

# Traitement d'une zone source en TCE et CrVI par injection de nanoparticules de Fer Zéro Valent optimisées

Antoine Joubert<sup>1\*</sup>, Alain Dumestre<sup>1</sup>, Julien Dumont<sup>1</sup>, Marc Cardetti<sup>1</sup>, Petr Kvapil<sup>2</sup>, Jean-Yves Bottero<sup>3</sup>, Jérôme Rose<sup>3</sup>, Mélanie Auffan<sup>3</sup>, Jérôme Labille<sup>3</sup>, Naresh Kumar<sup>3</sup>, Fabrice Quiot<sup>4</sup>, Laure Chabot<sup>4</sup>, Flore Reibischung<sup>4</sup>, Pascal Roudier<sup>5</sup>, Laure Malleret<sup>6</sup>, Delphine Kaifas<sup>6</sup>, Pierre Doumenq<sup>6</sup>

<sup>1\*</sup>: SERPOL, 2 Chemin du génie – BP 80, F-69633 Vénissieux Cedex, [antoine.joubert@serpol.fr](mailto:antoine.joubert@serpol.fr), [alain.dumestre@serpol.fr](mailto:alain.dumestre@serpol.fr), [julien.dumont@serpol.fr](mailto:julien.dumont@serpol.fr) et [marc.cardetti@serpol.fr](mailto:marc.cardetti@serpol.fr)

<sup>2</sup>: AQUATEST, Geologická 4, 152 00 Praha 5, Czech Republic, [kvapil@aquatest.cz](mailto:kvapil@aquatest.cz)

<sup>3</sup>: CEREGE, UMR7330, CNRS Aix Marseille Université, UM 34, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix en Provence cedex 04, [bottero@cerge.fr](mailto:bottero@cerge.fr), [rose@cerge.fr](mailto:rose@cerge.fr), [auffan@cerge.fr](mailto:auffan@cerge.fr), [labille@cerge.fr](mailto:labille@cerge.fr) et [kumar@cerge.fr](mailto:kumar@cerge.fr)

<sup>4</sup>: INERIS, Domaine du Petit Arbois, BP 33, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, [Fabrice.quiot@ineris.fr](mailto:Fabrice.quiot@ineris.fr), [laure.chabot@ineris.fr](mailto:laure.chabot@ineris.fr) et [flore.reibischung@ineris.fr](mailto:flore.reibischung@ineris.fr)

<sup>5</sup>: HYPHEN CONSULTANTS, 131 rue de Créqui, 69006 LYON 6, [84.roudier@wanadoo.fr](mailto:84.roudier@wanadoo.fr)

<sup>6</sup>: Laboratoire de Chimie de l'Environnement – CNRS FRE 3416, Bâtiment Villemin, Europôle de l'Arbois – BP 80, 13545 Aix en Provence cedex 4, [laure.malleret@univ-amu.fr](mailto:laure.malleret@univ-amu.fr), [delphine.kaifas@ahna.org](mailto:delphine.kaifas@ahna.org) et [pierre.doumenq@univ-amu.fr](mailto:pierre.doumenq@univ-amu.fr)

## Résumé

L'injection de fer zéro-valent (ZVI) à l'échelle nanométrique constitue la base d'une nouvelle génération de techniques de dépollution in situ des sols et des eaux souterraines. Le projet NANOFREZES est un projet de recherche collaboratif ayant pour objectif de développer une formulation optimisée de nanoparticules de fer zéro valent en utilisant un enrobage spécifique permettant de maximiser dans le même temps la réactivité et le potentiel de migration en milieu poreux. L'innocuité des nanoparticules enrobées pour l'homme et le milieu récepteur a également été étudiée. Une dernière tâche du projet a consisté à développer et optimiser les méthodes d'injection in situ sur un site atelier dans le cadre d'un essai de traitement d'une zone source mixte de TCE et Cr(VI).

Les résultats obtenus au droit de la zone source de pollution sont très satisfaisants :

- Un potentiel redox, représentatif du caractère réactif et réductif des nano-Fe(0), très électronégatif (jusqu'à - 700 mV) pendant 4 mois,
- Un abattement de 89 à 98 % des teneurs en TCE sans production détectable de chlorure de vinyle et de DCE,
- Un abattement total des teneurs en Cr(VI),
- Pas d'effet rebond jusqu'à présent.

## Introduction

L'injection de fer zéro-valent (ZVI) à l'échelle nanométrique constitue la base d'une nouvelle génération de techniques de dépollution in situ des sols et des eaux souterraines. Le Nano Fer Zéro Valent (nZVI) est en passe de devenir une alternative technique intéressante pour le traitement de la contamination des sols et des eaux souterraines pour autant que certaines conditions de réactivité, de migration et d'innocuité soient approfondies. En effet, en raison de leur taille, les particules nanométriques très réactives peuvent être injectées directement dans le milieu pour un traitement in situ. Les nZVI réduisent efficacement les contaminants organiques chlorés (par exemple les PCB, TCE, PCE, TCA, les pesticides, les solvants) et également des anions inorganiques (perchlorate). Les nZVI peuvent même être utilisées pour réduire/adsorber les métaux dissous dans la nappe (Cr(VI), U(VI)).

Le projet NANOFREZES est un projet de recherche collaboratif ayant pour objectif de développer une formulation optimisée de nanoparticules de fer zéro valent en utilisant un enrobage spécifique permettant de maximiser dans un même temps la réactivité et le potentiel de migration en milieu poreux. L'innocuité des nanoparticules enrobées pour l'homme et le milieu récepteur a également été étudiée. Une dernière tâche du projet a consisté à optimiser les méthodes d'injection in situ dans le cadre d'un essai de traitement d'une zone source mixte de TCE et Cr(VI).

## Matériels et Méthodes

Le programme NANOFREZES a donc permis de sélectionner le meilleur couple particules de fer nano et enrobage polymère. Cet enrobage particulier est l'aboutissement d'un processus itératif qui crée la meilleure combinaison entre la nature du polymère, son poids moléculaire et la concentration de l'enrobage. Dans les conditions expérimentales du laboratoire, l'enrobage sélectionné a permis d'obtenir 100% de la dégradation du TCE sans apparition de sous-produits et en présence d'oxydants compétiteurs tout en montrant une capacité de transport en milieu poreux très significative face à celle d'une particule non enrobée. Les expériences ont également montré que la durée de vie des particules de fer nano dépassait plusieurs dizaines de jours avec ce type d'enrobage. Ces résultats sont donc en ligne avec les attentes et ont été jugés suffisamment probants pour passer à l'étape d'une injection sur site.

Une première phase d'injection in situ de nano-Fe(0) enrobées a été réalisée en juillet 2012 sur un site industriel dans le Sud de la France. 10 kg de Fer zéro-valent à 2g/l ont été injectés au droit d'un ouvrage afin d'estimer le rayon d'action, valider la réactivité et observer la mobilité des particules après injection.

Une deuxième phase d'injection a eu lieu en mars 2013, où 45 m<sup>3</sup> de solution de nano-Fe(0) ont été injectés au droit de la zone source en TCE et Cr(VI), soit 10 kg de nano-Fe(0) dans chacun des trois ouvrages situés au cœur de la zone source.

Pour vérifier l'efficacité de ces injections, un suivi mensuel de la qualité des eaux au droit de ces trois ouvrages et de quatre autres situés en aval de cette zone a été entrepris durant toute la période d'essais.

## Résultats et discussions

Le traitement in situ, c'est-à-dire en conditions naturelles et donc en présence de compétiteurs (NO<sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ...) a totalement confirmé les résultats et les performances annoncés en laboratoire.

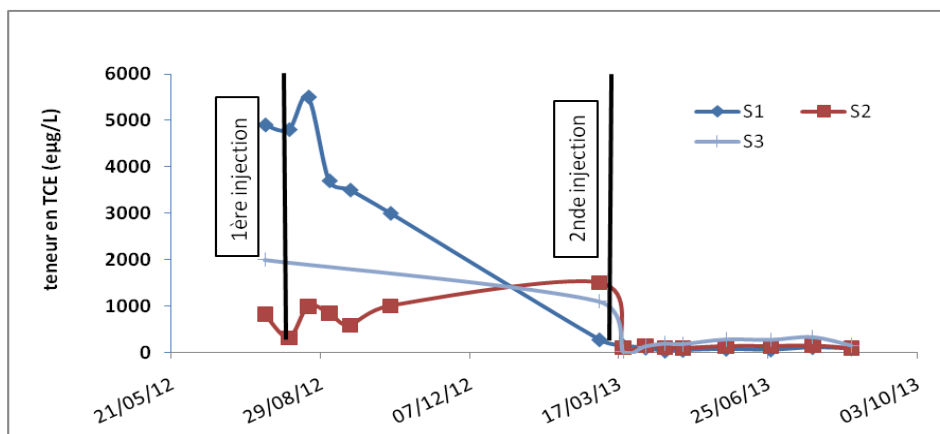
La première phase d'injection in situ a permis de montrer :

- une distance de propagation des nano-Fe(0), à partir d'un seul point d'injection, comprise entre 2,7 m et 4,9 m.
- une mobilité négligeable des nano-Fe(0) après dispersion.

Cette première phase d'injection a également permis d'optimiser les protocoles d'injections des nano-Fe(0) et de vérifier la possibilité d'injecter des volumes importants de nano-Fe(0) sans être trop contraint par les phénomènes de colmatage.

Les résultats obtenus suite aux deux phases d'injection au droit de la zone source de pollution sont très satisfaisants :

- un potentiel redox, représentatif du caractère réactif et réductif des nano-Fe(0), très électronégatif (jusqu'à - 700 mV) pendant 4 mois,
- Un abattement de 89 à 98 % des teneurs en TCE (Figure 1) sans production de chlorure de vinyle, ni DCE,
- Abattement total des teneurs en chrome VI,
- Pas d'effet rebond jusqu'à présent.



**Figure 1. Evolution des concentrations en TCE au droit des 3 ouvrages d'injections en zone source**

### Conclusions et perspectives

Ces résultats permettent d'envisager le développement industriel de cette application particulière en nappe (et sols) pour autant que le procédé puisse être reproductible notamment en matière de production des nZVI enrobées et sous réserve d'une meilleure acceptabilité sociale de l'utilisation des nanoparticules.

Les innovations apportées dans le cadre de ce procédé NANOFREZES et l'ouverture des verrous de mobilité, de stabilité et d'injection permettent d'envisager des traitements de zone source en contexte urbain complexe avec restriction d'accès, parkings, obstacles en surface. Ce procédé trouve donc une application pertinente et originale là où les autres procédés de traitement in situ ne peuvent être facilement utilisés.

### Remerciements

L'ensemble des partenaires du projet NANOFREZES souhaite remercier vivement l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier ainsi que la Fédération de Recherche ECCOREV.