



Fer zéro valent : Bulletin Technique

Avantages de la sulfuration



Résumé

Le S-MicroZVI™ est composé de particules de fer zéro valent (ZVI) colloïdales sulfurées, particules de ZVI qui ont subi un traitement de surface avec du sulfure réduit.

Cette modification chimique du ZVI permet d'améliorer, de plusieurs façons, son efficacité pour le traitement in situ des eaux souterraines.

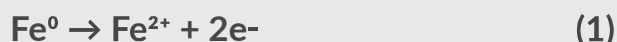
La sulfuration du fer inhibe les réactions entre les

particules de fer non modifiées et l'eau, augmentant ainsi la longévité du réactif. De plus, sulfurer le fer zéro valent améliore la vitesse de réduction des polluants classiques tels que Perchloroéthylène (PCE) et Trichloroéthylène (TCE). Le S-MicroZVI permet également la dégradation du 1,1,1-Trichloroéthane (1,1,1-TCA) tout en évitant la formation de sous-produits de dégradation toxiques tels que le 1,1-Dichloroéthane.

Contexte

Le ZVI est un réactif, largement utilisé, capable de faciliter la réduction électrochimique des composés chlorés pour former des produits de dégradations finaux bénins. En revanche, l'efficacité d'un traitement au ZVI peut être diminuée en raison de réactions compétitrices avec l'eau (corrosion) conduisant à la formation de molécules d'hydrogène (Equation 3). Lorsque le ZVI réagit avec l'eau, la surface de la particule est passivée par la formation d'oxydes et hydroxydes. Cette corrosion de surface va ralentir les futures réactions entre le ZVI et les polluants cibles. Ainsi, le développement de particules de ZVI ayant la capacité de réagir préférentiellement avec les polluants plutôt qu'avec l'eau est préférable.

Les bénéfices de l'utilisation de particules de ZVI sulfurées sont connus depuis plus de vingt. Récemment, des recherches et articles scientifiques ont contribué à remettre en avant l'intérêt de la sulfuration du ZVI. Un point clé de



Equations de réduction électrochimique des solvants chlorés

ces études est que la réactivité du ZVI avec l'eau peut être considérablement réduite en sulfurant le ZVI.

La sulfuration du ZVI conduit à la formation de sulfure de fer (FeS) à la surface des particules qui favorise la dégradation des polluants plutôt que la réduction de l'eau, augmentant ainsi la longévité du ZVI. En plus d'augmenter la longévité, la sulfuration du ZVI a également un effet sur la cinétique, les mécanismes et les produits de réaction comme le résumant Fan et al. ².

Contexte-Suite

S-MicroZVI applique les avantages, démontrés, de la sulfuration du ZVI sur des particules colloïdales facilement injectables et spécialement conçues pour le traitement in situ des sols et eaux souterraines. S-MicroZVI est composé de particules de ZVI encapsulées avec du sulfure de fer (Figure 1).

Le PCE et le TCE sont dégradés plus rapidement par le S-MicroZVI que par des particules de fer non-sulfurées. De plus, S-MicroZVI met en œuvre des mécanismes intéressants pour la dégradation de certains polluants tels que le 1,1,1-TCA. Les études menées dans notre laboratoire confirment les conclusions de Fenelly et al., qui ont montré que la dégradation du 1,1,1-TCA par le ZVI non sulfuré conduit à la formation de 1,1-DCA. Ce dernier est plus toxique que le composé de départ et bien qu'il puisse être dégradé par le ZVI, la vitesse de dégradation est lente.

Lorsqu'il est traité avec le S-MicroZVI, le 1,1,1-TCA est en revanche dégradé en sous-produits bénins sans former de quantités significatives de 1,1-DCA. Cela est cohérent avec les résultats publiés précédemment qui suggèrent que le 1,1,1-TCA peut être directement réduit en éthane et éthène via une série de radicaux et intermédiaires carbénoïdes.



Figure 1 : S-MicroZVI est constitué de particules ZVI qui sont recouvertes de sulfure de fer.

Etude démontrant la longévité de S-MicroZVI

Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude était de démontrer que le S-MicroZVI a une plus grande longévité que le ZVI non sulfuré.

Dispositif expérimental

Les essais ont été menés dans des flacons en verre ambré (8-oz) fermés par des bouchons Mininert™. Le volume total pour chacun des échantillons était de 230 mL. Des échantillons en triplicats ont été préparés pour chacune des trois

conditions, décrites ci-dessous, menées dans des solutions tampons (pH 7) avec 50 mM HEPES et 20 g de sable limoneux.

- **Contrôle PCE** : Echantillons non traités contenant seulement du sable limoneux et du tampon HEPES.
- **ZVI non sulfuré** : Echantillons traités avec du ZVI colloïdal non sulfuré à une concentration de 4 g/L de ZVI.
- **S-MicroZVI** : Echantillons traités avec le S-MicroZVI à une concentration de 4g/L de ZVI.

Etude démontrant la longévité de S-MicroZVI-Suite

Du PCE a été injecté (1,4 µL correspondant à une concentration de 10 mg/L) dans chaque flacon à une semaine d'intervalle. Les concentrations en polluant ont été suivies par GC-MS. Les valeurs reportées sont les moyennes des échantillons en triplicat.

Résultats et discussion

La dégradation du PCE par le ZVI non sulfuré et le S-MicroZVI a été observée sur une période de 42 jours avec 6 injections de PCE. Les données sont représentées sur la figure 2. Après environ 2 semaines, le PCE a commencé à s'accumuler dans les échantillons contenant le ZVI non sulfuré, la

réactivité du ZVI non sulfuré a commencé à se différencier de celle du S-MicroZVI. Le S-MicroZVI a maintenu sa réactivité pendant toute la durée de l'essai. Après 42 jours, 58% du PCE a été éliminé de la solution dans les échantillons traités avec le ZVI non sulfuré et 92% du PCE a été éliminé de la solution dans les échantillons traités avec le S-MicroZVI. Les pourcentages ont été calculés par rapport aux concentrations en PCE dans les échantillons contrôles. Les résultats de cette étude indiquent que le ZVI non sulfuré et le S-MicroZVI ont tous les deux la capacité de dégrader le PCE mais que le S-MicroZVI montre une plus grande réactivité et longévité.

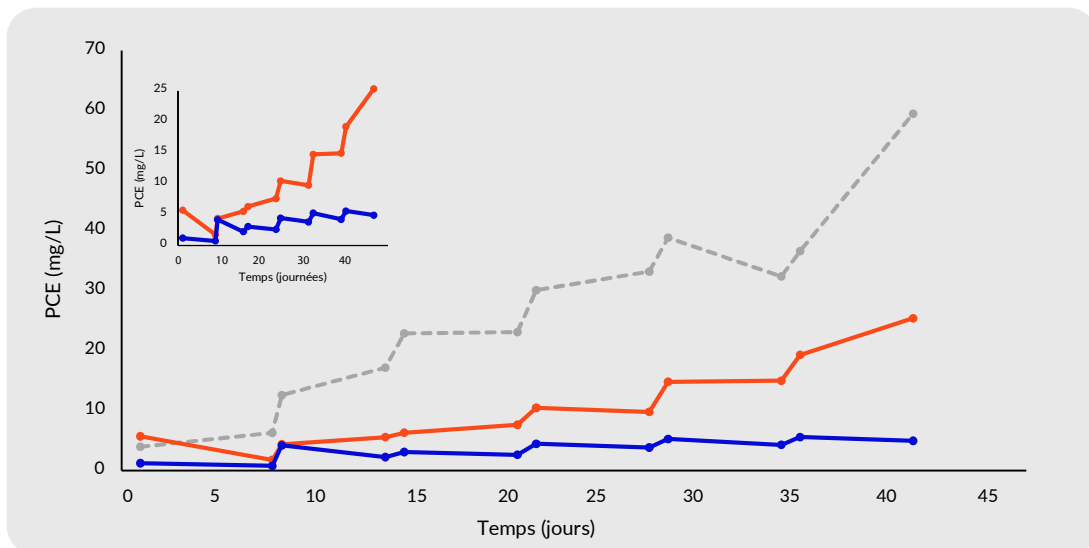


Figure 2 : Concentration en PCE dissous dans les eaux dans les échantillons de contrôle. échantillons contrôles --- ZVI non sulfuré —

S-MicroZVI — Le graphique incorporé montre les mêmes données mais zoomées pour mieux illustrer la différence de réactivité entre le ZVI non sulfuré et le S-MicroZVI.

Etude démontrant l'augmentation de réactivité avec le S-MicroZVI

Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude a été de démontrer que le S-MicroZVI dégrade le TCE plus rapidement que le ZVI non sulfuré.

Dispositif expérimental

La réactivité a été étudiée dans des bouteilles de 8-oz dans lesquelles ont été introduits 200 g de sable, 80g de tampon (50 mM HEPES, pH 7) et 2µL de TCE (concentration de 37 mg/L en phase aqueuse). Les bouteilles ont été préparées avec soit 2 g/L de S-MicroZVI (exprimé en ZVI), 10g/l de fer carbonyle (particules d'environ 4µm) ou 10 g/L de ZVI micrométrique (particules de 40 µm).

Résultats et discussion

La concentration en TCE a été mesurée au cours du temps par GC-ECD. Les constantes de lois de pseudo-premier ordre cinétique ont été déterminées à partir de la pente des courbes représentant $\ln [TCE]$ en fonction du temps. L'analyse des constantes cinétiques, ajustées avec la masse, montrent que la réactivité du S-MicroZVI est 28 fois plus importante que celle du ZVI non sulfuré (Tableau 1). Cette augmentation du taux est comparable aux résultats publiés précédemment et obtenus avec des nanocristaux et du ZVI micrométrique.

Réactifs (taille des particules)	Dose (g/L)	Constante cinétique (jour ⁻¹)	Constante cinétique massique (L.g ⁻¹ .jour ⁻¹)
S-MicroZVI (2-3 µm)	2	0,56	0,28
Fer Carbonyle (4 µm)	10	0,1	0,01
ZVI Micrométrique (<44 µm)	10	0,1	0,01

Tableau 1:

Données cinétiques montrant les constantes de vitesse d'un pseudo-premier ordre de dégradation du TCE par le S-MicroZVI, fer carbonyle et le ZVI micrométrique. La dose de fer carbonyle et de ZVI micrométrique est de 10 g/L exprimé en ZVI contre 2g/L pour le S-MicroZVI afin que la dégradation du TCE se produise à une vitesse qui permette son observation sur la durée de l'expérience.

Etude démontrant les avantages du S-MicroZVI pour la dégradation du 1,1,1-TCA

Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de démontrer que moins de 1,1-DCA, sous-produit toxique, est généré lorsque le 1,1,1-TCA est dégradé avec le S-MicroZVI par rapport à une dégradation avec le ZVI non sulfuré.

Dispositif expérimental

Les essais ont été menés dans des flacons en verre ambré (8-oz) fermés par des bouchons Mininert™. Le volume total pour chacun des échantillons était de 230 mL. Des échantillons en triplicats ont été préparés pour chacune des trois conditions, décrites ci-dessous, menées dans des solutions tampons (pH 7) avec 50 mM HEPES et une concentration initiale en 1,1,1-TCA de 75 µM (10 mg/L).

- 1,1,1-TCA contrôle : Echantillons non traités contenant seulement du sable limoneux et du tampon HEPES
- ZVI non sulfuré : Echantillons traités avec du fer carbonyle classique à une concentration de 10 g/L de ZVI
- S-MicroZVI : Echantillons traités avec le S-MicroZVI à une concentration de 10g/L de ZVI.

Résultats et Discussion

La dégradation du 1,1,1-TCA est illustrée sur la Figure 3. L'échantillon contrôle 1,1,1-TCA (représenté par une ligne noire pointillée) ne montre pas de perte de polluants. 1,1,1-TCA est représenté par une ligne verte dans les échantillons traités avec le ZVI non sulfuré (Figure 3A) ou le S-MicroZVI (Figure 3B). Dans les deux échantillons traités, le 1,1,1-TCA est éliminé de la solution. En revanche, tandis que le ZVI non sulfuré converti le 1,1,1-TCA en 1,1-DCA (ligne grise Figure 3A), une formation minimale de 1,1-DCA est observée dans les échantillons traités avec le S-MicroZVI (Figure 3B).

Cette étude illustre clairement la différence de chemins de dégradation entre le S-MicroZVI et le ZVI non sulfuré. Le ZVI non sulfuré dégrade rapidement le 1,1,1-TCA en 1,1-DCA via une élimination par réduction, mais la dégradation s'arrête au 1,1-DCA. En revanche, le S-MicroZVI dégrade le 1,1,1-TCA sans génération de quantités significatives de 1,1-DCA.

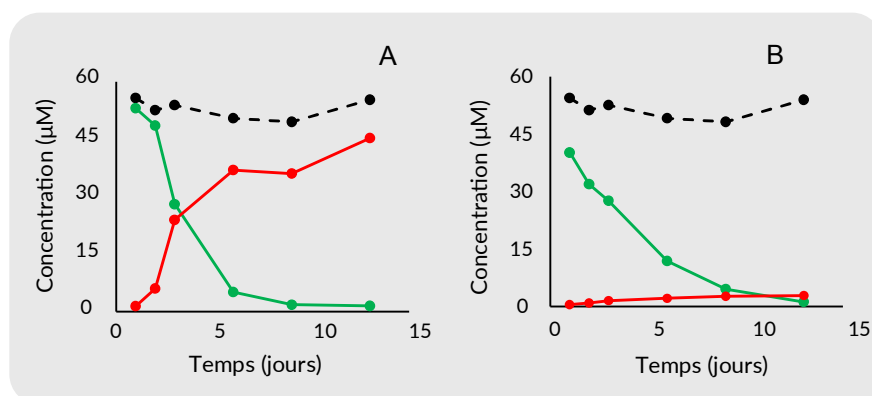


Figure 3: Concentration en phase aqueuse des éthanes chlorés dans les échantillons traités avec A) ZVI non sulfuré et B) S-MicroZVI.
— 1,1,1-TCA — 1,1,1-DCA — 1,1,1-TCA Contrôle (pas de ZVI).

Conclusion

Les avantages du ZVI sulfuré ont été largement documentés et le S-MicroZVI a été conçu pour fournir les avantages du ZVI sulfuré dans une technologie facilement injectable pour le traitement des sols et des eaux souterraines. S-MicroZVI démontre une excellente longévité et favorise la dégradation des contaminants par rapport à la réduction de l'eau. S-MicroZVI offre également des avantages cinétiques et mécanistiques. Nos études montrent que le

S-MicroZVI a réagi 28 fois plus rapidement avec le TCE que le ZVI non sulfuré. Les avantages mécanistiques du S-MicroZVI sont clairement observables lors de la dégradation du 1,1,1-TCA, car des concentrations significativement plus faibles de 1,1-DCA sont formées par rapport à la dégradation du 1,1,1-TCA en utilisant du ZVI non sulfuré.

Références

1. Lipczynska-Kochany, E., Harms, S., Milburn, R., Sprah, G. & Nadarajah, N. Degradation of carbon tetrachloride in the presence of iron and sulphur containing compounds. *Chemosphere* **29**, 1477–1489 (1994).
2. Fan, D. et al. Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13070–13085 (2017).
3. Fan, D., O'Brien Johnson, P., Tratnyek, P. G. & Johnson, R. L. Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR). *Environ. Sci. Technol.* **50**, 9558–9565 (2016).
4. Han, Y. & Yan, W. Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-valent Iron Nanoparticles: Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12992–13001 (2016).
5. Gu, Y., Wang, B., He, F., Bradley, M. J. & Tratnyek, P. G. Mechanochemically Sulfidated Microscale Zero Valent Iron: Pathways, Kinetics, Mechanism, and Efficiency of Trichloroethylene Dechlorination. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12653–12662 (2017).
6. Fennelly, J. P. & Roberts, A. L. Reaction of 1, 1, 1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1980–1988 (1998).



REGENESIS

Technology-Based Solutions for the Environment



www.regenesis.com