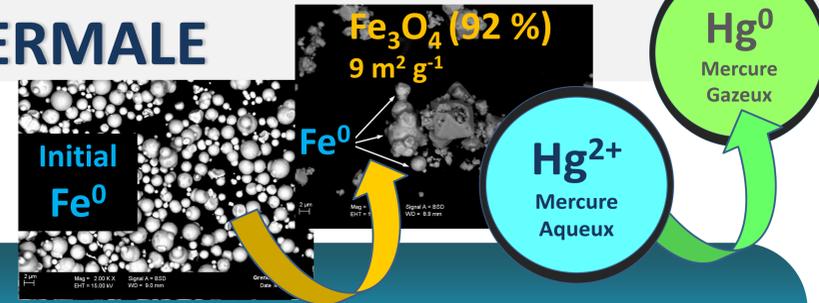


# SUIVI EN TEMPS RÉEL DE LA DYNAMIQUE DE RÉDUCTION DE Hg<sup>2+</sup> EN MILIEU AQUEUX PAR DES POUDRES COMPOSITES DE MAGNÉTITE / FER MÉTAL SYNTHÉTISÉES PAR VOIE HYDROTHERMALE

Delphine Tisserand<sup>1</sup>, Fabrice Brunet<sup>1,\*</sup>, Martine Lanson<sup>1</sup>, Benjamin Malvoisin<sup>1</sup>, Mathieu Bertrand<sup>2</sup>, et Céline Bonnaud<sup>2</sup>

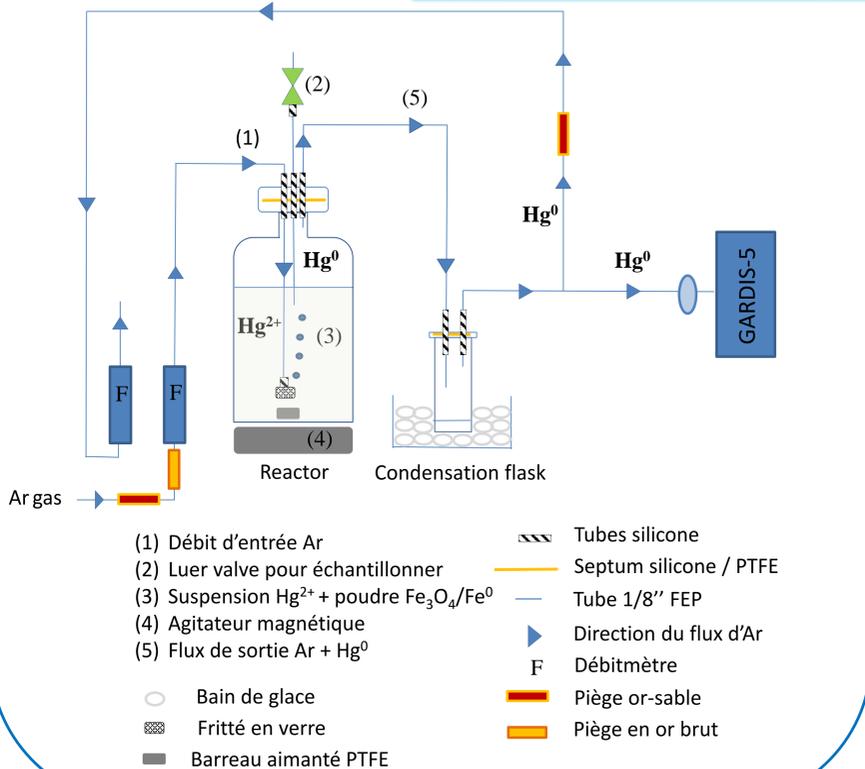


## Résumé

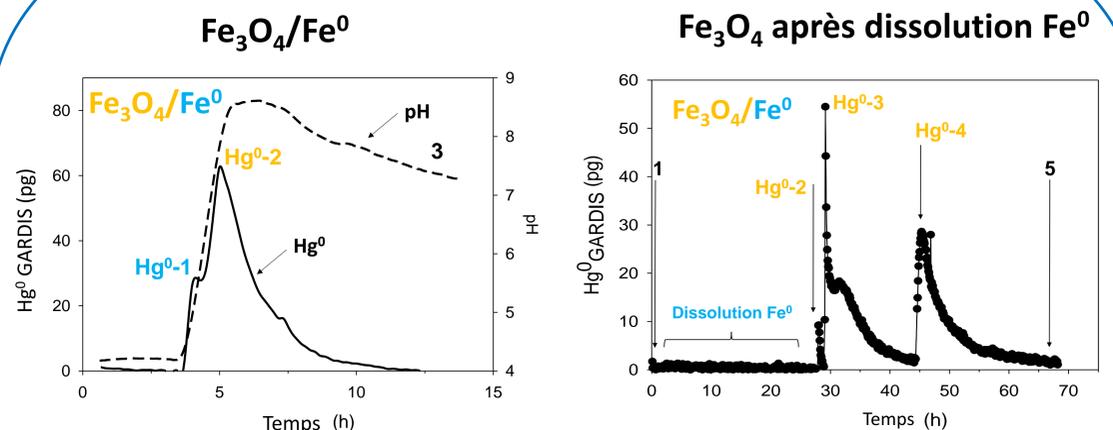
Le Hg est reconnu comme un élément toxique de préoccupation mondiale [1] qui se bioaccumule sous sa forme méthylée [2]. La réduction de Hg<sup>2+</sup> aqueux en Hg<sup>0</sup> gazeux a été étudiée à T° ambiante et à 4 < pH < 8,5 sur une suspension d'une poudre composite de magnétite/fer élémentaire (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup>) synthétisée par voie hydrothermale à partir de Fe<sup>0</sup> selon le procédé géo-inspiré HYMAG'IN [3, 4]. Hg<sup>0</sup> produit a été suivi in-situ à haute résolution temporelle (5 à 10'), au pg absolu, en couplant un analyseur de vapeur froide-spectrométrie d'absorption atomique (CV-AAS) Gardis-5®. Un premier pic de Hg<sup>0</sup> apparaît dans les premières heures, lié à la dissolution de Fe<sup>0</sup>, puis un second, lié à l'oxydation de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

*En plus de leur potentiel environnemental d'élimination du Hg<sup>2+</sup>, les produits Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup> rentrent dans une économie circulaire par le recyclage des déchets de l'industrie sidérurgique qui produit chaque année des centaines de millions de tonnes de déchets riches en fer [5].*

## Système de monitoring Hg<sup>0</sup>



## Résultats



10.5 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup>, Hg 25 ng L<sup>-1</sup>

- 1- Réduction par Fe<sup>0</sup>, le pH augmente  
 $\text{Hg}^{2+}, \text{aq} + \text{Fe}^0 \Rightarrow \text{Hg}^0 + \text{Fe}^{2+}, \text{aq}$   
 $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
- 2- Réduction par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 $\text{Hg}^{2+}, \text{aq} + 2[\text{Fe}^{2+}]_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \Rightarrow \text{Hg}^0 + 2[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
- 3- Ré-oxxydation de Fe<sup>2+</sup>,aq

- 1- pH 4.3, ajout 12.3 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup>
- 2- pH 4.3, ajout Hg 25 ng L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup> 6.5 mg L<sup>-1</sup>
- 3- Après ajustement pH de 4.3 à 6.3
- 4- pH 5.7, ajout Hg 25 ng L<sup>-1</sup>
- 5- pH 5.7, Fe<sup>2+</sup> 5.2 mg L<sup>-1</sup>

## Bilans de masse Hg



Expérience	Hg <sup>0</sup> GARDIS (pg)	Hg <sup>0</sup> Piège (pg)	Hg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (pg)	Hg parois réacteur (pg)	Récupération Hg fin-début (%)
2_2	2080	2062	1762	n.d.	85
2_9	668	1990	2174	n.d.	81
2_12	3709	880	2258	1975	78

~ 50% du Hg initial est réduit par 30 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup>  
Proportions restantes Hg: solution 5-15 %, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 30 %, parois réacteur 5-15 %

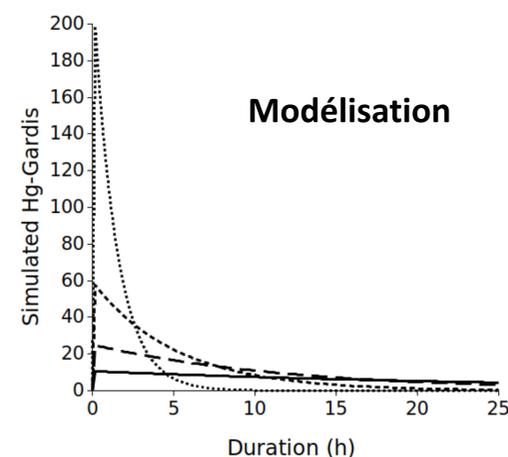
## Conclusions

- 2 pics de Hg<sup>0</sup> = 1-dissolution totale de Fe<sup>0</sup>, augmentation de pH puis 2- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> réduit Hg<sup>2+</sup>
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> réduit préférentiellement Hg<sup>2+</sup> à pH 6
- Hg<sup>2+</sup> est le facteur limitant
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peut s'oxyder et diminuer le taux de réduction [7]
- Le composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup> synthétisé par voie hydrothermale à bas coût selon le procédé HYMAG'IN peut dépolluer en Hg des eaux acides à légèrement acides.

## References

- [1] UN Environment. 2019. Global Mercury Assessment 2018. United Nation Environmental Programme, Chemicals and Health Branch, Programme Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland. ISBN 978-92-807-3744-8.
- [2] Clarkson T.W. & Magos L. 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. Critical Reviews in Toxicology, 36, 609-662.
- [3] Crouzet C., Brunet F., Recham N., Findling N., Lanson M., Guyot F., Ferrasse J.-H. & Goffé B. 2017. Hydrogen production by hydrothermal oxidation of FeO under acidic conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 42(2), 795-806.
- [4] Bonnaud C., Brunet F., Bertrand M., Malvoisin B., Lanson M., Goffé B., Tisserand D., Le Bouteiller P., Crouzet C. 2022. Production d'H<sub>2</sub> et de nano-magnétite: le procédé géo-inspiré de la start-up HYMAG'IN. Géologues, Société Géologique de France, 214.
- [5] Brunet F. 2019. Hydrothermal production of H<sub>2</sub> and magnetite from steel slags: A geo-inspired approach based on olivine serpentinization. Frontiers in Earth Science, 7, 17.
- [6] Wiatrowski H.A., Das S., Kukkadapu R., Ilton E.S., Barky T. & Yee N. 2009. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite. Environmental Science & Technology, 43(14), 5307-5313.
- [7] Gorski C.A., Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Hofstetter T.B. & Scherer M.M. 2010. Redox behavior of magnetite: implications for contaminant reduction. Environmental Science & Technology, 44(1), 55-60.

## Modélisation



Cinétique de réduction de Hg<sup>2+</sup> par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du pH selon la loi cinétique de [6]. Les valeurs de pH à 3, 4, 5 and 6.5 sont représentées respectivement par les traits pleins, longs, courts et les pointillés.