



HAL
open science

Adsorption de PCB par des phases HDL organomodifiées

Edith Dumas, Valérie Laforest, Marie-Elisabeth de Roy, Claude Forano,
Jacques Bourgois

► **To cite this version:**

Edith Dumas, Valérie Laforest, Marie-Elisabeth de Roy, Claude Forano, Jacques Bourgois. Adsorption de PCB par des phases HDL organomodifiées. Colloque international " l'Eau, les Déchets et le Développement Durable " (E3D), Mar 2012, Agadir, Maroc. emse-00681248

HAL Id: emse-00681248

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00681248>

Submitted on 23 Apr 2012

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.

Adsorption de PCB par des phases HDL organomodifiées

DUMAS E.^b, LAFOREST V.^a, DE ROY M.^b, FORANO C.^b, BOURGOIS J.^a

a- *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel, F42023 Saint-Etienne Cedex2*

b- *Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR CNRS 6296, BP 80026 F-63171 Aubière France*

Résumé :

Les PCB sont des polluants persistants pour lesquels il faut encore chercher des solutions permettant de les retirer des sédiments. Le lavage par des tensioactifs offre de bons rendements de nettoyage. Il faut ensuite traiter les eaux du lessivage. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) ont montré des capacités intéressantes pour l'adsorption de polluants. L'insertion de tensioactifs lors de la synthèse de ces matériaux permet d'intercaler des polluants hydrophobes entre les feuillets brucitiques de ces argiles anioniques.

Cette étude a pour objectif de tester la capacité de HDL à piéger un membre de la famille des PCB, le 4-chlorobiphényle (PCB 3). Les matériaux utilisés, à deux variantes du rapport M^{II}/M^{III} , sont composés de zinc (Zn) et d'aluminium (Al) et intercalés avec du dodécylsulfate de sodium ou du dodécylbenzènesulfonate de sodium dès leur synthèse, ou encore des phases ZnAl-Chlore, mises en contact avec de l'acide humique après leur synthèse.

Les HDL modifiés avec du tensioactifs montrent une forte capacité à la rétention du PCB 3, de l'ordre de 97% adsorbés, ainsi que les phases précipitées en présence du polluant. Les HDL sur lesquels est adsorbé l'acide humique montrent une capacité de dépollution de l'effluent bien inférieure, avec un maximum de 50% de PCB 3 adsorbés.

Mots clé : PCB, 4-chlorobiphényle, HDL organomodifiés, dépollution, adsorption, tensioactif, dodécylsulfate de sodium (SDS), dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), acide humique.

Summary :

PCBs are lingering pollutants and we still need to look for ways of treating contaminated sediments. Washing with surfactants offers good cleaning results. Layered Double Hydroxides (LDH) have proved to adsorb pollutants well. Insertion of surfactant while doing the coprecipitation synthesis of LDH enables the adsorption of hydrophobic components between the brucitic layers of those anionic clays.

This study aims for testing LDH ability to trap one of the PCBs: 4-chlorobiphenyl (PCB 3). Materials used, with two M^{II}/M^{III} ratios, are made of zinc (Zn) and aluminium (Al) and intercalated with sodium dodecylsulfate (SDS) or sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) during synthesis, or else ZnAl-chloride materials are adsorbed with humic acid as soon as they are synthesised.

Surfactant modified LDH show a great ability to trap PCB 3, about 97% adsorbed, at the same with coprecipitation with pollutant. Humic acid adsorbed LDH are less efficient, with a maximum of 50% of adsorption.

Key words: PCBs, 4-chlorobiphenyl, organomodified LDH, decontamination, adsorption, surfactant, sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), humic acid

Introduction [DUMAS, 2010]

Les polychlorobiphényles (PCB) constituent une famille de molécules, d'origine anthropique, issues de la production industrielle et sous-produits des procédés de combustion [FIEDLER, 1997]. La dissémination de ces composés dans l'environnement est préoccupante. En effet, leur grande stabilité chimique et leur forte liposolubilité conduit à une accumulation dans la chaîne alimentaire, avec des concentrations élevées dans les derniers maillons, selon le processus de bioamplification. Les effets néfastes sur la santé humaine et sur les prédateurs exposés via leur alimentation ont conduit les autorités nord-américaines et européennes à interdire la synthèse et la commercialisation de ces molécules.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent une structure en feuillets similaire à celle des argiles. Leur capacité d'intercalation d'espèces anioniques, dont les tensioactifs tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), présentent un intérêt dans des applications environnementales, l'épuration d'effluents par exemple. Ces composés organo-modifiés présentent des propriétés lipophiles, qui génèrent des propriétés d'adsorption vis à vis des molécules organiques hydrophobes que n'ont pas leur homologues non modifiés. De plus, l'adsorption des acides humiques sur ces matériaux mime les sédiments sur lesquels les PCB s'adsorbent préférentiellement.

Résultats expérimentaux et discussion

L'objectif de cet article consiste à tester la capacité des matériaux HDL organomodifiés à piéger les PCB contenus dans un effluent, au moyen deux stratégies différentes : soit par adsorption, soit par coprécipitation (figure 1). L'étude se limitera à un congénère de la famille des PCB (4-chlorobiphényle ou PCB3), pour simplifier la méthode de quantification des quantités restantes après les tests. Les matériaux utilisés seront à base de zinc (Zn) et d'aluminium (Al), pour se rapprocher des compositions des effluents de traitement de surface, dans l'objectif d'extrapoler ultérieurement les résultats, pour la valorisation de ces déchets industriels.

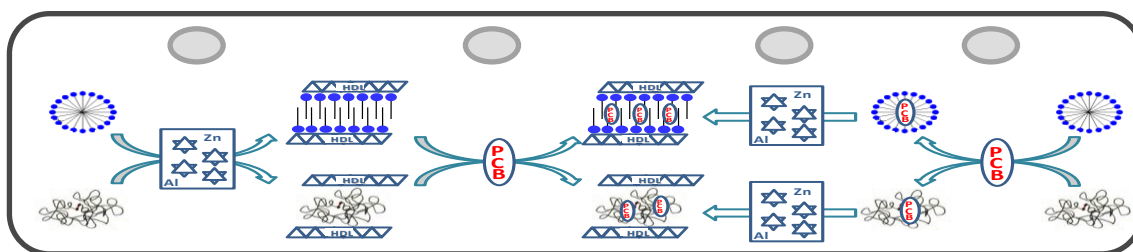


Figure 1 : Schéma de déroulement des essais

1- Réactifs utilisés

1-a. Le 4-chlorobiphényle que nous avons choisi pour cette étude est un des PCB qui ne possède qu'un seul atome de chlore, ce qui le rend plus soluble dans l'eau. Il est classé PCB 3 selon l'UIPAC. Selon les sources, sa solubilité est évaluée entre $4,6 \cdot 10^{-6}$ M ($-\lg S_w = 5,34$ [WEI, 2007]) et $6,4 \cdot 10^{-6}$ M ($S=1,2$ ppm dans l'eau [ERICKSON, 1992] ou encore 1,19 mg/L [NOLLET, 2007]). Sa pression de vapeur est de $4,6 \cdot 10^{-3}$ mmHg à 25°C et sa lipophilie se caractérise par un $\log K_{ow} = 4,63$ [NOLLET, 2007]. Son point d'ébullition se situe à 292,9°C sous 760 mm de mercure (Hg) [LIDE, 2008] Sa masse moléculaire est de 188,65 g/mol.

1-b. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles : une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique ou polaire $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}-\dots$) et un squelette hydrophobe (chaîne alkyle) lipophile. Ceci leur confère des propriétés intéressantes pour solubiliser des molécules hydrophobes dans l'eau et réduit la tension de surface de la solution aqueuse [LAHA, 2009]. Les tensioactifs utilisés dans les études sur le lavage des molécules organiques, dont les PCB, sont l'Hostapur SAS 60 [BILLINGSLEY, 1999], le Triton X-301, le Triton XQS 20, [EHSAN, 2006] et le Spolapon AOS 146 [MULLEROVA, 2008], [SVAB, 2009], mais surtout le sodium dodécylsulfate (SDS) [EHSAN, 2006], [MULLEROVA, 2008], [ITOH, 2005], [CONTE, 2005]. Nous avons choisi pour notre part le SDS et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) ainsi que les acides humiques (figure 2) qui ont une activité similaire [CONTE, 2005].

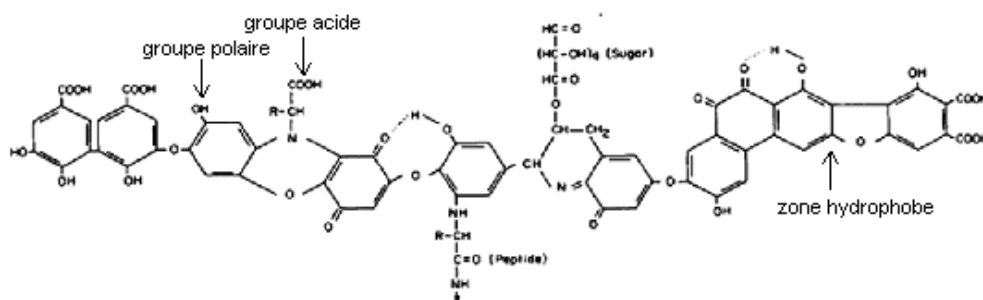


Figure 2 : Structure hypothétique d'un acide humique

1-c. Le terme « hydroxydes doubles lamellaires » (HDL) désigne les hydroxydes lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. La structure des HDL (figure 3) se construit à partir d'unités octaédriques Métal(OH)₆ qui partagent leurs bordures pour former des feuillets de type brucite [DE ROY, 2006]. La formule générale peut s'écrire $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][X^{q-}_{x/q} nH_2O]$ ou $[M^{II}-M^{III}]$ ($[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]$ représente le feuillet et $[X^{q-}_{x/q} nH_2O]$ le domaine interlamellaire) [FORANO, 2006]. Pour donner des propriétés hydrophobes aux HDL, des molécules organiques peuvent être associées aux feuillets métalliques. Les plus intéressantes sont les espèces de grande taille, qui élargissent l'espace interlamellaire [ULIBARRI, 2006].

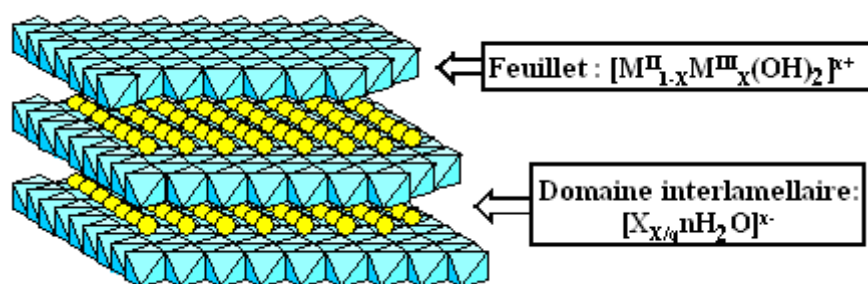


Figure 3 : Structure schématique des HDL [FORANO, 2006]

Nous avons synthétisé des HDL à base de zinc et d'aluminium par coprécipitation (tableau 1). Ces composés ont été analysés par ICP, DRX, IR et thermogravimétrie. Les principaux résultats analytiques sont représentés sur les figures 4 et 5 et dans les tableaux 2, 3 et 4.

Tableau 1 : Données propres à chaque synthèse

Phase HDL	ZnAl-CI	ZnAl-CI	ZnAl-DS**	ZnAl-DS**	ZnAl-DBS***	ZnAl-DBS***
Zn/Al	2	4	2	4	2	4
V _{sels} * (mL)	50	50	25	30	25	30
Masse de HDL formée (g)	5,5	5,3	4,9	4,7	5,4	5,0
Contenu du réacteur	200 mL d'eau	200 mL d'eau	5,0 g de SDS** dans 200 mL d'eau	3,4 g de SDS** dans 200 mL d'eau	5,8 g de SDBS*** dans 200 mL d'eau	4,0 g de SDBS*** dans 200 mL d'eau

*volume de solution de sels métalliques ajouté

**DS = dodécylsulfate, SDS = dodécylsulfate de sodium,

***DBS = dodécylbenzènesulfonate, SDBS = dodécylbenzènesulfonate de sodium

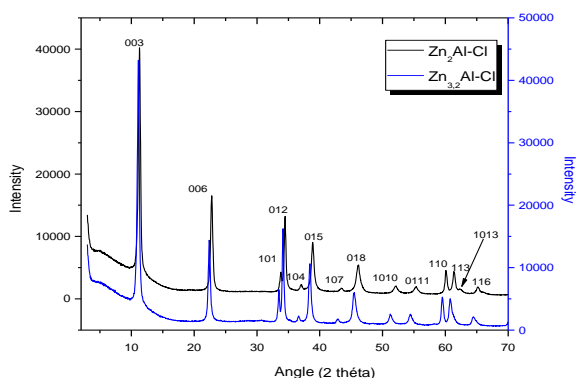


Figure 4 : Diffractogrammes de rayons X des phases ZnAl-Cl

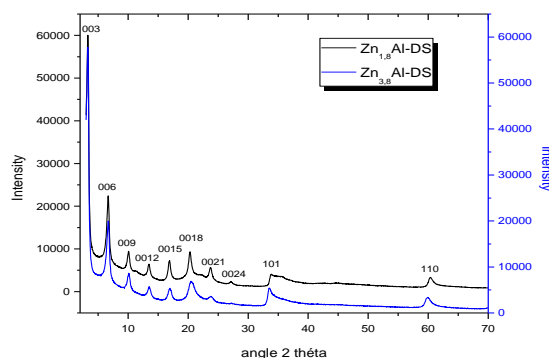


Figure 5 : Diffractogrammes de rayons X des phases ZnAl-DS

Tableau 2 : Paramètres de maille des phases HDL ZnAl-Cl

Phase HDL	Zn ₂ Al-Cl	Zn _{3,2} Al-Cl
Paramètre c	23,5 Å	23,8 Å
Paramètre a	1,54 Å	1,55 Å
Distance interlamellaire	7,8 Å	7,9 Å

Tableau 3 : Paramètres de maille des phases HDL ZnAl-DS

Phase HDL	Zn _{1,8} Al-DS	Zn _{3,8} Al-DS
Paramètre c	79,9 Å	79,7 Å
Paramètres a	1,53 Å	1,54 Å
Distance interlamellaire	26,6 Å	26,6 Å

Tableau 4 : Paramètres de maille des phases HDL ZnAl-DBS

Phase HDL	Zn ₂ Al-DBS	Zn _{2,7} Al-DBS
Paramètre c	93,2 Å	90,1 Å
Paramètres a	1,53 Å	1,55 Å
Distance interlamellaire	31,1 Å	30,0 Å

Les phases Zn₂Al-Cl et Zn_{3,2}Al-Cl sont bien cristallisées et ne présentent pas d'impuretés. Les raies typiques d'un HDL Zn-Al sont nettement identifiables (figure 4), avec un décalage entre les deux rapports Zn/Al dû à l'organisation différente des métaux quand leurs proportions varient. Les paramètres cristallographiques de chaque matériau (tableau 2) sont conformes à ceux de la littérature. Les décalages observés pour les paramètres a et c s'expliquent par la différence de composition en cations métalliques Zn²⁺ et Al³⁺. En effet, le rayon ionique du Zn²⁺ (0,074 nm) étant plus grand que celui de Al³⁺ (0,05 nm), un rapport Zn/Al plus grand conduit à une dilatation structurale et donc à une augmentation du paramètre de maille a. De manière différente, une augmentation de ce même rapport conduit à une diminution de la densité de charge des feuillettes et donc à des forces d'attractions coulombiennes feuillettes anions plus faibles. Cela se traduit par une augmentation de la distance interlamellaire et donc du paramètre de maille c. Comme précédemment, les diffractogrammes de rayons X des phases ZnAl-DS sont caractéristiques de structures de type HDL, avec les raies de diffractions pour des valeurs de 2thêta pratiquement inchangées. La série de raies (00l) par contre est profondément modifiée. On note un nombre d'harmoniques beaucoup plus grand (8 au lieu de 5) qui provient d'un alignement ordonné des anions DS dans les domaines interfoliaires (Figure 5). Un

déplacement conséquent vers les petites valeurs angulaires c'est à dire vers les distances inter-réticulaires plus grandes (Tableau 3) est aussi observé. Ceci est dû à l'intercalation de dodécylsulfate, molécule aliphatique longue qui prend plus de place entre les feuillets que l'atome de chlore (figure 6). La distance interlamellaire expérimentale très élevée s'explique par une orientation perpendiculaire ou légèrement inclinés des anions DS par rapport aux feuillets (figure 6).

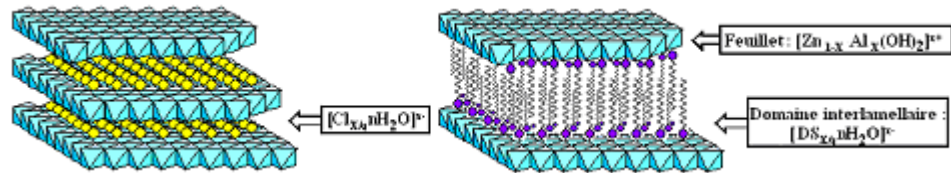


Figure 6 : Schéma de l'espace interlamellaire suivant l'espèce intercalée

Concernant les phases HDL organomodifiées par l'acide humique (HA), elles ne présentent pas de modification structurale par rapport aux phases ZnAl-Cl (les paramètres de maille et les largeurs de raies sont identiques). L'explication pourrait être que l'acide humique s'adsorbe à la surface des particules de HDL, voire s'enroule autour en les encapsulant, isolant quelques lots de feuillets, mais ne s'intercalant pas entre les feuillets (figure 7).

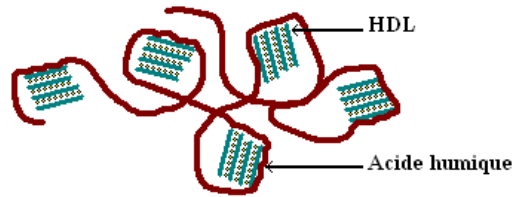


Figure 7 : Adsorption des acides humiques par enroulement autour des grains de HDL

2- Adsorption du PCB3

2-a. Protocole par adsorption de PCB3 sur la phase HDL organomodifiées

La courbe cinétique d'adsorption du PCB3 par une phase HDL organomodifiée est représentée sur la figure 8. Elle correspond à une cinétique du pseudo premier ordre de constante $0,115 \text{ s}^{-1}$. Nous pouvons constater que la durée optimale de contact est de 1 heure, c'est cette durée qui a été choisie ensuite pour tous les essais d'adsorption.

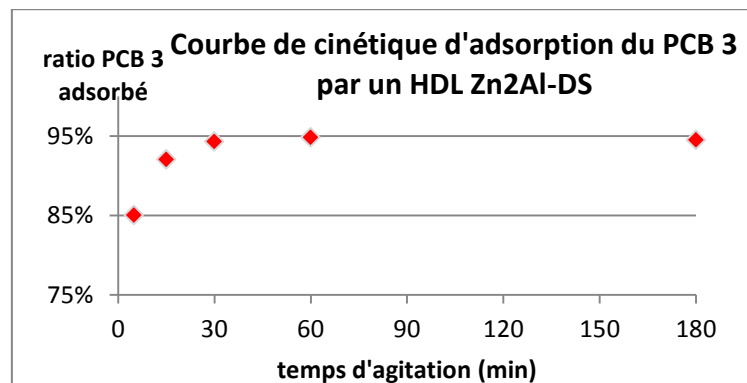


Figure 8 : Courbe cinétique d'adsorption du PCB 3

Les isothermes d'adsorption du PCB3 sont du type C (figure 9), en effet ce sont des droites qui montrent un équilibre de répartition entre le liquide surnageant et l'adsorbant proportionnel à la quantité en PCB.

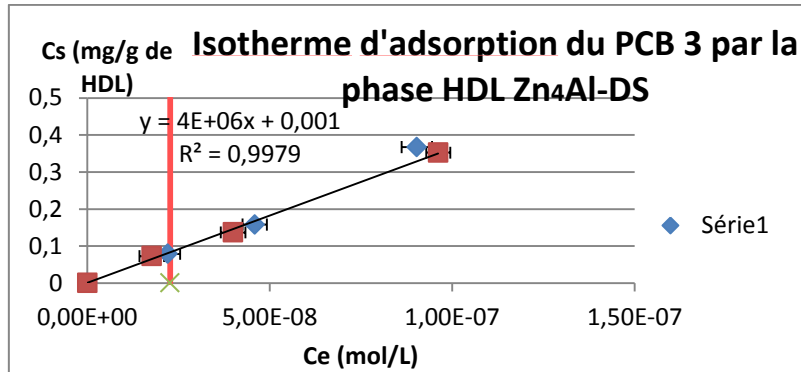


Figure 9 : Exemple d'isotherme d'adsorption du PCB 3 sur un HDL organomodifié

L'équation de modélisation de ce type d'isotherme est : $C_s = K_f C_e$, avec :

- K_f , constante de Freundlich
- C_e , concentration en adsorbat dans l'eau, à l'équilibre (mol/L)
- C_s , concentration en adsorbat dans l'adsorbant (mg/g d'adsorbant)

La constante d'équilibre d'adsorption du PCB3 est 100 fois plus élevée pour les HDL modifiés avec du SDS ou avec du SDBS (tableau 5) qu'avec l'acide humique. Il est important de noter que la phase $Zn_{1,8}Al-DS$ plus riche en tensioactif dans l'espace interlamellaire que la phase $Zn_{3,8}Al-DS$, adsorbe une quantité plus grande de PCB3 (5.10^6 mg.L.mol⁻¹.g⁻¹ contre 4.10^6 mg.L.mol⁻¹.g⁻¹).

Tableau 4 : Constantes de Freundlich des HDL modifiés

HDL	$Zn_{1,8}Al-DS$	$Zn_{3,8}Al-DS$	$Zn_{2}Al-DBS$	$Zn_{2}Al-HA$	$Zn_{2}Al-CI$ et HA
K_f mg.L.mol ⁻¹ .g ⁻¹	5.10^6	4.10^6	4.10^6	15200	56183

Le ratio d'adsorption du PCB3 par les phases modifiées par du tensioactif est proche de 100% (95 à 98%), ce qui est tout à fait intéressant pour un système d'épuration d'effluents.

Par contre, la proportion de PCB3 adsorbé est plus faible pour la phase HDL modifiée par l'acide humique (figure 10). Il est possible d'émettre les hypothèses suivantes :

- la cinétique d'adsorption par $Zn_{2}Al-AH$ pourrait être plus lente et l'équilibre d'adsorption ne serait pas encore atteint au bout d'une heure de mise en contact,
- les HDL-HA ne présentent pas suffisamment de domaines hydrophobes accessibles aux molécules de PCB du fait d'une structuration feuillet/AH peu favorable. Les interactions fortes entre le polymère et la surface des feuillets conduiraient à la déstructuration des pelotes du polymère, à un étirement des chaînes à la surface ce qui empêcherait la formation de domaines polymériques hydrophobes.

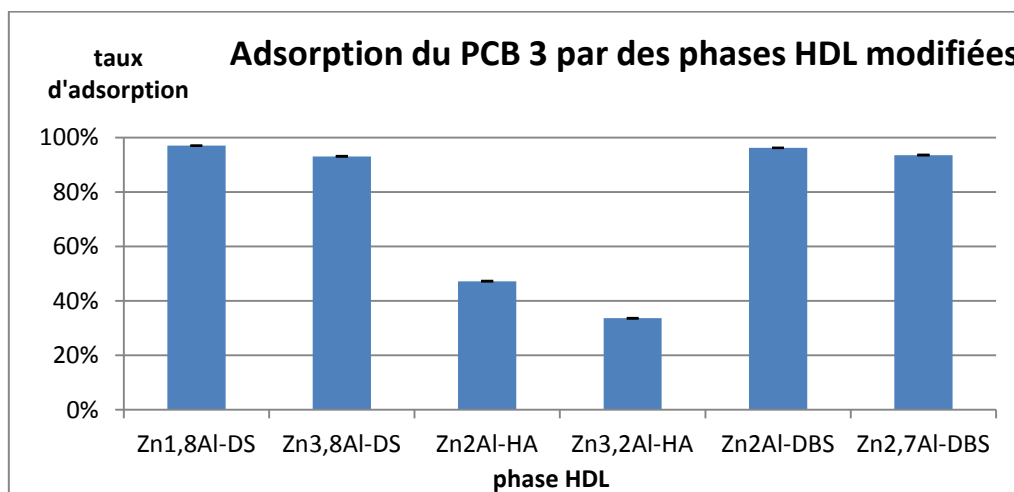
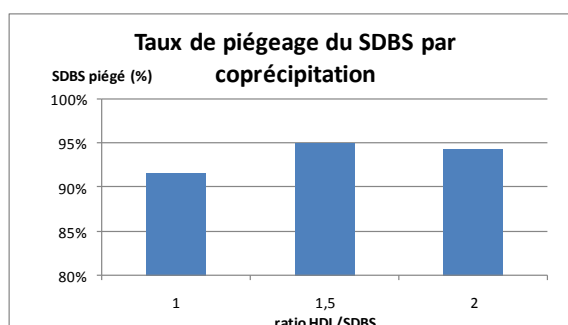
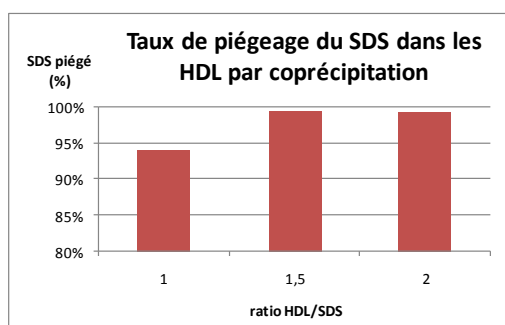


Figure 10 : Capacité d'adsorption du PCB 3 par des HDL organomodifiés

2-b. Protocole de coprécipitation

La coprécipitation de sels métalliques en présence de soude et de tensioactif permet de synthétiser des phases HDL organomodifiées, mais aussi de piéger le tensioactif d'une solution, dans le cas où on veut épurer un effluent de lavage.

Pour une solution de sels métalliques de rapport $M^{II}/M^{III}=2$, le rapport HDL/tensioactif = 1,5 est optimal pour piéger le tensioactif de la solution. En effet, il offre une meilleure proportion de tensioactif piégé, en comparaison au rapport 1 et une moindre consommation de réactifs à résultat équivalent au rapport 2 (figures 11 et 12). On note que le piégeage par le mélange de sels métalliques $Zn/Al=2$ est plus efficace pour l'anion dodécylsulfate que pour l'anion dodécylbenzènesulfonate (98% pour le 1er contre 95% pour le 2nd). Cette différence reste cependant faible et démontre l'intérêt de la précipitation sous la forme d'HDL pour l'épuration des eaux contenant ces tensioactifs.



Figures 11 et 12 : Proportion de tensioactif piégé en fonction du rapport HDL/tensioactif

Lorsque la coprécipitation a lieu avec une solution contenant du PCB3 ($6,00 \cdot 10^{-6}$ mol), c'est le couple tensioactif/PCB qui est piégé dans la phase HDL avec des rendements voisins de 99% (tableau 5).

Tableau 5 : Résultats des essais de coprécipitation pour piéger du PCB 3

Tensioactif utilisé	[PCB 3] dans le surnageant	Proportion de PCB 3 piégé
SDS (essai 1)	$7,73 \cdot 10^{-8}$ M	98,71%
SDS (essai 2)	$6,07 \cdot 10^{-8}$ M	98,99%
SDBS	$2,55 \cdot 10^{-8}$ M	99,57%

Conclusion

Les résultats des essais menés au cours de cette étude ont montré une capacité intéressante des HDL Zn-Al modifiés avec les tensioactifs pour piéger le PCB 3. Que ce soit par adsorption ou par coprécipitation, la concentration résiduelle du 4-chlorobiphényle dans le surnageant est réduite au centième de la concentration initiale. De plus, les essais de piégeage par coprécipitation présentent des résultats similaires après lavage des phases, ce qui assure que les molécules de PCB 3 sont bien piégées dans les phases.

Cependant, la forme des isothermes d'adsorption suggère un équilibre entre phase solide et surnageant, qui est associée à des processus de physisorption et donc à une interaction réversible avec le solide. Ceci posera problème quant à la lixiviation des phases contenant le polluant.

L'utilisation d'acide humique s'est révélée moins efficace pour piéger le PCB 3. Au maximum 50% de la quantité initialement introduite a été adsorbée par les HDL modifiés. La co-adsorption du PCB et de l'acide humique s'est révélée encore moins apte à piéger le polluant.

Références bibliographiques

- [BILLINGSLEY, 1999] K. A. BILLINGSLEY, S. M. BACKUS, O. P. WARD, *Effect of surfactant solubilization on biodegradation of polychlorinated biphenyl congeners by Pseudomonas LB400*, Applied Microbiology and Biotechnology 52, 1999, p 255-260
- [CONTE, 2005] P. CONTE, A. AGRETTO, R. SPACCINI et al., *Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils*, Environmental Pollution 135, 2005, p 515–522
- [DUMAS, 2010] E. DUMAS, *Adsorption de PCB par des phases HDL organomodifiées*, Rapport de Master SEIU, 2010, 96pp
- [EHSAN, 2006] S. EHSAN, S. O. PRASHER, and W. D. MARSHALL, *A Washing Procedure to Mobilize Mixed Contaminants from Soil: I. Polychlorinated Biphenyl Compounds*, Journal of Environmental Quality 35, 2006, p 2146–2153
- [ERICKSON, 1992] M.D. ERICKSON, *Analytical Chemistry of PCBs*, Lewis, Chelsea, MI., 1992, in G. ANITESCU and L. L. TAVLARIDES, *Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/n-C₄H₁₀*, Journal of Supercritical Fluids, Volume 14, Issue 3, 1 March 1999, Pages 197-211
- [FIEDLER, 1997] H. FIEDLER, *Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases*, proceedings of the Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Bangkok, Thailand, 25-28 November 1997, document disponible sur : http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/bangkok/FIEDLER1.html
- [FORANO, 2006] C. FORANO, T. HIBINO, F. LEROUX et al., *Layered double hydroxides*, in Developments in clay science 1, Handbook of clay, 2006, F. BERGAYA, B.K.G. THENG and G. LAGALY (Eds.), Elsevier, p 1021, Chapter 13.1
- [ITOH, 2005] Y. ITOH, T. KANEKO, E. AKAHANE et al., *Photodegradation of 1,3,5-Trichlorobenzene in Aqueous Surfactant Solutions*, Bulletin of Environmental Contamination and toxicology, vol. 74, n°2, 2005, p 365-372
- [LAHA, 2009] S. LAHA, B. TANSEL, A. USSAWARUJIKULCHAI, *Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review*, Journal of Environmental Management 90, 2009, p 95–100
- [LIDE, 2008] D. R. LIDE, *Physical constants of organic compounds*, in Handbook of chemistry and physics, 89th edition, CRC Press, 2008-2009.
- [MULLEROVA, 2008] M. MULLEROVA, M. SVAB, Z. VYSOPALOVA et al., *Solubilization of PCBs by surfactant solution: minimization of partitioning loss of surfactant*, Tenside, Surfactants, Detergents 45 (4), 2008, p 208-212.

[NOLLET, 2007] L. M. L. NOLLET, Alessio CECCARINI and Stephania GIANNARELLI, *Polychlorobiphenyls*, Handbook of water analysis, second edition, 2007, CRC press, p 537

[SVAB, 2009] M. SVAB, M. KUBAL, M. MÜLLEROVA et al., *Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology*, Journal of Hazardous Materials 163, 2009, p 410–417

[ULIBARRI, 2006] M. Á. ULIBARRI and M. del CARMEN HERMOSÍN, *Layered Double Hydroxides in Water Decontamination*, in Layered Double Hydroxides, Present and Future, Vicente Rives Editor, Nova Science Publishers, 2006, p 285-321

[WEI, 2007] X. WEI, Z. GE, Z. WANG et al., *Estimation of Aqueous Solubility (-lgSw) of all Polichlorinated Biphenyl (PCB) Congeners by Density Functional Theory and Position of Cl Substitution (N_{PCS}) Method[®]*, Chinese Journal Structure chemical, Vol. 26, n°5, 2007, p 519-528