène comme indicateur. Cette approche pourrait permettre de distinguer la réduction des sulfates et les conditions méthanogènes mais il est moins bien adapté pour détecter la déchloration car il n'y a pas de concentration en hydrogène qui soit caractéristique pour la halo-respiration.

Une autre technique de mesure du potentiel est explorée, c'est l'application d'indicateurs red-ox colorés immobilisés sur des billes ou des films de membranes fines.

Selon les auteurs de ce papier, il n'y a pas *a priori* de raisons thermodynamiques pour lesquelles le potentiel red-ox induit par le fer zérovalent pourrait stimuler la déchloration réductive des composés halogénés. Un potentiel red-ox faible traduit une pression élevée des électrons ce qui réduit les composés halogénés. Pour Zhang la capacité des particules de fer à réduire rapidement le potentiel redox dans les eaux souterraines peut non seulement s'avérer vital pour la dégradation chimique des contaminants mais également important pour la stimulation de la biodégradation réductrice des solvants chlorés (Zhang, 2003).

1.1.5 Propriétés électrochimiques

Cette analyse complète la partie « potentiel redox en solution » car cette fois, le potentiel mesuré n'est plus celui de la solution mais celui des particules de fer recouvrant l'aimant.

Les courbes intensité-potentiel sont tracées pour les poudres **B**, **CI**, **N**, **S2**, **T** et **U2**. Le milieu utilisé avec l'ensemble des 6 poudres est une solution HCl [0,1 M] de 100 mL de volume, le pH était de 1,45, la conductivité de 27,5 mS cm⁻¹ et la température de 26 °C.

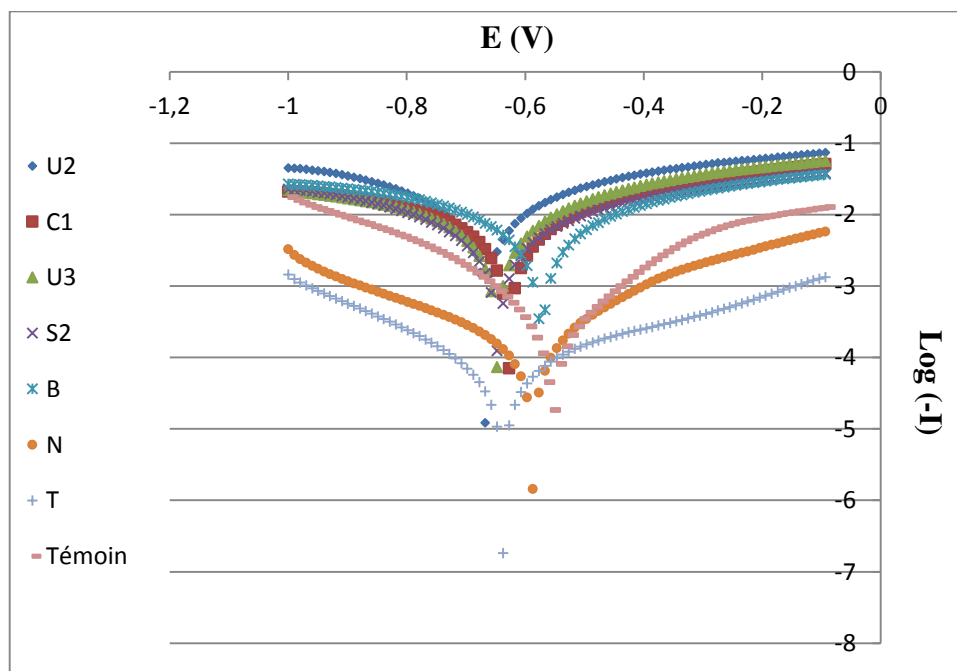


Figure II-50 : Courbes de polarisation mesurées sur les différentes poudres dans une solution HCl [0,1 M]

Le potentiel et le courant de corrosion (Figure II-51 et Figure II-52) ont été déduits à partir des courbes intensité-potentiel illustrées en Figure II-50.

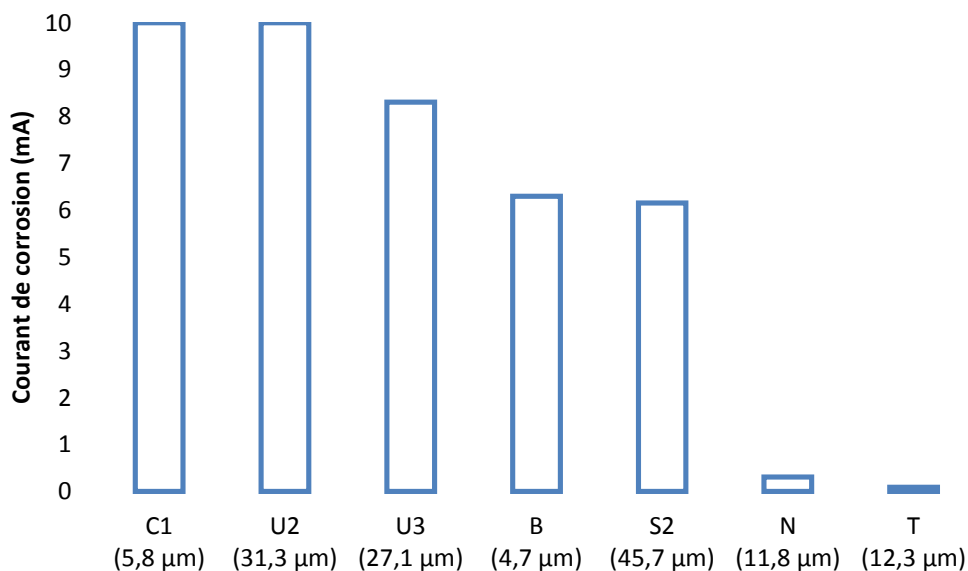


Figure II-51 : Schématisation des courants de corrosion

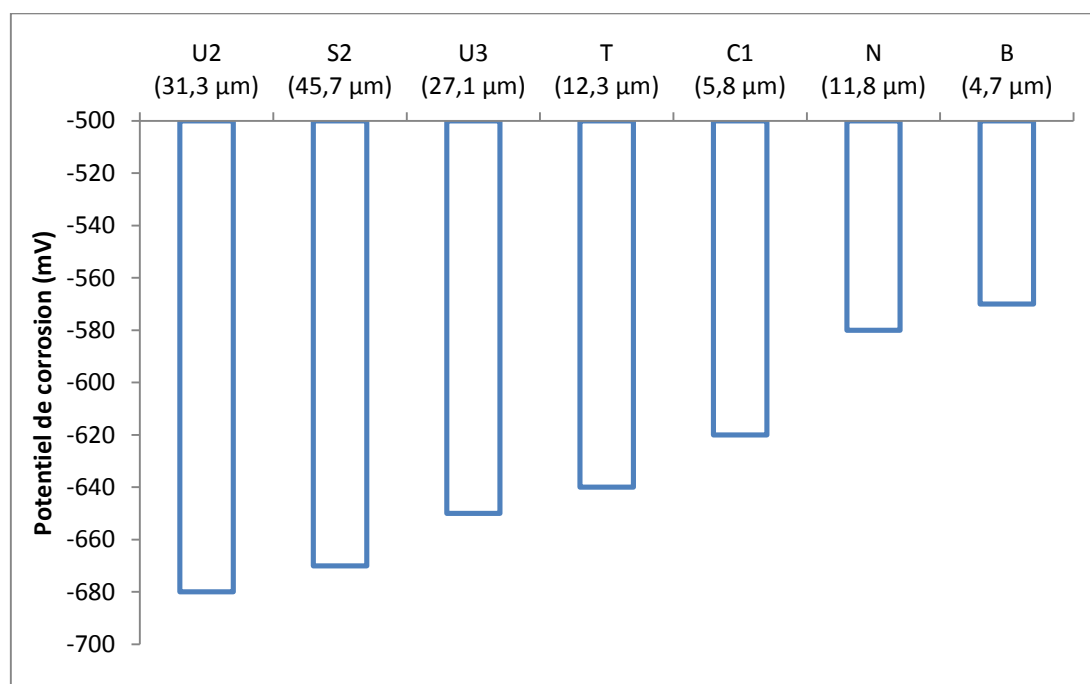


Figure II-52 : Schématisation des potentiels de corrosion

Ces mesures sont malheureusement assez difficiles à interpréter en raison notamment de la difficulté à maîtriser la surface de contact entre la poudre et la solution. Lors de l'aimantation certaines poudres s'orientent sous formes de dendrites. Nous aurions peut-être obtenu davantage d'informations en réalisant des mesures par chronopotentiométrie. Le suivi du

potentiel de l'électrode au cours du temps lors de l'ajout d'un réactif (par exemple des nitrates ou des chromates) nous aurait peut être donné des informations sur la réactivité des particules.

1.1.6 Potentiel zêta

Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique des particules en suspension.

En pratique, plus la charge de la particule s'intensifie, plus le potentiel est élevé en valeur absolue. Ainsi, la suspension de particules est stabilisée en raison des forces de répulsion électrostatiques. Inversement, plus la charge en valeur absolue diminue, plus les particules se rapprochent les unes des autres. Ceci accroît les probabilités de collision et donc leur instabilité en suspension. Au point de charge nulle, les particules tendent à se rapprocher et à coaguler. Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres, le pH de la solution, la surface des particules, la force ionique et la présence d'autres substances pouvant interagir avec la surface des particules. Il est indicateur des interactions entre les particules et donc de la stabilité colloïdale. Les particules sont considérées stables hors de l'intervalle [-30 mV, 30 mV]. Le Tableau II-12 rassemble les valeurs du point isoélectrique obtenues dans différentes conditions pour deux forces ioniques.

Le Tableau II-13 : Points iso électrique obtenus pour les particules commerciales, montre que le point isoélectrique pour chaque force ionique est différent du point d'intersection entre les deux courbes.

En se basant sur les résultats du tableau, on a quatre catégories de particules :

- Particules avec un point isoélectrique à pH 5,2 (*U3* et *N*),
- Particules avec un point isoélectrique à pH 6,8 (*C1*, *U2* et *S2*),
- Particules avec un point isoélectrique à pH 7,5 (*C2*, *S1* et *U1*),
- Particules avec un point isoélectrique à pH 8,2 (*T*)
- Particules avec un point isoélectrique à pH 9,9 (*B*).

Tableau II-13 : Points iso électrique obtenus pour les particules commerciales

Echantillon	Point isoélectrique pour chaque force ionique (pH obtenu à potentiel nul)		Point isoélectrique (intersection des courbes aux deux forces ioniques)
	NaCl 1 mM	NaCl 10 mM	
<i>B</i>	7,9	6,9	9,9
<i>C1</i>	6,8	6,8	6,8
<i>C2</i>	6,5	6,8	7,5
<i>N</i>	6,0	5,8	5,2
<i>T</i>	8,5	9	8,2
<i>S1</i>	6,8	6,5	7,5
<i>S2</i>	6,9	6,9	6,8
<i>U1</i>	6,7	7,2	7,5
<i>U2</i>	7,7	7,5	6,8
<i>U3</i>	6,8	5,9	5,2

L'impact du pH de la solution sur la charge de surface est caractérisé par le point isoélectrique (PIE), la valeur du pH critique pour lequel la charge de surface est nulle montre que le point

isoélectrique est au voisinage de 8,3, pour des particules « vieilles » d'un mois le PIE ne change pas (Sun et al., 2006). Comparativement, le PIE des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) est d'environ 6,8 et pour la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de $\sim 6,6$ (Cornell and Schwertmann, 2003).

Le PIE est apparemment indépendant des concentrations de NPF0. L'ajout d'un électrolyte inerte (KCl) suggère une adsorption des ions chlorures à la surface des particules. En général, les anions tels que les chlorures et les phosphates peuvent servir de ligands car ils ont un ou plusieurs atomes avec une seule paire d'électron et peut fonctionner comme un donneur (dans les liaisons de coordination). Les particules de fer ont une surface oxydée sur laquelle peuvent s'adsorber des ligands (Cornell and Schwertmann, 2003).

Comparaison des résultats

Le point isoélectrique de particules Fe combinées à de la kaolinite est entre 6,7 et 7 (Uzum et al., 2009), cette valeur se rapproche du PIE de **C1**, **U2** et **S2**.

Le point isoélectrique est de 7,2 pour les particules de Fe combinées à du polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) (Chen et al., 2011a), cette valeur se rapproche du PIE de **C2**, **S1** et **U1**.

D'après les références citées par (Goetz, 2002; Souza et al., 2012) pour les valeurs de potentiel entre 0 mV et ± 5 mV, la phase dispersée tend fortement à précipiter, les valeurs qui varient de ± 10 mV à ± 30 mV indiquent un début d'instabilité. De ± 30 mV à ± 40 mV une stabilité modérée commence. De ± 40 mV à ± 60 mV c'est une bonne stabilité et des valeurs supérieures à ± 61 mV tendent vers une excellente stabilité.

La Figure II-53 illustre une courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour les particules **U2**, les courbes des autres particules sont en *annexe II-3*.

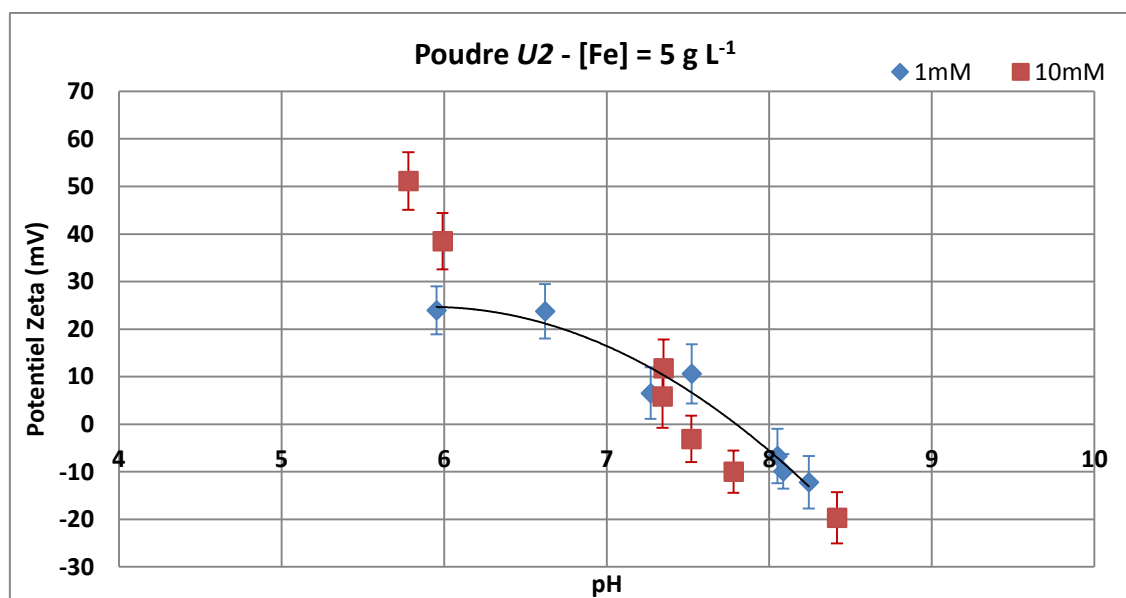


Figure II-53 : Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour la poudre U2 dans une solution NaCl 1 et 10 mM avec une concentration en fer de 5 g L^{-1}

Plus le potentiel zêta est élevé, plus la suspension de particules résiste à l'agrégation. Sur cette courbe, la gamme de pH des échantillons est comprise entre 5,9 et 8,4, le potentiel zêta diminue

à mesure que le pH augmente. Le pH est le principal paramètre influençant le potentiel ξ . Les particules **U2** sont moins stables en suspension lorsque le pH est entre 6 et 8,5. A $\text{pH} < 6$, on peut considérer que la suspension est stable.

On constate (sur l'ensemble des courbes) que le point isoélectrique est estimé à $\text{pH} = 7,7$ dans la solution NaCl [1 mM] et à $\text{pH} = 7,5$ dans la solution concentrée à 10 mM. Le croisement des courbes se fait au voisinage d'un pH de 6,9. Cette variation entre les points isoélectriques obtenus peut être due à l'adsorption des ions (tels que H^+ et OH^-) présents en solution qui varie selon la force ionique. C'est pourquoi, le point isoélectrique pris en compte dans notre caractérisation est le pH pour lequel les courbes tracées pour chaque force ionique s'intersectent.

Dans la littérature, on trouve que les PIE des nanoparticules de fer zérovalent sont généralement compris entre pH 7,9 et 8,4 (Sun et al., 2006; Saleh et al., 2008; Raychoudhury et al., 2010). Les particules commerciales analysées ont des PIE en dehors de cet intervalle, à l'exception des particules **T**.

Selon Sun et al (Sun et al., 2006), la présence d'ions chlorures dans la suspension peut former des ligands avec le fer et engendrer le même comportement du potentiel zêta mais à des pH plus acides, donnant ainsi des PIE à des pH plus bas (c'est particulièrement le cas pour **U3**, **N**, **CI**, **U2** et **S2**).

La Figure II-54 illustre les résultats obtenus pour les particules **T**.

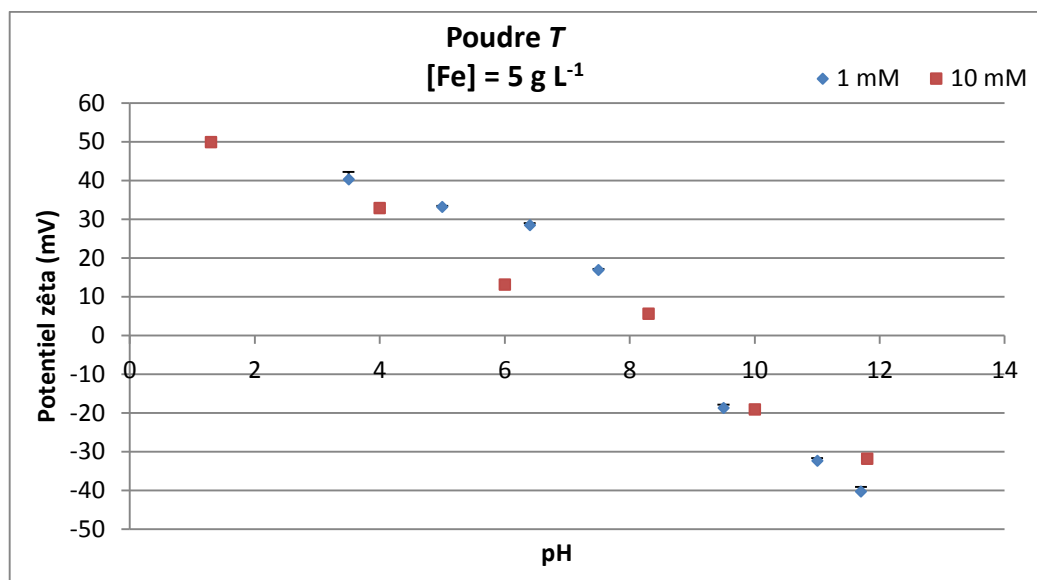


Figure II-54: Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour la poudre **T** dans une solution NaCl 1 et 10 mM avec une concentration en fer de 5 g L^{-1}

A pH neutre, les particules **T** ont un potentiel de surface positif, le point isoélectrique est autour de pH 8, ce qui correspond dans une des références de la littérature au point isoélectrique de l'hématite (Ramos-Tejada et al., 2003).

Dans la littérature, les particules synthétisées au laboratoire avec du borohydrure de sodium ont un profil semblable à celui obtenu avec les particules *T*, leur point isoélectrique est à pH 8,1.

Discussion

Les aquifères possèdent généralement des surfaces chargées négativement (conditions souterraines typiques), de ce fait les particules chargées positivement dans le domaine de pH courant (entre 6 et 8) ont tendance à s'attacher et s'attirer sur les matériaux dans les aquifères entraînant ainsi une limitation de mobilité dans les eaux souterraines.

L'épaisseur de la couche diffuse (directement corrélée au potentiel zêta), est principalement régie par la concentration de la suspension en électrolyte et par la valence des ions présents. Elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique. Il a été démontré que les mesures obtenues avec de l'eau désionisée n'étaient pas représentatives des conditions réelles d'application (sols et nappes polluées) (Saleh et al., 2008). Cette étude propose l'utilisation de solutions concentrées entre 1 et 10 mM en ions monovalents (comme Na⁺, K⁺) ou de 0,1 à 2 mM en ions divalents (comme Ca²⁺ ou Mg²⁺). Plus la force ionique est élevée plus la couche sera comprimée et moins le potentiel zêta sera élevé en valeur absolue. Cela signifie que pour le même pH, les valeurs absolues du potentiel zêta obtenues à 1 mM de NaCl devraient être supérieures à celles obtenues à 10 mM de NaCl. Sur l'ensemble des échantillons, seuls *C2*, *B* et *SI* vérifient cela.

Dans la littérature, Kosmulski a répertorié les points isoélectriques de l'ensemble des oxydes de fer (Kosmulski, 2001). Pour le même oxyde, les valeurs référencées sont différentes d'un auteur à l'autre. Cette différence est liée à la pureté du produit, au type et à la concentration des électrolytes ainsi que de la méthode d'analyse. Par exemple pour la magnétite chimiquement pure, en considérant des teneurs de 10 mM en NaCl, le point isoélectrique est de 6,7. Pour la magnétite naturelle le PIE est de 5,5. Pour l'hématite monodispersée, le PIE obtenu avec du KCl est de 9,4 alors que celui de l'hématite naturelle purifiée est de 5,3. En résumé, il n'est pas possible de se baser sur les PIE des oxydes de fer pour indiquer la composition des particules de fer zérovalent.

De façon générale, les résultats ont montré que les particules de fer pur ne sont pas stables lorsque le pH est entre 5 et 8, en pratique, dans les sols et eaux souterraines le pH se situe généralement dans cet intervalle. C'est pourquoi, de plus en plus de procédés sont développés pour synthétiser des particules avec des surfaces modifiées qui améliorent leur stabilité en suspension (bibliographie décrite en Chapitre I).

4 Analyse des données (clustering)

La variation et la réduction de dimension a donné 9 clustering illustrés dans le Tableau II-14, le nombre de groupes formés est un paramètre que l'on a fixé à 5, 6 et 7.

Tableau II-14 : Résultats de combinaison ACP et K-means

Particules	Clustering n°1	Clustering n°2	Clustering n°3	Clustering n°4	Clustering n°5	Clustering n°6	Clustering n°7	Clustering n°8	Clustering n°9
B	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1
C1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1
C2	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 2
N	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1
S1	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 4
S2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 4
T	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 4	Groupe 4	Groupe 4	Groupe 5	Groupe 5
U1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 3
U2	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 3
U3	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1	Groupe 1
Dithionite	Groupe 4	Groupe 4	Groupe 4	Groupe 5	Groupe 5	Groupe 5	Groupe 5	Groupe 6	Groupe 6
Thé vert	Groupe 5	Groupe 5	Groupe 5	Groupe 6	Groupe 6	Groupe 6	Groupe 6	Groupe 7	Groupe 7

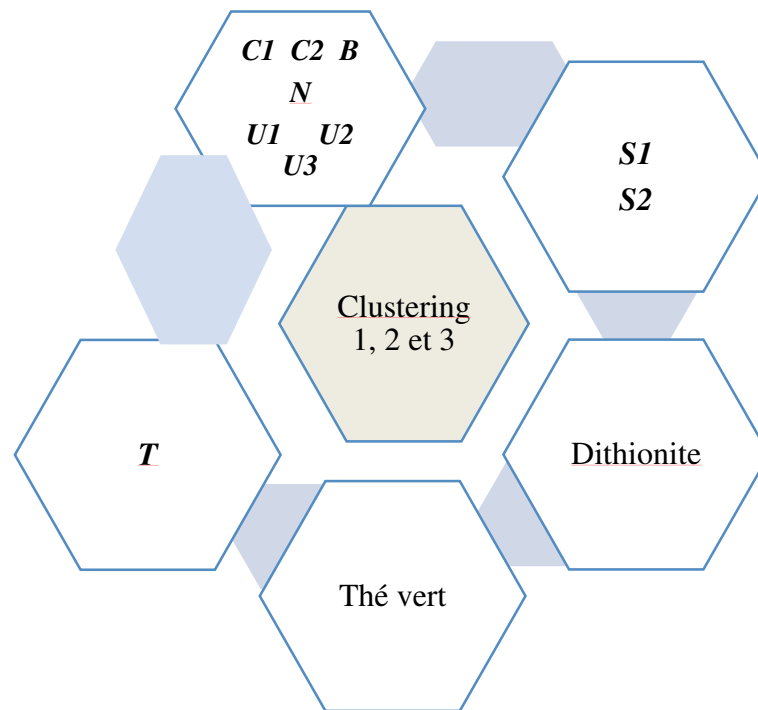


Figure II-55 : Schématisation du clustering n°1, 2 et 3

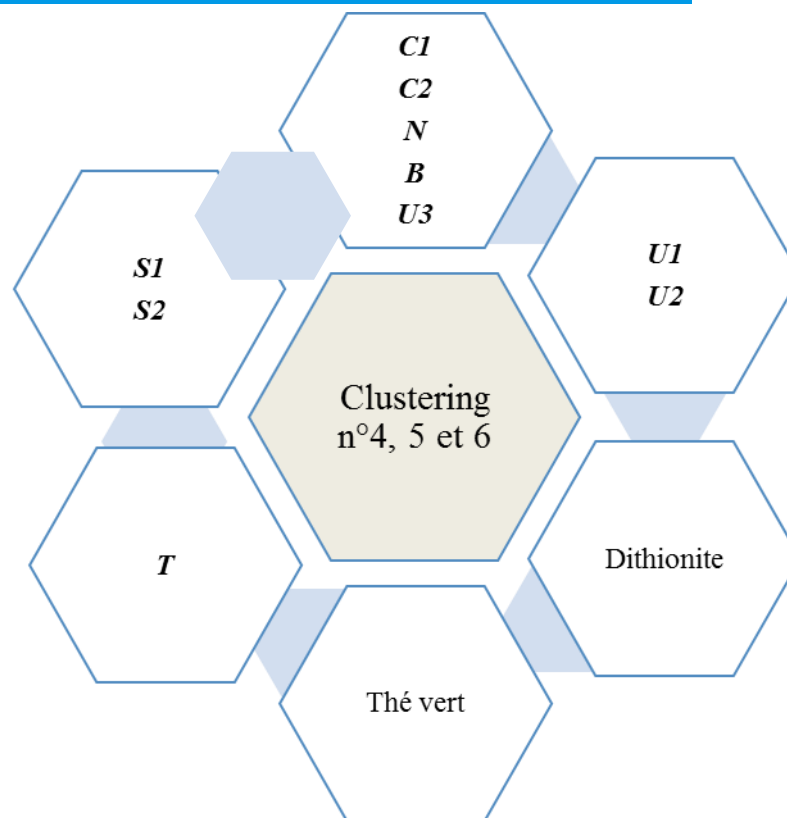


Figure II-56 : Schématisation du clustering n°4, 5 et 6

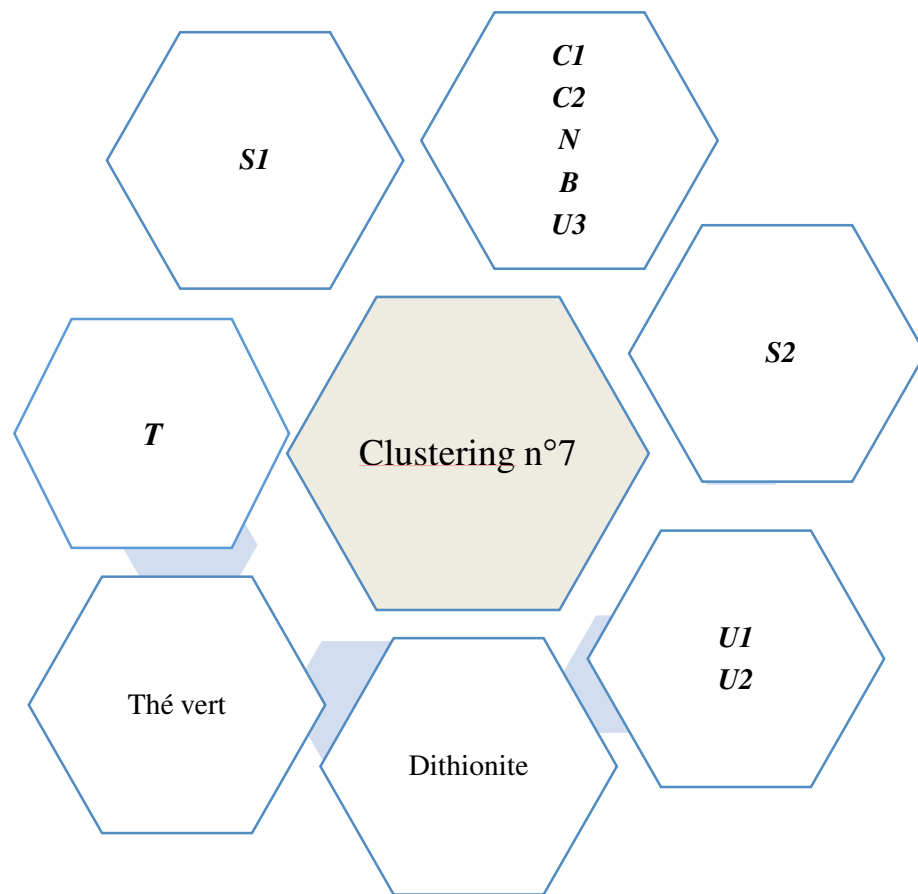


Figure II-57 : Schématisation du clustering n°7

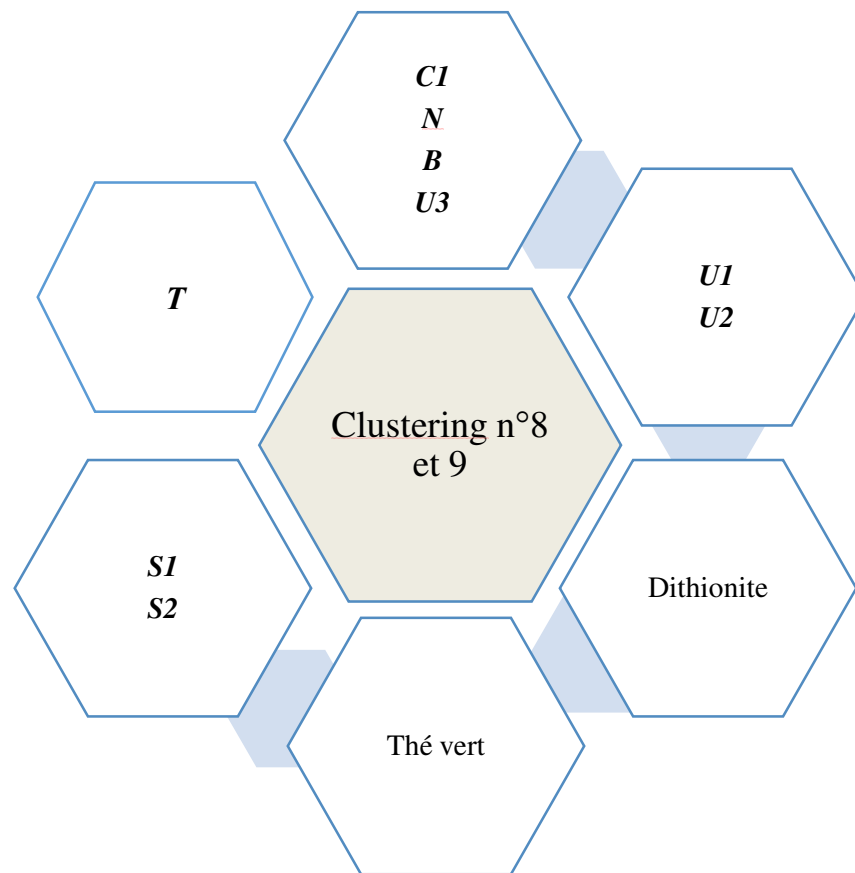


Figure II-58 : Schématisation du clustering n°8 et 9

Les particules synthétisées au thé vert et au dithionite sont dans tous les cas placées dans deux groupes séparés des autres poudres commerciales, ce qui est très prévisible mais néanmoins intéressant à vérifier. Ils ont été considérés dans l'analyse volontairement.

On constate toutefois que les 9 clustering engendrés par les algorithmes sont stables. En effet, pour un nombre de groupes fixé à 5 le clustering proposé est unique (clustering 1, 2 et 3 identique). Pour un nombre de groupes fixé à 6, le regroupement des particules est également inique (clustering 4, 5 et 6). Pour un clustering à 7 groupes, deux modèles sont obtenus.

Les particules Toda se retrouvent classées seules dans un groupe dans les 9 clustering trouvés. La classification des poudres **B**, **CI**, **N** dans le même groupe est récurrent. Le point commun entre elles est leur petite taille. Les particules **U3** sont ajoutées à ce groupe, ce qui modifie le critère de taille pour la classification (car les **U3** sont de plus grosses particules). Dans ce cas le point commun entre elles c'est leur morphologie, les 4 types de poudres sont constituées de particules sphériques.

Il est intéressant d'observer que les particules **C2** sont également classées dans le même groupe que les autres particules citées auparavant, à l'exception du clustering n°8 et 9.

La propriété reliant **C2** aux particules **B**, **CI**, **N** est la taille. En revanche la propriété qui les relie **C2** à **U3** n'est pas évidente. Les poudres **B** et **U3** sont synthétisées avec le même mode et sont classées systématiquement dans le même groupe. Pour les 3 autres poudres (**N**, **CI** et **C2**), leur voie de fabrication n'est pas connue, il est donc difficile de vérifier que c'est bien le point commun entre l'ensemble des particules du groupe.

Les poudres **U1** et **U2** sont toujours classées dans le même groupe, ce qui est cohérent vu leur mode identique de fabrication. De même pour **S1** et **S2**, qui sont classés quasi systématiquement dans le même groupe (à l'exception du clustering n°7). Elles sont fabriquées différemment mais ont des propriétés relativement proches : elles sont très poreuses, ont des formes irrégulières, des tailles similaires, la même spéciation et composition en fer.

Dans le clustering n°8 et 9, l'ensemble des poudres ont été regroupées en fonction de leur taille et morphologie. La poudre **T** est la seule poudre commerciale qui n'est pas systématiquement couplée à une autre dans l'ensemble des classifications. Pourtant elle possède des propriétés physico-chimiques assez proches de celles de **N** (à l'exception du point isoélectrique).

En résumé, les algorithmes utilisés dans notre analyse statistique ont permis de classer les 12 particules étudiées dans 5, 6 et 7 groupes. Il en ressort que les critères de classement sont fortement corrélés avec la taille, la forme et le mode de fabrication des particules.

5 Synthèse et conclusions

Dans ce chapitre nous avons démontré que la synthèse de particules de fer à partir de thé vert produit bien des nanoparticules de fer, avec des propriétés proches de celles décrites dans la littérature, à l'exception de la valence du fer synthétisé qui n'est pas nulle.

Dans une seconde partie, nous avons caractérisé une série de poudres de fer commerciales qui proviennent de divers fournisseurs et fabriquées de façons très différentes. En fonction des modes de fabrication, les propriétés physico-chimiques diffèrent tant au niveau des dimensions et des formes qu'au niveau de la composition et du comportement en suspension. Les microparticules sont composées de plus de fer métallique et de moins d'oxydes au cœur (structure core) que les nanoparticules. Ces nanoparticules perdent leur « avantage » lié à leur taille lorsqu'elles sont en suspension aqueuse car leur agrégation engendre des particules micrométriques.

Le traitement des caractéristiques obtenues par des méthodes statistiques de type Analyse par Composantes Principales combinées aux algorithmes des k-means a permis de regrouper les particules. Le mode de fabrication a un rôle dans le clustering, leur taille et forme également, en revanche, le potentiel zêta ou encore la spéciation en fer a très peu d'influence.

Des tests de réactivité de ces poudres sont nécessaires pour évaluer leur cohérence par rapport aux résultats de caractérisation. Six de ces poudres feront l'objet d'étude dans le cas de solutions aqueuses de nitrate et de chromate dans le chapitre III et IV.

Tableau II-15 : Tableau récapitulatif des données utilisées pour l'analyse statistique

Propriétés	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>B</i>	<i>U1</i>	<i>U2</i>	<i>U3</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>N</i>	<i>T</i>	<i>Dithionite</i>	<i>Thé vert</i>
D _{v50} (µm) dans H ₂ O	5,8	3,8	4,7	26,3	31,3	27,1	34,7	45,7	11,8	12,33	7,9	13
D _{v50} avec ultrasons (µm)	41,3	3,8	5,1	22,9	26,3	11,9	39,8	39,8	2,7	2,19	15 ^{**}	15
Taille particules élémentaires (nm)	1540	1200	690	10000 x5000	320 (étoile) 592x2352	2500	20000	996	205	60	300x10	219
Morphologie MEB	sphères	irrégulière	sphère	plaque	plaque	sphère	irrégulière	irrégulière	sphère	sphère	plaques	sphères
Morphologie MET	homogène	hétérogène hyp	hétérogène	hétérogène hyp	hétérogène	hétérogène hyp	hétérogène hyp	hétérogène	homogène	homogène	homogène	homogène
% Fe massique	79,14	85,82	86,76	94,26	94,06	86,07	92,56	93,71	84,82	81,02	21,1	16,24
% C massique	17,98	12,44	11,59	3,15	4,95	11,84	5,55	4,6	7,29	10,68	41,9	47,18
%O massique	2,83	1,7	1,59	2,47	0,94	1,68	1,81	1,48	6,1	8,29	25,9	30,75
%S massique	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,01
Spéciation fer (Mössbauer)	Fe(α)	Fe(α) hyp	Fe(α), Fe(III)	Fe(α) hyp	Fe(α)	Fe(α) hyp	Fe(α)*	Fe(α)	Fe(α)+ FeOOH+ Fe(III)	Fe(α) + (FeII, FeIII) + (FeIII)	Fe(III) +Fe(II) ^{**}	Fe(III)+ Fe(II)
Point isoélectrique	6,8	7,5	9,9	7,5	6,8	5,2	7,5	6,8	5,2	8,2	7,1	0,5

Chapitre III : *Réactivité des particules
vis-à-vis du nitrate*

1 Introduction

Les poudres commerciales que nous avons caractérisées et les particules que nous avons synthétisées à partir de thé vert ont des caractéristiques différentes, à partir desquelles il n'est pas évident de prédire des « performances » pour la dépollution. Avant de travailler sur des systèmes complexes, nous avons voulu comparer la réactivité de ces poudres dans le cas d'un système simple. La réaction choisie est la réduction du nitrate en phase aqueuse bien documentée dans la bibliographie (Siantar et al., 1996; Cheng et al., 1997; Huang et al., 1998; Choe et al., 2000; Alowitz and Scherer, 2002; Huang and Zhang, 2004; Sohn et al., 2006). L'idée directrice était de tester les poudres dans les mêmes conditions pour déceler d'éventuelles différences de réactivité et de relier ces différences de réactivité à certaines propriétés des poudres (par exemple la taille, la composition etc.). Dans l'hypothèse où l'on obtiendrait des différences suffisamment marquées, cette réaction modèle pourrait servir de test pour choisir *a priori* une poudre de fer efficace pour la dépollution des eaux souterraines et des sols.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la réaction de réduction du nitrate en phase aqueuse par six des dix poudres de fer commerciales caractérisées et par les particules synthétisées à partir du thé vert (en annexe III). Les conditions opératoires étaient identiques pour tous les types de particules. Dans tous les cas, nous avons suivi en fonction du temps la variation des concentrations en nitrate, nitrite, ammonium et oxygène dissous, le pH et le potentiel redox. A partir de là, nous avons déterminé les lois cinétiques et comparé les réactivités des différentes poudres.

2 Matériels et méthodes

L'ensemble des solutions aqueuses a été préparé avec de l'eau ultrapure (PURELAB Option-Q). Les produits utilisés étaient l'acide chlorhydrique (Fisher Scientific, 37%), l'acide nitrique (Fisher, « Trace Metal grade », 67-70%) et le nitrate de potassium (Acros Organics, 99%).

2.1 Réduction des nitrates en solution

Pour chaque échantillon, 100 mL d'eau ultrapure ont été versés dans un flacon en verre de 150 mL, une masse de 0,3 g de poudre de fer (3 g L^{-1}) a été ajoutée sous azote, en boîte à gants. Le pH initial a été ajusté à 2,5 par ajout de 800 μL d'HCl 1 M, afin de maintenir le milieu à un pH d'environ 5 au cours de la réaction. Ensuite, 2 mL d'une solution de KNO_3 33,5 mM ont été versés dans la suspension acidifiée avant déclenchement du chronomètre. Le flacon a été placé sur une table d'agitation à 250 tr min^{-1} dans une armoire thermostatée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour la suspension de particules synthétisées au thé vert, le volume de 2 mL de nitrate a été ajouté sans acidification au préalable, vu que la solution était à pH 3.

Des échantillons ont été prélevés toutes les heures à l'aide d'une seringue de 2 mL, filtrés avec des filtres à membranes en cellulose régénérée de $0,45 \mu\text{m}$ et mis dans des flacons spécifiques pour Dionex. Ils ont été congelés pour stopper la réaction puis analysés par chromatographie ionique (*Dionex IC 25 ion chromatography*).

Le pH a été mesuré avec une électrode de pH combinée de type *pHC3001-9* (*Radiometer Analytical, Hach Co*) avec un système de référence *Ag/AgCl*, calibrée avant chaque mesure. Le potentiel redox a été mesuré avec une sonde de référence *Ag/AgCl* (modèle *MC3051Pt*, *Radiometer Analytical, Hach Co*). Les potentiels étant mesurés par rapport à l'électrode *Ag/AgCl* à 25°C, il est nécessaire d'ajouter 202 mV à ces valeurs pour obtenir des valeurs de potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène. L'oxygène dissous a été mesuré à l'aide d'une sonde *Mettler Toledo SG9-ELK*.

Le fer total en solution a été analysé par ICP-OES (*THERMO FISHER ICAP 6000 Series ICP Scientific Emission Spectrometer*), torche duo avec un gaz argon. Les échantillons ont d'abord été filtrés à 0,45 µm puis acidifiés à 2% avec du HNO_3 . Ils ont été dilués 100 fois puis introduits pour analyse avec une pompe péristaltique.

2.2 Caractérisation des particules de fer après réaction

Afin d'observer l'impact de la réaction sur la morphologie, la composition élémentaire et la distribution granulométriques des poudres de fer, une caractérisation partielle et une mesure du potentiel redox de la suspension de fer a été effectuée. Les particules de fer ont été récupérées du milieu réactionnel, séchées sous hotte aspirante puis observées au Microscope Electronique à Balayage (cf. chapitre II).

Pour mesurer la distribution granulométrique, on a suivi la méthode décrite au chapitre II, mais, pour les particules après réaction, l'eau ultrapure a été remplacée par une solution de HNO_3 acidifiée avec du HCl 1 M identique à celle utilisée pour la réaction.

3 Résultats

Cette partie présente l'ensemble des résultats obtenus avec les six poudres choisies (B, C1, N, S2, T et U2). Dans tous les cas, les mesures ont été effectuées à 25 °C, avec les mêmes conditions initiales (pH, volume de solution, masse de poudre, concentrations en fer et en nitrate). Le pH initial était acide (pH 2,5) et la concentration en poudre de fer était de 3 g L⁻¹, ce qui correspondait au rapport molaire $\text{Fe}:\text{NO}_3^- = 80$ (rapport massique $\text{Fe}:\text{NO}_3^- = 72$).

La réduction des nitrates par le fer peut sembler simple, mais il n'est pas évident de savoir *a priori* quelles sont les réactions impliquées. Dans l'hypothèse où le fer est bien à l'état zéro, des mécanismes ont été proposés par différents auteurs et recensés par Yang (Yang and Lee, 2005) (Tableau III-1).

La Figure III-1 donne le diagramme de Pourbaix du fer établi en considérant une concentration 10⁻⁴ M. La Figure III-2 présente le diagramme pour les différentes formes de l'azote.

Tableau III-1: Mécanismes réactionnels possibles entre le fer 0 et le nitrate (Yang and Lee, 2005)

Réactions possibles entre Fe ⁰ et NO ₃ ⁻	n° Eq.	Références
$4 \text{ Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow 4 \text{ Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	Eq III-1	(Alowitz and Scherer, 2002)
$4 \text{ Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 7 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 10 \text{ OH}^-$	Eq III-2	(Till et al., 1998)
$\text{NO}_3^- + 2,82 \text{ Fe}^0 + 0,75 \text{ Fe}^{2+} + 2,25 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 1,19 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 0,5 \text{ OH}^-$	Eq III-3	(Huang and Zhang, 2002)
$8 \text{ Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow 8 \text{ Fe}^{3+} + \text{NH}_4^+ + 3 \text{ H}_2\text{O}$	Eq III-4	(Huang and Zhang, 2002)
$\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$	Eq III-5	(Siantar et al., 1996)
$\text{NO}_2^- + 3 \text{ Fe}^0 + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 2 \text{ H}_2\text{O}$	Eq III-6	(Alowitz and Scherer, 2002)
$2 \text{ NO}_2^- + 3 \text{ Fe}^0 + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ Fe}^{2+} + \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	Eq III-7	(Hu et al., 1999)
$5 \text{ Fe}^0 + 2 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ Fe}^{2+} + \text{N}_2 + 12 \text{ OH}^-$	Eq III-8	(Till et al., 1998)
$10 \text{ Fe}^0 + 6 \text{ NO}_3^- + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{ OH}^- + 3 \text{ N}_2(\text{g})$	Eq III-9	(Siantar et al., 1996)

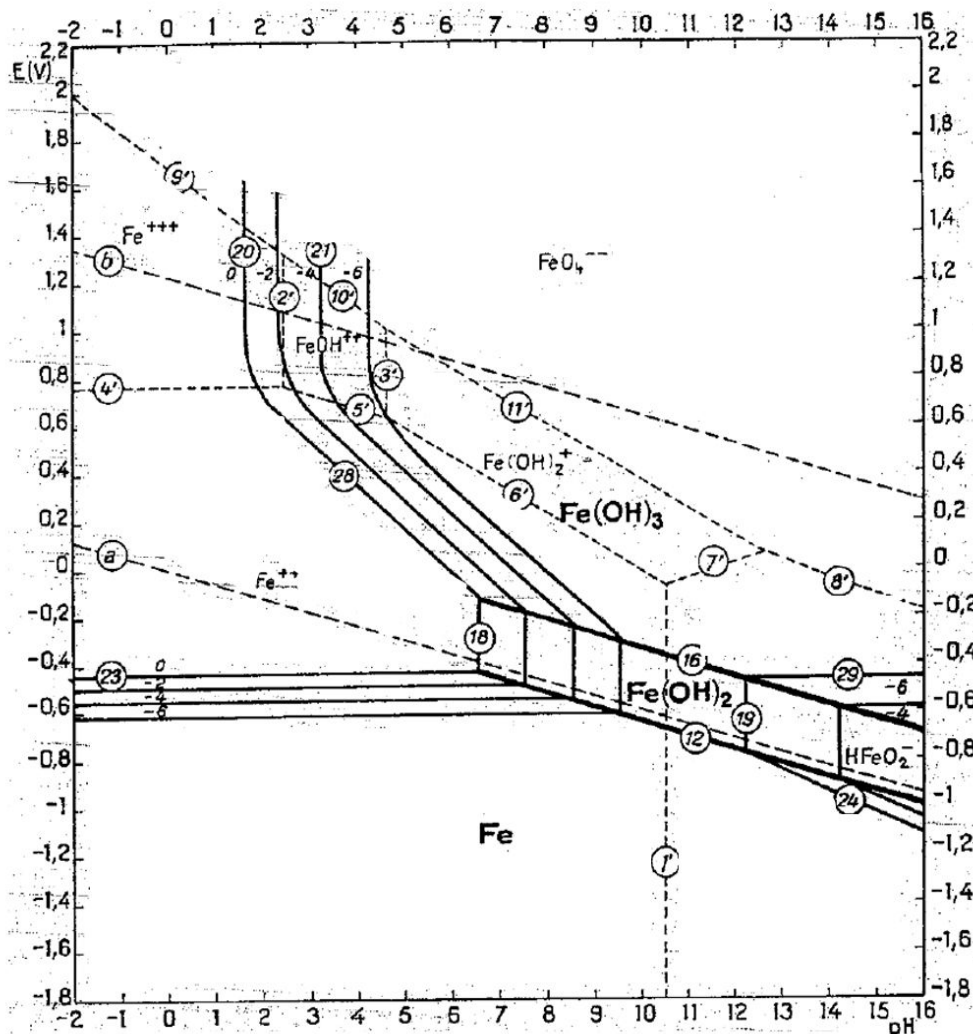


Figure III-1 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix et al., 1963)

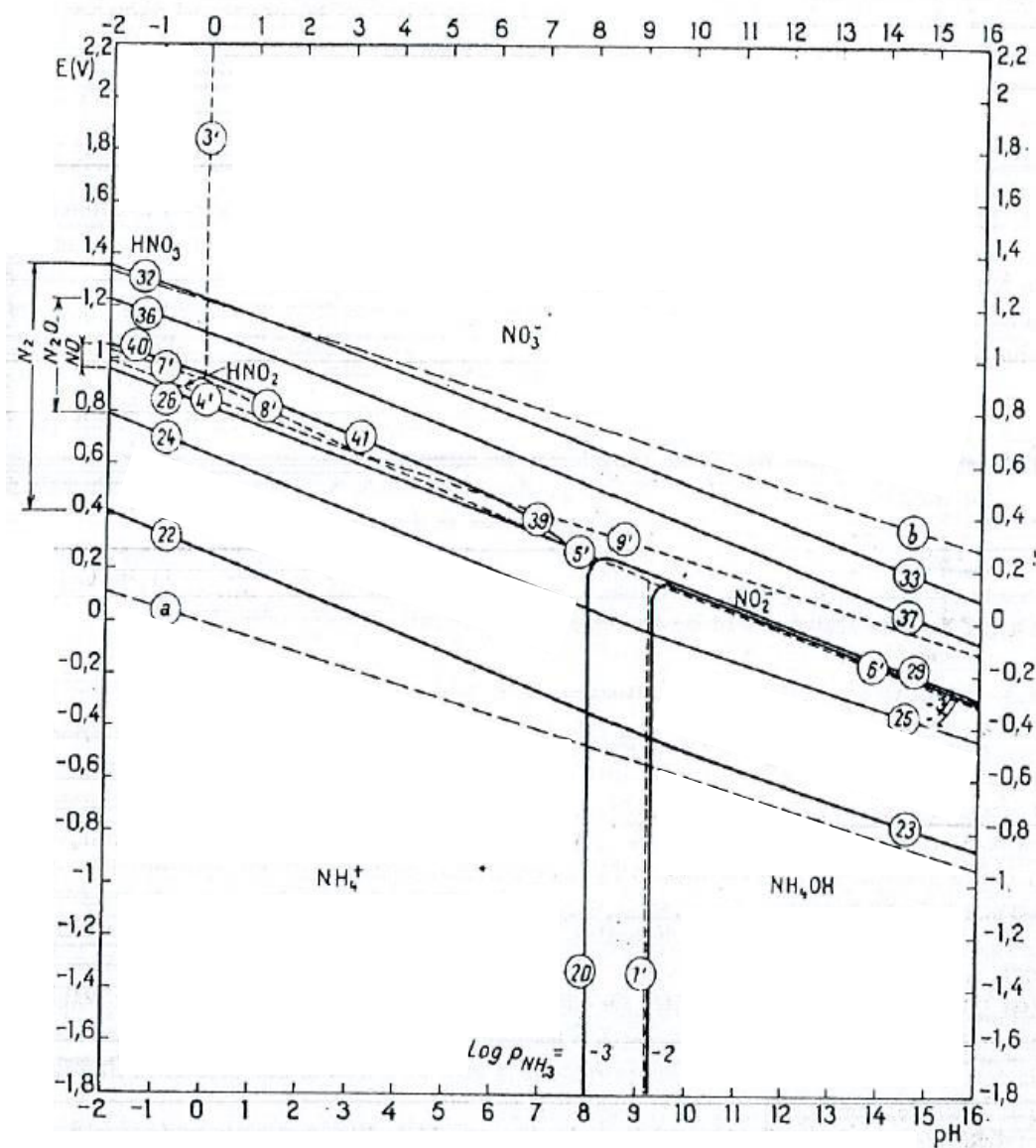
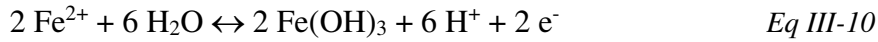
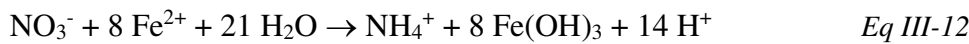
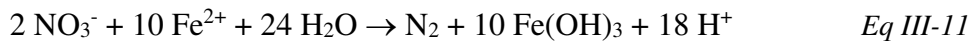


Figure III-2 : Diagramme de Pourbaix de l'azote (Pourbaix et al., 1963)

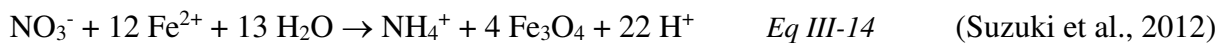
Dans le chapitre II, nous avons observé que les particules peuvent être recouvertes d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. Nous ne pouvons ainsi pas être sûrs *a priori* que la réaction implique le fer à l'état zérovalent (comme cela a été fait dans le Tableau III-1). On considérera alors la demi-réaction d'oxydation du Fe^{2+} en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Eq III-10).



Les réactions globales qui peuvent être mises en jeu lors de la réduction de NO_3^- sont exprimées par les équations 11 à 13 :



Une autre réaction d'oxydoréduction entre les nitrates et le fer a été proposé par Suzuki (Suzuki et al., 2012). La réaction est exprimée par l'équation 14.



Le fer est en excès stœchiométrique d'un facteur compris entre 10 et 20 selon que l'un ou l'autre des mécanismes soit mis en jeu. Toutefois, le fer peut être consommé par d'autres réactions compétitives, comme la réaction avec l'oxygène, H_2O ou H^+ . Cela rend le processus de réduction des nitrates indirect, via la production de H_2 (Equations 15 et 16).



Pour chacune des poudres, nous allons présenter l'évolution des concentrations en nitrate et espèces chimiques azotées détectées, de la concentration en O_2 dissous, du pH et du potentiel redox. Le bilan en azote et le bilan de charges en solution seront établis et nous déterminerons la loi cinétique représentant le mieux nos résultats.

3.1 Particules T

Les résultats obtenus avec les particules T sont présentés sur la Figure III-3.

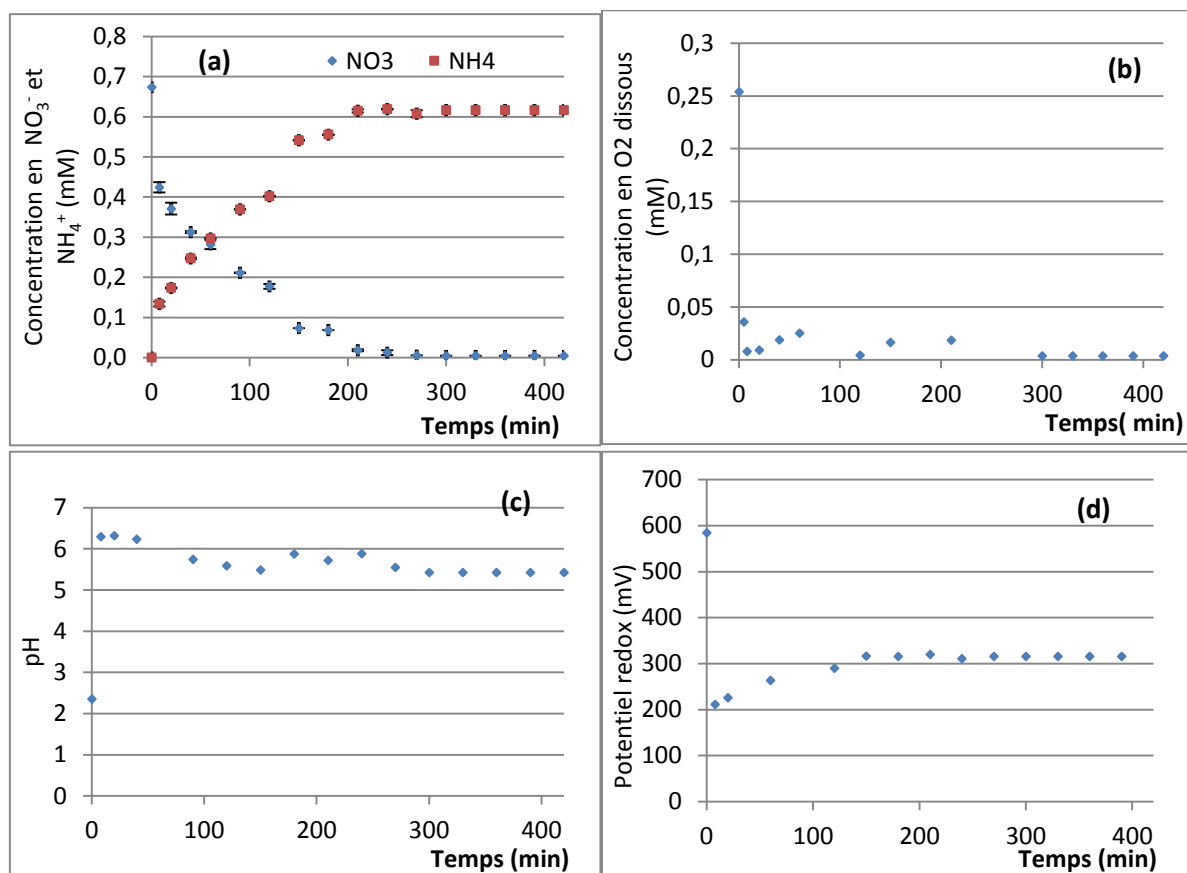
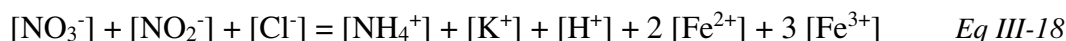


Figure III-3 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules T.

On observe dès les premiers instants la disparition des nitrates accompagnée de l'apparition de l'ammonium Figure III-3 a) ; la réaction est terminée à environ 200 min, les nitrates ont entièrement disparu. L'oxygène dissous est abattu dès le début et reste à une concentration inférieure à 0,03 mM ; le pH atteint immédiatement une valeur d'environ 6 et reste à peu près constant. Le potentiel redox chute de 600 à 200 mV et remonte progressivement à 300 mV.

Le bilan molaire sur l'azote (Annexe III-1) montre que la concentration totale en solution des composés contenant de l'azote (nitrate et ammonium) est à peu près constante. Ceci montre que les réactions ont lieu au sein de la solution et que la sorption sur les particules est négligeable.

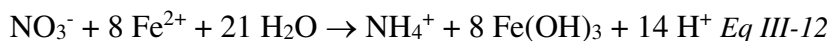
Le bilan d'électroneutralité exprimé avec les concentrations molaires (mM) s'écrit :



Connaissant l'ensemble des valeurs, hormis le fer, on en déduit la somme ($2 [\text{Fe}^{2+}] + 3 [\text{Fe}^{3+}]$) (Bilan présenté en Annexe III-4). L'analyse à l'ICP a permis de mesurer la quantité en fer total ($[\text{Fe}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$), on a ensuite calculé les concentrations molaires des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+}

en solution. Ainsi, le fer présent dans le cas des particules T est sous forme de Fe^{2+} , il n'y a pas de Fe^{3+} .

En se basant sur le pH et le potentiel redox du milieu réactionnel, on se rend compte que le fer présent en solution est sous forme Fe^{2+} . L'équation la plus probable est l'équation 12 :



Pour déterminer l'ordre de la réaction, on a porté $\ln ([\text{NO}_3]/[\text{NO}_3]_0)$ en fonction du temps. Cette fonction peut être assimilée à une droite, avec un coefficient de régression de 0,9559 (Figure III-4). La constante cinétique est de $0,016 \text{ min}^{-1}$, ce qui correspond à un temps de « demi-vie » $t_{1/2} = 43 \text{ min}$. Cette constante est près de 10 fois inférieure à celle référencée, qui est de l'ordre de $0,15 - 0,16 \text{ min}^{-1}$ avec des concentrations en Fe^0 entre $2,8$ et 4 g L^{-1} (Alowitz and Scherer, 2002; Sohn et al., 2006). Nous attribuons cette différence à l'âge des particules : dans les références mentionnées, les particules venaient d'être synthétisées alors que dans notre cas, elles ont été conservées pendant plusieurs mois. De plus, la réaction a lieu sous conditions anaérobies contrairement à nos expériences.

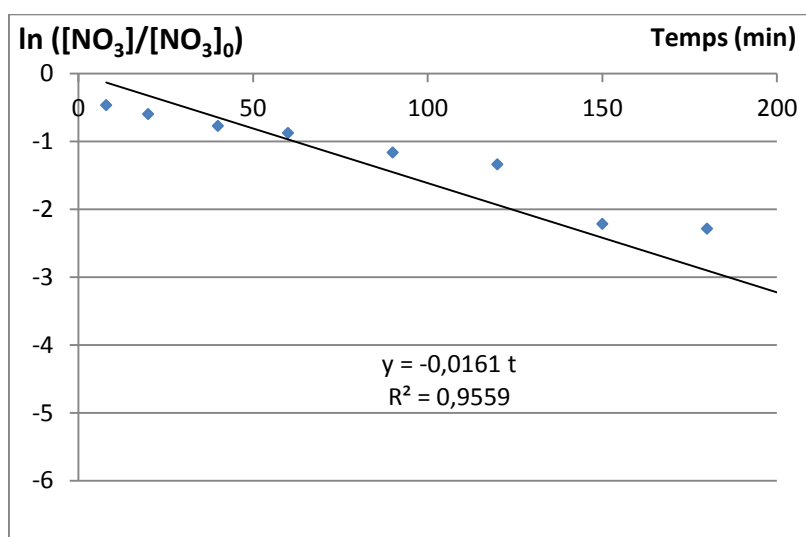


Figure III-4 : Traitement des données cinétiques : représentation de $\ln ([\text{NO}_3]/[\text{NO}_3]_0)$ en fonction du temps dans le cas des particules T

3.2 Particules N

L'évolution des concentrations, du pH et du potentiel redox mesurés avec les particules N est représentée sur la Figure III-5. On remarque cette fois-ci l'apparition du nitrite comme produit de réaction intermédiaire (Figure III-5 a). Sa concentration reste faible mais stable autour de $0,01 \text{ mM}$. Sa présence montre que l'on a affaire à un autre schéma réactionnel que précédemment, ou que la constante de la réaction de réduction de nitrite en ammonium est plus lente qu'auparavant. Il reste du nitrate non réduit à une concentration de $0,058 \text{ mM}$; la conversion est de 91% .

L'oxygène dissous est abattu immédiatement mais réapparaît après une trentaine de minutes et sa concentration augmente jusqu'à environ $0,20 \text{ mM}$, valeur proche de la concentration initiale

(Figure III-5 b). Le pH augmente immédiatement pour se stabiliser autour de 5 (Figure III-5 c) et le potentiel redox augmente progressivement pour se stabiliser vers +400 mV (Figure III-5 d). Les processus sont stabilisés après environ 120 min.

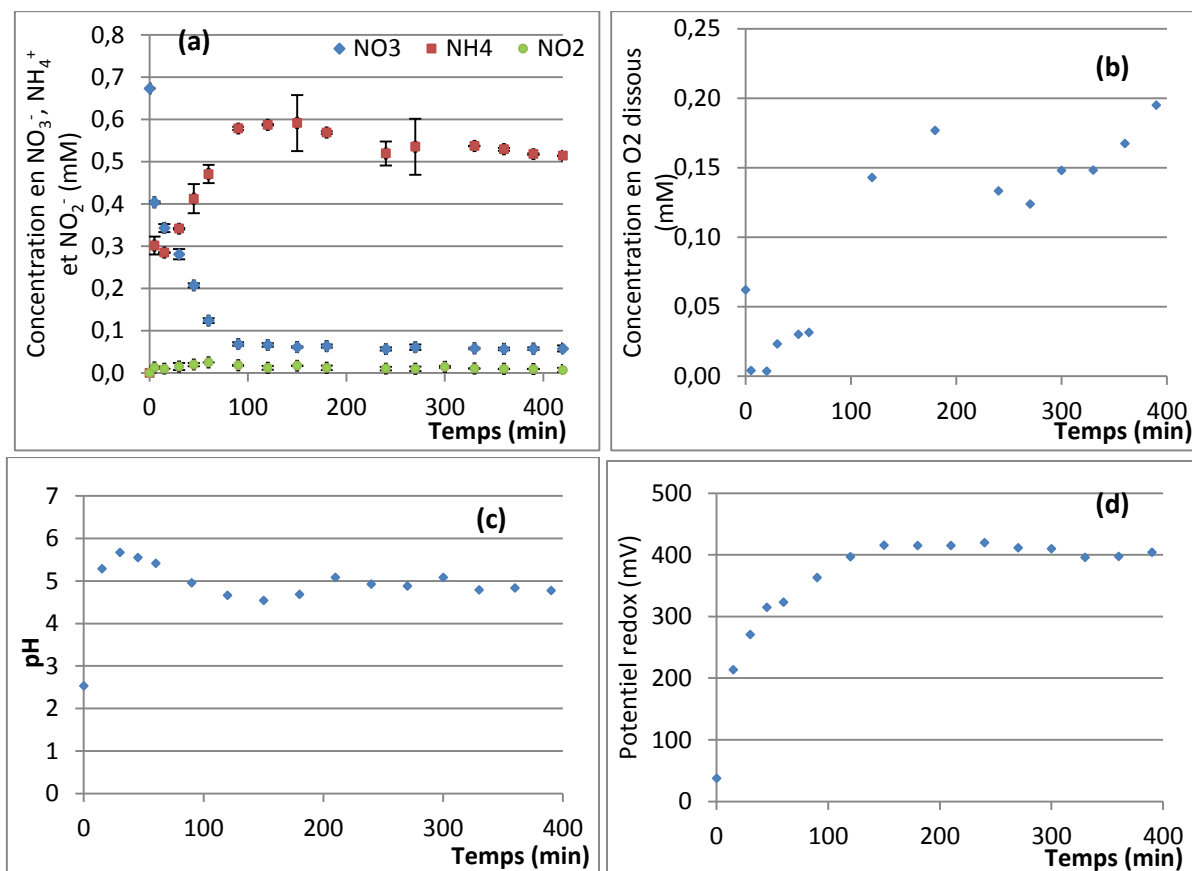
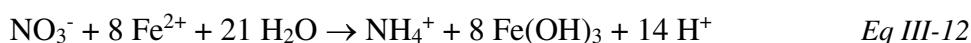


Figure III-5 : Evolution a) des concentrations en nitrate, ammonium et nitrites, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules N.

Le bilan sur l'azote (annexe III-2) montre encore une fois que la somme des concentrations des composés contenant de l'azote est stable et que les processus ont bien lieu en solution. Le bilan d'électroneutralité (Annexe III-8) indique qu'en fin de réaction, le fer est sous forme Fe^{2+} . Les particules N sont les seules pour lesquelles des nitrites en solution (à faible concentration, autour de 0,01 mM) ont été détectés tout au long de la réaction. Indiquant ainsi qu'ils sont probablement un produit intermédiaire dans le processus d'élimination des nitrates.

Les réactions qui peuvent être mises en jeu dans ce cas sont exprimées par les équations 12 et 13 :



Afin de rechercher une loi cinétique, considérons une loi d'ordre (n) par rapport aux nitrates :

$$r = -\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{NO}_3]^n \quad \text{Eq III-19}$$

$$[\text{NO}_3]^{1-n} - [\text{NO}_3]_0^{1-n} = (n-1)k_{\text{obs}}t \quad \text{Eq III-20}$$

La courbe $[\text{NO}_3]^{-1} - [\text{NO}_3]_0^{-1} = f(t)$ est illustrée en Figure III-6. On obtient une droite ($R^2 = 0,9076$) dont on déduit la constante cinétique, $k_{\text{obs}} = 0,09 \text{ L mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, avec un temps de demi-vie $t_{1/2} = 16,5 \text{ min}$.

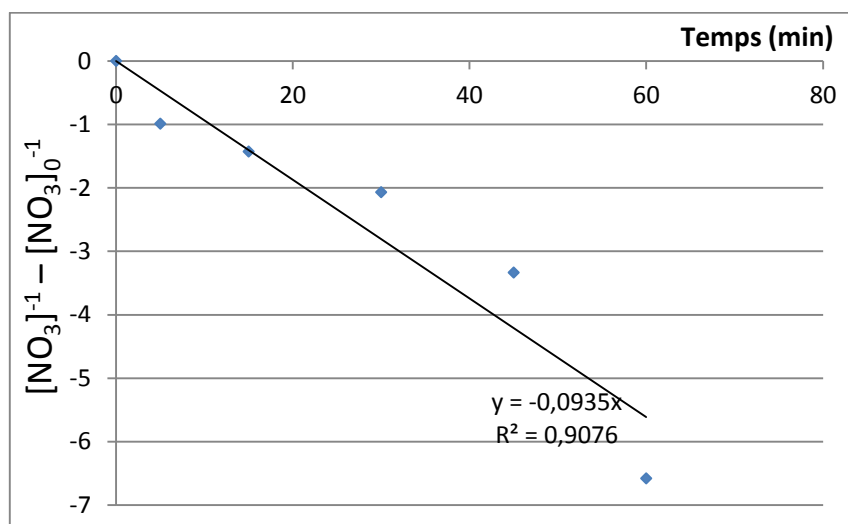


Figure III-6 : Traitement des données cinétiques : représentation de $[\text{NO}_3]^{-1} - [\text{NO}_3]_0^{-1}$ en fonction du temps dans le cas des particules N

3.3 Particules B

Les résultats obtenus avec les particules B sont représentés sur la Figure III-7. La concentration en nitrate chute rapidement et la réaction est terminée en moins d'1 h. On peut considérer qu'elle est totale (Figure III-7 a). La concentration en O_2 dissous a chuté rapidement à $0,008 \text{ mM}$ et s'est stabilisée (Figure III-7 b) tandis que le pH s'est stabilisé à 7 (Figure III-7 c) et le potentiel redox a augmenté de -300 à -200 mV (Figure III-7 d).

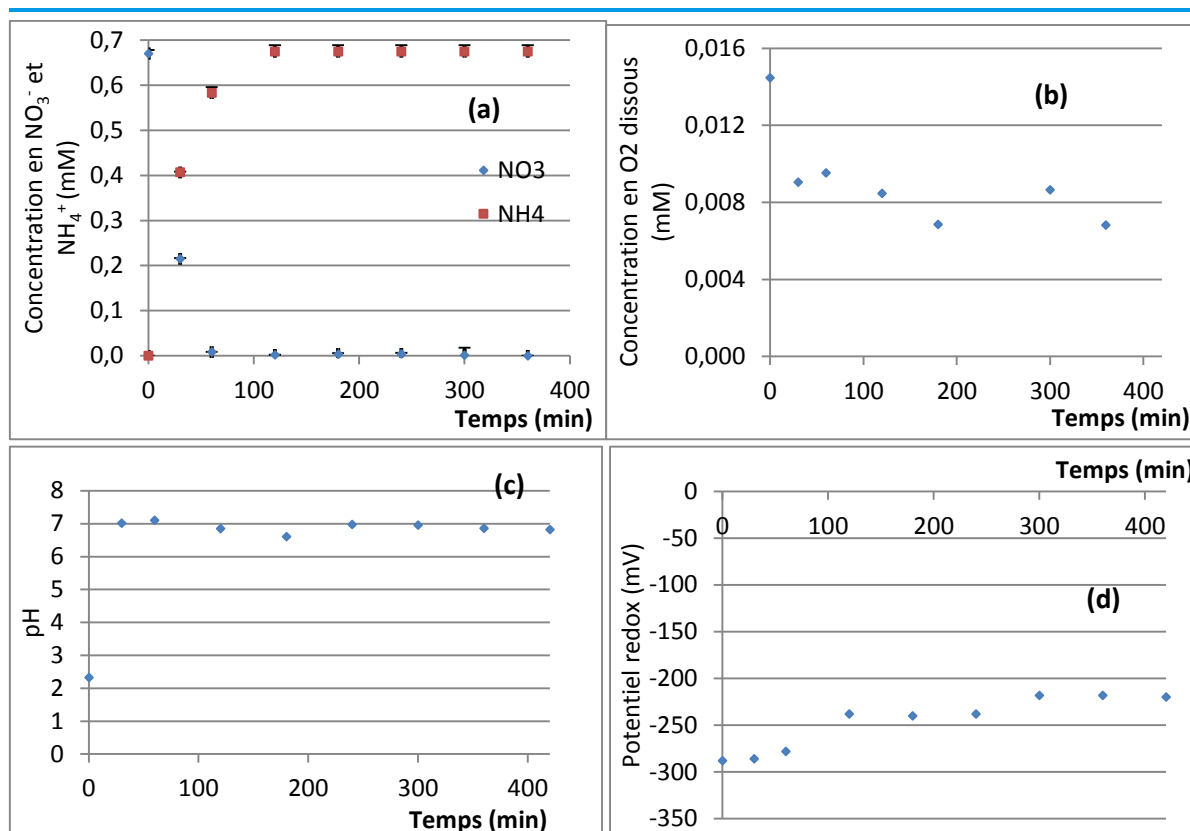


Figure III-7: Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules B.

La réaction a lieu en phase aqueuse (voir le bilan sur l'azote en annexe III-3), il n'y donc pas de sorption. D'après le bilan d'électroneutralité, le fer est encore sous forme Fe^{2+} en fin de réaction (Annexe III-9).

Les particules B sont les seules à avoir donné un potentiel redox négatif. Avec une valeur de -0,3 V en début de réaction et un pH de 2,33, cela ne suffit pas pour être en zone d'immunité pour avoir du fer de valence nulle. Comme précédemment, il est possible que la réaction mise en jeu soit exprimée par l'équation 12.

Dans ces conditions, le modèle cinétique de premier ordre par rapport à la concentration de NO_3^- s'avère inadéquat. En effet, la fonction $\ln([\text{NO}_3^-]^{-1}/[\text{NO}_3^-]_0^{-1})$ en fonction du temps (non représentée ici) n'est pas linéaire ($R^2=0,66$). Pour déterminer l'ordre de la réaction, nous avons utilisé les équations 19 et 20 en faisant varier n (Huang et al., 1998).

$$r = -\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{NO}_3^-]^n \quad \text{Eq III-19}$$

$$[\text{NO}_3^-]^{1-n} - [\text{NO}_3^-]_0^{1-n} = (n-1)k_{\text{obs}}t \quad \text{Eq III-20}$$

Nous avons obtenu une cinétique de réaction entre les nitrates et les particules B d'ordre 1,7. La constante cinétique obtenue est $k_{\text{obs}} = 0,40 \text{ L}^{0,7} \text{ mmol}^{-0,7} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9089$), la droite est illustrée par la Figure III-8. En se basant sur cet ordre de réaction, le temps de demi-vie obtenu est $t_{1/2}=3 \text{ min}$.

Nous avons également testé un ordre 2, la régression linéaire obtenue avait un coefficient $R^2=0,72$. En conclusion, l'ordre de réaction le plus adéquate à nos résultats est de 1,7.

D'après ce qui est rapporté par Cheng (Cheng et al., 1997), cet ordre de réaction est plus un artéfact causé par des facteurs qui ralentissent la réduction des nitrates. Dans les conditions expérimentales de l'auteur, les causes probables de ce retardement seraient liées à l'inhibition par les sulfates (acidification par du H_2SO_4). Il est possible qu'il y ait une autre raison à cela, telle que la présence des nitrites qui peuvent être rapidement réduits par le fer et de ce fait être en compétition avec les nitrates à la surface des particules.

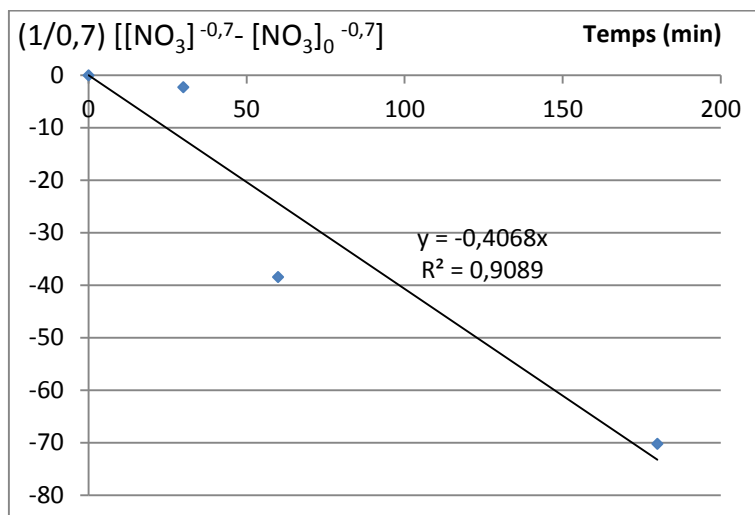


Figure III-8: Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([NO_3]^{-0,7} - [NO_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps dans le cas des particules B.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats publiés (Huang et al., 1998) pour lesquels l'ordre de réaction est 1,7 et la constante cinétique $k_{obs} = 0,035 L^{0,7} mg^{-0,7} min^{-1}$ (soit $0,629 L^{0,7} mmol^{-0,7} min^{-1}$). Toutefois, les tests de Huang ont été effectués sous atmosphère inerte, avec un rapport massique Fe^0/NO_3^- de 400, et une taille de particules comprise entre 6-10 μm . On en déduit que les particules dont nous disposons sont plus réactives que celles utilisées par Huang, car, malgré des conditions opératoires plus « défavorables », on réussit à obtenir une constante cinétique du même ordre.

3.4 Particules S2

Les résultats obtenus avec les particules S2 sont représentés sur la Figure III-9. On observe une allure différente de celle observée jusqu'à présent : la concentration en nitrates chute rapidement dès les premières minutes et se stabilise vers 0,30 mM (soit à une conversion de 53%) entre 5 et 210 min (Figure III-9 a). Pendant ce temps, la concentration en ammonium reste faible. Puis, on assiste à la disparition du nitrate et l'apparition de l'ammonium. La conversion est de 93% au bout de 420 min. Le même délai est observé pour l'évolution de la concentration en oxygène dissous (Figure III-9 b) : sa teneur décroît de 0,27 mM pour atteindre environ 0,1 mM à 360 min et garde la même valeur à 390 min.

Le pH reste vers 2,5 en début de réaction et commence à augmenter à partir d'1 h pour atteindre un palier vers 5,4 à partir de 150 min (Figure III-9 c). Le potentiel redox décroît durant les 150

premières minutes pour atteindre environ 330 mV et se stabilise autour de cette valeur (Figure III-9 d).

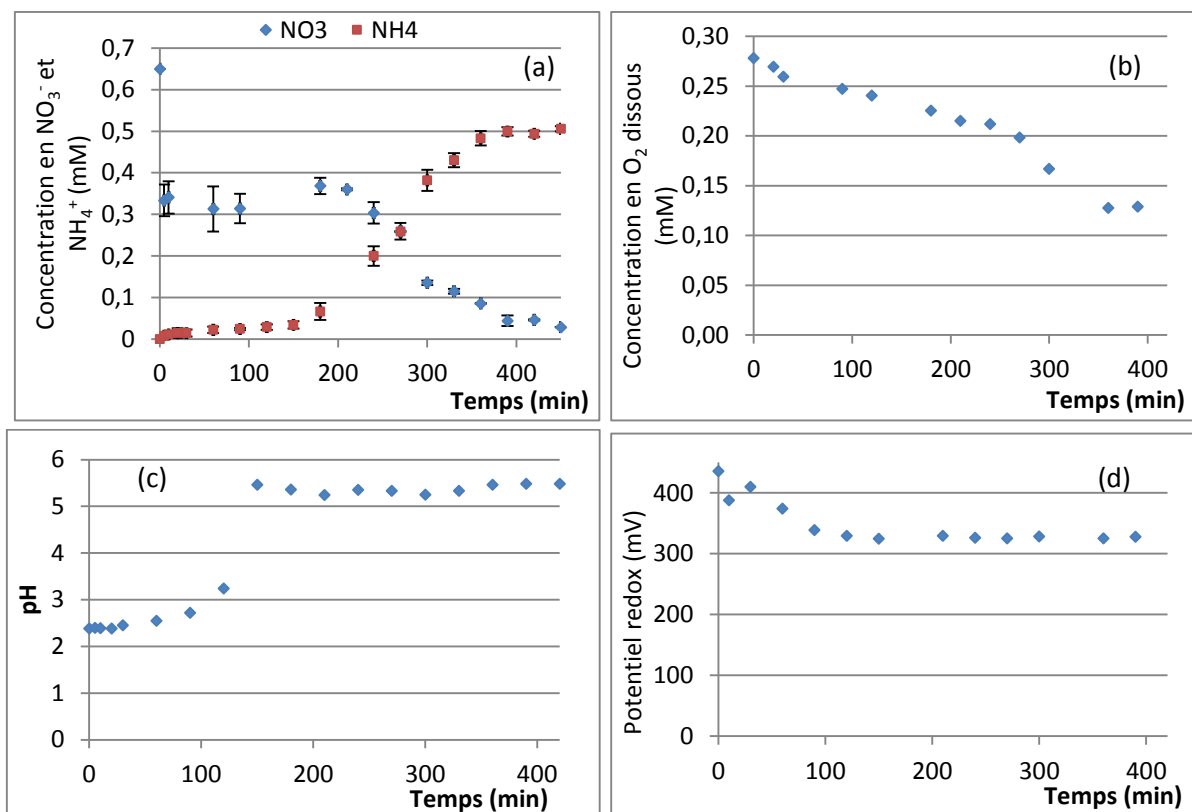


Figure III-9: Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules S2.

Le bilan sur les composés en solution contenant de l'azote (Annexe III-4) montre clairement une diminution quasi-immédiate de l'azote total de près de 51% avant une augmentation jusqu'à la valeur initiale suivie d'une stabilisation. D'après le bilan d'électroneutralité (Annexe III-10), le fer est sous forme Fe³⁺ en fin de réaction.

Nous proposons les deux interprétations suivantes :

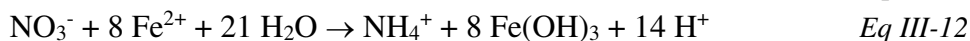
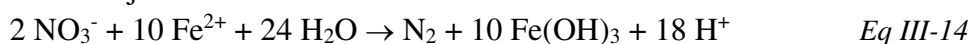
- au départ, le nitrate s'adsorbe sur les particules de fer recouvertes d'une couche d'oxyde. Puis la consommation de l'acide (augmentation du pH) correspond à la dissolution de la couche d'oxyde, libérant les nitrates adsorbés et permettant d'atteindre le cœur de fer zérovalent. A ce moment-là, la réaction de réduction des nitrates peut avoir lieu.

La sorption des nitrates à la surface des particules expliquerait, d'une part, le temps de latence observé durant 205 min (entre 5 et 210 min) et, d'autre part, le bilan molaire en azote total qui montre un déficit d'azote total en solution, tout au long de la réaction.

Pour la réaction chimique mise en jeu avec cette poudre, l'équation 12 paraît correspondre aux résultats obtenus.



- De l'azote gazeux est produit en plus de l'ammonium, son adsorption à la surface du fer pourrait bloquer les sites actifs des particules, et inhiber ainsi la dégradation des nitrates et créer un temps de latence. Dans ce cas deux réactions chimiques seraient mises en jeu :



La cinétique a été étudiée en décalant les courbes relatives au nitrate et ammonium du temps de latence de 205 min (Figure III-10).

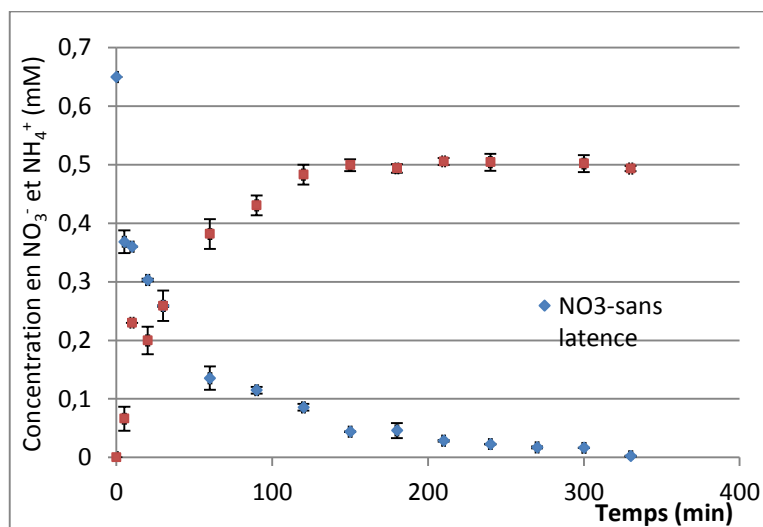


Figure III-10 : Evolution des concentrations en nitrate et ammonium avec les particules S2 obtenue à partir de la Figure III-9 en décalant l'échelle du temps de 205 min pour soustraire le temps de latence

La réaction s'arrête après environ 200 min et la conversion du nitrate est totale. La régression linéaire est obtenue avec $R^2=0,9486$ (Figure III-11).

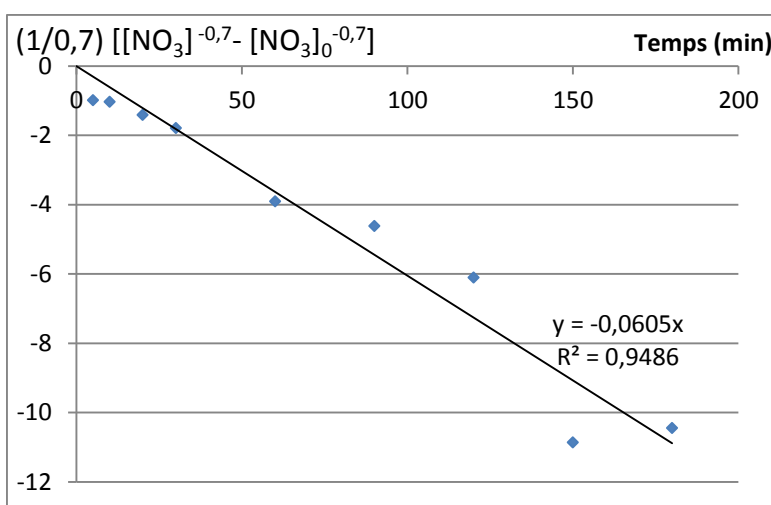


Figure III-11 : Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([\text{NO}_3]^{-0,7} - [\text{NO}_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules S2

L'ordre de réaction est de 1,7, et la constante de vitesse est de $0,060 \text{ L}^{0,7} \text{ mmol}^{-0,7} \text{ min}^{-1}$. Le temps de demi-vie $t_{1/2}=19 \text{ min}$ et en additionnant le temps de latence, $t_{1/2}=224 \text{ min}$. Ainsi, on a le même ordre de réaction que pour la poudre B, et cet ordre avait été trouvé précédemment (Huang et al., 1998). Dans cette référence, la constante cinétique était $k_{\text{obs}} = 0,035 \text{ L}^{0,7} \text{ mg}^{-0,7} \text{ min}^{-1}$ (soit $0,629 \text{ L}^{0,7} \text{ mmol}^{-0,7} \text{ min}^{-1}$), soit près de 10 fois supérieure à la nôtre. Cette différence s'explique par les conditions opératoires différentes mentionnées précédemment.

3.5 Particules U2

Les résultats concernant les particules U2 sont présentés sur la Figure III-12. Comme auparavant, la concentration en nitrate a chuté rapidement de 0,67 mM à 0,43 mM (près de 36% de conversion) dans les 10 premières minutes, elle est restée constante pendant 95 min, avant de redécroître à partir de 105 min (Figure III-12 a) tandis que l'ammonium a commencé à apparaître. Cette concentration en ammonium est restée faible (inférieure à 0,1 mM). Simultanément, la concentration en O_2 dissous a chuté immédiatement et s'est stabilisée à environ 0,015 mM (Figure III-12 b). Le pH a augmenté jusqu'à environ 5,5 en 45 min (Figure III-12 c) tandis que le potentiel redox a diminué jusqu'à environ 200 mV, valeur à laquelle il est resté avant de réaugmenter à partir de 300 min environ (Figure III-12 d).

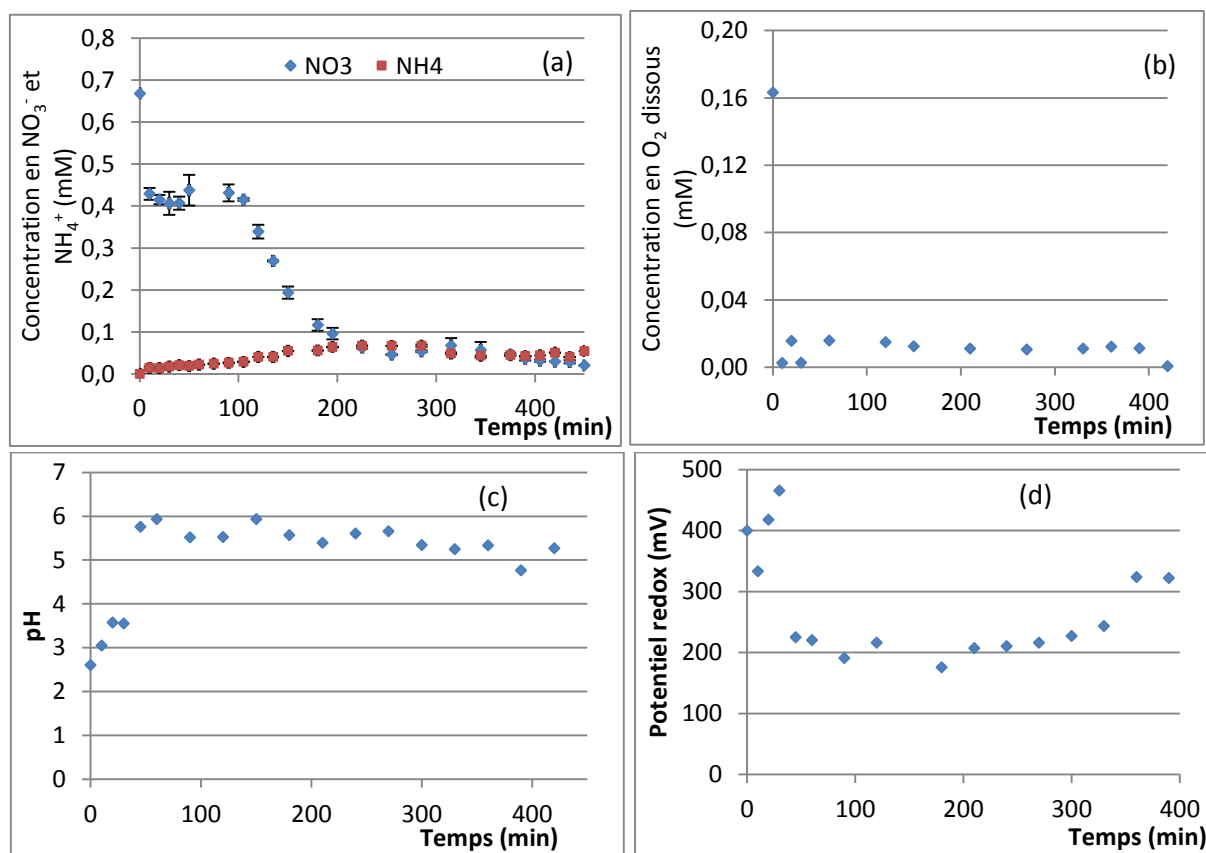
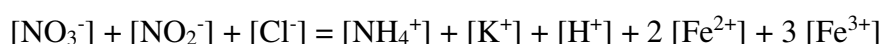


Figure III-12 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules U2.

Le bilan sur les composés azotés (Annexe III-5) a montré que le nombre de moles en solution n'était pas conservé pendant la réaction. Il a chuté de près de 40% durant les 5 premières minutes, puis a diminué tout au long de la réaction. Cette diminution est liée à la faible production de NH_4^+ qui n'a pas dépassé 0,1 mM. Ce résultat pourrait être expliqué par l'une des deux hypothèses suivantes :

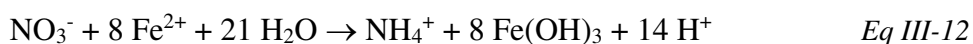
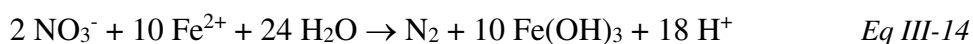
- les nitrates ont été sorbés à la surface des particules.
- de l'azote gazeux s'est formé et s'est dégagé petit à petit (observation de bulles de gas particulièrement en début de réaction).

Le bilan d'électroneutralité exprimé avec les concentrations molaires (mM) s'écrit :



Connaissant l'ensemble des valeurs, hormis le fer, on en déduit la somme ($2 [\text{Fe}^{2+}] + 3 [\text{Fe}^{3+}]$) bilan présenté en Annexe III-8. L'analyse à l'ICP a permis de mesurer la quantité en fer total dissous en solution ($[\text{Fe}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$), on a ensuite calculé les concentrations molaires des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dissous en solution. Ainsi, le fer présent dans le cas des particules T est sous forme de Fe^{3+} .

Les équations les plus probables sont les suivantes :



Nous pouvons comparer les résultats obtenus avec les particules S2 avec ceux présentés précédemment pour les particules U2.

Avec les particules S2, la concentration en azote total en solution s'est stabilisée après le temps de latence. Entre le début et la fin de réaction, elle a diminué de 17% alors qu'avec U2 la chute a atteint 80%. On en déduit que les processus sont différents. La sorption de nitrate aurait lieu uniquement au cours de la période de latence (ce qui justifie l'approche utilisée pour la détermination de l'ordre de réaction en négligeant le temps de latence). La période de latence correspondrait au temps de dissolution de la couche d'oxydes de fer qui recouvrait initialement la surface.

La cinétique de réaction de la poudre U2 a été considérée avec les points représentés en Figure III-12. Afin de déterminer la loi cinétique, nous avons choisi de retrancher de l'échelle des temps la durée de la latence (105 min). Suite à cette translation, un ordre de réaction de 1,7 a été obtenu. Cela est illustré sur la Figure III-13.

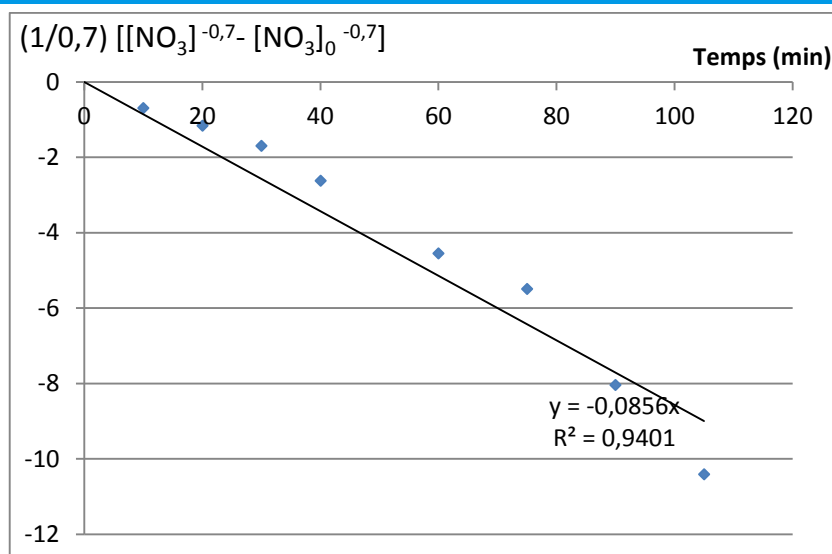
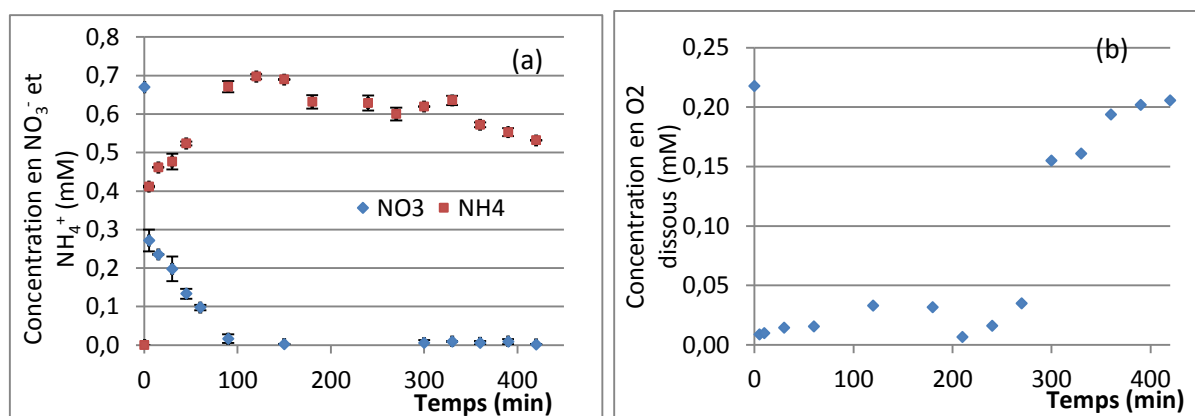


Figure III-13 : Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([NO_3]^{-0,7} - [NO_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules U2

La constante de vitesse est de $0,085 \text{ L}^{0,7} \text{ mmol}^{-0,7} \text{ min}^{-1}$ (coefficient de régression 0,9401). Le temps de demi-vie est alors de 14 min. La constante de vitesse est similaire à celle obtenue avec la poudre S2.

3.6 Particules C1

Les résultats concernant les particules C1 sont présentés sur la Figure III-14. L'allure de l'évolution des concentrations en nitrate et ammonium (Figure III-14 a) ressemble à celle observée avec les particules N (Figure III-4). La réaction est terminée à partir de 120 min, et le nitrate est totalement converti. La concentration en O₂ dissous a chuté immédiatement (Figure III-14 b) et a réaugmenté après la fin de la réaction. Le pH a immédiatement augmenté jusqu'à 6 et est resté stable pendant la réaction (Figure III-14 c). Le potentiel redox, d'abord négatif durant les 10 premières minutes avec une valeur autour de -21 mV, s'est stabilisé autour de 30 mV pendant la réaction (Figure III-14 d).



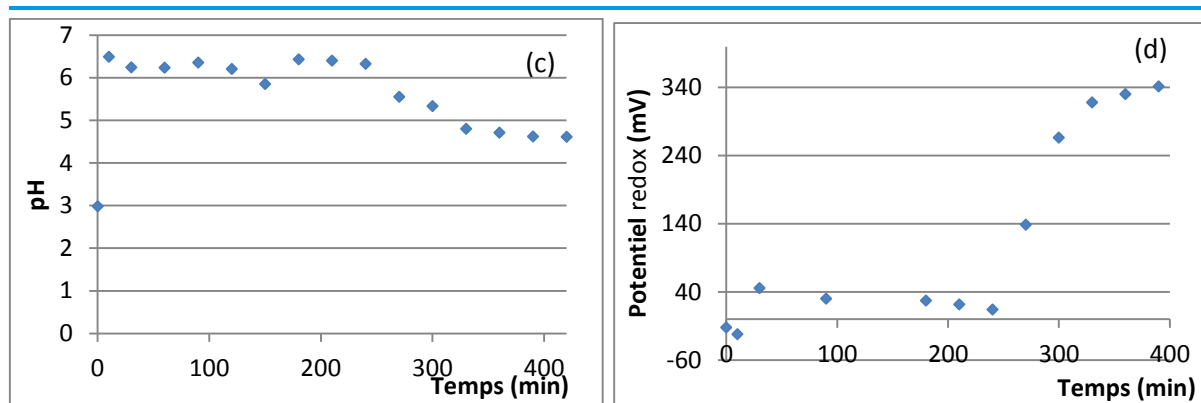


Figure III-14 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules C1.

Le bilan molaire sur les composés azoté en solution a montré que la concentration totale était constante (Annexe III-6). À partir de 150 min, la conversion des nitrates était supérieure à 99%. Le bilan d'électroneutralité (Annexe III-12) a montré que le fer en solution était sous forme Fe^{2+} .

La réaction mise en jeu qui correspond aux résultats obtenus est exprimée par l'équation 12. On a trouvé un ordre de réaction égal à 2, une constante cinétique de $0,14 \text{ L min}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$ ($R^2=0,9315$) et un temps de demi-vie de 10 min (Figure III-15).

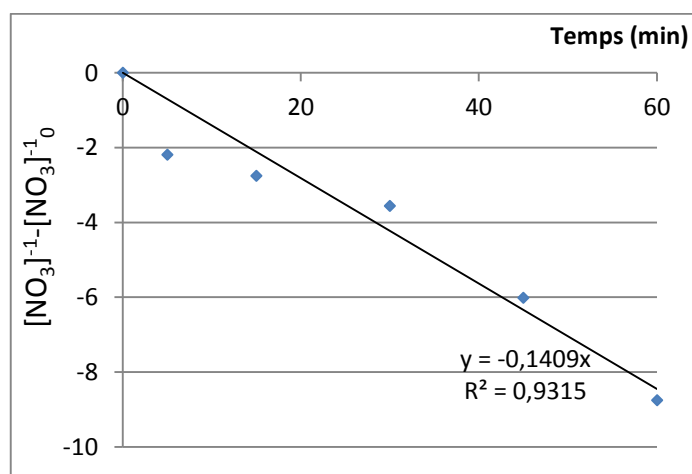


Figure III-15 : Traitement des données cinétiques : représentation de $([\text{NO}_3]^{-1} - [\text{NO}_3]_0^{-1})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules C1

Bilan des résultats cinétiques

Bien que le système réactionnel ait été choisi pour sa simplicité, les particules ont présenté différents types de comportement et de cinétiques.

Les résultats sont résumés dans le .

Tableau III-2. On peut classer les poudres selon différents critères :

- Selon le potentiel redox : **seule la poudre B a induit un potentiel redox franchement négatif**. Pourtant, la poudre n'était pas « neuve » et la réaction n'a pas été menée sous atmosphère d'azote.
- Selon le chemin réactionnel : **les poudres T, B et C1 ont conduit directement à l'ammonium avec une conversion totale du nitrate**. Avec la poudre N, le nitrite est apparu comme produit intermédiaire et la conversion du nitrate n'était pas totale. Avec S2 et U2, il semble qu'une étape de sorption du nitrate précède la réaction de réduction, et, pour la seconde poudre, la diminution de l'azote total en solution suggère la formation d'azote gazeux. La concentration en oxygène dissous a diminué avec T, S2 et U2, elle a augmenté avec N et est restée sensiblement constante avec B et C1 (dans tous les cas, les flacons sont ouverts pendant l'échantillonnage et les mesures des paramètres physico-chimiques). Le pH s'est stabilisé autour de 5 à 6 pour toutes les poudres, hormis la poudre B pour laquelle il est monté à 7.
- Ainsi, il semble qu'en fonction de la nature des particules, **plusieurs types de réactions** puissent être mis en jeu puisque, selon les cas, NO_3^- (V) peut être réduit en NO_2^- (III), N_2 (0) ou NH_4^+ (- II). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour tenter d'expliquer cette variation de pouvoir réducteur :

L'importance de la couche d'oxydes/hydroxydes qui recouvrent les particules

L'existence d'un éventuel phénomène biologique associé

Selon l'ordre de la réaction : l'ordre était de 1 pour « T », 1,7 pour « B, S2 et U2 », et 2 pour « N et C1 ». La valeur la plus courante dans la littérature est un ordre 1 (Choe et al., 2004; Yang and Lee, 2005; Sohn et al., 2006; Fan et al., 2009). Les constantes de vitesse de la littérature sont souvent supérieures à celles que nous avons obtenues. Cela pourrait être dû à l'âge de nos particules. En effet, il est reporté par Sohn (Sohn et al., 2006) que ce paramètre joue un rôle important sur la cinétique de réaction. En testant des particules fraîchement synthétisées et d'autres exposées à l'air après 3 jours. Sohn et ses collaborateurs ont observé que la constante de vitesse mesurée k_{obs} pour les « jeunes » particules est de $2,25 \text{ h}^{-1}$ tandis que les NPF0 exposées à l'air durant 3 jours ont donné une constante de vitesse de $2,57 \text{ h}^{-1}$.

- Selon la constante cinétique, ou, pour comparer, vu que les ordres sont différents, le temps de demi-réaction : **la réaction la plus rapide et de loin a été observée avec « B »** ($t_{1/2} = 3 \text{ min}$); les poudres C1, N, S2 et U2 ont des temps de demi-réaction du même ordre de grandeur

compris entre 10 et 19 min (auquel il faut ajouter le temps de latence pour S2 et U2) ; la poudre T a un temps de demi-réaction environ trois fois supérieur (43 min).

- Suite aux observations, nous proposons des hypothèses de mécanismes (Figure III-16 et Figure III-17) :

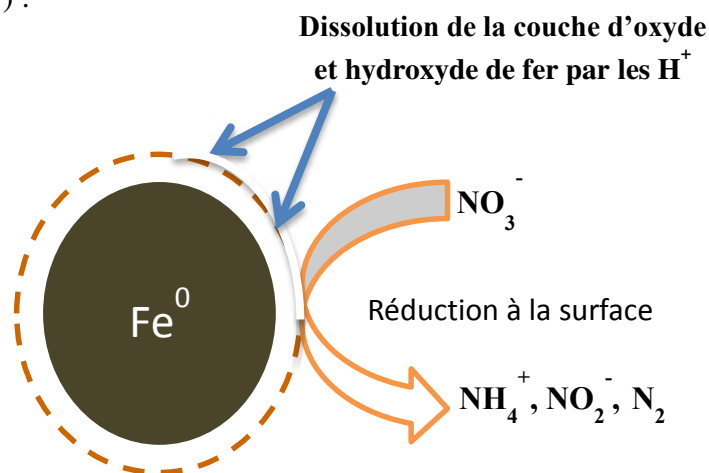


Figure III-16 : Schématisation du mécanisme n°1 pour la réduction des nitrates

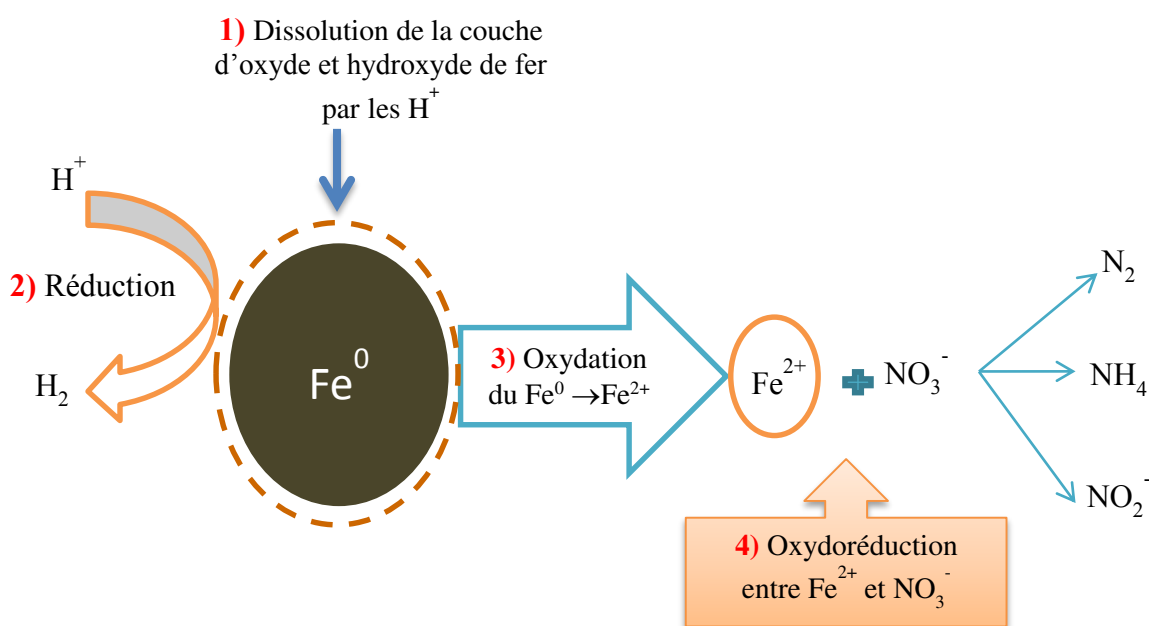


Figure III-17 : Schématisation du mécanisme n°2 pour la réduction des nitrates

Dans la mesure où la concentration en azote total reste constante au cours du temps pour les particules B, C1, N et T, nous aurions tendance à privilégier le mécanisme 2 pour ces particules. Ce mécanisme met en jeu une première étape qui est l'attaque du fer par les protons. Aussi il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de la présence d'acide dans le milieu réactionnel. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

Tableau III-2: Bilan des résultats obtenus avec les poudres commerciales

Particules	Produit de réaction/remarques	[O ₂]	pH final	E	Ordre de réaction	k _{obs}	t _{1/2} (min)
<i>T</i>	NH ₄ ⁺	diminue	6	>0	1	0,016 min ⁻¹	43,0
<i>N</i>	NO ₂ ⁻ et NH ₄ ⁺ conversion partielle du nitrate	augmente	5	>0	2	0,090 L min ⁻¹ mmol ⁻¹	16,5
<i>B</i>	NH ₄ ⁺	constante	7	<0	1,7	0,400 L ^{0,7} min ⁻¹ mmol ^{-0,7}	3,0
<i>S2</i>	NH ₄ ⁺ Sorptions puis réaction conversion partielle du nitrate	diminue	5	>0	1,7	0,060 L ^{0,7} min ⁻¹ mmol ^{-0,7}	19,0
<i>U2</i>	NH ₄ ⁺ , N ₂ (?) Sorptions puis réaction conversion partielle du nitrate	diminue	5 à 6	>0	1,7	0,080 L ^{0,7} min ⁻¹ mmol ^{-0,7}	14,0
<i>C1</i>	NH ₄ ⁺	constante	6	>0	2	0,140 L min ⁻¹ mmol ⁻¹	10,0

3.7 Effet du pH sur la réactivité envers les nitrates (exemple des particules B)

Dans la littérature, l'effet du pH sur la réactivité a été largement étudié, plus particulièrement pour les chromates et les nitrates (Choe et al., 2000; Liou et al., 2005; Sohn et al., 2006; Fan et al., 2009; Tsai et al., 2009; Tang et al., 2012). Il a été démontré que le taux de réduction des nitrates dépendait fortement de l'acidité (Alowitz and Scherer, 2002; Huang and Zhang, 2002; Huang and Zhang, 2004). Afin de déterminer l'impact du pH sur la réactivité des poudres envers les nitrates, un test sans acidification a été lancé avec les particules B. La variation des concentrations en NO₃⁻ et NH₄⁺ dans les milieux avec et sans HCl est représentée en Figure III-18.

En l'absence d'acide, la réaction démarre très lentement, la teneur en NO₃⁻ ne baisse que de 12% en 7 h (Figure III-18 a) et de 15% en 24 h (non représentée). Ce résultat a également été obtenu dans les travaux de Rahman (Rahman and Agrawal, 1997), le milieu réactionnel n'a pas été tamponné, le milieu était à pH 7. Malgré un apport élevé en fer (ration massique Fe⁰/NO₃⁻ = 7000 à 21000 g/ g NO₃⁻), le temps de demi-réaction était de l'ordre du jour. De même pour les résultats de Tsai (Tsai et al., 2009) qui a étudié l'effet du pH sur la réactivité envers les nitrates, le ratio C/C₀ est resté au voisinage de 1 pendant 4 h de test dans les échantillons non acidifiés.

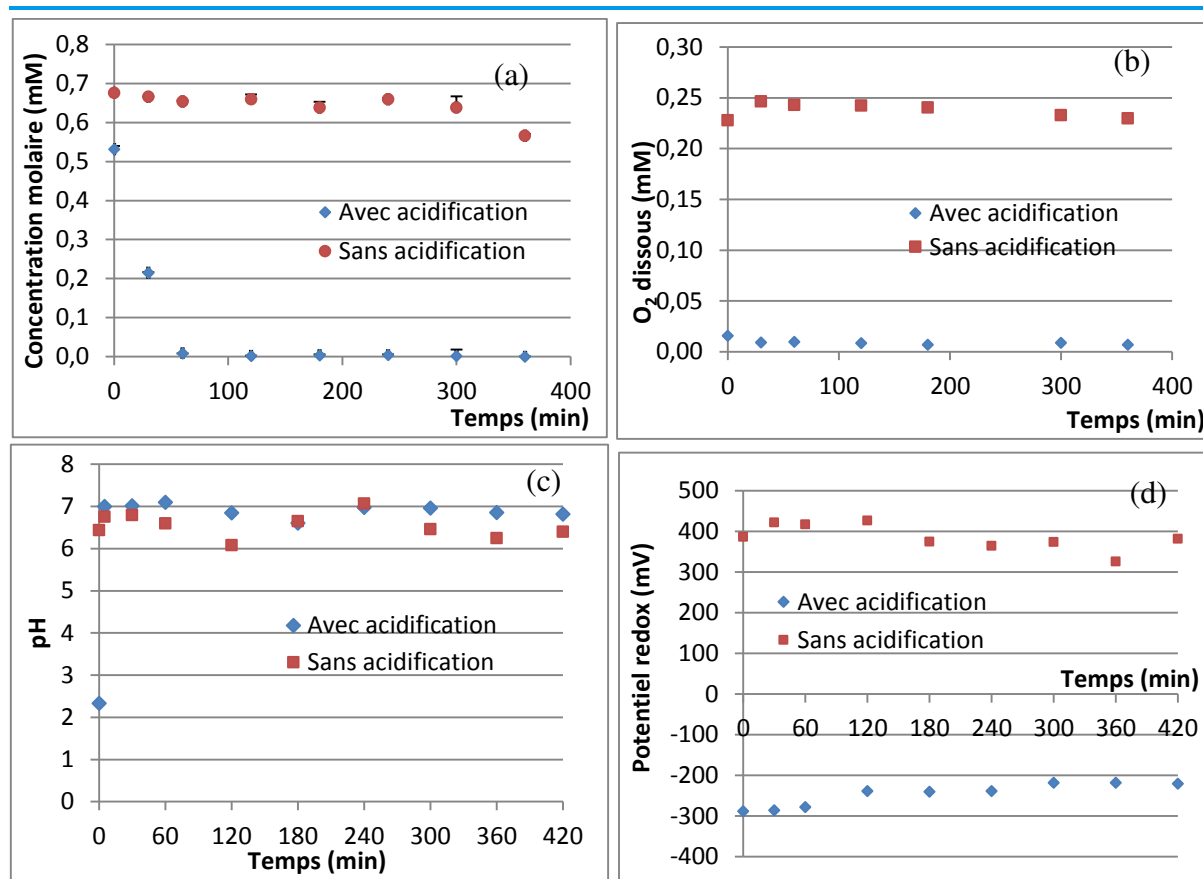
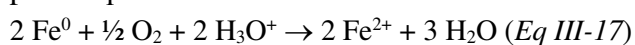


Figure III-18 : Evolution (a) de la concentration en nitrate (b) de la concentration en oxygène dissous, (c) du pH, (d) du potentiel redox avec la poudre B avec ou sans HCl

Pour l'oxygène dissous, la consommation est également immédiate en début de réaction (Figure III-18 b), l'acidification des particules de fer en solution engendre une consommation d'oxygène dissous, qui passe de $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ à $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ (soit une consommation de 94%). Dans les deux milieux, le pH se stabilise autour de 7, la différence entre eux se passe dans les 5 premières minutes de la réaction (Figure III-18 c). En effet, à l'ajout de KNO_3 dans la solution acidifiée des particules B fait augmenter instantanément le pH de 2,3 à 7 en un laps de temps très court. Suite à cela, le pH tend vers un intervalle compris entre 6 et 7 tout au long du suivi cinétique. Cela indique que toute la différence entre les deux systèmes se fait au démarrage de la réaction, c'est-à-dire instantanément entre les NO_3^- et le $\text{Fe}^0 + \text{HCl}$. L'acidification modifie complètement le potentiel redox de la solution qui devient négatif, il passe de 400 mV à -300 mV (Figure III-18 d). La valeur augmente légèrement pendant la réaction mais reste inférieure à -200 mV. En revanche, sans ajout d'acide, le potentiel reste stable entre 375 et 427 mV.

Les résultats démontrent qu'il y a oxydation du Fe^0 lors de l'ajout de HCl. Les ions H^+ et l'oxygène dissous sont alors consommés. La réaction mise en jeu la plus probable est exprimée par l'Eq III-17.



Des résultats analogues à ce que nous avons obtenu sont rapportés dans la littérature. De façon générale (Cheng et al., 1997; Alowitz and Scherer, 2002), les investigations sur l'effet du pH du milieu réactionnel montrent que la réduction des NO_3^- par le Fe^0 est plus rapide à $\text{pH} \leq 5$.

Alowitz, a montré dans ces travaux que la constante de vitesse observée passait de $0,95 \text{ h}^{-1}$ pour pH 5,5 à $0,008 \text{ h}^{-1}$ pour pH 9 (soit une diminution de 99%). Huang et Zhang ont attribué l'efficacité du traitement en présence d'acide à l'implication des ions H^+ dans la cinétique de réduction, à l'influence des ions H^+ sur l'adsorption des nitrates sur les sites réactifs à la surface des particules et à l'impact du pH sur les taux de formation d'oxydes et la composition des couches d'oxydes (Huang and Zhang, 2004). Tsai conclut que le rôle de l'acide est l'activation de la surface de fer en détruisant le film d'oxyde passivé afin d'accélérer la réaction entre Fe^0 et le nitrate (Tsai et al., 2009).

En conclusion, les surfaces des particules commerciales sont souvent recouvertes de films d'oxydes passivés à la surface. Le taux de réduction des nitrates est augmenté si les oxydes de fer à la surface des particules et les autres impuretés sont éliminés. L'acide pourrait être la solution à ce problème. La méthode optimale recommandée dans la littérature est l'acidification couplée aux ultrasons (Tsai et al., 2009).

3.8 Caractéristiques des particules après réaction

a) Distribution granulométrique

La comparaison entre le diamètre médian volumique (D_{V50}) des particules de fer avant et après réaction est illustrée par la Figure III-19.

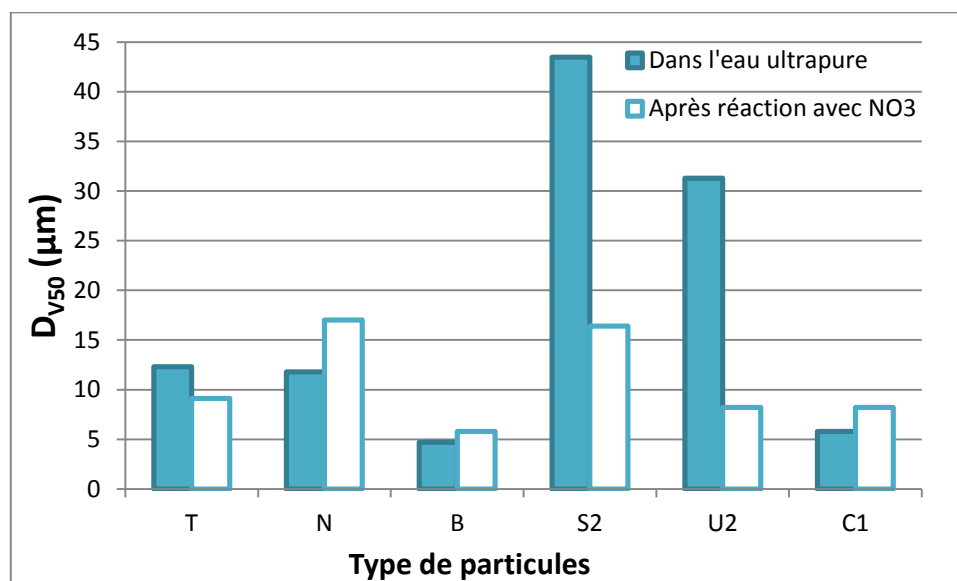


Figure III-19 : Comparaison du D_{V50} des poudres (mesuré par granulométrie laser) avant et après réaction avec NO_3^-

Pour les particules T, N, B et C1, les écarts de granulométrie observés avant et après la réaction sont peu significatifs. En revanche une diminution importante de taille est observée pour les particules S2 et U2. Cette diminution pourrait être due à une desagglomération des particules. Les temps de latence observés dans le cas de ces 2 types de particules pourraient être liés à cette évolution des agglomérats.

b) Morphologie et composition élémentaire

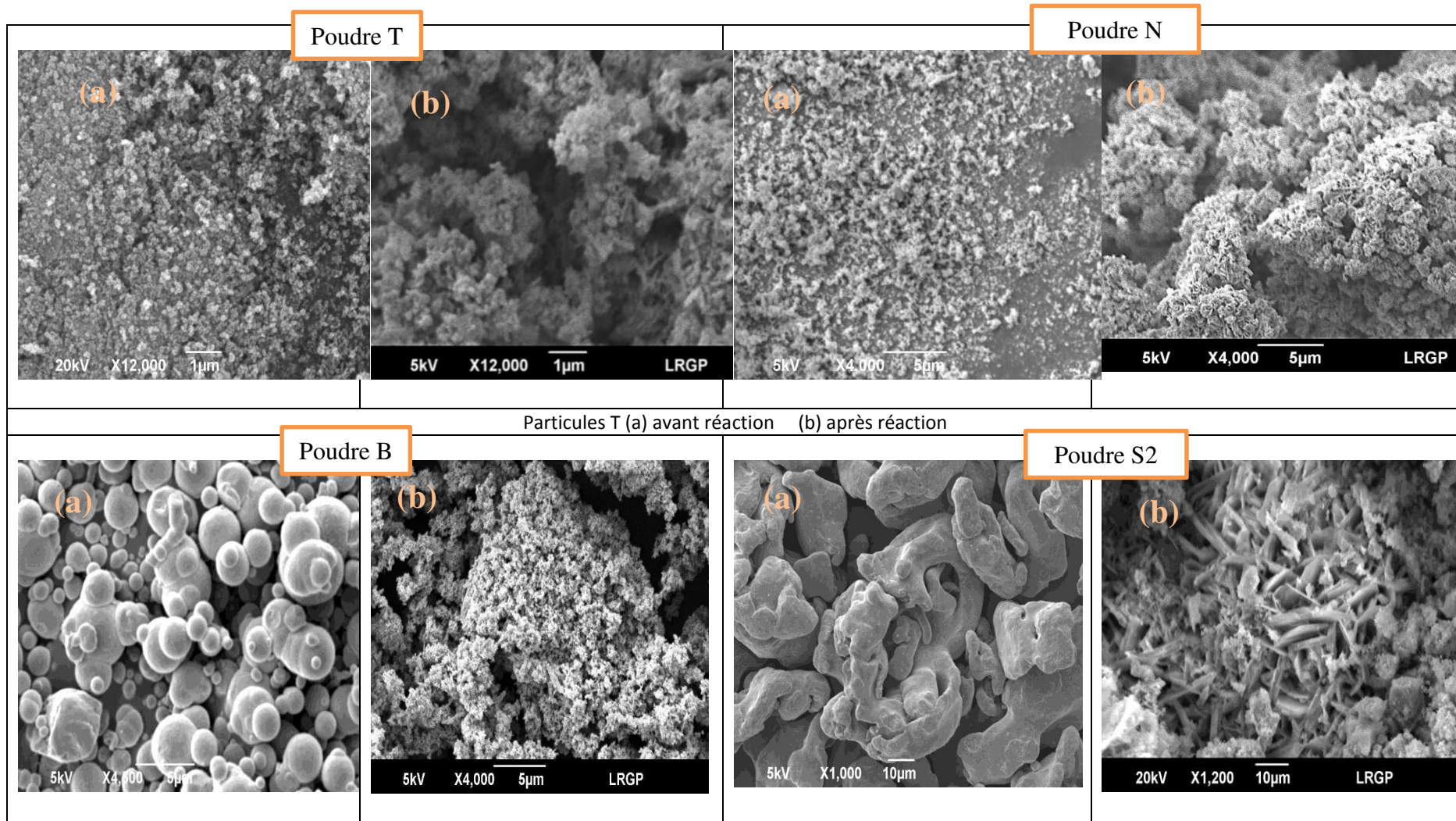


Figure III-20 : Morphologies respectivement des particules T, N et B et S2 observées au MEB avant et après réaction avec les nitrates

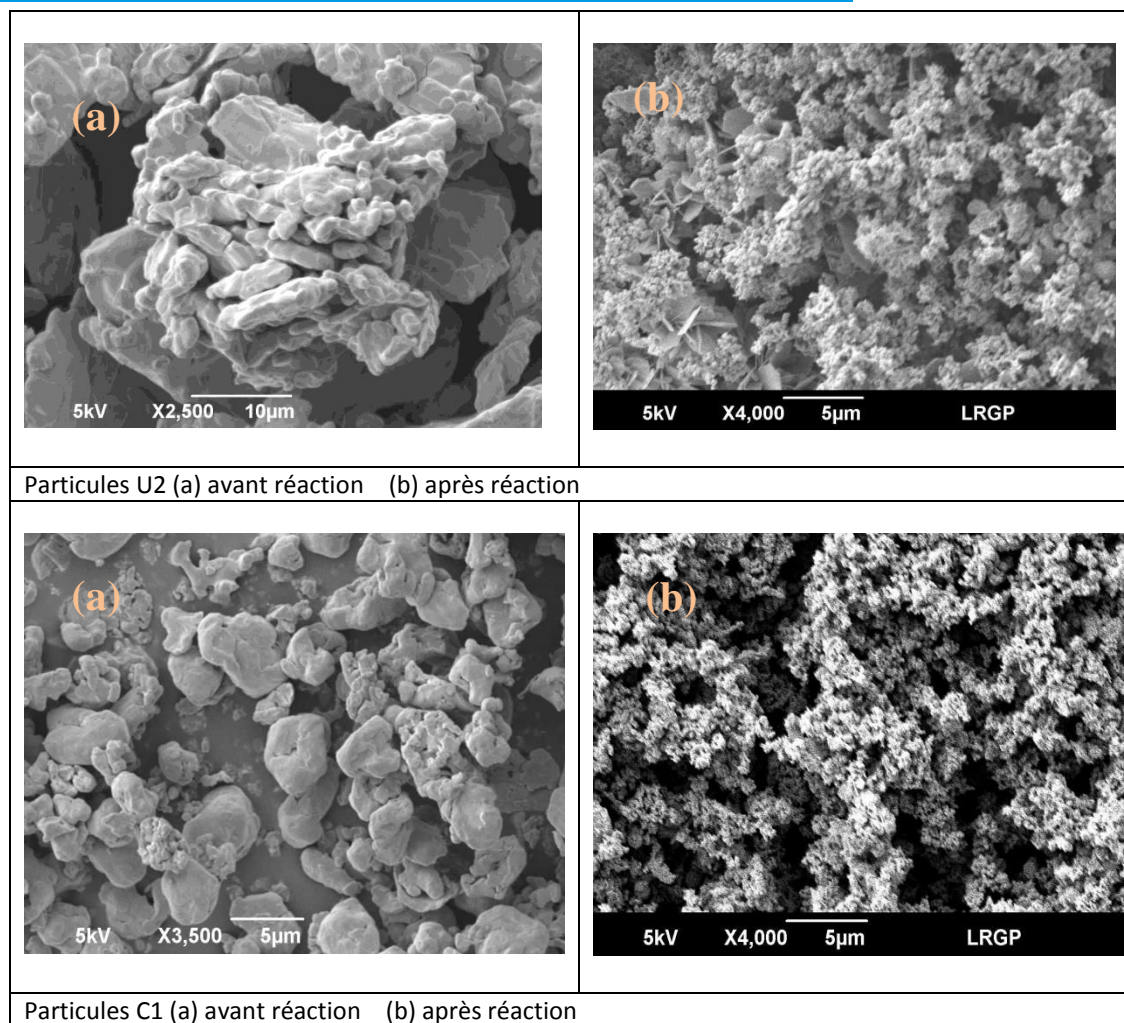


Figure III-21 : Morphologies des particules U2 et C1 observées au MEB avant et après réaction avec les nitrates

La Figure III-20 et Figure III-21 montrent la morphologie des particules observées au MEB avant et après réaction avec le nitrate.

Pour l'ensemble des particules, la forme est complètement modifiée par la réaction avec les nitrates en milieu acide.

Un ensemble compact est obtenu. On ne distingue parfois plus les particules élémentaires. Cette structure compacte pourrait être due à la formation d'oxyde ou d'hydroxyde.

La composition élémentaire mesurée par EDX, des particules avant et après réaction est donnée dans le Tableau III-3. Dans tous les cas, on remarque une forte diminution de la fraction massique de fer, une augmentation de celle d'oxygène et l'apparition des éléments azote et chlorure. Les fractions de carbone et silicium varient peu.

Tableau III-3 : Composition élémentaire (par EDX) des particules avant et après réaction

	Avant réaction (%.mass)				Après réaction (%.mass)					
	Fe	O	C	Si	Fe	O	C	Si	N	Cl
T	81,0	8,3	10,7	0,0	60,5	32,7	4,6	0,1	1,6	0,5
N	84,8	6,1	7,3	1,8	62,7	32,1	3,4	0,4	1,2	0,1
B	86,8	1,6	11,6	0,0	52,8	31,4	13,1	0,1	2,2	0,4
S2	93,7	1,5	4,6	0,2	59,3	36,0	2,9	0,1	1,0	0,9
U2	94,1	0,9	5,0	0,0	65,0	29,3	4,0	0,1	1,2	0,4
C1	79,1	2,8	18,0	0,0	73,8	22,3	2,4	0,1	1,3	0,1

Les variations des fractions massiques de fer et d'oxygène avant/après réaction sont illustrées sur la Figure III-22.

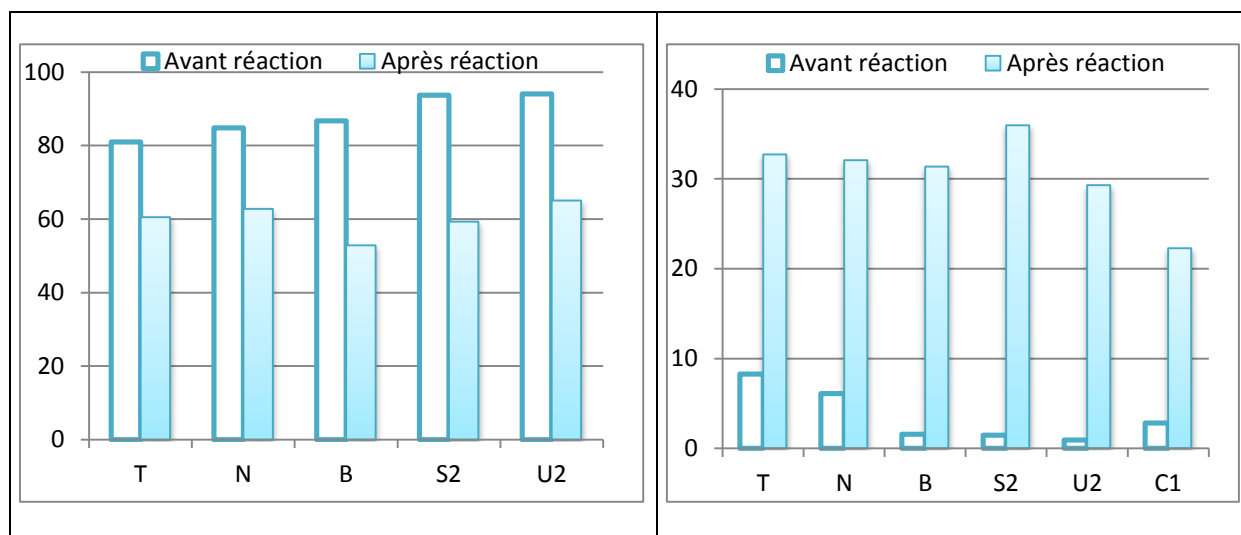


Figure III-22 : Comparaison des fractions massiques (a) de fer et (b) d'oxygène pour toutes les particules avant/après réaction

Les particules S2 voient leur teneur en Fe chuter de 60% entre le début et la fin de réaction. Viennent ensuite les B, U2, N et T avec une diminution de 39, 30, 26 et 25% respectivement. La composition des particules C1 en Fe ne change pas de façon significative. En revanche, la

teneur en oxygène augmente significativement pour l'ensemble des poudres analysées. Leur taux se situe entre 22 et 36% alors qu'avant la réaction, le taux ne dépassait pas 8%.

Cette observation corrobore l'hypothèse de la formation d'oxyde ou d'hydroxyde. Plusieurs auteurs ont étudié la nature des composés formés dans le système eau/fer/nitrate. Ainsi, il a été reporté que dans le système aqueux eau/fer/nitrate, la surface du Fe^0 est recouverte de produits de corrosion du fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, rouille verte) (Chen et al., 2004; Fan et al., 2009).

Ces produits peuvent inhiber la réduction des nitrates sous les conditions environnementales, notamment en présence de PO_4^{3-} (Tang et al., 2012). Selon les conditions de pH, certains produits de corrosion peuvent être réduits en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ce qui peut augmenter le taux de réduction des nitrates à des degrés différents (Fan et al., 2009). Cette hypothèse est également émise par Cheng (Cheng et al., 1997) qui considère que la corrosion du fer serait nécessaire à la réduction du NO_3^- et que les produits de corrosion peuvent également être responsable de leur dégradation. Ce qui expliquerait le besoin d'acide et/ou de tampon dans le milieu réactionnel.

D'après Fan (Fan et al., 2009), qui a observé le même phénomène, la couche d'oxydes de fer formée à la surface après réaction avec NO_3^- semble être sous forme amorphe (en analyse MEB) avec une structure poreuse et non cristalline. A cause de la complexité des morphologies des cristaux d'oxydes de fer, il est difficile de conclure avec plus de détails sur la nature des oxydes. Les analyses DRX effectuées sur les échantillons de Fan ont montré que les produits de corrosion étaient chimiquement instables et peuvent changer de forme sous certaines conditions (exposition à l'oxygène, pH).

Dans les travaux de Ritter (Ritter et al., 2002), une spectroscopie Raman a été effectuée pour identifier le type de couches d'oxydes formés et leur interaction avec les nitrates. Sur la surface des particules contenues dans la solution acidifiée de nitrate, de la magnétite (Fe_3O_4), de la goethite ($\gamma\text{-FeOOH}$), de la lepidocrocite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et du Fe_2O_3 ont été observés. Le potentiel et le pH de la solution sont des paramètres qui influencent la formation de couches d'oxydes durant la réaction.

4 Conclusion

Ces résultats montrent que même pour une réaction considérée comme simple, de nombreux processus interviennent et que les comportements des particules sont différents, en termes de mécanismes (impliquant ou non l'adsorption), de produits de réaction (nitrite, nitrate, azote), de durée de réaction (temps de demi-réaction entre 3 et 43 min), d'ordre de réaction (1, 1,7 ou 2).

On pourra retenir que la poudre B a réagi le plus vite et de loin, et que les particules U2 et S2 ont un pouvoir réducteur plus faible que les particules B, C1 N et T ; car elles conduisent à une forme de l'azote de degré d'oxydation plus élevé que celui obtenu avec les autres poudres. Le dosage des NH_4^+ au cours du temps semble être intéressant pour évaluer le pouvoir réducteur des particules de fer. Toutefois, U2 et S2 ne sont pas commercialisées pour une application

environnementale contrairement aux poudres T, N et B. Dans leur FDS, il n'est pas mentionné qu'elles étaient conditionnées sous atmosphère inerte. Quant aux particules C1, nous ne connaissons ni leur mode de fabrication, ni leur utilisation, ni leur mode de conditionnement.

Ainsi, on ne peut pas utiliser la réduction du nitrate en phase aqueuse comme une réaction test pour prédire les performances des particules sur le terrain. Toutefois, on a mis en évidence l'importance de l'état de surface des particules. On peut en retenir qu'il est préférable d'utiliser des particules d'âge le plus faible possible.

*Chapitre IV : Traitement de sols et eaux
pollués au chrome*

Introduction

Le chrome est l'un des métaux les plus abondants dans l'environnement. Il engendre des pollutions de sol et d'eaux souterraines particulièrement autour des sites industriels qui l'utilisent dans leurs applications. Il existe sous différents états d'oxydation compris entre 0 et + 6. Les deux formes prédominantes sont le chrome trivalent (Cr(III)) et hexavalent (Cr(VI)). Le Cr(III) est thermodynamiquement la forme la plus stable (Nieboer and Jusys, 1988), elle est donc la moins réactive et la moins toxique et peut aisément précipiter. En revanche la forme la plus dangereuse, la plus soluble, mobile, et avec le degré d'oxydation le plus élevé est le Cr(VI). Plusieurs technologies de dépollution de Cr(VI) ont été développées : la réduction chimique suivie de précipitation, la sorption, l'échange d'ions, la séparation membranaire, les procédés biologiques et électrochimiques. Ainsi, la majorité des traitements appliqués en *in situ* consistent à réduire le Cr(VI) en Cr(III) et à former des composés insolubles (aussi bien avec des approches chimiques que biologiques) (Jardine et al., 1999). Les agents réducteurs les plus fréquemment utilisés sont le fer réduit et les composés soufrés réducteurs (Gheju, 2011) ou encore les composés organiques tels que les acides humiques et fulviques.

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à la réduction du chrome hexavalent en solution aqueuse en présence des mêmes poudres commerciales que celles utilisées dans le chapitre III (*T*, *N*, *B*, *S2*, *U2* et *CI*). Les particules synthétisées au thé vert et caractérisées dans le chapitre II seront également testées.

La seconde partie porte sur l'évaluation de la capacité des particules de Fe^0 à réduire le Cr(VI) aussi bien dans le sol que dans l'eau. Pour cela, des essais laboratoire sur des échantillons provenant d'un site de Soléo Services pollué au Cr(VI) seront effectués. Et ce afin de valider l'efficacité du fer et de dimensionner l'application *in situ* à l'échelle pilote. Les particules *B*, *S2*, *U2* et *C2* ont d'abord été testées. Puis des essais couplant l'action du fer à celui du thiosulfate ont ensuite été réalisés.

Partie I : Réactivité en phase aqueuse

L'objectif de cette partie est de comparer les poudres de fer vis-à-vis de leur réactivité envers le chrome en solution aqueuse selon le même type de démarche que pour le nitrate. Pour cela, la même expérience a été effectuée avec chacune des poudres : une solution aqueuse de Cr(VI) a été mise en contact avec une masse donnée de poudre et la cinétique de disparition du Cr(VI) et du Cr total a été suivie au cours du temps. Nous avons choisi de travailler avec une concentration de Cr(VI) de 25 mg L^{-1} , afin de pouvoir situer nos résultats par rapport à des résultats déjà acquis (Lo et al., 2006; Lai and Lo, 2008), et parce que cette valeur correspond à des concentrations maximales rencontrées dans les eaux souterraines polluées. De même, la concentration en fer a été choisie à partir de la bibliographie, elle correspondait à un rapport molaire Fe/Cr(VI) de 100.

1 Matériels et méthodes

L'ensemble des solutions aqueuses utilisées dans ce chapitre IV a été préparé avec de l'eau ultrapure (PURELAB Option-Q).

Une solution mère de chromate de potassium concentrée à 25 mg L^{-1} en Cr(VI) a été préparée en dissolvant 70 mg (balance analytique *METTLER Toledo AE 200*) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99,9% - *MERCK*) dans 1 L d'eau ultra pure. Un volume de 100 mL de cette solution a été introduit dans un flacon en verre de 150 mL, 0,3 g de poudre de fer y ont été ajoutés sous azote. Pour les tests de réactivité en présence d'acide, une solution de HCl concentré à 1 M (37%, *Fisher Scientific*) a été utilisée avec un volume de 800 μL . Le chronomètre a été déclenché à l'ajout du HCl. Le flacon a ensuite été mis sous agitation à 250 tr min^{-1} (table d'agitation *SANYO*) à 25°C .

Des échantillons de 10 mL ont été prélevés toutes les heures avec une seringue, puis filtrés à travers un filtre à membranes en cellulose régénérée de $0,45 \mu\text{m}$ avant d'être congelés pour analyses ultérieures. Le pH, potentiel redox ainsi que la teneur en oxygène dissous ont également été mesurés toutes les heures selon la même méthode que pour les nitrates.

Le chrome total a été dosé par spectromètre d'absorption atomique à $357,9 \text{ nm}$ (*Thermo Solaar S4 556562*), les échantillons ont été acidifiés par 2%.vol d'acide nitrique (67-70%, *Fisher*). Une droite d'étalonnage a été établie au préalable avec des solutions étalons à $5, 10$ et 25 mg L^{-1} sans dilution des échantillons. Les concentrations ont été directement obtenues grâce au logiciel *Solaar 32*.

La concentration en chrome hexavalent a été déterminée par un spectromètre UV-visible (*SECOMAM ANTHELIE LIGHT JUNIOR*) par la méthode dite du S-diphénylcarbazine.

La solution de S-diphénylcarbazine (*Sigma Aldrich*) a été préparée en dissolvant 0,125 g de ce réactif dans une fiole de 25 mL que l'on a remplie d'acétone (99,99%, *ACROS-ORGANICS*) et que l'on a ensuite acidifiée avec 125 μL d'acide sulfurique (97%, *Sigma Aldrich*) concentré à 5 M. Quelques gouttes de cette solution ont été injectées dans un volume de 10 mL d'échantillon à analyser, ce qui provoque l'apparition d'une couleur violette. Avant chaque série de mesures, une droite d'étalonnage a été établie avec 4 solutions étalons ($4,16 - 6,25 - 12,5$ et 25 mg L^{-1}), quelques gouttes de la solution de diphénylcarbazine ont été ajoutées à 10 mL de la solution étalon et analysées à une longueur d'onde de 542 nm (correspondant à l'absorption maximale de nos solutions). Cette longueur d'onde est cohérente avec la littérature (*Song et al., 2005*). Certains auteurs travaillent toutefois avec à 540 nm (*Jeen et al., 2008*). L'absorbance des échantillons analysés est mesurée 3 ou 4 fois, les mesures aberrantes ont été exclues de la moyenne.

Conditionnement des échantillons

Comme pour les tests avec les nitrates, l'analyse des échantillons a été faite un jour après le suivi cinétique. Pour éviter que la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu ne se poursuive, les échantillons ont été congelés. Avant toute manipulation, les échantillons ont été remis à température ambiante.

2 Résultats

2.1 Cinétique de réaction

La cinétique de dégradation du chrome sera étudiée dans la partie « Discussion des résultats ».

2.1.1 Particules T

La variation des concentrations en Cr (VI) et Cr total ainsi que les paramètres physico-chimiques sont présentés ci-dessous (Figure IV-1).

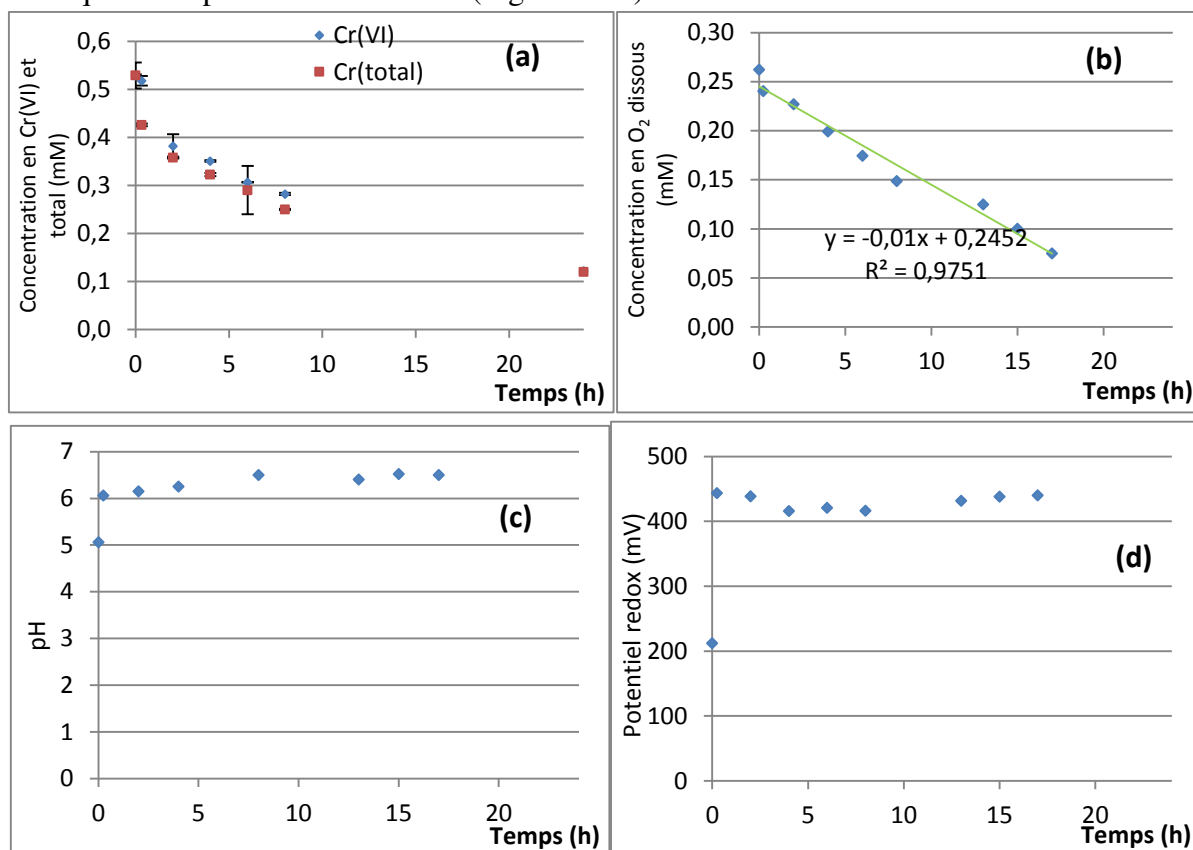


Figure IV-1 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules T.

La concentration en chrome hexavalent a diminué au cours des 24 h de suivi. Elle est passée de 0,53 à 0,25 mM en 8 h (soit près de 50% d'abattement), ainsi le temps de demi-réaction est de 8 h. Après 24 h, les concentrations en Cr(VI) et Cr(total) convergent vers la même valeur (0,12 mM). Le taux d'abattement du Cr(VI) a atteint 77%, avec une concentration de 0,12 mM (soit 6,24 mg L⁻¹). La concentration en chrome total dissous en solution a diminué au cours du temps selon la même courbe que le Cr(VI) : le chrome total en solution était du chrome hexavalent, et on n'a pas vu apparaître de Cr(III).

L'oxygène dissous a été consommé tout au long de la réaction (malgré l'ouverture des flacons lors des échantillonnages et des mesures de paramètres physico-chimiques). La concentration a diminué linéairement de 0,26 à 0,08 mM au bout de 17 h (69% d'abattement) (Figure IV-1(b)).

En revanche, à l'ouverture des flacons, la quantité d'oxygène dissous a augmenté mais cette quantité n'a pas pu être mesurée.

Le pH du milieu a augmenté de 5 à 6 en 15 min, puis a continué à augmenter progressivement pour se stabiliser autour de 6,5 au bout de 8 h. Le potentiel redox a augmenté également : il est passé de 212 à 443 mV en 15 min pour se stabiliser pendant toute la réaction autour de cette valeur.

2.1.2 Particules N

Avec cette poudre, la diminution du chrome hexavalent est similaire à celle du chrome total. Tout au long de la réaction, la concentration en Cr(VI) est confondue avec celle du Cr(total), la seule espèce détectée en solution est la forme hexavalente. Après 10 h de réaction, la disparition du chrome est de 72%, avec une concentration qui est passée de 0,50 à 0,14 mM. En fin de réaction (à 24 h), la quantité de chrome total était identique à celle du Cr(VI), 0,05 mM, ce qui représente 90% d'abattement (Figure IV-2 (a)).

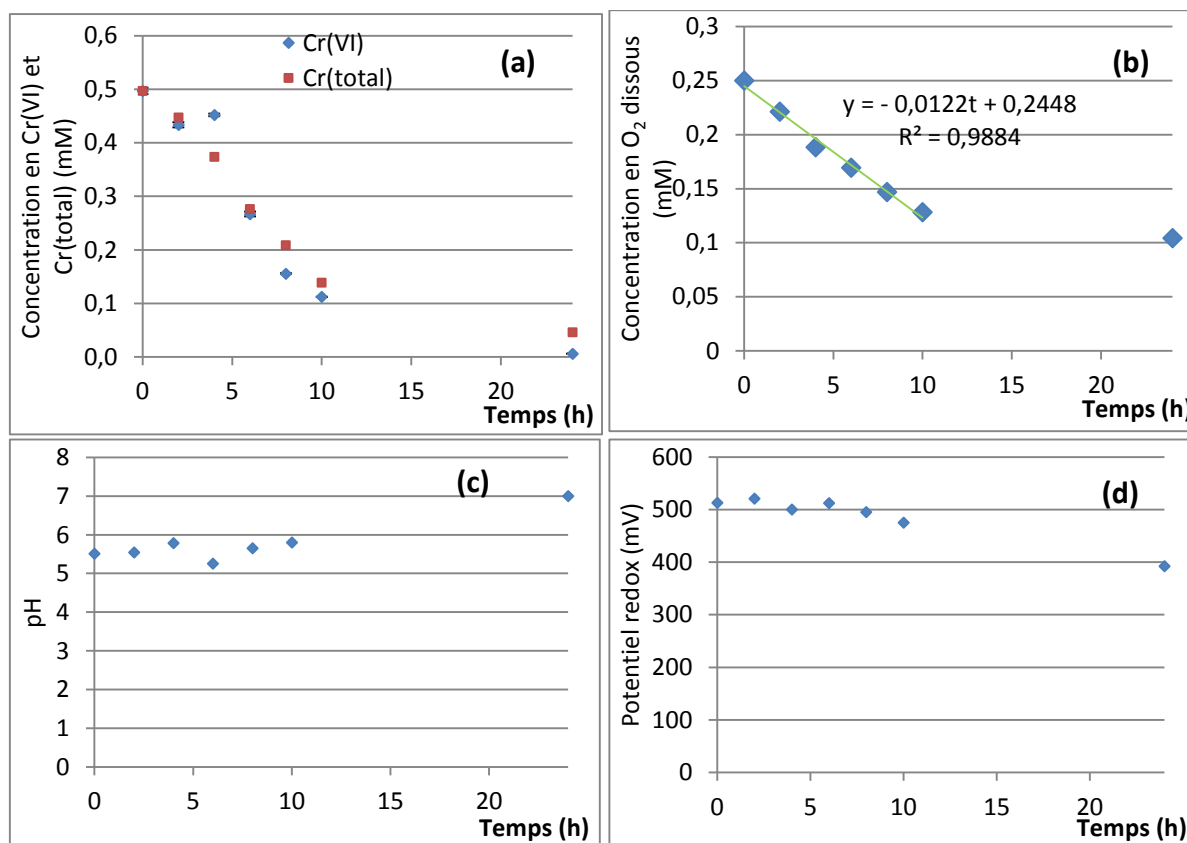


Figure IV-2 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules N.

La concentration en oxygène dissous a diminué linéairement durant les 10 premières heures de 0,25 à 0,12 mM, puis s'est stabilisée autour de 0,10 mM ((Figure IV-2 (b)), ce qui correspond à un abattement de 60%.

Le pH initial était de 5,5 ; il a augmenté très progressivement pendant les 10 premières heures pour atteindre 5,8, puis 7,0 après 24 h ((Figure IV-2 (c)). Le potentiel redox est resté relativement stable autour de 500 mV pendant les 10 premières heures puis a diminué progressivement pour atteindre 392 mV après 24 h ((Figure IV-2 (d)).

2.1.3 Particules B

Comme précédemment, la concentration en Cr(VI) et en Cr(total) ont diminué au cours du temps. La teneur en chrome total était systématiquement légèrement supérieure au Cr(VI) (entre 10 et 20%). La concentration en Cr(VI) s'est stabilisée autour de 0,12 mM entre 7 et 24 h de réaction, soit un abattement de 70%. (Figure IV-3 (a)).

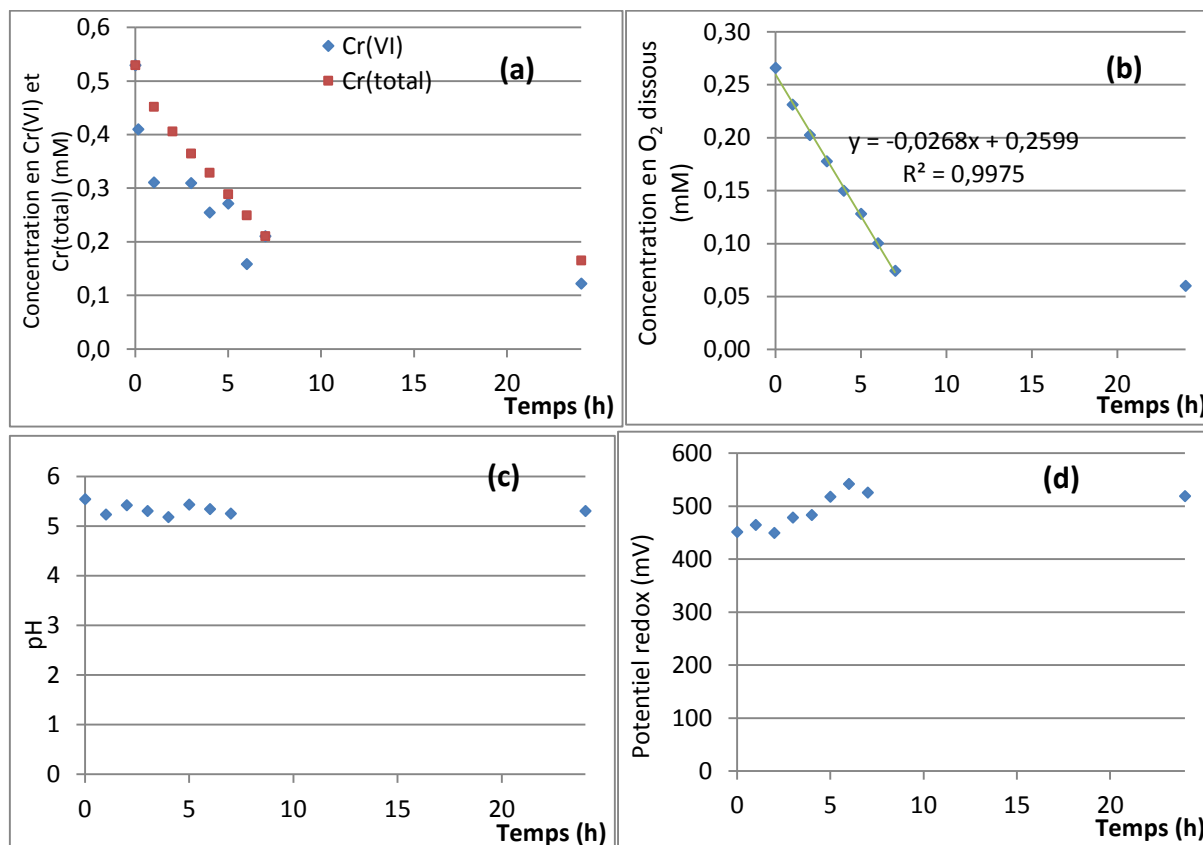


Figure IV-3 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules B.

La concentration en oxygène dissous a diminué linéairement de 0,26 à 0,07 mM en 7 h (70% d'abattement) Figure IV-3 (b)).

Le pH est resté relativement stable autour de 5,3 pendant 8 h de réaction (Figure IV-3 (c)). Le potentiel redox a augmenté lentement de 451 à 528 mV en 7 h de réaction. Cette faible variation s'est avérée assez similaire à ce qui avait été mesuré avec les particules T.

2.1.4 Particules S2

La concentration en Cr(VI) a diminué de 0,54 à 0,20 mM en 7 h (60% d'abattement). Elle a continué à décroître jusqu'à 0,16 mM à 24 h et 0,12 à 48 h (70% d'abattement) (Figure IV-4 (a)). Avec cette poudre, le chrome était essentiellement sous forme hexavalente.

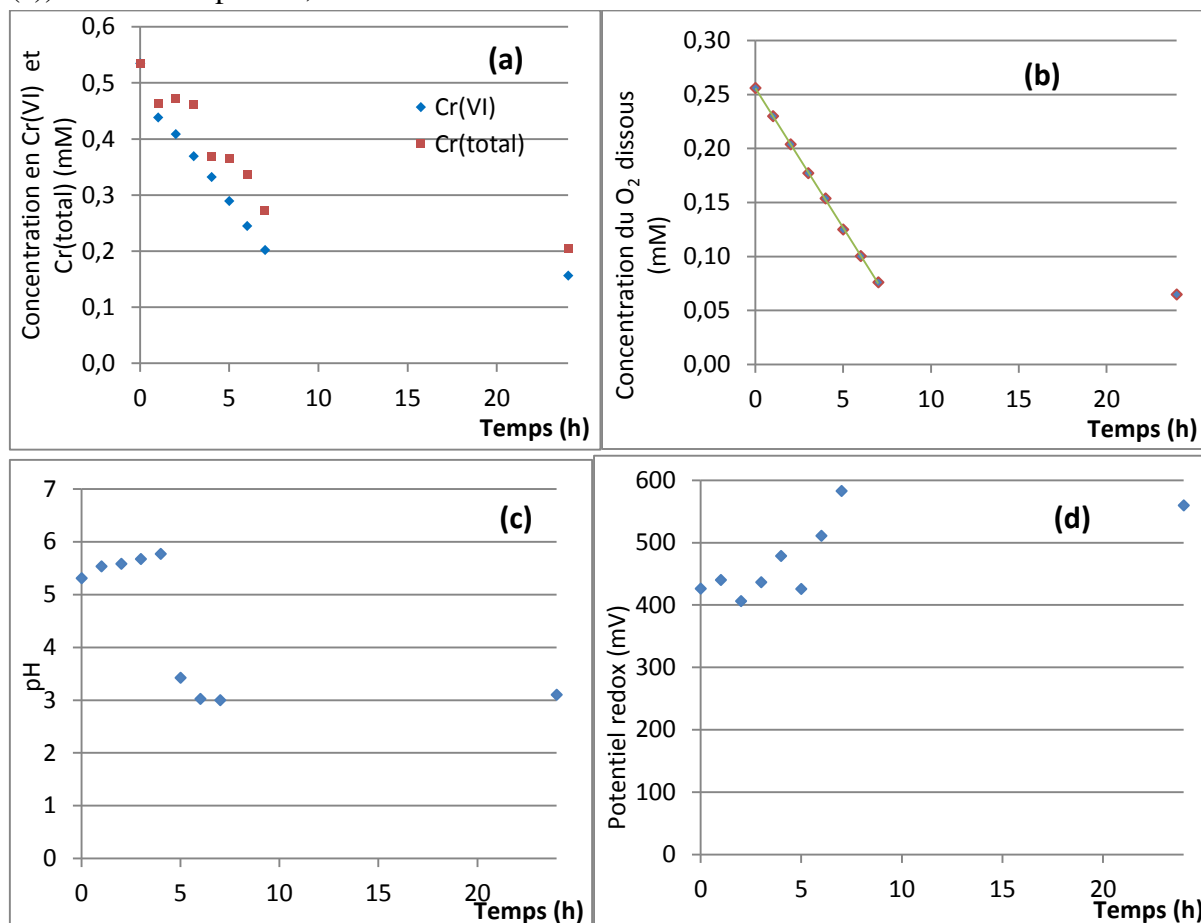


Figure IV-4 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules S2.

La concentration en oxygène dissous a de nouveau diminué linéairement avec un abattement de 72% en 7 h (Figure IV-4 (b)).

Le pH, initialement de 5,3, est resté à peu près constant durant les 4 premières h, puis a chuté à 3,4 entre la 4^{ème} et 5^{ème} h de réaction, avant de se stabiliser vers 3,0 après 7 h (Figure IV-4 (c)). Le potentiel redox est lui aussi resté assez stable autour de 430 mV pendant 4 h avant d'augmenter progressivement pour atteindre 583 mV vers 7 h Figure IV-4 (d)).

2.1.5 Particules U2

La disparition du Cr(VI), quasiment similaire à celle du Cr(total), a été plus lente avec les particules U2 : la concentration a atteint 0,24 mM en 10 h puis 0,20 en 24 h (60% d'abattement) (Figure IV-5 (a)).

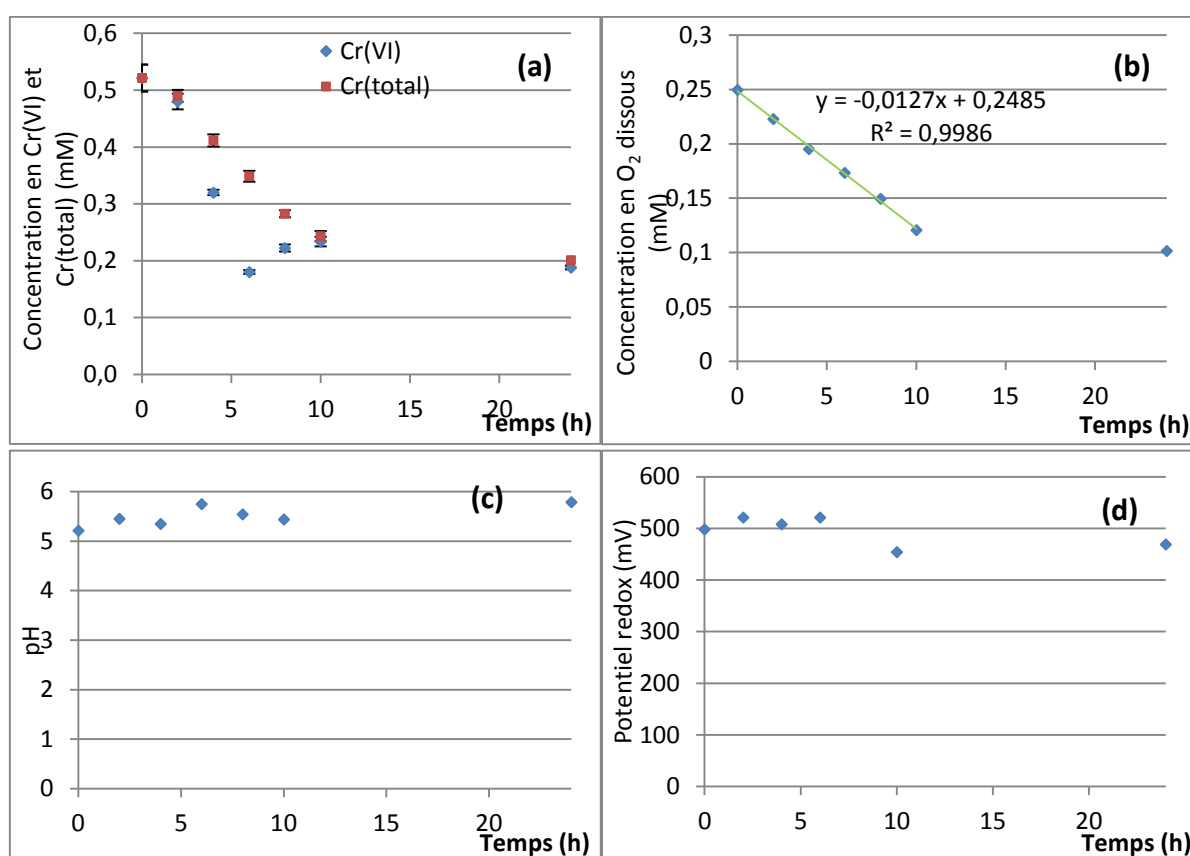


Figure IV-5 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules U2.

L'oxygène dissous a diminué linéairement de 0,25 à 0,12 mM durant les 10 premières h (50% d'abattement), puis très légèrement jusqu'à 0,10 mM au bout de 24 h (Figure IV-5 (b)).

Le pH du milieu a peu varié, il est passé de 5,2 à 5,8 après 24 h (Figure IV-5 (c)). Le potentiel redox est resté constant durant les 6 premières h de réaction autour de 500 mV, puis a diminué pour atteindre 454 mV après 10 h Figure IV-5 (d)).

2.1.6 Particules C1

La teneur en Cr(VI), confondue avec le Cr(total), a diminué durant les 7 premières h de 0,52 à 0,16 mM (70% d'abattement) pour se stabiliser autour de 0,16 mM, après 24 h (Figure IV-6(a)). La concentration en oxygène dissous a diminué linéairement pendant 8 h (abattement de 70%) (Figure IV-6 (b)).

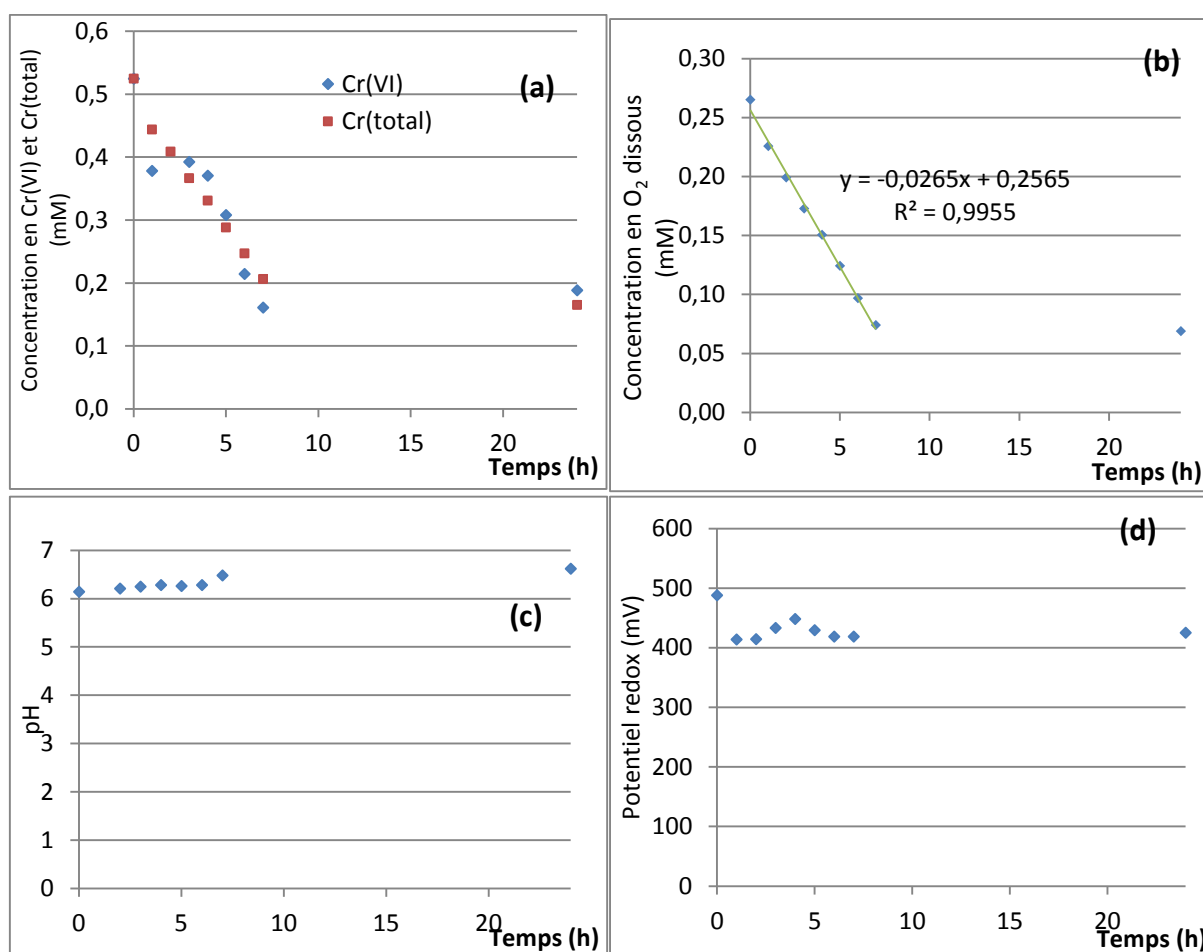


Figure IV-6 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules CI.

Le pH est resté compris entre 6,2 et 6,5 pendant 7 h (Figure IV-6 (c)) et le potentiel redox est passé de 488 à 414 mV en 1 h, pour se stabiliser (Figure IV-6 (d)).

2.1.7 Particules synthétisées au thé vert

Les particules utilisées pour cette expérimentation ont été synthétisées au laboratoire (Chapitre II). Elles ont été utilisées pour les tests de dégradation du Cr(VI) le même jour.

Après 5 min, on a observé un changement significatif de couleur de la solution et la couleur jaune vif a disparu en 15 min. Ce changement de couleur a démontré la quasi-disparition du Cr(VI). Cette concentration est passée de 0,4 à 0,1 μM entre 15 et 360 min (Figure IV-7(a)), et à 500 min le chrome en solution était indétectable. Le chrome total a disparu plus lentement que le chrome hexavalent, les courbes se sont rejointes à partir de 360 min.

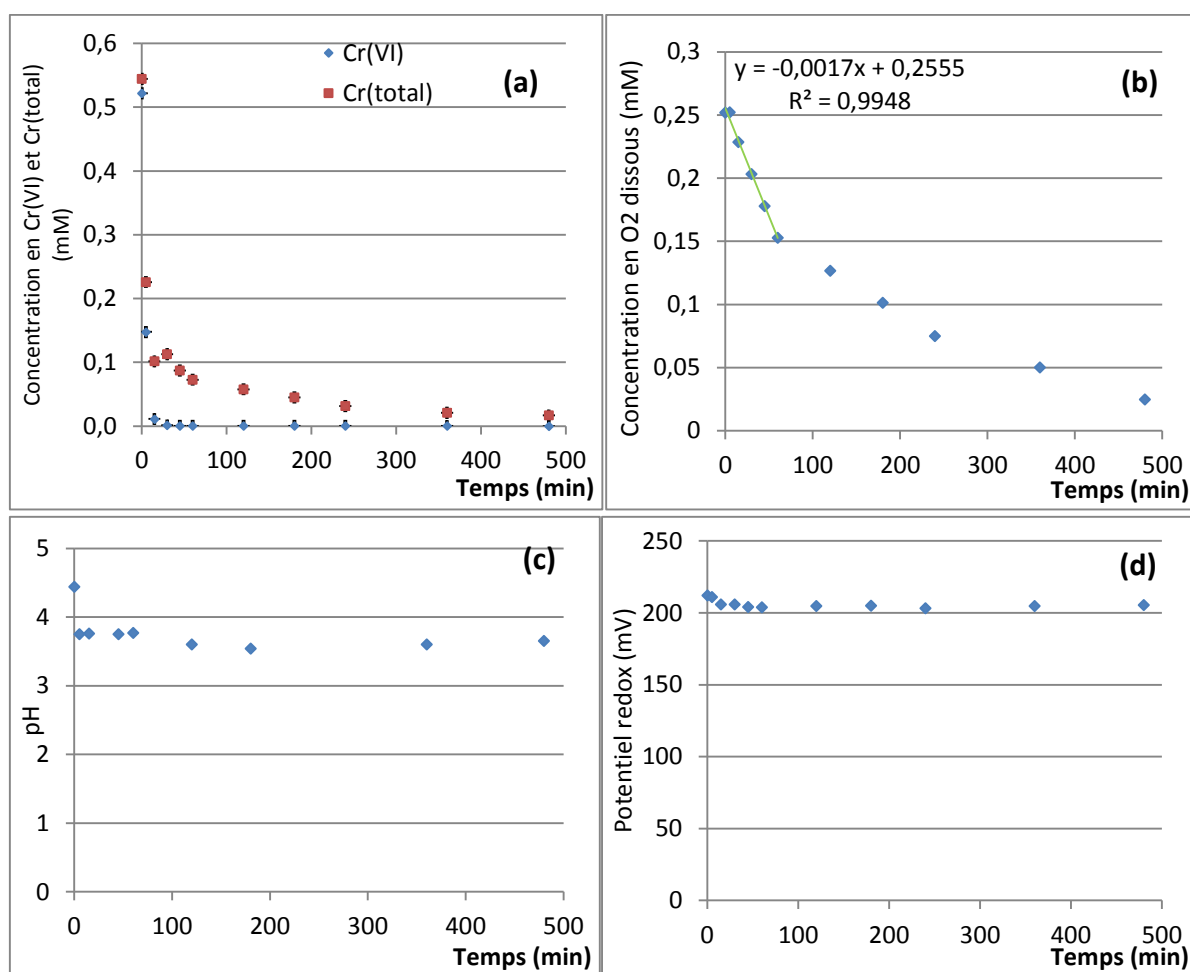


Figure IV-7 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules synthétisées au thé vert.

L'oxygène dissous a été consommé au cours des 500 min (Figure IV-7 (b)), la pente s'est atténuée au bout de 60 min. La concentration était de 0,025 mM au bout de 500 min (90% d'abatement).

Le pH a chuté de 4,4 à 3,7 dans les 5 premières minutes puis s'est stabilisé (Figure IV-7 (c)). Aucune variation significative du potentiel redox n'a été relevée, sa valeur est restée voisine de 200 mV durant les 500 min de suivi cinétique (Figure IV-7 (d)).

2.2 Interprétation des résultats

La Figure IV-8 représente le diagramme de Pourbaix du système Cr/H₂O à 25°C.

Lors des tests, nous avons mesuré des pH compris entre 5 et 6,5 et des potentiels redox compris entre 0,2 et 0,6. Ces conditions sont favorables à la formation de Cr(OH)₃. En fait, pour faire une hypothèse sur la nature des espèces formées, il faut aussi tenir compte de la présence de fer.

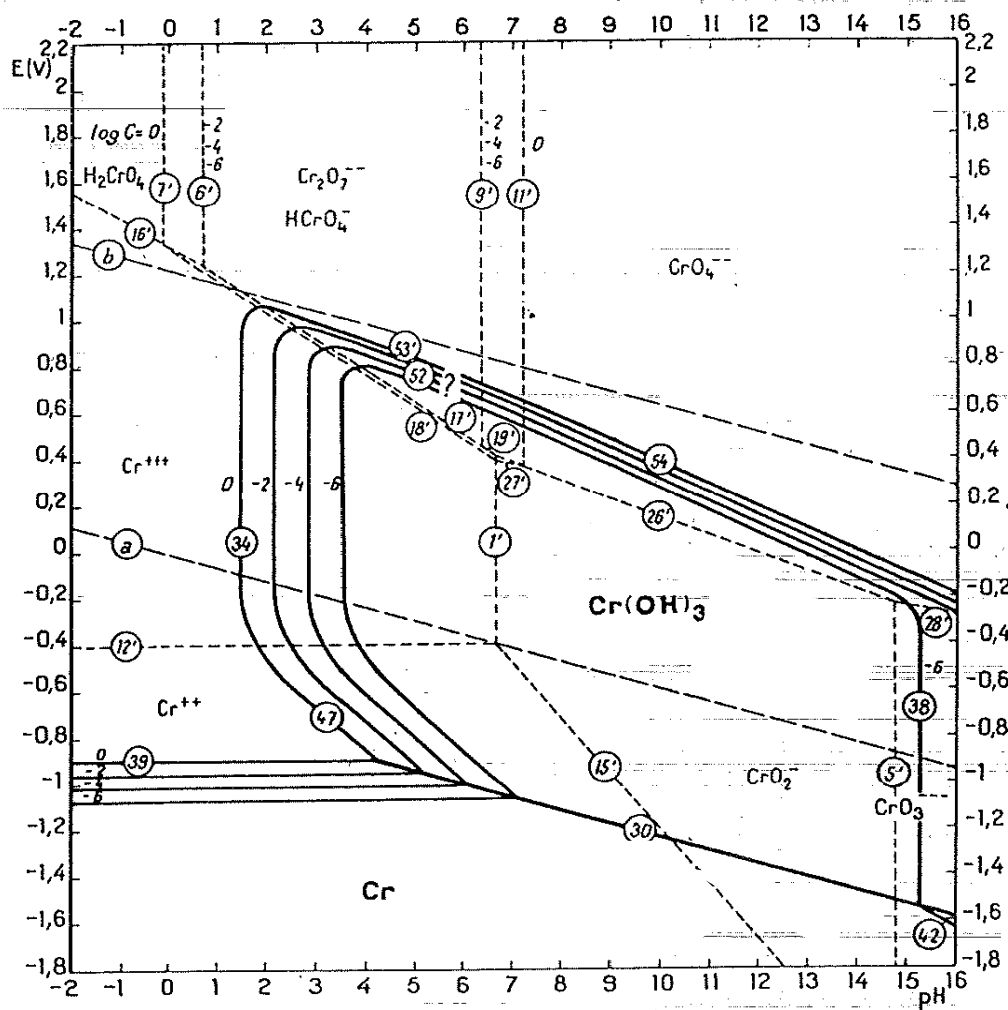
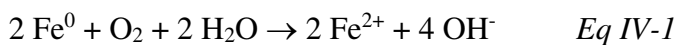


Figure IV-8 : Diagramme de Pourbaix du système Cr/H₂O (25°C) (Pourbaix et al., 1963)

En présence d'oxygène, la réaction suivante peut avoir lieu :



La réduction de l'oxygène peut entraîner une augmentation locale du pH et ainsi favoriser la formation des hydroxydes. On peut ainsi avoir la précipitation à la surface des particules de fer d'un hydroxyde ou oxyde mixte de fer et de chrome.

Cette hypothèse est cohérente avec la diminution du Cr(VI) et du chrome total au cours du temps dans la solution. Elle est aussi cohérente avec la diminution de la concentration en O₂. Notons que cette diminution peut mathématiquement être déduite par une cinétique d'ordre nul. Si la disparition du chrome est liée à un processus de précipitation ou de sorption sur les particules de fer, il est probable que la surface de contact disponible sur les particules joue un rôle. Ainsi, nous avons calculé la quantité de chrome éliminée en phase aqueuse par unité de surface utilisée. La surface utilisée est tirée des résultats du chapitre II (pour les particules **B**, **S2**, **U2** et **CI** leur surface BET est inférieure à 1 m² g⁻¹).

Tableau IV-1 : Quantité de chrome adsorbée à la surface des particules utilisées (mmol m⁻²)

Particules	C ₀ (mmol)	C _{final} (mmol)	Abattement en 24h (%)	Quantité de Cr(VI) adsorbée (mmol)	Rapport (mmol Cr(VI)/g Fe)	BET-ZVI (m ² /g)	Quantité de Cr(VI) adsorbée sur le fer (mmol/m ²)
T	0,53	0,12	77	0,41	0,14	25,8	0,005
N	0,5	0,05	90	0,45	0,15	17,4	0,009
B	0,53	0,16	70	0,37	0,12	< 1	0,123
S2	0,54	0,2	63	0,34	0,11	< 1	0,113
U2	0,52	0,2	62	0,32	0,11	< 1	0,107
CI	0,52	0,17	67	0,35	0,12	< 1	0,117

Le taux d'adsorption du chrome sur les particules **N** est supérieur à celui sur les autres particules sur une période de 24 h avec un taux qui atteint 90%. L'abattement pour les particules **T** vient en seconde position avec une valeur de 77%. Cela reste cohérent puisque ce sont les deux échantillons nanoparticulaires. En revanche, en estimant cette quantité par unité de surface (Tableau IV-1), les nanoparticules sont moins « efficaces » que les microparticules **B**, **S2** et **CI**. La disparition du chrome de la solution aqueuse semble être gouvernée par le transfert de matière liquide/solide. Les particules de fer se retrouvent recouvertes de chrome, c'est le principe utilisé en traitement de surface des métaux, avec le procédé de chromatisation.

En considérant que le transfert de matière est limité par la diffusion, le flux peut être exprimé par l'équation de Fick que l'on a simplifiée en considérant le transfert unidirectionnel dans la direction Ox (Eq IV-2) :

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow N_{\text{limite}} = \frac{D}{\delta} C_{\text{milieu}} \quad \text{Eq IV-2}$$

Où N est la densité de flux de transfert (mol m⁻² s⁻¹), D le coefficient de diffusion du Cr(VI) dans l'eau (m² s⁻¹), C la concentration en Cr(VI) (mol m⁻³), x la direction (m), d l'épaisseur de la couche de diffusion (m) et C_{milieu} la concentration moyenne en Cr(VI) dans la solution loin de la particule (mol m⁻³).

Ce mécanisme conduirait à une cinétique de disparition du chrome de pseudo premier ordre. La valeur de k qui apparaît dans l'équation Eq IV-3 ne serait alors pas une constante de réaction mais dépendrait de $\frac{D}{\delta}$ ainsi que la surface S de particules de fer mises en jeu.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{Eq IV-3})$$

La courbe $\ln \frac{C}{C_0}$ a été tracée en fonction du temps, des régressions linéaires ont été obtenues pour l'ensemble des poudres utilisées (Figure IV-9).

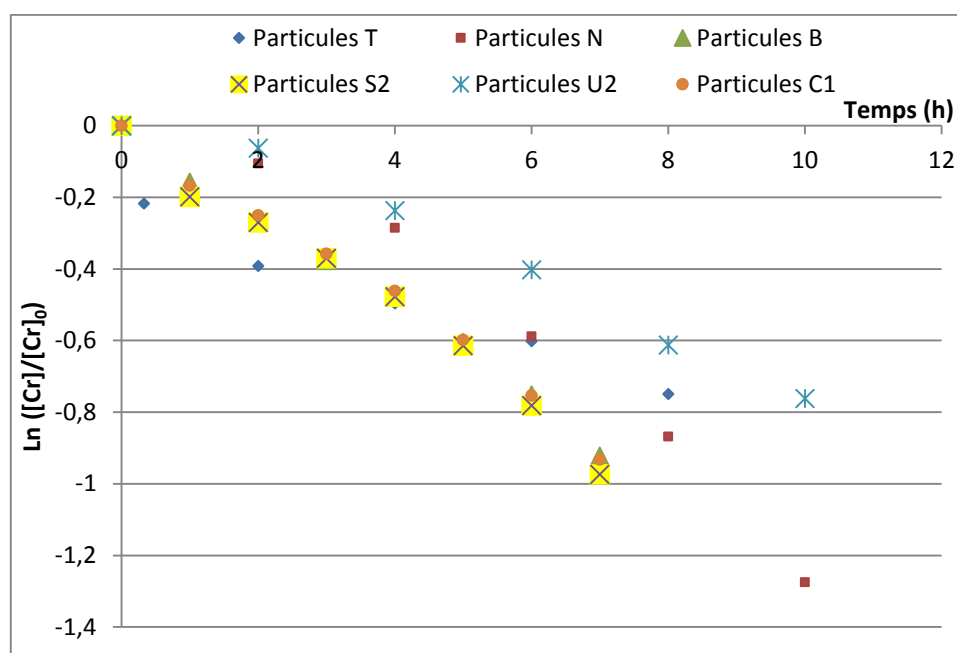


Figure IV-9 : Traitement des données cinétiques : représentation de $\ln \frac{C}{C_0}$ en fonction du temps pour l'ensemble des particules

Les constantes cinétiques ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont présentés dans le Tableau IV-2. Dans de nombreux travaux, les cinétiques de dégradation du chrome sont décrites comme étant du pseudo premier ordre (Cantrell et al., 1995; Ponder et al., 2000; Kaplan and Gilmore, 2004; Li et al., 2007; Alidokht et al., 2011).

Tableau IV-2 : Constantes cinétiques pour une loi du pseudo premier ordre concernant la dégradation du chrome et de l'oxygène dissous

Echantillon	k_{obs} (h^{-1}) du Cr_{total}	R^2	$t_{1/2}$ (h)	k_{obs} ($mmol L^{-1} h^{-1}$) du O_2 dissous
T	0,103	0,7795	6,7	0,01
N	0,111	0,9391	6,2	0,01
B	0,114	0,9935	5,5	0,02
S2	0,130	0,9829	5,3	0,02
U2	0,066	0,9713	9,5	0,01
CI	0,126	0,9889	5,5	0,02

Les constantes cinétiques obtenues sont cohérentes avec celles trouvées dans la bibliographie et sont du même ordre de grandeur.

En conclusion, l'hypothèse concernant le mécanisme mis en jeu pendant la réduction du chrome total (qui est en réalité sous forme hexavalente) correspond à une réaction hétérogène. La première étape correspond à la diffusion du Cr(VI) de la solution vers la surface du FZV à travers la couche limite de Nernst à l'interface solide-liquide. La seconde étape concerne l'adsorption du Cr(VI) sur la surface du FZV. Enfin la dernière étape est la réduction du Cr(VI) en Cr(III) à la surface du FZV avec la formation de précipités stables de Fe(III)-Cr(III). Le processus de réduction semble être limité par la première étape, c'est-à-dire la diffusion du Cr(VI) de la solution vers la surface du FZV.

Les espèces réduites de type $\text{Cr}(\text{OH})_3$ peuvent être incorporées dans la couche de fer et former ainsi des oxydes et hydroxydes de fer mixtes en phase solide. Le Cr(VI) adsorbé à la surface des particules est séquestré dans la masse d'oxydes précipités. Par conséquent, même si le Cr(VI) n'est pas réduit dans la solution aqueuse, il est malgré tout éliminé et fortement séquestré dans la matrice (solide) des produits de corrosion du ZVI. Cette hypothèse est appuyée par les travaux de Noubactep (Noubactep, 2010a). La question qui se pose est celle de la réversibilité. Il faudrait évaluer dans quelles conditions ce chrome risquerait d'être relargué vers la solution.

2.3 Impact du pH sur la réactivité envers le chrome (VI)

De nombreux travaux ont démontré que la réduction du Cr(VI) était favorisée en milieu acide. Ainsi, son taux d'abattement augmenterait avec la diminution du pH dans le milieu réactionnel (Chen et al., 2007; Weng et al., 2007; Alidokht et al., 2011; Mitra et al., 2011).

Une première raison pourrait être liée au fait que la présence d'ions H^+ entraîne une oxydation du Fe^0 en Fe^{2+} . Les ions Fe^{2+} interviennent ensuite dans le mécanisme mis en jeu avec le chrome.

Par ailleurs, un pH faible permet une meilleure sorption des oxyanions de Cr(VI) chargés négativement sur le ZVI (Li et al., 2008). La surface des particules est en effet chargée plus positivement (résultats de potentiel zêta présentés dans le chapitre II).

C'est pourquoi, nous avons voulu vérifier ces hypothèses sur deux des échantillons présentés précédemment. L'influence du pH initial sur la cinétique de réaction a été étudiée sur les poudres **S2** et **B** (les deux poudres utilisées sur le terrain). Pour cela le pH initial a été amené à 2,7 par ajout d'HCl [1M]. Ce pH a été choisi suite aux conclusions publiées par Gheju (Gheju et al., 2008) qui suggère que le pH optimal dans la dégradation du Cr(VI) en solution était de 2,5.

La variation des concentrations en chrome dans le cas des particules **B** est présentée sur la Figure IV-10. Les paramètres physico-chimiques ainsi que les résultats sont en Annexe IV-2).

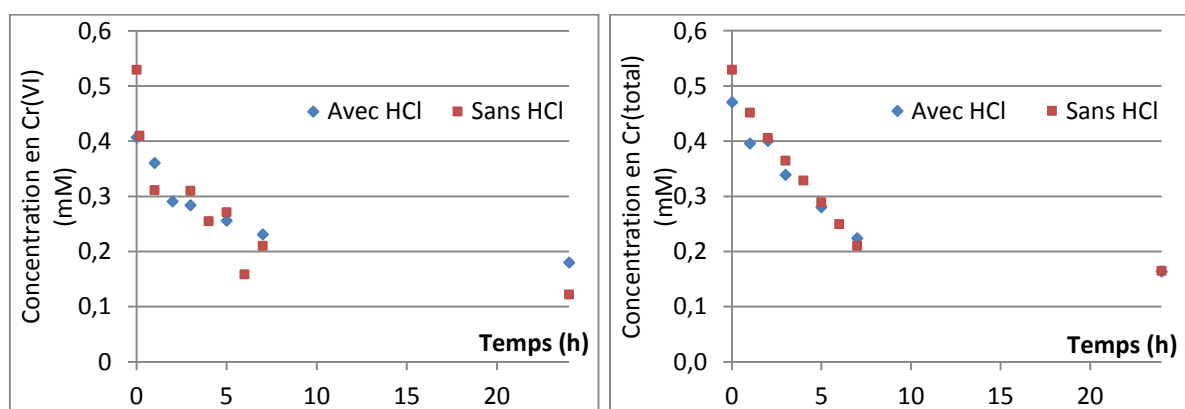


Figure IV-10 : Variation du chrome avec les particules B avec et sans HCl

L'acidification de la solution de Cr(VI) a permis une diminution du pH de 5 à 2,7 mais n'a pas modifié la cinétique de disparition du Cr(VI). Comme précédemment, le pH reste quasiment constant pendant la réaction, les H^+ ne sont pas consommés.

La quantité de Cr(VI) éliminée est similaire dans les milieux acidifié et non acidifié, avec près de 70% d'abattement. Il en est de même pour le chrome total. Les courbes se superposent quasiment, l'écart de concentration entre les deux milieux est négligeable.

En acidifiant le milieu, on observe que le potentiel redox initial est passé de 451 à 227 mV et s'est stabilisé à cette valeur tout au long des 8 h de réaction (Annexe IV-2).

L'oxygène dissous diminue également dans la solution acidifiée, en revanche la quantité consommée est moindre. Sa concentration passe de 0,21 à 0,10 mM, ce qui représente une consommation en oxygène dissous de 52% contre 73% dans le milieu non acidifié. De plus, sa décroissance durant les 8 h de réaction, n'est plus linéaire.

Les résultats illustrant l'impact de l'acidification sur la réactivité de la poudre S2 décrivent les mêmes tendances que celles obtenues avec les particules B. En conclusion, l'acidification du milieu réactionnel n'a rien changé à la « réactivité » des particules. Le pH de la solution a peu d'impact sur les mécanismes réactionnels qui interviennent dans l'élimination du chrome de la solution aqueuse.

3 Discussion sur la réactivité du fer vis-à-vis du Cr(VI) en phase aqueuse

L'étude du système Fe/Cr(VI) en phase aqueuse nécessite de considérer plusieurs aspects :

- 1) l'influence des paramètres opératoires sur la réactivité du fer. Des paramètres comme la teneur en O₂ ou le pH ont une influence sur la cinétique d'oxydation du fer. Des conclusions controversées apparaissent dans la littérature concernant cette influence. En effet, certains auteurs affirment que les milieux acides favorisent la réduction du chrome tandis que d'autres auteurs donnent des arguments contraires.

Pour les premiers, nous pouvons citer les travaux de Alowitz et de Li qui affirment que l'efficacité d'abattement du Cr(VI) augmente quand le pH diminue car l'oxydation du fer comme la réduction du Cr (VI) sont favorisées à faible pH (Alowitz and Scherer, 2002; Li et al., 2008).

Nous pouvons également citer les résultats de Yoon (Yoon et al., 2011) qui démontrent que la cinétique de réduction du Cr(VI) avec des (micro) particules de fer (BET=0,35 m² g⁻¹ et diamètre inférieur à 75 µm) est plus rapide en présence d'oxygène.

Les arguments en défaveur sont par exemple ceux de Sarathy (Sarathy et al., 2008) qui affirme que ces réactions secondaires consomment du fer zérovalent et accélèrent sa passivation en formant des couches d'oxydes de Fe(III) à la surface, diminuant ainsi la capacité réductrice des particules de fer.

Ces contradictions sont probablement liées à l'existence d'un compromis. Ces compromis pourraient être liés au fait que le milieu doit être suffisamment oxydant pour permettre l'oxydation du fer. Cela serait nécessaire pour le mécanisme de formation d'oxydes mixtes avec le chrome. Une oxydation trop importante liée à la présence de H⁺ et d'oxygène dissous ne doit cependant pas conduire à la passivation des particules de fer pur et des oxydes de fer purs. En ce qui concerne le pH, une valeur de 5 est souvent recommandée dans la littérature (Sarathy et al., 2008; Gheju, 2011; Yoon et al., 2011).

2) La nature du mécanisme qui conduit à un abattement du Cr(VI).

La diminution du Cr(total) au cours du temps nous a conduit à faire l'hypothèse que le chrome se sorbe ou précipite sur les particules de fer. Certains auteurs ont étudié la nature des oxydes/hydroxydes formés.

D'après Yoon (Yoon et al., 2011) une précipitation a lieu entre le Cr(III) produit et les oxy/hydroxydes de fer (III). Les produits de réactions Cr(VI)/Fe(0) en présence et en absence d'oxygène sont la chromite (FeCr_2O_4) et de petites grappes nanométriques d'oxydes/hydroxydes de Cr(III)/Fe(III).

A faible ratio de Fe(II)/Cr(VI), on trouve du $\beta\text{-FeO(OH)}$, des oxydes de fer et de chrome de type $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ et du FeOOH .

A ratio Fe(II)/Cr(VI) élevé, les analyses au DRX montrent principalement la formation de FeCr_2O_4 .

Dans les travaux de Li (Li et al., 2008), des composés de la forme $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})$ ($0 < x < 1$) sont détectés où le facteur x est déterminé par XPS (spectroscopie à rayons X). Les analyses XPS montrent clairement l'immobilisation du chrome hexavalent sur la surface des NPF0. Dans le cas d'une concentration élevée de chrome, les composés formés à la surface des NPF0 à partir du Cr (III) (tel que $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})$) peuvent servir de couche empêchant toute élimination du Cr (VI).

La nature de ces mécanismes met en évidence un paramètre opératoire très important : la surface particule/solution. Nous avons tenté de quantifier l'impact de la surface des particules sur l'abattement du chrome VI. La principale difficulté que nous avons rencontrée est liée au fait que la surface disponible dans les mécanismes mis en jeu n'est pas nécessairement la même que celle qui a été évaluée par BET. Cette surface joue un rôle fondamental puisqu'il s'agit d'un processus hétérogène. Cette surface est cependant difficile à évaluer et surtout elle n'est probablement pas stable au cours du temps en raison de phénomènes d'agrégation des particules.

4 Conclusion

Les résultats obtenus avec les différentes particules de fer ont mis en évidence la faisabilité de l'abattement du Cr(VI) en milieu aqueux à l'aide de NPF0.

Un pH proche de 5 semble être recommandé. Les résultats observés laissent penser que l'abattement est lié au dépôt du chrome sous forme oxydes/hydroxydes à la surface des particules de fer. Les oxydes mixtes de fer et de chrome sont des oxydes très stables, rappelons qu'ils sont à l'origine des propriétés des aciers dits inoxydables. Le chrome s'est ainsi stabilisé sur les particules de fer. Le type de traitement devrait conduire un très faible relargage. Cela constitue un intérêt pour les applications visées.

Partie II : Mise en œuvre avec des eaux et sols contaminés, du laboratoire au pilote

Dans cette partie, nous présentons des expériences effectuées au laboratoire avec des échantillons d'eaux souterraines et de sol prélevés sur un site qui devait être dépollué par Soléo Services, puis l'expérimentation à l'échelle pilote. Pour des raisons de confidentialité très peu d'informations concernant le lieu géographique du site pollué sont données dans le manuscrit.

1 Contexte du site pollué

Le site étudié est une usine spécialisée dans la prépresse et la photogravure. Des investigations sur les sols et les eaux souterraines ont été menées. Dans un premier temps, une étude hydrogéologique approfondie a été effectuée afin d'évaluer la migration potentielle de la pollution vers l'extérieur du site à court et à long terme.

Un diagnostic initial dans les sols a mis en évidence une teneur significative en chrome hexavalent. L'étude menée sur les installations à l'origine de la pollution oriente vers l'atelier d'électrolyse/galvanisation de l'usine, particulièrement vers la fosse pour les bains de chromage d'une profondeur de 3 m et le caniveau de surface pour les effluents aqueux de bains de préparation. Un défaut d'étanchéité est probablement à l'origine de la pollution.

Le diagnostic de pollution des eaux souterraines sur le site a révélé les données suivantes :

- Un impact des eaux souterraines du site en chrome hexavalent dans les ouvrages de Pz1 (à proximité immédiate de l'atelier) et Pz5 (en aval hydraulique de l'atelier) avec des concentrations supérieures aux valeurs de référence.
- Une migration du panache de chrome VI à l'extérieur du site dans le sens d'écoulement des eaux souterraines.

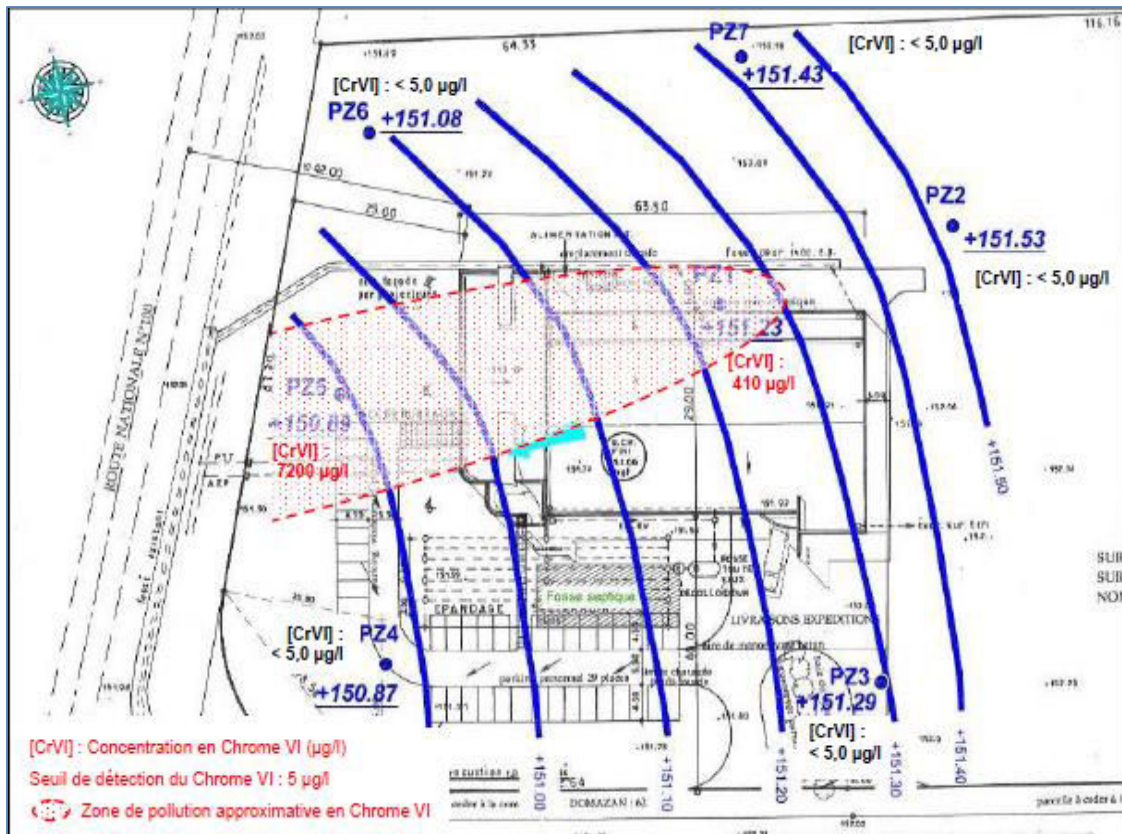


Figure IV-11 : Esquisse piézométrique des eaux souterraines

La caractérisation des milieux de transfert a mis en évidence que :

- La géologie sur la zone d'étude est de formation peu perméable et constitue une barrière naturelle à la propagation en profondeur du Cr(VI).
A titre indicatif, les terrains de faible perméabilité (10^{-4} m s^{-1}) sont souvent qualifiés de semi-perméables, les terrains sont dit imperméables si leur perméabilité est inférieure à 10^{-9} m s^{-1} .
- L'hydrogéologie sur la zone d'étude est constituée de 2 aquifères, le premier constitue un réservoir d'eau potable et le second se situe à proximité du site.
- L'hydrologie est constituée principalement de fleuves du Gard et du Rhône qui drainent l'ensemble des nappes du plateau et de la plaine
- Un sens d'écoulement général des eaux souterraines dans les formations superficielles du Villafranchien qui suit la topographie.
- La vitesse moyenne d'écoulement des eaux souterraines est de l'ordre de 21 m/an au droit du site et la vitesse maximale potentielle est de l'ordre de 57 m/an.

La vitesse d'écoulement des eaux souterraines a été estimée en utilisant la formule de

$$\text{l'équation zz : } V_L = \frac{Ki}{ne} \quad \text{Eq IV-4}$$

V_L : vitesse d'écoulement linéaire des eaux souterraines

K : perméabilité de la nappe en m s^{-1}

i : gradient hydraulique de la nappe en $m\ m^{-1}$ (mesuré avec des données piézométriques qui donnent un ordre de $0,009\ m\ m^{-1}$)

n_e : porosité efficace de la formation (les données bibliographiques donnent des valeurs de 20% pour les argiles et de 25 à 30% pour les limons et sables argileux).

- Des champs autour du site ainsi que des puits privés à 280 m en aval du site constituent des cibles potentiellement exposées à cette pollution.

L'étude hydrogéologique de la zone d'étude a montré que l'écoulement des eaux souterraines ne fait qu'augmenter la vulnérabilité des puits situés en contrebas surtout en cas de fortes pluies. Le choix de la technique de remédiation de ces eaux souterraines s'est donc posé pour stopper la propagation de la pollution via la nappe souterraine.

2 Expérimentation à l'échelle laboratoire

2.1 Matériels et méthodes

2.1.1 Prélèvements et analyse de l'état initial des sols et des eaux

Les sols ont été prélevés sur ce site pollué au Cr(VI) au niveau de la zone la plus impactée. Quatre sondages ont été réalisés entre 0 et 4,8 m de profondeur. La géologie au niveau des 4 sondages est schématisée par la Figure IV-12.

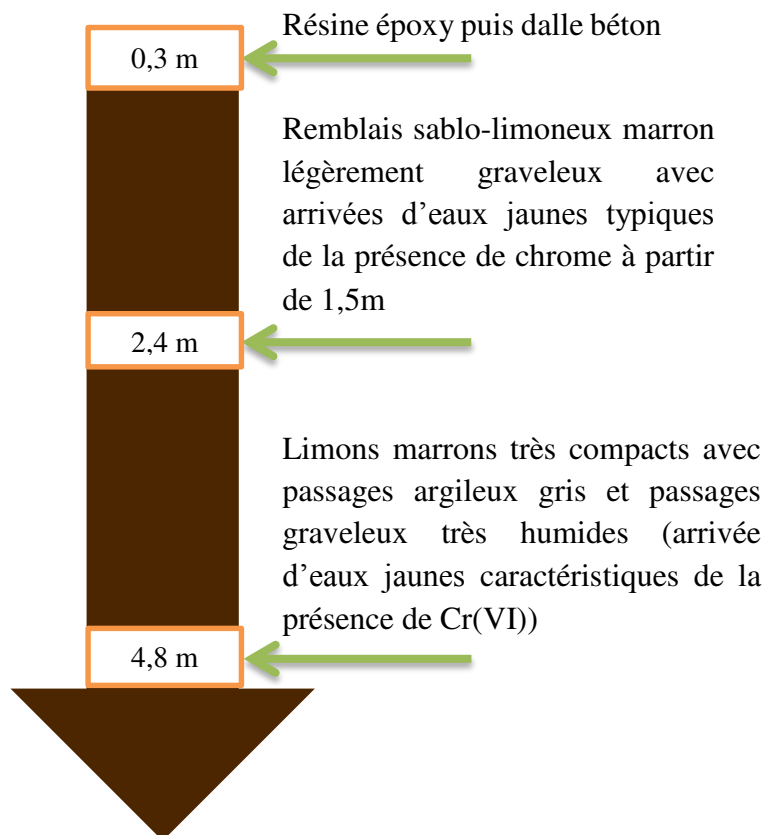


Figure IV-12 : Schématisation de la géologie des couches de sol sondées

L'échantillonnage pour les essais en laboratoire a été réalisé sur la tranche de sol la plus profonde (entre 2,4 et 4,8m) pour les raisons suivantes :

- Le sol est caractérisé par un aspect relativement homogène (comparé aux autres couches), ce qui est important pour la reproductibilité des essais laboratoire
- La géologie du sol est plutôt argileuse et très compacte sur cette tranche. Ce n'est pas une condition des plus favorables car la diffusion du réactif dans le sol est limitée. Néanmoins, cette condition jouera un rôle déterminant dans le choix du traitement appliqué à l'échelle pilote.

Les eaux souterraines sont situées à 1,72 m de profondeur dans la zone supposée la plus impactée en bordure aval du site. Elles étaient jaunes et légèrement troubles en début de pompage. Un volume de 120 L d'eaux a été pompé afin de purger l'ouvrage avant prélèvement. L'analyse des eaux prélevées a indiqué un pH de 6,9 et un potentiel redox de 380 mV (Tableau IV-3).

Il est important de noter que les potentiels redox dans la terre et dans l'eau sont respectivement de 420 mV et 380 mV. Les eaux sont chargées en chrome total, les résultats d'analyse sur les autres métaux sont également présentés (Tableau IV-3).

Les résultats d'analyse des sols et des eaux souterraines sont résumés par le Tableau IV-3. Les analyses ont été effectuées par Alcontrol.

Tableau IV-3 : Caractéristiques des échantillons de sol prélevés à 2,4 et 4,8 m et de l'eau souterraine

Paramètres		sol à 2,4 m	sol à 4,8 m	Eau souterraine	
matière sèche	% <i>mass</i>	90,3	87,8		
pH (KCl) à 20 °C	-	-	7,8	-	6,9
As	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	6,8	μg L ⁻¹	< 250
Cd	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	<0,4	μg L ⁻¹	< 20
Cr (total)	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	2 200	780	μg L ⁻¹	5 600
Cr (VI)	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	560	390	μg L ⁻¹	3 856
Cu	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	2700	μg L ⁻¹	< 250
Hg	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	0,08	μg L ⁻¹	< 0,05
Pb	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	<13	μg L ⁻¹	< 10
Ni	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	200	μg L ⁻¹	< 500
Fe (total)	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	19000	mg L ⁻¹	< 0,2
Fe²⁺	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	2,6	mg L ⁻¹	< 0,2
Zn	mg kg ⁻¹ <i>MS</i>	-	63	μg L ⁻¹	< 1000
Potentiel redox	mV	-	-	mV	380

2.1.2 Protocole des expériences

Pour l'ensemble des tests effectués au laboratoire, la matrice utilisée était constituée de 250 g de terre mélangée manuellement de façon homogène avec 75 mL d'eau souterraine. Les expériences ont été menées en système fermé dans des flacons en verre (de 220 mL de volume).

Le traitement par le fer zérovalent a d'abord été effectué avec la poudre **B** à plusieurs concentrations 0,5 – 1 – 2 – 3 – 4 – 5 g kg⁻¹, puis avec les poudres **S2**, **U2** et **C2** à 1 et 5 g kg⁻¹ et ce sous azote avec l'ensemble des particules utilisées.

Une expérimentation avec du thiosulfate de sodium [Na₂S₂O₃.5H₂O] (99,5%, *Sigma-Aldrich*) a également été réalisée avec plusieurs concentrations allant de 1 à 10 mg kg⁻¹.

En dernière étape, un couplage des deux réactifs a été appliqué, pour cela une dose de 3 g kg⁻¹ (de matrice sol et eau) de Na₂S₂O₃ (en poudre) a d'abord été ajoutée au mélange sol + eau, puis mélangée manuellement. Par la suite, la poudre **S2** a été ajoutée à 3 concentrations (1, 2 et 3 g kg⁻¹ de matrice sol et eau) sous azote.

Les analyses du Cr(VI) et du Cr(total) dans le sol ont été effectuées par le laboratoire Alcontrol.

3 Résultats

3.1 Avec les particules **B**

Les premiers tests de traitement de la matrice constituée du mélange terre/eau ont été réalisés avec différentes concentrations de particules **B**, les résultats sont présentés sur la Figure IV-13. Le temps de réaction était de 5 jours.

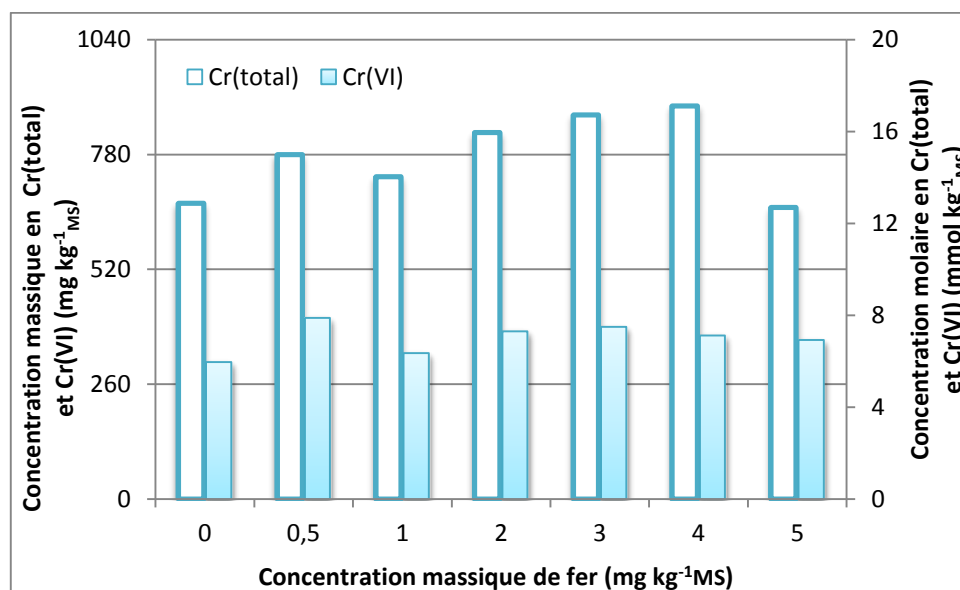


Figure IV-13 : Variation de la teneur en Cr(VI) et Cr(total) dans le sol en présence de différentes concentrations de particules **B** après 5 j de réaction

On observe que la teneur en chrome total et hexavalent dans les échantillons traités par le fer zérovalent (de 0,5 à 5 g kg⁻¹) ne varie pas significativement par rapport au témoin. Aucune diminution de potentiel redox n'a été observée, le potentiel est resté proche du potentiel initial de 380 mV. Les ratios molaires Fe/Cr(VI) utilisés sont de 1, 3, 5, 7, 10 et 13. Aucun des dosages utilisés n'a dégradé le chrome.

Pour tenter d'expliquer ces résultats, il faut bien rappeler la différence entre cette étude et la précédente. Dans le cas précédent, le Cr(VI) était dissous en solution aqueuse.

Les particules de fer étaient au contact de cette solution aqueuse. Dans le cas présent, le Cr(VI) est dans une matrice constituée du mélange terre/eau. Le processus de diffusion évoqué précédemment se fait alors dans un milieu très différent. Il est fort probable que ce processus soit très dépendant de la teneur en eau du milieu. Si elle est insuffisante, le Cr(VI) ne peut pas diffuser jusque vers les particules et l'ajout de ZVI s'avère inefficace.

3.2 Avec les particules S2, U2 et C2

Suite aux résultats précédents, des essais de dégradation de Cr(VI) dans la matrice sol + eau ont été relancés avec d'autres poudres de fer. Pour cela, des échantillons d'eau de nappe contenant chacun 3 g kg^{-1} de particules de fer de type *U1*, *U2*, *U3*, *S1*, *S2*, *C1* et *C2* ont été utilisés.

Parmi les 7 échantillons, nous avons observé qu'au bout de 5 jours la couleur jaune des eaux devenait plus claire en présence des particules *S2*, *U2* et *C2* tandis que dans les autres échantillons aucune atténuation de la couleur n'a été observée.

Le temps de réaction était également de 5 jours. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure IV-14.

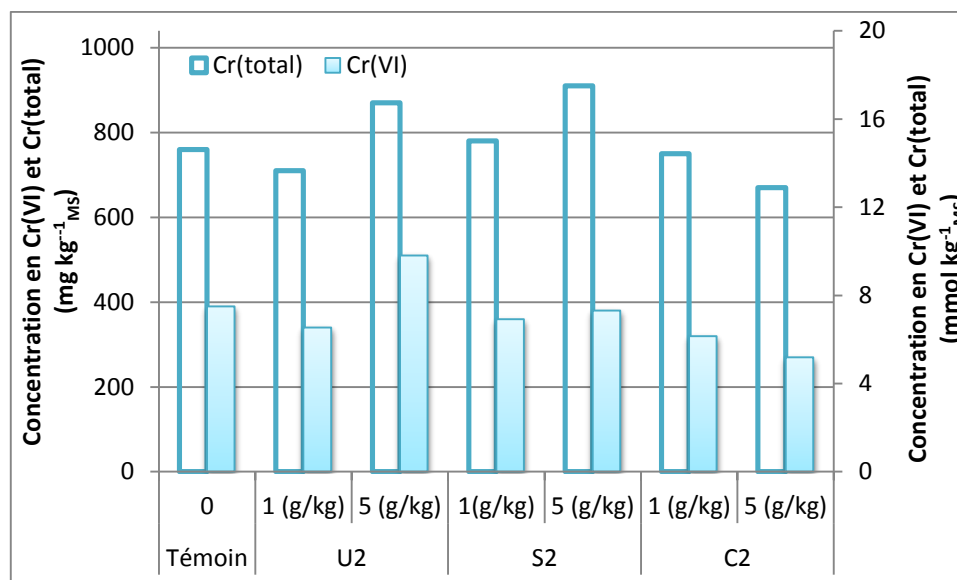


Figure IV-14 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) avec les particules U2, S2 et C2 après 5 jours de réaction

On ne constate donc pas d'abattement sur le sol, la concentration en chrome hexavalent est quasi équivalente dans l'ensemble des échantillons.

La concentration en Cr(VI) dans le témoin est de 390 mg kg^{-1} , dans les échantillons traités à 1 et à 5 g kg^{-1} la concentration reste du même ordre. Le taux de dégradation ne dépasse pas 30%. On en déduit que le fer zérovalent n'as pas d'impact sur le Cr(VI) de la matrice sol + eau, ce n'est pas lié au type de poudre utilisé puisque la concentration finale en Cr(VI) obtenue avec les particules *B*, aussi bien à 1 que 5 g kg^{-1} (respectivement 330 et 360 mg kg^{-1}) est du même ordre que celles obtenues avec *S2*, *U2* et *C2*.

En conclusion un traitement au fer zérovalent n'est pas suffisant pour la dépollution du site Soléo Services.

3.3 Avec le thiosulfate

Comme les particules de fer utilisées à plusieurs dosages n'ont pas eu d'impact sur les milieux pollués au chrome, un autre réactif, plus réducteur que le fer a été expérimenté. Le thiosulfate a été testé à plusieurs concentrations (de 1 à 10 g kg⁻¹) avec un temps de réaction de 5 jours. La variation des teneurs en Cr(VI) est donnée sur la Figure IV-15.

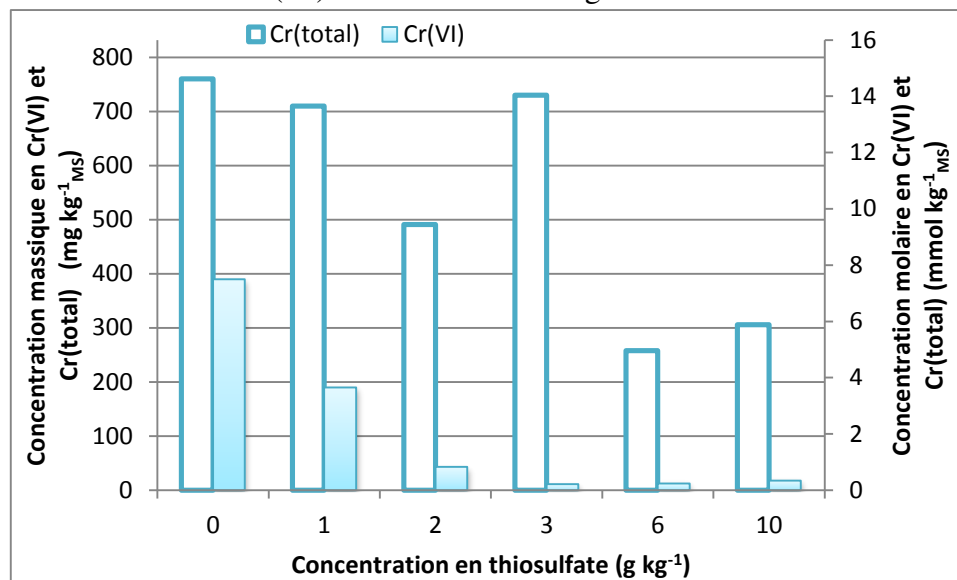
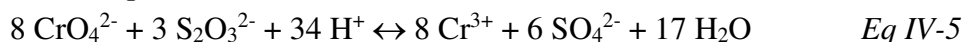


Figure IV-15 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) en présence de thiosulfate après 5 jours de réaction

La réduction du Cr(VI) a été obtenue en présence de thiosulfate, l'abattement a augmenté avec la concentration de Na₂S₂O₃ jusqu'à la dose de 3 g kg⁻¹, pour lequel il a atteint 97%, la concentration en Cr(VI) est passée de 390 à 12 mg kg⁻¹ MS. Ensuite l'augmentation de la dose de thiosulfate n'a eu aucun effet, les teneurs finales en Cr(VI) se stabilisent entre 12 et 15 mg kg⁻¹ MS.

En appliquant des doses de thiosulfate allant de 1 à 3 g kg⁻¹ la teneur en chrome total garde le même ordre de grandeur qu'initialement. En revanche, arrivée à 6 g kg⁻¹ de thiosulfate, la concentration en Cr(total) passe en moyenne de 670 à 280 mg kg⁻¹ MS ce qui représente une baisse de 58%. Cette baisse indique la formation de précipités de Cr(III) pour former des composés peu solubles.

La réduction du Cr(VI) en Cr(III) par le thiosulfate a été reportée par Baldea (Baldea and Nioc, 1970) (Eq IV-5).



Afin de comprendre pourquoi le thiosulfate permet d'abattre le Cr(VI), il s'agit à nouveau d'identifier les mécanismes mis en jeu.

Nous pouvons observer que la diminution du Cr(VI) n'est pas liée à une diminution du chrome totale (lorsque la dose en S₂O₃²⁻ est de 1, 2 et 3 g kg⁻¹). Il y a ainsi formation de Cr(III) dans la matrice sol et eau. Ce mécanisme ne met pas en jeu l'étape réactionnelle liquide/solide qui nécessite un transfert diffusionnel à l'interface car le thiosulfate est très soluble (solubilité de 794¹ g L⁻¹ à 20°C- valeur extraite du Hand book of chemistry and physics-1985). L'absence de cette étape limitante permet l'abattement du Cr(VI) dans le milieu.

Peu de travaux traitant de la dépollution du Cr(VI) par le thiosulfate ont été trouvés. Un des composés soufrés le plus utilisé dans la réduction du chrome hexavalent est le polysulfure de calcium (CPS) pour lequel plusieurs applications à l'échelle laboratoire et terrain ont été effectuées (Graham et al., 2006; Wazne et al., 2007; Moon et al., 2008; Zhong et al., 2009; Chrysochoou et al., 2010; Chrysochoou and Ting, 2011; Chrysochoou et al., 2012).

3.4 Combinaison thiosulfate + Fe⁰

Suite à la réussite du traitement par le thiosulfate seul, nous avons étudié un traitement mettant en jeu du thiosulfate et des particules de fer.

Pour favoriser la dégradation du Cr(VI) en présence de fer tout en stimulant la biodégradation, nous avons fixé la concentration de thiosulfate à 3 g kg⁻¹ avec des teneurs en fer allant de 1 à 3 g kg⁻¹ avec des particules S2, pour des raisons de coût.

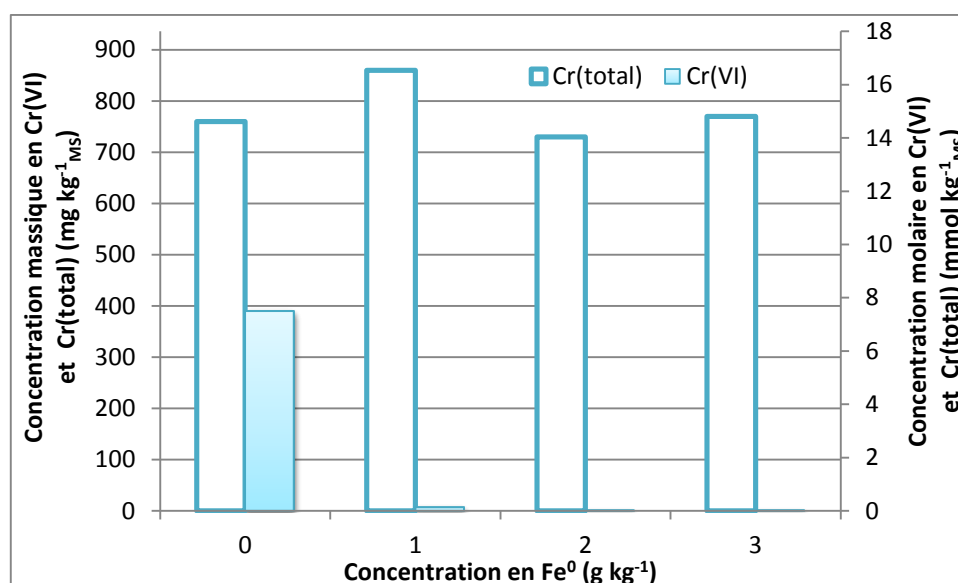


Figure IV-16 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) à 3 g kg⁻¹ thiosulfate combiné avec du Fe⁰ avec un temps de réaction de 5 jours

En 5 jours de réaction, et quelle que soit la dose de fer utilisée, la concentration en Cr(VI) a diminué de 390 mg kg⁻¹ à une concentration inférieure à 0,5 mg kg⁻¹. Cela représente un abattement de plus de 99% en moins d'une semaine. Le chrome total est plus ou moins constant, ce qui indique qu'il y a bien eu réduction du Cr(VI) en Cr(III).

L'utilisation du thiosulfate avec du fer zérovalent n'est (à notre connaissance) pas référencée dans la bibliographie.

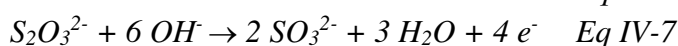
Afin d'expliquer les résultats obtenus lors des tests, 2 hypothèses sont proposées :

- La première consiste à dire que c'est bien le thiosulfate qui est responsable de la réduction du Cr(VI) (puisque la poudre de fer à elle seule est inefficace). Nous pouvons acter par ailleurs que le Cr(VI) peut être réduit par les composés soufrés, tels que les sulfites (SO₃²⁻) et les sulfures (S²⁻) (Palmer and Wittbrodt, 1991).

Bien que le thiosulfate soit capable de réduire le Cr(VI), des études ont indiqué que la présence de fer ferreux dans le milieu accélérerait le processus de dégradation car le Fe^{2+} joue le rôle de catalyseur (U.S. Environmental Protection Agency, 1980). Les travaux de Lancy (Lancy, 1966) appuient ces hypothèses.

- La seconde hypothèse consiste à supposer que c'est le fer qui pourrait être responsable de la dégradation du chrome, à condition que sa surface soit « réactivée ». Nous savons que les particules de fer en solution ne sont pas sous forme Fe^0 , elles s'oxydent en présence d'eau, et produisent du Fe^{2+} , Fe^{3+} , des oxydes et hydroxydes de fer également.

L'ajout de $S_2O_3^{2-}$ dans le milieu réactionnel pourrait mettre en jeu les réactions décrites par l'équation IV-6 et IV-7 :



Dans ce cas, la présence de thiosulfate permettrait d'obtenir du Fe(II) soluble en solution qui viendrait réagir avec le Cr(VI). Ce processus de réaction homogène est confirmé par la non diminution du chrome total.

La première hypothèse semble cependant plus probable car le thiosulfate est un réducteur et son action sur le fer se limiterait à une réduction du Fe(III).

4 Conclusion

Les résultats expérimentaux observés pour traiter le Cr(VI) dans une matrice terre/eau ont mis en évidence un point essentiel lié au contact des réactifs :

- Si les réactifs sont tous deux solubles en phase aqueuse (cas du Cr(VI) et du thiosulfate) la réaction souhaitée peut se faire en phase homogène.
- Lorsque la réaction est hétérogène « liquide/solide » deux cas peuvent se présenter :
Si la solubilité du réactif en phase « liquide » et sa diffusion vers le solide sont insuffisants, le processus souhaité peut avoir lieu : c'est le cas lorsque le Cr(VI) est dissous dans l'eau, en contact avec les particules de fer.
Si le processus de transfert de la phase « liquide » (matrice terre/eau) vers le solide est trop lent, le processus souhaité s'avère inefficace. Puisque aucune des quatre poudres utilisées (**B**, **S2**, **U2** et **C2**) n'a été capable de dégrader le polluant.
- La présence de plusieurs espèces (autres que le chrome) dans les milieux naturels peut engendrer des réactions secondaires avec le ZVI, accélérant ainsi la passivation des particules qui pourraient perdre leur capacité réductrice.

Les essais laboratoire ont mis en évidence la complexité du milieu à traiter, avec un sol et des eaux souterraines à fort conditions oxydantes. La combinaison du fer avec le thiosulfate a permis une réduction de 99% Cr(VI) dans la matrice sol et eau. Ce traitement paraît être adapté à la problématique posée sur le terrain.

Application sur site : essais pilote

1 Description du pilote

Suite aux résultats des essais laboratoire présentés précédemment, une application *in situ* à l'échelle pilote a été appliquée.

Pour les essais terrain, quatre points d'injection dans le sous-sol (zone saturée et non saturée) ont été réalisés en 5 jours. Le réactif a été injecté sous pression.

L'implantation des quatre points d'injection et des deux ouvrages de contrôle a été schématisée sur la Figure IV-17.



Figure IV-17 : Réalisation des points d'injection avec une foreuse

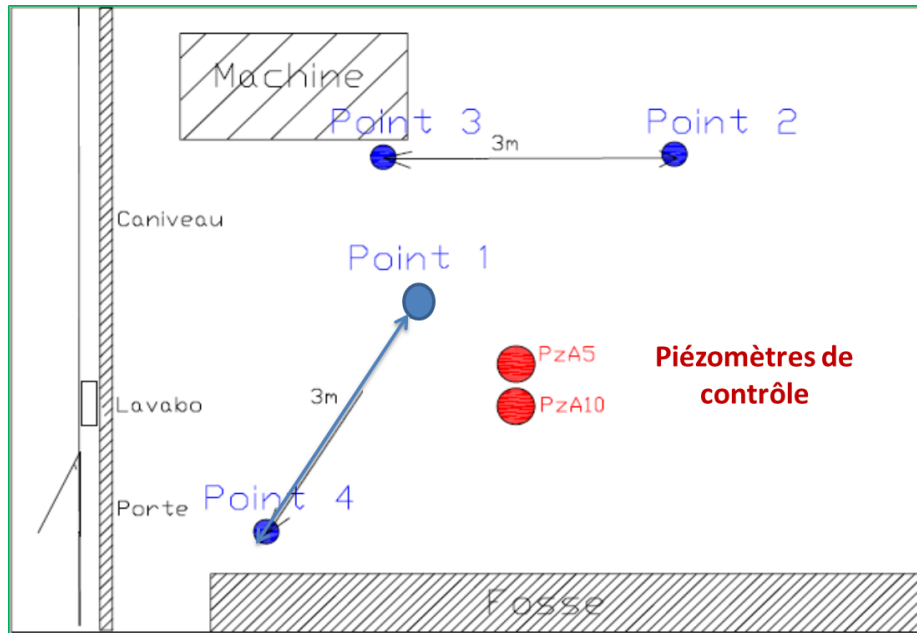


Figure IV-18 : Schématisation des points d'injection dans la zone à traiter

Les points PzA5 et PzA10 représentent respectivement les ouvrages de contrôle sur le niveau supérieur et le niveau inférieur de l'aquifère. Ce sont des piézomètres doublons, le PzA5 se trouve à une profondeur comprise entre 3 et 5 m, le PzA10 se trouve à une profondeur comprise entre 8 et 10 m. La zone est caractérisée par perméabilité (K) de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, un coefficient d'emmagasinement de $5 \cdot 10^{-2}$ et une transmissivité de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Une coupe en profondeur des emplacements des points d'injection schématisés en Figure IV-18 est présentée ci-dessous (Figure IV-19).

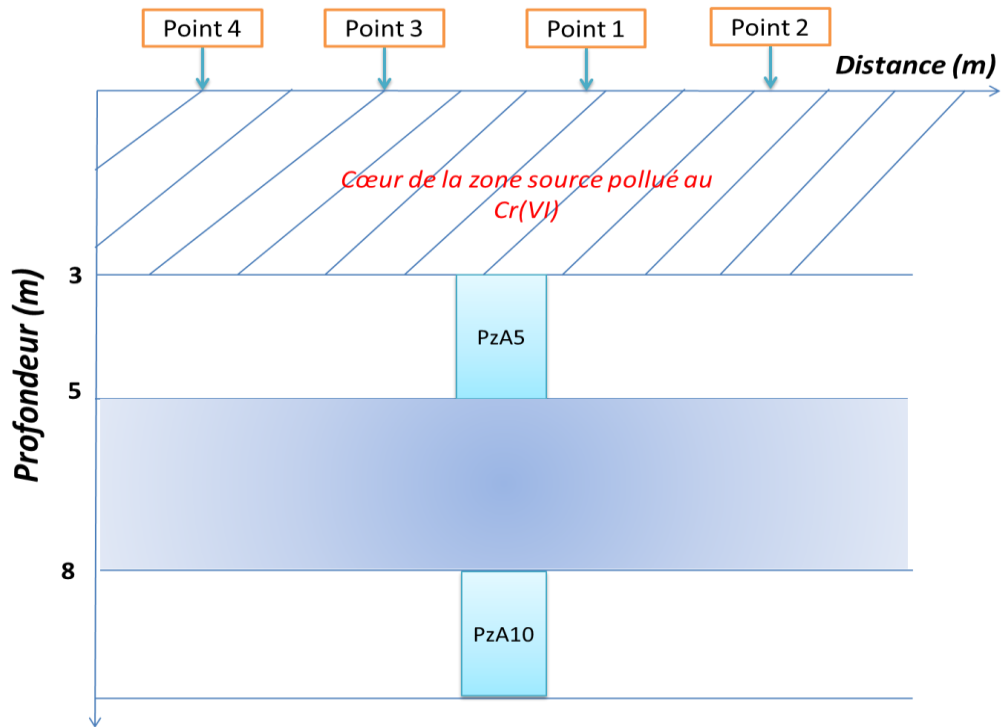


Figure IV-19 : Schématisation des points d'injection et des points de contrôle – coupe verticale



Figure IV-20 : conteneur dans lequel le pilote est monté

La suspension a été préparée dans l'unité de synthèse puis elle a été injectée vers les points d'injection. L'injection de la suspension fer/thiosulfate est effectuée tous les 0,6 mètres de profondeur avec un débit moyen de $24,5 \text{ L min}^{-1}$ (en moyenne 147 L injectés dans un laps de temps de 6 min), sur une distance totale de 10 mètres.

2 Résultats

Le suivi s'est fait au niveau de 2 ouvrages de contrôle PzA5 et PzA10 (dont l'emplacement a été présenté précédemment). Les résultats de variation des teneurs en chrome sont présentés ci-dessous (Figure IV-21). Le temps $t=0$ correspond à l'état initial, avant injection. La qualité de l'eau de nappe dans la zone traitée a été suivie pendant 3 mois.

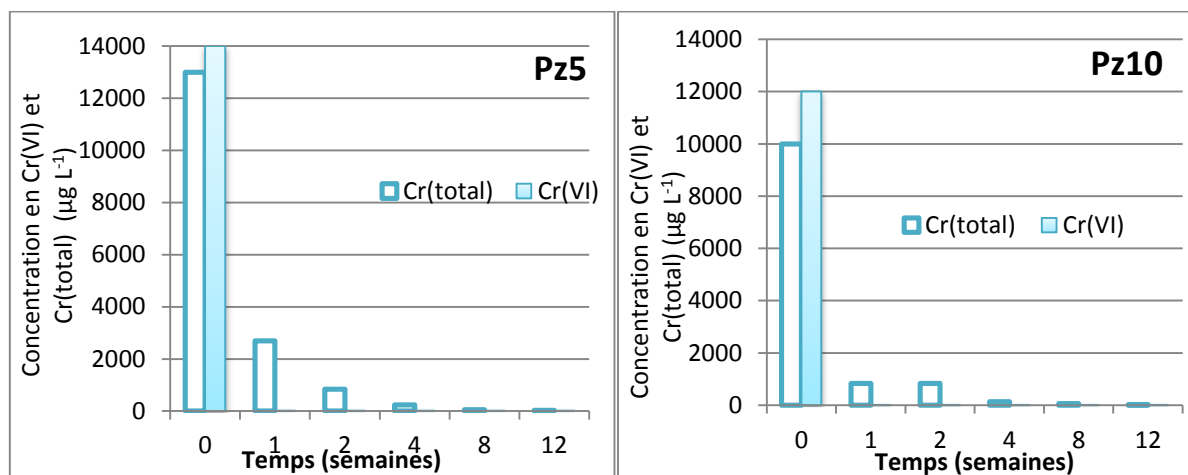


Figure IV-21 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) dans les eaux souterraines post traitement au niveau de l'ouvrage de contrôle PzA5 et PzA10

A l'état initial, les résultats indiquent que la contamination sur le PzA5 et le PzA10 (niveaux supérieur et inférieur de l'aquifère) était relativement uniforme: les concentrations en Cr(VI) étaient de $14\ 000\ \mu\text{g L}^{-1}$ (soit $269\ \mu\text{M}$) pour le PzA5 et de $12\ 000\ \mu\text{g L}^{-1}$ ($230\ \mu\text{M}$) pour le PzA10. La concentration analysée en Cr total était légèrement inférieure à celle du Cr(VI) : $13\ 000\ \mu\text{g L}^{-1}$ en PzA5 et $10\ 000\ \mu\text{g L}^{-1}$ en PzA10. Ce qui représente une erreur de moins de 10%, liée à l'analyse. Tout le chrome présent dans les eaux était sous forme hexavalente.

Une semaine après le traitement, la concentration en Cr(VI) était de $13\ \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,25\ \mu\text{M}$) au PzA5 et inférieure à $2,5\ \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,04\ \mu\text{M}$) au PzA10, ce qui représentait dans les 2 cas plus de 99% d'abattement.

La décoloration des échantillons d'eau prélevés pendant le suivi a également été observée. Après 2 semaines de réaction les concentrations en chrome total étaient égales à celle de l'hexavalent, ce qui indique que le Cr(III) avait précipité et/ou avait été sorbés par la phase solide.

Les sulfates ont également été suivis (Figure IV-22).

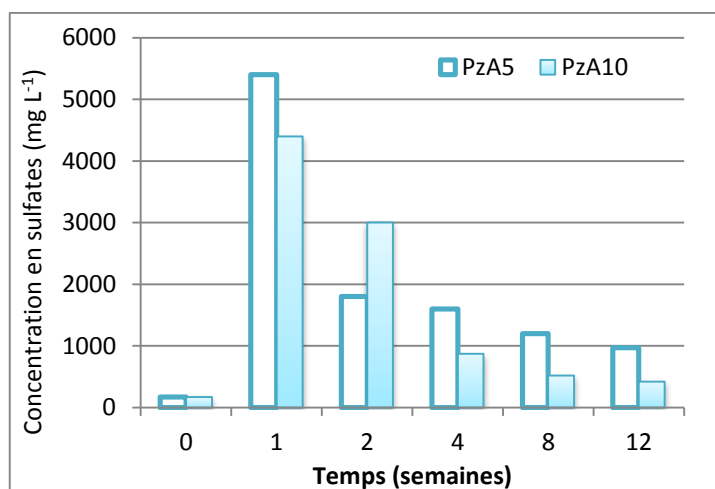


Figure IV-22 : Variation des concentrations en sulfates dans les eaux souterraines après traitement au niveau des ouvrages de contrôle PzA5 et PzA10

Ces résultats indiquent une augmentation de la concentration en sulfates dans les deux ouvrages de suivi post injection. La concentration initiale en sulfates dans les eaux est de 170 mg L^{-1} ($1,77 \text{ mM}$), elle atteint en une semaine, respectivement en PzA5 et PzA10, 5400 et 4400 mg L^{-1} . Cette observation est cohérente avec l'équation IV-5 proposée précédemment.

A deux semaines de réaction, la teneur en SO_4^{2-} n'est que de 1800 et 3000 mg L^{-1} (respectivement en PzA5 et PzA10), soit une baisse de 66 et 32% . Les sulfates en solution continuent de baisser pour se stabiliser au bout de 12 semaines autour des concentrations 970 et 420 mg L^{-1} .

La diminution des sulfates au cours du temps indique une possible présence de microorganismes sulfato-réducteurs, qui réduisent le sulfate en sulfure. Aucun suivi biologique sur le site n'a été mis en place.

Paramètres physico-chimiques

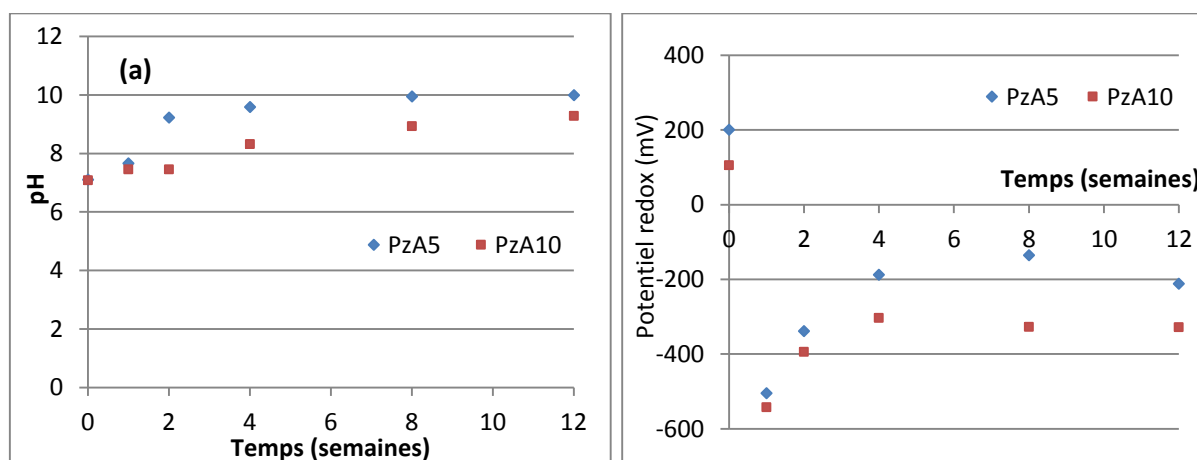
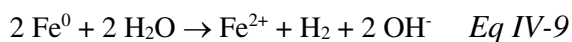
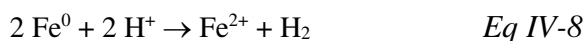


Figure IV-23 : Evolution a) du pH et b) du potentiel redox dans les eaux souterraines au niveau des ouvrages de contrôle PzA5 et PzA10

Les résultats montrent une augmentation du pH de 7 avant traitement à 9,9 après 12 semaines de traitement au PzA5. La progression la plus significative s'est effectuée au cours des deux premières semaines, pendant lesquelles sa valeur est passée de 7 à 9. Au PzA10, le pH a augmenté plus progressivement tout au long des 12 semaines de suivi pour atteindre la valeur finale de 9,3.

L'augmentation du pH peut indiquer un processus de réduction, au cours duquel les ions H^+ sont consommés, suivant la réaction exprimée par l'Equation IV-8 et IV-9 :



Le potentiel redox diminue très significativement, il passe de +200 mV avant traitement à -545 mV en une semaine. Cela est dû à l'injection d'une solution fortement réductrice, composée de fer et de thiosulfate.

Par la suite, le potentiel a augmenté et s'est stabilisé en 4 semaines autour de -200 mV au niveau du PzA5 et -300 mV pour le PzA10.

3 Discussion

Les résultats obtenus à l'échelle pilote sont cohérents avec ceux obtenus en laboratoire, même si le suivi des paramètres sur le pilote ne s'est fait que sur les eaux et non sur les sols. La variation de température entre le laboratoire (25°C) et les eaux souterraines (10-15°C) n'a pas eu d'impact sur le traitement.

La décroissance du Cr(VI) dans les eaux souterraines par la combinaison $Fe+S_2O_3^-$ a été démontrée dans des conditions *in situ* sur un site Soléo Services. L'injection des réactifs a engendré un abattement du Cr(VI) et du Cr(total) rapide dans les eaux.

Sur le terrain, la suspension injectée est composée de particules de fer **B** auxquelles une quantité de thiosulfate a été ajoutée avec une concentration de 1 g de $S_2O_3^{2-}$ / g de fer. L'abattement de Cr(VI) est estimé à 4,33 mg/ g de fer.

Il existe des techniques de déstabilisation des oxydes de fer pour la restauration de la réactivité des granules de fer de valence nulle. Par exemple, le borohydrure est un réducteur puissant capable de réduire les oxydes de fer en fer zérovalent, il est un des réactifs les plus utilisés en laboratoire pour la synthèse de nanoparticules de fer zérovalents (se référer au chapitre I). Son application sur terrain n'est pas possible car trop agressive pour le sous sol.

Afin de régénérer les particules de fer passivées à l'échelle terrain, Xie (Xie and Cwiertny, 2010) s'est servi de dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$). Le protocole utilisé par l'auteur consiste à faire « vieillir » des NPF0 en solution (à pH compris entre 6 et 8) en les exposant à l'air pendant 3 jours. L'état du fer a été caractérisé avec précision par DRX, Spectroscopie Mössbauer et par MET. Le dithionite a été ajouté aux NPF0 en suspension, avec une concentration de 0,7 g de $S_2O_4^{2-}$ /g NPF0. Cette opération a permis l'abattement de 300 mg de Cr(VI)/g de NPF0.

4 Conclusion

Les études expérimentales présentées dans ce chapitre ont mis en évidence les particularités de 2 voies pour abattre le Cr(VI).

Une voie de réaction homogène

L'ajout d'un réducteur très soluble comme le thiosulfate (ou encore le Fe(II)) permet la réduction du Cr(VI) en Cr(III). La solubilité de ce composé permet d'assurer l'efficacité du traitement dans l'eau mais aussi dans des matrices terre/eau.

L'ajout de fer peut permettre d'accentuer l'abattement par des processus qu'il conviendrait de mieux identifier comme les processus biologiques ou les effets de catalyse chimique.

Une voie de processus hétérogène

Dans un milieu où le Cr(VI) est suffisamment soluble, il peut diffuser vers les particules ZVI. Les réactions mises en jeu conduiraient alors à la formation d'un oxyde ou hydroxydes mixte de fer-chrome à la surface des particules. La stabilité de ces oxydes devrait permettre une bonne fixation du chrome. Cela conduit à une diminution du chrome total dans le milieu fluide. Même si les contaminants ne sont pas nécessairement réduits dans un système H_2O/Fe^0 , ils sont fortement éliminés et séquestrés dans la matrice des oxydes de fer.

L'adsorption et la co-précipitation avec les produits de corrosion du fer peuvent être suggérées comme le mécanisme fondamental d'élimination du chrome.

*Chapitre V : Traitement de sols et eaux
pollués au TCE*

Introduction

La plupart des recherches présentées dans la bibliographie sur la dépollution par le fer zérovalent portent sur la déchloration des hydrocarbures chlorés (HC) et surtout le PCE et le TCE considérés comme les solvants chlorés « de référence » (Matheson and Tratnyek, 1994; Boronina et al., 1995; Burris et al., 1995; Warren et al., 1995; Orth and Gillham, 1996; Liang et al., 1997; Balko and Tratnyek, 1998; Johnson et al., 1998; Li et al., 1999; Su and Puls, 1999; Arnold and Roberts, 2000; Farrell et al., 2000; Lien and Zhang, 2001; Loraine, 2001; Cao et al., 2005; Liu et al., 2005a; Liu and Lowry, 2006; Liu et al., 2007; Parbs et al., 2007; Zheng et al., 2008; Phenrat et al., 2009b; Barnes et al., 2010). De plus, en termes d'application, les sites pollués aux HC constituent la plus forte part du marché en France. C'est pourquoi nous avons travaillé avec ces polluants.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord deux cas de terrain avec un traitement par les particules B (Soléo Services) dont les résultats ont été contrastés. Ensuite des expériences de laboratoire sont mises en œuvre en vue d'apporter des éléments de compréhension. Ainsi, des mesures de cinétique de dégradation du TCE ont été effectuées avec une terre dopée au TCE traitée par les particules B. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'effet d'inhibiteurs potentiels, susceptibles de réagir avec le fer zérovalent. Nous nous sommes focalisés sur le sulfate et le carbonate car ce sont des oxyanions caractéristiques d'un site dépollué par Soléo Services sur lesquelles le fer zérovalent n'a pas eu l'effet escompté.

Partie I : Application terrain – Etude de cas

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur deux chantiers menés par Soléo Services pour traiter des sites pollués aux solvants chlorés. Le premier a été mené en 2010 et le second, auquel j'ai participé, en 2012. Dans les deux cas, Soléo Services a injecté les suspensions de particule de fer par malaxage de sol (soil mixing). Par conséquent, la question de la mobilité des particules et leur transport dans le sous-sol ne se pose pas. Les concentrations en particules de fer injectées dans le sous-sol varient entre 1,5 et 40 g kg⁻¹ (Elliott and Zhang, 2001; Glazier et al., 2003; Keith and Henn, 2006; O'Hara et al., 2006).

Ici la concentration choisie était entre 3 et 6 g kg⁻¹ de matrice sol et eau, dans les gammes utilisées dans la bibliographie.

1 Site n°1 : Eau souterraine contaminée

1.1 Description rapide du site

Le site pollué traité dans cette première partie du chapitre est une friche industrielle de la région grenobloise. Il s'agit d'une pollution liée à l'utilisation du TCE au cours d'anciennes activités effectuées sur ce site. Les concentrations diminuent en périphérie et en aval du panache. La zone source s'étend sur une surface de 150 m².

Le site est caractérisé par la géologie suivante :

- De 0 à 1 m : Remblais graveleux
- De 1 à 6/7 m : Limons plus ou moins sableux ou argileux
- A partir de 6/7 m : Argiles grises plastiques

Le niveau de la nappe est rencontré vers 2 m de profondeur. La pollution dans les eaux souterraines a été classée en 3 catégories : une zone source, présentant de très fortes concentrations avec suspicion de présence produit pur (plusieurs centaines de mg/l), un panache immédiat avec des concentrations encore important (plusieurs dizaines de mg/l) et une zone étendue avec des concentrations en solvants chlorés plus faibles (quelques mg/l). Ces zones sont schématisées sur la Figure V-1.

La zone la plus concentrée en TCE et PCE est celle qui se trouve au niveau du Pz10 – zone source, c’est pourquoi nous présenterons les résultats obtenus dans cette zone.

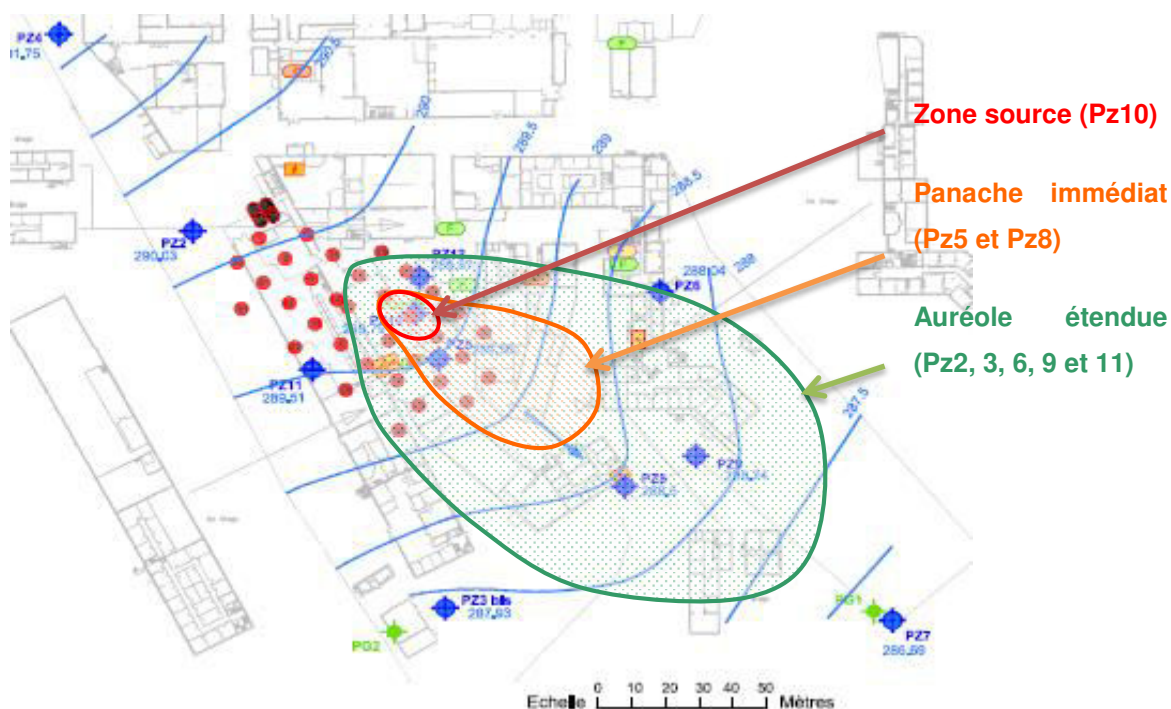


Figure V-1 : Sondages du site à traiter

Tableau V-1 : Concentrations des eaux souterraines en solvants chlorés avant traitement (mars 2010) en Pz10

	TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	COHVs totaux ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Zone source	350000	29000	1300	385000
Panache immédiat	26	12000	1300	13541
Auréole étendue	280	2000	690	2983

L'objectif du traitement appliqué sur ce site est d'atteindre en zone source (Pz10) des concentrations équivalentes à celles de l'auréole étendue, c'est-à-dire des concentrations inférieures à 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$ en COHVs totaux.

En revanche, le sol n'est pas contaminé aux solvants chlorés. Un prélèvement à 4 m de profondeur à proximité de Pz10 a été effectué, la somme des teneurs en composés chlorés est inférieure à 0,13 mg kg^{-1} . Les concentrations en composés chlorés sont présentées dans le Tableau V-2. Ces composés chlorés sont analysés par la méthode d'extraction méthanolique et dosage par espace de tête statique/chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse selon la norme NF ISO 22155.

Tableau V-2 : Concentrations en composés chlorés dans le sol dans la zone source

Paramètres	Unité	Valeur
Matière sèche	%	76
Chlorure de Vinyle (CV)	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
1,1-Dichloroéthylène	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
Dichlorométhane	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
trans-1.2-Dichloroéthylène	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
1,1-Dichloroéthane	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
cis-1.2-Dichloroéthylène	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	0,132
Trichlorométhane	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
1,1,1-Trichloroéthane	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
Tétrachlorométhane	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
Trichloroéthylène	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
Tétrachloroéthylène	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	<0,1
Somme des COHV	$\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$	0,132

1.2 Injection du réactif

Le cœur de la zone source a été traité par malaxage de sol. Le principe est de malaxer *in situ* le sol avec un réactif, ici une suspension de poudre de fer **B**, à l'aide d'une machine adaptée (Figure V-2).



Figure V-2 : Injection du réactif sur terrain par malaxage de sol (photos Soléo Services)

La surface à traiter par malaxage de sol in-situ était de 150 m² (10x15), autour de Pz10, sur une profondeur de 7 m. Le volume total de sol était de 1050 m³. La zone polluée se situait principalement à partir de 5 m de profondeur, au niveau des eaux souterraines. La solution préparée dans l'unité d'injection était ensuite reprise par une pompe puis envoyée vers la machine de soil mixing. Le réactif a été injecté en tête d'outil au débit et à la concentration souhaités.

1.3 Résultats obtenus

Une campagne de prélèvements a été réalisée avant et après dépollution du site afin d'estimer l'efficacité du traitement. Les évolutions des concentrations en TCE et cis-1,2-DCE dans la zone source la plus chargée en TCE (Pz10) avant et après soil mixing sont représentées sur la Figure V-3. La température des eaux souterraines était stable autour de 15°C.

La concentration en TCE, initialement de 15 mM (2000 mg L⁻¹) a diminué avant même le traitement au fer. Ce phénomène semble être lié d'une part à l'atténuation naturelle. Et d'autre part à l'échantillonnage des eaux sur le terrain. Le temps passé entre le remplissage des échantillons qui se fait à l'air libre, leur envoi ainsi que l'analyse en laboratoire favorise la volatilisation.

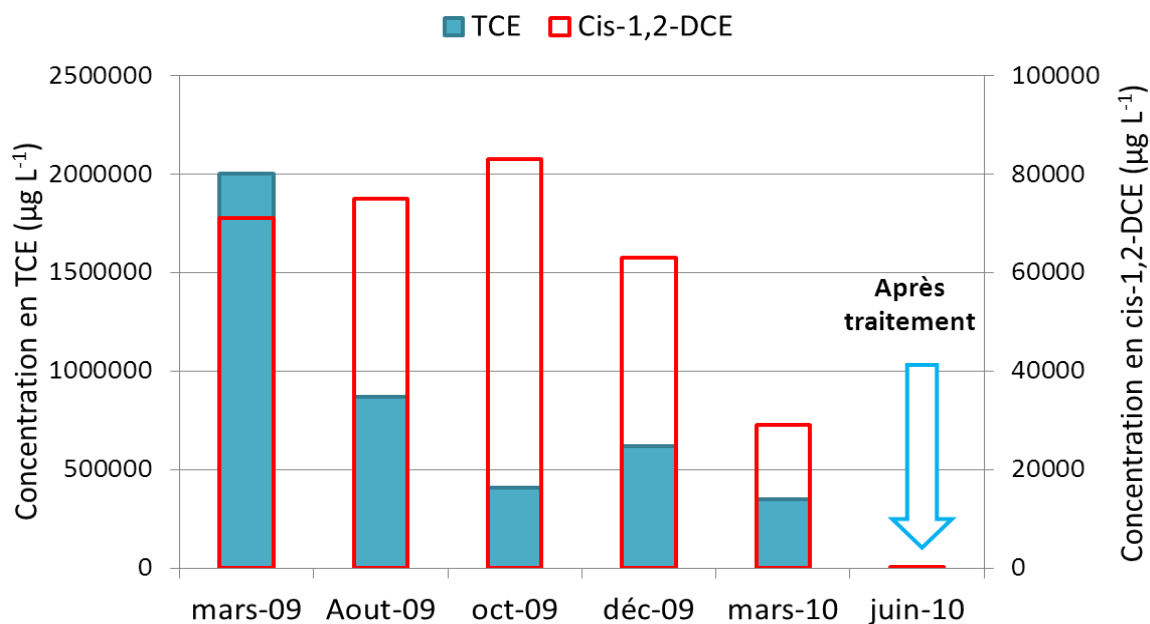


Figure V-3 : Variation des concentrations molaires en TCE et du cis-1,2-DCE dans les eaux souterraines avant et après traitement.

Après traitement, la concentration en TCE était de 48,6 µg L⁻¹ soit 0,37 µM alors qu'elle était initialement de 2000 mg L⁻¹ soit 15 mM (zone où du produit pur avait été détecté), et de 2 664 µM avant traitement. L'abattement en TCE représentait plus de 99%.

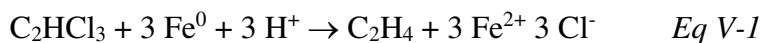
La concentration en DCE avant traitement était de 293 µmol L⁻¹, elle est passée à près de 2 µM après l'ajout de fer, ce qui représente également un abattement de près de 99%. De plus, le potentiel redox dans la zone source avoisine -500 mV.

Ce paramètre indique des conditions fortement réductrices dans la zone de traitement, ce qui rend le milieu encore plus propice à la biodégradation aussi bien à la périphérie qu'à l'aval de la source.

En résumé, une surface de 150 m² a été traitée sur 7 m de profondeur, soit un volume de 1050 m³ de sol. La pollution au TCE était principalement localisée en zone saturée. L'objectif de dépollution de la zone source a été atteint puisque les concentrations en TCE et DCE après traitement sont en dessous des normes imposées. L'objectif de dégrader le TCE et ses sous-produits à des teneurs inférieures à 3000 µg L⁻¹ (22 µM en TCE) est atteint.

1.4 Interprétation

Sur ce chantier, le traitement du TCE par le fer zérovalent par malaxage de sol a donné d'excellents résultats. En effet, le taux d'abattement du TCE a atteint 99%, 3 mois après l'injection du fer. La réaction de déchloration mise en jeu entre le fer et le TCE dans l'eau souterraine pourrait être décrite par la réaction redox (Eq V-1).



En se basant sur cette équation, pour dégrader 2664 µM de TCE, il faudrait fournir 7992 µM de Fe⁰ soit 0,44 g kg⁻¹. Or, durant le traitement, la quantité moyenne de fer ajoutée représente 7 fois la quantité nécessaire (moyenne de 3 g kg⁻¹ de matrice sol et eau).

L'établissement d'un potentiel redox négatif (de -500 mV) a eu pour effet de favoriser la dégradation du TCE par voie biologique et par voie chimique.

On est certain que des réactions biologiques ont eu lieu, notamment en traitement de finition, en raison de la présence de cis DCE.

Les concentrations en TCE, Cis-1,2-DCE et de CV après traitement par ZVI ont diminué au cours du temps. Leur stabilisation a été maintenue en ajoutant des sources carbonées à base d'un mélange mélasse et lactate pour favoriser la biodégradation et maintenir un milieu réducteur.

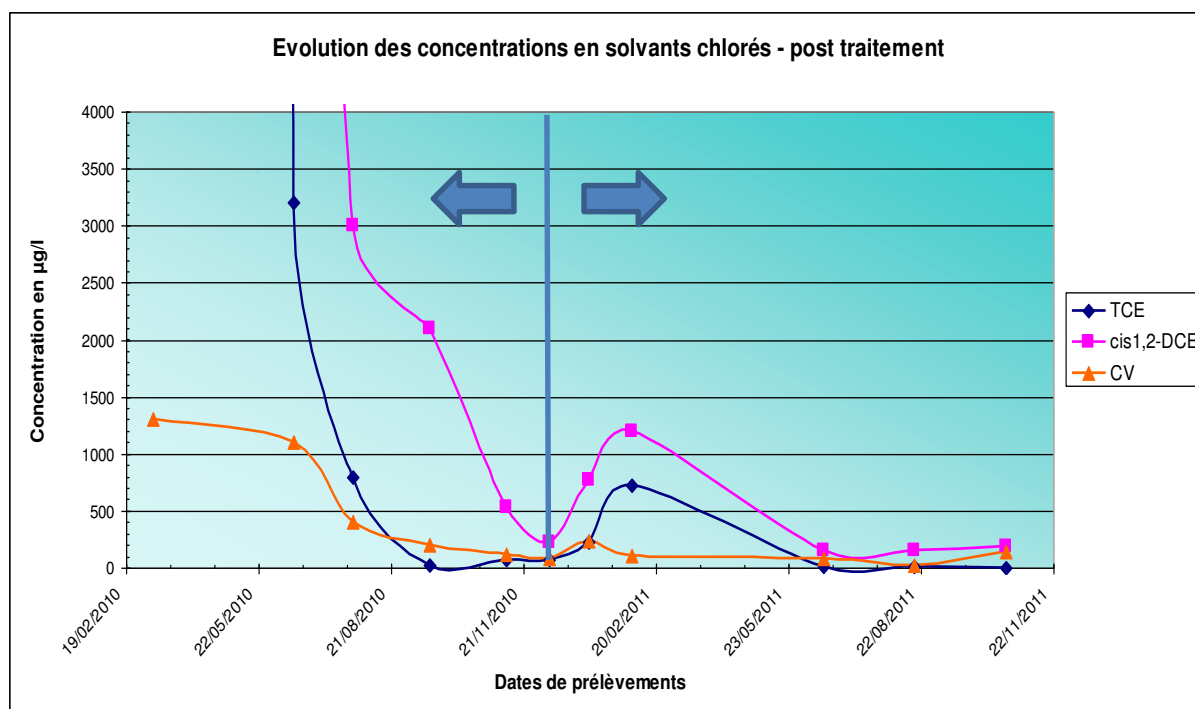
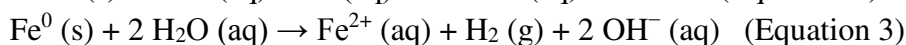
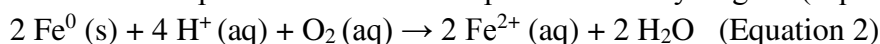


Figure V-4 : Evolution des concentrations en solvants chlorés post traitement

On sait qu'en conditions anaérobies, les bactéries déhalorespirantes sont capables de générer de l'énergie en utilisant le TCE ou PCE comme accepteur final d'électrons, afin de les dégrader par réduction chimique (McCarty, 1997; Middeldorp et al., 1998). De nombreux microorganismes sont capables de déhalogéno-respiration, certains d'entre eux ont été isolés *Desulfotobacterium*, *Desulfuromonas*, *Dehalospirillum*, *Dehalobacter* et *Dehalococcoides* (Utkin et al., 1994; Krumholz et al., 1996; MaymoGatell et al., 1997; Wild et al., 1997) (MaymoGatell et al., 1997).

La majorité de ces microorganismes déhalorespirants isolés ne peuvent déchlorer que partiellement le PCE et TCE en Cis-1,2-DCE. En revanche, la déchloration du DCE a été reliée exclusivement à la présence des membres du genre *Dehalococcoides* (MaymoGatell et al., 1997).

L'ajout du fer zérovalent dans l'eau engendre une augmentation du pH (Equation 2), une diminution du potentiel redox et une production d'hydrogène (Equation 3) (Zhang, 2003).



Ces variations de pH et potentiel redox ont déjà été observées sur le terrain après injection de particules de fer dans les eaux souterraines (Barnes et al., 2010) : le pH est passé de 6,8 à 7,5 et le potentiel redox de -187 à -589 mV. Dans ces conditions de potentiel et suite au dégagement d'hydrogène, le milieu est anaérobie, ce qui permet la prolifération de microorganismes anaérobies (Elliott and Zhang, 2001; Glazier et al., 2003; Zhang, 2003).

2 Site n°2 : Eaux et sols contaminés

2.1 Descriptif du site

Sur ce site, la zone qui a fait l'objet d'un traitement par du fer zérovalent est située au niveau de l'aire de stockage de cuves de solvants chlorés. La contamination est constituée principalement par des solvants adsorbés dans les sols au niveau de la zone non saturée ainsi que de la zone saturée de la nappe.

Des sondages carottés ont été effectués sur la zone à traiter, sur approximativement 10 m de profondeur. Ils sont présentés sur la Figure V-5.

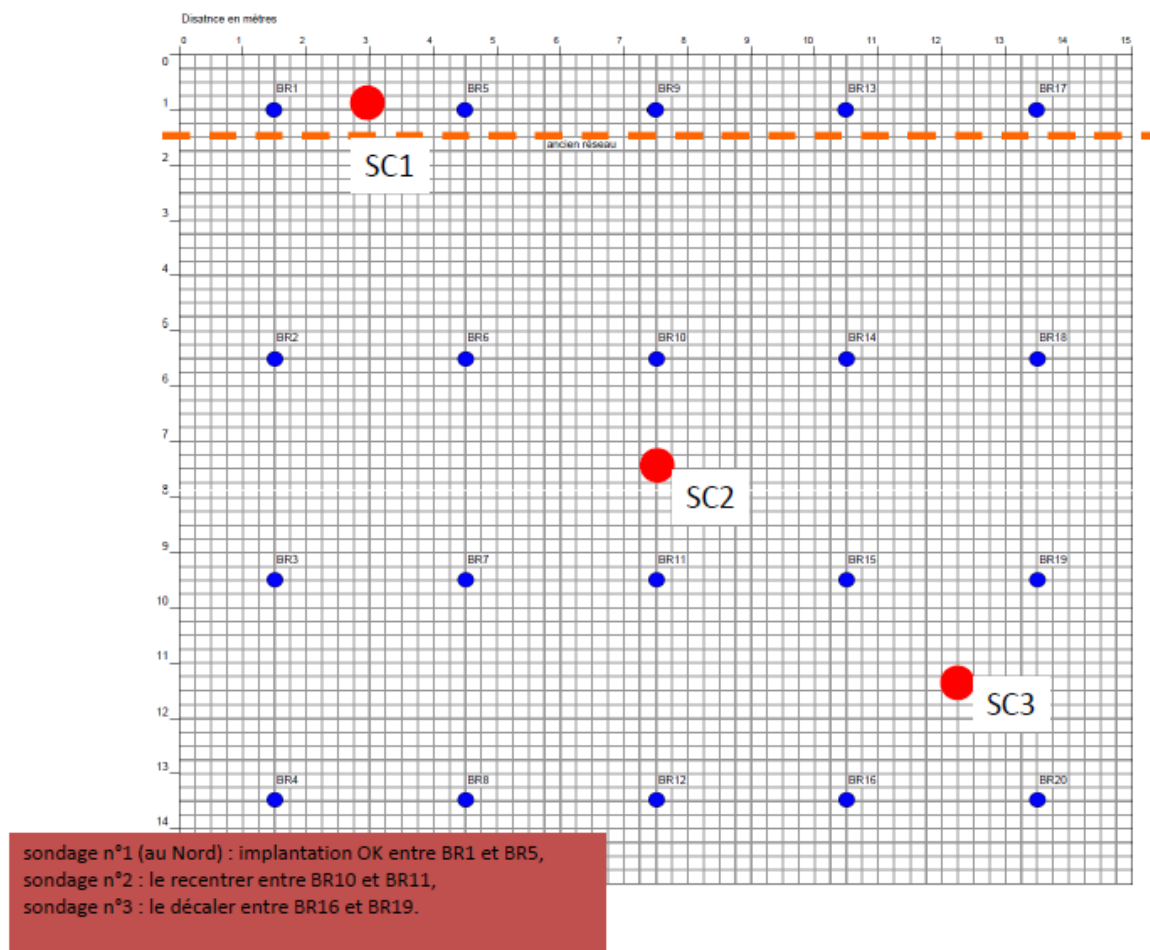


Figure V-5 : Sondages carottés effectués sur le site à traiter

Les sondages carottés ont montré la succession géologique suivante :

- Sables et graviers en matrice limoneuse en proportions variables.
- Sables plus ou moins graveleux et plus ou moins fins.
- Passages limoneux de quelques décimètres.

Des suintements de solvants chlorés purs ont été observés au niveau des carottes sur SC2 vers 3,4 m de profondeur. La nappe a été repérée vers 10 m de profondeur.

Le cœur de la zone source a été traité par la même technique que celle appliquée sur le site n°1 mais cette fois-ci avec la poudre de fer S2.

Chaque carotte a fait l'objet d'une cartographie avec un détecteur par photoionisation.

En fonction des résultats, des observations lithologiques, et pour avoir une représentativité verticale des concentrations, des échantillons ont été prélevés pour analyses en laboratoire.

Ils montrent la présence principale de :

- PCE avec des concentrations maximales de 28 800 mg kg⁻¹_{MS}
- TCE avec des concentrations maximales de 2 190 mg kg⁻¹_{MS}

Les autres composés chlorés sont généralement peu ou pas détectés. Les BTEX ne sont détectés qu'à l'état de traces. On note des concentrations croissantes d'une manière générale de SC1 à SC3, avec comme concentration maximale en PCE de :

- 3 580 mg kg⁻¹_{MS} à 9,20 m de profondeur au droit de SC1.
- 12 600 mg kg⁻¹_{MS} à 0,60 m de profondeur au droit de SC2.
- 28 800 mg kg⁻¹_{MS} à 3,80 m de profondeur au droit de SC3

En résumé, on note sur ce site une variabilité des concentrations en plan et en profondeur, et une réalisation du malaxage non différencié sur les 210 m² de la zone et sur 12 m de profondeur.

2.2 Prélèvement et analyse des échantillons

Les prélèvements ainsi que l'analyse des échantillons sol et eau ont été effectués selon le protocole « MACAOH » par le laboratoire Eurofins. Les informations sont fournies par le rapport du programme R&D de l'ADEME (Côme et al., 2006).

La méthode « classique » (utilisées sur les terres du site n°1) consiste à échantillonner les terres polluées aux solvants chlorés dans des flacons en verre (sans aucun additif à l'intérieur) à ras bord.

Cependant, dans la procédure MACAOH, des flacons en verre de 100 mL (diamètre interne du col de 30 à 35 mm) remplie de 20 mL de solution méthanolique contenant un solvant identifié comme un Standard Interne d'Extraction (SIE¹) sont utilisés.

Le SIE doit être de préférence une molécule deutérée, aucune autre information n'est précisée par le laboratoire pour des raisons de confidentialité. La concentration du SIE dans le méthanol est fixée autour de 150 mg L⁻¹ (elle peut être modifiée par le laboratoire d'analyse en fonction des teneurs en polluants).

Sur le terrain, en plus d'un prélèvement « classique » de sol, un échantillon de 12 mL est prélevé à l'aide d'un outil de carottage puis introduit avec précaution dans le flacon contenant le méthanol/SIE qui doit complètement recouvrir la masse de sol.

De plus, un blanc de prélèvement doit être préparé sur le site car il est utilisé comme témoin pour l'analyse. Cela consiste à ouvrir un flacon contenant uniquement le méthanol/SIE pendant le même intervalle de temps nécessaire à l'échantillonnage du sol.

Les flacons contenant le sol conservé dans le méthanol sont pesés afin de déterminer la masse nette de sol. Après décantation, une aliquote d'extrait méthanolique (qui contient le SIE) est récupérée après filtration et élimination des premiers 500 µL ou après simple décantation. Le conditionnement peut être réalisé en flacons de 2 mL (conservés au froid et à l'obscurité).

Les concentrations en organochlorés doivent être corrigées avec le SIE. Le taux de récupération du SIE est généralement compris entre 70 et 130%.

¹ Le SIE peut être du chlorobenzène-d5, du 1,4-dichlorobenzène-d4, du fluorobenzène (recommandée par la méthode USEPA/5035A) ou d'autres composés tels que le trifluoroéthène, ou le dibromofluorométhane.

2.3 Application du traitement

L'ensemble des installations comprenait :

- Une unité d'injection de la suspension de fer **S2** ;
- Une pompe de reprise de la solution à injecter ;
- La machine de malaxage de sol.

La surface à traiter par la suspension de poudre de fer était d'environ 210 m², sur une profondeur de 12 m. Le volume total de sol était de 2 520 m³. Compte-tenu de la répartition générale de la pollution sur la zone, la concentration cible de réactif injecté devait être homogène sur l'ensemble des sols à traiter. La solution préparée dans l'unité d'injection était ensuite reprise par une pompe puis envoyée vers la machine de malaxage de sol. Le réactif a été injecté en tête d'outil au débit et à la concentration souhaités en fonction de la vitesse d'avancement du forage, et ce afin d'obtenir la concentration cible en Fe⁰ de 3 g kg⁻¹.

Le soil-mixing a été réalisé par panneaux consécutifs de dimension unitaire de 1,0 x 0,5 m environ. Un creusement du sol a été relevé après passage sur les premières passes, puis ensuite un foisonnement des terres est apparu jusqu'à la fin du chantier, lié à l'importante quantité d'eau injectée. Les terres ont été reprises et poussées à la pelle mécanique au fur et à mesure de l'avancement des passes afin de les contenir sur la zone de traitement.

En fin de travaux, afin de favoriser une réaction complète du réactif, et compte-tenu de la forte épaisseur de zone non saturée (environ 10 m), la surface a été arrosée pour garder une humidité suffisante dans les sols et des conditions anaérobies au-delà des premiers mètres.

Les prélèvements des échantillons effectués avant et après traitement ont été réalisés au niveau des 5 carottages (de SC1 à SC5) (Figure V-6).

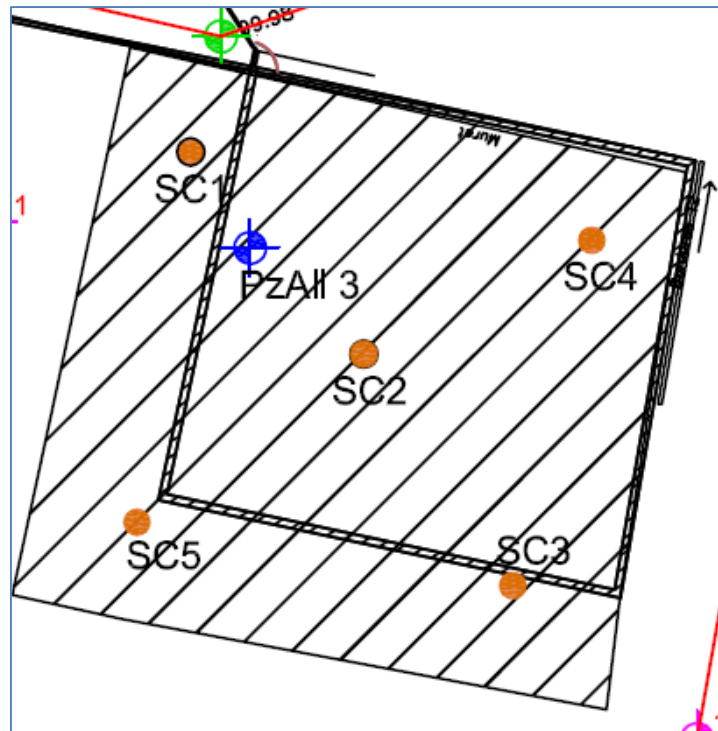


Figure V-6 : Implantation des sondages carottés de réception

2.4 Résultats obtenus

2.4.1 Dans les sols

L'objectif après le traitement au fer zérovalent consistait à atteindre une concentration totale en TCE et PCE (somme PCE/TCE) inférieure à $25 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$.

Nous présenterons les moyennes des résultats obtenus sur l'ensemble des 5 zones. Les résultats initiaux (avant traitement) et ceux obtenus après traitement sont respectivement illustrés sur les Figure V-7, Figure V-8 et Figure V-9. Le pH a légèrement augmenté d'environ une unité au niveau de chaque profondeur.

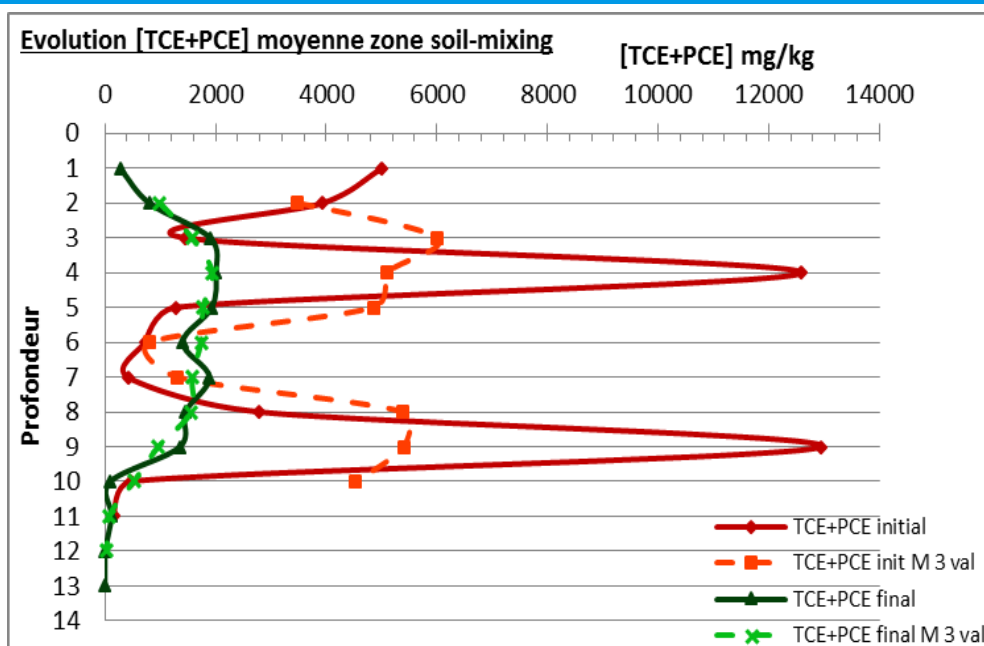


Figure V-7 : Evolution des concentrations en PCE-TCE dans le profil moyen de sol au cœur de la zone source, site n°2

Le traitement par le fer a permis un abattement moyen de 59% sur le TCE et PCE sur une période de 4 mois. Seuls les solvants chlorés et les BTEX ont été analysés, la teneur en anions accepteurs d'électrons tels que les sulfates, carbonates, phosphates, et autres composés susceptibles de concurrencer le TCE/PCE n'est pas connue.

L'évolution du cis-1,2-DCE et du CV est présentée sur la Figure V-8 et V-9.

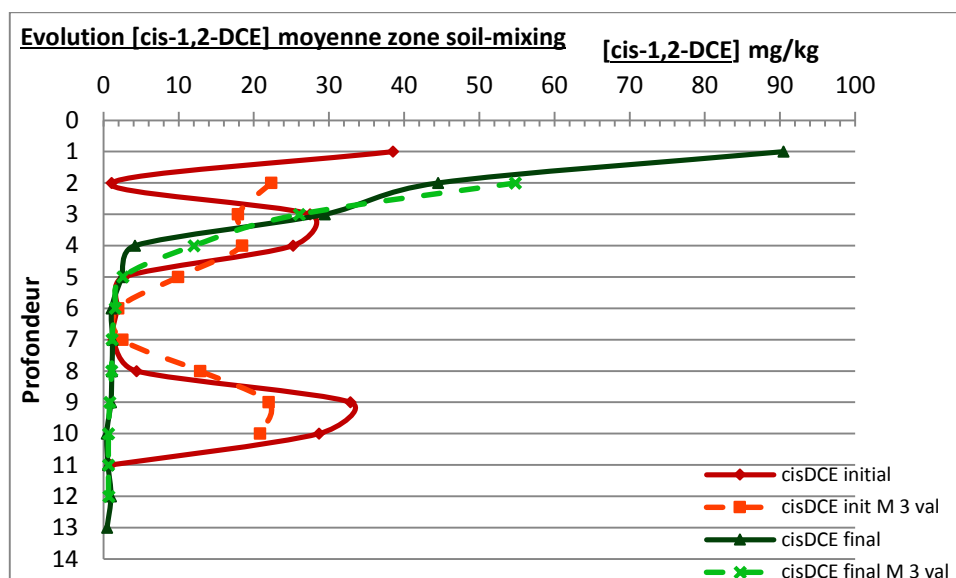


Figure V-8 : Evolution des concentrations en cis-1,2-DCE dans le profil moyen de sol au cœur de la zone source, site n°2

Dans la zone SC2, la concentration en cis-1,2-DCE a augmenté après l'injection de la suspension de fer sur les 3 premiers mètres de profondeur. Elle est passée de 30 à 169 mg kg⁻¹MS

En revanche si l'on considère l'ensemble des 3 premières zones de traitement (de SC1 à SC3), le profil général de concentration a montré une atténuation du cis-1,2-DCE après 3 m de profondeur. A cet endroit, on a relevé une diminution du TCE+PCE.

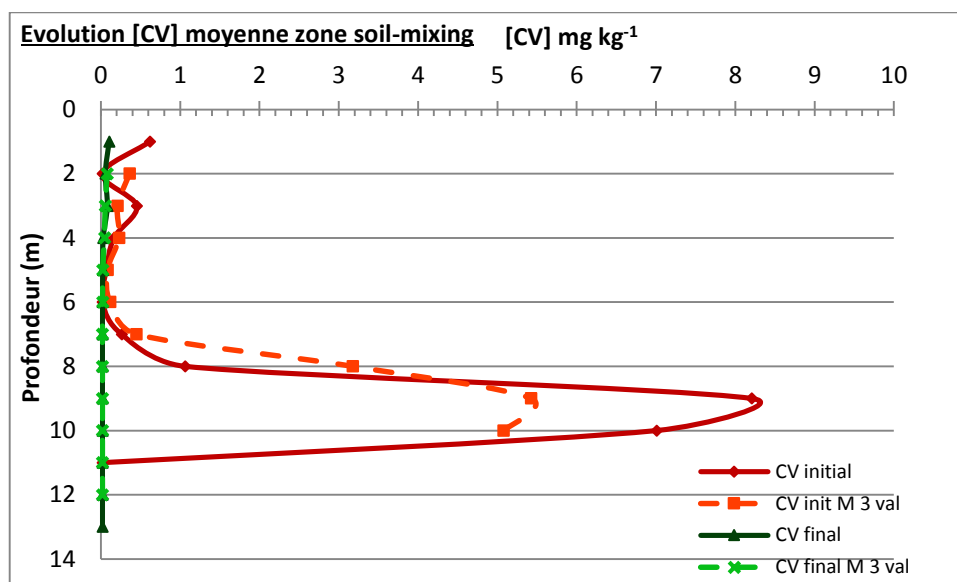


Figure V-9 : Profil des concentrations en CV sur toutes les zones avant et après traitement

On constate que les concentrations en CV ont diminué après le traitement par soil mixing, sur toute la profondeur du sol. L'abattement a atteint 98%.

2.4.2 Dans les eaux

Le sondage pour les eaux a été effectué au niveau du piézomètre PzAll3 (se référer à la Figure V-6). Les prélèvements présentés dans le Tableau V-3 ont été réalisés 7 mois après la fin du chantier.

Le traitement n'a pas eu d'impact sur les solvants chlorés présents dissous dans les eaux souterraines (Tableau V-3).

Les objectifs sur les eaux souterraines consistaient à atteindre une concentration globale en PCE et TCE inférieure à 1000 µg L⁻¹.

Tableau V-3 : Concentrations des solvants chlorés dans les eaux

Composé	Unité	Avant traitement	7 mois post traitement	16 mois post traitement
CV	µg L ⁻¹	23	29	41
Cis-1,2-DCE	µg L ⁻¹	6 400	3 800	8 550
TCE	µg L ⁻¹	30 000	25 000	20 400
PCE	µg L ⁻¹	31 000	26 000	19 600
1,1-DCE	µg L ⁻¹	350	380	180

On observe que l'on est loin des objectifs fixés. Les concentrations en TCE, PCE ont le même ordre de grandeur que celles mesurées initialement. Leur taux de dégradation n'excède pas 16%. Les résultats sont donc nuancés, car des traces de solvant pur en phase organique ont été détectées dans les eaux, et cela n'a pas bloqué l'effet du fer.

Le traitement continue d'agir (lentement) 16 mois après la fin des travaux de dépollution mais cela n'est probablement pas dû à l'action du fer qui doit être corrodé. La biodégradation doit jouer un rôle important dans l'abattement des polluants. La concentration en TCE et PCE diminue de 30% par rapport à l'état initial alors que celle du cis-1,2-DCE augmente de 30%, la teneur en CV augmente également.

On en déduit que sur le site n°2, la dégradation des composés chlorés fait intervenir plusieurs mécanismes qui ont une cinétique beaucoup plus lente que celle du premier site.

2.5 Interprétation

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour tenter d'expliquer l'inefficacité du traitement :

- Une texture de sol différente
- Le choix de la poudre de fer : il faut noter que la poudre utilisée pour le site n°2 n'est pas la même que celle du site n°1. La réactivité de la poudre peut donc avoir une influence.
- La méthode analytique des composés chlorés est également différente sur les deux sites. Sur le site n°2, le protocole MACAOH a été appliqué (contrairement au site n°1). Cette technique consiste à limiter la volatilisation des chlorés en les séquestrant dans du méthanol contenant un traceur (SIE) dès l'échantillonnage effectué directement sur le terrain. Les concentrations obtenues avec la technique MACAOH sont donc supérieures à celles obtenues par la méthode d'extraction méthanolique classique (cette méthode sera décrite dans la partie II).
- La présence possible d'inhibiteurs pour la réaction de réduction : lors de la mise en place du procédé MIXIS, les solvants chlorés, les BTEX et les métaux lourds sont les seuls à avoir été analysés. Par conséquent il est difficile de détecter la présence de il est difficile de détecter la présence de compétiteurs ou d'inhibiteurs tant pour la réduction chimique que pour la biodégradation. Or, les solutés présents dans les nappes (tels que : Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-}) affectent aussi bien la réactivité que la longévité des NPF0 (Liu et al., 2007). Il faut noter que d'après Mangeret (Mangeret, 2009), la dégradation du TCE et des PCE n'est concurrencé par les sulfates qu'à partir de 200 mg L^{-1} .
- Une inhibition des processus de biodégradation : un mécanisme qui empêcherait la prolifération des microorganismes responsables de la biodégradation du TCE et du PCE.
- Des conditions réductrices insuffisantes : si le potentiel redox est positif et que l'on se retrouve en conditions oxydantes, le TCE ne peut pas se dégrader (Atteia and Verardo, 2014). Le potentiel redox n'a pas été mesuré sur ce chantier que sur les eaux à une profondeur de 11 m au niveau du point de prélèvement PzAll3. Sur une période de 3 mois, sa valeur a varié dans un intervalle de +0,018 et -0,075 V.

Le site n°1 était caractérisé par des conditions redox plus réductrices, puisque le potentiel atteignait -0,5 V un mois après le traitement MIXIS.

- La présence d'eau dans le milieu joue également un rôle dans l'efficacité du traitement: sur le site n°2, les zones relativement bien saturées (partie supérieure irriguée et partie inférieure = frange capillaire entre 10 et 13 m), ont bien fonctionné. On a observé en test laboratoire que l'ajout de fer déshydratit le sol. Les couches extérieures d'oxydes de fer sont responsables du phénomène d'hydrolyse de l'eau créant d'une part un assèchement de la terre et d'autre part, des hydroxydes plus ou moins stables à la surface des particules de fer et un dégagement d'hydrogène (Kendelewicz et al., 2000).

3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré deux exemples contrastés de résultats obtenus sur chantier. Le traitement par le fer zérovalent a donné d'excellents résultats d'abattement pour le premier chantier tandis que cela a été moins bon dans le second.

Nous n'avons pas pu conclure de manière tranchée sur les raisons de ces différences. Elles peuvent être dues à une inhibition des réactions chimiques et/ou biologiques. Les deux types d'interaction peuvent être gouvernés par un grand nombre de paramètres et nous ne disposons pas de données sur l'ensemble. En particulier, l'aspect microbiologique mériterait d'être étudié attentivement à long terme. Concernant la réactivité chimique, nous avons cherché à identifier des inhibiteurs possibles de réaction, et nous avons décidé de regarder l'influence des sulfates et des carbonates sur la dégradation du TCE par le fer zérovalent. Cette étude fait l'objet de la seconde partie.

Partie II : Dégradation du TCE à l'échelle du laboratoire

Dans cette partie, nous présentons les expériences qui ont été effectuées en laboratoire pour étudier la réaction entre le TCE provenant d'une terre polluée artificiellement et le fer zérovalent, en absence et en présence d'inhibiteurs potentiels de réaction (sulfate puis carbonate). L'objectif est d'apporter des éléments de compréhension permettant d'expliquer les résultats des chantiers et de prévoir la faisabilité du traitement pour des situations à venir.

1 Matériels et méthodes

1.1 Terre de référence

La terre choisie pour ces expériences est la terre traitée prélevée sur le site n°1. L'ensemble des propriétés physico-chimiques a été déterminé par le laboratoire d'analyse Eurofins (Tableau V-4).

Tableau V-4 : Caractéristiques physico-chimiques de la terre utilisée

Paramètres	Unités	Résultats	Normes AFNOR NFU 44-041
Matière sèche	%	59,2	/
Refus pondéral à 2 mm	%	<1	/
Refus pondéral à 4 mm	%	4	/
pH KCl	-	8	/
Conductivité corrigée automatiquement à 25°C	µS cm ⁻¹	182	/
Température de mesure de la conductivité	°C	19,1	/
Carbonates	mg kg ⁻¹ _{MS}	<240	/
Sulfate	mg kg ⁻¹ _{MS}	456	/
Nitrates	mg kg ⁻¹ _{MS}	<9,95	/
Ammonium	mg kg ⁻¹ _{MS}	19,10	/
Orthophosphates	mg kg ⁻¹ _{MS}	3,03	/
Carbone Organique Total par Combustion	mg kg ⁻¹ _{MS}	25 700	/
Phosphore	mg kg ⁻¹ _{MS}	523	/
Fer (Fe)	mg kg ⁻¹ _{MS}	10 000	/
Chrome (Cr) total	mg kg ⁻¹ _{MS}	20	150
Nickel (Ni)	mg kg ⁻¹ _{MS}	16	50
Cuivre (Cu)	mg kg ⁻¹ _{MS}	7	100
Zinc (Zn)	mg kg ⁻¹ _{MS}	26	300
Arsenic (As)	mg kg ⁻¹ _{MS}	8	/
Cadmium (Cd)	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,5	2
Mercure (Hg)	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,1	/
Plomb (Pb)	mg kg ⁻¹ _{MS}	11	100
Tétrachloroéthylène	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,06	/
Trichloroéthylène	mg kg ⁻¹ _{MS}	0,12	/
1,1-Dichloroéthane	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,11	/
1,2-Dichloroéthane	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,06	/
1,1,1-Trichloroéthane	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,11	/
1,1,2-Trichloroéthane	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,28	/
Cis 1,2-Dichloroéthylène	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,11	/
Trans 1,2-Dichloroéthylène	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,11	/
Chlorure de Vinyle	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,03	/
1,1-Dichloroéthylène	mg kg ⁻¹ _{MS}	<0,11	/

La terre est de texture sablo-limoneuse. Elle présente un taux de carbone organique élevé de $25,7 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$ ³, une faible teneur en carbonates, sulfates, nitrates, ammonium et phosphates (Tableau V-4). Son pH mesuré dans le KCl 0,1 M est de 8. Les teneurs en métaux lourds (Tableau V-4) sont conformes aux normes. Le fer total est en concentration élevée avec une concentration de $10 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$. C'était également le cas avant traitement du sol, la teneur en fer total était de $7,9 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Il y a aussi un apport de $2 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$ entre la terre initiale et la terre traitée à la poudre de fer zérovalent **B**.

La terre ne présente pas de pollution aux solvants chlorés puisque leurs teneurs sont inférieures aux limites de détection. Les sous-produits potentiels (1,1-Dichloroéthane, 1,2-Dichloroéthane, 1,1,1-Trichloroéthane, 1,1,2-Trichloroéthane, Cis 1,2-Dichloroéthylène, Trans 1,2-Dichloroéthylène, Chlorure de Vinyle, 1,1-Dichloroéthylène) sont également en-dessous des limites de détection (Tableau V-4).

1.2 Contamination de la terre par le TCE et traitement par le fer zérovalent

La terre a été contaminée au laboratoire par du TCE pur (>99%, *Fluka, Chemika*) à des concentrations de 300, 800 et 18 000 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$.

Pour chaque concentration initiale de TCE, 14 kg de terre ont été placés dans un récipient en plastique et la quantité de TCE désirée (phase pure) a été ajoutée. La terre a été mélangée avec une spatule. Ce mélange a été fait sous hotte aspirante.

Les terres contaminées, aux trois concentrations, ont été stockées dans trois boîtes hermétiques en polypropylène. Ces boîtes ont été placées en chambre froide à 4 °C. Après 10 j de maturation, les terres polluées ont été échantillonnées dans des flacons en verre de 375 mL. De l'eau du robinet (15 mL) a été ajoutée de façon à avoir une couche de surnageant dans chaque flacon.

Des échantillons (400 g) ont ensuite été mélangés sous azote (en boîte à gants) avec la poudre de fer **B** à une concentration de $4,4 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Les échantillons « témoin » (400 g) ont été laissés ouverts pendant le même laps de temps que les échantillons traités au fer.

Pour chacune des 3 concentrations initiales ($C_0=300$; 800 et 18 000 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$), les échantillons témoins et traités, chacun en triplicat (18 au total) ont fait l'objet de prélèvements et analyses au bout de différentes périodes (Figure V-10).

³ Les concentrations en phase solide sont données par unité de kg de Matière Sèche (MS).

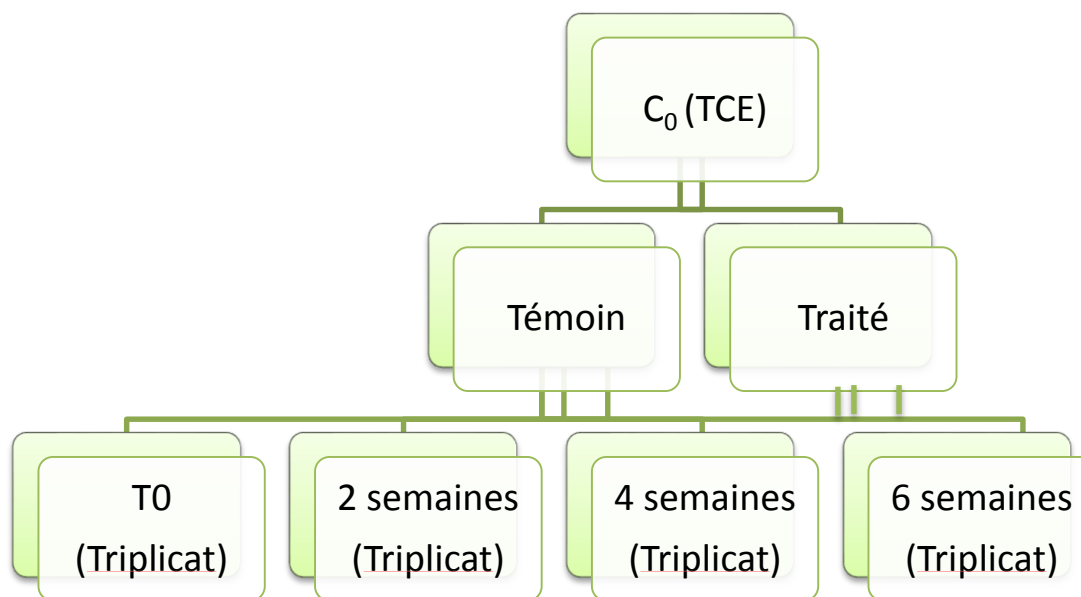


Figure V-10 : Plan expérimental utilisé pour la détermination de l'influence de la teneur initiale en TCE

Les analyses de TCE ont été faites par Eurofins, la méthode utilisée est celle de l'extraction méthanolique et dosage par espace de tête statique/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (conforme à la norme NF ISO 22155).

Principe de la norme NF ISO 22155

Une quantité définie (entre 25 et 50 g) de l'échantillon est prélevée et placée dans un flacon muni d'un bouchon à septum revêtu de PTFE (polytétrafluoroéthylène) préalablement pesé et rempli d'une quantité définie de méthanol (entre 25 et 50 mL). Le flacon (correctement vissé) est placé sur un agitateur à mouvement horizontal à 250 mouvements/min durant 30 min. Afin de faire décanter les matières solides dans l'échantillon, le flacon repose entre 10 et 15 min.

Un volume défini d'eau (entre 5 et 10 mL) est transféré dans un flacon à espace de tête. Une aliquote de l'extrait de méthanol (entre 10 et 100 μL) est injectée au fond du flacon et bouché hermétiquement avec un bouchon serti d'un septum revêtu de PTFE. Après avoir préparé les échantillons d'eau dopée, des analyses sont effectuées de la même manière que pour une eau. Des échantillons de références contenant le même volume (entre 10 et 100 μL) de solution étalon sont préparés.

La température des flacons est stabilisée dans un système thermostaté entre 50 et 80°C durant au moins 30 min pour l'ensemble des échantillons (afin d'atteindre des conditions d'équilibre bien spécifiées). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des composés volatils en phase gazeuse en équilibre avec l'eau dans les flacons est effectuée en utilisant l'injection de l'espace de tête. Les composés volatils sont détectés avec un couplage chromatographie phase gazeuse/ spectrométrie de masse (CG/SM).

La liste des chlorés analysés est présentée dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Liste des composés chlorés analysés pour chaque échantillon

Composés chlorés analysés
Trichloroéthylène
Tetrachloroéthylène
1,1-Dichloroéthane
1,2-Dichloroéthane
1,1,1-Trichloroéthane
1,1,2-Trichloroéthane
Cis 1,2-Dichloroéthylène
Trans 1,2-Dichloroéthylène
Chlorure de Vinyle
1,1-Dichloroéthylène

2 Résultats des cinétiques de dégradation du TCE

Nous présentons ici les résultats concernant la dégradation du TCE dans les terres témoins et dans les terres traitées par le fer en l'absence d'inhibiteurs.

2.1 Dégradation du TCE dans les témoins

Les variations des concentrations en TCE dans les échantillons « témoin » sont indiquées dans le Tableau V-6. L'abattement exprime le taux de variation entre le temps t (14, 28, 42 j) et l'état initial t_0 .

Tableau V-6 : Variation des concentrations en TCE dans les témoins

Temps (j)	Test n°1 (mmol kg ⁻¹ _{MS}) C ₀ = 300 mg kg ⁻¹ _{MS}		Test n°2 (mmol kg ⁻¹ _{MS}) C ₀ = 800 mg kg ⁻¹ _{MS}		Test n°3 (mmol kg ⁻¹ _{MS}) C ₀ = 18 000 mg kg ⁻¹ _{MS}	
	Moyenne	Abattement	Moyenne	Abattement	Moyenne	Abattement
0	2,2	-	6,2	-	140,3	-
14	0,6	71%	1,7	72%	63,0	55%
28	0,5	75%	2,2	64%	56,0	60%
42	1,0	53%	4,2	33%	53,0	62%

Pour les concentrations les plus faibles (2,2 et 6,2 mmol kg⁻¹_{MS}), l'atténuation du TCE en 14 j était de l'ordre de 70%. En revanche, dans les témoins plus pollués (140 mmol kg⁻¹_{MS}), il faut 42 j pour se rapprocher d'une dégradation de plus de 60%.

Cette diminution peut être due à la volatilisation du TCE dans l'air du sol ou induit par un manque d'étanchéité des flacons utilisés.

Le temps de demi-vie dans nos témoins est de 2 semaines pour les échantillons pollués à 18 433 mg kg⁻¹_{MS} et moins de 2 semaines pour ceux pollués à 811 et 288 mg kg⁻¹_{MS}. Ceci est

cohérent avec la bibliographie dans laquelle le temps de demi-vie dans un milieu sableux varie de 1 à 4 semaines (Pasteris et al., 2002).

Cette variation de la concentration en TCE dans les témoins pose des difficultés pour interpréter les cinétiques de réaction du TCE avec le fer zérovalent.

C'est pourquoi, nous avons cherché à étudier la cinétique de dégradation du TCE dans les témoins. Les teneurs en TCE ont été représentées sur la Figure V-11 (les résultats du témoin du test n°3 sont mis en axe secondaire).

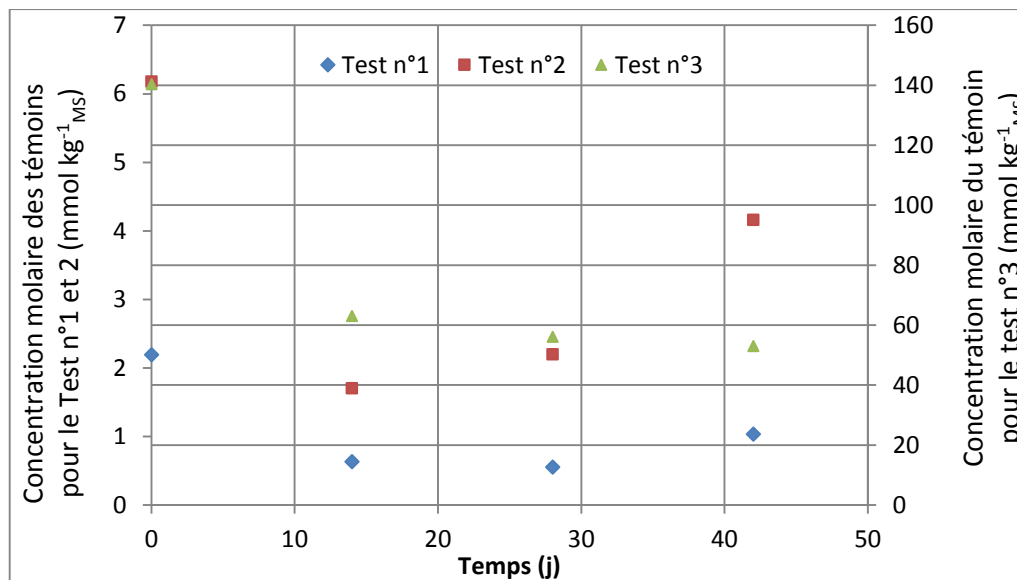


Figure V-11 : Evolution de la concentration en TCE dans les témoins

Pour les tests n°1 et 3, les concentrations en TCE ont tendance à atteindre un équilibre après 28 j de réaction. Le témoin du test n°2 fait quant à lui apparaître une augmentation progressive de la concentration après une période de 14 jours.

De plus, la présence de sous-produits de dégradation (Cis 1,2-Dichloroéthylène) n'a pas été détectée (concentration inférieure à la limite de détection). **Nous interprétons donc principalement la disparition du TCE par la volatilisation, à moins que la biodégradation ait été suffisamment poussée en 6 semaines pour faire disparaître aussi les sous-produits.** Une interprétation plus quantitative sera proposée dans la suite du chapitre.

Estimation de la volatilisation

Le transfert de masse se fait entre la phase aqueuse, la phase organique et le gaz. Dans le cas, d'un équilibre local, la volatilisation du TCE de la phase aqueuse vers la phase gazeuse peut être décrite d'une façon linéaire par la loi de Henry (Eq V-2).

$$C_{g-TCE} = H_{TCE} C_{aq-TCE} \quad Eq V-2$$

C_{g-TCE} : concentration du TCE dans la phase gazeuse

H_{TCE} : constante de Henry du TCE

$C_{\text{aq-TCE}}$: concentration du TCE en phase aqueuse

Le transfert de matière entre la phase organique et le gaz, la volatilisation du TCE dépend de sa fraction molaire dans le mélange et de sa pression de vapeur saturante. La loi de Raoult exprime la pression de vapeur du TCE à l'équilibre thermodynamique local, en supposant que les vapeurs se comportent comme un gaz parfait (Eq V-3).

$$P_{\text{g-TCE}} = x_{\text{org-TCE}} P_{\text{vap-TCE}} \quad (\text{Eq V-3})$$

$P_{\text{g-TCE}}$: pression du TCE en phase gazeuse

$x_{\text{org-TCE}}$: fraction molaire du TCE dans la phase organique

$P_{\text{vap-TCE}}$: pression de vapeur saturante du TCE pur à la température du milieu

L'Equation 2 suppose que le mélange du TCE dans la matrice sol et eau se comporte comme un mélange idéal, avec un coefficient d'activité égal à un. L'équation précédente peut également être exprimée en concentration massique de vapeur à l'équilibre (Eq V-4).

$$C_{\text{g-TCE}} = x_{\text{org-TCE}} P_{\text{vap-TCE}} \frac{M}{RT} = x_{\text{org-TCE}} C_{\text{g-TCE}}^{\text{sat}} \quad (\text{Eq V-4})$$

$C_{\text{g-TCE}}$: concentration de vapeur à l'équilibre du TCE

$x_{\text{org-TCE}}$: fraction molaire du TCE dans la phase organique

$P_{\text{vap-TCE}}$: pression de vapeur saturante du TCE pur à la température du milieu

M : masse volumique du TCE

R : constante des gaz parfaits

T : température [K]

$C_{\text{g-TCE}}^{\text{sat}}$: concentration à saturation dans la phase gazeuse du TCE pur

Propriétés physico-chimiques du TCE

Masse volumique $\rho_{\text{TCE}} = 1,46 \text{ g cm}^{-3}$

Constante de Henry $H_{\text{TCE}} = 1160 \text{ pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 25°C

Solubilité = 1100 mg L^{-1}

$K_d = 0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Le processus le plus simple qui peut être pris en compte avec les données disponibles est celui d'une dégradation de TCE dissous dans la phase eau par une loi de dégradation d'ordre 1 (Eq V-5) en absence des mécanismes de transport.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\text{obs}} C \quad (\text{Eq V-5})$$

k_{obs} : constante du premier ordre de réaction du TCE en phase aqueuse (j^{-1})

C : concentration du TCE en phase aqueuse

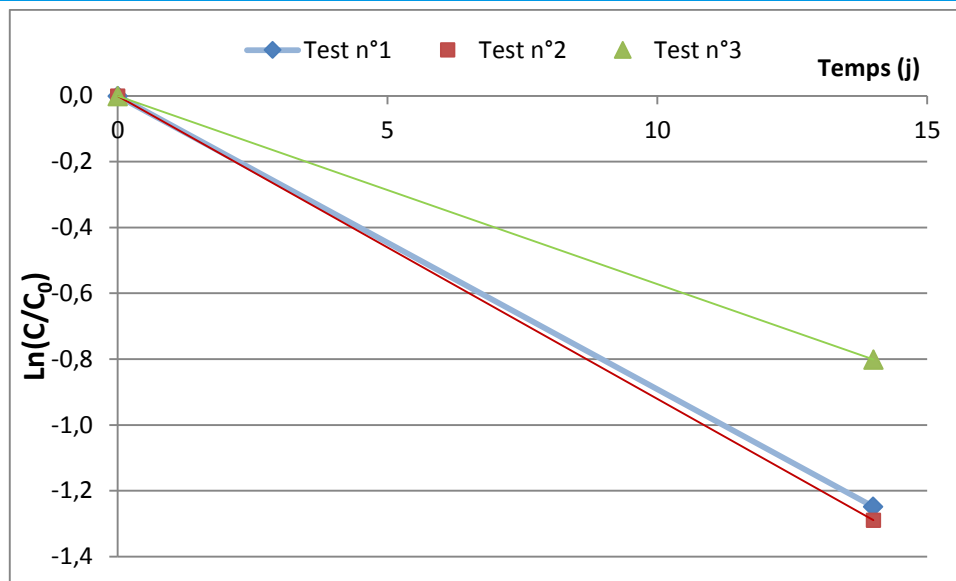


Figure V-12 : Estimation générale de la constante de dégradation du TCE dans les témoins

Les constantes cinétiques de dégradation du TCE observées dans les témoins durant les tests n°1, 2 et 3 sont respectivement de 0,089-0,092 et 0,057 j⁻¹.

Estimation de la sorption

Dans le milieu réactionnel comme le sol, le TCE est adsorbé sur la phase solide. La réversibilité de ce processus (désorption) dépend du type d'équilibre chimique (stable ou variable). Dans le cas d'un équilibre local (ce qui est supposé décrire l'état dans lequel se trouvent les échantillons à chaque temps de contact), le transfert de matière peut être décrit par les équations 6, 7 et 8.

- Relation linéaire

$$C_s = K_d C \quad \text{Eq V-6}$$

C_s : concentration adsorbée sur le solide

K_d : coefficient de distribution sol/eau

C : concentration du TCE dans l'eau

- Relations non linéaires

Elles sont souvent décrites par les isothermes de Freundlich et Langmuir représentées respectivement par l'équation 7 et 8.

$$C_s = K_d C^n \quad (\text{Eq V-7})$$

C_s : concentration adsorbée sur le solide

K_d : coefficient de distribution sol/eau

C : concentration du TCE dans l'eau

n : exposant qui représente le degré de non linéarité

$$C_s = C_{s, \max} \frac{K_d C}{1 + K_d C} \quad (\text{Eq V-8})$$

C_s : concentration adsorbée sur le solide

K_d : coefficient de distribution sol/eau

C : concentration du TCE dans l'eau

$C_{s, \max}$: capacité maximale d'adsorption

Les données sur les teneurs en TCE en phase aqueuse, et organique ne sont pas disponibles. Il est donc difficile d'estimer avec précision la quantité de TCE sorbée dans le sol.

2.2 Dégradation du TCE en présence de fer

2.2.1 Test n°1: $C_0=300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ MS}$

Les variations des concentrations en TCE au cours du temps, en présence et en absence de fer sont représentées sur la Figure V-13.

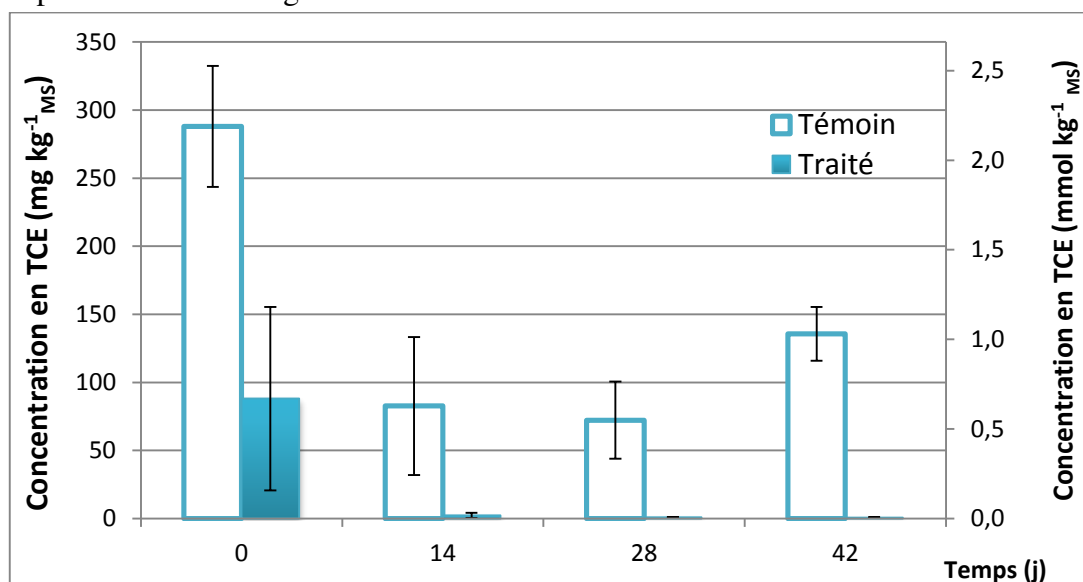


Figure V-13 : Variation de la teneur en TCE en fonction du temps dans les témoins et les échantillons traités pour le test n°1

Les résultats obtenus montrent une décroissance significative de la concentration en TCE pour la terre traitée dès l'instant initial t_0 . La concentration en TCE est passée de 288 $\text{mg kg}^{-1} \text{ MS}$ dans le témoin à 88 dans la terre traitée. Cette différence pourrait être attribuée à la volatilisation, mais cela reste peu probable car les deux terres ont été mélangées de la même façon. Dans la terre traitée, après 2 semaines de réaction, la concentration est passée de 83 à 2 $\text{mg kg}^{-1} \text{ MS}$ (abattement de 97%), puis après 4 semaines, à 1 $\text{mg kg}^{-1} \text{ MS}$; au bout de 6 semaines, elle est restée stable, avec une concentration de 0,6 $\text{mg kg}^{-1} \text{ MS}$. On estime qu'on atteint l'équilibre thermodynamique en 4 semaines.

Les sous-produits du TCE ont été analysés dans tous les échantillons (témoins et traités). Les concentrations dans les témoins étaient inférieures à la limite de détection ($0,10 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$). Le cis 1,2-dichloroéthylène a été détecté dans les échantillons traités par le fer. Durant les temps de contact t_0 (initialement), t_1 (14 j) et t_2 (28 j) sa teneur était comprise entre 0,2 et $2 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Au bout de 42 j de réaction sa concentration est passée en-dessous de la limite de détection.

2.2.2 Test n°2: $C_0=800 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$

Sur la Figure V-14, la variation de la concentration en TCE pour le test n°2 est représentée en fonction du temps. Initialement, la concentration dans le témoin était de $811 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$; après ajout du fer elle est passée à $532 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (abattement de 34%). Après 2 semaines de réaction, elle est tombée à $11 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (plus de 98% d'abattement). A 4 semaines, les concentrations ainsi que la dégradation sont restées plus ou moins stables.

La concentration finale obtenue après 6 semaines de réaction est de $0,9 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (plus de 99,9% d'abattement) ce qui correspond également aux résultats du test n°1.

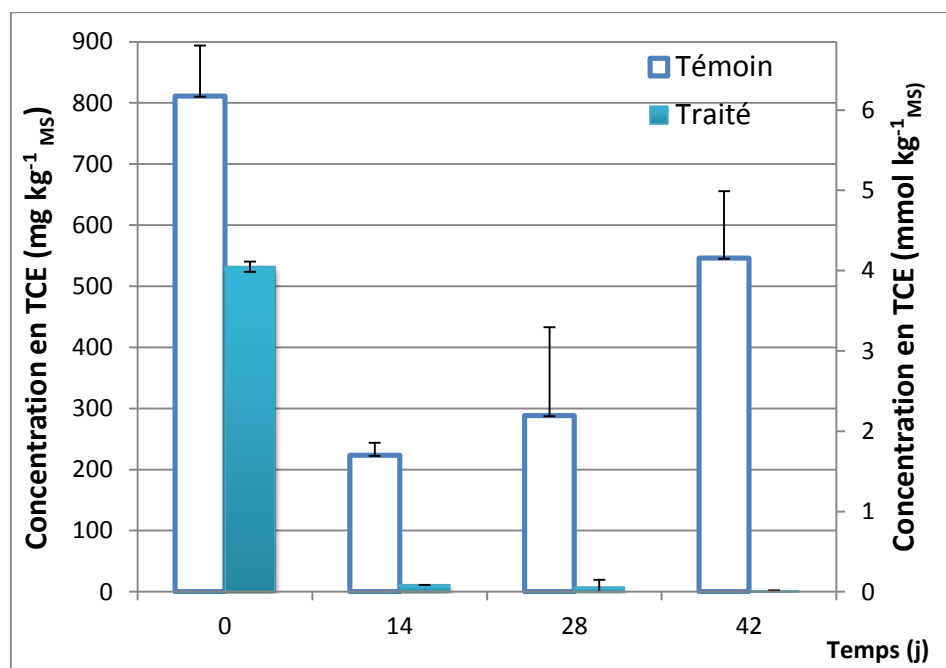


Figure V-14 : Variation en fonction du temps de la teneur en TCE dans les témoins et les échantillons traités pour le test n°2

De même que pour le test 1, le seul sous-produit de dégradation détecté a été le cis 1,2-dichloroéthylène dans les échantillons traités par le fer. Sa teneur a varié pendant la même période que le test 1 (28 j), entre 1 et $5 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Après 6 semaines de réaction, elle est devenue inférieure à la limite de détection.

2.2.3 Test n°3: $C_0=18\ 433\ \text{mg kg}^{-1}\ \text{MS}$

Les résultats obtenus pour le test n°3 sont rassemblés sur la Figure V-15. La teneur en TCE baisse significativement dès l'application du traitement, l'abattement « initial » entre le témoin et le traité est de 68%. Après 2 semaines, la concentration en TCE dans la terre traitée baisse et atteint $1218\ \text{mg kg}^{-1}$ (abattement de 93%). La concentration finale du TCE s'est stabilisée à 4 semaines avec une teneur comprise entre 300 et $500\ \text{mg kg}^{-1}\ \text{MS}$ (97 à 98% d'abattement).

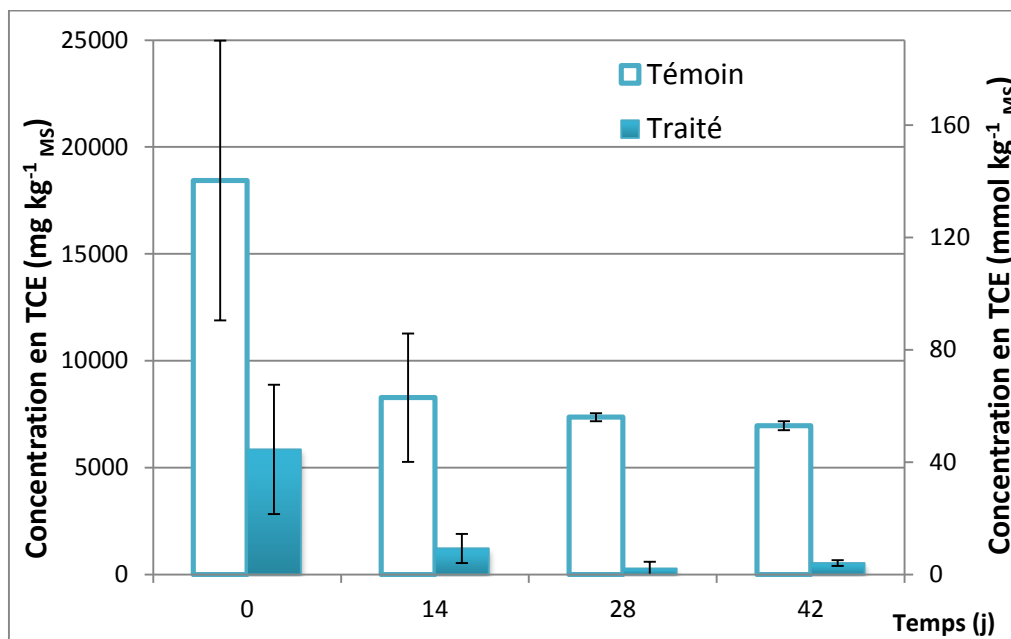


Figure V-15 : Variation de la teneur en TCE dans les témoins et les échantillons traités pour le test n°3

Le cis 1,2-dichloroéthylène a été détecté dans les échantillons traités par le fer et n'a pas disparu, même après 42 j de réaction. A t_0 sa teneur était de $2\ \text{mg kg}^{-1}\ \text{MS}$, elle a augmenté légèrement après 2 semaines de réaction à $8\ \text{mg kg}^{-1}\ \text{MS}$, pour atteindre $26\ \text{mg kg}^{-1}\ \text{MS}$, après 6 semaines.

3 Interprétation et discussion

3.1 Recherche d'un modèle global

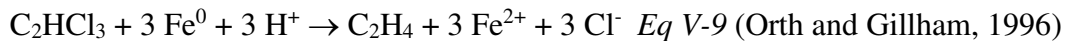
Il nous semblait intéressant, à ce niveau, de pouvoir proposer un modèle décrivant l'ensemble des processus mis en jeu :

- Etude des équilibres des différentes phases : dans le sol, en phase aqueuse, en phase organique, en phase gazeuse en équilibre avec l'ensemble.
- L'étude de la cinétique de transfert entre phase : la cinétique de désorption du sol vers les phases liquides, les cinétiques de volatilisation.
- L'étude des cinétiques réactionnelles de nature chimique ou biochimique.

Ces différents aspects ont été étudiés d'une part sur un témoin sans fer et d'autre part en présence de fer. En raison d'une absence de données suffisantes nous n'avons pas pu mettre en forme ce modèle mais des pistes concernant la mise en équation sont présentées en Annexe V-1).

3.2 Etude simplifiée de la cinétique réactionnelle

On considère que la réaction du TCE avec le fer peut s'écrire :



Ainsi, la vitesse peut s'exprimer :

$$r_{chim} = k C_{\text{TCE}}^\alpha C_{\text{Fe}^0}^\beta \quad \text{Eq V-10}$$

Où α et β sont les ordres partiels de réaction par rapport aux réactifs TCE et Fe.

Le pH reste constant à 8 aussi bien dans le témoin que dans l'échantillon traité tout au long de la réaction. C'est pourquoi la concentration en H^+ n'a pas été prise en compte dans la loi cinétique.

La concentration en fer a été fixée à $4,4 \text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$ dans la totalité des échantillons et au cours des 3 tests. Cela représente 12 fois la quantité nécessaire calculée à partir des proportions stoechiométriques (de l'équation 9) pour le test n°1, 4 fois la quantité nécessaire pour le test n°2. En revanche, pour le test n°3, le fer a été sous-dosé, avec une teneur 5 fois plus basse que la quantité nécessaire. Les ratios molaires Fe:TCE utilisés étaient respectivement de 35,9, 12,9 et 0,56 pour les tests n° 1, 2 et 3.

Dans la littérature, les ratios molaires de l'ordre du test 1 et du test 3 sont également utilisés. Par exemple, les travaux de (Wang et al., 2010) qui portaient sur la déchloration du TCE en solution aqueuse, le ratio molaire Fe:TCE était de 41, qui représente deux ordres de grandeurs inférieurs à ce qui est utilisé dans la bibliographie (Yabusaki et al., 2001; Sun et al., 2007; Zheng et al., 2008; Shih et al., 2009).

Sa consommation au cours du temps restera négligeable devant sa concentration initiale, la loi de vitesse pourra donc s'exprimer par l'équation 5. Le bilan sur le TCE en réacteur fermé uniforme et de volume constant s'exprime par l'équation 6.

$$r_{chim} = k C_{\text{TCE}}^\alpha \quad (\text{Eq V-11})$$

Supposons en première approximation, qu'il s'agit d'une loi du premier ordre. L'ordre le plus fréquemment trouvé dans la littérature est le pseudo-premier ordre (Orth and Gillham, 1996; Su and Puls, 1999; Farrell et al., 2000; Chen et al., 2001; Lien and Zhang, 2001; Schrick et al., 2002; Li et al., 2003).

En représentant les teneurs en TCE des échantillons traités pour l'ensemble des 3 tests au cours du temps (Figure V-16), et en considérant que la concentration initiale en TCE est celle ajoutée pendant le dopage du sol et analysée dans le témoin à l'état t_0 , on constate que l'équilibre commence à être atteint en 14 jours.

Il n'y a pas de points intermédiaires entre l'état initial et la valeur obtenue à $t=14 \text{ j}$ pour s'assurer que le polluant se dégrade selon une loi du premier ordre. Cette hypothèse sera toutefois émise.

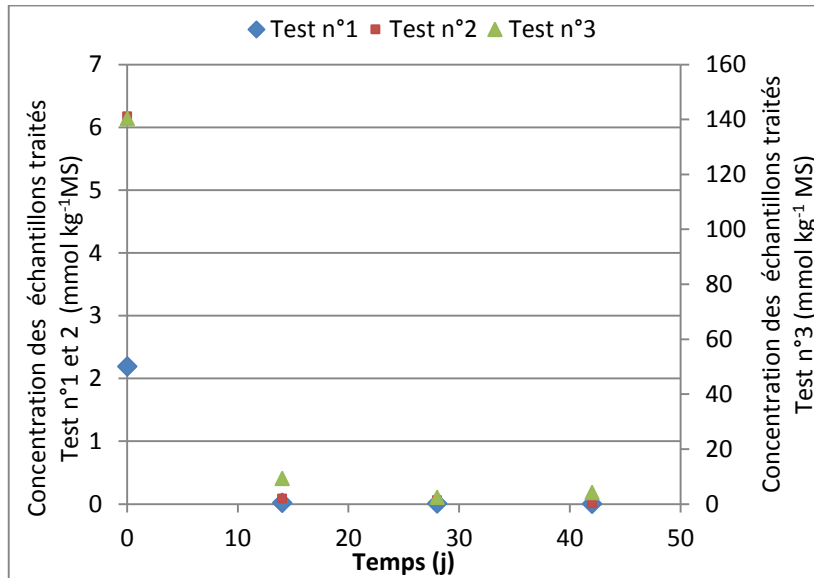


Figure V-16 : Variation des concentrations en TCE dans les échantillons traités pour les tests n°1, 2 et 3

Selon les hypothèses précédentes, les constantes de vitesse de premier ordre pour les tests n°1, 2 et 3 sont respectivement de 0,34 – 0,30 et 0,19 j⁻¹. Ces constantes de vitesse représentent une dégradation globale et ne différencient pas l’atténuation du TCE dans les témoins et dans les échantillons traités.

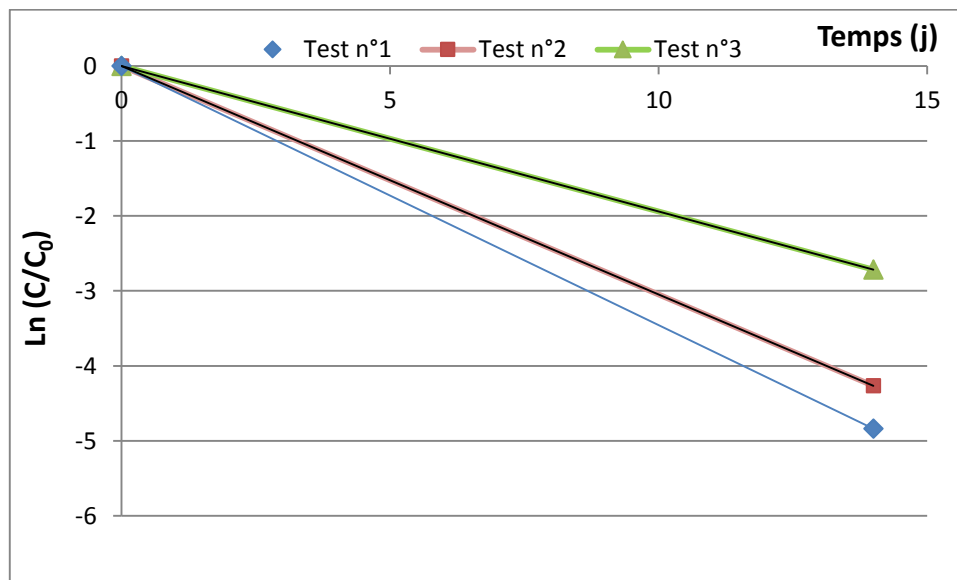


Figure V-17 : Estimation générale de la constante de dégradation du TCE dans les échantillons traités – C₀ concentration du témoin à t₀

3.3 Discussion

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la diminution du TCE :

- La volatilisation : ce phénomène a lieu de façon analogue sur les terres témoins et sur les terres traitées. Le fait d'avoir étudié l'évolution des témoins permet de s'affranchir de cette contribution.
- La dégradation biologique : le sujet ne portait pas sur cet aspect de la dégradation, mais ce phénomène intervient sur les solvants chlorés, en milieu anaérobie qui est favorisé par la présence de fer dans le sous-sol. La stabilisation dans un premier temps puis l'élimination des intermédiaires réactionnels de type cis-1,2-DCE et CV se font en ajoutant des adjuvants à base de carbone en post traitement (cela a été le cas sur le site n°1).
- La réaction chimique peut se faire par un processus d'hydrogénolyse qui met en jeu une dégradation séquentielle du TCE durant laquelle, les atomes de chlore sont progressivement remplacés par des atomes d'hydrogène. Ou bien par une β -élimination (par le Fe^0 ou le Fe^{2+}) qui limite la formation d'intermédiaires chlorés, et réduit le TCE « directement ».

Les résultats obtenus ont tendance à être cohérents avec le mécanisme de dégradation de la β -élimination avec des produits tels que l'éthène et l'éthane à travers la formation d'intermédiaires à la courte durée de vie comme l'acétylène. Cependant, l'hypothèse de la dégradation par l'hydrogénolyse où le TCE est dégradé successivement en DCE et en CV semble négligeable.

Dans la littérature, la dégradation du TCE en phase aqueuse est décrite par un pseudo premier ordre (Orth and Gillham, 1996; Su and Puls, 1999; Farrell et al., 2000; Chen et al., 2001; Lien and Zhang, 2001; Schrick et al., 2002; Li et al., 2003).

De plus, la formation et la dégradation du cis-DCE ont été observées dans les échantillons alors que les concentrations du 1,1-DCE, trans-DCE ou du chlorure de vinyl étaient indétectables. Le DCE et le CV peuvent être dégradés en condition aérobie par oxydation en CO_2 . Le DCE peut également se dégrader sous condition anaérobie en présence des membres du genre *Dehalococcoides* (MaymoGatell et al., 1997).

- La sorption : la sorption des solvants chlorés tels que le PCE et TCE au fer zérovalent est non linéaire et peut être décrite par l'équation généralisée de Langmuir sur la sorption isotherme après que le quasi équilibre ait été établi (Burriss et al., 1995). L'essentiel de la sorption observée est une sorption sur sites non réactifs qui séquestrent les molécules de solvants et empêche leur réduction chimique. Et que la réduction du PCE et TCE par le fer n'est pas une réaction du pseudo-premier ordre, mais une réaction complexe impliquant une série de procédés interconnectés. La masse de contaminant dans la phase aqueuse apparaît comme étant la portion de la masse totale qui est disponible pour la réduction.

En comptabilisant la sorption des sites non réactifs, la perte en TCE et PCE a été démontrée comme processus de premier ordre, chaque diffusion à la surface des sites réactifs ou le taux de réaction chimique intrinsèque à la surface peut être responsable du processus de premier ordre.

4 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons présenté deux études de cas correspondant à des chantiers Soléo Services, menés sur des sites pollués aux solvants chlorés. Les résultats ont été très contrastés. Dans le premier, il s'agissait surtout du traitement de l'eau souterraine et on a relevé une efficacité fulgurante du traitement avec un abattement de plus de 99% en moins de 3 mois.

Dans le second cas, nous avons obtenu une élimination nettement moins significative du PCE/TCE (même si sur l'ensemble des résultats l'effet du traitement n'est pas négligeable).

Par la suite, des expériences en laboratoire ont été menées pour chercher à expliquer ces différences. Ce contraste peut être dû à différentes catégories de raison :

- Des raisons « physiques » : la texture du sol et la teneur en eau peuvent avoir une influence certaine. En effet, les réactions ont lieu en phase aqueuse, par conséquent la teneur en eau doit avoir une importance certaine ;
- Des raisons chimiques : la présence d'inhibiteurs potentiels, c'est-à-dire d'autres composés susceptibles d'être réduits ou de passiver la surface du fer peut provoquer des réactions compétitives. Des tests exploratoires ont été effectués avec les sulfates et les carbonates. Les résultats complets de cette étude sont présentés en annexe V-2. Cette étude nous conduit à penser que les sulfates sont moins gênants (dans les conditions de notre expérience en tout cas) que les carbonates qui sont susceptibles de passiver la surface des particules de fer. Néanmoins, la présence de sulfate de calcium dihydraté a malgré tout influencé la réaction entre le fer et le TCE (92 % d'abattement contre 100% en absence de CaSO_4 , soit une concentration finale de $4046 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Pour le milieu contenant le carbonate de calcium, malgré la faible reproductibilité des résultats, la calcite diminue nettement l'efficacité du traitement, l'abattement du TCE est de 80% avec une concentration finale de $8600 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Cela pourrait s'expliquer par l'inhibition partielle de la surface des particules par précipitation de FeCO_3 , ce qui confirme des résultats obtenus par d'autres auteurs (Parbs et al., 2007).
- Des raisons biologiques : suivant les sites, des microorganismes capables de déchlorer les composés chlorés ont pu ou non « s'installer » en fonction des conditions. Cet aspect est généralement très délicat à prendre en considération dans les modèles de dégradation des solvants chlorés. La prolifération des microorganismes dépend de plusieurs paramètres tels que la disponibilité des sources de carbone et d'énergie, la concentration des substrats et des chlorés disponibles.

Dans le cadre de ce travail, nous ne prétendons pas avoir expliqué les processus, mais les résultats obtenus donnent un certain nombre de pistes.

Il serait intéressant de mener une étude systématique de l'effet de certains paramètres : la teneur en eau, le pH, le potentiel redox, la concentration en carbonates, éventuellement en autres compétiteurs possibles à déterminer ainsi que la présence de composés métalliques en traces (comme le nickel) qui pourraient, quant à eux, catalyser les réactions de réduction.

Il nous paraît très important également de suivre la présence et l'activité des microorganismes responsables de la déchloration.

Ces travaux, pour être fiables, impliquent le développement de méthodes analytiques adaptées sur place, ce qui permet de répéter les analyses et de s'affranchir des erreurs liées au délai entre l'envoi des échantillons et leur traitement.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient d'apporter des éléments de compréhension en vue de mieux prévoir la faisabilité et d'optimiser le traitement de sites et sols pollués par l'utilisation de micro et nanoparticules de fer zérovalent.

Notre première démarche a été de chercher à bien connaître notre objet d'étude, les particules de fer zérovalent. Pour cela, nous avons caractérisé une dizaine de types de particules commerciales par des techniques complémentaires, afin d'acquérir des informations sur leur composition, taille, morphologie, propriétés de surface. Nous avons montré que ces particules présentaient des différences significatives à tous les niveaux. De grandes différences ont été relevées quant à la forme (sphérique à irrégulière), la taille (nano à micrométrique), la composition (cœur de fer zéro entouré d'une coquille plus ou moins épaisse d'oxydes de fer, pouvant être différents d'un type à l'autre), les variations du potentiel de surface avec le pH et le caractère magnétique. Leurs caractéristiques sont relativement dépendantes de leur procédé de fabrication (réduction chimique, décomposition thermique, atomisation d'eau, électrodéposition, etc.). De plus, les particules nanométriques ont la réputation d'être plus « efficaces » pour la dépollution, mais nous avons montré qu'elles étaient plus sujettes que les autres à l'agglomération et à la formation rapide d'oxydes en surface. Pour autant, aucune recommandation nette ne se dégage à l'issue de cette étape en faveur d'un type de particule pour une application donnée.

Nous avons également mis en œuvre un mode de synthèse apparu assez récemment dans la bibliographie qui consiste à faire réagir un sel de fer II et des polyphénols naturels issus du thé vert. Ces particules présentent des caractéristiques différentes des autres, et, en particulier la spectroscopie Mössbauer a montré que le degré d'oxydation du fer était II et non zéro. La mesure des états du fer par spectroscopie Mössbauer constitue une approche assez originale dans ce domaine, très peu de références y font appel.

En second lieu, étant donnée déjà la complexité de l'objet « particule de fer zérovalent », nous avons souhaité étudier sa réactivité dans le cadre d'un système qui semblait simple *a priori*, la réduction du nitrate en phase aqueuse. L'idée sous-jacente était de mettre au point une réaction test permettant d'orienter le choix du type de particule pour la remédiation. Là encore, nous avons rencontré une grande variété de situations, avec des produits de réactions, des mécanismes, des ordres de réactions et des temps de demi-réactions différents. Ce travail nous a permis de classer les types de particules en trois catégories selon leur temps de demi-réaction : la première (uniquement les particules B) réagissant très rapidement (demi-réaction 3 min), la seconde (particules C1, N, S2, U2) avec un temps de demi-réaction 3 à 6 fois plus élevé, et la troisième (particules T) réagissant les plus lentement (demi-réaction 43 min). Nous avons proposé deux types de mécanismes pour expliquer nos résultats, combinant la dissolution de la couche d'oxyde recouvrant les particules et la réduction du nitrate.

En termes d'application, ce chapitre a démontré que la réduction du nitrate en phase aqueuse n'était pas suffisamment simple pour permettre de discriminer rapidement des particules entre elles. Toutefois, ces résultats montrent clairement que « l'efficacité » des particules n'est pas directement corrélée à la taille. En effet, les plus petites particules n'ont pas donné les meilleurs résultats, ceci en raison de leur aggrégation et de leur état de surface. En revanche, l'âge des particules et leur mode de conservation sont des critères importants.

En troisième lieu, la réaction des particules a été étudiée avec le chrome hexavalent. Les expériences en laboratoire en conditions contrôlées ont démontré que le principal mécanisme responsable de la disparition du chrome hexavalent en solution était son adsorption par la particule et sa réduction pour former un oxyde mixte Fe(III)-Cr(III) en surface. Les particules synthétisées à partir de fer II et de thé vert ont donné d'excellents résultats, avec des réactions plus rapides que les particules commerciales. En revanche, les essais menés à l'échelle pilote avec quatre types de particules n'ont pas conduit à l'abattement du chrome hexavalent et l'ajout de thiosulfate, plus réducteur que le fer, a permis d'éliminer le chrome. La solubilité élevée du thiosulfate permettrait une réaction homogène avec le chrome dans la phase aqueuse de la matrice sol et eau utilisée. Cela pourrait mener à déduire que le chrome de fer et ainsi expliquer pourquoi le fer n'a pas eu d'impact sur la pollution sur une période de 5 jours.

La disponibilité du chrome hexavalent dans le sol est également un facteur à prendre en compte. Si ce polluant est précipité, l'étape limitante n'est plus la diffusion mais d'abord sa dissolution et/ou sa désorption de la matrice sol vers la phase aqueuse à laquelle s'ajoutent les autres processus décrits dans la partie aqueuse. Les résultats laboratoire obtenu ont permis le dimensionnement d'une unité de traitement à l'échelle pilote pour la remédiation d'un site de Soléo Services. Les résultats ont montré que le taux d'abattement du chrome hexavalent dans les eaux souterraines était supérieur à 99 % avec des concentrations finales inférieures aux limites de détection en deux mois de réaction.

Enfin, la dernière partie traite des solvants chlorés. Ce sont des composés volatils délicats à traiter et à analyser. Il est difficile de différencier les effets de la dispersion, de la sorption, de la volatilisation et de la dégradation. Les tests en réacteur fermés effectués au laboratoire ont mis en évidence une élimination du TCE de plus de 50% dans les échantillons témoin en l'absence de fer, ce qui pourrait s'expliquer par une volatilisation considérable du polluant. En présence de fer, la faible quantité d'intermédiaires tels que le cis-1,2-DCE laisse penser qu'il pourrait s'agir dans ces conditions d'une β élimination. De plus, la masse du contaminant dans la phase aqueuse apparaît comme étant la fraction de la masse totale disponible pour la réduction. Les applications chantier sur les deux sites pollués au PCE et TCE sont cohérentes avec cette hypothèse. Puisque la dépollution des eaux souterraines a donné de très bons résultats avec des abattements en TCE/PCE de plus de 99% et des concentrations finales inférieures aux limites de détection. Tandis que dans le cas de la dépollution de sol, les résultats montrent une meilleure efficacité dans les zones bien saturées.

Les tests exploratoires sur l'impact de la présence d'inhibiteurs potentiels ont mis en évidence deux phénomènes. Le premier concerne l'artefact analytique qui semble se produire en présence de sulfates et carbonates. En effet, le TCE quantifié dans les témoins en absence et en présence de SO_4^{2-} et CO_3^{2-} est multiplié par un facteur 2,5. Cela pourrait être attribué à l'impact de ces inhibiteurs sur les échanges solide/liquide/gaz qui ont lieu pendant l'analyse par extraction méthanolique.

Le second phénomène observé lors des tests exploratoires en réacteur fermé, concerne l'influence des sulfates et carbonates sur les taux de dégradation du TCE. Les résultats révèlent que l'abattement du TCE passe de 100% à 92% en présence de CaSO_4 et de 100% à 80% en présence de CaCO_3 . Enfin, l'aspect biodégradation n'est pas à négliger, il joue un rôle important

dans la dégradation des chlorés, il est favorisé par les conditions anaérobies en présence de fer. Il n'est cependant pas évident à quantifier.

Ce travail offre de multiples perspectives, comme par exemple :

L'étude approfondie de la disponibilité des polluants dans les matrices de type sol et eau.

Une des grandes complexités de ce type de traitement réside dans la nécessité de faire réagir des polluants pouvant se trouver sorbés ou précipités sur la matrice sol avec des particules de fer elles-mêmes solides au départ. Cela implique des transferts de matière entre les phases solide et la phase liquide, et certains de ces transferts pourraient constituer une étape limitante. Ces étapes pourraient être mieux comprises grâce à des expérimentations menées en conditions contrôlées menées en profondeur pour un nombre de polluants ciblés. Par exemple, pour le traitement d'un sol contaminé au chrome, des recherches seraient à mener sur la spéciation du chrome et ses porteurs, qui pourraient différer d'un sol à l'autre selon les conditions biogéochimiques. Pour un sol contaminé par un solvant chloré, l'étude de l'adsorption et surtout de la désorption du soluté donnerait des informations précieuses sur la disponibilité.

L'étude de l'influence de la fraction d'eau dans la matrice solide. Etant donné que de nombreux processus ont lieu en phase aqueuse, nous pensons que les réactions risquent d'avoir peu de chance de se produire si la fraction d'eau est insuffisante, comme cela peut arriver dans un sol non saturé. L'étude de l'influence de la fraction d'eau sur l'efficacité de la réaction pourrait donner des informations précieuses et très utiles pour l'application.

L'étude de l'influence du vieillissement des particules. Nous avons à notre disposition une gamme diversifiée de nano et microparticules de fer, mais sans avoir véritablement l'âge ni l'histoire de chaque type de particules. Une étude systématique de l'influence du vieillissement dans des conditions contrôlées (concentration en oxygène, température, humidité etc.) sur l'état du matériau fer pourrait également apporter des informations qui donneraient des indications sur le mode de stockage et éventuellement sur la nécessité d'une étape de « préparation » (comme un lavage acide) avant mise en œuvre sur le terrain.

Une étude systématique des processus biologiques qui interviennent. Dans nos systèmes, surtout lorsque les expériences ont duré plusieurs semaines, des processus biologiques se sont très probablement produits et n'ont pu être quantifiés. Pour une meilleure compréhension, ce volet semble également très important.

L'étude du traitement de sols contaminés par d'autres polluants, notamment des organiques persistants. Le traitement au fer zérovalent pourrait donner d'excellents résultats sur le traitement de sols contaminés par des contaminants persistants polyhalogénés comme les polychlorobiphényles (PCB) ou les polybromodiphényléthers (PBDE) que l'on trouve par exemple dans les sols contaminés suite à certaines activités de recyclage des déchets électroniques comme en Chine, en Inde, etc. Dans ce cas, le traitement devrait être combiné à des techniques de désorption, par exemple le lavage des sols.

Références bibliographiques

A

Abdelmoula, M., Carteret, C., Mullet, M., Grausem, J., Dossot, M., Ruby, C., 2011. Spectroscopie de l'extrême surface au coeur du matériau : application aux matériaux lamellaires La gazette du vide N°23. Institut Jean Barriol, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)

Agrawal, A., Ferguson, W.J., Gardner, B.O., Christ, J.A., Bandstra, J.Z., Tratnyek, P.G., 2002. Effects of carbonate species on the kinetics of dechlorination of 1,1,1-trichloroethane by zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 36, 4326-4333.

Agrawal, A., Tratnyek, P.G., 1996. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environmental Science and Technology* 30, 153-160.

Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., Oustan, S., 2011. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. *Desalination* 270, 105-110.

Alowitz, M.J., Scherer, M.M., 2002. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science and Technology* 36, 299-306.

Anesini, C., Ferraro, G.E., Filip, R., 2008. Total polyphenol content and antioxidant capacity of commercially available tea (*Camellia sinensis*) in Argentina. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 9225-9229.

Arnold, W.A., Roberts, A.L., 2000. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environmental Science and Technology* 34, 1794-1805.

Atteia, O., Verardo, E., 2014. L'atténuation naturelle contrôlée : technique de dépollution in situ des nappes et des sols *Technique de l'ingénieur*

B

Baldea, I., Nioc, G., 1970. Reaction between chromate and thiosulfate. II. Kinetics of tetrathionate formation. *Inorganic Chemistry* 9, 110-114.

Balko, B.A., Tratnyek, P.G., 1998. Photoeffects on the reduction of carbon tetrachloride by zero-valent iron. *Journal of Physical Chemistry B* 102, 1459-1465.

Barnes, R.J., Riba, O., Gardner, M.N., Singer, A.C., Jackman, S.A., Thompson, I.P., 2010. Inhibition of biological TCE and sulphate reduction in the presence of iron nanoparticles. *Chemosphere* 80, 554-562.

Bernhardt, I.C., 1994. *Particle Size Analysis : Classification and sedimentation methods*. Kluwer.

Boronina, T., Klabunde, K.J., Sergeev, G., 1995. Destruction of organohalides in water using metal particles: Carbon tetrachloride/water reactions with magnesium, tin, and zinc. *Environmental Science and Technology* 29, 1511-1517.

Burris, D.R., Campbell, T.J., Manoranjan, V.S., 1995. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system. *Environmental Science and Technology* 29, 2850-2855.

C

- Campbell, T.J., Burris, D.R., Roberts, A.L., Wells, J.R., 1997. Trichloroethylene and tetrachloroethylene reduction in a metallic iron-water-vapor batch system. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 625-630.
- Cantrell, K.J., Kaplan, D.I., Wietsma, T.W., 1995. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 42, 201-212.
- Cao, J., Elliott, D., Zhang, W.X., 2005. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 499-506.
- Carpenter, E.E., Calvin, S., Stroud, R.M., Harris, V.G., 2003. Passivated iron as core-shell nanoparticles. *Chemistry of Materials* 15, 3245-3246.
- Chasoglou, D., Hryha, E., Norell, M., Nyborg, L., 2013. Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis. *Applied Surface Science* 268, 496-506.
- Chen, H., Luo, H.J., Lan, Y.C., Dong, T.T., Hu, B.J., Wang, Y.P., 2011a. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 192, 44-53.
- Chen, J., Xiu, Z., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J., 2011b. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron. *Water Research*. 45, 1995-2001.
- Chen, J.L., Al-Abed, S.R., Ryan, J.A., Li, Z.B., 2001. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 83, 243-254.
- Chen, J.M., Hao, O.J., 1997. Biological removal of aqueous hexavalent chromium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69, 70-76.
- Chen, S.-S., Cheng, C.-Y., Li, C.-W., Chai, P.-H., Chang, Y.-M., 2007. Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process. *Journal of Hazardous Materials* 142, 362-367.
- Chen, S.S., Hsu, H.D., Li, C.W., 2004. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Journal of Nanoparticle Research* 6, 639-647.
- Cheng, I.F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N., 1997. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere* 35, 2689-2695.
- Chew, C.F., Zhang, T.C., 1998. In-situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics iron wall processes. *Water Science and Technology* 38, 135-142.
- Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J., 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 41, 1307-1311.
- Choe, S., Lee, S.H., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J., 2001. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe-0. *Chemosphere* 42, 367-372.
- Choe, S.H., Liljestrand, H.M., Khim, J., 2004. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry* 19, 335-342.

Choi, C.J., Dong, X.L., Kim, B.K., 2001. Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. *Materials Transactions* 42, 2046-2049.

Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., Dionysiou, D.D., 2008. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chemistry of Materials* 20, 3649-3655.

Chrysochoou, M., Ferreira, D.R., Johnston, C.P., 2010. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 179, 650-657.

Chrysochoou, M., Johnston, C.P., Dahal, G., 2012. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 201–202, 33-42.

Chrysochoou, M., Ting, A., 2011. A kinetic study of Cr(VI) reduction by calcium polysulfide. *Science of the Total Environment* 409, 4072-4077.

Côme, J.M., Kaskassian, S., Ropars, M., Razakarisoa, O., Quintard, M., Schäfer, G., Haeseler, F., 2006. Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques-Guide méthodologique ADEME In: ADEME, G.m. (Ed.).

Cornell, R. M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* Wiley-VCH; 2nd, Completely Revised and Extended Edition edition (October 17, 2003).

Cullen, L.G., Tilston, E.L., Mitchell, G.R., Collins, C.D., Shaw, L.J., 2011. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere* 82, 1675-1682.

Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D., 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment* 400, 42-51.

D

Duda, R.O., Hart, P.E., Stork, D.G., 2001. *Pattern Classification*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd Edition.

Dukhin, S, A., Goetz, P, J., 2002. *Ultrasound for characterizing colloids*. Elsevier series "Studies in Interface Science" 15.

E

Elliott, D.W., Lien, H.L., Zhang, W.X., 2008. Zerovalent iron nanoparticles for treatment of ground water contaminated by hexachlorocyclohexanes. *Journal of Environmental Quality* 37, 2192-2201.

Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science and Technology* 35, 4922-4926.

F

Fan, X.M., Guan, X.H., Ma, J., Ai, H.Y., 2009. Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control. *Journal of Environmental Sciences-China* 21, 1028-1035.

Fairhurst, D., 2012. An Overview of the Zeta Potential – Part 2: Measurement. (<http://www.americanpharmaceuticalreview.com>).

Farrell, J., Kason, M., Melitas, N., Li, T., 2000. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. *Environmental Science and Technology* 34, 514-521.

Fiúza, A., Silva, A., Carvalho, G., de la Fuente, A.V., Delerue-Matos, C., 2010. Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials* 175, 1042-1047.

G

Gheju, M., 2011. Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems. *Water Air and Soil Pollution* 222, 103-148.

Gheju, M., Balcu, I., 2010. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 2: Effect of scrap iron shape and size. *Journal of Hazardous Materials* 182, 484-493.

Gheju, M., Iovi, A., Balcu, I., 2008. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system: Part 1: Effect of feed solution pH. *Journal of Hazardous Materials* 153, 655-662.

Glazier, R., Venkatakrishnan, R., Gheorghiu, F., Walata, L., Nash, R., Zhang, W.X., 2003. Nanotechnology takes root. *Civil Engineering* 73, 64-69.

Graham, M.C., Farmer, J.G., Anderson, P., Paterson, E., Hillier, S., Lumsdon, D.G., Bewley, R.J.F., 2006. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Science of The Total Environment* 364, 32-44.

H

He, F., Zhao, D., Paul, C., 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Research*. 44, 2360-2370.

He, F., Zhao, D.Y., 2005. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology* 39, 3314-3320.

He, F., Zhao, D.Y., Liu, J.C., Roberts, C.B., 2007. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 29-34.

Hoag, G.E., Collins, J.B., Holcomb, J.L., Hoag, J.R., Nadagouda, M.N., Varma, R.S., 2009. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry* 19, 8671-8677.

Hong, Y., Honda, R.J., Myung, N.V., Walker, S.L., 2009. Transport of iron-based nanoparticles: Role of magnetic properties. *Environmental Science and Technology* 43, 8834-8839.

Honow, R., Gu, K.L.R., Hesse, A., Siener, R., 2010. Oxalate content of green tea of different origin, quality, preparation and time of harvest. *Urological Research* 38, 377-381.

Hu, H.Y., Iwasaki, M., Fujie, K., Goto, N., Kasakura, T., He, Y., Tsubone, T., 1999. Chemical reduction of nitrate and nitrite in aquatic solution by zero-valent metals. *Proceedings of Asian Waterqual '99-7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Taipei, Taiwan*, pp. 553-558.

Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C., 1998. Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*. 32, 2257-2264.

Huang, Y.H., Zhang, T.C., 2002. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH. *Journal of Environmental Engineering* 128, 604-611.

Huang, Y.H., Zhang, T.C., 2004. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research*. 38, 2631-2642.

J

Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Bailey, W.B., 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environmental Science & Technology* 33, 2939-2944.

Jeen, S.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., 2008. Performance evaluation of granular iron for removing hexavalent chromium under different geochemical conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 95, 76-91.

Johnson, T.L., Fish, W., Gorby, Y.A., Tratnyek, P.G., 1998. Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface. *Journal of Contaminant Hydrology* 29, 379-398.

K

Kanel, S.R., Choi, H., 2007. Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. In: Kim, I.S., Kim, S., Cho, J. (Eds.). *Water Science and Technology*, pp. 157-162.

Kanel, S.R., Greneche, J.M., Choi, H., 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology* 40, 2045-2050.

Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., 2005. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology* 39, 1291-1298.

Kaplan, D.I., Gilmore, T.J., 2004. Zero-valent iron removal rates of aqueous Cr(VI) measured under flow conditions. *Water, Air, and Soil Pollution* 155, 21-33.

Karn, B., Kuiken, T., Otto, M., 2009. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environmental Health Perspectives* 117, 1823-1831.

Keith, W., Henn, D.W.W., 2006. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation - a case study. *Remediation J.* 16, 57-77.

Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown Jr, G.E., Nelson, E.J., Chambers, S.A., 2000. Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe₃O₄. *Surface Science* 453, 32-46.

Kim, H.J., Phenrat, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2009. Fe₀ nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environmental Science and Technology* 43, 3824-3830.

Kim, H.S., Ahn, J.Y., Hwang, K.Y., Kim, I.L.K., Inseong, H., 2010. Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: Characteristics and reactivity. *Environmental Science and Technology* 44, 1760-1766.

Kirschling, T.L., Gregory, K.B., Minkley Jr, E.G., Lowry, G.V., Tilton, R.D., 2010. Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. *Environmental Science and Technology* 44, 3474-3480.

Klupinski, T.P., Chin, Y.P., Traina, S.J., 2004. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe(II): Reactions on goethite and iron oxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology* 38, 4353-4360.

Kohn, T., Livi, K.J.T., Roberts, A.L., Vikesland, P.J., 2005. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development. *Environmental Science & Technology* 39, 2867-2879.

Kosmulski, M., *Chemical properties of material surfaces. Surfactant Sciences Series. Vol. 102.* 2001: Marcel Dekker.

Krumholz, L.R., Sharp, R., Fishbain, S.S., 1996. A freshwater anaerobe coupling acetate oxidation to tetrachloroethylene dehalogenation. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 4108-4113.

L

Lai, K.C.K., Lo, I.M.C., 2008. Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions. *Environmental Science and Technology* 42, 1238-1244.

Lee, D.W., Yu, J.H., Jang, T.S., Kim, B.K., 2005. Nanocrystalline iron particles synthesized by chemical vapor condensation without chilling. *Materials Letters* 59, 2124-2127.

Lee, S., Lee, K., Rhee, S., Park, J., 2007. Development of a new zero-valent iron zeolite material to reduce nitrate without ammonium release. *Journal of Environmental Engineering* 133, 6-12.

- Li, F., Vipulanandan, C., Mohanty, K.K., 2003. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223, 103-112.
- Li, X.Q., Cao, J., Zhang, W.X., 2008. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zero valent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 2131-2139.
- Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 111-122.
- Li, X.Q., Zhang, W.X., 2006. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 22, 4638-4642.
- Li, X.Q., Zhang, W.X., 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - A study with high resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry C* 111, 6939-6946.
- Li, Z., Jones, H.K., Bowman, R.S., Helderich, R., 1999. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron. *Environmental Science and Technology* 33, 4326-4330.
- Li, Z.H., Jones, H.K., Zhang, P.F., Bowman, R.S., 2007. Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets. *Chemosphere* 68, 1861-1866.
- Liang, L., Korte, N., Goodlaxson, J.D., Clausen, J., Fernando, Q., Muftikian, R., 1997. Byproduct formation during the reduction of TCE by zero-valence iron and palladized iron. *Ground Water Monitoring and Remediation* 17, 122-127.
- Liebman, M., Murphy, S., 2007. Low oxalate bioavailability from black tea. *Nutrition Research* 27, 273-278.
- Lien, H.L., Zhang, W.X., 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 97-105.
- Lin, K.S., Chang, N.B., Chuang, T.D., 2008a. Decontamination of nitrates and nitrites in wastewater by zero-valent iron nanoparticles. *Nano* 3, 291-295.
- Lin, K.S., Chang, N.B., Chuang, T.D., 2008b. Fine structure characterization of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater. *Science and Technology of Advanced Materials* 9.
- Liou, Y.H., Lo, S.-L., Lin, C.-J., Kuan, W.H., Weng, S.C., 2005. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 127, 102-110.
- Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D., Lowry, G.V., 2005a. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron. *Chemistry of Materials* 17, 5315-5322.

- Liu, Y., Lowry, G.V., 2006. Effect of particle age (Fe⁰ content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science and Technology* 40, 6085-6090.
- Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry, G.V., 2005b. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science and Technology* 39, 1338-1345.
- Liu, Y., Phenrat, T., Lowry, G.V., 2007. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution. *Environmental Science and Technology* 41, 7881-7887.
- Lo, I.M.C., Lam, C.S.C., Lai, K.C.K., 2006. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal. *Water Research*. 40, 595-605.
- Löffler, J., Van Swygenhoven, H., Wagner, W., Meier, J., Doudin, B., Ansermet, J.P., 1997. Influence of grain size and oxidation on the magnetic properties of nanostructured Fe and Ni. *Nanostructured Materials* 9, 523-526.
- Lorraine, G.A., 2001. Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron. *Water Res.* 35, 1453-1460.

M

- Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2013a. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of The Total Environment* 445-446, 1-8.
- Machado, S., Stawiński, W., Slonina, P., Pinto, A.R., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2013b. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Science of The Total Environment* 461-462, 323-329.
- Mahfuz, M.U., Ahmed, K.M., 2005. A review of micro-nano-scale wireless sensor networks for environmental protection: Prospects and challenges. *Science and Technology of Advanced Materials* 6, 302-306.
- Mangeret, A., 2009. Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines : Approches multi-échelles du laboratoire au site réel Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3, p. 288.
- Matheson, L.J., Tratnyek, P.G., 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science and Technology* 28, 2045-2053.
- MaymoGatell, X., Chien, Y.T., Gossett, J.M., Zinder, S.H., 1997. Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science* 276, 1568-1571.
- McCarty, P.L., 1997. Microbiology - Breathing with chlorinated solvents. *Science* 276, 1521-1522.
- Mende, S., Stenger, F., Peukert, W., Schwedes, J., 2003. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. *Powder Technology* 132, 64-73.

Middeldorp, P.J.M., van Aalst, M.A., Rijnaarts, H.H.M., Stams, F.J.M., de Kreuk, H.F., Schraa, G., Bosma, T.N.P., 1998. Stimulation of reductive dechlorination for in situ bioremediation of a soil contaminated with chlorinated ethenes. *Water Science and Technology* 37, 105-110.

Mitra, P., Sarkar, D., Chakrabarti, S., Dutta, B.K., 2011. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal* 171, 54-60.

Moon, D.H., Wazne, M., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., Koutsospyros, A., 2008. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS(5)). *Science of the Total Environment* 399, 2-10.

Mueller, N.C., Nowack, B., 2010. Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6, 395-400.

N

Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S., 2010. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry* 12, 114-122.

Nieboer, E., Jusys, A.A., 1988. Chromium in the Natural and Human Environments Biologic chemistry of chromium. *Chromium in the Natural and Human Environments* 20, 21-80.

Njagi, E.C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H.M., Collins, J.B., Hoag, G.E., Suib, S.L., 2011. Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts. *Langmuir* 27, 264-271.

Norbert, B., 1996. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO*.

Noubactep, C., 2009. Metallic iron for environmental remediation: Learning from the Becher process. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1609-1612.

Noubactep, C., 2010a. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA* 36, 663-670.

Noubactep, C., 2010b. Metallic iron for safe drinking water worldwide. *Chemical Engineering Journal* 165, 740-749.

Noubactep, C., 2012. Investigating the processes of contaminant removal in Fe-0/H₂O systems. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29, 1050-1056.

Nurmi, J.T., Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Baer, D.R., Amonette, J.E., Karkamkar, A., 2010. Recovery of iron/iron oxide nanoparticles from solution: comparison of methods and their effects. *Journal of Nanoparticle Research*, 1-16.

Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D., 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science and Technology* 39, 1221-1230.

O

O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W., 1998. Long-term performance of an in situ 'iron wall' for remediation of VOCs. *Ground Water* 36, 164-170.

O'Hara, S., Krug, T., Quinn, J., Clausen, C. and Geiger, C., 2006. Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron. *Remediation J.* 16, 35–56.

Orth, W.S., Gillham, R.W., 1996. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. *Environmental Science and Technology* 30, 66-71.

Ostiguy, C., Roberge, B., Woods, C., Soucy, B., 2010. Les nanoparticules de synthèse : Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST.

P

Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R., 1991. Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. *Environmental Health Perspectives* 92, 25-40.

Parbs, A., Ebert, M., Dahmke, A., 2007. Long-term effects of dissolved carbonate species on the degradation of trichloroethylene by zerovalent iron. *Environmental Science and Technology* 41, 291-296.

Pasteris, G., Werner, D., Kaufmann, K., Hohener, P., 2002. Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: A large scale lysimeter experiment. *Environmental Science & Technology* 36, 30-39.

Phenrat, T., Kim, H.J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2009a. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns. *Environmental Science and Technology* 43, 5079-5085.

Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2009b. Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: Conceptual model and mechanisms. *Environmental Science and Technology* 43, 1507-1514.

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 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* 10, 795-814.

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology* 41, 284-290.

Ponder, S.M., Darab, J.G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L., Shuh, D.K., Mallouk, T.E., 2001. Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chemistry of Materials* 13, 479-486.

Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E., 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology* 34, 2564-2569.

Pourbaix, M., De Zoubov, N., Van Muylde, J., Deltombe, E., Schmets, J., Vanleugenhaghe, C., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques Publication du centre Belge d'étude de la corrosion "CEBELCOR".

Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabatini, D.A., 1995. Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation. *Environmental Science and Technology* 29, 1913-1922.

Q

Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., Gavaskar, A., Holdsworth, T., 2005. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environmental Science and Technology* 39, 1309-1318.

R

Rahman, A., Agrawal, A., 1997. Reduction of nitrate and nitrite by iron metal: Implications for ground water remediation. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 213, 175-ENVR.

Ramos-Tejada, M.M., Ontiveros, A., Viota, J.L., Duran, J.D.G., 2003. Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 85-95.

Raychoudhury, T., Naja, G., Ghoshal, S., 2010. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 143-151.

Raychoudhury, T., Tufenkji, N., Ghoshal, S., 2012. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Research*. 46, 1735-1744.

Ritter, K., Odziemkowski, M.S., Gillham, R.W., 2002. An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology. *Journal of Contaminant Hydrology* 55, 87-111.

Ritter, K., Odziemkowski, M.S., Simpgraga, R., Gillham, R.W., Irish, D.E., 2003. An in situ study of the effect of nitrate on the reduction of trichloroethylene by granular iron. *Journal of Contaminant Hydrology* 65, 121-136.

Rusak, G., Komes, D., Likic, S., Horzic, D., Kovac, M., 2008. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. *Food Chemistry* 110, 852-858.

S

- Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science and Technology* 42, 3349-3355.
- Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2005. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. *Nano Letters* 5, 2489-2494.
- Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E., Chun, C.L., Penn, R.L., Reardon, E.J., 2008. Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 2286-2293.
- Satapanajaru, T., Shea, P.J., Comfort, S.D., Roh, Y., 2003. Green rust and iron oxide formation influences metolachlor dechlorination during zerovalent iron treatment. *Environmental Science & Technology* 37, 5219-5227.
- Schrick, B., Blough, J.L., Jones, A.D., Mallouk, T.E., 2002. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *Chemistry of Materials* 14, 5140-5147.
- Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E., 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials* 16, 2187-2193.
- Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal* 172, 258-266.
- Shchukin, E.D., Pertsov, A.V., Amelina, E.A., Zelenev, A.S., 2001. *Colloid and Surface Chemistry*, 1st Edition.
- Shi, Z., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., 2011. Effects of nano zero-valent iron on oxidation-reduction potential. *Environmental Science and Technology* 45, 1586-1592.
- Shih, Y.H., Chen, Y.C., Chen, M.Y., Tai, Y.T., Tso, C.P., 2009. Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 332, 84-89.
- Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.S., Reinhard, M., 1996. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Water Research*. 30, 2315-2322.
- Simonnot, M-O., Croze, V., 2008. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement base documentaire : TIB327DUO*.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents *American Journal of Enology and Viticulture* 16, 144-153.
- Sirk, K.M., Saleh, N.B., Phenrat, T., Kim, H.J., Dufour, B., Ok, J., Golas, P.L., Matyjaszewski, K., Lowry, G.V., Tilton, R.D., 2009. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero

valent iron particle attachment to soil surface models. *Environmental Science and Technology* 43, 3803-3808.

Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S., Bhattacharyya, D., 2011. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science* 379, 131-137.

Sohn, K., Kang, S.W., Ahn, S., Woo, M., Yang, S.K., 2006. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation. *Environmental Science and Technology* 40, 5514-5519.

Song, D.I., Kim, Y.H., Shin, W.S., 2005. A simple mathematical analysis on the effect of sand in Cr(VI) reduction using zero valent iron. *Korean Journal of Chemical Engineering* 22, 67-69.

Souza, N.S., Rodrigues, A.D., Cardoso, C.A., Pardo, H., Faccio, R., Mombru, A.W., Galzerani, J.C., de Lima, O.F., Sergeenkov, S., Araujo-Moreira, F.M., 2012. Physical properties of nanofluid suspension of ferromagnetic graphite with high Zeta potential. *Physics Letters A* 376, 544-546.

Su, C., Puls, R.W., 1999. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environmental Science and Technology* 33, 163-168.

Su, Y.F., Cheng, Y.L., Shih, Y.H., 2013. Removal of trichloroethylene by zerovalent iron/activated carbon derived from agricultural wastes. *Journal of Environmental Management* 129, 361-366.

Sun, Q., Feitz, A.J., Guan, J., Waite, T.D., 2008. Comparison of the reactivity of nanosized zero-valent iron (nZVI) particles produced by borohydride and dithionite reduction of iron salts. *Nano* 3, 341-349.

Sun, Y.P., Li, X.q., Cao, J., Zhang, W.x., Wang, H.P., 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47-56.

Sun, Y.P., Li, X.Q., Zhang, W.X., Wang, H.P., 2007. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 308, 60-66.

Sunkara, B., Zhan, J.J., He, J.B., McPherson, G.L., Piringer, G., John, V.T., 2010. Nanoscale Zerovalent Iron Supported on Uniform Carbon Microspheres for the In situ Remediation of Chlorinated Hydrocarbons. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2, 2854-2862.

Suzuki, T., Moribe, M., Oyama, Y., Niinae, M., 2012. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal* 183, 271-277.

T

Tang, C., Zhang, Z., Sun, X., 2012. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil. *Journal of Hazardous Materials* 231-232, 114-119.

Teillet, J., Eymery, J-P., 1994. Spectrométrie Mössbauer. *Techniques de l'ingénieur Méthodes nucléaires d'analyse base documentaire* : TIB389DUO.

Tiehm, A., Kraßnitzer, S., Koltypin, Y., Gedanken, A., 2009. Chloroethene dehalogenation with ultrasonically produced air-stable nano iron. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 617-621.

Till, B.A., Weathers, L.J., Alvarez, P.J.J., 1998. Fe(0)-supported autotrophic denitrification. *Environmental Science & Technology* 32, 634-639.

Tosco, T., Papini, M.P., Viggi, C.C., Sethi, R., Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*.

Tsai, Y.-J., Chou, F.-C., Cheng, T.-C., 2009. Coupled acidification and ultrasound with iron enhances nitrate reduction. *Journal of Hazardous Materials* 163, 743-747.

U

Uegami, M.; Kawano, J.; Okita, T.; Fujii, Y.; Okinaka, K.; Kakuya, K.; Yatagai, S., 2003. 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 contaminate soil or ground water. Toda Kogyo Corp US Patent Application.

Utkin, I., Woese, C., Wiegel, J., 1994. Isolation and characterization of desulfitobacterium dehalogenans GEN-NOV, SP-NOV, An anaerobic bacterium which reductively dechlorinates chlorophenolic compounds. *International Journal of Systematic Bacteriology* 44, 612-619.

Uzum, C., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Applied Clay Science* 43, 172-181.

V

Valle-Orta, M., Diaz, D., Santiago-Jacinto, P., Vazquez-Olmos, A., Reguera, E., 2008. Instantaneous Synthesis of Stable Zerovalent Metal Nanoparticles under Standard Reaction Conditions. *Journal of Physical Chemistry B* 112, 14427-14434.

Vander, V.B., Werner, S., 2013. Atténuation naturelle surveillée des polluants organiques : une technique de dépollution. *Techniques de l'ingénieur Gestion des sites et sols pollués base documentaire : TIB440DUO*.

Vecchia, E.D., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R., 2009a. Magnetic characterization and interaction modeling of zerovalent iron nanoparticles for the remediation of contaminated aquifers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9, 3210-3218.

Vecchia, E.D., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R., 2009b. Magnetic characterization and interaction modeling of zerovalent iron nanoparticles for the remediation of contaminated aquifers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9, 3210-3218.

Velimirovic, M., Chen, H., Simons, Q., Bastiaens, L., 2012. Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing. *Journal of Contaminant Hydrology* 149, 1-10.

Velimirovic, M., Larsson, P.-O., Simons, Q., Bastiaens, L., 2013a. Reactivity Screening of Microscale Zerovalent Irons and Iron Sulfides towards Different CAHs under Standardized Experimental Conditions. *Journal of Hazardous Materials* 252, 204-212.

Velimirovic, M., Larsson, P.O., Simons, Q., Bastiaens, L., 2013b. Impact of carbon, oxygen and sulfur content of microscale zerovalent iron particles on its reactivity towards chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Chemosphere* 93, 2040-2045.

W

Wang, C., Baer, D.R., Amonette, J.E., Engelhard, M.H., Antony, J., Qiang, Y., 2009a. Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 131, 8824-8832.

Wang, C.B., Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology* 31, 2154-2156.

Wang, Q., Kanel, S.R., Park, H., Ryu, A., Choi, H., 2009b. Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer-Emmett-Teller surface area. *Journal of Nanoparticle Research* 11, 749-755.

Wang, W., Zhou, M.H., Jin, Z.H., Li, T.L., 2010. Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. *Journal of Hazardous Materials* 173, 724-730.

Warren, K.D., Arnold, R.G., Bishop, T.L., Lindholm, L.C., Betterton, E.A., 1995. Kinetics and mechanism of reductive dehalogenation of carbon tetrachloride using zero-valence metals. *Journal of Hazardous Materials* 41, 217-227.

Wazne, M., Jappilla, A.C., Moon, D.H., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., 2007. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR). *Journal of Hazardous Materials* 143, 620-628.

Weisstein, E.W., 2013. K-Means Clustering Algorithm. *MathWorld--A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/K-MeansClusteringAlgorithm.html>.

Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Lin, T.Y., Kao, C.M., 2007. Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 149, 292-302.

Wild, A., Hermann, R., Leisinger, T., 1997. Isolation of an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates tetrachloroethene and trichloroethene. *Biodegradation* 7, 507-511.

Wilkin, R.T., Su, C., Ford, R.G., Paul, C.J., 2005. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier. *Environmental Science and Technology* 39, 4599-4605.

X

Xi, J., Xue, Y., Xu, Y., Shen, Y., 2013. Artificial neural network modeling and optimization of ultrahigh pressure extraction of green tea polyphenols. *Food Chemistry* 141, 320-326.

Xie, Y., Cwiertny, D.M., 2010. Use of Dithionite to Extend the Reactive Lifetime of Nanoscale Zero-Valent Iron Treatment Systems. *Environmental Science & Technology* 44, 8649-8655.

Xiu, Z.M., Gregory, K.B., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J., 2010. Effect of bare and coated nanoscale zerovalent iron on *tceA* and *vcrA* gene expression in *Dehalococcoides* spp. *Environmental Science and Technology* 44, 7647-7651.

Y

Yabusaki, S., Cantrell, K., Sass, B., Steefel, C., 2001. Multicomponent reactive transport in an in situ zero-valent iron cell. *Environmental Science & Technology* 35, 1493-1503.

Yang, G.C.C., Chang, Y.I., 2011. Integration of emulsified nanoiron injection with the electrokinetic process for remediation of trichloroethylene in saturated soil. *Separation and Purification Technology* 79, 278-284.

Yang, G.C.C., Lee, H.L., 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways. *Water Research*. 39, 884-894.

Yoon, I.-H., Bang, S., Chang, J.-S., Gyu Kim, M., Kim, K.-W., 2011. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems. *Journal of Hazardous Materials* 186, 855-862.

Z

Zhang, M., He, F., Zhao, D.Y., Hao, X.D., 2011. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter. *Water Research*. 45, 2401-2414.

Zhang, W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332.

Zhang, W.X., Wang, C.B., Lien, H.L., 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today* 40, 387-395.

Zheng, T., Zhan, J., He, J., Day, C., Lu, Y., McPherson, G.L., Piringer, G., John, V.T., 2008. Reactivity characteristics of nanoscale zerovalent iron-silica composites for trichloroethylene remediation. *Environmental Science and Technology* 42, 4494-4499.

Zhong, L., Qafoku, N.P., Szecsody, J.E., Dresel, P.E., Zhang, Z.F., 2009. Foam Delivery of Calcium Polysulfide to the Vadose Zone for Chromium(VI) Immobilization: A Laboratory Evaluation. *Vadose Zone Journal* 8, 976-985.

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de spéciation du fer (diagramme de Pourbaix) http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=pourbaix_diagrams&cache=cache&media=pourbaix_diagram.p	7
Figure I-2 : Images MET de NPF0 synthétisées au borohydruure (Nurmi et al., 2005).....	9
Figure I-3 : Structure cœur-coquille des NPF0 en solution aqueuse (Sun et al., 2006).....	16
Figure I-4 : Morphologie des NPF0 synthétisées à partir de borohydruure et analysées par (a) Images MEB (b, c et d) Image MET (Sohn et al., 2006)	20
Figure I-5 : Potentiel zêta en fonction du pH. Solutions de nanoparticules de fer dans l'eau et dans une solution de 0,023 m de KCl (Sun et al., 2006).....	21
Figure I-6 : Potentiel zêta de NPF0 en suspension dans de l'eau désionisée en fonction du pH	22
Figure I-7 : Détermination des coefficients cinétiques à différents pH (Chen et al., 2004). .	26
Figure I-8 : Réduction du Cr (VI) par les NPF0 en fonction du pH (initialement 1000 mg de Cr (VI)/L et 2.5 g de NPF0/L) (Li et al., 2008).....	27
Figure I-9 : Schématisation des mécanismes généraux responsables de la dégradation des chlorés en phase aqueuse selon Matheson et Tratnyek (Matheson and Tratnyek, 1994)	29
Figure I-10 : Résultats des réactions entre les NPF0 et les HC, résultats obtenus par chromatographie phase gazeuse (Li et al., 2006)	30
Figure I-11 : Chaîne de déchloration réductrice du PCE (http://www.ineris.fr/centredoc/biodegradation.pdf)	32
Figure I-12 : Injection in-situ des NPF0 (1) formation d'une barrière réactive par injection de NPF0 (2) formation d'un panache de NPF0 (3) introduction de NPF0 dans la couche arable du sol pour dégrader les polluants (Mueller and Nowack, 2010b)	35
Figure I-13 : Procédé MIXIS [®] de malaxage de sol et d'eau in situ	35

Figure I-14 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires en fonction de la taille des particules, figure reproduite par l'Institut National de Recherche Scientifique en France (INRS)	37
Figure II-1 : Représentation schématique du montage à 3 électrodes.....	47
Figure II-2 : Echantillons de FeSO ₄ et de thé vert (a) avant et (b) après mélange.....	50
Figure II-3 : (a) Suspension de particules fer Fe(0) fraîchement synthétisées avec le thé (b) grenailles obtenues après séchage	50
Figure II-4 : Particules de Fe synthétisées par du thé et séchées dans un bécher sur plaque chauffante	51
Figure II-5 : Spectre EDX des particules de fer synthétisées avec du thé vert et séchées dans un bécher sur plaque chauffante.....	51
Figure II-6 : Distribution granulométrique des particules de fer synthétisées par du thé vert centrifugées et rincées	52
Figure II-7 : Photos MEB des particules en solution synthétisées avec du thé vert, centrifugées et rincées.....	53
Figure II-8 : Spectre EDX des particules de fer synthétisées avec du thé vert et centrifugées	53
Figure II-9 : (a), (b) et (c) Structure des particules non osmiées contenues dans l'extrait de thé vert.....	55
Figure II-10 : Image MET des particules restées sur le filtre de 0,22 µm non osmiées.....	55
Figure II-11 : Image MET d'échantillon d'extrait de thé vert osmié (a) non filtré et (b) ce qui reste sur le filtre à 0,22 µm.....	55
Figure II-12 : Image MET des cristaux de la solution de sulfate ferreux diluée 1000 fois.....	56
Figure II-13 : Particules non osmiées et non filtrées.....	57
Figure II-14 : Particules filtrées et non osmiées.....	57
Figure II-15 : Particules filtrées et osmiées.....	58

Figure II-16 : Particules non osmiées et non filtrées.....	59
Figure II-17 : Particules filtrées et non osmiées.....	59
Figure II-18 : Particules filtrées et osmiées.....	60
Figure II-19 : Image MET d'agrégats de nanoparticules synthétisées au thé vert.....	61
Figure II-20 : Analyse d'image au MET pour distribution en nombre	61
Figure II-21 : Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour les particules au thé vert	63
Figure II-22 : Spectre Mössbauer des particules de fer synthétisées au thé vert.....	64
Figure II-23 : Processus de fabrication de la poudre B (fourni par le fabricant)	66
Figure II-24 : Distribution granulométrique avec et sans ultrasons des particules U2	71
Figure II-25 : Classification ascendante des D_{v50} de particules commerciales mesurées sans ultrasons	72
Figure II-26 : Classification ascendant des D_{v50} de particules commerciales mesurées sans ultrasons	72
Figure II-27: Morphologie des particules C1 observées au MEB.....	73
Figure II-28 : Images des particules S1 observées au MEB	74
Figure II-29 : Images des particules S2 observées au MEB	74
Figure II-30: Morphologie des particules C2 observées au MEB.....	75
Figure II-31 : Morphologie des particules U1 observées au MEB	76
Figure II-32 : Morphologie des particules U2 observées au MEB	76
Figure II-33 : Image des particules N observées au MEB	77
Figure II-34 : Image des particules T observées au MEB	78
Figure II-35 : Morphologie des particules U3 observées au MEB	78

Figure II-36 : Morphologie des particules B observées au MEB.....	78
Figure II-37 : Spectre EDX des particules C1.....	79
Figure II-38 : Images MET des particules B.....	80
Figure II-39 : Images MET des particules C1.....	81
Figure II-40 : Images MET des particules N.....	81
Figure II-41 : Images MET des particules S2.....	81
Figure II-42 : Images MET des particules T.....	82
Figure II-43 : Images MET des particules U2.....	83
Figure II-44 : Spectre Mössbauer pour la poudre T.....	86
Figure II-45: Spectre Mössbauer pour la poudre B.....	87
Figure II-46 : Spectre Mössbauer pour la poudre N.....	87
Figure II-47: Spectroscopie XPS Fe 2p de (a) Pour l'échantillon B et (b) N.....	89
Figure II-48 : Potentiel redox des particules commerciales en suspension à l'air ambiant.....	90
Figure II-49 : Potentiel redox des particules commerciales en suspension sous N ₂	91
Figure II-50 : Courbes de polarisation mesurées sur les différentes poudres dans une solution HCl [0,1 M].....	93
Figure II-51 : Schématisation des courants de corrosion.....	94
Figure II-52 : Schématisation des potentiels de corrosion.....	94
Figure II-53 : Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour la poudre U2 dans une solution NaCl.....	96
Figure II-54: Courbe de potentiel zêta en fonction du pH pour la poudre T dans une solution NaCl.....	97
Figure II-55 : Schématisation du clustering n°1, 2 et 3.....	100

Figure II-56 : Schématisation du clustering n°4, 5 et 6.....	101
Figure II-57 : Schématisation du clustering n°7.....	102
Figure II-58 : Schématisation du clustering n°8 et 9.....	103
Figure III-1 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix et al., 1963).....	110
Figure III-2 : Diagramme de Pourbaix de l'azote (Pourbaix et al., 1963)	111
Figure III-3 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules T.....	113
Figure III-4 : Traitement des données cinétiques : représentation de $\ln ([\text{NO}_3]/[\text{NO}_3]_0)$ en fonction du temps dans le cas des particules T	114
Figure III-5 : Evolution a) des concentrations en nitrate, ammonium et nitrites, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules N.....	115
Figure III-6 : Traitement des données cinétiques : représentation de $[\text{NO}_3]^{-1}-[\text{NO}_3]_0^{-1}$ en fonction du temps dans le cas des particules N	116
Figure III-7: Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules B.....	117
Figure III-8: Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([\text{NO}_3]^{-0,7}-[\text{NO}_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps dans le cas des particules B.....	118
Figure III-9: Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules S2.	119
Figure III-10 : Evolution des concentrations en nitrate et ammonium avec les particules S2 obtenue à partir de la Figure III-9 en décalant l'échelle du temps de 205 min pour soustraire le temps de latence	120

Figure III-11 : Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([\text{NO}_3]^{-0,7}-[\text{NO}_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules S2	120
Figure III-12 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules U2.	121
Figure III-13 : Traitement des données cinétiques : représentation de $(1/0,7)([\text{NO}_3]^{-0,7}-[\text{NO}_3]_0^{-0,7})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules U2	123
Figure III-14 : Evolution a) des concentrations en nitrate et ammonium, b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du nitrate avec les particules C1.....	124
Figure III-15 : Traitement des données cinétiques : représentation de $([\text{NO}_3]^{-1}-[\text{NO}_3]_0^{-1})$ en fonction du temps (après soustraction du temps de latence) dans le cas des particules C1 ...	124
Figure III-16 : Schématisation du mécanisme n°1 pour la réduction des nitrates.....	126
Figure III-17 : Schématisation du mécanisme n°2 pour la réduction des nitrates.....	126
Figure III-18 : Evolution (a) de la concentration en nitrate (b) de la concentration en oxygène dissous, (c) du pH, (d) du potentiel redox avec la poudre B avec ou sans HCl	128
Figure III-19 : Comparaison du D_{V50} des poudres (mesuré par granulométrie laser) avant et après réaction avec NO_3^-	129
Figure III-20 : Morphologies respectivement des particules T, N et B et S2 observées au MEB avant et après réaction avec les nitrates.....	130
Figure III-21 : Morphologies des particules U2 et C1 observées au MEB avant et après réaction avec les nitrates	131
Figure III-22 : Comparaison des fractions massiques (a) de fer et (b) d'oxygène pour toutes les particules avant/après réaction	132

Figure IV-1 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules T	138
Figure IV-2 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules N	139
Figure IV-3 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules B	140
Figure IV-4 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules S2	141
Figure IV-5 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules U2	142
Figure IV-6 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules C1	143
Figure IV-7 : Evolution a) des concentrations en Cr(VI) et Cr(total), b) de la concentration en oxygène dissous, c) du pH et d) du potentiel redox lors de la réaction du chromate avec les particules synthétisées au thé vert.....	144
Figure IV-8 : Diagramme de Pourbaix du système Cr/H ₂ O (25°C) (Pourbaix et al., 1963).	145
Figure IV-9 : Traitement des données cinétiques : représentation de ln CC0 en fonction du temps pour l'ensemble des particules.....	147
Figure IV-10 : Variation du chrome avec les particules B avec et sans HCl.....	148
Figure IV-11 : Esquisse piézométrique des eaux souterraines.....	152
Figure IV-12 : Schématisation de la géologie des couches de sol sondées.....	153

Figure IV-13 : Variation de la teneur en Cr (VI) et Cr (total) dans le sol en présence de différentes concentrations de particules B après 5 j de réaction	155
Figure IV-14 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) avec les particules U2, S2 et C2 après 5 jours de réaction	156
Figure IV-15 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) en présence de thiosulfate après 5 jours de réaction.....	157
Figure IV-16 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) à 3 g kg ⁻¹ thiosulfate combiné avec du Fe ⁰ avec un temps de réaction de 5 jours	158
Figure IV-17 : Réalisation des points d'injection avec une foreuse.....	160
Figure IV-18 : Schématisation des points d'injection dans la zone à traiter	161
Figure IV-19 : Schématisation des points d'injection et des points de contrôle – coupe verticale	162
Figure IV-20 : conteneur dans lequel le pilote est monté	162
Figure IV-21 : Variation des concentrations en Cr(VI) et Cr(total) dans les eaux souterraines post traitement au niveau de l'ouvrage de contrôle PzA5 et Pz10	163
Figure IV-22 : Variation des concentrations en sulfates dans les eaux souterraines après traitement au niveau des ouvrages de contrôle PzA5 et PzA10	164
Figure IV-23 : Evolution a) du pH et b) du potentiel redox dans les eaux souterraines au niveau des ouvrages de contrôle PzA5 et PzA10.....	164
Figure V-1 : Sondages du site à traiter	169
Figure V-2 : Injection du réactif sur terrain par malaxage de sol (photos Soléo Services)....	170
Figure V-3 : Variation des concentrations molaires en TCE et du cis-1,2-DCE dans les eaux souterraines avant et après traitement.	171
Figure V-4 : Evolution des concentrations en solvants chlorés post traitement	173
Figure V-5 : Sondages carottés effectués sur le site à traiter	174

Figure V-6 : Implantation des sondages carottés de réception	177
Figure V-7 : Evolution des concentrations en PCE-TCE dans le profil moyen de sol au cœur de la zone source, site n°2.....	178
Figure V-8 : Evolution des concentrations en cis-1,2-DCE dans le profil moyen de sol au cœur de la zone source, site n°2	178
Figure V-9 : Profil des concentrations en CV sur toutes les zones avant et après traitement	179
Figure V-10 : Plan expérimental utilisé pour la détermination de l'influence de la teneur initiale en TCE.....	184
Figure V-11 : Evolution de la concentration en TCE dans les témoins	186
Figure V-12 : Estimation générale de la constante de dégradation du TCE dans les témoins	188
Figure V-13 : Variation de la teneur en TCE en fonction du temps dans les témoins et les échantillons traités pour le test n°1	189
Figure V-14 : Variation en fonction du temps de la teneur en TCE dans les témoins et les échantillons traités pour le test n°2	190
Figure V-15 : Variation de la teneur en TCE dans les témoins et les échantillons traités	191
Figure V-16 : Variation des concentrations en TCE dans les échantillons traités	193
Figure V-17 : Estimation générale de la constante de dégradation du TCE	193

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif des articles portant sur la synthèse « verte » de NPF0.....	12
Tableau I-2 : Exemples de caractéristiques de NPF0 (Nurmi et al., 2005).....	16
Tableau I-3 : Principales techniques d'analyse de composition des NPF0	18
Tableau I-4 : Principaux polluants traités par les NPF0 à l'échelle laboratoire (Zhang, 2003)	24
Tableau I-5 : Pilotes réalisés en Europe (Mueller and Nowack, 2010a).....	34
Tableau I-6 : Résultats de tests pilote réalisé en République tchèque (Mueller and Nowack, 2010a).....	36
Tableau II-1 : Liste des particules commerciales utilisées.....	42
Tableau II-2 : Composition élémentaire des particules synthétisées par thé vert donnée par l'EDX	51
Tableau II-3 : Composition élémentaire des particules synthétisées par thé vert donnée par l'EDX	53
Tableau II-4 : Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire, abondance relative)	63
Tableau II-5 : Résultats obtenus par granulométrie et donnant le D_{v50} de chaque qualité de fer	70
Tableau II-6 : Composition élémentaire massique moyenne des particules commerciales (% massique).....	79
Tableau II-7 : Comparaison du volume obtenu avec le D_{v50} et celui d'une particule élémentaire	84
Tableau II-8 : Classification des BET des particules commerciales	84
Tableau II-9 : Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules T.....	86
Tableau II-10 : Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules B.....	86

Tableau II-11: Paramètres hyperfins du spectre Mössbauer des particules N	87
Tableau II-12 : Composition de surface des particules B et N déterminée par XPS	88
Tableau II-13 : Points iso électrique obtenus pour les particules commerciales.....	95
Tableau II-14 : Résultats de combinaison ACP et K-means	99
Tableau II-15 : Tableau récapitulatif des données utilisées pour l'analyse statistique	106
Tableau III-1: Mécanismes réactionnels possibles entre le fer 0 et le nitrate (Yang and Lee, 2005).....	110
Tableau III-2: Bilan des résultats obtenus avec les poudres commerciales	127
Tableau III-3 : Composition élémentaire (par EDX) des particules avant et après réaction..	132
Tableau IV-1 : Quantité de chrome adsorbée à la surface des particules utilisées (mmol m ⁻²)	146
Tableau IV-2 : Constantes cinétiques pour une loi du pseudo premier ordre concernant la dégradation du chrome et de l'oxygène dissous.....	147
Tableau IV-3 : Caractéristiques des échantillons de sol prélevés à 2,4 et 4,8 m et de l'eau souterraine	154
Tableau V-1 : Concentrations des eaux souterraines en solvants chlorés avant traitement (mars 2010) en Pz10.....	169
Tableau V-2 : Concentrations en composés chlorés dans le sol dans la zone source	170
Tableau V-3 : Concentrations des solvants chlorés dans les eaux	179
Tableau V-4 : Caractéristiques physico-chimiques de la terre utilisée	182
Tableau V-5 : Liste des composés chlorés analysés pour chaque échantillon	185
Tableau V-6 : Variation des concentrations en TCE dans les témoins	185

Annexes du chapitre II

Synthèse de particules au jus de raisin et au dithionite

Matériels et Méthodes

Synthèse à partir de jus de raisin

A 300 mL de jus de raisin pur, on a ajouté 100 mL de solution de sulfate de fer II [0,5 M], (obtenue par dissolution de 15,09 g de $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 97\%)$ dans 100 mL d'eau ultra pure). Le mélange a été versé dans un flacon en verre fermé de 500 mL puis mis sur une table d'agitation dans une armoire thermostatée (incubateur) à 50 °C.

Synthèse de particules avec du dithionite

La méthode choisie est brevetée (N° Brevet **US 7,674,526 B2**). On a fait réagir 50 mL de dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [0,2 M] avec 40 mL de solution de sulfate de fer II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 97\%$) [0,1 M] dans une fiole de 100 mL. Une solution d'acide chlorhydrique [10^{-4} M] a été préparée ainsi qu'une solution de soude [0,01 M].

La synthèse des particules a été effectuée en boîte à gants sous azote à $\text{pH} \geq 10$. Elle a consisté à ajouter la solution de dithionite goutte à goutte dans la solution de fer II. Parallèlement, le pH a été ajusté entre 10 et 12 à la soude. La suspension obtenue a été transférée dans un flacon en verre de 1000 mL fermé.

Le temps de réaction donné dans le brevet est de 4 h, mais nous l'avons prolongé. Après 12 h de réaction, la suspension a été centrifugée à $25\,000 \text{ tr min}^{-1}$ durant 20 min. Le surnageant a été éliminé, 90 mL de solution HCl [10^{-4} M] ont été ajoutés et le mélange a été de nouveau centrifugé à $25\,000 \text{ tr min}^{-1}$ durant 20 min. Cette opération a été répétée avec de l'eau ultra pure. A la fin, les particules ont été mises en suspension dans une solution d'eau ultra pure contenant avec 5% vol. d'éthanol.

Les techniques utilisées pour la caractérisation de ces particules ont été expliquées dans la partie Matériels et Méthodes.

Résultats

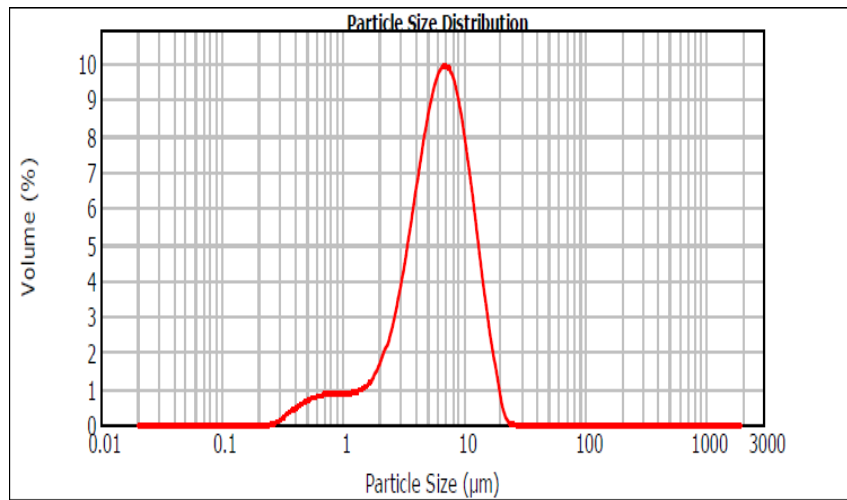
A partir de jus de raisin

La synthèse des particules à partir de jus de raisin a pris plus de temps que celle avec le thé ou le dithionite. Aucun changement de couleur n'a été observé après la réaction entre le jus de raisin et le sulfate de fer. Il a fallu 5 jours pour observer un précipité se former ce qui rend la couleur de la solution plus foncée. La quantité de particules produites par cette méthode est inférieure à la quantité produite avec le thé vert.

Caractérisation des particules synthétisées

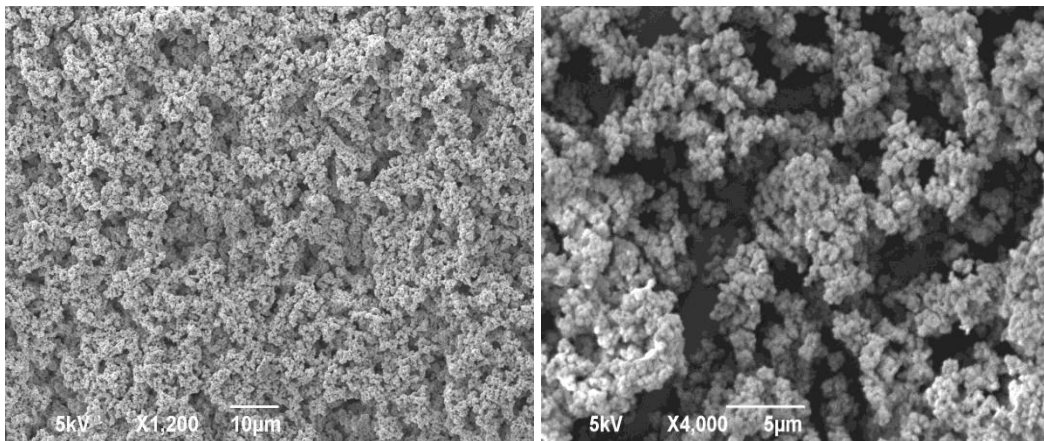
Distribution granulométrique

Les particules obtenues ont un D_{v50} de l'ordre de $6,17 \mu\text{m}$ (Annexe II-1), inférieur à celui mesuré avec le thé vert. Cette méthode de synthèse du fer zéro valent n'a pas été trouvée dans la bibliographie.



Annexe II-1 : Distribution granulométrique des particules de fer synthétisées avec du jus de raisin

Morphologie des particules



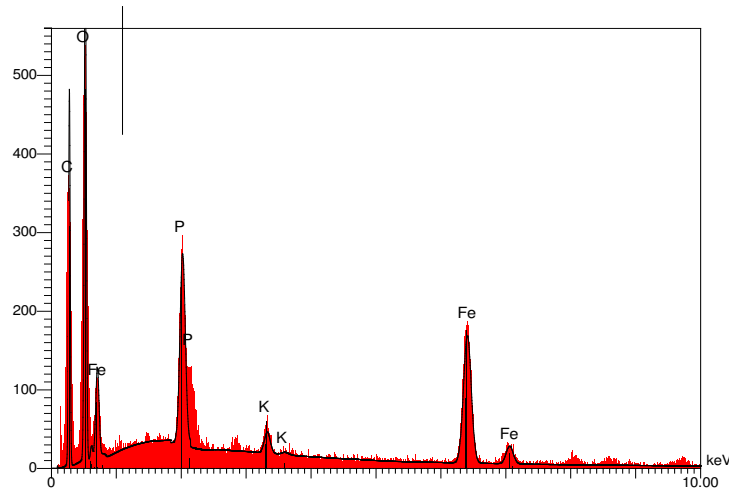
Annexe II-2: Images observées au MEB des particules synthétisées avec du jus de raisin

L'échantillon de particules observé est séché sous hotte aspirante avant d'être introduit dans le MEB, les particules sèchent donc sous forme d'agrégats poreux, cependant, les particules élémentaires ont une morphologie plus ou moins sphérique. L'agrégation des particules est aggravée par le mode de séchage de l'échantillon (sous hotte ventilée).

Composition élémentaire

La teneur en fer élémentaire de l'échantillon analysé est de 32% ce qui est supérieur à la teneur trouvée dans les particules produite avec du thé (15%). La teneur en carbone (14%) et en oxygène (38%) est due aux polyphénols présents dans le jus de raisin.

L'EDX détecte du phosphore, ce qui n'était pas le cas pour le thé vert (Njagi et al., 2011) il existe un pic correspondant au phosphore à 2 keV (Annexe II-3) qui proviendrait des cellules végétales présentes dans le raisin et qui s'adsorbent sur les particules synthétisées (surtout à pH acide).



Annexe II-3 : Spectre EDX des particules synthétisées avec du jus de raisin

Annexe II-4 : Composition élémentaire des particules synthétisées par du jus de raisin donnée par l'EDX

<i>Élément</i>	<i>Pourcentage massique (%)</i>
C	14,10
O	38,81
P	12,72
K	2,16
Fe	32,20

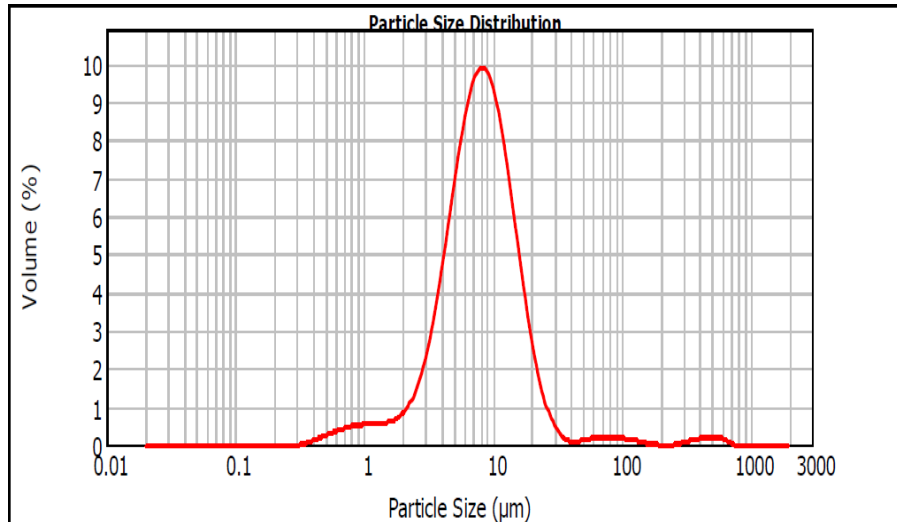
A partir de dithionite

La synthèse a été effectuée en boîte à gants sous azote, avec un contrôle de pH tout au long du mélange des réactifs. La solution finale devient instantanément noire et des particules noires apparaissent après 5 mn de réaction.

Caractérisation des particules synthétisées

Distribution granulométrique

Les particules synthétisées ne sont pas séchées au préalable, elles sont analysées en solution. La distribution granulométrique donne un D_{v50} de 7,9 μm (Annexe II-5). Les résultats publiés dans le brevet utilisé comme référence (**USA 7,674,526 B2**) correspondent à une taille maximale des particules qui ne dépasse pas 3 μm . La synthèse avec du borohydrure produit des particules sphériques de 50 nm de diamètre.

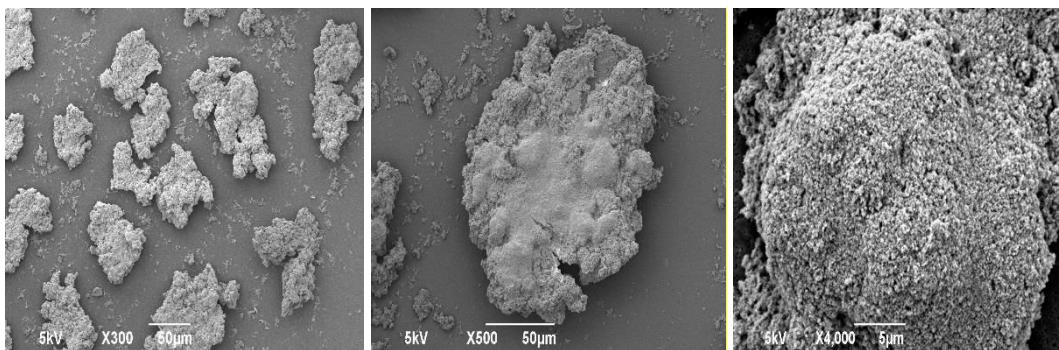


Annexe II-5 : Courbe de distribution granulométrique des particules synthétisées par dithionite

Morphologie des particules

Pour ces suspensions synthétisées à partir de dithionite comme pour celles du thé vert, la synthèse a été faite en phase liquide, mise en suspension et pas séchées. Cependant, pour l'observation au MEB il a fallu les sécher sous hotte aspirante, ce qui explique leur morphologie sous forme de paquets. En faisant un agrandissement à 4000 on observe bien que ces « paquets » sont constitués de fines particules qui ne sont pas sphériques (Annexe II-6).

Dans le brevet utilisé, les particules formées sont sous forme de plaques et forment des agrégats. Selon Sun (Sun et al., 2008) les particules obtenues par réduction de sel de fer par du dithionite sont sous forme de plaquettes cristallines noires formées d'une mixture de petites particules élémentaires de fer inférieures à 10 nm d'épaisseur.

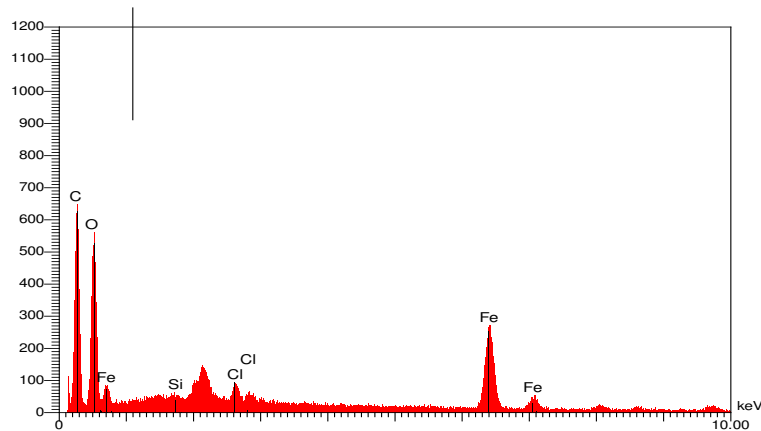


Annexe II-6 : Images observées au MEB des particules synthétisées avec du dithionite

Composition élémentaire

Les résultats obtenus par EDX sont présentés en Annexe II-7 et II-8, les particules sont principalement composées de carbone et d'oxygène (42% et 36% massique) tandis que la fraction en fer élémentaire ne représente que 21%. On trouve dans la littérature que les particules sont rapidement oxydées et leur composition en sulfure est plus importante dans les agrégats les plus larges, avec un ratio Fe/S qui n'est pas uniforme sur l'ensemble de ces particules (Sun et al., 2008). L'analyse EDX dans la bibliographie (Sun et al., 2008) et le brevet

(USA 7,674,526 B2) indique la présence de plusieurs phases cristallines due aux sulfites hydratés. Le pic du soufre est absent du spectre EDX cela n'est pas représentatif de tout notre échantillon.



Annexe II-7 : Spectre EDX donnant la composition élémentaire des particules synthétisées avec du dithionite

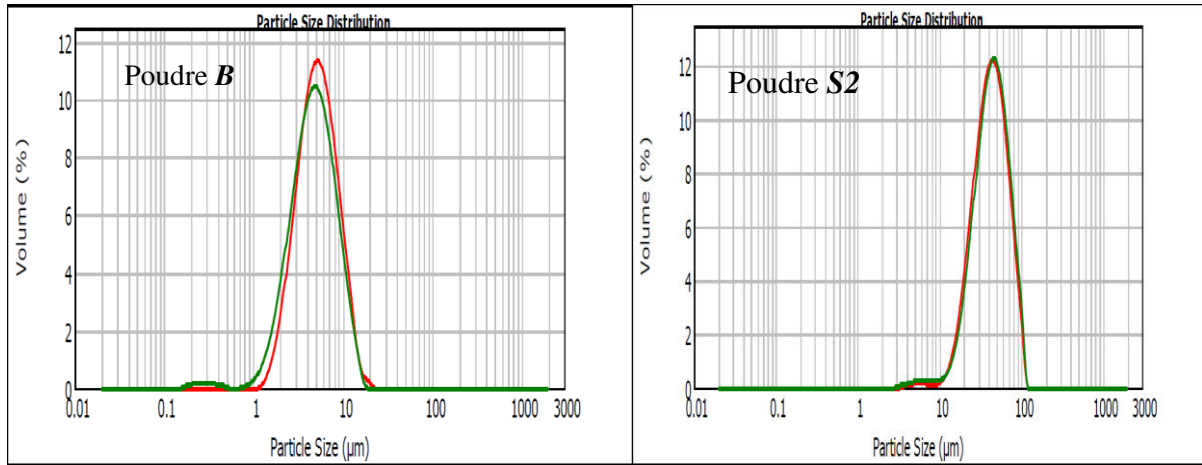
Annexe II-8 : Composition élémentaire des particules synthétisées par dithionite donnée par l'EDX

<i>Élément</i>	<i>Pourcentage massique (%)</i>
C	41,9
O	35,9
Cl	1,1
Fe	21,1

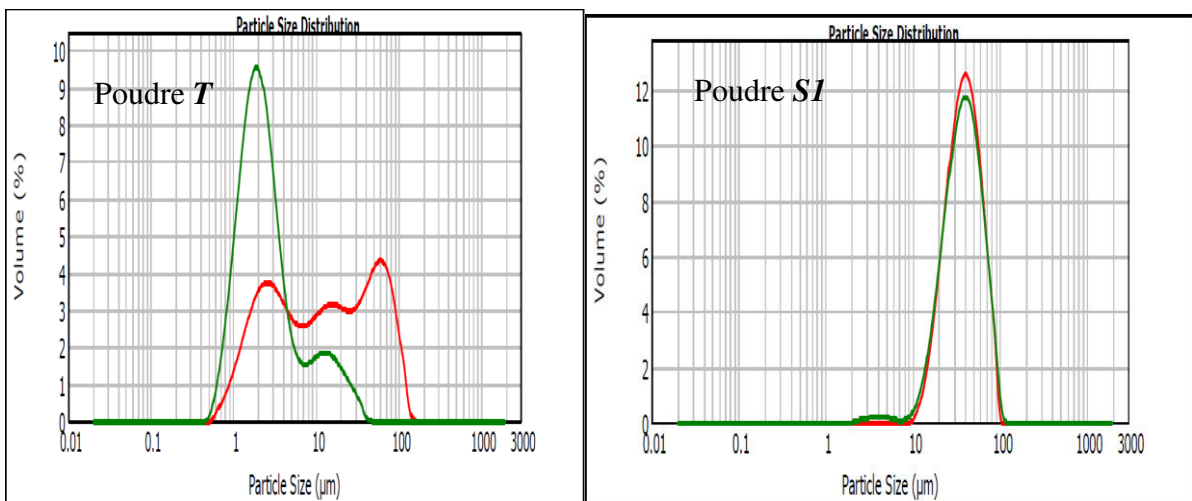
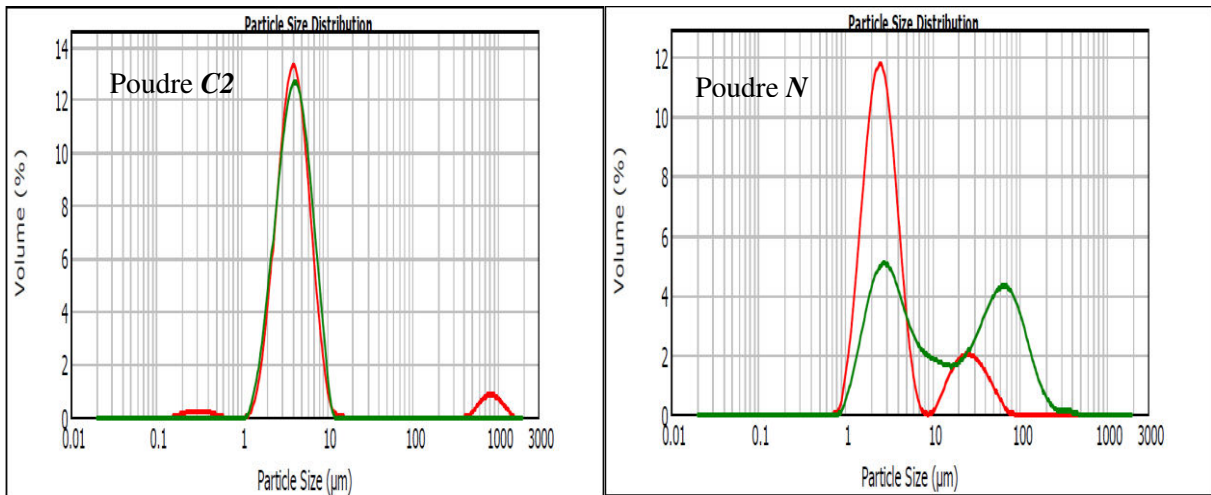
Les particules synthétisées par cette technique s'oxydent très rapidement à l'air ambiant. Dans la littérature, on trouve que le temps d'analyse des particules par DRX suffit à les oxyder, elles deviennent rapidement marron et sont principalement composées de précipités de Fe(II)-HSO₃.H₂O. Les analyses par microscopie électronique à transmission montrent que le ratio Fe:S n'est pas uniforme sur la même plaquette analysée. Cependant une analyse FRX (fluorescence à rayons X) d'échantillon lyophilisé a montré que le rapport massique moyen Fe:S était approximativement de 3:1 .

Ce même échantillon était principalement composé de Fe₂O₃ à 59,6% massique et de SO₃ à 32,5% massique, le SO₃ ne représentait que 0,82% (Sun et al., 2008).

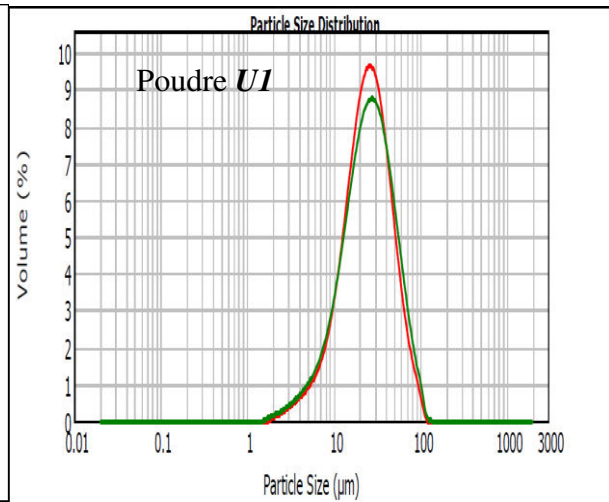
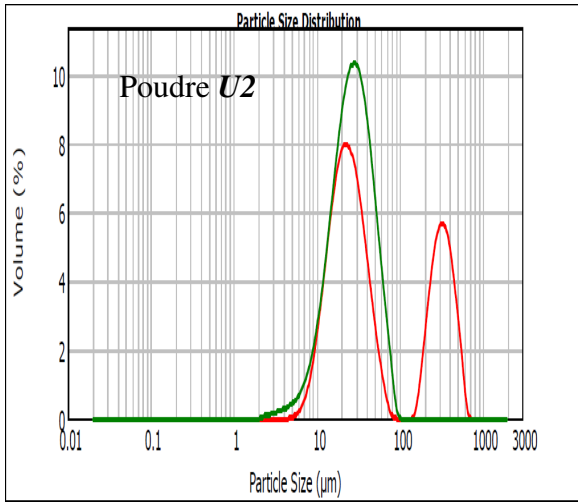
Annexe II- 9 : Courbes de distribution granulométrique pour l'ensemble des particules de fer commerciales



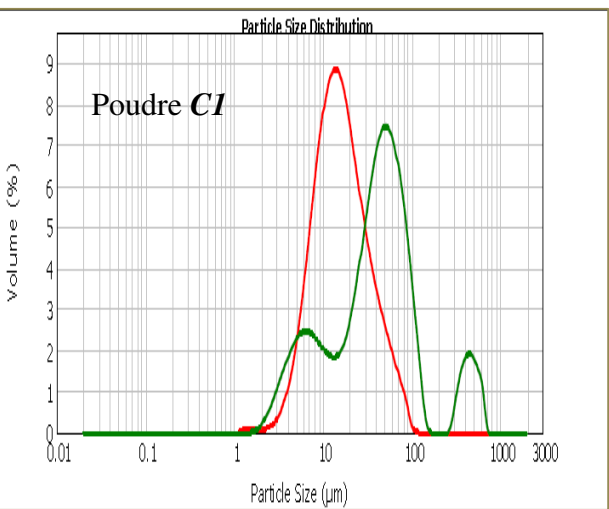
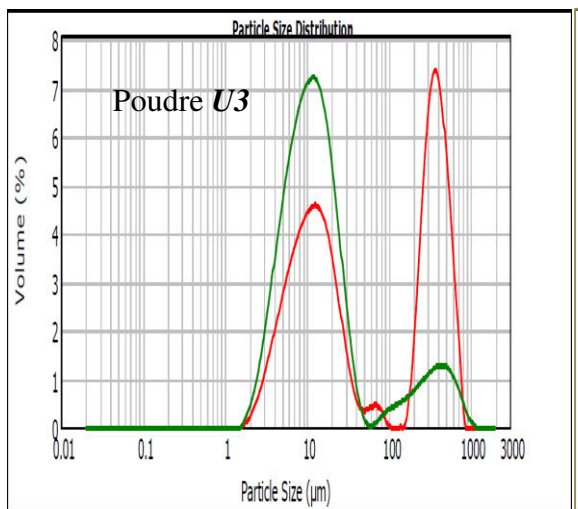
Avec ultrasons ————
 Sans ultrasons ————



Avec ultrasons ————
 Sans ultrasons ————



Avec ultrasons ————
 Sans ultrasons ————



Annexe II- 10 : Spectroscopie Mössbauer

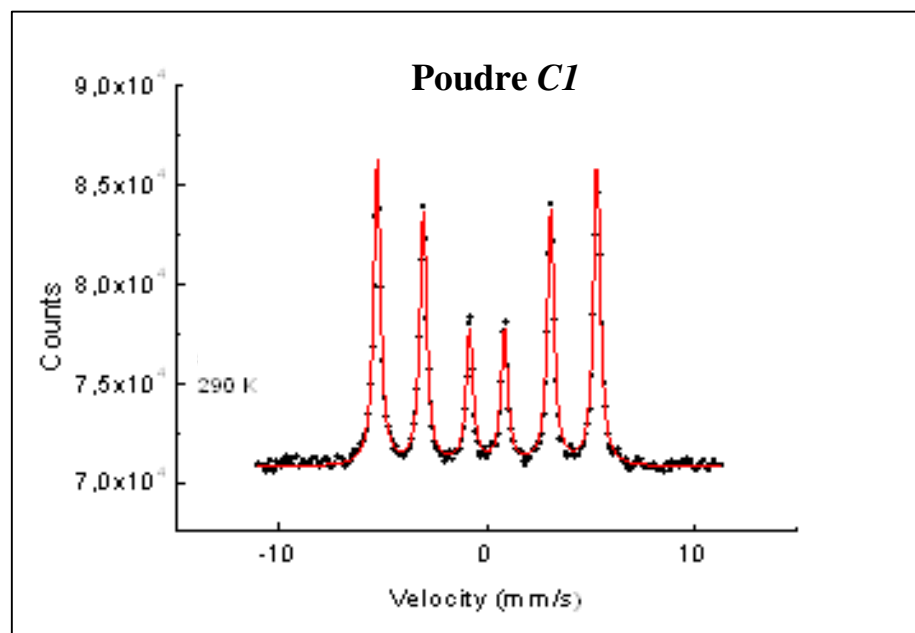
L'analyse Mössbauer effectuée sur nos échantillons repose sur l'absorption résonante de photons γ par les noyaux d'atome de fer. La source de rayonnement γ contient du ^{57}Co radioactif qui se désintègre en un état excité du ^{57}Fe . L'élément ^{57}Fe revient à son état fondamental en mettant un photon γ .

Le photon émis est absorbé par un noyau de fer de l'échantillon analysé à condition que l'énergie du photon soit égale à une énergie d'excitation du noyau absorbeur. Pour moduler l'énergie des photons γ par effet Doppler, la source est appliquée à vitesse variable.

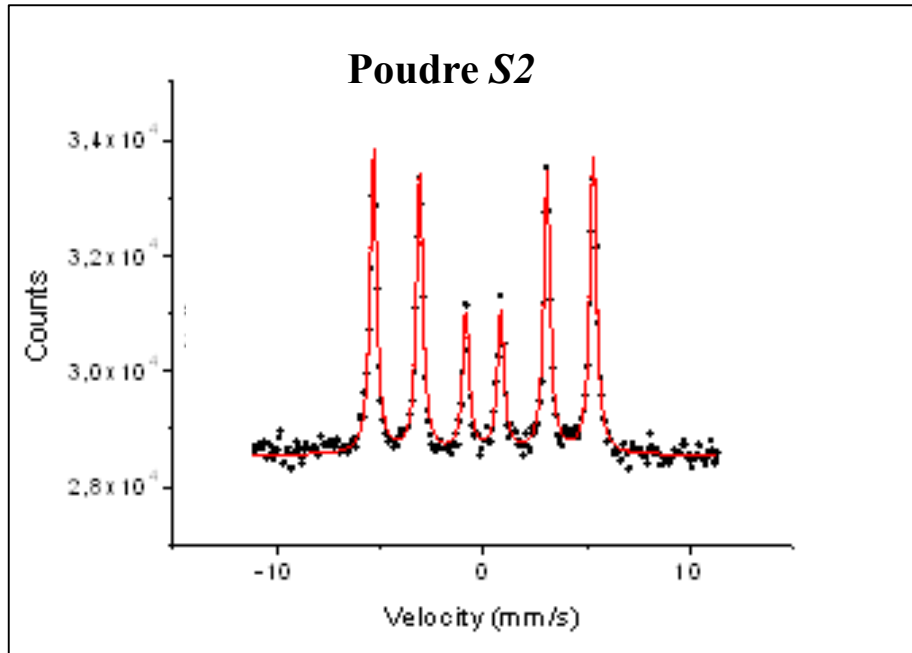
C'est ce qui permet d'observer des niveaux hyperfins du fer. Une dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire des atomes de fer et des atomes voisins est engendrée par des perturbations électriques et magnétiques.

Le spectre résultant est représenté par l'intensité (en coups) en fonction de la gamme de vitesse (en mm s^{-1}). Les points expérimentaux sont modélisés afin de déterminer une courbe globale.

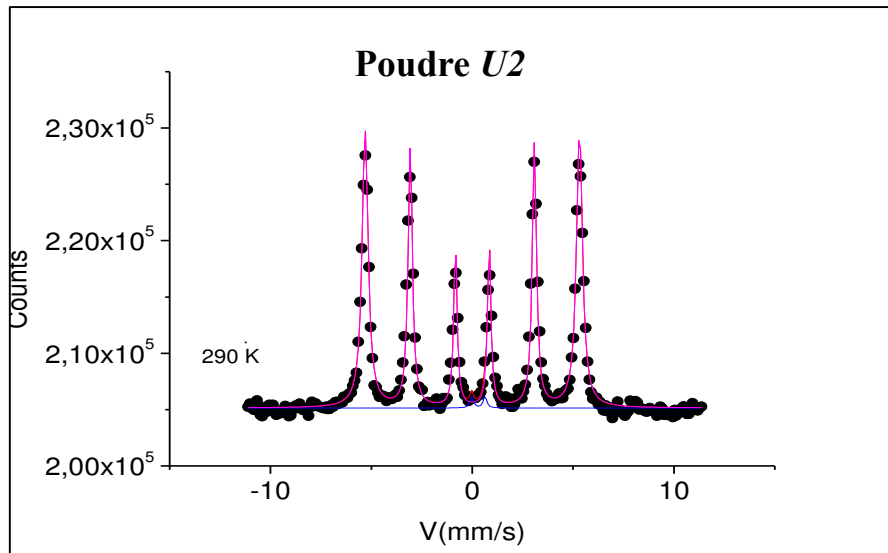
Poudre <i>CI</i>	CS (mm/s)	QS or ϵ (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abondance
290 K α -Fer	0	0	329	100



Poudre <i>S2</i>	CS (mm/s)	QS or ε (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abundance
290 K				
α -Fer	0	0	329	100

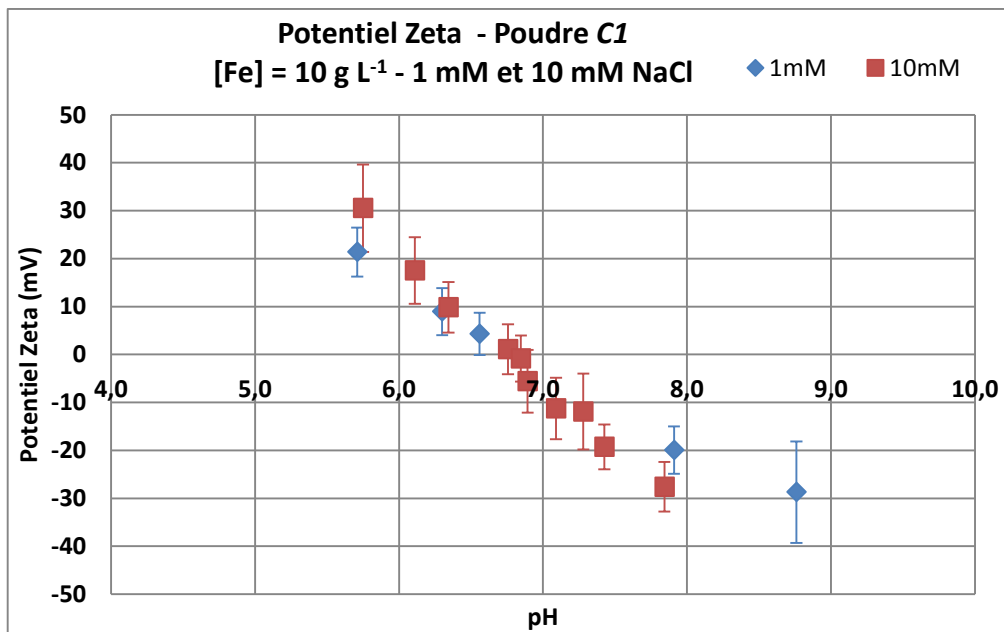


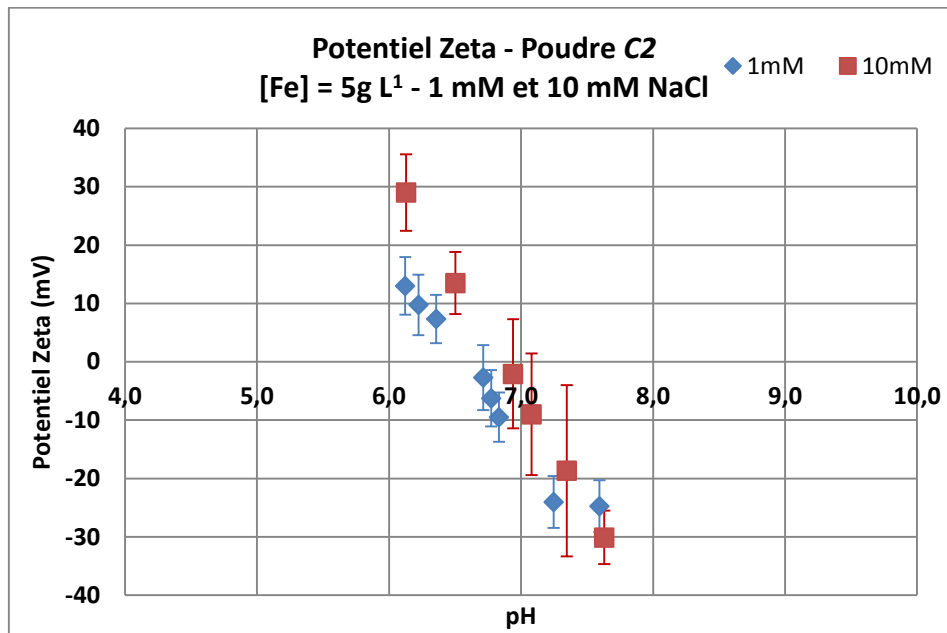
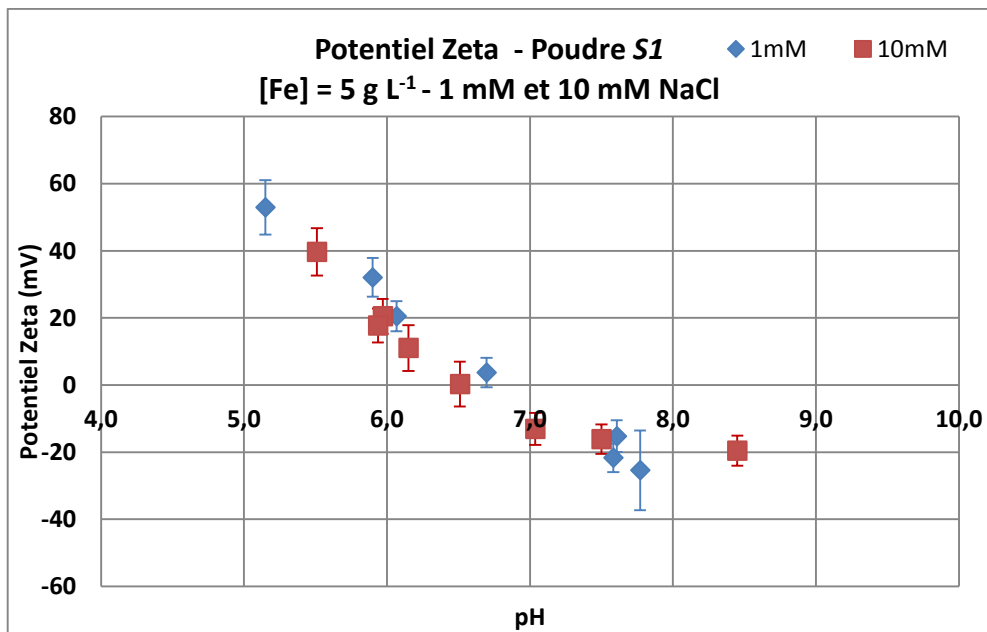
Poudre <i>U2</i>	CS (mm/s)	QS or ε (mm/s)	H (kOe)	RA (%) abundance
290 K				
α -Fer	0	0	329	99
Fe ^{III}	0,31	0,65		1

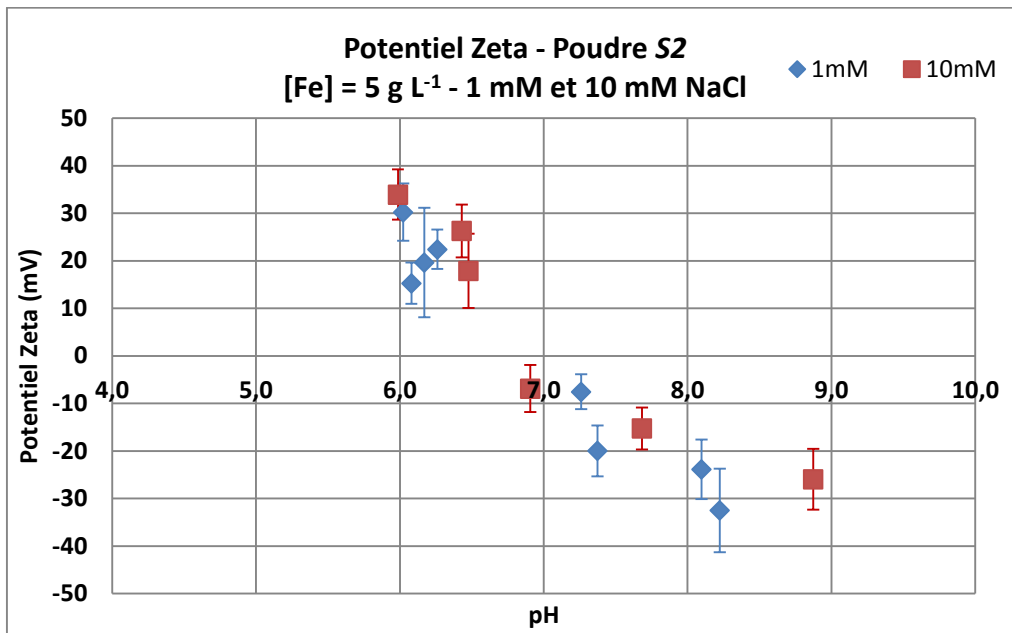
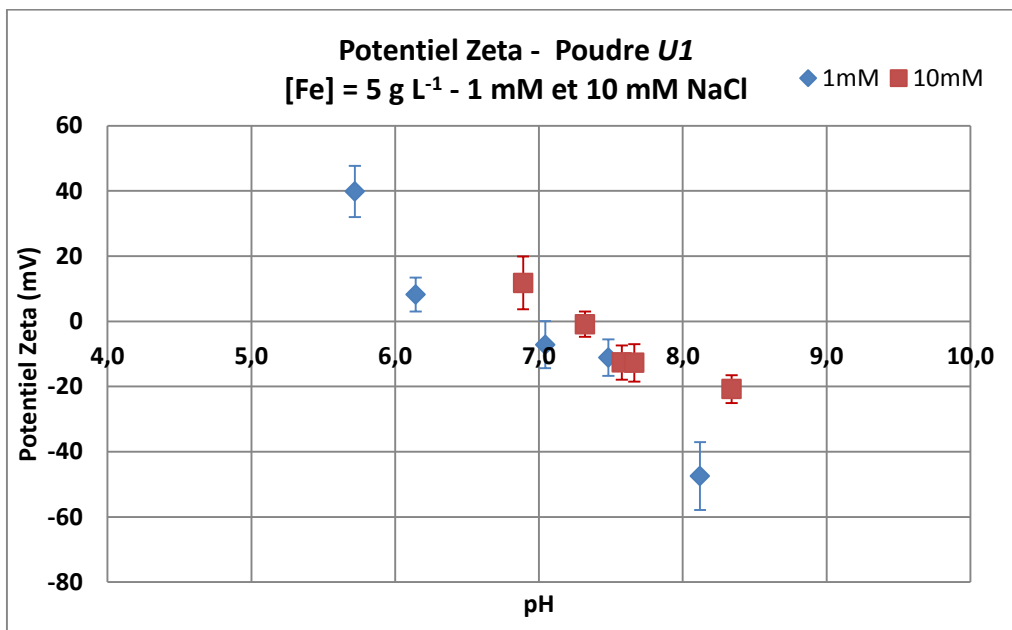


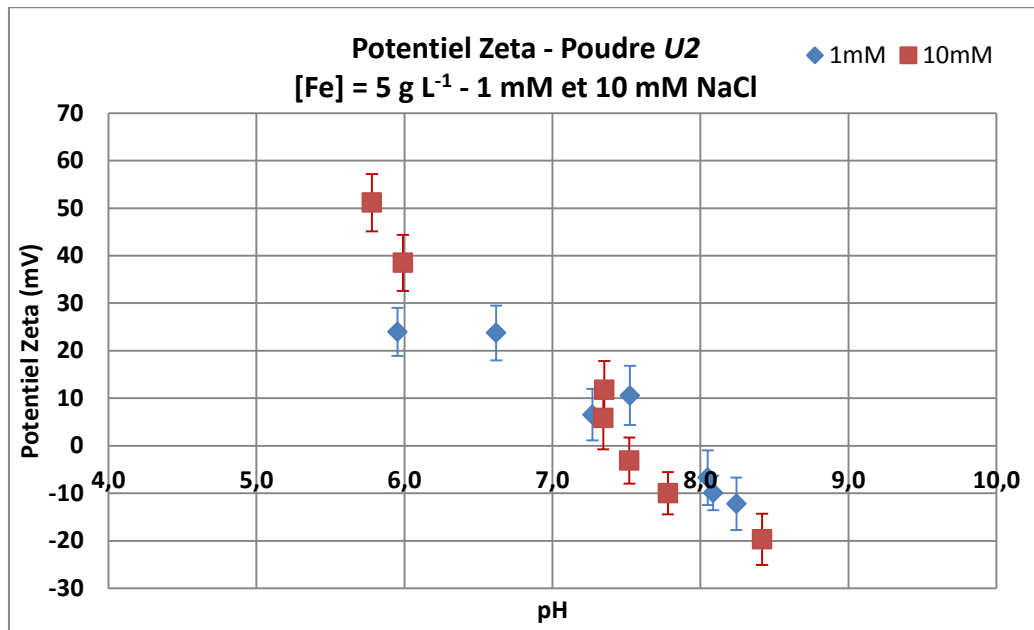
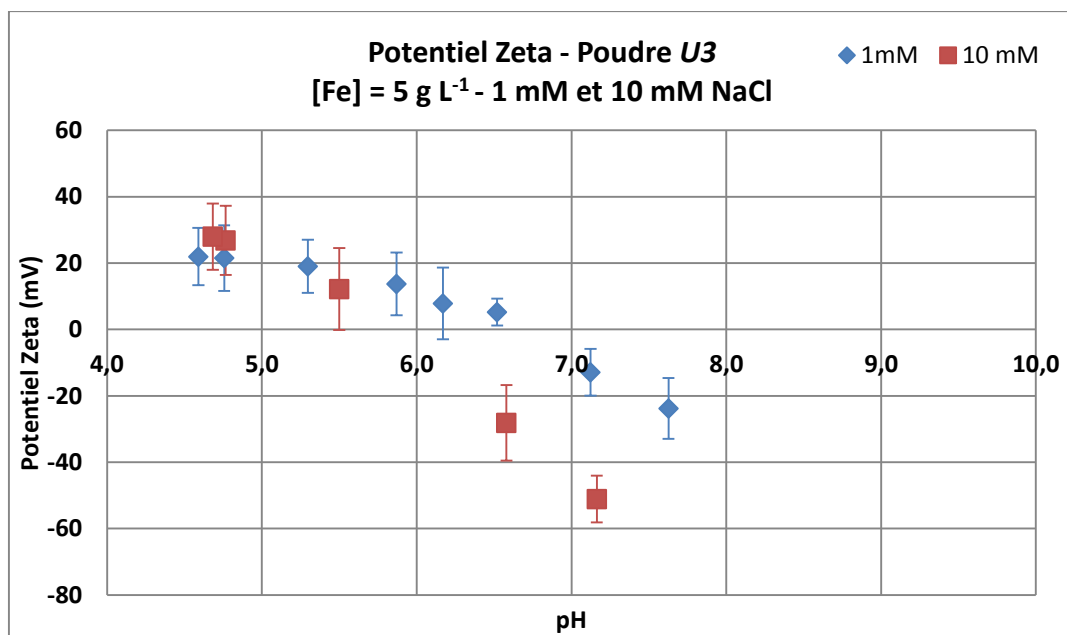
Annexe II- 11 : Potentiel zêta en fonction du pH

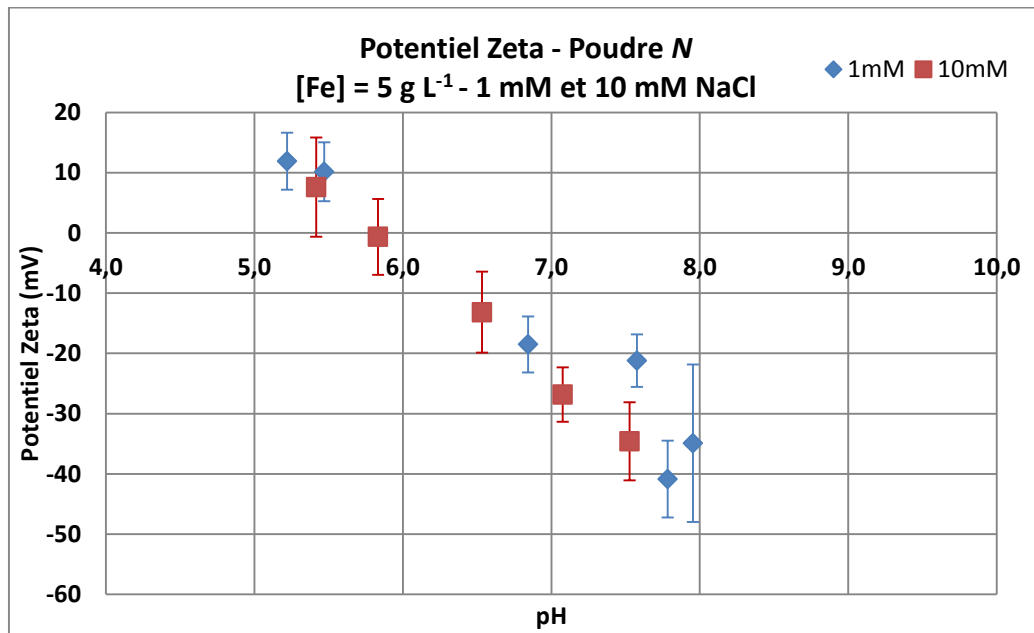
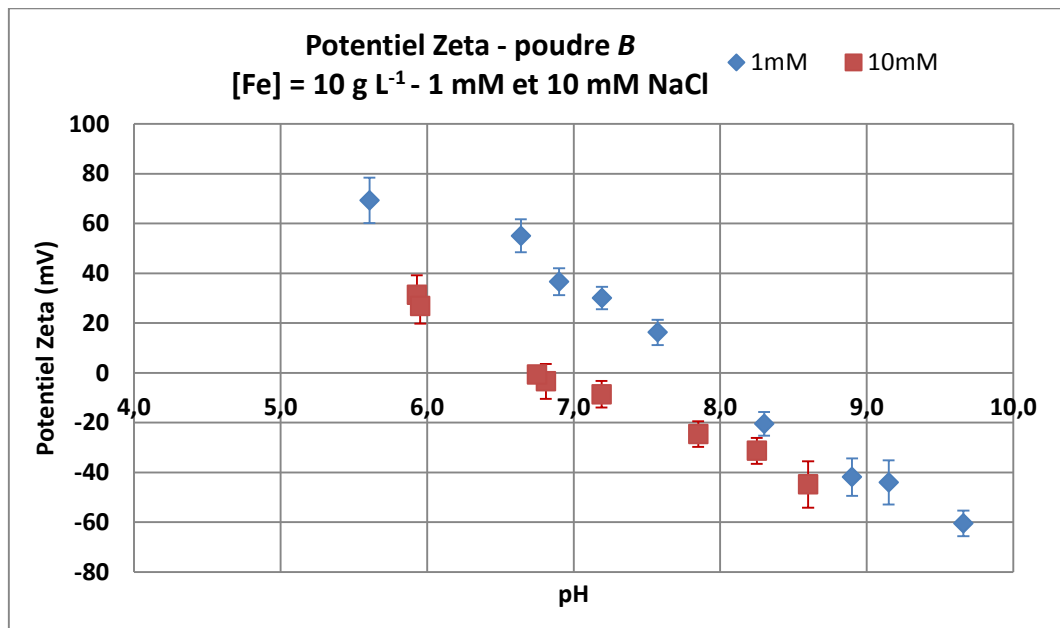
Poudre C1



Poudre C2Poudre S1

Poudre S2Poudre U1

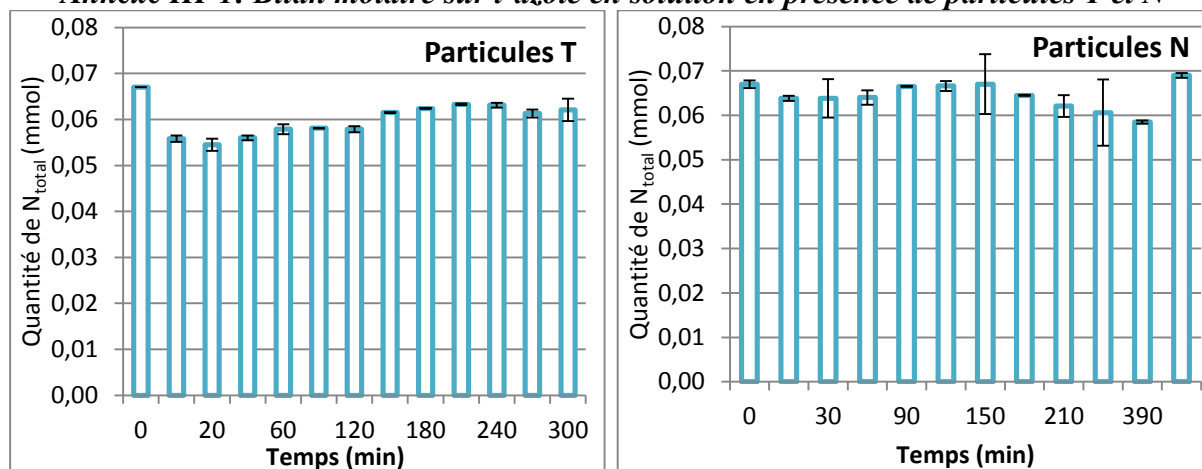
Poudre U2Poudre U3

Poudre NPoudre B

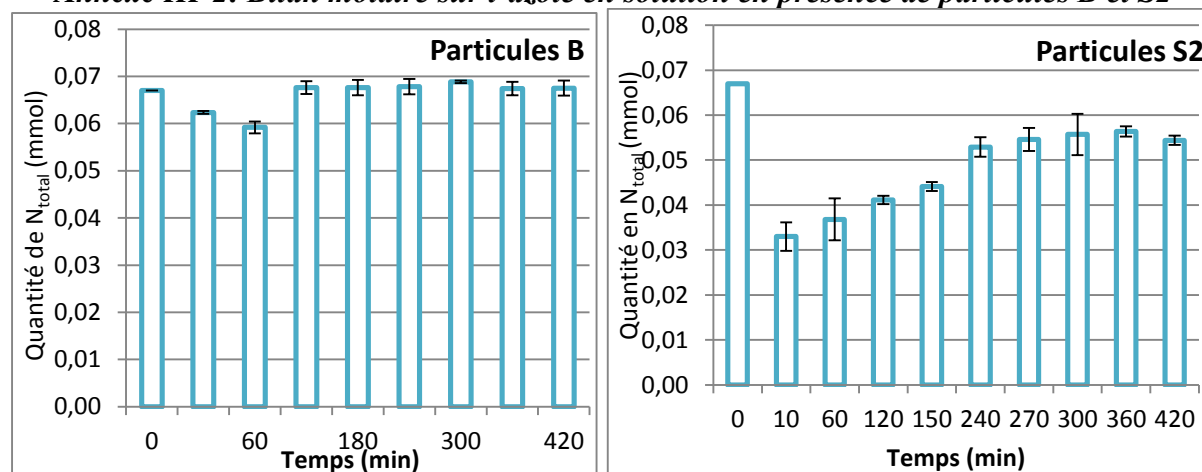
Annexes du chapitre III

Bilan molaire sur l'azote

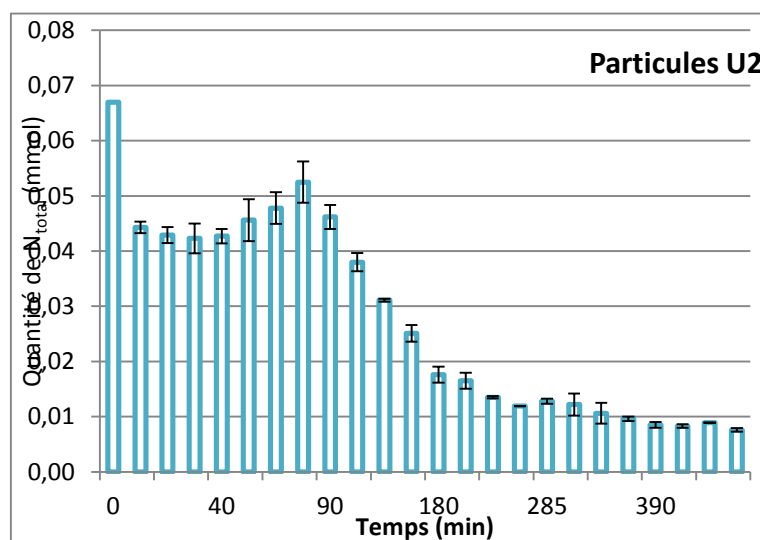
Annexe III-1: Bilan molaire sur l'azote en solution en présence de particules T et N

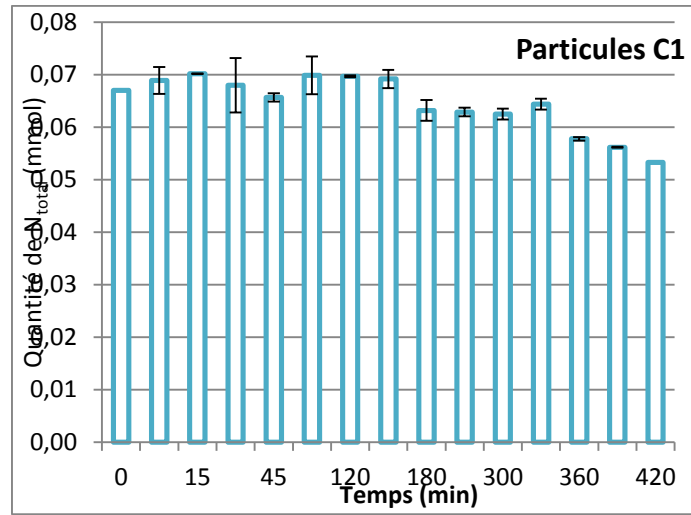


Annexe III-2: Bilan molaire sur l'azote en solution en présence de particules B et S2



Annexe III-3: Bilan molaire sur l'azote en solution en présence de particules U2 et C1





Bilan molaire sur les charges***Annexe III-4: Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre T***

Temps (min)	Anions (mmol)		Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO₃⁻	Cl⁻	NH₄⁺	K⁺	H⁺	Somme anions	Somme cations	2[Fe²⁺] + 3[Fe³⁺]	Somme N_{Moyen}
0	0,067	0,73	0	0,07	0,64	0,7970	0,7186	0,0784	0,067
8	0,0424	0,9424	0,0134	0,0674	0,0001	1,0248	0,0808	0,9440	0,0558
20	0,0371	0,9530	0,0174	0,0648	0,0000	1,0313	0,0822	0,9491	0,0545
40	0,0313	0,8964	0,0247	0,0647	0,0001	0,9722	0,0895	0,8827	0,0560
60	0,0282	0,8758	0,0297	0,0646	0,0000	0,9510	0,0943	0,8567	0,0579
90	0,0211	0,8399	0,0369	0,0650	0,0002	0,9120	0,1021	0,8099	0,0581
120	0,0178	0,8266	0,0402	0,0643	0,0002	0,8967	0,1047	0,7919	0,0579
150	0,0074	0,7884	0,0541	0,0619	0,0003	0,8539	0,1163	0,7376	0,0615
180	0,0069	0,8515	0,0556	0,0650	0,0001	0,9186	0,1207	0,7979	0,0624
210	0,0019	0,7610	0,0615	0,0634	0,0002	0,8251	0,1250	0,7001	0,0633
240	0,0013	0,8013	0,0619	0,0648	0,0001	0,8659	0,1267	0,7391	0,0631
270	0,0006	0,7441	0,0608	0,0628	0,0002	0,8069	0,1238	0,6831	0,0613
300	0,0005	0,7881	0,0616	0,0655	0,0003	0,8531	0,1275	0,7257	0,0621

1.

2.

Annexe III-5 : Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre N

Temps (min)	Anions (mmol)			Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	H ⁺	Somme anions	Somme cations	2[Fe ²⁺] + 3[Fe ³⁺]	Somme N _{Moyen}
0	0,067	0	0,7300	0	0,0700	0,6486	0,7970	0,7186	0,0784	0,067
5	0,0404	0,0013	0,8980	0,0301	0,0858	0,00053	0,9396	0,1165	0,8231	0,0718
15	0,0343	0,0010	0,8204	0,0285	0,0834	0,00021	0,8557	0,1121	0,7436	0,0638
30	0,0281	0,0015	0,8099	0,0342	0,0881	0,00028	0,8395	0,1225	0,7170	0,0638
45	0,0207	0,0020	0,7983	0,0413	0,0881	0,00038	0,8211	0,1297	0,6913	0,0640
60	0,0124	0,0025	0,7024	0,0471	0,0831	0,00107	0,7174	0,1312	0,5862	0,0620
90	0,0068	0,0018	0,7450	0,0578	0,0805	0,00205	0,7537	0,1404	0,6132	0,0665
120	0,0066	0,0012	0,7571	0,0587	0,0808	0,00266	0,7650	0,1422	0,6227	0,0666
150	0,0062	0,0017	0,7054	0,0592	0,0846	0,00190	0,7132	0,1456	0,5676	0,0670
180	0,0064	0,0012	0,7200	0,0569	0,0779	0,00074	0,7276	0,1355	0,5921	0,0645
210	0,0081	0,0010	0,7276	0,0529	0,0779	0,00106	0,7368	0,1319	0,6049	0,0621
240	0,0057	0,0010	0,6251	0,0519	0,0689	0,00114	0,6318	0,1220	0,5098	0,0586
270	0,0061	0,0014	0,7325	0,0535	0,1049	0,00071	0,7400	0,1592	0,5808	0,0611
330	0,0058	0,0011	0,6843	0,0537	0,0726	0,00135	0,6912	0,1277	0,5635	0,0606
360	0,0057	0,0010	0,6632	0,0529	0,0720	0,00121	0,6698	0,1262	0,5437	0,0596
390	0,0058	0,0009	0,6799	0,0518	0,0678	0,00136	0,6866	0,1210	0,5656	0,0585
420	0,0058	0,0007	0,6937	0,0514	0,0661	0,00002	0,7001	0,1175	0,5826	0,0579
450	0,0057	0,0007	0,6585	0,0625	0,0826	0,00002	0,6650	0,1452	0,5198	0,0690

*Annexe III-6 : Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre B**Particules B*

Temps (min)	Anions (mmol)		Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO_3^-	Cl^-	K^+	NH_4^+	H^+	Somme anions	Somme cations	$2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}]$	Somme N_{Moyen}
0	0,067	0,73	0,078	0,000	0,47	0,73	0,55	0,18	0,00
30	0,02	0,70	0,079	0,041	0,00	0,72	0,12	0,60	0,06
60	0,00	0,69	0,075	0,058	0,00	0,69	0,13	0,56	0,06
120	0,00	0,70	0,082	0,067	0,00	0,70	0,15	0,55	0,07
180	0,00	0,69	0,082	0,067	0,00	0,69	0,15	0,54	0,07
240	0,00	0,66	0,085	0,067	0,00	0,66	0,15	0,51	0,07
300	0,00	0,65	0,078	0,067	0,00	0,65	0,15	0,51	0,07
360	0,00	0,66	0,081	0,067	0,00	0,66	0,15	0,51	0,07
420	0,00	0,65	0,082	0,067	0,00	0,65	0,15	0,50	0,07
1440	0,00	0,64	0,080	0,067	0,00	0,64	0,15	0,49	0,07

Annexe III-7 : Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre S2

<i>Particules S2</i>										
Temps (min)	Anions (mmol)			Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	H ⁺	Somme anions	Somme cations	2[Fe ²⁺] + 3[Fe ³⁺]	Somme N _{Moyen}
0	0,0670	0,0000	0,7300	0,0000	0,0700	0,6486	0,7970	0,7186	0,0784	0,0670
5	0,0333	0,0000	0,5548	0,0007	0,0685	0,4033	0,5624	0,5350	0,0275	0,0310
10	0,0341	0,0000	0,5483	0,0011	0,0673	0,4066	0,5677	0,5461	0,0216	0,0330
20	0,0287	0,0000	0,4767	0,0014	0,0739	0,4098	0,5502	0,5519	-0,0017	0,0306
30	0,0295	0,0000	0,4899	0,0014	0,0678	0,3435	0,4889	0,4783	0,0106	0,0263
60	0,0313	0,0000	0,4978	0,0022	0,0741	0,2686	0,6097	0,4206	0,1891	0,0368
90	0,0314	0,0000	0,4934	0,0024	0,0851	0,1787	0,5965	0,3615	0,2350	0,0361
120	0,0376	0,0000	0,5351	0,0029	0,0808	0,0531	0,6066	0,2213	0,3853	0,0411
150	0,0401	0,0000	0,5495	0,0034	0,0824	0,0003	0,6290	0,1747	0,4542	0,0441
180	0,0368	0,0004	0,5304	0,0066	0,0879	0,0004	0,5849	0,1994	0,3855	0,0441
210	0,0370	0,0010	0,6918	0,0234	0,0811	0,0005	0,7678	0,2095	0,5583	0,0614
240	0,0303	0,0011	0,5903	0,0200	0,0868	0,0004	0,6536	0,2220	0,4316	0,0529
270	0,0259	0,0010	0,5846	0,0259	0,0930	0,0004	0,6718	0,2378	0,4340	0,0546
300	0,0135	0,0008	0,5191	0,0382	0,0894	0,0005	0,5948	0,2634	0,3314	0,0557
330	0,0115	0,0006	0,5335	0,0430	0,0963	0,0004	0,5387	0,2755	0,2632	0,0535
360	0,0086	0,0004	0,5850	0,0483	0,0966	0,0003	0,5889	0,2868	0,3021	0,0564
390	0,0044	0,0000	0,4807	0,0499	0,0956	0,0003	0,4881	0,2927	0,1954	0,0551
420	0,0046	0,0000	0,6210	0,0494	0,0958	0,0003	0,7408	0,2887	0,4521	0,0544
450	0,0028	0,0000	0,4872	0,0506	0,0984	0,0004	0,5065	0,2972	0,2093	0,0539
480	0,0023	0,0000	0,5045	0,0504	0,1001	0,0003	0,4994	0,2981	0,2014	0,0516
510	0,0017	0,0000	0,4770	0,0457	0,0948	0,0002	0,4605	0,2872	0,1734	0,0487
540	0,0016	0,0000	0,5742	0,0502	0,1101	0,0002	0,5792	0,3264	0,2528	0,0528
1410	0,0002	0,0000	0,5361	0,0493	0,1137	0,0014	0,5098	0,3277	0,1821	0,0492

Annexe III-8 : Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre U2**Particules U2**

Temps (min)	Anions (mmol)			Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	H ⁺	Somme anions	Somme cations	2[Fe ²⁺] + 3[Fe ³⁺]	Somme N _{Moyen}
0	0,067	0	0,7300	0	0,0700	0,6486	0,7970	0,7186	0,0784	0,067
10	0,0429	0,0000	0,6040	0,0014	0,0594	0,1886	0,6468	0,2494	0,3974	0,0443
20	0,0415	0,0000	0,5918	0,0014	0,0606	0,0998	0,6333	0,1618	0,4715	0,0429
30	0,0406	0,0000	0,5724	0,0017	0,0548	0,0606	0,6130	0,1171	0,4959	0,0423
40	0,0407	0,0000	0,5767	0,0021	0,0598	0,0207	0,6173	0,0825	0,5348	0,0427
50	0,0438	0,0000	0,6177	0,0019	0,0509	0,0229	0,6614	0,0757	0,5857	0,0456
60	0,0456	0,0000	0,6357	0,0022	0,0563	0,0036	0,6813	0,0620	0,6193	0,0478
75	0,0491	0,0009	0,6983	0,0025	0,0586	0,0006	0,7483	0,0617	0,6866	0,0525
90	0,0431	0,0004	0,6302	0,0027	0,0598	0,0006	0,6737	0,0631	0,6106	0,0462
105	0,0415	0,0005	0,6526	0,0029	0,0596	0,0006	0,6946	0,0631	0,6315	0,0450
120	0,0339	0,0000	0,6548	0,0041	0,0589	0,0007	0,6887	0,0637	0,6250	0,0380
135	0,0269	0,0000	0,6652	0,0042	0,0697	0,0006	0,6920	0,0745	0,6175	0,0311
150	0,0194	0,0000	0,6304	0,0057	0,0792	0,0007	0,6497	0,0856	0,5641	0,0251
180	0,0116	0,0000	0,5729	0,0059	0,0721	0,0006	0,5846	0,0786	0,5060	0,0176
195	0,0096	0,0000	0,6038	0,0069	0,0819	0,0004	0,6134	0,0892	0,5242	0,0165
225	0,0063	0,0000	0,6153	0,0073	0,0820	0,0005	0,6215	0,0897	0,5318	0,0135
255	0,0046	0,0000	0,5002	0,0073	0,0861	0,0003	0,5048	0,0936	0,4112	0,0119
285	0,0054	0,0000	0,6578	0,0074	0,0910	0,0004	0,6632	0,0988	0,5644	0,0128
315	0,0068	0,0000	0,5470	0,0054	0,0448	0,0007	0,5538	0,0509	0,5028	0,0122
345	0,0057	0,0000	0,5454	0,0049	0,0583	0,0007	0,5511	0,0638	0,4873	0,0106
390	0,0037	0,0000	0,5547	0,0048	0,0603	0,0004	0,5584	0,0656	0,4927	0,0085
405	0,0032	0,0000	0,5420	0,0051	0,0671	0,0007	0,5452	0,0729	0,4723	0,0083
420	0,0029	0,0000	0,5208	0,0059	0,0619	0,0006	0,5237	0,0685	0,4552	0,0089
435	0,0029	0,0000	0,5431	0,0048	0,0693	0,0007	0,5459	0,0747	0,4712	0,0076
450	0,0020	0,0000	0,4677	0,0066	0,1053	0,0007	0,4698	0,1126	0,3572	0,0086
465	0,0019	0,0000	0,4737	0,0059	0,1050	0,0008	0,4757	0,1117	0,3639	0,0078
480	0,0025	0,0000	0,4998	0,0043	0,0808	0,0008	0,5023	0,0859	0,4164	0,0068

Annexe III-9 : Bilan molaire sur les charges présentes en suspension avec la poudre C1

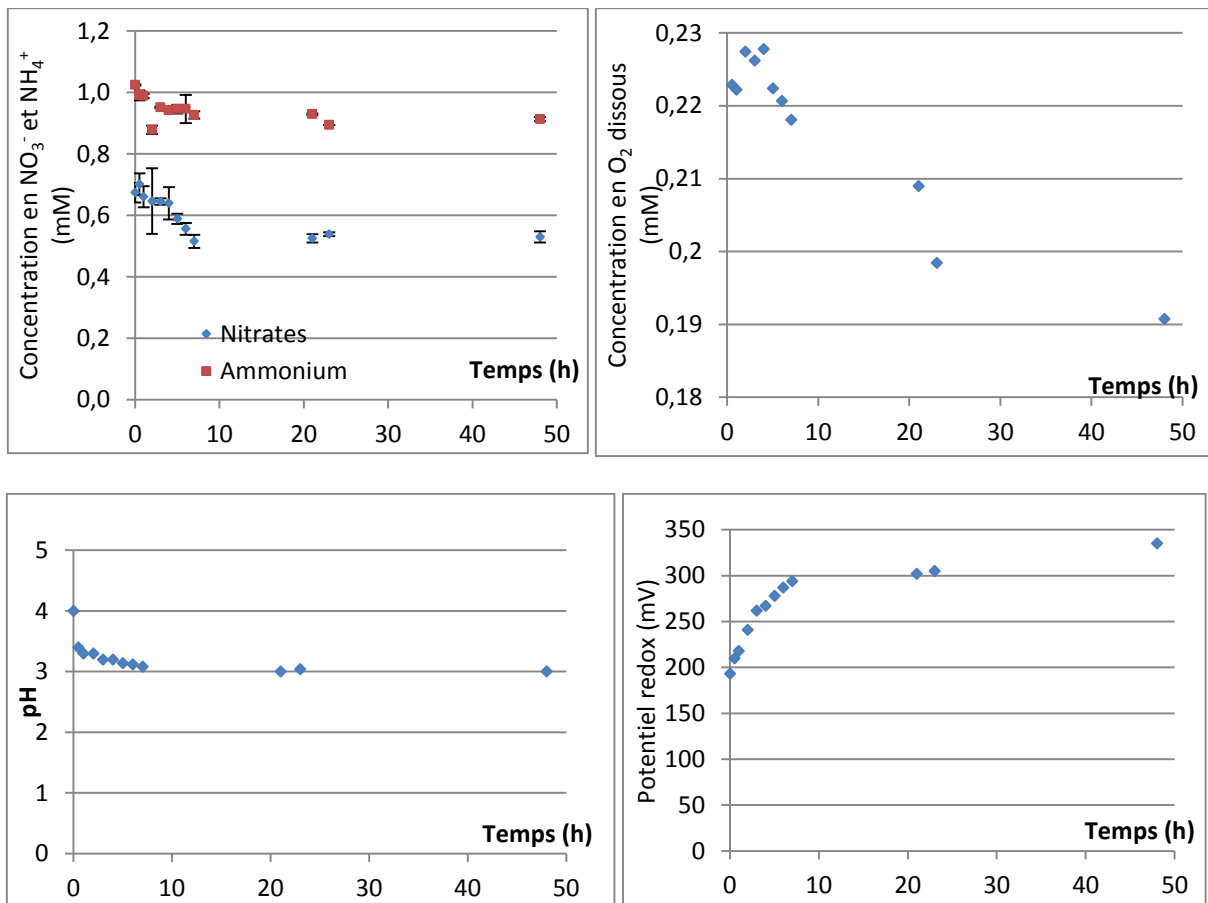
Temps (min)	Anions (mmol)			Cations (mmol)			Bilan électroneutralité et azote (mmol)			
	NO_3^-	Cl^-	NO_2^-	NH_4^+	K^+	H^+	Somme anions	Somme cations	$2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}]$	Somme N_{Moyen}
0	0,067	0,7300	0	0	0,0700	0,6486	0,7970	0,7186	0,0784	0,067
5	0,0272	0,9203	0,0006	0,0412	0,0763	0,00003	0,9480	0,1175	0,8306	0,0689
15	0,0235	0,9192	0,0006	0,0461	0,0852	0,00006	0,9433	0,1313	0,8119	0,0702
30	0,0198	0,8686	0,0006	0,0476	0,0786	0,00006	0,8889	0,1263	0,7627	0,0680
45	0,0133	0,8202	0,0000	0,0523	0,0781	0,00004	0,8335	0,1305	0,7030	0,0657
60	0,0098	0,6867	0,0006	0,0467	0,0714	0,00006	0,6971	0,1181	0,5790	0,0570
90	0,0017	0,7702	0,0011	0,0671	0,0783	0,00013	0,7730	0,1455	0,6275	0,0699
120	0,0000	0,8569	0,0000	0,0697	0,0813	0,00003	0,8569	0,1511	0,7059	0,0697
150	0,0003	0,8373	0,0000	0,0689	0,0764	0,00004	0,8376	0,1454	0,6922	0,0692
180	0,0000	0,7933	0,0000	0,0632	0,0714	0,00004	0,7933	0,1346	0,6587	0,0632
240	0,0000	0,7446	0,0000	0,0629	0,0790	0,00024	0,7446	0,1421	0,6025	0,0629
270	0,0000	0,7236	0,0000	0,0600	0,0727	0,00039	0,7236	0,1331	0,5905	0,0600
300	0,0005	0,7484	0,0000	0,0619	0,0771	0,00131	0,7489	0,1403	0,6086	0,0625
330	0,0009	0,7860	0,0000	0,0635	0,0789	0,00159	0,7869	0,1440	0,6429	0,0644
360	0,0006	0,6840	0,0000	0,0572	0,0742	0,00192	0,6846	0,1333	0,5513	0,0578
390	0,0009	0,6737	0,0000	0,0553	0,0742	0,00193	0,6746	0,1314	0,5431	0,0562
420	0,0002	0,6173	0,0000	0,0531	0,0723	0,00002	0,6175	0,1254	0,4920	0,0533
1440	0,0001	0,7203	0,0000	0,0495	0,0954	0,00002	0,7204	0,1449	0,5755	0,0495

Réactivité des particules synthétisées au thé vert

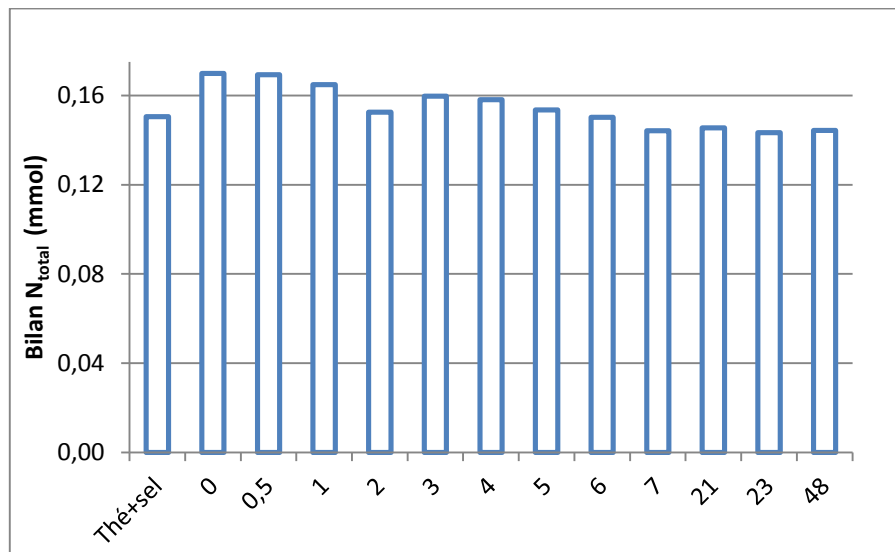
Sans le milieu initial thé/sel ferreux, du NH_4^+ a été analysé. La quantité de NH_4^+ et de NO_3^- diminuent au cours du temps. Cela signifie que les nitrates ne se transforment pas en NH_4^+ mais probablement en N_2 .

En considérant, uniquement la disparition du NO_3^- pour l'étude cinétique (comme pour les poudres commerciales), aucun ordre ne correspond aux résultats obtenus.

Dans la bibliographie, ce test de réactivité utilisant des particules de fer synthétisées au thé vert et des nitrates n'a pas été étudié. Il est difficile de comparer nos résultats.



Annexe III-10 :: variation des concentrations et des paramètres physicochimiques pour les particules synthétisées au thé vert

Bilan azote***Annexe III-11: Bilan azote pour les particules synthétisées au thé vert***

La quantité d'azote est plus ou moins conservée. Elle diminue légèrement en fin de réaction.

La conservation de l'azote total étant vérifiée, nous pouvons penser que le phénomène de sorption est négligeable. Il est très probable que la dégradation des nitrates et de l'ammonium soit liée à un mécanisme biologique et non physico-chimique.

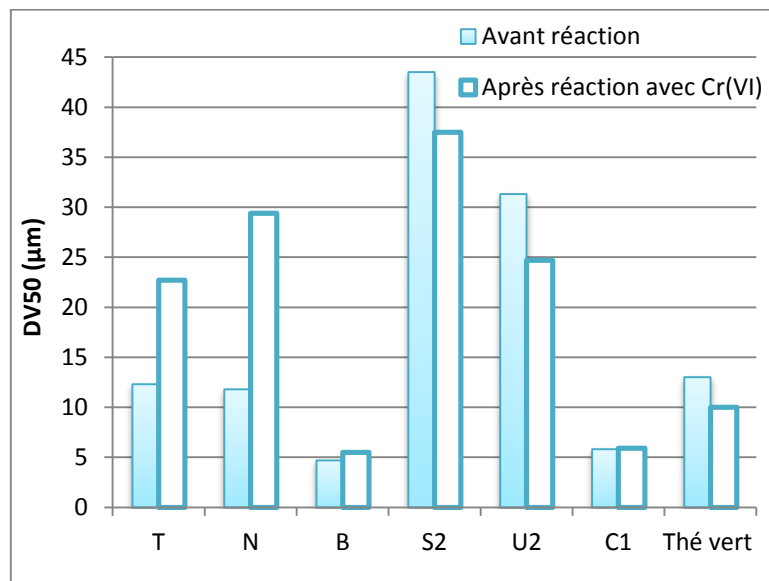
Annexes du chapitre IV

Caractérisation des particules de fer après réaction

Afin d'observer l'impact de la réaction sur la morphologie, la composition élémentaire et la distribution granulométriques des poudres de fer, une caractérisation partielle et une mesure du potentiel redox de la suspension de fer a été effectuée.

Après le suivi cinétique, les particules de fer ont été récupérées du milieu réactionnel, été séchées sous hotte aspirante puis observées au Microscope Electronique à Balayage (cf. chapitre 2 et 3). La distribution granulométrique a été mesurée selon la méthode décrite au chapitre III. La seule différence réside dans le type de dispersant utilisé pour l'analyse, l'eau ultrapure a été remplacée dans ce cas par une solution de $K_2Cr_2O_7$ concentrée à 25 mg L^{-1} .

a) Distribution granulométrique

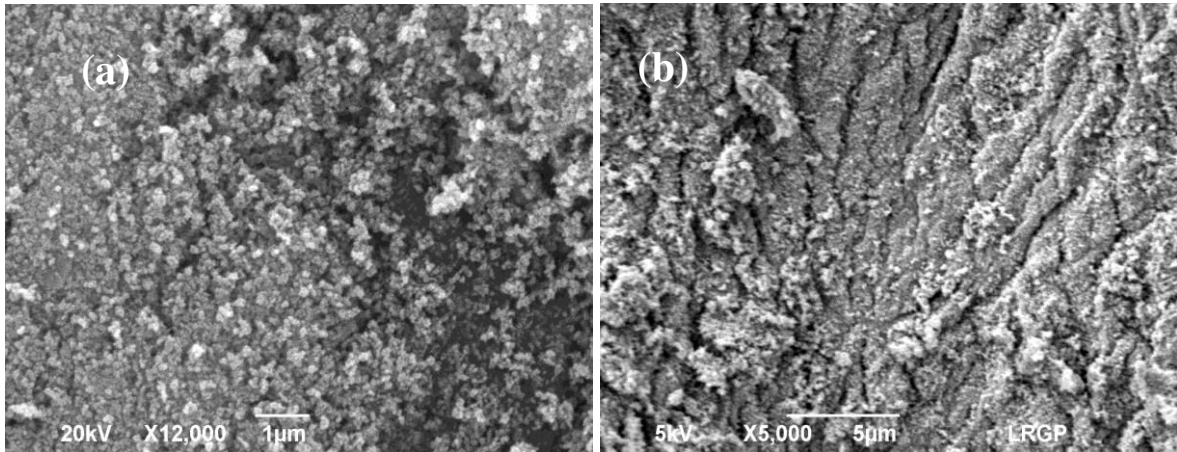


Annexe IV-1 : Comparaison du D_{V50} des poudres avant et après réaction

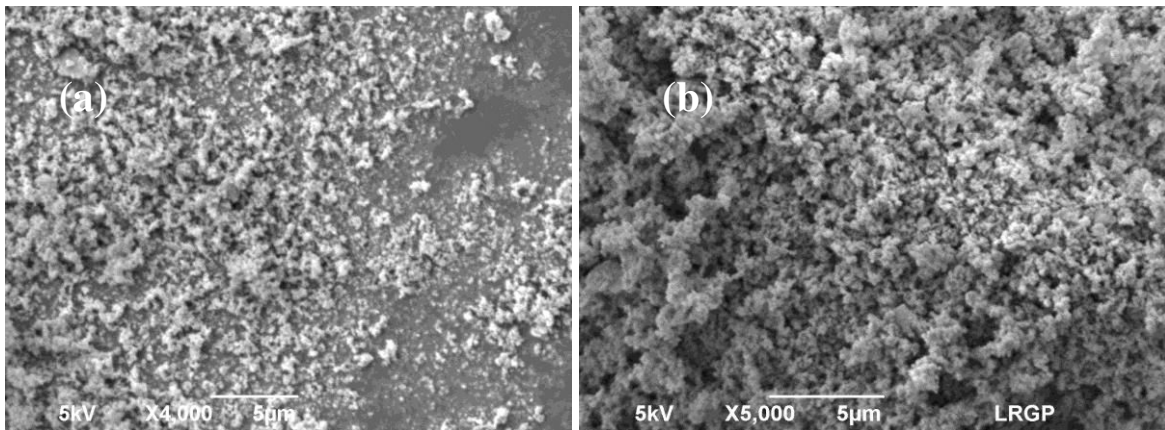
Les D_{V50} des poudres avant/après réaction avec le chrome sont représentés par l'annexe IV-1. Avec les particules nanométriques T et N, le Cr(VI) l'agglomération est nettement accentuée : le D_{V50} passe de 12 à 23 μm pour la poudre T et de 12 à 29 μm pour la N. Pour les poudres B, S2, U2, C1, et pour les particules synthétisées, le D_{V50} varie peu (0 à 20 % d'augmentation).

b) Morphologie et composition élémentaire

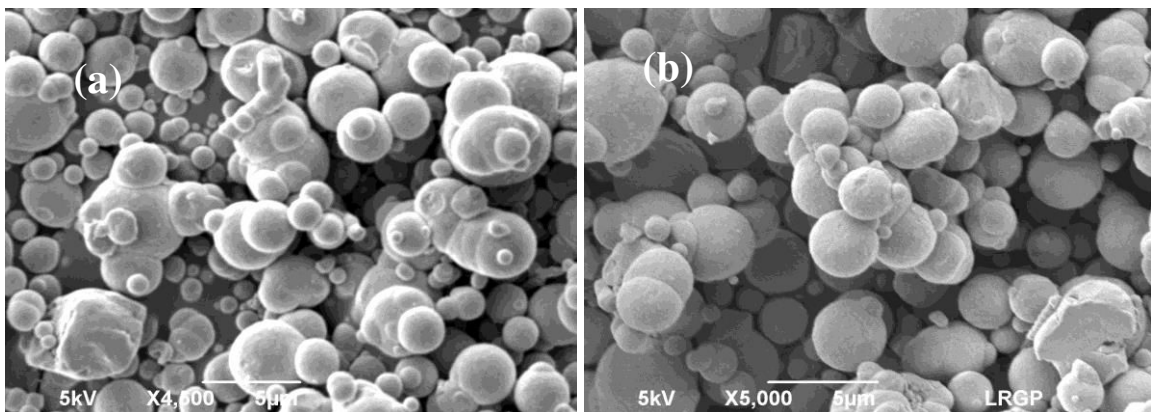
Une présentation des images observées au MEB après et avant réaction avec le Cr(VI) est illustrée dans cette partie.



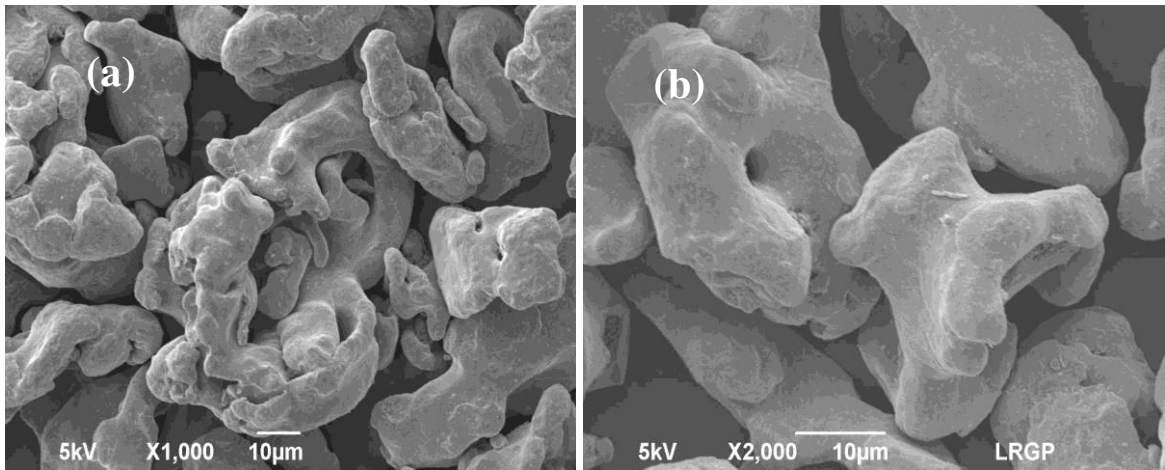
Annexe IV-2 : Observation MEB des particules T (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



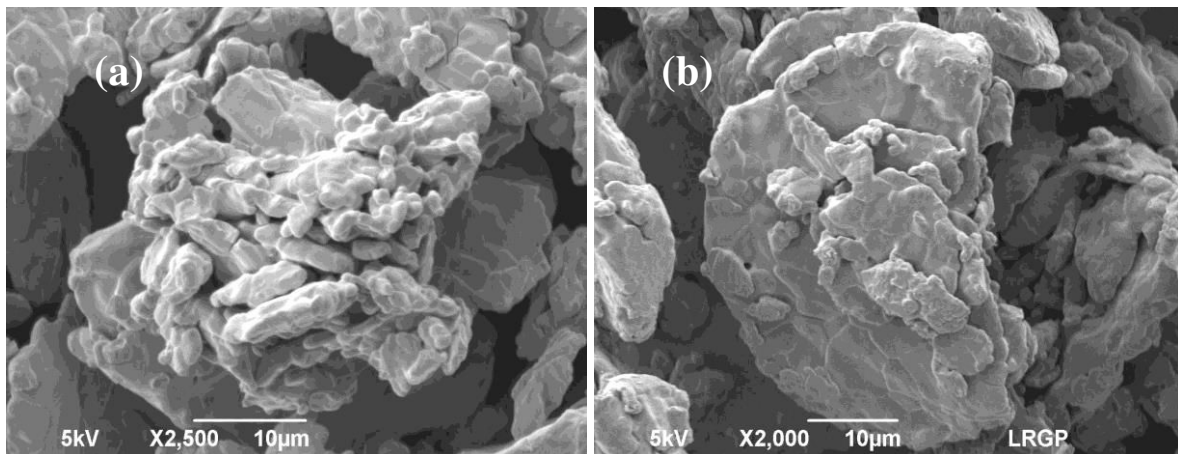
Annexe IV-3 : Observation MEB des particules N (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



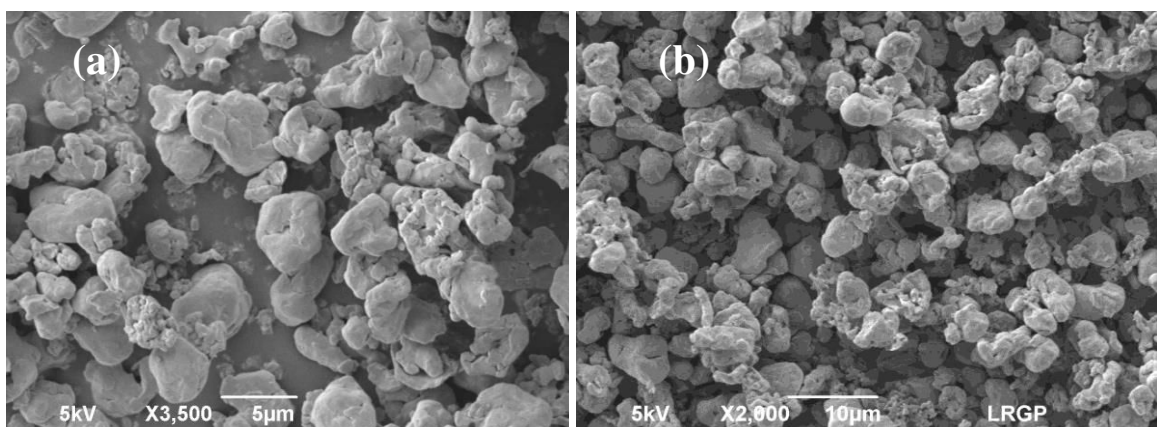
Annexe IV-4 : Observation MEB des particules B (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



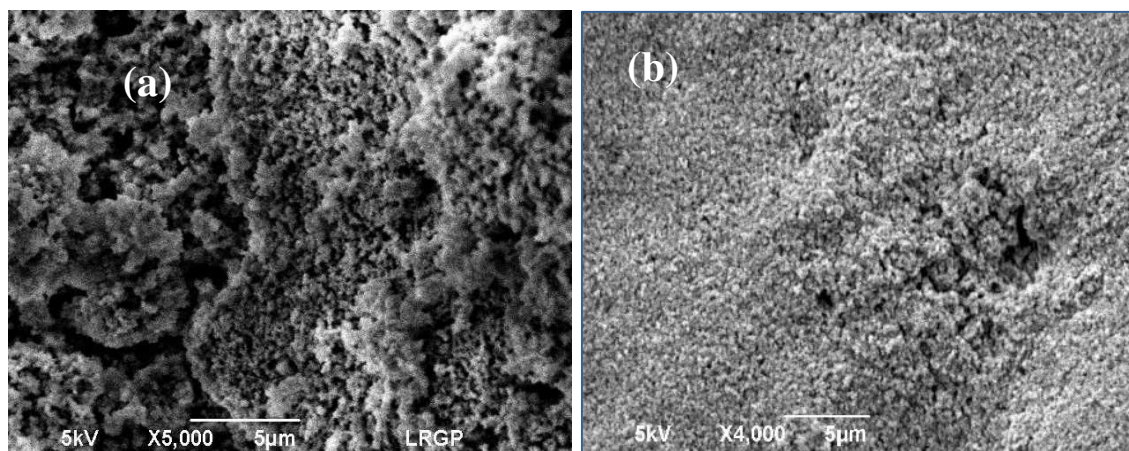
Annexe IV-5 : Observation MEB des particules S2 (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



Annexe IV-6 : Observation MEB des particules U2 (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



Annexe IV-7 : Observation MEB des particules C1 (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction



Annexe IV-8 : Observation MEB des particules synthétisées au thé vert (a) avant réaction avec le Cr(VI) (b) après réaction

Pour les poudres U2, S2, C1, B et les particules synthétisées au thé vert aucune modification significative sur la structure et la morphologie des particules n'a été observée par MEB. La structure des particules les plus petites (Toda et Nanoiron) a été un peu modifiée : elles se sont agrégées, contrairement à ce qui avait été observé après leur réaction avec le NO_3^- (chapitre III).

Composition élémentaire

Annexe IV-8 : Résultats d'analyse EDX avant et après réaction avec le Cr(VI)

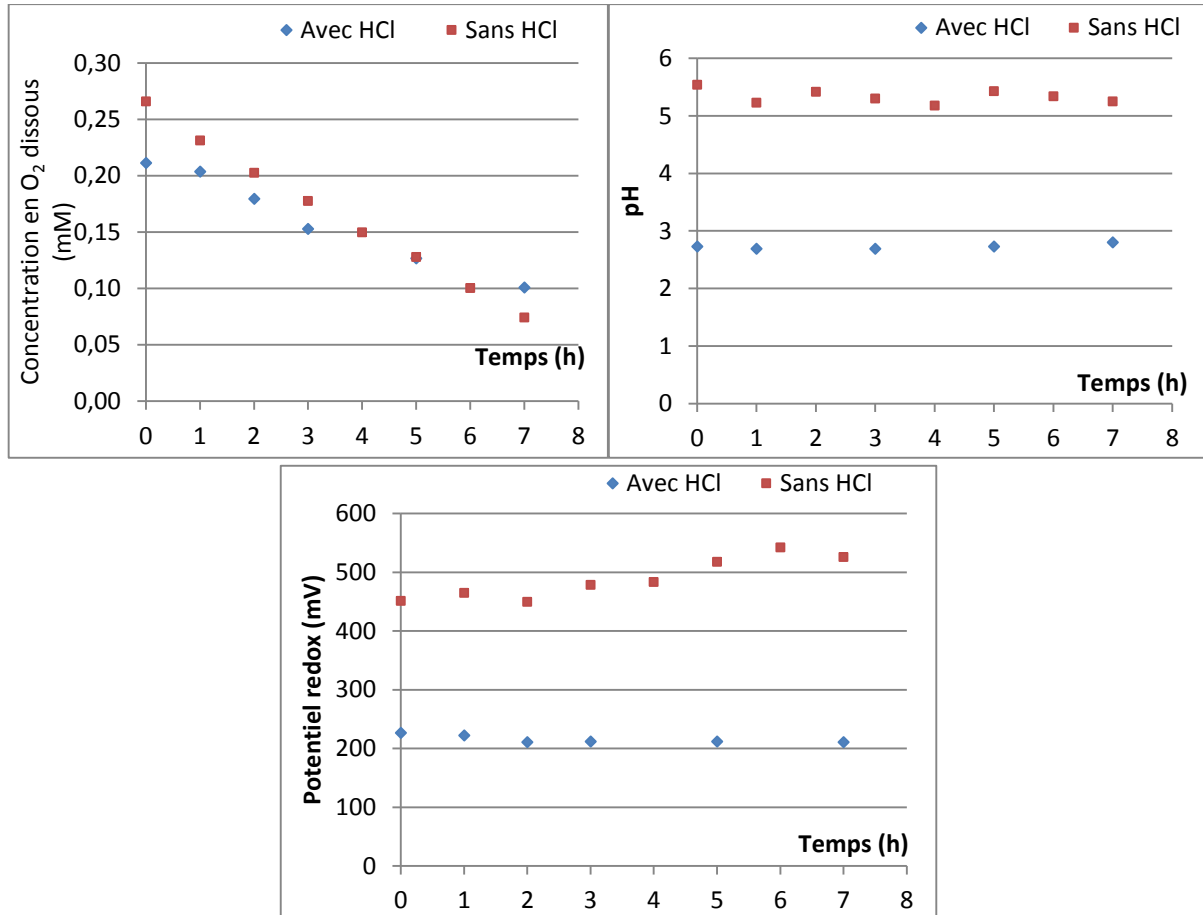
	Avant réaction (%.mass)				Après réaction (%.mass)				
	Fe	O	C	Si	Fe	O	C	Si	Cr
B	86,8	1,6	11,6	0	88	0,8	4	0,1	0,1
C1	79,1	2,8	18	0	88,6	1,3	1,7	0,1	0,1
N	84,8	6,1	7,3	1,8	70,4	8,8	18,8	2	0,1
S2	93,7	1,5	4,6	0,2	92,5	2,2	4,5	0,8	0,1
T	81	8,3	10,7	0	66,7	10,6	20	1,6	0,3
U2	94,1	0,9	5	0	95,4	1	3,5	0,1	0,1

Il n'y a pas réellement de modification significative dans la composition élémentaire des particules après réaction, c'est approximativement la même. Pour les plus petites particules Nanoiron et Toda on observe une légère décroissance de la teneur en Fe (de près de 17% pour les deux). De même pour les teneurs en oxygènes qui sont approximativement du même ordre avant et après réaction et qui n'indiquent pas d'oxydation du fer. Le taux de Cr a été analysé par EDX, la quantité adsorbée est très faible. Mais l'analyse EDX n'est pas la plus adaptée pour la quantification des composés présents en surface. Une analyse XPS par exemple aurait été plus adéquate. De plus l'excès stœchiométrique est tellement grand (120 g de Fe0/g de Cr(VI)) que le taux d'adsorption de Cr(VI) doit être tout aussi faible par particule que ce qui a été trouvé par EDX.

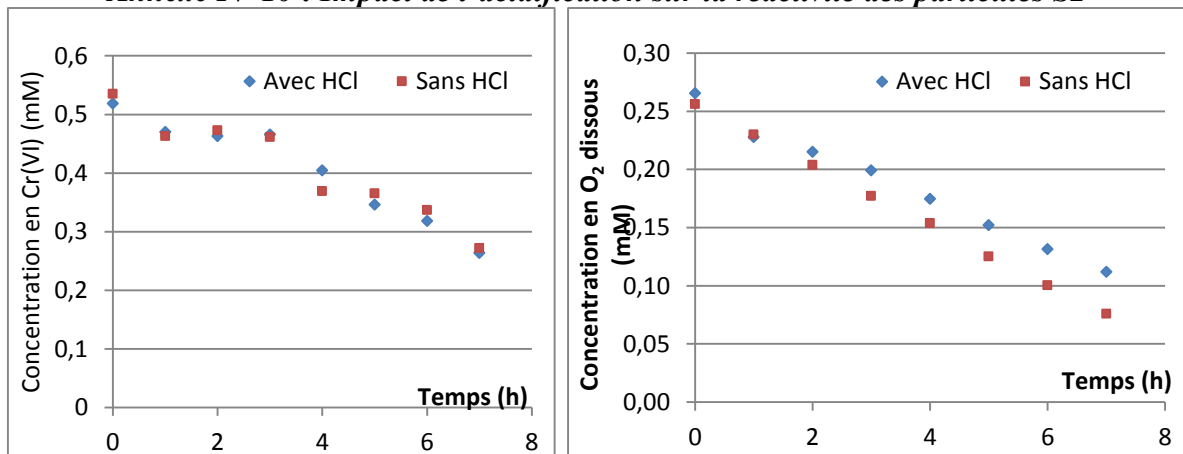
En conclusion, les observations et microanalyse par MEB/EDX ne montrent aucune trace de réaction chimique à la surface des particules contrairement à ce qui a été reporté pour les tests de réactivité avec les nitrates.

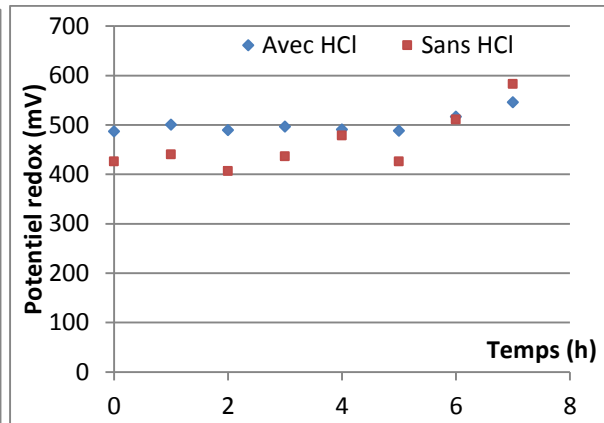
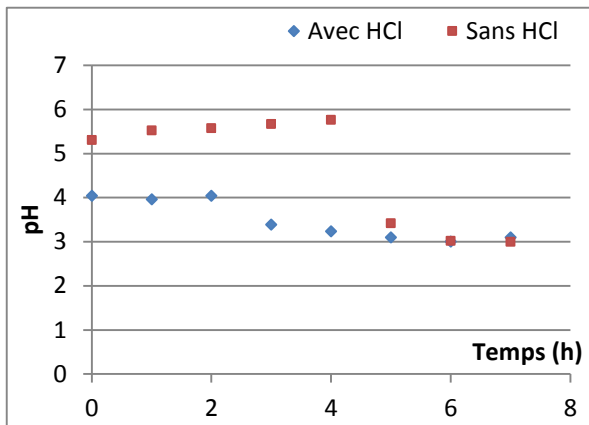
Résultats obtenus après acidification du milieu réactionnel $\text{Cr(VI)} + \text{Fe}^0$

Annexe IV-9 : Impact de l'acidification sur les paramètres physicochimiques des particules
B



Annexe IV-10 : Impact de l'acidification sur la réactivité des particules S2





Annexes du chapitre V

Annexe V-1 : Mise en forme d'un modèle global de dégradation du TCE dans le sol**1. Préparation des terres contaminées**

Pour chaque test, nous avons mélangé une masse M_1 de terre, une masse m_{TCE} de TCE en phase organique en présence d'une masse m_{eau} d'eau.

Le TCE introduit a pu être en partie volatilisé, dissous dans l'eau, sorbé par la terre, voire resté en phase organique pour le test n°3 pour lequel la concentration est la plus élevée.

Ainsi, le nombre de moles initial se répartit en :

$$n_0 = n_{vol} + n_{aq} + n_{sorb} + n_{ph} \quad \text{Equation 1}$$

où n_0 : nombre de moles de TCE introduites, n_{vol} : nombre de moles de TCE volatilisées, n_{aq} nombre de moles de TCE en phase aqueuse, n_{sorb} : nombre de moles de TCE sorbées, n_{ph} nombre de moles de TCE en phase organique.

2. Prise d'échantillons pour analyse

Pour la prise d'échantillons, on va faire l'hypothèse que l'on ne change rien par rapport à la fin de l'étape de maturation.

3. Evolution des témoins

Pour préparer les témoins, on part d'une masse de terre $M_{témoin}$ que l'on considère avoir la composition déterminée à l'étape 2.

Ainsi, l'état initial peut être déduit (par règle de trois) de l'équation 2

$$(n_{tem})_0 = (n_{aq,tem})_0 + (n_{sorb,tem})_0 + (n_{ph,tem})_0 \quad \text{Equation 2}$$

où $(n_{tem})_0$: nombre de moles de TCE dans le témoin à $t=0$, $(n_{aq,tem})_0$ nombre de moles de TCE en phase aqueuse dans le témoin à $t=0$, $(n_{sorb,tem})_0$ nombre de moles de TCE sorbées dans le témoin à $t=0$, $(n_{ph,tem})_0$ nombre de moles de TCE en phase organique dans le témoin à $t=0$.

On peut écrire un bilan sur le TCE présent dans chaque phase et sur le TCE total :

- Concernant le TCE sorbé, on peut supposer qu'il peut être sujet à désorption, la désorption étant « tirée » par les processus de disparition en phase aqueuse :

$$\frac{dn_{sorb,tem}}{dt} = -r_{des} M_{tem} \quad \text{Equation 3}$$

Où r_{des} est la vitesse de désorption ($\text{mol kg}^{-1} \text{MS s}^{-1}$) et M_{tem} la masse de terre sèche dans le témoin, ce terme sera négatif (disparition)

- Concernant le TCE dissous dans la phase aqueuse :

$$\frac{dn_{aq,tem}}{dt} = r_{des} M_{tem} + r_{dis} V_{eau,tem} - r_{biod} V_{eau,tem} - r_{volat} V_{eau,tem} \quad \text{Equation 4}$$

Où les deux premiers termes de réaction (positifs) correspondent aux flux d'apparition de TCE en phase aqueuse par désorption depuis la phase solide $r_{des} M_{tem}$ et par dissolution à partir de la phase organique $r_{dis} V_{eau,tem}$ avec R_{dis} en $\text{mol L}^{-1}_{\text{eau}} \text{s}^{-1}$, et les deux suivants aux flux de disparition par biodégradation $-r_{biod} V_{eau,tem}$ et par volatilisation $-r_{volat} V_{eau,tem}$ avec r_{biod} et r_{volat} en $\text{mol L}^{-1}_{\text{eau}} \text{s}^{-1}$.

- Concernant le TCE en phase huile :

$$- \frac{dn_{ph,tem}}{dt} = -r_{dis} V_{eau,tem} - r_{volat} V_{ph,tem} \quad \text{Equation 5}$$

- où l'on a la disparition de TCE de la phase organique par dissolution en phase aqueuse $-r_{dis} V_{eau,tem}$ voire volatilisation $-r_{dis} V_{eau,tem}$

Ainsi, en ajoutant les équations 6 à 8, le bilan global s'écrit :

$$\frac{dn_{tem}}{dt} = -r_{biod} V_{eau,tem} - r_{volat} V_{eau,tem} - r_{volat} V_{ph,tem} \quad \text{Equation 6}$$

Ainsi, les deux principaux processus responsables de la disparition du TCE lors des expériences témoins sont la biodégradation et la volatilisation.

4. Terres traitées

Dans chaque cas, pour les terres traitées on part du même état initial que les échantillons témoins.

Ce qui va changer cette fois-ci est l'ajout d'un terme de consommation du TCE par voie chimique à partir de la phase aqueuse et une vitesse de biodégradation différente car la réaction du TCE avec le fer libre de l'hydrogène qui favorise la biodégradation anaérobie.

Le bilan sur le TCE sorbé s'écrit :

$$\frac{dn_{sorb}}{dt} = -r_{des} M \quad \text{Equation 7}$$

Le bilan sur le TCE en phase aqueuse :

$$\frac{dn_{aq}}{dt} = r_{des} M + r_{dis} V_{eau} - r_{biod,Fe} V_{eau} - r_{volat} V_{eau} - r_{chim} V_{eau} \quad \text{Equation 8}$$

Le bilan sur le TCE en phase organique

$$\frac{dn_{ph}}{dt} = -r_{dis} V_{eau} - r_{volat} V_{ph} \quad \text{Equation 9}$$

Et le bilan global

$$\frac{dn}{dt} = -r_{biod,Fe} V_{eau} - r_{volat} V_{eau} - r_{volat} V_{ph} - r_{chim} V_{eau} \quad \text{Equation 10}$$

Annexe V-2 : Premiers tests sur l'influence de deux inhibiteurs potentiels sur la dégradation du TCE par le fer zérovalent

On présente ici des résultats de dégradation de TCE obtenus successivement en présence de deux inhibiteurs potentiels, le sulfate et le carbonate.

Les teneurs initiales en TCE ont été utilisées dans le but de reproduire en laboratoire la même gamme de concentrations rencontrée sur test labo de Soléo Services. Pour lequel la terre utilisée était caractérisée par une forte teneur en sulfates de $16\,300\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ et des teneurs initiales en TCE de $100\,000\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$.

Ainsi, les terres ont été « surcontaminées » afin d'obtenir les concentrations initiales moyennes en TCE de $19\,233\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$, ce qui est très élevé comparé à ce qui se traite dans la bibliographie.

Les expériences ont consisté à suivre la cinétique de dégradation du TCE et la variation possible des concentrations en inhibiteurs pendant 42 j.

Matériels et Méthodes

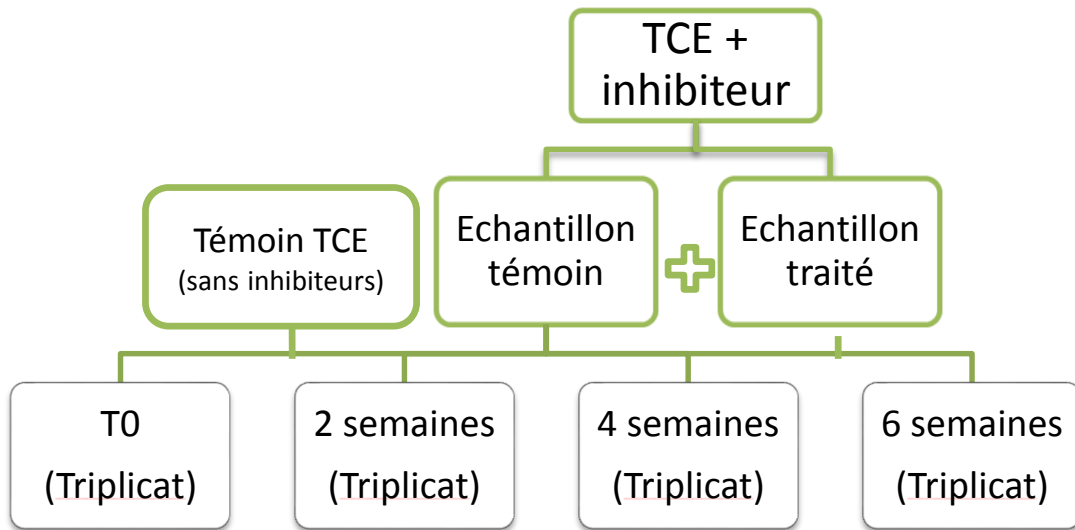
Méthode d'étude de l'effet des sulfates et carbonates sur la dégradation du TCE

Deux lots de terre de référence de 6 kg pour celui dopé aux sulfates et 3 kg pour celui mélangé avec les carbonates ont été pesés et versés dans deux récipients en plastique. Une masse de 29,2 g de sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pur à 99,99% (R.P. NORMAPUR) a été ajoutée à 6 kg de terre de référence afin d'atteindre une teneur en CaSO_4 de $24\text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$.

Du carbonate de calcium précipité (98,5-100,5% pur, $D_{V50}=14\text{ }\mu\text{m}$, MERCK, Germany) a été ajouté dans l'autre contenant, afin de reconstituer une marne. Pour cela la masse de 3 kg de terre de référence a été mélangée à 2 kg de CaCO_3 et 1 L d'eau du robinet. La masse totale de la matrice était de 6 kg, avec une teneur massique en CaCO_3 de 40%. Les terres contenant les inhibiteurs potentiels ont été laissées à température ambiante pendant 3 j.

La seconde étape a consisté à contaminer par le TCE les terres mélangées aux inhibiteurs. La quantité de TCE ajoutée aux 6 kg de sol était de 60 g. Des échantillons contenant uniquement du TCE (sans inhibiteur et sans fer) ont été préparés afin d'évaluer les pertes en TCE dans le temps. La maturation des terres contaminées a été faite en chambre froide à $4\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une semaine.

La dernière étape correspondait à l'échantillonnage des terres contaminées dans des flacons en verre. Ces flacons ont été remplis à ras bord avec 160 g de terre. De l'eau a été ajoutée aux échantillons de façon à avoir une couche de surnageant (similaire à ce qui a été fait sur les premiers tests). L'ajout des particules de fer **B** a été effectué en boîte à gants sous azote, avec une teneur qui correspond à $4,4\text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$ comme précédemment. Les échantillons ont été préparés en triplicat, la cinétique a été suivie sur 6 semaines.



Annexe V-2-1 : Plan expérimental utilisé pour la détermination de l'impact d'inhibiteur sur la dépollution du TCE

Les paramètres analysés en plus des solvants chlorés étaient : le pH, les sulfates, les carbonates, les ions Ca^{2+} ainsi que la teneur en fer total.

Méthodes analytiques

L'ensemble des analyses présentées dans ce chapitre ont été effectuées par Eurofins. Les résultats sont résumés dans l'annexe V-2-2.

Annexe V-2-2 : Techniques d'analyse utilisées pour le dosage des sols

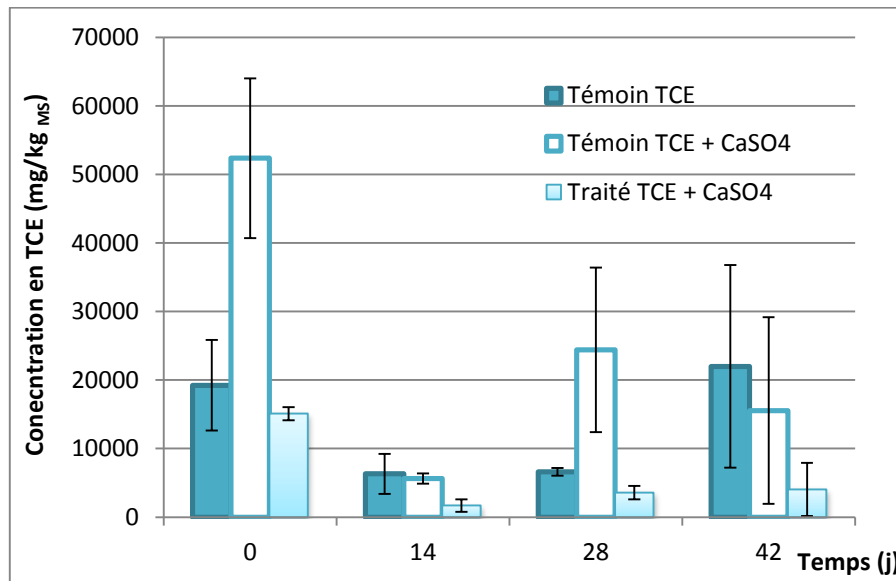
Composé	Type d'analyse	Norme
Hydrocarbures halogénés volatils dans le sol	Extraction méthanolique et dosage par espace de tête statique/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse	NF ISO 22155
Teneur totale en fer	Minéralisation à l'eau régale et dosage par ICP/AES	NF EN ISO 11885
SO_4^{2-}	Spectrophotométrie	Adaptée de NF T90-040
Ca^{2+}	ICP/AES	NF EN ISO 11885

Dégradation du TCE en présence de sulfate

Pour l'ensemble des tests effectués, la température du milieu était comprise entre 18 et 19 °C. Le pH des témoins était initialement de 7,8, il est resté plus ou moins stable pendant les 6 semaines de suivi et n'a pas varié lors de l'ajout de fer.

Variation de la concentration en TCE

Les variations de la concentration en TCE au cours du temps dans la terre témoin, dans la terre témoin avec CaSO₄ et dans la terre traitée sont représentées par l'annexe V-2-3.



Annexe V-2-3 : Variation de la concentration massique et molaire de TCE dans le témoin sans et avec sulfate de calcium et dans la terre traitée en présence de sulfate de calcium

En présence de CaSO₄, la mesure du TCE augmente à t₀ de 0,14 à 0,39 mol kg⁻¹_{MS}. Dans la mesure où une création de matière est impossible et où une désorption de TCE du milieu est peu probable, il semble que cet écart puisse être attribué à un artéfact analytique. Afin de proposer une explication, il s'agit de préciser quelques aspects de la méthode concernée.

Cette méthode met en jeu plusieurs équilibres :

- Un équilibre sol/méthanol : le TCE est en effet extrait du sol par du méthanol.
- Un équilibre liquide/vapeur : le méthanol est dilué dans de l'eau et c'est la phase vapeur qui est analysée.

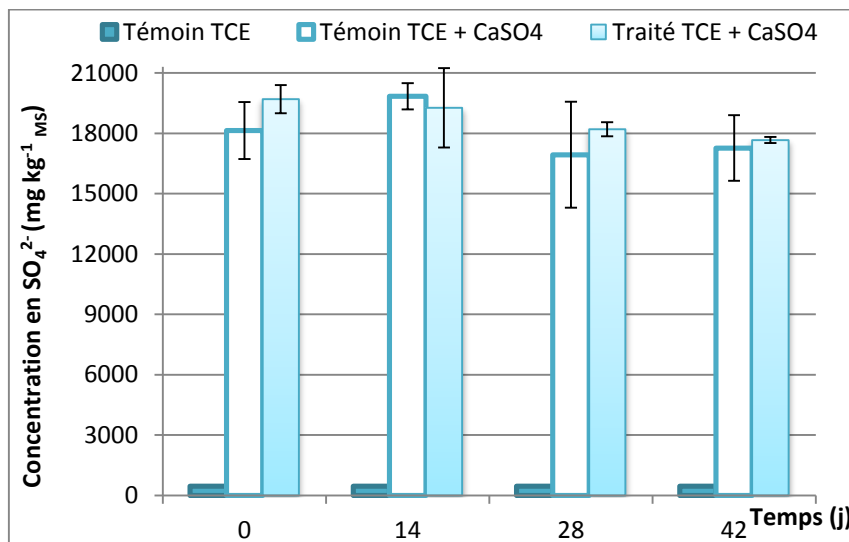
La présence de CaSO₄ peut modifier les rendements d'extraction. Une augmentation du taux d'extraction conduit alors à des concentrations en TCE sur estimées. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait faire des ajouts de CaSO₄ dans les sols étalons ou bien mettre en œuvre des méthodes d'analyses utilisant des ajouts dosés.

L'ajout de la poudre de fer a provoqué une diminution graduelle de la concentration en TCE pour atteindre une concentration de $4\,047\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$, ce qui représente un abattement de 92% si on se base sur la mesure de la concentration initiale du témoin chargé en sulfate de calcium.

Le cis-1,2-DCE a été le seul produit détecté et ce uniquement dans les échantillons traités par le fer. Sa teneur est restée très faible comparée à la quantité de TCE présente : aux temps t_0 , 14, 28 et 42 j elle était respectivement de 0,4 ; 1,3; 2 et $2\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$. Le chlorure de vinyle était en-dessous des limites de détection. La présence du cis-1,2-DCE indique la contribution de la biodégradation.

Variation des concentrations en SO_4^{2-}

Les concentrations en sulfates dans les échantillons au cours des 42 j de suivi sont représentées par l'annexe V-2-4. La terre ne contenait initialement pas plus de $0,004\,7\text{ mol kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (soit $456\text{ mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$). Après dopage, la concentration en sulfates est passée à une concentration comprise entre 0,18 et 0,19 $\text{mol kg}^{-1}_{\text{MS}}$, soit un apport massique en CaSO_4 entre 24,5 et 25,86 $\text{g kg}^{-1}_{\text{MS}}$. L'analyse correspond bien à ce qui a été ajouté en CaSO_4 ($24\text{ g kg}^{-1}_{\text{MS}}$).



Annexe V-2-4 : Variation de la concentration massique du SO_4^{2-} dans la terre en fonction du temps

La concentration en sulfate n'a pas varié pendant l'expérience, on en déduit qu'il n'y a pas eu de réduction du sulfate ni par voie chimique ni par voie biologique.

En conclusion, dans les conditions de l'expérience, on n'a pas relevé d'influence de l'ajout du sulfate de calcium sur la dégradation du TCE. Concernant la distribution du sulfate dans les différentes phases, le sulfate est resté principalement en phase solide. Ces résultats s'expliquent par la faible solubilité du sulfate de calcium dihydraté, qui est de $2,96^4\text{ g CaSO}_4$ pour 100 g

⁴ Valeur extraite du CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2003

d'eau (25°C). *A priori*, il n'y pas de précipitation de FeSO_4 car la solubilité de ce sel est beaucoup plus élevée (440 g FeSO_4 pour 100 g d'eau à 25 °C).

On n'a pas non plus noté de réduction des sulfates en sulfure par des bactéries sulfato-réductrices, comme cela peut arriver dans les eaux souterraines (Barnes et al., 2010).

Il pourrait être intéressant d'affiner ces résultats en explorant une large gamme de concentrations de TCE et de sulfate et/ou différentes conditions, mais cette première tentative suggère que ce n'est pas primordial.

Ainsi, la présence de sulfate, même à forte concentration, ne semble pas avoir d'influence sur le traitement du TCE par le fer zérovalent.

Annexe V-3 : Dégradation du TCE en présence de carbonates

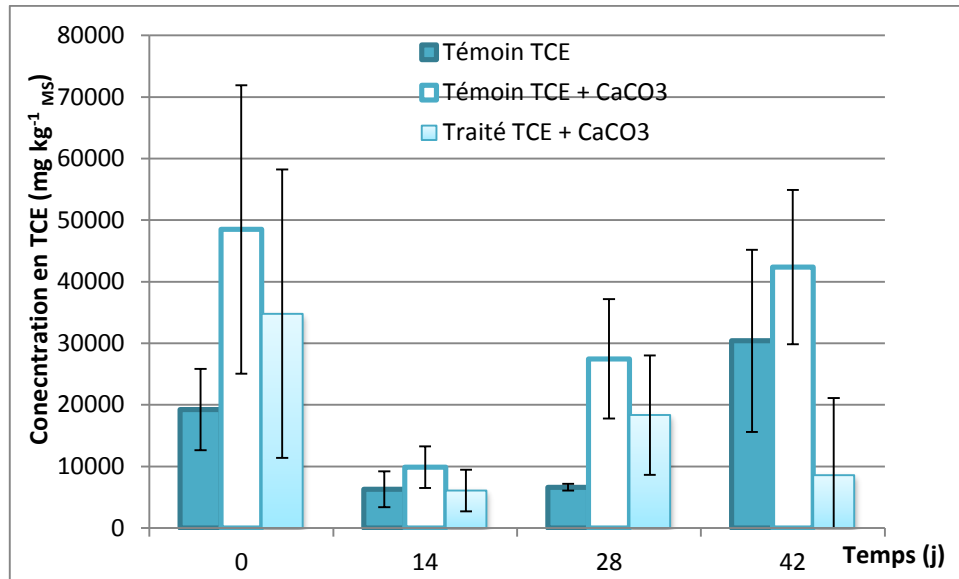
Nous rappelons dans cette partie que nous avons formé une marne à partir de notre terre « référence » de nature sableuse-limoneuse. Des paramètres physico-chimiques ont été suivis pendant la cinétique de réaction. Le taux de matière sèche (MS) dans la terre initiale de référence (de type sableuse-limoneuse) est de 65,4%. En ajoutant le carbonate et en formant une marne, sa teneur en MS passe à 67,8% puis à 68,2% en ajoutant le Fe^0 dans les échantillons. Le pH du milieu réactionnel est passé en moyenne de 8,3 dans le témoin « sol initial + TCE » à 8,6 dans le témoin « sol carbonaté + TCE ». L'ajout de 40% en masse de carbonate de calcium n'a donc pas augmenté le pH de manière significative. Le pH ne change également pas après le traitement eu Fe^0 , il est resté autour de 8,5. La température dans l'ensemble des échantillons est comprise entre 18 et 19 °C.

Variation de la concentration en TCE

Les résultats de dégradation du TCE au cours des 6 semaines de suivi cinétique, sont indiqués par l'annexe V-3-1. Un artéfact de mesure pour l'analyse du TCE analogue à celui observé en présence de sulfate a été constaté.

Ainsi, la concentration en TCE est passée de 19 233 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (0,146 $\text{mol kg}^{-1}_{\text{MS}}$) dans l'échantillon sans carbonate de calcium à 48 500 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (0,37 $\text{mol kg}^{-1}_{\text{MS}}$) en présence de CaCO_3 .

Cette tendance a déjà été observée durant les tests menés par Soléo Services, qui ont révélé après 7 et 15 j d'incubation, des teneurs moyennes extrêmement élevées dans les témoins 180 800 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ dans les marnes, alors que la contamination initiale ne dépassait pas 20 000 $\text{mg kg}^{-1}_{\text{MS}}$ (des « quintuplicats » ont été réalisés de manière à obtenir un résultat statistiquement significatif).



Annexe V-3-1 : Variation de la concentration massique de TCE dans le sol en présence de carbonate de calcium

On remarque que même si les analyses ont été faites sur 3 échantillons différents, l'erreur n'est pas négligeable. Les résultats sont peu reproductibles.

En présence de fer, la concentration en TCE diminue graduellement pour atteindre $8\,600\text{ mg kg}^{-1}\text{MS}$, soit un abattement de 82%. Seul le cis-1,2-DCE a été détecté dans les échantillons contenant de la poudre de fer. Sa teneur a augmenté au cours du temps, de $0,8\text{ mg kg}^{-1}\text{MS}$ initialement à $4,0\text{ mg kg}^{-1}\text{MS}$ en 42 j. Donc encore une fois, la présence de ce sous-produit indique la contribution de la biodégradation.

Même si les conditions sont différentes de celles des autres tests, on remarque que l'effet de la calcite diminue de manière très importante l'efficacité du traitement. Cela pourrait s'expliquer par l'inhibition partielle de la surface des particules de fer par précipitation possible de FeCO_3 . La solubilité de ce sel est de $6,2 \cdot 10^{-5}\text{ g FeCO}_3$ pour 100 g d'eau . La formation de précipités a été observée lors d'expérimentation en colonne sur le traitement du TCE par le fer zéro en présence de carbonates (Parbs et al., 2007). La passivation de la surface du fer avait été aussi relevée par Agrawal et al. (Agrawal et al., 2002).

De même qu'avec les sulfates, on a mesuré la concentration en carbonates aux différents moments de prélèvement et elle n'a pas varié significativement. La concentration mise en jeu étant importante, une éventuelle précipitation ne peut être suivie par dosage de Ca^{2+} car la variation de concentration induite n'est pas suffisamment significative.

***Procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique
à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent***

Dans cette thèse, nous avons déterminé les mécanismes qui régissent l'efficacité des particules de fer zérovalent (ZVI) dans la dépollution des sols et des eaux souterraines. Dans les milieux contaminés par des polluants accepteurs d'électrons, le ZVI est injecté *in situ* sous forme de suspensions de particules micro et/ou nanométriques. La première étude a porté sur la caractérisation de poudres industrielles et de particules synthétisées au laboratoire à partir de thé vert. Afin de comparer la réactivité de l'ensemble des particules, un test en milieu fermé a été mis en œuvre avec une solution de nitrate. Ce test a permis de différencier les particules en mettant en évidence des mécanismes réactionnels et des cinétiques de réduction qui dépendent du type de poudre utilisé. La seconde étude a porté sur la dégradation du chrome hexavalent (dans une matrice sol et eau) en combinant le ZVI à du thiosulfate de sodium. Les résultats ont été probants et ont mené au dimensionnement d'un pilote sur un site de Soléo Services. Enfin, deux cas de remédiation de sites pollués aux solvants chlorés ont été étudiés. Des expériences de laboratoire ont été menées pour expliquer l'impact des conditions opératoires sur l'efficacité du traitement.

Mots clés: sites pollués, réduction chimique, fer zérovalent, décontamination, chrome hexavalent, solvants chlorés.

***In situ remediation of polluted sites by chemical reduction
using zerovalent iron micro and nanoparticles***

This thesis aims at a better understanding of mechanisms governing the efficiency of zerovalent iron (ZVI) particles in soil and groundwater remediation. In these processes ZVI is injected in situ as micro and/or nanoparticles slurry in areas contaminated by electron acceptor pollutants. At first, we characterized industrial powders and particles synthesized with green tea in the laboratory. In order to compare the reactivity of all the particles, a batch test has been carried out with nitrate solution. Differences in pathways and kinetic reduction have been exhibited. Secondly, we combined ZVI with sodium thiosulfate to investigate hexavalent chromium degradation (soil and water matrices). The results are conclusive and were used to design a pilot on a Soléo Services site. Finally, remediation cases of sites contaminated by chlorinated solvents have been investigated. Lab experiments have been run to explain the influence of operating conditions on the treatment efficacy.

Keywords: polluted sites, chemical reduction, zerovalent iron, decontamination, hexavalent chromium, chlorinated solvents.

