



HAL
open science

Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures

Benjamin Dussaussoy

► **To cite this version:**

Benjamin Dussaussoy. Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures. Génie chimique. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2605 . tel-03284704

HAL Id: tel-03284704

<https://theses.hal.science/tel-03284704>

Submitted on 12 Jul 2021

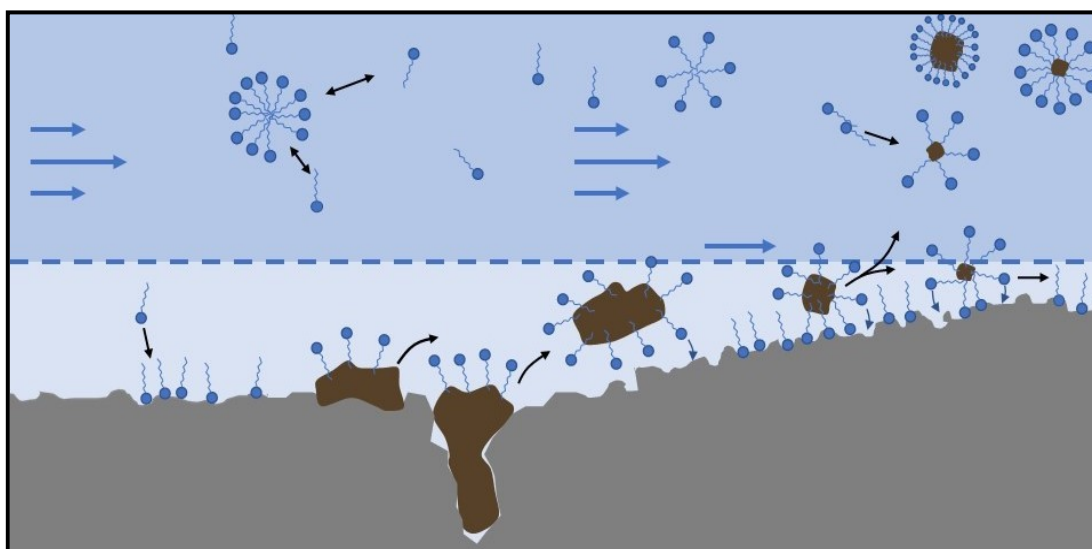
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Benjamin DUSSAUSSOY**

*Application des tensioactifs biosourcés
à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures*

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 3 mars 2021

Spécialité : Génie des Procédés : Transformations intégrées de
la matière renouvelable (EA-4297)

D2605



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE COMPIÈGNE

Présentée par Monsieur Benjamin DUSSAUSSOY

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE COMPIÈGNE

École doctorale : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures

Thèse soutenue à Compiègne

Le 3 mars 2021

Devant le jury composé de

Dr. Christine DALMAZZONE, IFP Energies nouvelles	(Rapporteur)
Pr. Eric VAN HULLEBUSCH, Université de Paris	(Rapporteur)
Pr. Marie-Odile SIMONNOT, Université de Lorraine	(Examinatrice)
Pr. Nicolas FATIN-ROUGE, Université de Poitiers	(Examineur)
Pr. Khashayar SALEH, Université de Technologie de Compiègne	(Examineur)
Dr. Edvina LAMY, Université de Technologie de Compiègne	(Directrice de thèse)
Dr. Audrey DRELICH, Université de Technologie de Compiègne	(Directrice de thèse)

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable de l'Université de Technologie de Compiègne et ont bénéficié d'une aide de l'Union Européenne dans le cadre du fond européen de développement régional (FEDER), Convention PI0016864.

Je remercie Mme Christine Dalmazzone docteur IFP Energies nouvelles et M. Eric Van Hullebuch, professeur à l'Université de Paris qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse. Ainsi que Pr. Marie-Odile Simonnot, Pr. Nicolas Fatin-Rouge et Pr. Khashayar Saleh d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci également au Pr. Saleh pour m'avoir accueilli dans son équipe lors de mes années de doctorat.

Je tiens à remercier mes directrices de thèse Dr. Edvina Lamy et Dr. Audrey Bertauld-Drelich pour leur accompagnement, leurs conseils tout au long de ce projet. Au-delà de l'expérience professionnelle, ce fut une expérience humaine qui, grâce à votre soutien m'a permis de progresser chaque jour. Un grand merci ne suffirait pas pour vous exprimer toute ma gratitude.

Je souhaite également remercier Pr. Isabelle Pezron, Pr. Erwann Guénin, Dr. Elisabeth Van Hecke, Dr. Mikel Leturia, Dr. Alla Nesterenko, Dr. Elias Daouk, Dr. Denis Luart, Mme Christelle Snoeck, Mme Muriel Gromard, Mme Véronique Dessaux, Dr. Olivier Bals et M. Jérémy Terrien, M. Bruno Dauzat, M. Michaël Lefevre, M. Simon Lefoulon et bien-sûr Dr. Hervé Leclerc pour leur aide et leur soutien.

Je remercie tout autant les étudiants Mme Linlin Ye, M. Clément Tixier, Mme Ophélie Kot, Mme Nina Lepeltier et Mme Solène Michel d'Annville, nos chers étudiants UTC qui m'ont aidé dans les travaux de laboratoire, j'espère que ce fut pour vous une expérience enrichissante et qu'elle vous a donné envie de continuer dans cette voie.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire TIMR et en particulier tous les doctorants et amis. Rémy, tu t'es finalement acclimaté au chauffage à 30°C et tu es parti dans le sud. Manel, il y a des rencontres qui vous marquent, grâce à ta positive attitude, chaque jour fut un plaisir de venir travailler. Yancie, désolé d'avoir semer la graine de la folie dans le bureau, mais ne la presse pas trop celle-là. Rémi, malgré le peu de temps passé ensemble, je suis convaincu que tu réussiras brillamment. Cristina, ton tempérament râleur va me manquer,

Remerciements

chaque jour une nouvelle lutte ! Franco, mille mercis pour ton aide, tu m'as sauvé plus d'une fois. Océane, petite stagiaire devenue doctorante, n'oublie jamais le bon côté de toute expérience. Je vous remercie mes amis pour tous les moments de joie.

Je finirai par remercier ma famille et surtout Luxi, ma compagne, qui m'a soutenu et supporté pendant ces années de travaux. Une fois de plus, merci.

Pour tous les futurs doctorants, n'oubliez pas une chose pendant ces années, Hakuna Matata ! Si j'en suis là aujourd'hui c'est grâce à chacune de ces personnes et bien plus encore. Maintenant, de nouvelles aventures m'attendent, le doctorat n'était que le début.

Table des matières

Introduction générale.....	19
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	27
Introduction.....	29
1. Pollution et Remédiation des sols.....	29
1.1. Pollution des sols	29
1.2. Techniques de dépollution et de réhabilitation des sols.....	32
1.3. Diagnostiques, études préliminaires et critères de sélection	33
1.4. Cas du Traitement par lavage à l'eau assisté par tensioactif.....	35
2. Les Tensioactifs	37
2.1. Définition, structure et applications	37
2.2. Propriétés physico-chimiques.....	40
2.2.1. Adsorption aux interfaces et abaissement de l'énergie de surface	40
2.2.2. Autoagrégation en solution et formation de micelles.....	43
2.2.3. Echelle Hydrophile-Lipophile (HLB)	45
2.2.4. Solubilité des tensioactifs	47
2.3. Tensioactifs biosourcés.....	48
2.3.1. Enjeux et réglementation sur la santé et l'environnement	49
2.3.2. Enjeux et marché économique	52
2.3.3. Les alkypolyglucosides	52
2.3.4. Les sucroesters	53
2.3.5. Les rhamnolipides.....	54
2.4. Méthodes de suivi des tensioactifs	55
3. Application des tensioactifs à la remédiation des sols : état de l'art	58
3.1. Adsorption du polluant sur le sol	59
3.2. Mécanismes de mobilisation et de solubilisation du polluant	59
3.2.1. Détermination du coefficient de partage	61
3.2.2. Rapport molaire de solubilisation (RMS).....	62
3.3. Phénomènes de rétention du tensioactif dans le sol	63
3.4. Paramètres clés d'amélioration du rendement.....	64
3.5. Revue de la littérature.....	67
4. Ecoulement en milieu poreux	72
4.1. Le sol : définition	72
4.2. Le sol : un milieu poreux complexe	74
4.2.1. Porosité et distribution de taille de pores des sols	74
4.2.2. Charge électrochimique du sol	76
4.2.3. Teneur en eau des sols.....	76
4.2.4. Concept de REV pour l'étude des milieux poreux	77
4.3. Eléments de mécanique des fluides.....	78
4.3.1. Mécanique des fluides parfaits incompressibles	78
4.3.2. Mécanique des fluides réels	80
4.4. Equation de Darcy.....	82
4.5. Relation de Carman-Kozeny	83

4.6.	Equation de continuité	83
5.	Transport de soluté en milieu poreux.....	84
5.1.	Caractérisation de l'écoulement en milieux poreux	84
5.1.1.	Mécanismes de transport de composés non-réactifs en milieux poreux	85
5.1.2.	Modélisation du transfert de composés non-réactifs en milieu poreux	87
5.2.	Modélisation du transport et de la rétention de tensioactifs en milieu poreux	89
	Résumé et synthèse	92
	Références.....	97

Chapitre II. Matériels et méthodes111

Introduction	113
1. Sols, molécules tensioactives et polluant.....	113
1.1. Caractérisation des sables utilisés.....	113
1.1.1. Préparation des milieux poreux	114
1.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des sables et lits poreux	114
1.2. Caractérisation et dosage des tensioactifs étudiés	121
1.2.1. Molécules tensioactives commerciales analysées	121
1.2.2. Caractérisation physicochimique des molécules tensioactives	126
1.2.3. Méthodes de suivi des tensioactifs	135
1.3. Choix, extraction et dosage du polluant	139
1.3.1. Hexadécane	140
1.3.2. Méthode de contamination des sols	141
1.3.3. Extraction de l'hexadécane contenu dans les milieux poreux.....	141
1.3.4. Extraction de l'hexadécane contenu dans les solutions tensioactives.....	142
1.3.5. Dosage de l'hexadécane	142
2. Expériences en réacteur ouvert agité	144
2.1. Estimation du temps d'équilibre d'adsorption des tensioactifs sur les sols	144
2.2. Estimation du rapport molaire de solubilisation du polluant.....	145
2.3. Expérience de remobilisation du polluant en présence de sol	146
3. Expériences de percolation sur colonne.....	146
3.1. Dispositif expérimental.....	147
3.2. Préparation de la colonne	148
3.3. Percolation du traceur et des solutions tensioactives.....	149
3.4. Quantification de la remobilisation du polluant	150
3.5. Analyse des courbes d'éluion par la méthode des moments	151
3.6. Modélisation du transfert du traceur et du tensioactif	152
Résumé.....	154
Références	155

Chapitre III. Résultats et interprétations.....159

Introduction.....	161
1. Caractéristiques des sols étudiés	162
2. Caractérisation et sélection des tensioactifs	163
2.1. Données fournisseurs.....	164
2.2. Propriétés des solutions tensioactives.....	164
2.2.1. Solubilité des tensioactifs dans l'eau	165

2.2.2.	Conductivité et pH des solutions tensioactives	166
2.2.3.	Viscosité des solutions tensioactives	168
2.3.	Propriétés physicochimiques des tensioactifs.....	170
2.3.1.	Abaissement de la tension de surface.....	170
2.3.2.	Abaissement de la tension interfaciale	174
2.3.3.	Taille des agrégats tensioactifs.....	175
2.3.4.	Coefficient de diffusion des agrégats tensioactifs	178
2.3.5.	Potentiel zêta des agrégats tensioactifs.....	180
2.4.	Evaluation des interactions tensioactif-sol et polluant en batch	181
2.4.1.	Temps de pseudo équilibre – interactions tensioactif-sol.....	181
2.4.2.	Capacité de solubilisation – interaction tensioactif-polluant	185
2.4.3.	Capacité de détergence – interactions tensioactif-sol-polluant	189
2.5.	Synthèse des résultats	192
3.	Caractérisation de l'écoulement dans les milieux poreux	194
3.1.	Caractéristiques physiques des colonnes pour l'étude de l'écoulement	195
3.2.	Écoulement dans les matrices poreuses homogènes et hétérogènes	198
3.3.	Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'élution du traceur.....	205
3.4.	Résumé de l'écoulement en milieu poreux	209
4.	Etude dynamique du transport et des interactions de tensioactif en milieu poreux.....	210
4.1.	Transport et interaction lors de la dépollution des sols : Impact des tensioactifs	212
4.2.	Compréhension des phénomènes de transport et rétention : cas du L70C.....	220
4.2.1.	Effet des propriétés physiques du sol.....	220
4.2.2.	Impact des paramètres opératoires.....	226
4.3.	Résumé sur le transfert de tensioactifs en milieu poreux.....	233
5.	Etude de la dépollution des sols par les tensioactifs.....	235
5.1.	Dépollution du sable sur colonne.....	235
5.2.	Compréhension de la dépollution des sols	241
	Résumé.....	243
	Références.....	245
	Conclusions générales et perspectives.....	251
	Annexes.....	259
	Valorisation scientifique.....	269

Liste des tableaux

Tableau I.1 Comparaison des différentes techniques de réhabilitation des sols pollués d'après Simonnot et Croze ⁴ , Ballerini ¹² et Cadere ¹⁰	34
Tableau I.2 Domaine d'application des tensioactifs en fonction du paramètre HLB ³²	46
Tableau I.3 Exemples de contribution de groupe ⁵⁵	47
Tableau I.4 Echelle de toxicité de Hodge et Sterner ⁶³	50
Tableau I.5 Synthèse des principales techniques de suivi des tensioactifs.....	55
Tableau I.6 Revue de la littérature – exemples de travaux de dépollution des sols par lavage assisté par tensioactifs.....	69
Tableau I.7 Répartition granulométrique des particules de sol ⁴	73
Tableau II.1 Présentation des produits commerciaux de tensioactifs étudiés (données fournisseurs)	123
Tableau II.2 Toxicité, écotoxicité et biodégradabilité des composés tensioactifs commerciaux étudiés (d'après les fiches de données de sécurité des fournisseurs).....	125
Tableau II.3 Principales propriétés de l'hexadécane	140
Tableau III.1 Caractéristiques des sables étudiés	162
Tableau III.2 Limites de solubilité observées à l'œil nu pour les composés tensioactifs commerciaux en solution aqueuse.....	165
Tableau III.3 Viscosités dynamiques des composés tensioactifs commerciaux	168
Tableau III.4 Concentration micellaire critique et tension de surface minimale atteinte à la CMC des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25°C).....	171
Tableau III.5 Excès de surface, aire minimale occupée par une molécule à la surface eau/air et paramètre d'empilement des composés tensioactifs (à 25°C).....	172
Tableau III.6 Concentration micellaire critique interfaciale et tension interfaciale minimale des composés tensioactifs à l'interface eau/hexadécane (à 25°C).....	174
Tableau III.7 Taille moyenne des agrégats formés par les composés tensioactifs en solution (à 25°C).....	177
Tableau III.8 Coefficients de diffusion moyens des composés tensioactifs (à 25°C).....	179
Tableau III.9 Potentiels zêta des agrégats tensioactifs (à 25°C).....	180
Tableau III.10 Comparaison de paramètres d'adsorption par batch de molécules tensioactives sur un milieu poreux sableux (≈ 20°C).....	183
Tableau III.11 Rapport molaire de solubilisation et coefficient de partage de l'hexadécane dans les solutions tensioactives considérées (à 20°C).....	188
Tableau III.12 Résumé des paramètres physico-chimiques déterminés pour la sélection des composés tensioactifs étudiés	193
Tableau III.13 Résumé des caractéristiques physiques moyennes pour chaque milieu poreux.....	195
Tableau III.14 Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne.....	197
Tableau III.15 Résumé et comparaison des coefficients hydrodispersifs déterminé pour les sables de Fontainebleau et Compiègne ⁵⁵	203
Tableau III.16 Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D (Expériences 8 à 23).....	204
Tableau III.17 Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D (Expériences 1 à 13).....	208
Tableau III.18 Conditions expérimentales pour l'étude du transfert de tensioactif	213

Tableau III.19 Récapitulatif des paramètres de transferts obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D.....	219
Tableau III.20 Résumé des conditions expérimentales pour la compréhension de l'impact du milieu poreux sur le transport et la rétention de tensioactif en milieu poreux.....	221
Tableau III.21 Récapitulatif des paramètres de transport et d'interaction du tensioactif en milieu poreux pour les expériences en milieu poreux différent	225
Tableau III.22 Conditions opératoires pour les expériences sur colonne avec le sable de Compiègne et le tensioactif L70C	227
Tableau III.23 Comparaison de la dispersivité (en cm) en fonction de la concentration et de la vitesse de Darcy	231
Tableau III.24 Comparaison de la fraction en eau mobile (en %) en fonction de la concentration et de la vitesse de Darcy	231
Tableau III.25 Récapitulatif des résultats de la modélisation pour les expériences sur le sable de Compiègne avec le tensioactif L70C.....	232
Tableau A.1 Récapitulatif des données de viscosité fournies par les fabricants de tensioactifs	263

Liste des figures

Figure I.1 Occurrence des principaux polluants sur les sites contaminés en France en 2020 ²	30
Figure I.2 Principe de la dépollution par lavage assistée par tensioactif (adapté de Mao ²⁸).....	36
Figure I.3 Représentations schématisées des différentes catégories de tensioactifs en fonction de la charge portée.....	38
Figure I.4 Structure chimique du polyoxyéthylène glycol dodécyl éther (ou Brij 35), tensioactif non-ionique	38
Figure I.5 Structure chimique du laurylsulfate de sodium (SLS), tensioactif anionique	38
Figure I.6 Représentation d'un sel d'ammonium quaternaire	39
Figure I.7 Structure chimique du Sulfobétaïne 3-10, tensioactif zwitterionique	39
Figure I.8 Représentation des forces subies par les molécules constitutives d'un liquide (adaptée de Lu ³¹)	40
Figure I.9 Représentation de l'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse en fonction de la concentration en molécules tensioactives.....	42
Figure I.10 Représentation schématisée d'une molécule tensioactive en fonction des paramètres l_c , v et A_{min} (adaptée de Bai ⁴⁷)	44
Figure I.11 Représentation des structures des agrégats en fonction du paramètre d'empilement ^{42,48} ...	44
Figure I.12 Représentation de la structure d'un tensioactif de type alkylpolyglucoside	53
Figure I.13 Représentation de la structure d'un tensioactif de type sucroester	54
Figure I.14 Représentation de la structure d'un tensioactif de type rhamnolipide.....	55
Figure I.15 Représentation de l'évolution des tensions de surface et interfaciale et de la solubilité du polluant hydrophobe en fonction de la concentration en tensioactif (adapté de Mulligan 2001 ⁷⁰)	60
Figure I.16 Représentation du mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur le sol hydrophile ²⁷	64
Figure I.17 Tailles caractéristiques des composés, des particules et des pores constitutifs des sols ¹⁸⁵ . 75	75
Figure I.18 Concept du REV de Bear : transition de l'échelle microscopique à un niveau macroscopique continu	78
Figure I.19 Description de l'écoulement d'un fluide parfait incompressible ¹⁷⁹	79
Figure I.20 Ecoulement de cisaillement pur dû à la viscosité	80
Figure I.21 Schéma représentatif du modèle conceptuel MIM pour le transport de soluté en milieu poreux saturé ¹⁹⁵	88
Figure I.22 Plan du projet de thèse	95
Figure II.1 Observations macroscopiques représentatives (a) du sable de Compiègne et (b) du sable de Fontainebleau.....	114
Figure II.2 Images MEB représentatives (a) du sable de Compiègne et (b) du sable de Fontainebleau	115
Figure II.3 (a) Image du granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument Ltd et (b) principe de fonctionnement du granulomètre laser	116
Figure II.4 Courbes caractéristiques de la granulométrie des sables de Fontainebleau et de Compiègne (a) Masse cumulée des particules en fonction de leur diamètre et (b) Distribution de taille de particules en volume.....	116
Figure II.5 (a) Image du pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics et (b) principe de fonctionnement du pycnomètre à hélium.....	117

Figure II.6 (a) Image du porosimètre à intrusion de mercure AutoPore IV 9500 V1.07 de Micromeritics et (b) Principe de la porosimétrie à intrusion de mercure	118
Figure II.7 Distributions représentatives de taille de pore des sables de Compiègne et de Fontainebleau	118
Figure II.8 Images (a) de l'analyseur de caractéristique de surface 3Flex et (b) du dispositif Smart VacPrep de Micromeritics.....	119
Figure II.9 Représentation du potentiel zêta d'une particule ⁴	120
Figure II.10 (a) Image du Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical et (b) principe de la mesure du potentiel zêta	120
Figure II.11 (a) Image du pH-mètre SevenCompact de Mettler Toledo et (b) Image du conductimètre CDM92 de Radiometer Copenhagen.....	127
Figure II.12 (a) Image du viscosimètre capillaire Schott-Geräte et (b) principe de mesure de la viscosité	127
Figure II.13 (a) Image du tensiomètre BP2 de Krüss et (b) schéma explicatif de la méthode de mesure de la pression maximale de bulle	129
Figure II.14 (a) Image du tensiomètre K100 Krüss et (b) schéma représentatif de la méthode de la lame de Wilhelmy (adapté de Bois ¹¹)	131
Figure II.15 (a) Image du Tracker de Teclis Scientific et (b) Profil schématisé d'une goutte à l'équilibre analysée par la méthode de la goutte pendante.....	132
Figure II.16 (a) Image du tensiomètre SDT de Krüss et (b) Principe de la mesure de la tension interfaciale par la méthode de Vonnegut.....	133
Figure II.17 (a) Image du Zetasizer Ultra de Malvern et (b) Schéma explicatif de la méthode DLS. 135	
Figure II.18 (a) Image du spectrophotomètre lambda 12 de Perkin Elmer et (b) principe de la mesure par spectrophotométrie	136
Figure II.19 Droite d'étalonnage entre l'absorbance à 226nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de TritonX100 (Alfa Aesar)	136
Figure II.20 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 421nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de Plantacare 1200UP de BASF	137
Figure II.21 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 575nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de L70C de Sisterna.....	138
Figure II.22 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 400nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de R90 de Sigma Aldrich	139
Figure II.23 Formule topologique de la molécule d'hexadécane (ou de cétane)	140
Figure II.24 (a) Photographie et (b) schéma du montage expérimental de l'extracteur de Soxhlet.....	141
Figure II.25 Image de l'appareil AutoSystemXL de Perkin Elmer.....	142
Figure II.26 Exemple de courbe d'étalonnage de la concentration en l'hexadécane en fonction de la réponse obtenue par GC.....	143
Figure II.27 a) Schéma et b) Photographie du dispositif expérimental des expériences de percolation à l'échelle de la colonne de laboratoire	148
Figure II.28 (a) Image du dispositif Densitap de Granuloshop et (b) Schéma de l'évolution de la densité avec le temps	148
Figure II.29 Schéma du remplissage et de la stabilisation de la colonne	149
Figure II.30 Protocole schématisé de séparation et d'analyse du sol pollué après les expérience de percolation.....	150
Figure III.1 Plages de conductivité des solutions tensioactives pour des concentrations en tensioactif comprises entre 0 et 10g.L ⁻¹ (à ≈20°C).....	166

Figure III.2 Plages de pH des solutions tensioactives et de résistance des microorganismes pour des concentrations en tensioactif comprises entre 0 et 10g.L ⁻¹ (à ≈20°C)	167
Figure III.3 Viscosité dynamiques des solutions tensioactives (à 20°C)	169
Figure III.4 Courbes tensiométriques eau/air représentatives des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25°C)	170
Figure III.5 Courbes tensiométriques eau/hexadécane représentatives des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25°C)	174
Figure III.6 Evolution de la taille de agrégats de tensioactifs formés en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25°C)....	176
Figure III.7 Evolution du coefficient de diffusion des composés tensioactifs en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25°C)	179
Figure III.8 Cinétique d'adsorption du composé tensioactif L70C en solution aqueuse à 1CMC sur le sable de Compiègne (à ≈20°C)	182
Figure III.9 Evolution de la quantité d'hexadécane solubilisé en fonction de la concentration en composé tensioactif en solution aqueuse (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à ≈20°C).....	186
Figure III.10 Evolution de la quantité d'hexadécane désorbé du sable en fonction de la concentration en tensioactif en solution aqueuse (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à ≈20°C).....	190
Figure III.11 Comparaison des courbes d'élution expérimentales et modélisées en fonction de la pollution (Exp.14-17, Sable de Fontainebleau non-pollué et pollué, à ≈20°C).....	199
Figure III.12 Comparaison des courbes expérimentales en fonction de la pollution (Sable de Fontainebleau contaminé, à ≈20°C)	200
Figure III.13 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour le traceur en fonction des milieux poreux (à ≈20°C).....	201
Figure III.14 Effet de la compaction du milieu sur la chemin parcouru par le traceur (adapté de Fetter ⁶³)	201
Figure III.15 Comparaison des courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur à travers le sable de Compiègne en fonction des vitesses d'écoulement, (a) 0,72cm.min ⁻¹ et (b) 0,37cm.min ⁻¹ (à ≈20°C)	206
Figure III.16 Comparaison des fractions mobiles au sein des milieux poreux étudiés	209
Figure III.17 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour (a) le Triton X100, (b) le L70C, (c) le R90 et (d) le Plantacare 1200UP sur le sable de Fontainebleau contaminé par le polluant (à ≈20°C).....	214
Figure III.18 Comparaison des quantités de tensioactif retenues en colonne en fonction de leur CMC superficielle	215
Figure III.19 Comparaison de la quantité de tensioactif retenue en colonne en fonction des coefficients de diffusion (a) par DLS et (b) par BP2.....	217
Figure III.20 Comparaison de la quantité de tensioactif retenue en colonne en fonction de l'aire occupée par une molécule à l'interface air/eau.....	218
Figure III.21 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour le L70C sur les sable (a) de Compiègne, (b) de Fontainebleau et (c) de Fontainebleau avec le polluant (à ≈20°C)	223
Figure III.22 Courbe expérimentales et modélisées du tensioactif sable de Compiègne pour une vitesse de Darcy de (a) 0,37cm.min ⁻¹ et de (b) 0,72cm.min ⁻¹ (à ≈20°C).....	228
Figure III.23 Pourcentage de récupération du tensioactif L70C dans les effluents (sable de Compiègne) en fonction de la concentration du tensioactif et de la vitesse d'injection	229
Figure III.24 Quantité de tensioactif retenue dans le sable de Compiègne en fonction de la concentration et de la vitesse d'injection	230

Figure III.25 Schéma du profile de la solution en périphérie des grains lors du passage de tensioactifs en colonne (adapté de Brinck et Tiberg ³²).....	233
Figure III.26 Quantité d'hexadécane restante dans la colonne après extraction par tensioactif (a) témoin, (b) Triton X100, (c) L70C, (d) R90 et (e) Plantacare 1200UP	236
Figure III.27 Pourcentage d'hexadécane extrait de la colonne et de tensioactif retenu en fin d'expérience	238
Figure III. 28 Comparaison des surfaces occupées par les tensioactifs retenus s'ils sont adsorbés en monocouche.....	240
Figure III.29 Comparaison entre les quantités de tensioactifs retenus et l'aire minimale occupée par une molécule à la surface	240
Figure III.30 Schéma récapitulatif des mécanismes présents lors de la dépollution des sols contaminé aux hydrocarbures	243
Figure Bilan Schéma récapitulatif de la démarche de sélection progressive des tensioactifs biosourcés pour l'application visée.....	256
Figure A.1 Vérification de la méthode d'extraction par hexane du polluant en phase aqueuse	262
Figure A.2 Courbes d'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif (à 25°C).....	265
Figure A.3 Courbes d'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25°C)	266
Figure A.4 Evolution de la taille de agrégats de tensioactifs formés en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25°C)....	267

Liste des abréviations

ACV	Analyse du cycle de vie
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
APG	Alkylpolyglucoside
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller (Adsorption)
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
BTP	Bâtiment et travaux publics
CAC	Concentration d'agrégation critique
CDE	Equation de convection/dispersion
CE50	Concentration efficace médiane
CEC	Capacité d'échange de cation
CL50	Concentration létale médiane
CSAC	Concentration d'agrégation critique en surface
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act
CMC	Concentration micellaire critique
CMT	Température critique de micellisation
DCO	Demande chimique en oxygène
DL50	Dose létale médiane
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DLVO	Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
DNAPL	phase liquide dense et non aqueuse
DTS	Distribution de temps de séjour
EOR	Enhanced oil recovery
FDA	Food and drug administration
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HLB	Balance lipophile hydrophile
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
LD50	Dose létale médiane
NOAEL	Dose sans effet nocif observable
NOEL	Dose sans effet observable
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques

PCB	Polychlorobiphényles
RAP	Récupération assistée du pétrole
REACH	Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques (réglementation)
RMS	Rapport molaire de solubilisation

Liste des symboles

a	$L.g^{-1}$	Activité capillaire spécifique (équation de Szyszkowski)
A	m^2	Aire de surface
a_0	Å^2	Aire de la tête apolaire
A_1	m^2	Aire de la section 1
A_2	m^2	Aire de la section 2
A_{\min}	Å^2	Aire minimale occupées par une molécule à l'interface
A_s	m^2	Section droite du milieu poreux
b	$N.m^{-1}$	Constante du mélange (équation de Szyszkowski)
BM	-	Bilan matière
C	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration en tensioactifs de la solution
C_0	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration initiale en traceur et en tensioactif
C_{ad}	$g.L^{-1}$ ou $mol.L^{-1}$	Concentration en tensioactifs adsorbés à l'instant t
C_{ad,t_i}	$mol.L^{-1}$	Concentration en tensioactifs adsorbée à l'instant t_i
C_c	-	Teneur en carbone organique du sol
C_{c0}	-	Teneur initiale en carbone organique du sol
C_i	$mol.m^{-3}$ ou $kg.m^{-3}$	Concentration en espèce i en phase fluide
$C_{i, aq}$	$mol.m^{-3}$ phase aqueuse ou $[kg.m^{-3}$ phase organique	Concentration en espèce i en phase aqueuse
$C_{i, org}$	$mol. m^{-3}$ phase organique ou $[kg.m^{-3}$ phase organique	Concentration en espèce i dans la phase organique
C_{im}	$kg.m^{-3}$	Concentration en soluté dans la région immobile
C_m	$kg.m^{-3}$	Concentration en soluté dans la région mobile
CMC	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration en tensioactifs à la CMC

CMC_{sol}	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration micellaire critique en présence de milieu poreux
C_r	$g.L^{-1}$ ou $mol.L^{-1}$	Concentration résiduelle du tensioactif en solution à l'instant t
C_{sol}	$kg.m^{-3}$	Concentration en soluté en phase liquide
$C(t)$	$g.L^{-1}$	Concentration en soluté et en tensioactif en sortie de colonne
C_{tens}	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration en tensioactif (supérieur à la CMC)
d	m	Épaisseur de la lame (tensiomètre à lame)
D	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion
d_{10}	m	Diamètre pour lequel 10% des particules sont plus petites
d_{50}	m	Diamètre médian des grains
$d_{50\ pore}$	m	Diamètre médian des pores
d_{60}	m	Diamètre pour lequel 60% des particules sont plus petites
D_L	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion longitudinale
d_m	m	Diamètre médian des grains
D_m	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion dans la région mobile
D_{mo}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire
F	-	Facteur de résistivité de la formation
\vec{F}_e	N	Résultante des forces extérieures
g	$m.s^{-2}$	Accélération de la pesanteur
h	m	Hauteur piézométrique
H	m	Hauteur piézométrique totale
h_c	m	Distance entre la surface et l'extrémité du capillaire
$J_{convection}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Flux convectif
$J_{dispersion}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Flux dispersif
k	m^2	Perméabilité intrinsèque du milieu poreux
K	$m.s^{-1}$	Conductivité hydraulique du milieu poreux
k_{abs}	m^2	Perméabilité absolue
k_{att}	s^{-1}	Coefficient de dépôt
k_B	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann
k_d	s^{-1}	Coefficient de relargage

K_D	$\frac{\text{m}^3_{\text{phase aqueuse}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{phase organique}}}{\text{ou } \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}}$	Constante de partage
K_F	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	Constante de Freundlich
K_i	$\text{g}^2_{\text{milieu poreux}} \cdot \text{g}^{-2}_{\text{substrat}}$	Coefficient d'inhibition
K_L	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	Constante de Langmuir
K_s	$[\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{milieu poreux}}]$	Constante de demi-saturation
k_t	s^{-1}	Constante de temps
K_v	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	Constante de l'appareil (viscosimètre)
l	m	Épaisseur de la lame (Tensiomètre à lame)
L	m	Longueur caractéristique
l_c	Å	Longueur de la chaîne hydrophobe
L_c	cm	Longueur de la colonne
M	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Masse molaire moléculaire du tensioactif
m_{eau}	kg	Masse d'eau
M_h	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Masse molaire moléculaire de la partie hydrophile
$M_{\text{ménisque}}$	kg	Masse du ménisque de liquide (Tensiomètre à lame)
m_s	kg	Masse du milieu poreux
M_{tot}	g	Masse totale de soluté dans le sol
n	-	Nombre de groupements CH_2 de la partie hydrophobe de la molécule
N_A	$6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	Nombre d'Avogadro
N_c	mol	Quantité maximale de tensioactifs en surface
N_{Ca}	-	Nombre capillaire
n_f	-	Paramètre de forme de la matrice
n_F	-	Constante de Freundlich
p	-	Paramètre d'empilement
P_1	Pa	Pression statique au niveau des points 1
P_2	Pa	Pression statique au niveau des points 2
P_{atm}	Pa	Pression atmosphérique
P_e	-	Nombre de Peclet
P_m	m	Périmètre mouillé de la lame (Tensiomètre à lame)
P_{max}	Pa	Pression maximale de bulle
q	$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse de Darcy

Q	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Débit volumique moyen
q_f	-	Tenseur de la vitesse du fluide
q_p	-	Tenseur de vitesse de pore
q_i	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \frac{\text{adsorbant}}{\text{adsorbant}}$ ou $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Masse de l'espèce i fixée sur l'adsorbant à l'équilibre
q_m	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit massique du fluide
r	m	Rayon de la goutte
R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Constante universelle des gaz parfaits
R_1, R_2	m	Rayons de courbure principaux de la goutte
R_c	m	Rayon du capillaire (tensiomètre dynamique)
R_h	m	Rayon hydrodynamique
r_s	$\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1} \text{milieu poreux} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse de consommation du substrat de croissance
s	qté de soluté $\cdot \text{g}^{-1} \text{milieu poreux}$	Concentration en soluté à la surface du solide
S	-	Degré de saturation
S_{max}	qté de soluté $\cdot \text{g}^{-1} \text{milieu poreux}$	Concentration maximale en surface du solide
$S_{\text{pol,cmc}}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Solubilité apparente du polluant à la CMC
$S_{\text{pol,mic}}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Solubilité apparente totale du polluant pour une concentration en tensioactif supérieur à la CMC
S_{sub}	$\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1} \text{milieu poreux}$	Concentration de substrat
S_v	$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$	Surface spécifique
S_φ	$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^3$	Surface spécifique d'un volume poreux de base
t	s	Temps
T	K	Température
T_c	K	Température de trouble ou point de trouble
t_i	s	Temps en i
t_s	min	Temps de séjour du traceur ou du tensioactif dans la colonne
T_k	K	Température de Krafft ou point de Krafft
t_v	s	Temps d'écoulement dans le capillaire (viscosimètre)
u_1	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse du fluide au niveau de la section 1
u_2	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse du fluide au niveau de la section 2
U_E	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Mobilité électrophorétique
u_i et u_j	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse de pore, respectivement dans les dimensions i et j

U_i	-	Indice d'uniformité
u_m	$m.s^{-1}$	Vitesse moyenne de l'eau dans les pores de la région mobile
u_p	-	Tenseur de la vitesse de pore
u_x	$m.s^{-1}$	Vitesse de ligne de courant du fluide
v	Å^3	Volume de la partie apolaire
v_{ad}	$mol.L^{-1}.s^{-1}$	Vitesse d'adsorption
VDNS	mL	Volume de solution de DNS
V_{eau}	m^3	Volume d'eau
V_{ech}	mL	Volume d'échantillon
V_{pores}	m^3	Volumes des pores
V_s	m^3	Volume du milieu poreux (phase solide)
V_{sodium}	mL	Volume de solution de sodium-potassium
V_{total}	m^3	Volume total du système
w	-	Teneur massique en eau
W_{min}	J	Travail minimal
x	m	Distance
X_m	-	Fraction du polluant organique dans la pseudo-phase micellaire
X_a	-	Fraction du polluant dans la phase aqueuse
z	m	Distance par rapport à la parois
z_h	m	Coordonnée ou altitude
z_1	m	Altitude au niveau des points 1
z_2	m	Altitude au niveau des points 2
α	s^{-1}	Coefficient de transfert de matière du soluté entre les deux régions
α_0	-	Angle de mouillage entre l'hydrocarbure et le sol
α_s	-	Efficacité de collage total
γ	$N.m^{-1}$	Tension de surface
γ_0	$N.m^{-1}$	Tension de surface du solvant pur
γ_{CMC}	$mN.m^{-1}$	Tension de surface à la CMC
γ_{int}	$N.m^{-1}$	Tension interfaciale
Γ	$mol.m^{-2}$	Excès de surface
Γ_{max}	$mol.m^{-2}$	Excès de surface maximal

ΔA	-	Aire de surface
δF	N	Force tangentielle
δ_{ij}	-	Symbol de Kronecker
δS	m ²	Elément de surface de contact
δ_t	min	Temps d'injection du traceur ou du tensioactif
ε	F.m ⁻¹	Constante diélectrique
ζ	mV	Potentiel zêta
η	Pa.s	Viscosité dynamique
η_0	-	Efficacité de collecteur de simple contact
θ	-	Teneur volumique en eau
θ_{ad}	%	fraction de tensioactif adsorbé sur le sol
θ_m	-	Fraction volumique d'eau dans la région mobile
θ_{im}	-	Fraction volumique d'eau dans la région immobile
θ_r	-	Teneur en eau résiduelle
θ_s	-	Teneur en eau à saturation
θ_w	°	Angle de contact tangentiel
λ	m	Dispersivité du milieu
λ_L	m	Dispersivité longitudinale
λ_T	m	Dispersivité transverse
μ	Pa.s	Viscosité dynamique
μ_0	s	Moment d'ordre zéro
μ_1	s ²	Moment d'ordre un
μ_m	s ⁻¹	Taux spécifique de croissance maximale
ν	m ² .s ⁻¹	Viscosité cinématique
ρ	g.mL ⁻¹	Densité du milieu poreux
ρ_f	kg.m ⁻³	Masse volumique du fluide
ρ_g	g.cm ⁻³	Densité spécifique du milieu poreux
τ	Pa	Contrainte de cisaillement
τ_s	min	Temps de séjour théorique de l'eau
τ_{tor}	-	Facteur de tortuosité
φ	-	Porosité
ψ	-	Coefficient de dépôt dépendant du temps
ω	s ⁻¹	Vitesse de rotation

Introduction générale

Depuis la première révolution industrielle, il y a plus de deux cents ans, l'humanité n'a de cesse de développer ses activités. L'un des moteurs de cette croissance fut la découverte et la mise à disposition de ressources énergétiques fossiles bon marché. Malheureusement, l'utilisation de ces ressources s'est accompagnée d'une augmentation de la pollution de l'atmosphère, de l'eau et des sols. Dans le cas spécifique des sols, le monde entier est aujourd'hui confronté à ce danger pour l'homme et son environnement¹⁻⁴. La France ne fait pas exception en comptant aujourd'hui près de 7000 sites et sols référencés comme contaminés sur son territoire selon une étude statistique publiée par le Ministère de la transition écologique 2020⁵. Les polluants sont majoritairement issus de la famille des hydrocarbures, en provenance principalement des industries pétrolières, charbonnières et chimiques.

L'éveil de la conscience écologique, associée à la mise en place d'une réglementation plus stricte en matière de protection sanitaire et environnementale pour lutter contre la pollution, ont permis de faire émerger des techniques de dépollution pour réduire les concentrations en polluants résiduels dans les sols⁶⁻⁸. Grâce aux retours des premières expériences, il a été montré que le procédé de lavage des sols assisté par tensioactifs présente de nombreux avantages dans le cas de la dépollution des sols contaminés aux hydrocarbures, notamment en raison de son coût raisonnable, de son faible impact environnemental et de la possibilité d'être couplé à d'autres procédés tels que la bioremédiation pour permettre la biodégradation des polluants⁹. Ce procédé de lavage, adapté et mis en pratique dès les années 80 à l'échelle de terrain¹⁰, est inspiré d'une technique d'extraction pétrolière : la récupération assistée du pétrole. L'efficacité de ce procédé s'est progressivement améliorée au cours des années notamment avec l'intégration de tensioactifs dans les eaux de lavage. En effet, les hydrocarbures étant des polluants hydrophobes, ils deviennent très difficilement mobilisables par des solutions aqueuses lorsqu'ils sont piégés dans la matrice du sol. Cependant, en raison de leur structure amphiphile, les tensioactifs possèdent des propriétés de détergence et solubilisation permettant de mobiliser et de rendre biodisponibles les polluants hydrophobes tels que les hydrocarbures piégés dans les sols pollués. L'utilisation de tensioactifs en solution aqueuse a ainsi permis aux procédés de lavage des sols de répondre pleinement à la problématique de pollution des sols par les hydrocarbures.

Cependant, la majorité des tensioactifs utilisés pour ces applications de dépollution des sols ont longtemps étaient des molécules issues de la pétrochimie¹¹. Or de nos jours, l'utilisation de ces molécules d'origine fossile semblent devenir problématique en matière de pollution en

raison de leur provenance et des risques liés à leur toxicité, écotoxicité et non-biodégradabilité. A titre d'exemple, nous pouvons mentionner le Triton X100, couramment utilisé lors des opérations de lavage des sols pour son faible coût et son efficacité prouvée, qui doit être substitué depuis janvier 2021 en raison des dangers générés lors de sa dégradation^{12,13}. Ainsi, le recours à des molécules tensioactives issues de ressources renouvelables, les tensioactifs biosourcés, en substitution des tensioactifs pétrosourcés, apparaît comme une solution adaptée pour les opérations de lavage des sols pollués. En effet, ces produits biosourcés sont caractérisés, dans leur grande majorité, par une haute biodégradabilité et une faible toxicité pour l'homme et son environnement¹⁴. Malheureusement, le coût de production de ces nouvelles molécules reste encore élevé et pénalise le développement de leur utilisation en dépollution des sols, en se répercutant sur le coût des opérations de terrain^{15,16}. La solution envisagée pour réduire ces coûts, généralement imputés à l'étape de purification des produits, serait l'utilisation des produits tensioactifs sous formes de mélanges et non de molécules pures.

Ce projet de thèse a pour objectif l'étude des tensioactifs biosourcés pour des applications de remédiation des sols contaminés aux hydrocarbures. La compréhension d'une part des mécanismes liés au transfert des solutions tensioactives dans la matrice poreuse du sol, et d'autre part des phénomènes de détergence et de mobilisation du polluant par les tensioactifs, devrait permettre de mieux comprendre et maîtriser les conditions opératoires des procédés de lavage des sols. Cependant, dans un objectif de réduction des coûts, nous avons choisi dans le cadre de ce projet de thèse de nous intéresser à l'utilisation de composés tensioactifs biosourcés commerciaux, souvent constitués d'un mélange de molécules tensioactives et d'additifs. Par ailleurs, nous avons en parallèle étudié le développement d'une méthodologie de sélection progressive des composés tensioactifs commerciaux dans le but de limiter les étapes coûteuses et chronophages des expériences sur colonne de laboratoire ou des tests sur le terrain. Ainsi les enjeux scientifiques et technologiques de ce projet sont les suivants :

- Identifier des molécules tensioactives commerciales issues d'agro-ressources à des fins d'utilisation dans des procédés de remédiation des sols contaminés par des polluants organiques hydrophobes. L'application visée ici est l'utilisation de ces molécules, non toxiques et biodégradables, possédant une bonne capacité à mobiliser les polluants, pour rendre la remédiation de sols plus efficace tout en réduisant l'impact sur l'environnement.
- Approfondir la compréhension des mécanismes entrant en jeu dans la dépollution des sols par les tensioactifs biosourcés en mélange avec des additifs, dans le but de pouvoir

mieux maîtriser et améliorer l'efficacité du procédé de lavage des sols. Cet enjeu nécessitera l'adaptation des approches expérimentales généralement appliquées à des molécules tensioactives pures, à des produits tensioactifs en mélange.

- Etudier l'effet de certains paramètres opératoires et physico-chimiques caractéristiques des tensioactifs affectant l'efficacité du procédé de lavage des sols assisté par tensioactif. Ces paramètres devraient permettre de proposer des critères opératoires et de sélection des composés tensioactifs ayant un potentiel applicatif intéressant pour la dépollution des sols.

Les différents travaux réalisés au cours de cette thèse seront présentés dans ce manuscrit selon le plan suivant :

Le chapitre 1, dédié à l'état de l'art, rappellera le contexte actuel de la pollution des sols, les différentes techniques de remédiation et l'intérêt du procédé par lavage assisté par tensioactif. Les molécules tensioactives seront également décrites avec une emphase sur les molécules biosourcées. Une revue de la littérature permettra ensuite de faire un état des lieux des études réalisées sur la technique de lavage des sols assistés par tensioactifs, pour identifier les principales conclusions liées au transport et aux interactions entre le tensioactif, le milieu et le polluant. Un rappel sur le sol et les principales lois régissant le transfert de soluté dans les milieux poreux permettra de clôturer ce chapitre bibliographique.

Le chapitre 2 sera consacré à la description des méthodes d'analyse, dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires mis en place au cours de ce projet. En gardant le fil conducteur de la démarche de sélection progressive établie pour ce projet, un premier temps sera dédié à la présentation des milieux poreux, des composés tensioactifs étudiés, et au polluant modèle choisi. Puis les tests par batch y seront décrits pour finir avec la présentation des expériences sur colonne de laboratoire.

Le chapitre 3, organisé en quatre temps, portera sur la présentation et l'interprétation des principaux résultats obtenus au cours de ce projet de thèse. Dans un premier temps, les tensioactifs et solutions tensioactives seront caractérisés dans le but de sélectionner les produits commerciaux présentant des propriétés compatibles et intéressantes pour la dépollution des sols. Les analyses physico-chimiques complétées par des essais en réacteur fermé discontinu (batch) permettront d'évaluer la capacité des tensioactifs pour la solubilisation du polluant en phase aqueuse et l'extraction du polluant du sol, ainsi que ses prédispositions à l'adsorption sur le milieu poreux. Dans un second temps, l'écoulement dans les milieux poreux sélectionnés

sera décrit via des expériences de percolation à l'échelle d'une colonne de laboratoire permettant de faire notamment varier les vitesses de Darcy, puis caractérisé à l'aide d'un modèle de type convection/dispersion à deux régions (Mobile-IMmobile). Cette étude permettra dans un troisième temps de mieux comprendre le transfert de tensioactif dans ces milieux poreux, et notamment de comparer qualitativement le transport et les interactions des molécules tensioactives en faisant varier les paramètres opératoires et le milieu et en appliquant une version adaptée du modèle MIM. Dans un dernier temps, l'efficacité d'extraction du polluant modèle par les composés tensioactifs sélectionnés, à l'échelle de notre colonne de laboratoire, sera présentée pour vérifier leur potentiel applicatif pour la dépollution des sols. Tout au long de ce chapitre, le potentiel applicatif des tensioactifs sera relié aux propriétés physico-chimiques des tensioactifs. Cette démarche devrait permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes entrant en jeu au cours des opérations de lavage des sols et d'identifier les paramètres clés pour sélectionner de façon rapide et robuste les tensioactifs efficaces pour la dépollution des sols.

Ce manuscrit se terminera par une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de ce projet, en reliant certaines propriétés physico-chimiques des composés tensioactifs sélectionnés, les paramètres opératoires testés et l'efficacité d'extraction du polluant mesurée à l'échelle d'une colonne de laboratoire. Cette synthèse permettra aussi de résumer la méthodologie de sélection progressive des composés tensioactifs commerciaux proposée au cours de ce projet, pour les applications de remédiation des sols pollués par les hydrocarbures. Les questions et problématiques soulevées durant ce projet de thèse seront également présentées et discutées en perspectives.

Références

1. Sauer, N. et al. Soil: worth standing your ground for : Arguments for the Soil Framework Directive. <https://eeb.org/> (2011).
2. Huchet, J.-F. Chapitre 3 - Dégradation des sols. in *La crise environnementale en Chine* 55–60 (Presses de Sciences Po, 2016).
3. US EPA, O. Summary of the Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (Superfund). US EPA <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-comprehensive-environmental-response-compensation-and-liability-act> (2013).
4. Bocard, C. Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures - Enjeux environnementaux et traitement des pollutions. (2006).
5. Ministère de la transition écologique & Direction générale de la prévention des risques. Les sites et sols pollués : Observation et statistiques (Basol/ SOeS). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr> (2020).
6. Simonnot, M.-O. & Croze, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement Base documentaire : TIB327DUO.*, (2008).
7. Ballerini, D. Traitements biologiques des sols. Ref: TIP800WEB - 'Environnement' (1999).
8. Cadere, F. Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation. (2006).
9. Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. & Yu, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. *Journal of Hazardous Materials* 285, 419–435 (2015).
10. Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60, 371–380 (2001).
11. Bois, R. Étude des relations structures - propriétés - fonctionnalités de tensioactifs dérivés de sucres : caractérisation et anticipation des propriétés moussantes. (Université de Technologie de Compiègne, 2019).
12. Luo, W. et al. Identification and characterization of a Triton X-100 replacement for virus inactivation. *Biotechnol Prog* 36, e3036 (2020).
13. White, R., Jobling, S., Hoare, S. A., Sumpter, J. P. & Parker, M. G. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* 135, 175–182 (1994).
14. Edwards, K. R., Lepo, J. E. & Lewis, M. A. Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1309–1316 (2003).
15. Farn, R. *Chemistry and Technology of Surfactants*. (Wiley-Blackwell, 2008).
16. Vandeputte, J. Les agro-tensioactifs. *OCL* 19, 133–137 (2012).

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre est une étude bibliographique permettant de présenter le contexte actuel de la remédiation des sols pollués et plus particulièrement les concepts et mécanismes mis en jeu dans le procédé de lavage des sols par des solutions aqueuses de molécules tensioactives. L'objectif de ce travail préliminaire est d'abord d'identifier les paramètres physico-chimiques puis opérationnels qui permettront de sélectionner les composés tensioactifs présentant un potentiel d'application pour la remédiation des sols contaminés par les hydrocarbures. Ensuite, nous nous intéresserons à la capacité des molécules tensioactives à percoler dans un milieu poreux. Le second objectif est de présenter la démarche de modélisation des écoulement et transferts de solutés au sein d'un milieu poreux pour analyser les mécanismes hydrodynamiques, l'efficacité du traitement en fonction des tensioactifs sélectionnés et l'impact des paramètres du procédé de lavage des sols. Pour cela, dans un premier temps, une mise en contexte avec les principales formes de pollution des sols en France et dans le monde ainsi que les diverses méthodes de remédiation seront présentées. La partie suivante est consacrée à la description des molécules tensioactives, leurs propriétés, leurs rôles et leurs utilisations, avec un intérêt particulier porté sur les tensioactifs d'origine biosourcée. Dans un troisième temps, une synthèse des principaux phénomènes et mécanismes liés à l'application des tensioactifs pour la dépollution des sols et la remobilisation des polluants hydrophobes est présentée, suivie par une revue des travaux de la littérature permettant d'identifier les enjeux et paramètres clés impactant l'efficacité de ces traitements. Enfin, les dernières parties sont dédiées au rappel des notions de mécanique des fluides et d'écoulement en milieux poreux, tels qu'à travers la matrice du sol, puis à la description et à la modélisation plus spécifique des mécanismes de transport et d'interaction entre le sol, le tensioactif et le polluant, entrant en jeu lors du procédé de lavage du sol.

1. Pollution et Remédiation des sols

Paramètre essentiel dans la vie de l'homme, la terre a été profondément impactée par la hausse des activités humaines et notamment lors de ces deux cents dernières années. Aujourd'hui conscient de son impact parfois négatif sur son environnement et sa santé, l'homme se voit contraint d'agir.

1.1. Pollution des sols

D'après le dictionnaire Le Robert¹, un polluant est défini comme un agent physique, chimique ou biologique provoquant une dégradation dans un milieu donné. En France, le

Ministère de l'Ecologie définit les sites et sols pollués comme des sites qui, par le dépôt de déchets ou l'infiltration de polluants, présentent une pollution pouvant provoquer des nuisances ou des risques pour l'homme et l'environnement². En France, la majorité des sites pollués le sont suite à une activité ou à un accident industriel (épandages agricoles, fuites de produits chimiques, ...), principalement autour des terres de culture et des sites industriels pétrochimiques, métallurgiques, et miniers². Par ailleurs, la pollution de ces sites est généralement concentrée, c'est-à-dire que les concentrations en polluants sont élevées dans un espace réduit. La Commission d'enquête sénatoriale de la république française a rendu dernièrement son rapport sur les sites et sols pollués, en pointant du doigt les difficultés rencontrés dans la gestion et le traitement des sols pollués³. Ce rapport propose également d'améliorer la qualité de la surveillance des sols en débloquant une enveloppe de 50 millions d'euros.

Les sites et sols pollués français, ainsi que leurs caractéristiques, sont répertoriés dans la base de données nationale Basol. Celle-ci indique qu'en 2020, il existe en France plus de sept mille sites et sols pollués, dont environ 12% sont contaminés par des composés issus de la pétrochimie². En effet, comme l'illustre la Figure I.1, les hydrocarbures sont les principaux polluants présents sur les sites contaminés français, suivis par les métaux lourds (plomb, chrome, cuivre, ...) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Mais ces polluants se trouvent le plus souvent en mélange (HAP, métaux lourds, hydrocarbures)⁴ et ils peuvent être de nature très différente (par exemple hydrophile ou hydrophobe) sur un même site, ce qui complexifie grandement les opérations de dépollution.

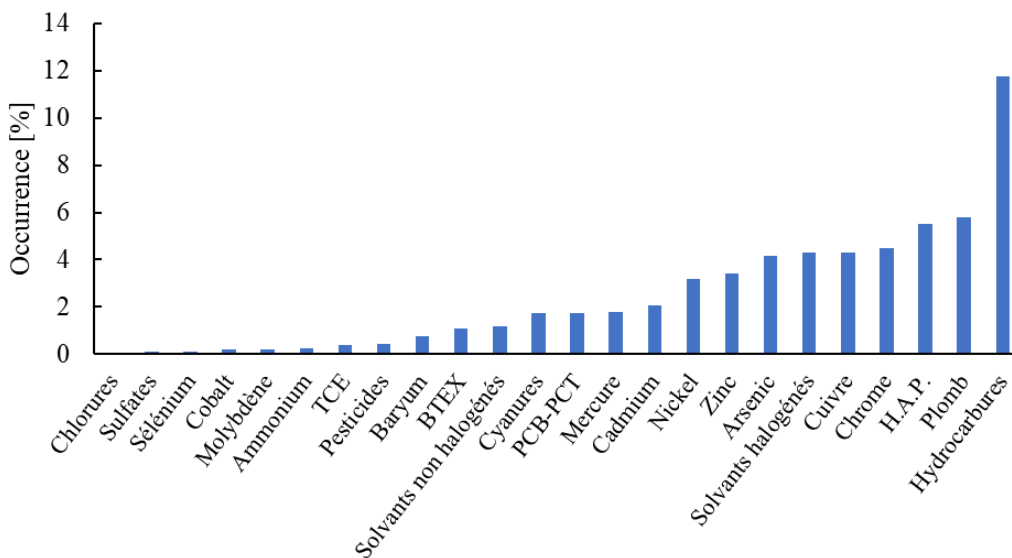


Figure I.1 Occurrence des principaux polluants sur les sites contaminés en France en 2020²

Dans le cadre de ce projet de thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux hydrocarbures, polluants majeurs dans le monde et particulièrement en France. Les hydrocarbures sont des composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ils sont issus de la matière organique déposée au fond des mers et des lacs il y a plusieurs millions d'année. Il s'agit donc de ressources non renouvelables car provenant de ressources fossiles. Les hydrocarbures sont généralement classés en deux catégories : les composés saturés (alcane) et les composés insaturés (alcènes, aromatiques,...). Il est également possible de distinguer les hydrocarbures à chaîne ouverte, appelés hydrocarbures aliphatiques (alcane, alcène, alicylique,...), des hydrocarbures formés d'un ou plusieurs cycles aromatiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et dérivés benzéniques. Du fait de leur structure apolaire, les hydrocarbures sont des composés hydrophobes, faiblement solubles dans l'eau et stables. De plus, leur faible biodégradabilité, et leur haute viscosité les rendent très peu mobiles au sein d'une matrice poreuse polluée, et ainsi faiblement accessibles et assimilables par les microorganismes et végétaux présents dans le milieu.

Lorsque nous élargissons nos recherches, nous remarquons que tous les pays d'Europe sont confrontés à la pollution des sols. Ainsi, en 2011, l'Europe des 27 comptait plus de trois millions de sites potentiellement contaminés en raison d'activités humaines⁵. Cette détérioration des sols aurait un coût estimé de 38 milliards d'euros par an. L'important décalage avec les chiffres de l'état français est dû à la différence de référencement des sites. En effet, en France, chaque site n'est référencé que lorsque les analyses confirment la présence de polluant. Dans le cas de l'étude européenne, tous les sites avec une potentielle pollution sont répertoriés. Il y a donc raisonnablement beaucoup plus de sites pollués en France que ceux actuellement répertoriés.

Dans le reste du monde, une étude⁶ effectuée en Chine entre 2005 et 2013 a montré que sur les 6,3 millions de kilomètres carrés étudiés, environ 16,1% ont été contaminés principalement en raison des activités industrielles, agricoles et minières. Du côté des Etats Unis, dès les années 80, l'état a créé le Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA), également appelé Superfund, pour aider à rechercher et nettoyer les sites contaminés. Ce fond est financé en grande partie par les plus gros pollueurs du pays et a ainsi permis de définir et d'aider à traiter environ 40000 sites aux Etats Unis⁷.

1.2. Techniques de dépollution et de réhabilitation des sols

La dépollution des sols consiste principalement à rendre un sol de nouveau apte à un usage industriel, résidentiel, agricole, ou propice à un retour à la nature. Le durcissement des réglementations en matière de pollution des sols ou encore la pression immobilière autour des sites pollués obligent de plus en plus de propriétaires de sites pollués à engager des travaux de réhabilitation des sols. Cependant, beaucoup d'entre eux se tournent encore vers des techniques de traitement⁸ coûteuses, énergivores mais souvent mieux maîtrisées au sein d'une filière organisée. Ainsi, dans de nombreux cas, le polluant est simplement déplacé et non dégradé. Pourtant il existe de nombreuses méthodes de remédiation des sols permettant d'atteindre de meilleurs résultats tant en matière de coût que de temps de traitement ou d'impact sur l'environnement.

Les techniques de dépollution actuelles visent principalement à concentrer le polluant pour le traiter *a posteriori* ou l'éliminer⁸, tout en s'adaptant au mieux au type de polluant et à son environnement. Ces techniques s'appuient sur une ou plusieurs des quatre manières de dépolluer : la séparation moléculaire (échange d'ions), la séparation de phase (désorption), la destruction chimique, et la biodégradation. Elles peuvent être classées en trois grandes catégories⁹ :

- les techniques physiques (incinération, stabilisation...) piègent ou dégradent thermiquement les polluants pour qu'ils ne représentent plus aucun danger.
- les techniques chimiques (oxydation, réduction...) font appel à un principe réactionnel pour transformer le polluant en un composé moins toxique et à moindre impact sur l'environnement.
- les techniques biologiques (phytoremédiation, bioaugmentation...) favorisent la biodégradation ou la bioaccumulation des composés polluants par les microorganismes ou les végétaux.

On parle de traitement *in situ* lorsque ces différentes méthodes sont directement appliquées sur le site contaminé. A l'inverse, il est aussi possible d'excaver le sol pour le traiter sur le site contaminé ou sur un autre site dédié ; dans ce cas on parle alors respectivement de traitement ex-situ sur site et de traitement ex-situ.

Ces techniques peuvent également être combinées pour augmenter l'efficacité globale de l'opération de réhabilitation des sites et sols pollués. Mais si ces techniques sont inopérantes, en dernier recours, il est possible de mener une opération de confinement qui consiste à piéger

le polluant dans une zone surmontée de barrières étanches (murs de béton, géo-membranes, ...) pour l'empêcher de migrer et de se répandre.

1.3. Diagnostiques, études préliminaires et critères de sélection

Sur le marché français de la dépollution de sites, de nombreux acteurs sont présents aussi bien privés que publics, du bureau d'étude jusqu'à l'étape d'exécution. On retrouve ainsi les grands groupes du BTP comme Colas ou Brézillon⁴, des acteurs publics tels que le BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières) et l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), mais aussi de petites structures (Soler Environnement, Valgo,...). Pour aider ces différents acteurs à dépolluer les sols, l'ADEME a mis en place en 2003 un guide méthodologique¹⁰ permettant de définir un site pollué, de sélectionner les techniques les plus adaptées à la situation (type de site, de polluants et environnement) et d'en évaluer les performances. Il est également recommandé d'effectuer des essais sur pilote^{4,10} afin de vérifier l'efficacité du traitement en laboratoire avant une mise à l'échelle. En effet, le risque étant de propager la pollution vers d'autres zones tel qu'un aquifère ou de créer une deuxième pollution sur le site¹¹. De plus, la répartition des polluants sur ces aires est liée à de nombreux facteurs⁴, tels que la solubilité du polluant dans l'eau, le partage entre les phases (organique et aqueuse par exemple), la volatilité, la biodégradabilité, la densité ou encore la viscosité du polluant. Ainsi, avant de commencer des travaux de dépollution, il est nécessaire de diagnostiquer la pollution en prenant en compte les critères suivants :

- nature et propriétés physico-chimiques des polluants (organique, minérale, ...) ;
- activités du site pollué et origine de la pollution ;
- périmètre pollué, répartition des polluants et volume à traiter ;
- risques environnementaux et sanitaires ;
- contraintes réglementaires (concentrations limites tolérées, ...) ;
- coût de l'opération, etc.

Le Tableau I.1 présenté ci-après, s'appuie sur les travaux et recommandations de Simonnot et Croze⁴, Ballerini¹² et Cadière¹⁰ et permet de résumer les principaux critères de choix et de comparer les différentes techniques de réhabilitation des sols pollués. Plus récemment, les travaux effectués par l'ADEME ont conduit à l'élaboration d'une base de données (SelecDEPOL) regroupant la majorité des techniques de dépollution ainsi que leurs caractéristiques (coût, condition, maturité du procédé,...)¹³.

Tableau I.1 Comparaison des différentes techniques de réhabilitation des sols pollués d'après Simonnot et Croze⁴, Dueso et Cadere¹⁰ et Ballerini¹²

Traitements	Coût hors transport	Durée de traitement	Risques	Remarques	Utilisation		
					Sur site « in situ »	Sur site « ex situ »	Hors site
Incinération	270 à 1100	Minutes	Toxicité des fumées	Efficace mais coûteuse	0	0	XX
Confinement/mise en décharge (classe 1) (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	100 à 1000	Jours – mois	Exposition des opérateurs – transport routier	Sécurisée	XXX	XXX	XXX
Stabilisation (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	30 à 100	Mois	Incertitude sur le long terme – Dégradation du sol	Efficace	XX	XX	X
Pompage et traitement (coût en € · m ⁻³ de matériel aquifère pollué)	10 à 100	Années - décennies	Risque de dissémination de la pollution	Varie avec la solution lavante	0	0	0
Désorption thermique sur site (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	70 à 130	Jours	Incendie et explosion	Très efficace	X	XXX	XXX
Désorption thermique hors site (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	70 à 130	Jours	Bonne maîtrise	Très efficace sécurisé	X	XXX	XXX
Oxydation (coût en €.m ⁻³ de matériel aquifère pollué)	40 à 200	Mois – années	Procédé non spécifique	Rapide	X	X	0
Lavage à l'eau (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	25 à 60	Jours	Risque de dissémination	Bonne	X	X	XX
Lavage par solvant (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	350 à 600	Jours	Risque de dissémination	Moyenne	0	X	X
Lavage par tensioactifs (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	-	Jours-Années	Risque de dissémination	Efficace	X	X	X
Bioventing					XX	0	0
Andain (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	-	-	-	-	0	XXX	XXX
Bioterre et épandage (coût en €.t ⁻¹ de terre polluée)	45 à 80	12 à 24 mois	-	Efficace (rendement jusqu'à 80% pour les HAP)	0	XXX	XXX

Fréquence d'utilisation : XXX : courante ; XX : méthode employée ; X : anecdotique ; 0 : non-employée/techniquement impossible

Les variations de prix sont dues aux différences de nature des produits, concentrations et taille de site, mais ne tiennent pas compte de l'existence ou non d'une pollution résiduelle en fin de traitement tout à fait variable selon les méthodes.

1.4. Cas du Traitement par lavage à l'eau assisté par tensioactif

Le traitement des sols par lavage au moyen d'agents chimiques ou tensioactifs est une méthode de dépollution qui vise à extraire les polluants de la matrice solide grâce aux phénomènes de détergence et de solubilisation. La phase liquide contenant les polluants mobilisés fait ensuite l'objet d'un traitement via une filière appropriée. Plusieurs solvants peuvent être utilisés lors du lavage, à base d'électrolytes, d'acides, de bases ou d'oxydant. Cependant, le solvant le plus utilisé est l'eau, du fait de son coût⁴, de sa facilité de mise en œuvre due à sa faible viscosité, et de son faible impact sur l'environnement. L'ajout de tensioactifs en phase aqueuse permet d'augmenter les rendements de dépollution pour les polluants très peu solubles en phase aqueuse. Ce lavage peut être effectué soit *in situ* en injectant directement les solutions de lavage dans le sol, soit *ex situ* en mélangeant les solutions de lavage et le sol excavé dans un réacteur mis sous agitation. D'après Simonnot et Croze⁴, le lavage *in situ* peut conduire à des niveaux de performance de même ordre que les traitements *ex situ*, même s'il reste difficile à évaluer *in situ*.

L'ajout de tensioactif à l'eau pour récupérer des composés hydrophobes n'est pas nouveau et le principe de la dépollution assistée par tensioactifs est ainsi proche d'une méthode bien connue dans le secteur pétrolier : la Récupération Assistée du Pétrole (RAP) ou Enhanced Oil Recovery (EOR). Dans le domaine des forages pétroliers, la récupération assistée du pétrole est utilisée pour augmenter les rendements de récupération de pétrole, constitués d'hydrocarbures brutes¹⁴, quand les techniques primaires ont été exploitées^{15,16} et sont devenues inefficaces. Il est ainsi intéressant d'injecter soit du dioxyde de carbone pour réduire la viscosité, soit des tensioactifs permettant de réduire les tensions interfaciales, dans le but de faciliter la mobilisation du pétrole brut emprisonné dans les roches poreuses. Grâce à ces techniques, le taux de récupération peut être augmenté de 5 à 15 points tout en restant économiquement viable^{14,17}. Dans ce domaine, de nombreuses études ont été menées afin de sélectionner les tensioactifs permettant d'améliorer les rendements d'extraction¹⁴⁻¹⁸. D'après la littérature¹⁹, il est conseillé de recourir à des tensioactifs capables d'atteindre des tensions interfaciales ultra-faibles, de 0,001 à 0,01 mN.m⁻¹, entre le pétrole et la solution aqueuse de tensioactifs pour pouvoir former spontanément des microémulsions²⁰ et alors mouvoir et solubiliser le pétrole²¹ plus facilement. Cependant, il est techniquement très difficile de maintenir les conditions nécessaires à l'existence d'une microémulsion *in situ* durant la récupération du pétrole, ce qui peut causer un surcoût²⁰. De plus, il est souvent nécessaire pour former des microémulsions, d'ajouter des additifs tels que des sels ou des alcools, représentant

un risque de nuisance pour l'environnement²². C'est pourquoi, dans le cas de la dépollution des sols, il est souvent plus simple d'injecter une quantité importante de molécules tensioactives, afin de solubiliser les molécules hydrophobes au cœur des micelles tensioactives. Mais toutes les avancées réalisées par le passé pour améliorer les rendements d'extraction du pétrole, ont pu être transposées pour augmenter les rendements de dépollution des sols contaminés par des hydrocarbures.

Ainsi, la technique de lavage des sols assistée par tensioactif a été développée²³⁻²⁸ depuis les années 80-90, pour aujourd'hui être couramment utilisée¹¹ sur les sols contaminés par des polluants hydrophobes tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le diesel ou encore les polychlorobiphényles (PCB). En effet, d'après les recommandations de Simonnot et Croze⁴, Ballerini¹² et le guide méthodologique de l'ADEME¹⁰ (résumées dans le Tableau I.1), il semble que l'utilisation de cette méthode dans le cas spécifique de la réhabilitation des sols contaminés par des hydrocarbures, soit prometteuse, car présente un bon compromis entre coût, temps de traitement et risques associés²⁹. Par ailleurs, cette technique est souvent combinée à des procédés de dépollution des sols physico-chimiques plus traditionnels tel que des réactions d'oxydation, ou à des procédés de bio-, de myco- ou de phytoremédiation, s'appuyant sur la capacité des microorganismes et des plantes à dégrader les polluants^{28,30}. Mao³⁰ a notamment illustré ces applications couplées in-situ, représentées sur la Figure I.2.

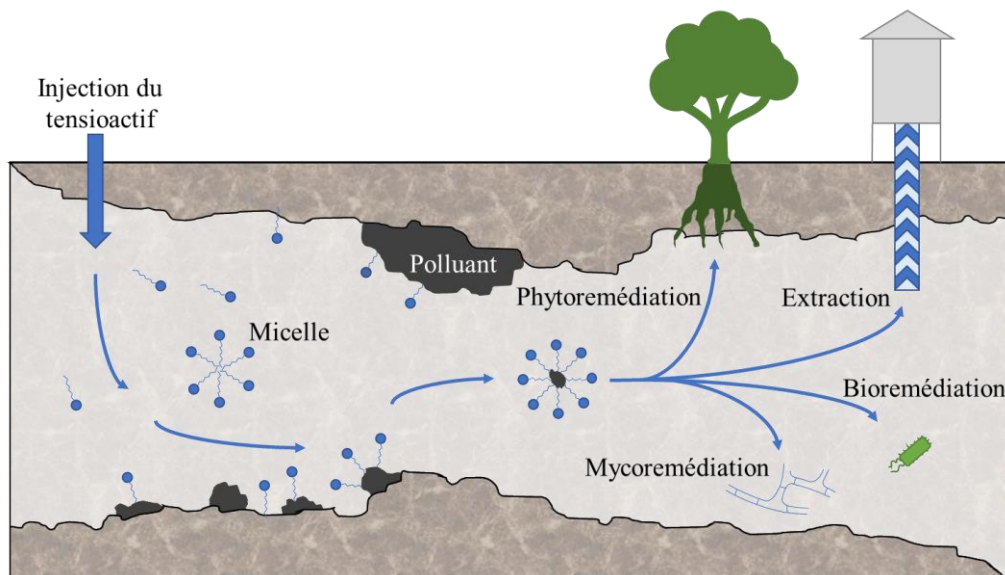


Figure I.2 Principe de la dépollution par lavage assisté par tensioactif (adapté de Mao³⁰)

2. Les Tensioactifs

Véritables enjeux dans la réussite et le coût des traitements des sols par lavage à l'eau assisté par tensioactifs, la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que la compréhension des mécanismes de mobilisation et solubilisation des polluants sont primordiaux pour améliorer l'efficacité et la sécurité du traitement.

2.1. Définition, structure et applications

Les molécules tensioactives, appelées « surfactants » en anglais pour SURFace ACTive agENT, sont des composés amphiphiles³². Ces molécules possèdent en effet deux parties ayant des affinités différentes avec l'eau³³. Une partie est polaire et soluble dans l'eau, communément appelée « tête hydrophile », tandis que l'autre partie est apolaire, présentant plutôt une affinité pour les corps gras et que l'on appelle communément « chaîne hydrophobe ». Cette particularité confère aux molécules tensioactives la propriété de s'adsorber préférentiellement aux interfaces et ainsi diminuer la tension interfaciale pour améliorer la dispersion ou la solubilisation d'une phase dans une autre non miscible³³. Suivant leur structure^{30,34}, les molécules tensioactives peuvent notamment permettre :

- la formation et la stabilisation des émulsions directes ou inverses,
- la détergence (ou mobilisation) des corps gras en surface,
- la formation et la stabilisation des mousses aqueuses ou huiles,
- la dispersion stable de solides en phase aqueuse ou en phase huileuse,
- la solubilisation et la vectorisation de composés organiques,
- le mouillage des surfaces.

Dans le cadre de la dépollution des sols par lavage à l'eau assisté par tensioactif, les propriétés recherchées sont la mobilisation et la solubilisation afin de désorber le polluant hydrophobe et de le solubiliser en phase aqueuse, permettant ainsi d'augmenter sa biodisponibilité et par conséquent sa biodégradabilité.

Les molécules tensioactives peuvent être classées en quatre catégories en fonction de la charge portée par leur tête hydrophile, schématiquement représentées sur la Figure I.3³³. Ces différences de charges au niveau de la tête hydrophile confèrent aux molécules tensioactives des propriétés très variées^{33,35,36}.

Nature du tensioactif	Représentation schématique
Non-ionique	
Anionique	
Cationique	
Zwitterionique	

Figure I.3 Représentations schématique des différentes catégories de tensioactifs en fonction de la charge portée

- Les tensioactifs non-ioniques se caractérisent par l'absence de charge au niveau de leur tête hydrophile. Ils sont généralement faiblement toxiques et stables en eau dure³⁷. Cette catégorie comprend notamment les alcools et alkylphénols éthoxylés, les esters d'acides gras, les alkylpolyglucosides et les amides. L'exemple du polyoxyéthylène glycol dodécyl éther permet d'illustrer cette catégorie (Figure I.4).

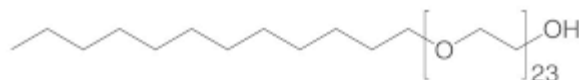


Figure I.4 Structure chimique du polyoxyéthylène glycol dodécyl éther (ou Brij 35), tensioactif non-ionique

- Les tensioactifs anioniques se distinguent par une charge négative sur leur tête hydrophile. Ils sont utilisés comme détergents, agents moussants ou dispersants et possèdent également une affinité avec les surfaces polaires. Ils sont cependant réputés irritants pour la peau³⁸. Cette catégorie comprend les sulfonates et les sulfates, ou encore les carboxylates (Figure I.5). Le laurylsulfate de sodium (Figure I.5) est sans doute le tensioactif anionique le plus représentatif de cette catégorie.

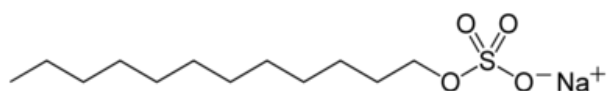


Figure I.5 Structure chimique du laurylsulfate de sodium (SLS), tensioactif anionique

- Les tensioactifs cationiques possèdent quant à eux une charge positive au niveau de leur tête hydrophile. Ils possèdent généralement des propriétés antistatiques et

antimicrobiennes³⁷. Ils sont en revanche plus coûteux que leurs homologues anioniques. Cette catégorie comprend principalement les sels d'ammonium (Figure I.6).

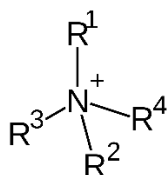


Figure I.6 Représentation d'un sel d'ammonium quaternaire

- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères présentent une partie hydrophile avec à la fois une charge négative et une charge positive. Ils sont faiblement toxiques mais sensibles au pH et sont utilisés pour stabiliser les mousses²⁵. Ces tensioactifs sont en revanche très coûteux à produire. Cette catégorie comprend entre autres les bétaines ou les aminoacides. L'exemple du sulfobétaïne 3-10 (Figure I.7) permet d'illustrer cette catégorie.

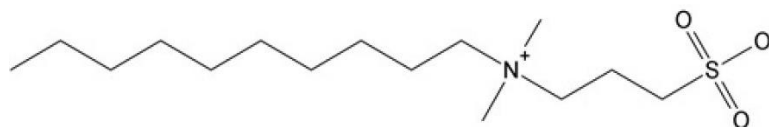


Figure I.7 Structure chimique du Sulfobétaïne 3-10, tensioactif zwitterionique

Concernant la partie hydrophobe, elle est principalement issue de trois sources différentes : pétrochimique, végétale ou animale³². Elle peut posséder des structures très variées : chaînes hydrocarbonées linéaires, ramifiées, insaturées ou saturées. Le nombre d'atomes de carbone, d'insaturations et de ramifications influent sur le caractère hydrophobe de cette partie et sur sa solubilité²⁸. En effet, son hydrophobicité croît avec l'augmentation du nombre d'atomes et diminue avec l'augmentation du nombre de ramifications. Pour obtenir les meilleures propriétés de détergence, de mouillage, d'adsorption et d'émulsification, le nombre d'atomes de carbone est le plus souvent compris entre 8 et 16. Les chaînes hydrophobes linéaires sont également privilégiées afin d'améliorer la biodégradabilité³² de ces molécules.

Concernant les produits commerciaux, les tensioactifs sont principalement vendus sous forme de mélanges de molécules avec des longueurs de chaîne différentes. Ceci pour une double raison économique : améliorer l'efficacité³⁹ du produit et réduire les coûts générés par une étape de purification. Ainsi, pour un même type de produit, il est possible d'obtenir des propriétés

différentes³². C'est pourquoi les producteurs donnent des formules génériques de leurs produits et spécifient également leurs propriétés.

2.2. Propriétés physico-chimiques

2.2.1. Adsorption aux interfaces et abaissement de l'énergie de surface

Grâce à leur structure amphiphile, les molécules tensioactives en solution ont pour principale caractéristique de s'adsorber aux surfaces (liquide-gaz) et interfaces (liquide-liquide), ce qui conduit à une réduction de l'énergie de surface. En effet, si l'on considère les molécules constitutives d'une phase liquide, chacune d'entre elle est soumise à des forces intermoléculaires attractives responsables de la cohésion du liquide. Etant entourées de molécules voisines identiques, les forces qui s'appliquent sur les molécules au cœur du liquide sont isotropes et se compensent. Les molécules situées au cœur du liquide sont donc dans un état d'équilibre, avec une résultante des forces nulle. Cependant, les molécules situées aux surfaces et interfaces ne sont pas entourées de façon uniforme par des molécules de même nature, les forces qui s'y appliquent ne s'équilibrent donc pas et la résultante des forces est non nulle. Les molécules situées aux surfaces et interfaces ont ainsi tendance à être attirées vers le cœur du liquide. Il en résulte une contraction spontanée de la surface ou de l'interface du liquide permettant de réduire l'aire de contact des molécules en surface du liquide avec l'air ou un autre fluide. Ce comportement est illustré sur la Figure I.8³³.

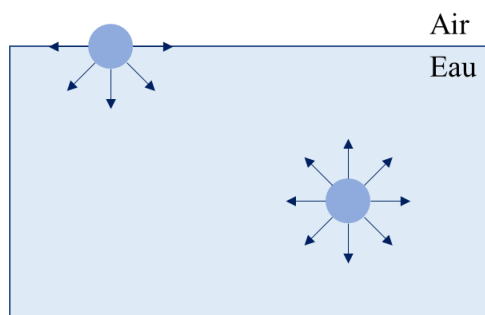


Figure I.8 Représentation des forces subies par les molécules constitutives d'un liquide (adaptée de Lu³³)

Partant de ces considérations, on définit l'énergie libre de surface notée γ , qui correspond au travail minimal (W_{\min}) nécessaire pour accroître l'aire de surface ou d'interface (ΔA) d'une unité (Eq I.1). L'énergie libre de surface se traduit également par une force perpendiculairement à la surface ou à l'interface par unité de longueur, appelée tension superficielle dans le cas d'une surface air/eau ou tension interfaciale dans le cas d'une interface entre deux liquides non miscibles. L'énergie libre de surface γ s'exprime donc en $J.m^{-2}$ ou

usuellement en mN.m^{-1} . Plus la nature des phases en contact est différente et plus l'énergie de surface est élevée^{35,40}.

$$W_{min} = \gamma \Delta A \quad (\text{Eq I.1})$$

avec :

W_{min} : travail [J]

γ : énergie libre de surface [J.m^{-2}]

ΔA : accroissement de l'aire de surface [m^2]

Ainsi, à faible concentration en milieu aqueux, les molécules tensioactives qui s'adsorbent de façon individuelle (c'est-à-dire sous forme de monomères) à la surface eau/air sont capables d'y remplacer certaines molécules d'eau, et s'orientent par affinité pour que leur tête hydrophile soit en milieu aqueux et que leur partie hydrophobe soit tournée vers l'air. Les molécules tensioactives remplacent alors les faibles interactions entre les molécules d'eau et d'air par des interactions plus favorables. Cela a pour conséquence de réduire l'énergie libre de surface et de provoquer une diminution de la tension superficielle du milieu aqueux. Selon la loi de Gibbs (Eq I.2), l'abaissement de la tension de surface dépend de la nature des molécules tensioactives, de leur concentration en solution et de la température. La loi suivante est définie pour les tensioactifs non-ioniques en milieu dilué^{33,41,42}.

$$d\gamma = -RT\Gamma d\ln C \quad (\text{Eq I.2})$$

avec :

γ : tension de surface [N.m^{-1}]

R : constante universelle des gaz parfaits [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

T : température [K]

Γ : excès de surface [mol.m^{-2}]

C : concentration en tensioactifs [mol.L^{-1}]

Plus la concentration en molécules tensioactives en milieu aqueux est élevée, plus les molécules s'accumulent à la surface et plus la tension de surface diminue jusqu'à saturation de la surface eau/air ayant pour conséquence une tension de surface constante. A partir de cette concentration critique, les molécules tensioactives commencent à s'agréger et former des structures au sein du liquide⁴³. La forme d'agrégat la plus connue étant la micelle, par défaut, cette concentration est appelée concentration micellaire critique⁴⁴ notée CMC. La tension de surface à cette concentration, notée γ_{CMC} , est généralement minimale. L'évolution de la tension

de surface d'une solution aqueuse en présence de molécules tensioactives est représentée sur la Figure I.9. Un comportement analogue est évidemment observé aux interfaces liquide/liquide.

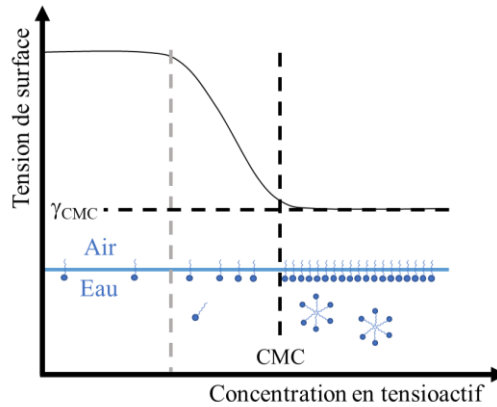


Figure I.9 Représentation de l'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse en fonction de la concentration en molécules tensioactives

A partir de l'équation de Gibbs (Eq I.2) et de la courbe d'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en molécules tensioactives, il est possible de déterminer l'excès de surface maximal Γ_{max} qui représente la quantité maximale de molécules tensioactives accumulées à l'interface par unité de surface (Eq I.3).

$$\Gamma_{max} = \frac{N_c}{A} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln CMC} \right) \quad (\text{Eq I.3})$$

avec :

Γ_{max} : excès de surface maximal [mol.m^{-2}]

N_c : quantité maximale de tensioactifs en surface [mol]

A : aire de surface [m^2]

CMC : concentration micellaire critique [g.m^{-3}]

De même il est possible de calculer l'aire minimale occupée par une molécule tensioactive à l'interface A_{min} (Eq I.4), permettant de décrire l'état d'empilement des molécules tensioactives à l'interface et la structure des agrégats formés après la CMC.

$$A_{min} = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (\text{Eq I.4})$$

avec :

A_{min} : aire minimale occupée par molécule [Å^2]

N_A : nombre d'Avogadro = $6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

Γ_{max} : excès de surface maximal [mol.m^{-2}]

2.2.2. Autoagrégation en solution et formation de micelles

Lorsque les surfaces sont saturées, les molécules tensioactives se retrouvant au cœur de la solution commencent à former des agrégats en s'auto-assemblant. Cette concentration est appelée « concentration micellaire critique » (CMC) dans le cas des tensioactifs de petites tailles formant des structures bien définies et organisées telles que les micelles, et « concentration d'agrégation critique » (CAC) dans le cas des molécules tensioactives de plus grosses tailles formant des agrégats de structures plus aléatoires⁴⁴. Ces agrégats se forment lorsque la partie hydrophobe des monomères, incapable de former des liaisons hydrogènes en phase aqueuse, créent une forte augmentation de l'énergie libre du système. Une manière de réduire cette énergie est d'isoler la partie apolaire en s'adsorbant sur une matrice organique ou en formant des agrégats dont les parties hydrophobes se retrouvent au centre de celle-ci en solution⁹.

La CMC dépend évidemment de la structure de la molécule tensioactive. Pour une même catégorie de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe de la molécule augmente, avec une augmentation de la longueur de chaîne carbonée par exemple^{9,32,35}. Notons également que la CMC des composés saturés est inférieure à celle de leurs homologues insaturés⁴⁵, peut-être en raison des facteurs stériques pendant la formation des micelles⁹. La CMC peut également être affectée par des facteurs environnants. En général, une hausse de la température provoque une baisse de la CMC jusqu'à 50 °C puis une hausse^{33,46,47}. La CMC des tensioactifs ioniques diminue lorsque des électrolytes de charge opposés sont ajoutés en solution^{24,32}, tandis que la présence d'électrolytes ne modifie que très peu la CMC des tensioactifs non-ioniques³².

Par ailleurs, les agrégats formés par les tensioactifs après la CMC peuvent avoir des géométries très variées. D'après Fameau, basée sur les travaux d'Israelachvili^{44,48}, il est possible de prévoir l'organisation des tensioactif au-delà de la CMC, et Bai⁴⁹ a effectué des études sur les relations entre structure et propriété d'assemblage des tensioactifs⁴⁸. De ces travaux, découle le paramètre d'empilement p , défini à partir des grandeurs caractéristiques d'encombrement de la molécule tensioactive considérée en milieu liquide, comme suit :

$$p = \frac{v}{A_{min}l_c} \quad (\text{Eq I.5})$$

avec :

p : paramètre d'empilement [-]

v : volume de la partie hydrophobe/apolaire du tensioactif [\AA^3]

A_{\min} : aire minimale occupée par molécule tensioactive à l'interface [\AA^2]

l_c : longueur de la chaîne hydrophobe [\AA]

La longueur critique de la partie hydrophobe représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne alkyle est considérée comme non figée et fluide au sein de l'agrégat (Figure I.10).

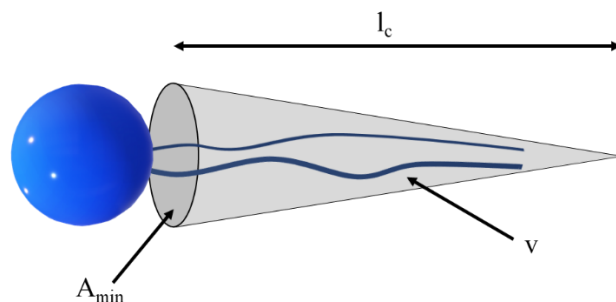


Figure I.10 Représentation schématique d'une molécule tensioactive en fonction des paramètres l_c , v et A_{\min} (adaptée de Bai⁴⁹)

Suivant les valeurs du paramètre d'empilement p , l'assemblage peut prendre les formes illustrées sur la Figure I.11^{44,50}:

- $p < 1/3$: formation de micelles,
- $1/3 < p < 1/2$: formation de micelles cylindrique,
- $1/2 < p < 1$: obtention de vésicules,
- $p = 1$: formation des agrégats sous forme lamellaire,
- $p > 1$: formation des phases inversées.

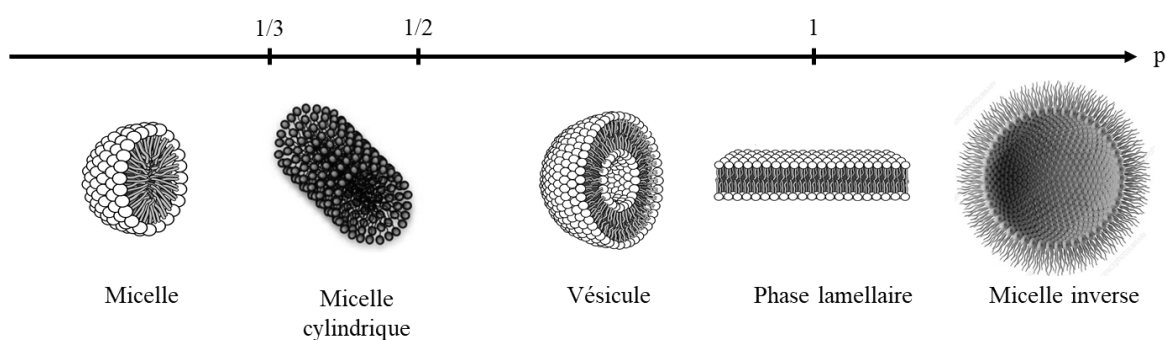


Figure I.11 Représentation des structures des agrégats en fonction du paramètre d'empilement^{44,50}

Pour les agrégats de type micellaire ($p < 1/3$), le volume interne est directement lié à la taille de la micelle mais aussi à son nombre d'agrégation, c'est-à-dire au nombre de monomères formant la micelle. Le nombre d'agrégation est généralement compris entre 50 et 100

monomères⁵¹. Ce nombre augmente lorsque l'aire de la section transversale de la tête diminue, générant ainsi un volume intérieur de pseudo phase micellaire plus important, ce qui favorise la capacité de solubilisation de la micelle⁹.

Toutefois, la forme et la taille des agrégats varie également en fonction de la concentration en tensioactifs, du pH, de la force ionique et de la température⁵². Par exemple, pour les tensioactifs anioniques, l'ajout en solution d'un cation tel que Na⁺ peut compenser la charge négative de la tête polaire, réduisant de ce fait les répulsions électrostatiques entre les parties hydrophiles des monomères, augmentant le nombre d'agrégation et donc le volume interne de la micelle ce qui favorise la solubilisation.

Dans le contexte du traitement des sols pollués par des hydrocarbures et de l'application du lavage à l'eau assisté par tensioactif, il faut mobiliser puis solubiliser un maximum de polluant hydrophobe en milieu aqueux, pour le rendre plus facilement assimilable par les microorganismes du milieu. Le choix du tensioactif repose donc à la fois sur sa capacité à diminuer fortement l'énergie de surface du système pour mobiliser efficacement le polluant et la présence de micelles pour augmenter significativement la solubilisation du polluant⁵³. Il est donc important de rechercher des tensioactifs permettant d'atteindre un γ_{CMC} et une CMC faibles pour utiliser moins de produit^{15,19}. De récents travaux montrent que les tensioactifs d'origine biologique présentent en général une meilleure efficacité que leurs homologues synthétiques⁵⁴. La caractérisation de la forme des agrégats formés après la CMC nous permettra également de comparer les volumes internes et donc les capacités de solubilisation de nos systèmes tensioactifs.

En plus d'avoir des bonnes propriétés pour l'application choisie, les tensioactifs doivent également posséder des caractéristiques compatibles avec la dépollution des sols. En cela, leur solubilité à température ambiante, leur répartition dans le milieu et leur capacité de solubilisation de polluant, sont autant de points importants à vérifier avant de les sélectionner pour la dépollution des sols in situ.

2.2.3. Echelle Hydrophile-Lipophile (HLB)

Pour décrire l'affinité d'un tensioactif avec le milieu aqueux et ses propriétés applicatives, la balance hydrophile-lipophile, dite « échelle HLB », a été définie dès le milieu du XX^{ème} siècle par Griffin³². L'échelle HLB est fonction de l'importance relative de la partie hydrophile par rapport à la partie hydrophobe de la molécule tensioactive : le HLB d'un tensioactif augmente avec le caractère hydrophile de la molécule. La valeur du paramètre HLB

peut être facilement calculée grâce à des équations empiriques à partir de la formule développée d'une molécule tensioactive.

En 1949, Griffin⁵⁵ propose de calculer le paramètre HLB⁵⁶ des tensioactifs non-ioniques à partir des masses molaires des parties hydrophile et hydrophobe selon la formule suivante :

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M} \quad (\text{Eq I.6})$$

avec :

M_h : masse molaire de la partie hydrophile [g.mol⁻¹]

M : masse molaire du tensioactif [g.mol⁻¹]

Les valeurs de HLB déterminées par la méthode de Griffin peuvent être reliées aux propriétés applicatives des tensioactifs, résumées dans le tableau suivant (Tableau I.2) :

Tableau I.2 Domaines d'application des tensioactifs en fonction du paramètre HLB³⁴

Valeur de HLB	Propriétés
4 à 6	Emulsionnant eau dans huile
7 à 9	Agent mouillant
8 à 18	Emulsionnant huile dans l'eau
13 à 15	Détergent
10 à 18	Solubilisant

Dans le cadre de la dépollution des sols par lavage assisté par tensioactifs, il est recommandé d'utiliser des molécules possédant des propriétés détergente et solubilisante, c'est-à-dire un HLB compris entre 13 et 15 selon l'échelle de Griffin.

En 1957, Davies⁵⁷ propose une nouvelle méthode dite par contribution de groupe, et applicable à l'ensemble des tensioactifs non-ioniques et chargés. Cette méthode permet de calculer le paramètre HLB en pondérant l'effet de chaque groupe fonctionnel composant la molécule tensioactive par un nombre tabulé, selon la formule suivante :

$$HLB = \sum (\text{contributions des groupements hydrophiles}) - (\text{contributions des groupements hydrophobes}) + 7 \quad (\text{Eq I.7})$$

Tableau I.3 Exemples de contribution de groupe⁵⁷

	Groupement hydrophile	Valeur
Groupements hydrophiles	-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7
	-COO ⁻ K ⁺	21,1
	-COO ⁻ Na ⁺	19,1
	N (amine tertiaire)	9,4
	Ester (cycle sorbitane)	6,8
	Ester (libre)	2,4
	-COOH	2,1
	Hydroxyle (libre) -OH	1,9
	-O-	1,3
	Hydroxyle (cycle sorbitane)	0,5
Groupements lipophiles	-O-CH ₂ -CH ₂ -	0,36
	-CH-	-0,475
	-CH ₂ -	-0,475
	CH ₃ -	-0,475
	=CH-	-0,475

Toutefois, les valeurs des paramètres HLB calculées à partir des équations de Griffin et Davies ne sont pas comparables. Il est donc primordial de connaître ou d'harmoniser la méthode de calcul du paramètre HLB pour pouvoir comparer les molécules tensioactives entre elles et définir leur domaine d'application. De plus, il n'existe pour le moment pas de méthode approuvée pour calculer le HLB des tensioactifs biosourcés et biologiques présentant des structures complexes. Les améliorations apportées par Davies ont permis en partie de prendre en compte certaines considérations structurales, mais aujourd'hui, devant la diversité et la complexité des nouvelles molécules tensioactives, la méthode QSPR (quantitative structure-property relationship) apparaît comme plus fiable⁵⁸. Néanmoins, la méthode de Griffin est encore aujourd'hui appliquée majoritairement, à titre indicatif et de manière qualitative.

2.2.4. Solubilité des tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs dans la dépollution des sols n'est intéressante que si la solubilité des molécules en solution aqueuse est suffisante pour éviter la précipitation et engendrer la formation d'agrégats telles que des micelles. Grâce aux précédentes recherches^{59,60}, nous savons qu'en surface la température du sol est dépendante de celle de l'air, et se maintient aux alentours de 15°C en profondeur. Nous allons ici nous intéresser particulièrement à deux phénomènes liés à la température qui peuvent affecter la solubilité de nos molécules tensioactives en solution aqueuse⁹.

Le point de Krafft ou température de Krafft (T_k) correspondant à la température minimum critique à laquelle la solubilité est égale à la CMC⁶¹. Autrement dit, au-delà de la CMC, si la température est inférieure à T_k , il est alors possible d'observer de la matière en suspension visible, correspondant à des molécules tensioactives insolubles qui forment une phase solide que l'on peut définir comme des cristaux hydratés. Si la température est supérieure à T_k , les monomères forment des micelles et la solution est bien transparente. Le Point de Krafft correspond à la température critique de micellisation (CMT), ou le point de fusion des cristaux hydratés de tensioactifs. Ce phénomène est particulièrement observable pour les tensioactifs ioniques.

Le point de trouble ou la température de trouble (T_c) correspond à une température critique de transition où l'on observe un phénomène de séparation de phase dû à la déshydratation de la partie hydrophile des molécules tensioactives lors de l'augmentation de la température. Ainsi, au-dessus de T_c , il y a présence d'une solution biphasique trouble avec une phase riche en tensioactifs et l'autre pauvre en tensioactifs. Tandis qu'en dessous de T_c , on observe la présence d'une solution micellaire transparente. Ce phénomène concerne les solutions aqueuses de molécules tensioactives non-ioniques, en particulier dérivées d'oxyde d'éthylène³³.

D'après la littérature, les tensioactifs dérivés de sucre tels que les alkylpolyglucosides et amides de sucre, peuvent présenter à la fois un point trouble T_c et un point de Kraft³³ T_k . Il est donc nécessaire de sélectionner des tensioactifs ayant des températures T_k et T_c inférieures à la température d'utilisation³³ (comprise entre 0 et 15°C en France) pour s'assurer de leur bonne solubilité au-delà de la CMC lors des applications sur site pollué.

Dès lors, nous constatons que les tensioactifs les plus recherchés sont ceux présentant une haute solubilité, une faible CMC ainsi qu'une faible γ_{cmc} . De ce point de vue, les tensioactifs biosourcés présentent des caractéristiques très intéressantes pour la dépollution des sols⁵⁴.

2.3. Tensioactifs biosourcés

Historiquement, les premiers tensioactifs utilisés pour des usages industriels étaient issus de la pétrochimie, et ils sont donc encore aujourd'hui très présents sur le marché des tensioactifs^{62,63}. Cependant, ces molécules sont issues de ressources non-renouvelables, toxiques pour les microorganismes et les plantes et surtout faiblement biodégradables. Depuis les années 1970³⁴, l'éveil de la conscience écologique, la fin envisagée de l'exploitation du pétrole et l'entrée en vigueur du règlement REACH en 2007 ont poussé le secteur de la

production de molécules tensioactives à s'adapter et proposer de nouvelles molécules issues de ressources renouvelables, moins dangereuses pour l'homme et plus respectueuses de l'environnement, pour substituer les tensioactifs pétrosourcés. Désormais, différents aspects sont pris en compte pour distinguer ces nouvelles molécules : la matière première utilisée pour synthétiser le composé ainsi que sa voie de synthèse, son utilisation, sa toxicité pour l'homme et l'environnement, sa biodégradabilité, le transport associé et son devenir après utilisation.

2.3.1. Enjeux et réglementation sur la santé et l'environnement

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes pour la santé chez tout être vivant. Dans la majorité des cas, la toxicité des produits est mesurée sur des êtres vivants puis les résultats sont transposés à l'homme. Il existe un certain nombre d'indicateurs permettant d'évaluer la toxicité, liée à l'administration d'une ou plusieurs doses d'une molécule sur un temps défini, et dont les effets sont visibles à court ou moyen terme. Par exemple, le DL50 (dose létale médiane) représente la dose létale d'un composé administrée, causant la mort de la moitié d'un groupe d'essai. Tandis que le CL50 (concentration létale médiane) permet de définir la concentration en composé provoquant la mort de 50% des sujets⁶⁴. Par ailleurs, il existe un autre indicateur, la CE50 (concentration efficace médiane) qui est utilisé pour définir la concentration d'un produit induisant une réponse à mi-chemin entre la ligne de base et l'effet nocif maximum possible.

A titre indicatif, il existe des échelles permettant de décrire la toxicité et de définir des classes de toxicité en fonction de la valeur des indicateurs DL50 et CL50 d'une substance. Les échelles les plus courantes sont celles de Hodge et Sterner, représentées ci-après (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et de Gosselin, Smith et Hodge, qui diffèrent principalement au niveau de la description des toxicités et de la définition des classes⁶⁵.

Par opposition à la toxicité aiguë, pour laquelle les indicateurs tels que la DL50, la CL50 et la CE50 sont généralement utilisés, il existe également des indicateurs permettant d'évaluer la toxicité chronique d'une substance, qui est la conséquence d'expositions répétées, sans effet immédiat, mais aboutissant à des effets toxiques à plus long terme. Ainsi le NOAEL (en anglais : No Observable Adverse Effect Level) indique la dose maximale sans effet nocif observable, tandis que le NOEL (en anglais : No Observable Effect Level) est un indicateur plus général indiquant la concentration maximale d'une substance sans effet observable.

Tableau I.4 Echelle de toxicité de Hodge et Sterner⁶⁵

Indice de toxicité	Terme couramment utilisé	DL50 orale	CL50 Inhalation	DL50 cutanée	Dose probablement létale chez les humains
		(une seule dose à des rats) mg/kg	(exposition de rats pendant 4 heures) ppm	(une seule application sur la peau des lapins) mg/kg	
1	Extrêmement toxique	1 ou moins	10 ou moins	5 ou moins	1 grain, 1 pincée
2	Hautement toxique	1 à 50	10 à 100	5 à 43	4mL
3	Modérément toxique	50 à 500	100 à 1000	44 à 340	30mL
4	Légèrement toxique	500 à 5000	1000 à 10 000	350 à 2810	600mL
5	Presque pas toxique	5000 à 15 000	10 000 à 100 000	2820 à 22 590	1L
6	Relativement inoffensif	15 000 ou plus	100 000	22 600 ou plus	1L

Cependant, ces différents indicateurs, DL50, CL50, CE50, NOAEL et NOEL, ne prennent pas en compte les éventuels effets de synergie pouvant avoir lieu avec d'autres substances ou en fonction des conditions environnementales.

Quant à la persistance d'un produit dans l'environnement, elle est généralement évaluée par sa biodégradabilité. Il s'agit de la capacité d'un composé à être dégradé par des organismes biologiques. L'évaluation de la biodégradabilité peut se faire en laboratoire ou en milieu réel avec des tests comme celui de Sturm qui se fait en milieu liquide⁶⁶. Dans le cas de la dépollution des sols, une haute biodégradabilité du tensioactif est favorable pour éviter l'accumulation d'un nouveau composé dans le sol. Mais il convient de s'assurer que le composé tensioactif ne soit pas dégradé trop vite, avant même d'avoir été utile.

Les organismes de régulation tels que l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques) ont ainsi mis en place un certain nombre de lignes directrices pour évaluer la toxicité et la persistance d'un produit en fonction de ses conditions d'utilisation (directive 306 : Biodégradabilité en eau de mer, directive 301F : Biodégradabilité en milieu anaérobique). L'Union Européenne a quant à elle édité un certain nombre de directives en lien avec la biodégradation des détergents. Tandis qu'en France, l'AFNOR a produit une norme pour déterminer la biodégradabilité des tensioactifs. Aujourd'hui, la majorité des molécules tensioactives commerciales sont répertoriées au sein de l'Inventaire Européen des Produits Chimiques Commercialisés, l'EINECS, en application des directives européennes 67/548/CEE,

79/831/CEE et 81/847/CEE. Cette base de données permet de référencer ainsi la toxicité et l'écotoxicité des tensioactifs présents sur le marché³². Voici à titre d'exemple les principaux textes législatifs indiquant les exigences de biodégradabilité des tensioactifs biosourcés³⁴ :

- La directive 82/242/ce, 82/243/ce, 86/94/ce fournit une méthode normée pour déterminer la biodégradabilité d'un composé.
- La directive 73/404/ce (22/11/73) interdit la mise sur le marché de détergent si la biodégradabilité est inférieure à 90 %.
- La directive 73/405/ce impose une biodégradabilité minimum de 80% pour les tensioactifs anioniques.

Pour répondre à ces exigences de toxicité et écotoxicité, une nouvelle gamme de tensioactifs, appelés tensioactifs biosourcés, est progressivement apparue. On distingue particulièrement deux catégories de tensioactifs biosourcés : les bio-tensioactifs et les agro-tensioactifs. Les bio-tensioactifs, ou biosurfactants, sont des tensioactifs produits par des microorganismes (levures, champignons, bactéries) et pour la plupart synthétisés de façon extracellulaire. Les plus répandus sont les lécithines ou phospholipides obtenues à partir de soja, tournesol, poisson ou encore jaune d'œuf, mais aussi les rhamnolipides issus de bactéries, ou encore les sophorolipides produits par des levures. Tandis que les agro-tensioactifs sont issus de la chimie verte et ont au moins une partie ayant pour origine des matières premières agricoles renouvelables. Ces molécules ne sont donc pas totalement « vertes »³⁴ et nécessitent une étape de synthèse. Les plus utilisées étant les alkypolyglucosides, les sucroesters et les amides de sucre. Mais on peut également citer les esters de polyglycérol, les esters gras éthoxylés ou encore les lipo-aminoacides.

De nombreux travaux ont été menés sur la toxicité des tensioactifs^{67,68}, notamment en comparant les toxicités des molécules tensioactives chimiques et biologiques. En comparaison aux tensioactifs pétro-sourcés, les tensioactifs biologiques sont moins irritants⁴⁵ et la majorité des tensioactifs biosourcés présente une faible toxicité et une meilleure biodégradabilité⁶⁹⁻⁷². En effet, ces tensioactifs sont le plus souvent composés de groupements facilement dégradables^{73,74} : sucre, acide carboxylique, acide aminé, acide gras ou peptides pour la partie hydrophile et acide ou alcool gras pour la partie hydrophobe^{74,75}. Les précurseurs de ces tensioactifs sont le plus souvent issus des industries amidonnières et sucrières, des huileries ou de ressources en provenance de l'industrie agroalimentaire tel que le lactose, l'inuline ou le glycérol³³.

Cette nouvelle génération de molécules tensioactives offre donc des propriétés intéressantes pour des applications de dépollution des sols : biocompatibilité, stabilité, faible toxicité⁷⁶⁻⁷⁹. Cependant, il a été montré que la biodégradation de ces tensioactifs entraine en concurrence avec celle des polluants^{80,81}. Il est donc important de prendre en compte ce phénomène de biodégradation compétitive lors de la remédiation des sols puisque cela affecte le rendement de l'opération et donc le coût du traitement⁹.

2.3.2. Enjeux et marché économique

Le potentiel marché de ces nouvelles molécules est grand car les tensioactifs sont présents dans de nombreux secteurs industriels (cosmétique, pétrolier, agroalimentaire, peinture, ...) et sont donc vendus en très grande quantité pour certains, ce qui permet de réduire leur coût. Les secteurs de la détergence et de la cosmétique sont les deux plus grands consommateurs de produits tensioactifs. Ainsi le prix moyen des tensioactifs est de 1 à 1,5 €/kg et il descend à moins de 0,80 €/kg pour les produits détergents³⁴. En 2017, la production mondiale de tensioactifs était de 14,1 Mt et est estimée à 16,6 Mt en 2022⁸². En 2012, les tensioactifs non-ioniques représentaient 51% de la production tandis que les anioniques en représentaient 40%, et 25 à 30% du marché étaient générés par des tensioactifs agro-sourcés. Aujourd'hui, la majorité des producteurs français de tensioactifs possède une gamme de produits issue des agro-ressources. Les agro-tensioactifs jouissent d'une bonne image auprès des consommateurs du fait de leur origine naturelle, de leur faible toxicité et de leur biodégradabilité supérieure aux tensioactifs conventionnels. Ainsi, leur consommation a fortement augmenté ces dernières années, et devrait continuer à progresser d'après les estimations³⁴. Le marché des tensioactifs biosourcés reste très largement dominé par les alkypolyglucosides pour des raisons économiques³⁴. Mais petit à petit, les nouveaux tensioactifs biologiques arrivent sur le marché et suscitent de plus en plus l'intérêt des industriels car ils présentent des propriétés intéressantes et aucune synthèse chimique n'est nécessaire dans leur production, contrairement à leurs homologues agro-sourcés. Cependant, leur coût de production reste actuellement un frein à leur utilisation⁴⁰.

Au cours de cette étude, nous allons nous intéresser particulièrement à certains tensioactifs biosourcés représentatifs du marché et présentés ci-dessous.

2.3.3. Les alkypolyglucosides

Les alkypolyglucosides, couramment appelé APG, sont des agro-tensioactifs non-ioniques obtenus à partir d'une chaîne alkyl et de glucose qui forment respectivement la partie hydrophobe et hydrophile de la molécule, ces deux parties étant reliées par une liaison

glycosidique (Figure I.12). La tête hydrophile peut être constituée de plusieurs cycles glucosidiques, on parle alors d'oligomères. Le terme alkylpolyglucoside désigne quant à lui toutes les molécules constituées d'une chaîne alkyl et d'un ou plusieurs cycles glucidiques. Emil Fisher, chimiste et Prix Nobel en 1902, fut le premier à développer le procédé de synthèse des alkylpolyglucosides, mais il a fallu attendre le début des années 90 pour que ces agrotensioactifs soient produits à l'échelle industrielle⁸³⁻⁸⁵. Les APG sont généralement commercialisés sous forme de mélange d'isomères, ce qui atténue leur coût de production. En 2019, le marché mondial des APG représentait 1100 millions de dollars⁸⁶ avec pour principaux fabricants BASF, Seppic, Cognis.

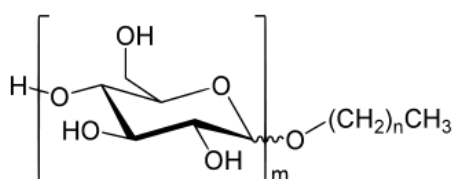


Figure I.12 Représentation de la structure d'un tensioactif de type alkylpolyglucoside

Dans la littérature, les alkylpolyglucosides sont qualifiés de bons solubilisants pour les stérols et les lipides, faiblement toxiques et irritants, biodégradables, bon-marché et antimicrobiens^{84,87-89}. Mais leurs propriétés sont fortement liées à leur structure moléculaire⁸⁹. En effet, plus la chaîne alkyl est longue et moins ils sont solubles. Inversement, plus ils ont de motifs sucre et plus ils sont solubles. Et de manière générale, comme pour les autres familles de tensioactifs, les propriétés des APG sont fortement influencées par la nature de la tête sucre^{90,91}. D'un point de vue industriel, les APG sont de plus en plus utilisés en tant qu'émulsifiants, agents moussant et détergents, notamment dans les secteurs de la cosmétique et des produits d'entretien, du fait de leur faible coût en comparaison des autres tensioactifs biosourcés. Par ailleurs, le secteur pétrolier^{92,93} s'intéresse de plus en plus aux APG pour la récupération assistée par tensioactifs car ils présentent une bonne capacité de réduction des tensions interfaciales tout en restant indépendants de la salinité et de la température du milieu.

2.3.4. Les sucroesters

Les sucroesters, ou esters de sucres, sont des molécules tensioactives non-ioniques de type glycolipide, constituées d'une fonction ester reliant la tête hydrophile et la chaîne hydrophobe (Figure I.13). Les sucroesters sont généralement synthétisés par transestérification à partir de saccharose et d'esters d'acides gras³⁴, mais peuvent être produits par voie enzymatique⁹⁴⁻⁹⁶. Comme les APG, les sucroesters sont le plus souvent vendus sous forme de mélanges car il est possible d'obtenir des molécules aux structures variées en fonction des

conditions opératoires de production. Les premiers sucroesters ont été commercialisés à la fin des années 50 au Japon et agréés par la FDA (U.S. Food and Drug Administration) dans les années 80^{97,98}. En 2019, le marché mondial de sucroester était d'environ 76 millions de dollar avec des perspectives de croissance⁹⁹, les principaux fabricants étant Stéarinerie Dubois et Sisterna.

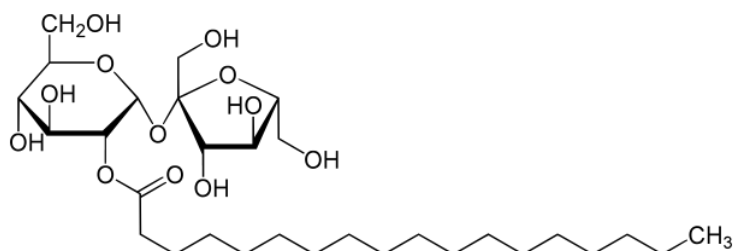


Figure I.13 Représentation de la structure d'un tensioactif de type sucroester

En raison de leur capacité à former et stabiliser les émulsions ainsi que leur absence de couleur et d'odeur, les sucroesters sont utilisés dans les domaines de l'agroalimentaire, de la détergence et de la cosmétique³³. Néanmoins, les esters de sucre peuvent présenter des problèmes de solubilité dans l'eau^{94,96,100}. Ainsi il est préférable d'utiliser les monoesters qui sont en général plus solubles que les diesters correspondant¹⁶.

2.3.5. Les rhamnolipides

La majorité des biosurfactants sont non-ioniques ou anioniques^{101,102}, mais il existe quelques exemples de biotensioactifs cationiques⁷². Les biotensioactifs^{9,103} se partagent en cinq familles : les lipopeptides, les phospholipides, les lipopolysaccharides, les lipides neutres et les glycolipides. Les plus étudiés sont les phospholipides et les glycolipides dont les plus connus sont les rhamnolipides (Figure I.14) et les sophorolipides^{9,104}. Dans la nature, les microorganismes produisent des molécules amphiphiles pour permettre de se développer sur des substrats insolubles dans l'eau^{54,105}. L'essor des biotechnologies permet aujourd'hui de cultiver ces microorganismes dans des conditions optimales afin de produire de façon industrielle des biosurfactants. Cependant leur développement reste encore limité du fait de leur coût¹⁰¹. En effet, si les substrats de culture des microorganismes producteurs sont bon-marchés, le faible rendement de production et le coût associé à la purification des produits²⁷ représentent un frein économique important. Néanmoins, les avancées croissantes dans le domaine des biotechnologies permettent aujourd'hui de diminuer le coût de certains biosurfactants, se rapprochant ainsi du prix des tensioactifs agro-sourcés⁷³.

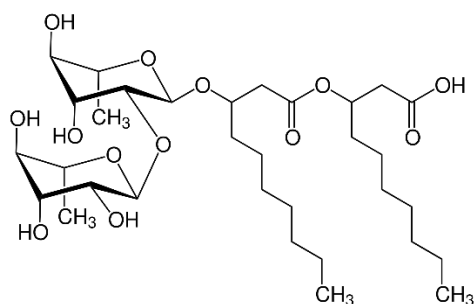


Figure I.14 Représentation de la structure d'un tensioactif de type rhamnolipide

Ces molécules tensioactives ont la particularité d'être plus facilement biodégradables, non toxiques et dans certains cas, elles peuvent aussi être efficaces à des pH, des salinités et des températures extrêmes⁶⁹.

2.4. Méthodes de suivi des tensioactifs

Dans le cadre des procédés de lavage des sols par des solutions aqueuses de tensioactifs, il est nécessaire de suivre les molécules tensioactives à travers le sol pollué, pour en étudier leurs mécanismes de transport, identifier les paramètres clés et optimiser le procédé, mais aussi contrôler le devenir des molécules tensioactives une fois injectées dans les sols. Il existe de nombreuses méthodes de suivi de molécules tensioactives dont les principales sont résumées dans le Tableau I.5. Dans le cadre de ce projet, la grande difficulté est de trouver une méthode de suivi des molécules tensioactives qui soit universelle, c'est-à-dire applicable à l'ensemble des tensioactifs étudiés, mais aussi bon marché et rapide. Il est important de noter que même s'il existe un lien entre la structure et les propriétés, les tensioactifs sont définis d'après leurs propriétés et non d'après leur structure⁴¹.

Tableau I.5 Synthèse des principales techniques de suivi des tensioactifs

Méthode	Articles
Spectrophotométrie UV/Vis	Liu et Luthy ¹⁰⁶ , Purkait ¹⁰⁷
Tension de surface	Liu et Luthy ¹⁰⁶
DCO	Liu et Luthy ¹⁰⁶
HPLC	Nakamura et Morikawa ¹⁰⁸ , Martin ¹⁰⁹ , Kuhn et Neubert ¹¹⁰ , Bai ¹¹¹
Colorimétrie DNS	Miller ¹¹²
Colorimétrie Orcinol	Koch ¹¹³ , Bemiller et Chandrasekaran 1980 ¹¹⁴
Dosage du rhamnose par colorimétrie	Bemiller et Chandrasekaran 1980 ¹¹⁴ , Bordas et Lafrance ¹¹⁵ , Gabet ⁹

Des travaux réalisés dès les années 80-90¹⁰⁶ montrent que les méthodes par tensiométrie sont les plus universelles pour suivre et doser les tensioactifs car elles s'appuient sur des propriétés physico-chimiques liées aux interactions moléculaires du milieu liquide étudié. En effet, les tensioactifs ayant la propriété de s'adsorber aux interfaces et de diminuer l'énergie de surface, la mesure de la tension de surface est corrélée à la concentration en molécules tensioactives présentes dans le milieu liquide. Néanmoins, lorsque les tensioactifs sont en mélange avec d'autres composés¹⁴ tels que des sels, des alcools ou encore des impuretés tensioactives potentiellement présents dans les sols pollués, les caractéristiques du milieu changent. La tension de surface est un paramètre très sensible à la présence de ces composés qui peuvent donc interférer dans les mesures de dosage des tensioactifs^{24,32,116}.

La spectrophotométrie UV/Vis repose sur le principe de mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée, afin de déterminer la concentration d'une espèce colorée présente en solution. Cette technique présente l'avantage d'être réalisable en ligne. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée particulièrement aux tensioactifs biosourcés car la majorité d'entre eux ne possède pas de chromophore, utile pour la spécificité de l'absorption du spectre optique. Par ailleurs, le greffage d'un chromophore sur ces molécules tensioactives n'est pas une solution envisageable car cela peut engendrer des modifications des propriétés et du transfert des molécules tensioactives, qui fausseraient leur suivi.

La demande chimique en oxygène (DCO)¹⁰⁶ consiste à mesurer la quantité d'oxygène nécessaire pour que des oxydants chimiques forts oxydent les substances organiques et minérales d'une solution. Cette technique de mesure est très utilisée pour contrôler les eaux usées et quantifier les polluants aquatiques. Cependant, cette mesure n'est pas sélective et ne permet pas de doser spécifiquement les molécules tensioactives. De ce fait, la composition du sol ainsi que les impuretés présentes dans le sol impactent la mesure et peuvent corrompre le suivi des molécules tensioactives.

La conductimétrie, permet de mesurer la capacité d'une solution à conduire l'électricité mais également de quantifier une espèce ionique en solution par la loi de Kohlrausch. Cette méthode permet donc de doser les tensioactifs ioniques, de façon facile, rapide et abordable. Malheureusement, elle n'est pas exploitable dans le cadre de notre projet car les tensioactifs biosourcés utilisés pour cette étude ne sont pas ioniques. Notons également que les tensioactifs industriels vendus contiennent souvent des sels¹⁴ pour des raisons de conservation et d'amélioration des performances, et que le sol peut relarguer des sel minéraux au cours du

temps, ce qui peut biaiser les résultats de suivi de tensioactifs dans le cas de la dépollution des sols.

La méthode de chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique utilisée pour la séparation et de quantification de molécules présentes dans un mélange. Les composés à séparer, appelés solutés, sont mis en solution dans un solvant puis poussés par une phase mobile liquide appelée éluant à travers une colonne chromatographique de fine granulométrie. Les composés à séparer interagissent différemment selon la nature des molécules, et sont donc élués avec des temps de rétention différents en fonction de leur affinité avec la composition de la colonne. Ces dernières années, de nombreux protocoles de HPLC ont été développés pour quantifier les molécules tensioactives dans des mélanges ou des produits finis^{108,109,117}. Cette méthode, bien que non applicable en ligne, est actuellement la plus utilisée en milieu industriel car elle apporte notamment une facilité à l'utilisateur. Toutefois, le coût des appareillages de détection et des colonnes de séparation ainsi que leur entretien reste un frein à leur utilisation.

Enfin, les méthodes de dosage colorimétriques des sucres peuvent également être appliquées pour détecter la présence et quantifier les tensioactifs tels que les sucroester et les rhamnolipides⁹. Il est possible de faire appel aux propriétés réductrices des oses et osides. Par exemple il est possible d'utiliser la réduction de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) en présence de sucres réducteur tels que le glucose. Une autre méthode consiste à utiliser la capacité des dérivés furfuraliques issus de la déshydratation des sucres à se condenser avec des phénols (orcinol, résorcinol,...), selon les réactions de Bial ou de Selivanoff, pour caractériser respectivement les pentoses et cétooses. Les changements de couleur induits lors de ces réactions permettent de quantifier les sucres réducteurs ou le dosage du rhamnose^{112,114} en solutions tensioactives. Cependant, ces méthodes colorimétriques nécessitent la réalisation d'une gamme étalon pour chaque série de dosage, ne sont pas applicables au dosage d'un mélange complexe de glucides réducteurs, et ne sont évidemment pas applicables au suivi des tensioactifs ne possédant pas de motif sucre. Pourtant, elles restent compétitives et intéressantes du fait de leur facilité de mise en œuvre, de leur complète automatisation possible et de leur faible coût en consommable et équipement.

3. Application des tensioactifs à la remédiation des sols : état de l'art

Nous avons vu précédemment que choisir la bonne méthode de dépollution n'est pas aisé et dépend des propriétés du polluant (volatilité, solubilité, stabilité chimique et thermique...) et du milieu contaminé (distribution de taille et de forme, densité, propriétés électrique ou magnétique...). Concernant les pollutions aux hydrocarbures, leur nature hydrophobe les rend faiblement solubles et par conséquent faiblement mobiles et difficilement disponibles pour la remédiation, c'est pourquoi ils sont fortement persistants dans l'environnement. Pour lutter contre cette pollution, la méthode par lavage des sols assisté par tensioactifs représente une alternative prometteuse aux techniques conventionnelles. En effet, cette méthode semble être plus efficace, rapide et bon marché avec les polluants hydrophobes car les molécules tensioactives peuvent améliorer la mobilisation ainsi que la solubilisation des hydrocarbures en milieu aqueux. De plus, la méthode par lavage in-situ semble être particulièrement indiquée comme prétraitement avant une dégradation de la pollution in situ par les microorganismes^{118,119}. En effet, la solubilisation du polluant permet d'augmenter sa surface disponible et facilite ainsi de façon significative sa biodégradation. Par exemple, les travaux de Mnif montrent que l'utilisation de lipopeptide permet de désorber 87% de pétrole brut¹²⁰ et permet ainsi une amélioration de 32% la dégradation du polluant par les bactéries en batch¹²¹. Par ailleurs, la nouvelle génération de tensioactifs biosourcés arrivant actuellement sur le marché présente des propriétés intéressantes telles que la biocompatibilité, la stabilité et une faible toxicité⁷⁶⁻⁷⁸ pour les applications de dépollution des sols. Dans le cas d'un procédé de remédiation par lavage à l'eau, il est impératif que le tensioactif ait une bonne affinité avec la phase de lavage aqueuse, et doit donc présenter un caractère plutôt hydrophile, c'est-à-dire un HLB élevé²⁷. Les tensioactifs biosourcés les plus utilisés actuellement sont les glycolipides (rhamnolipides ou sophrolipides) et les glycolipides (surfactine). Malheureusement, ils sont plus dépendants de la température que leurs homologues de synthèse, ce qui peut entraîner des problèmes de solubilité et de précipitation dans le sol.

De nombreuses études^{28,122-125} ont été réalisées pour comprendre les mécanismes entrant en jeu lors du lavage des sols à l'eau assisté par tensioactifs, qu'ils soient d'origine chimique ou biologique. Ces travaux décrivent deux modes d'action : la mobilisation et la solubilisation⁹. Il est donc important de redéfinir l'adsorption du polluant sur le sol ainsi que les mécanismes de mobilisation et de solubilisation, pour comprendre le rôle des tensioactifs, et dégager les principaux paramètres clé pour la remédiation dans le cas spécifique des sols sableux pollués aux hydrocarbures.

3.1. Adsorption du polluant sur le sol

Suivant les polluants, diverses forces physiques ou chimiques peuvent être responsables de l'adsorption du polluant sur la matrice du sol. Celles-ci sont notamment décrites ci-dessous par Van Der Velpen et Minguet⁸ dans l'ordre décroissant des forces :

- adsorption chimique sur la structure cristalline des particules minérales,
- adsorption physico-chimique ou chimique sur la matière minérale,
- adsorption au niveau des pores de la matière minérale,
- enrobage des particules minérales individuelles,
- liaison faible (polluant entre les particules minérales).

La rétention de polluant dans le sol dépend donc de nombreux critères liés à la nature, à la concentration et aux propriétés morphologiques ou physico-chimiques du polluant et du sol. Mais d'après les travaux de Chen¹⁴³, une pollution récente sera plus facile à traiter, et selon les travaux de Salehian¹⁴⁴, un sol contenant une concentration élevée en polluant sera également plus facilement dépollué, car cela entraîne une augmentation de la surface de contact et du gradient de concentration en molécules tensioactives entre la solution de lavage et le polluant.

3.2. Mécanismes de mobilisation et de solubilisation du polluant

La mobilisation d'un polluant par un tensioactif dépend de la capacité de ce dernier à diminuer la tension interfaciale entre deux phases de polarités différentes, typiquement la phase hydrophile constituée du solvant aqueux contenant les molécules tensioactives, et la phase hydrophobe étant le polluant lui-même ancré sur le milieu poreux¹²⁴. La mobilisation se déroule en deux temps : une étape de déplacement suivie d'une étape de dispersion. Le déplacement est la libération du polluant du milieu poreux par réduction de la tension interfaciale^{53,111} : cela engendre une réduction des forces capillaires qui permettaient de piéger le polluant sur la matrice poreuse. La dispersion est l'étape suivante au cours de laquelle le polluant libéré est mis en suspension dans la phase aqueuse sous forme d'une fine émulsion, stabilisée par les molécules tensioactives. Toutefois, il est difficile de maîtriser cette étape car les polluants ainsi mobilisés peuvent se propager vers des zones non-polluées et se redéposer facilement sur la matrice poreuse. La mobilisation seule du polluant, bien qu'ayant un potentiel très intéressant de réhabilitation^{28,125}, est donc moins recherchée d'un point de vue industriel.

En effet, la solubilisation est le mode d'action privilégié dans le cas du traitement des sols pollués aux hydrocarbures. La solubilisation exploite la propriété détergente des tensioactifs, ce qui nécessite la formation de micelles. Ces structures macromoléculaires

permettent d'augmenter la solubilité apparente dans l'eau des molécules organiques a priori insolubles⁴⁴ (Figure I.15). En solution aqueuse, la partie hydrophobe des tensioactifs se retrouve au cœur de la micelle grâce aux forces hydrophobes. Ce cœur hydrophobe joue alors le rôle de micromilieu hydrophobe dans lequel se solubilisent les molécules d'hydrocarbures. L'efficacité de la solubilisation varie grandement avec la concentration en molécules tensioactives. En dessous de la concentration micellaire critique (CMC), les monomères présents dans la solution n'ont que peu d'effet sur la solubilité apparente du polluant¹²². Mais lorsque la concentration en tensioactifs dépasse la CMC, le phénomène d'incorporation du polluant dans les micelles permet d'augmenter la solubilité apparente du polluant. Les propriétés et la structure des tensioactifs utilisés, tels que la longueur de chaîne hydrophobe ou le nombre de groupements hydrophiles, peuvent impacter l'efficacité de solubilisation du polluant. Par exemple, Chu et Chan¹²⁶ ont montré que, pour des molécules tensioactives ayant des chaînes apolaires similaires, la capacité de solubilisation des composés organiques hydrophobes augmente de façon croissante si les tensioactifs sont cationiques, anioniques et finalement non-ioniques.

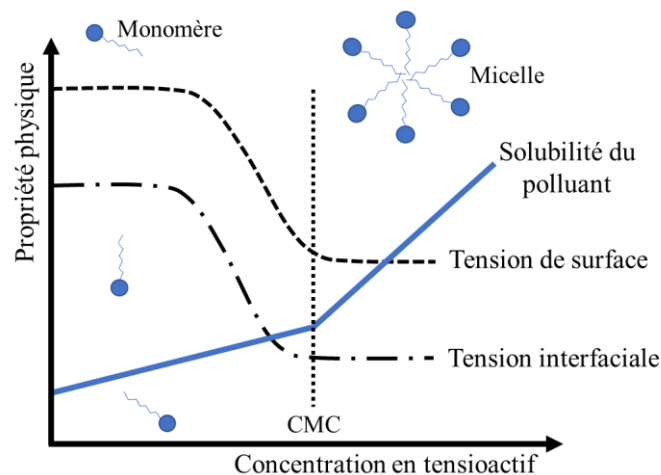


Figure I.15 Représentation de l'évolution des tensions de surface et interfaciale et de la solubilité du polluant hydrophobe en fonction de la concentration en tensioactif (adapté de Mulligan 2001⁷²)

Il est évident que ces deux mécanismes, la mobilisation et la solubilisation, peuvent coexister et même entrer en compétition¹²⁷. Toutefois, il apparaît qu'à forte concentration, le mécanisme de solubilisation devient le mécanisme prédominant⁴⁹. Dans ce cas, il est possible d'observer l'effet des micelles sur la solubilisation du polluant en déterminant le coefficient de partage du polluant entre la solution tensioactive et le milieu poreux⁹. Dans le cas de la dépollution des sols, ce coefficient permet d'estimer l'efficacité d'un tensioactif à solubiliser un polluant.

3.2.1. Détermination du coefficient de partage

Pour suivre la répartition d'un composé, tel qu'un polluant ou un tensioactif, entre deux phases, qu'elles soient ou non dans le même état, nous pouvons introduire le coefficient de partage noté K_D qui est le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases. L'équation (Eq I.8) permet de calculer le coefficient de partage K_D pour un composé i entre deux phases liquides, par exemple aqueuse et organique⁴. Ainsi, plus un coefficient de partage est élevé et plus le composé i aura tendance à se situer dans la phase organique.

$$C_{i,org} = K_D C_{i,aq} \quad (\text{Eq I.8})$$

avec :

$C_{i,org}$: concentration en espèce i dans la phase organique [$\text{mol. m}^{-3}_{\text{phase organique}}$] ou [$\text{kg.m}^{-3}_{\text{phase organique}}$]

K_D : coefficient de partage [$\text{m}^3_{\text{phase aqueuse}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{phase organique}}$]

$C_{i,aq}$: concentration en espèce i en phase aqueuse [$\text{mol.m}^{-3}_{\text{phase aqueuse}}$] ou [$\text{kg.m}^{-3}_{\text{phase aqueuse}}$]

Il est également possible en appliquant la relation suivante (Eq I.9) de déterminer la masse de composé i , par exemple le tensioactif, présent dans un fluide et qui se fixera seul sur un solide⁴. Dans ce cas, l'espèce i se fixe le plus souvent de manière réversible sur le solide.

$$q_i = K_D C_i \quad (\text{Eq I.9})$$

avec :

q_i : masse de l'espèce i fixée sur l'adsorbant à l'équilibre [$\text{kg.kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$]

K_D : coefficient de partage [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$]

C_i : concentration en espèce i en phase fluide [kg.m^{-3}]

Par ailleurs, lors du lavage assisté par tensioactif d'un sol contaminé par un polluant organique, celui-ci est présent à la fois en phase aqueuse tensioactive et au cœur des agrégats formée par les chaînes hydrophobes des tensioactifs, milieu appelé pseudo phase micellaire selon Shinoda et Hutchinson¹²⁸. Le coefficient de partage est alors défini comme le rapport entre la fraction du polluant dans la pseudo-phase micellaire X_m et la fraction du polluant dans la phase aqueuse X_a selon la relation suivante :

$$K_D = \frac{X_m}{X_a} \quad (\text{Eq I.10})$$

Dans le cas d'un polluant adsorbé sur le sol et présent en solution, le coefficient de partage du polluant peut être défini et dépendra principalement de la teneur en carbone organique du sol¹²⁹.

3.2.2. Rapport molaire de solubilisation (RMS)

Dans le but de représenter la capacité d'un tensioactif à solubiliser un polluant hydrophobe en phase aqueuse, il est nécessaire d'introduire le concept de rapport molaire de solubilisation (RMS). Ce paramètre est défini comme le rapport entre le nombre de moles de polluant solubilisé et le nombre de moles de tensioactif en solution^{24,122}. Ainsi, plus le rapport RMS est élevé, plus la quantité de polluant solubilisée est importante.

$$RMS = \frac{S_{pol,mic} - S_{pol,CMC}}{C_{ten} - CMC} \quad (\text{Eq I.11})$$

avec :

$S_{pol,mic}$: solubilité apparente totale du polluant pour une concentration en tensioactif supérieure à la CMC [g.L⁻¹]

$S_{pol,cmc}$: solubilité apparente du polluant à la CMC [g.L⁻¹]

C_{ten} : concentration en tensioactif (supérieur à la CMC) [g.L⁻¹]

Par ailleurs, en utilisant la solubilité du polluant dans chaque phase, la fraction de polluant dans la pseudo-phase micellaire (X_m) peut également être déterminée par :

$$X_m = \frac{S_{pol,mic} - S_{pol,cmc}}{(C_{ten} - CMC) + (S_{pol,mic} - S_{pol,CMC})} \quad (\text{Eq I.12})$$

avec :

X_m : fraction du polluant organique dans la pseudo-phase micellaire [-]

Par conséquent, à partir des équations (Eq I.11) et (Eq I.12), la fraction de polluant dans la pseudo-phase micellaire peut être exprimée avec le rapport molaire de solubilisation :

$$X_m = \frac{RMS}{1 + RMS} \quad (\text{Eq I.13})$$

Dès lors, nous constatons que les tensioactifs les plus recherchés pour la dépollution des sols sont ceux présentant une bonne capacité de solubilisation se traduisant par un coefficient de partage et un RMS élevés.

3.3. Phénomènes de rétention du tensioactif dans le sol

L'efficacité de la méthode par lavage des sols assisté par tensioactifs peut être fortement réduite par l'adsorption des molécules tensioactives sur la matrice poreuse du sol, mais aussi par la précipitation du tensioactif sous l'effet de la température. Ces deux phénomènes entraînent une diminution de la concentration de molécules tensioactives disponibles en solution aqueuse pour mobiliser, déplacer et solubiliser le polluant²⁸. Il est donc nécessaire de s'assurer que le tensioactif soit soluble à la température d'application dans le sol et qu'il s'adsorbe le moins possible sur la matrice poreuse. De même, l'étude des facteurs ayant un impact sur le transport et la rétention des molécules tensioactives dans le sol est primordiale pour garantir l'efficacité du traitement.

L'adsorption semble être le phénomène prépondérant engendrant une réduction de la concentration en molécules tensioactives lors du traitement de lavage à l'eau assisté par tensioactifs¹³⁰. L'adsorption, physique ou chimique suivant les forces mises en jeu, résulte d'interactions énergétiques favorables entre le soluté et l'adsorbat, soit entre le tensioactif et le sol dans notre cas. Certains auteurs^{28,53,131} proposent un mécanisme en trois étapes pour illustrer l'adsorption de molécules tensioactives anionique sur un solide tel qu'un sol hydrophile. Pour un sol hydrophile comme le sable, la surface est dans un premier temps partiellement recouverte par les monomères tensioactifs. Cette première étape, dépendante des interactions électrostatiques, est contrôlée par l'affinité entre la molécule tensioactive et les sites de surface du milieu poreux de charge opposée. Dans un second temps, l'augmentation de la quantité de molécules tensioactives injectées favorise l'auto-association des tensioactifs sous l'effet des forces hydrophobes et électrostatiques, sous la forme d'hémimicelles puis d'admicelles à la surface du sol, comme illustré sur la Figure I.16. Enfin, dès que la concentration en surface du milieu solide a atteint son maximum, les nouveaux tensioactifs injectés forment alors des micelles capables de solubiliser le polluant hydrophobe en leur cœur. Cependant, le mécanisme d'adsorption des tensioactifs non-ioniques, ne présentant pas d'interaction électrostatique par nature, diffère de leurs homologues ioniques¹³². En effet, seules les liaisons faibles de type hydrogènes participent à l'adsorption, ce qui a pour conséquence un faible taux d'adsorption des molécules non-ioniques¹³². Toutefois, des bicouches de tensioactifs se forment en surface du solide, comme pour le cas des molécules anioniques sur sol hydrophile.

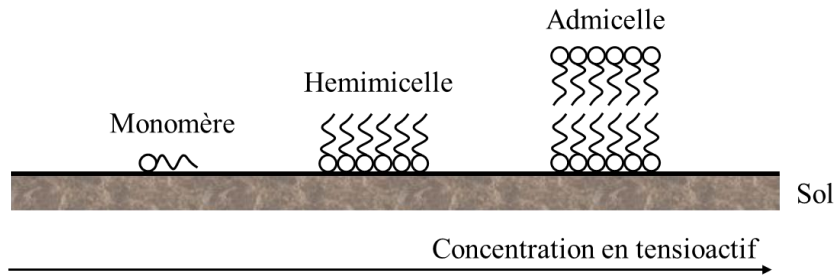


Figure I.16 Représentation du mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur le sol hydrophile²⁸

La concentration à partir de laquelle le sol sera saturé en molécules tensioactives adsorbées est appelée CSAC (concentration d'agrégation critique en surface)¹³³. Théoriquement, au-delà de cette concentration, il est possible de former des micelles en solution. L'efficacité du traitement dépend donc directement de la concentration en molécules tensioactives injectées dans le sol¹³⁴. Il a également été observé que le taux de tensioactifs adsorbés sur le sol diminuait avec l'augmentation de sa concentration en solution aqueuse, en raison du phénomène de saturation du milieu¹³⁴⁻¹³⁶.

L'adsorption des molécules tensioactives dans le milieu poreux, rendant par conséquent non disponibles ces molécules pour la désorption du polluant, peut être influencée par l'ensemble des composés présents dans le système^{34,132,137}, mais dépend également de la nature et des propriétés du sol et du tensioactif considérés. Un autre facteur influençant la rétention de tensioactif au sein du milieu poreux est la diffusion de ce dernier au travers des zones immobiles du milieu. En effet, d'après Brinks¹³³, au sein du milieu poreux, plusieurs zones d'écoulement existent. Ainsi, la seule manière pour le tensioactif de se mouvoir au travers des zones immobiles pour atteindre le milieu, c'est par diffusion. En limitant la diffusion du tensioactif à travers cette couche, la rétention de ce dernier sera donc réduite.

3.4. Paramètres clés d'amélioration du rendement

L'efficacité d'un traitement par lavage est donc directement liée au degré d'adsorption du polluant mais aussi du tensioactif au sein de la matrice poreuse et à l'efficacité des phénomènes mis en œuvre pour mobiliser ou solubiliser ce polluant. Les paramètres clés permettant la désorption d'un polluant peuvent se répartir en trois catégories : les paramètres de procédé, les paramètres liés à la matrice poreuse et ceux liés à la solution tensioactive.

Les études montrent que les paramètres liés au procédé permettant d'améliorer le rendement du traitement de lavage des sols sont principalement : l'augmentation de la température pour réduire les forces visqueuses¹³⁸, l'augmentation du temps de séjour afin

d'atteindre l'équilibre de désorption¹³⁹ et du ratio liquide/solide pour être en large excès de tensioactif¹³⁰. Par ailleurs, des études menées sur l'influence de la vitesse d'agitation¹³⁸ en situation ex-situ montrent que l'hydrodynamique du milieu semble avoir un impact sur la désorption du polluant en augmentant le contact entre les différents composés. Toutefois, il semblerait qu'au-delà d'un certain seuil, le bénéfice de l'agitation ne se fasse plus ressentir^{138,140}. Des travaux antérieurs ont aussi montré la nécessité d'utiliser une concentration très importante en tensioactifs pour avoir une efficacité significative²⁶. Par exemple, les travaux de Villa¹⁴¹ ont montré qu'il fallait injecter 12 fois la CMC effective du Triton X100 dans le sol afin d'extraire du diesel.

Concernant les paramètres liés au sol traité, tels que la distribution de taille de particules et la porosité, les études indiquent qu'un sol ayant une composition homogène et une perméabilité élevée facilitent la désorption du polluant¹⁴². En effet, si la granulométrie du milieu est trop fine, ce type de traitement ne sera pas adapté en raison de la faible perméabilité conduisant à une chute de la conductivité hydraulique⁷² et de la trop forte rétention de tensioactif^{8,9,111}. Van Der Velpen et Minguet montrent qu'il n'est ainsi pas recommandé d'utiliser cette technique lorsque le taux de fines dans le sol (particules inférieures à 63 µm) est supérieur à 30 %⁸. De plus l'hétérogénéité du sol modifie l'hydrodynamique du milieu poreux qui devient un facteur déterminant dans le transfert de composés. Tout comme la présence de macroporosités entraîne des phénomènes de transferts préférentiels et donc une diminution des zones de contact polluant/tensioactif générant finalement une baisse des rendements. D'un point de vue chimique, la rétention du polluant dépendra du pH du sol^{53,143}, celui-ci influençant les propriétés des tensioactifs¹⁴⁴ et de sa capacité d'échange d'ions. En effet, pour une capacité d'échange de cations (CEC) faible, le polluant sera faiblement sorbé¹³⁰. Les études montrent également que la composition organique du sol traité est un facteur important¹³⁰. Par exemple, plus il y a de matière organique présente dans le sol, plus il sera difficile de mobiliser le polluant⁹, même si l'affinité du tensioactif avec la matière organique du sol semble être dépendante de la nature du tensioactif^{145,146}. Par ailleurs, plus le ratio Si/(Al+Fe) du sol est élevé, représentatif d'un sol âgé, moins le tensioactif s'y adsorbera⁹.

Les différents travaux répertoriés dans la littérature montrent que la nature du tensioactif est primordiale pour la bonne conduite et l'efficacité des opérations de dépollution des sols. Nous avons vu précédemment que les critères tels que la solubilité, la stabilité, la toxicité, la biodégradabilité, l'efficacité et l'adsorption sur le sol permettent de sélectionner les molécules

les plus adaptées. Ainsi, il est préférable d'utiliser des molécules tensioactives anioniques ou non-ioniques car elles s'adsorbent moins sur la matrice du sol¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, généralement chargée négativement^{30,150}, que des tensioactifs cationiques. En effet, les molécules cationiques ne semblent pas convenir en raison de leur faible stabilité, de leur forte rétention dans le sol et de leur faible biodégradabilité. Dans le cas des biosurfactants, il est préférable d'utiliser des molécules non-ioniques car les biosurfactants anioniques sont plus impactés par les problèmes de solubilisation et de précipitation aux températures du sol, et sont par ailleurs davantage susceptibles de mobiliser les plus fines particules du sol^{149,151}. Par ailleurs, Rouse¹⁴⁷ a constaté que les tensioactifs anioniques tels que l'alkyldiphenyloxyde disulfonate possédant plusieurs groupements sulfonates s'adsorbe moins sur sol sableux que les molécules ne possédant qu'un seul groupement, probablement du fait des contraintes stériques. Tandis que Rao¹⁵² a montré que la présence de groupements polyoxyéthylènes ou d'insaturation, de même que la longueur de la chaîne carbonée de du tensioactif influencent positivement leur adsorption sur un sol sableux tamisé à 2 mm. Les études sur les rhamnolipides¹⁵³ ont révélé que les molécules les plus hydrophobes s'adsorbaient préférentiellement sur la matrice poreuse tel que le sable. Mais d'autres familles de molécules tensioactives semblent prometteuses pour l'application de la remédiation des sols pollués par les hydrocarbures : les zwitterioniques, les geminis, les switchables ainsi que les tensioactifs étendus¹³⁰. Cependant, bien que de hauts rendements de dépollution soient obtenus avec ces tensioactifs, ces molécules généralement non biosourcées, nécessitent une synthèse complexe qui génère un surcoût non négligeable³⁰. D'autres recherches ont été menées sur l'utilisation et l'efficacité des molécules tensioactives en mélange pour laver les sols pollués. Ainsi, des effets de synergie entre les tensioactifs anioniques et non-ioniques ont été mis en évidence : ils permettent non seulement d'améliorer la solubilisation des HAP piégés dans le sol¹⁴⁰ en diminuant la tension de surface et la CMC du mélange de tensioactifs, mais permettent également d'améliorer la solubilité du mélange tensioactif en diminuant le point de Krafft et en augmentant le point de trouble¹⁵⁴⁻¹⁵⁷. Dans le cadre du traitement de sols pollués par le phénanthrène, la combinaison respectivement de TritonX100 et de SDBS¹³⁸, mais aussi de tensioactifs anioniques et non-ioniques¹⁴¹, engendre une réduction des forces électrostatiques qui limite leur précipitation et leur adsorption sur le sol¹⁵⁸.

Toutefois, le but du projet étant de dépolluer les sols, il est légitime de se demander si les conditions favorables au transport et à la non-rétention des tensioactifs au sein du milieu poreux le sont également pour la mobilisation et la solubilisation du polluant. Par ailleurs, il est

possible qu'une fois adsorbé, le tensioactif joue le rôle de sorbant pour le polluant¹³¹, ce qui risque d'accroître la pollution. De plus, à trop forte concentration, il y a également un risque d'atteindre la limite de solubilité du tensioactif et de le voir précipité. Ce phénomène a pour conséquence d'entraîner une réduction de la perméabilité du milieu. Il est courant pour les tensioactifs ioniques en raison de la présence d'ion dans le milieu¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Il est donc préférable de travailler avec des molécules non-ioniques.

3.5. Revue de la littérature

Une revue de la littérature, synthétisée dans le Tableau I.6, permet de recenser les principaux travaux de recherche menés en laboratoire et sur terrain dans le domaine du lavage à l'eau assisté par tensioactifs, dans le cas des sols pollués par des hydrocarbures. Il est intéressant de remarquer dans un premier temps que la nature des molécules tensioactives utilisées a changé progressivement au cours des années, passant de l'utilisation de tensioactifs pétrosourcés (Brij35, Triton X100, ...) à biosourcés (alkylpolyglucoside) puis finalement biologiques (rhamnolipide et phospholipide). Il est également important de noter que les études réalisées sont difficilement comparables entre elles. En effet, ces études sont réalisées dans des conditions différentes en ce qui concerne les paramètres de procédé (débit, volume injecté, ratio sol/liquide), les sols (type de sol, naturel ou artificiel, solide ou liquide), ainsi que la pollution (type d'hydrocarbure, concentration). Néanmoins, nous constatons globalement que de plus en plus de tensioactifs biologiques sont étudiés et permettent d'obtenir des efficacités de remobilisation des polluants similaires aux études menées avec des tensioactifs pétrosourcés.

Tableau I.6 Revue de la littérature – exemples de travaux de dépollution des sols par lavage assisté par tensioactifs

Auteur Année	Nature expérience	Tensioactif utilisé	Type de sol	Ratio solution tensioactive/sol	Polluant considéré	Remobilisation
Volkering 1995 ⁶³	<u>Batch</u>	<u>Pétrosourcés</u> Triton X100, Tergitol NPX, Brij 35, Igepal CA-720 [C] = 5 g.L ⁻¹	Milieu minéral artificiel de laboratoire	-	HAP (0,1g/100mL)	Non testé
Bai 1997 ¹¹¹	<u>Colonne</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 500 mg.L ⁻¹ <u>Pétrosourcés</u> Dodecyl Sulfate Sodium, Tween 80 [C] = 500 mg.L ⁻¹	Sables Accusand 0,6-0,85 mm 0,3-0,42 mm	26 mL.g ⁻¹	Hexadécane (concentration non spécifiée)	22 - 84 % 0 - 6,1 %
Bordas et Lafrance 2001 ¹¹⁵	<u>Colonne</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 0,01 à 2,5 g.L ⁻¹	Sol sableux (argile 12,5%, limon 8,1%, sable 79,4%)	4,7 mL.g ⁻¹	HAP (50 µg.g ⁻¹ de sol sec)	10 - 75 %
Gabet 2004 ⁹	<u>Colonne</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide 57SJ [C] = 2,5 g.L ⁻¹	Sols sableux (argile 3,6%, limon 15,5%, sable 75,2% et argile 1%, limon 13%, sable 86,5%)	9,5 mL.g ⁻¹	HAP (50 µg.g ⁻¹ de sol sec)	7 - 14%
Zhang et Meng 2005 ¹⁵⁹	<u>Batch</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 0,22 g.L ⁻¹	Milieu de culture	-	Pétrole brut (50 mg.g ⁻¹ de sol sec)	Maximum 58 %
Kuyukina 2005 ¹⁶⁰	<u>Colonne</u>	<u>Biologique</u> <u>Glycolipides</u> [C] = 2 CMC	Sols sableux (Tourbe 20%, argile 30%, sable 50%)	0,5 mL.g ⁻¹	Pétrole brut (0,1g. .g ⁻¹ de sol sec)	65 - 82 %
Urum 2006 ¹⁶¹	<u>Batch</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 15 %	Sols sableux (limon 6%, sable 72%, gravier 22%)	4 mL.g ⁻¹	Pétrole brut (92-87 mg. .g ⁻¹ de sol sec)	44 %
Millioli 2009 ¹⁶²	<u>Batch</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 1 - 15 mg.g ⁻¹ sol sec	Sol naturel Brésil (Porosité 20%, Densité apparente 1,3g.mL ⁻¹)	-	Pétrole brut (0,7g/L de milieu de culture)	Maximum 60 %
	<u>Batch</u>	<u>Pétrosourcés</u> Triton X100 [C] = 0,20 % massique		2 mL.g ⁻¹	Pétrole (3000-6000 mg.kg ⁻¹ de sol sec)	6 - 40 %

Lai 2009 ¹¹⁸		<u>Biologique</u> Rhamnolipide Surfactine [C] = 0,20 % massique	Sol sableux (limon 4,84%, sable 95,16% et argile 6,1%, limon 4,5%, sable 89,4%)			23 - 63 % 14 - 62 %
Han 2009 ¹⁶³	<u>Batch</u>	<u>Biosourcé</u> Alkylpolyglucoside C8/C10 et C12/C14 [C] = 0,05 à 0,30 % masse	Champ pétrolier (argile 6%, limon 16%, sable 78%)	5 mL.g ⁻¹	Pétrole brut (123 µg.g ⁻¹ de sol sec)	Maximum 97%
Villa 2010 ¹⁴¹	<u>Batch</u>	<u>Pétrosourcés</u> Triton X100 [C] = 8,3 mg.L ⁻¹	Terreau (argile 15%, limon 25%, sable 41%)	6,6 mL.g ⁻¹	Diesel (25 mg.g ⁻¹ de sol sec)	100%
Wan 2011 ¹⁶⁴	<u>Batch</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 25 g.L ⁻¹	Kaolin (argile blanche) (argile 96,3%, limon 3,7%)	10 mL.g ⁻¹	Hexachlorobenzène (11mg.kg ⁻¹ de sol sec)	55 – 71%
Huguenot 2015 ¹⁶⁵	<u>Colonne</u>	<u>Pétrosourcés</u> Tween 80 [C] = 5 %	Terreau sableux (argile 6%, limon 16%, sable 60%)	96 mL.kg ⁻¹	Diesel (3900-6100 mg.kg ⁻¹ de sol sec)	100%
Chaprão 2015 ¹⁶⁶	<u>Batch</u>	<u>Pétrosourcés</u> Triton X100 (0,5-2 CMC) <u>Biologique</u> Biotensioactif (0,5-2 CMC)	Sol sableux (0,15-0,3mm)	2 mL.g ⁻¹	Huile de moteur (0,1g. .g ⁻¹ de sol sec)	55 - 80% 70 - 90%
Ivshina 2016 ¹⁶⁷	<u>Colonne</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 1,4 g.L ⁻¹	Sol sableux (tourbe 20%, argile 30%, sable 50%)	0,90 mL.g ⁻¹	HAP 630 µg.g ⁻¹ de sol sec)	De 16 à 69%
Cecotti 2018 ¹⁶⁸	<u>Batch</u>	<u>Pétrosourcé</u> Triton X100 [C] = 1 à 2 CMC	Sol d'usine pétrochimique < 2 mm	11-26 mg.g ⁻¹	HAP (574 µg.g ⁻¹ de sol sec)	Maximum 96,5%
Wang 2018 ¹⁶⁹	<u>Pilote</u>	<u>Biologique</u> Rhamnolipide [C] = 5 mg.kg ⁻¹ de sol	Terre agricole (argile 26,1%, limon 72,8%, sable 1,1%)	-	HAP 0,690 µg.g ⁻¹ de sol sec	Maximum 35,6%

Par ailleurs, de nombreuses études sont réalisées selon une approche statique, dite en batch, c'est-à-dire à l'échelle d'un réacteur parfaitement agité. En mélangeant ainsi le sol pollué et la solution de molécules tensioactives, il est possible de suivre la cinétique de désorption du polluant, pour vérifier la capacité de mobilisation et de solubilisation des molécules tensioactives utilisées vis-à-vis du polluant considéré. Cette approche met en œuvre un excès de solution tensioactive par rapport au sol, ce qui constitue des conditions favorables à la désorption du polluant. Cependant, cette approche ne permet pas de prendre en compte la dynamique du transfert de composés dans le sol ni de mettre en évidence les phénomènes de rétention du tensioactif sur le sol. C'est pourquoi les études menées selon une approche dynamique, c'est-à-dire sur colonne, sont nécessaires pour comprendre le transport de la solution tensioactive et du polluant à travers la matrice du sol et pour quantifier les transferts de matière. En effet, l'hydrodynamisme est un enjeu scientifique majeur du lavage des sols pollués car il conditionne les mécanismes impliqués dans la mobilisation de polluants¹⁷⁰. Les récents travaux menés par Robert¹⁷⁰ à l'échelle du terrain ont permis de suivre l'efficacité du balayage d'une solution tensioactive à travers le sol, et ont permis de mettre en évidence l'influence de la perméabilité du sol sur le rendement et l'existence d'un phénomène de by-pass lors de sols non homogènes.

A l'échelle du terrain, des études ont été menées dès les années 90 en Amérique du nord⁷². Dans le cadre de ces essais, des tensioactifs anioniques et non-ioniques principalement de synthèse ont été utilisés (Tween 80, SDS, Tergitol 15-S012, Witconol, Brij91 Triton X-100), en mélange avec des co-solvants (butanol, pentanol, isopropanol) ainsi que des électrolytes (NaCl, CaCl₂) afin de réduire la viscosité et d'augmenter les rendements de désorption et de solubilisation sur sol réel. Des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant des quantités de solutions tensioactives injectées variant le plus souvent entre 5 et 30 volumes poreux et des concentrations en tensioactifs de l'ordre de 0,5 à 4%. Les taux d'extraction de polluants suivants ont été atteints dans les sols contaminés : 85% pour les sols pollués aux BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) et aux hydrocarbures aliphatiques, 85% pour des sols contaminés avec du DNAPL (phase liquide dense et non aqueuse), 80% dans le cadre de la pollution au perchloroéthylène (PCE) et jusqu'à 90% pour des pollutions aux polychlorobiphényles (PCB). Ces essais à grande échelle ont permis de montrer que la technique de remédiation des sols par lavage assisté est performante pour des sols perméables. Par contre, ils ont mis en évidence une dégradation des rendements lorsque le sol traité était multicouche, en raison de la faible perméabilité de certaines couches⁷². Par ailleurs, les

traitements mis en œuvre lors de ces essais se déroulaient sur une très longue période, allant jusqu'à 4 années. Au début des années 2000, les travaux de Vreysen et Maes ont été conduits en Europe sur pilote¹²⁷, avec le tensioactif Tergitol NP-10 et un sol sableux tamisé à 2 mm artificiellement contaminé par du diesel. Les résultats ont montré l'influence de la concentration en molécules tensioactives utilisées : le phénomène de mobilisation prédomine lorsque la concentration est en dessous de la CMC, et le phénomène de solubilisation prédomine lorsque la concentration est au-delà de la CMC. Ainsi, sans micelle, 20 % du polluant considéré, le diesel, étaient extraits, alors que 50% du diesel étaient extraits pour des concentrations au-delà de la CMC. D'autres travaux réalisés à l'échelle pilote ou sur terrain entre 2004 et 2009¹⁷¹⁻¹⁷³, ont confirmé l'efficacité de la méthode de lavage assisté, avec l'obtention de résultats comparables à ceux obtenus lors d'essais en laboratoire. Les travaux de Lee¹⁷³ menés à l'échelle pilote ont par exemple montré que l'utilisation d'une solution aqueuse de monooléate de sorbitane (POE 20) à 2% permet d'extraire 88% du diesel contenu dans du sol sableux hétérogène. Le projet européen Sorbent¹⁷⁴, conduit entre 2009 et 2011, a permis de vérifier la viabilité technique et économique d'un procédé consistant à déposer directement sur le sol pollué un papier absorbant préalablement imbibé de tensioactifs biologiques, dans le cadre d'un traitement préalable à une étape de bioremédiation/phytoremédiation. La solution tensioactive testée était principalement constituée de lipopeptides et de lipoprotéines¹⁷⁵. Les résultats obtenus ont montré qu'il était possible de réduire par 30 la propagation du pétrole brut au travers la couche supérieure (<18 cm) du sol¹⁷⁶.

De nos jours, la technique de lavage assistée par tensioactifs est utilisée régulièrement par des entreprises en prétraitement afin de mobiliser le polluant avant de pouvoir le dégrader ou de l'extraire ex-situ. Par exemple, l'entreprise canadienne Vertex Environmental utilise depuis près de 20 ans des tensioactifs, notamment du Triton X100, sur des sols contaminés par des BTEX ou du pétrole³¹, pour mobiliser les polluants avant de les dégrader de façon chimique (par oxydo-réduction) ou biologique.

Pour résumer, les études montrent que l'identification et la maîtrise des paramètres clé, en particulier la nature du tensioactif, sa concentration en solution aqueuse ainsi que le ratio sol/solution de lavage injectée à l'échelle du terrain, est essentielle pour optimiser les conditions de lavage assisté aux tensioactifs et améliorer l'efficacité de la remobilisation des polluants. Ainsi, pour remédier un sol sableux pollué aux hydrocarbures, il semble que l'utilisation des tensioactifs biologiques et agro-sourcés dans des conditions maîtrisées permettent d'obtenir des

efficacités de remobilisation similaires à ceux obtenus avec des tensioactifs pétro-sourcés. Cependant, il s'avère que les travaux menés dans ce domaine se sont rapidement focalisés sur l'application des nouveaux tensioactifs biologiques, au détriment des tensioactifs agro-sourcés. Pourtant, même si les molécules biologiques semblent efficaces et présentent une meilleure biodégradabilité, elles sont encore très onéreuses³⁴ à produire et il semble difficile de maintenir un produit de qualité standard en production^{177,178}. C'est pourquoi il est judicieux de revenir à l'étude des tensioactifs biosourcés/agro-sourcés qui apportent un compromis intéressant entre efficacité, respect de l'environnement et coût, pour les applications de remédiation des sols par lavage à l'eau assisté.

Par ailleurs, le suivi des recherches effectuées dans le domaine de la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures montre le besoin de progresser dans la compréhension et la description des processus de transport des composés et de leurs interactions avec le milieu poreux. Nous allons donc maintenant nous intéresser à la matrice du sol, ainsi qu'à la description et à la modélisation des écoulements et du transport de soluté en milieux poreux.

4. Ecoulement en milieu poreux

Un milieu poreux est défini comme un arrangement solide ou de solides formant une matrice avec des pores, c'est-à-dire des espaces vides interconnectés¹⁷⁹ ou séparés, présentant des formes et des dimensions très diverses. La structure du milieu poreux peut donc être variable d'un endroit à l'autre. Mais pour qu'un fluide puisse percoler dans le milieu poreux, une partie de sa porosité doit être constituée de pores interconnectés, constituant des réseaux poreux qui offrent un grand nombre de possibilités au cheminement d'un fluide, régit par les concepts fondamentaux de la mécanique des fluides.

4.1. Le sol : définition

Le sol est défini au sens pédologique comme la partie supérieure de la couche terrestre qui est elle-même issue de l'altération de la roche mère sous l'effet de son environnement (climat, activité biologique, ...). En revanche, lorsqu'on parle de dépollution des sols, la définition du sol est légèrement différente car elle englobe également le sous-sol, c'est à dire la zone d'influence des activités humaines qui peut être beaucoup plus profonde que la couche superficielle (forages, mines,...)⁴.

Quelle que soit la définition, le sol est formé de trois phases (solide, liquide et gaz). La phase solide est appelée la matrice du sol, à la fois composée de particules de matières organiques et minérales. Cette matrice est constituée de pores, interparticulaires et

intraparticulaires, contenant les phases liquide et gazeuse. Lorsque ces pores sont remplis par le liquide, le sol est dit saturé.

La partie inorganique (ou minérale) de la matrice provient de l'érosion des roches. On distingue les minéraux primaires provenant de l'érosion directe des roches, et les minéraux secondaires issus de l'érosion des minéraux primaires. Mais les sols peuvent être très différents et il convient de les classer en fonction de la taille des particules minérales composant la matrice solide (Tableau I.7). Ainsi, les particules minérales peuvent être divisées en trois groupes : les argiles, les limons et les sables. Les sables sont essentiellement constitués de quartz, de carbonate et de silice qui constituent la partie inerte du sol, tandis que l'argile minéralogique représente la partie réactive du sol. Cette argile a un rôle important dans les processus biologiques tels que l'adsorption de microorganismes¹⁸⁰ notamment grâce à leurs propriétés physico-chimiques telles que leur capacité de rétention d'eau, leur charge électrique, et leur surface d'échange. Ainsi, l'argile joue un rôle de rétention d'eau dans le sol, à l'inverse les sables sont de faibles réserves d'eau.

Tableau I.7 Répartition granulométrique des particules de sol⁴

Classe granulométrique	Tailles de particules
Argiles	< 2 µm
Limons fins	2 à 20 µm
Limons grossiers	20 à 50 µm
Sables fins	50 à 200 µm
Sables grossier	200 µm à 2 mm
Graviers	2 à 20 mm
Cailloux	> 20 mm

La partie organique de la matrice du sol est quant à elle principalement formée par les microorganismes et les végétaux morts ou vivants. Ainsi d'après Kallmeyer¹⁸¹, près du cinquième de toute la biomasse qui pourrait être souterraine.

Ainsi, le sol exerce un rôle déterminant dans les cycles biogéochimique et donc influence la qualité de l'air et de l'eau en étant une source pour les cycles essentiels à la vie⁴. Toutefois, le sol est une ressource non renouvelable. En effet, en comparaison des processus de dégradation, les processus de formation sont très lents. La réhabilitation des sols pollués par les activités humaines est donc primordiale pour faire perdurer ces cycles, maintenir la biodiversité et limiter les risques de toxicité pour l'homme.

4.2. Le sol : un milieu poreux complexe

Les sols sont des milieux poreux complexes difficiles à appréhender. Il est donc a priori difficile de prévoir un écoulement et de le modéliser dans une telle matrice. Pourtant le sol peut être assimilé à un réacteur multiphasique⁴ car on retrouve des similitudes avec d'autres domaines utilisant des solides divisés pour les opérations de fluidisation ou de filtration¹⁸² par exemple. Ainsi ce système poreux complexe peut être décrit par les lois d'équilibre thermodynamique, les lois de transferts de matière et d'énergie, ainsi que les lois de cinétiques chimiques¹⁸³, s'appuyant sur les paramètres physico-chimiques et structurels du milieu.

4.2.1. Porosité et distribution de taille de pores des sols

La porosité (ϕ) est définie comme l'ensemble des espaces vides, aussi nommés pores, d'un matériau solide. Sans unité, la porosité est le rapport entre le volume occupé par les pores (V_{pores}) et le volume total du matériau (V_{total}) :

$$\phi = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{total}}} \quad (\text{Eq I.14})$$

avec :

ϕ : porosité [-]

V_{pores} : volumes des pores [m^3]

V_{total} : volume total du système [m^3]

Pour les sols constitués de grains, on distingue la porosité intragranulaire, correspondant à la porosité interne des grains et la porosité intergranulaire, soit la porosité entre les grains. Les milieux poreux sont classés en fonction de la taille de leurs pores selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), comme suit :

- Microporeux : diamètre de pore $< 2 \text{ nm}$
- Mésoporeux : $2 \text{ nm} < \text{diamètre de pore} < 50 \text{ nm}$
- Macroporeux : $50 \text{ nm} < \text{diamètre de pore}$

Toutefois, la majorité des milieux poreux ont des pores non uniformes et les sols présentent généralement des distributions de tailles complexes avec plusieurs tailles de pores. Ainsi, certains sols sont caractérisés par une double porosité ou porosité multimodale. Il existe deux types de milieu à double porosité¹⁸⁴ :

- les milieux dits fracturés présentent deux systèmes de porosité dont les macropores peuvent avoir plusieurs origines¹⁸⁵ telles que la faune indigène du sol (généralement concentrée proche de la surface), les racines des végétaux vivants ou morts, le

dessèchement du sol argileux ou l'altération de la roche mère, les conduites souterraines naturelles à la suite de l'action érosive.

- les milieux agrégés sont constitués de macropores dus à l'espace entre les grains, ainsi que d'une microporosité sur chaque grain¹⁸⁶.

La porosité d'un sol est généralement évaluée par la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure¹⁸⁷. Cette méthode permet d'obtenir des caractéristiques telles que la taille des pores, la distribution de la taille des pores et la densité ou le volume poreux. L'intrusion du mercure dans les macropores se produit à basse pression, tandis qu'une pression plus élevée est nécessaire à appliquer pour forcer l'intrusion du mercure dans les pores de plus petites tailles, permettant ainsi de mesurer une large gamme de la taille des pores et d'obtenir leur distribution en taille. Cette méthode peut être appliquée pour des milieux possédant des pores de diamètre compris entre 1 nm à 1 mm.

La Figure I.17 permet de comparer la taille caractéristique des micelles pouvant être formées par les molécules tensioactives utilisées dans le procédé de lavage des sols, avec la taille des différents composants du milieu poreux. La taille des micelles varie sur une plage importante allant de structures très petites de même ordre de grandeur que les micropores à des structures de taille comparable aux macropores. Suivant les molécules tensioactives utilisées, le sol traversé et les conditions d'utilisation, leur transport en solution aqueuse à travers le lit poreux pourra donc fortement varier.

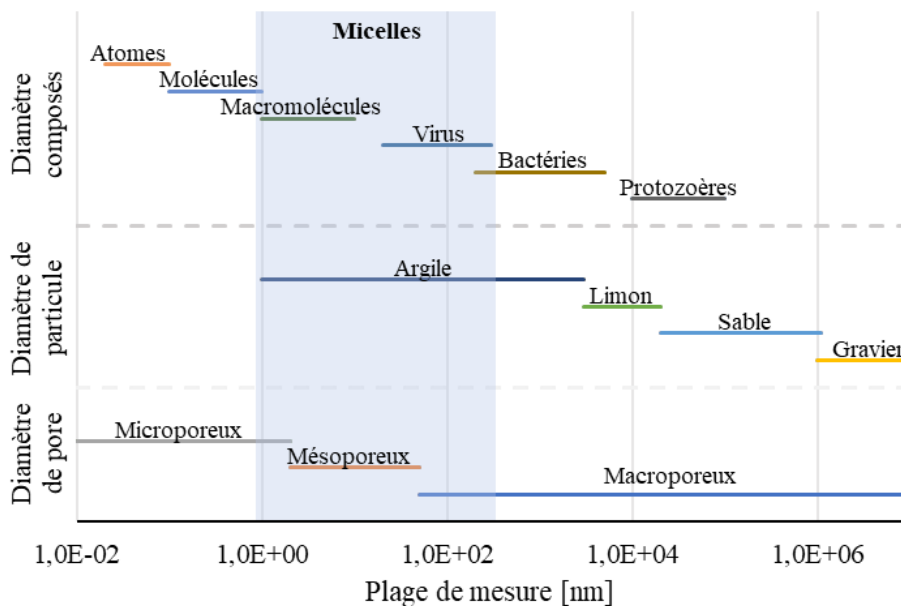


Figure I.17 Tailles caractéristiques des composés, des particules et des pores constitutifs des sols¹⁸⁸

4.2.2. Charge électrochimique du sol

Les sols naturels sont généralement chargés négativement^{30,150,189}. Ainsi, dans la majorité des cas, les éléments chargés positivement s'adsorbent dans ce milieu. C'est pourquoi dans le cadre du lavage des sols à l'eau assisté par tensioactifs, comme nous l'avons vu précédemment, il est préférable de travailler avec des produits chargés négativement ou non chargés pour éviter leur rétention dans le sol. Mais notons que la présence d'argile, de matière organique ou encore d'oxydes métalliques peut avoir une influence non seulement sur les propriétés du sol mais aussi sur le comportement du polluant présent dans le sol et des tensioactifs injectés dans le sol. Par exemple, l'oxyde de fer modifie la charge du sol et le rend positif¹⁹⁰. De même, la présence de composés hydrophobes tels que des polluants au sein du milieu poreux peut perturber l'écoulement de composés tensioactifs¹⁴⁶.

4.2.3. Teneur en eau des sols

Le sol étant un milieu hétérogène tri-phasique composé d'une phase solide (grains), d'une phase liquide (l'eau) et d'une phase gazeuse (l'air), la teneur en eau est un facteur important pour déterminer le type de sol et modéliser les écoulements qui le traversent. Ainsi, la teneur massique en eau (w) et la teneur volumique en eau (θ) sont déterminées selon les équations (Eq I.15) et (Eq I.16) afin de vérifier le degré de saturation (S)¹⁸⁷ (Eq I.17) du sol :

$$w = \frac{m_{eau}}{m_s} \quad (\text{Eq I.15})$$

avec :

w : teneur massique en eau [-]

m_{eau} : masse d'eau [kg]

m_s : masse de solide du milieu poreux [kg]

$$\theta = \frac{V_{eau}}{V_{total}} \quad (\text{Eq I.16})$$

avec :

θ : teneur volumique en eau [-]

V_{eau} : volume d'eau [m³]

V_{total} : volume total du milieu poreux [m³]

$$S = \frac{V_{eau}}{V_{total} - V_s} \quad (\text{Eq I.17})$$

avec :

S : degré de saturation [-]

V_s : volume de la phase solide du milieu poreux [m³]

Dans les sols dit saturés (degré de saturation 100%), la phase liquide remplit l'ensemble du réseau poreux, éliminant ainsi la présence de phase gaz dans le sol. Les paramètres qui conditionnent les écoulements dans les sols saturés sont la gravité et les forces de frottement entre les grains. Il convient de distinguer l'eau liée, adsorbée à la surface des grains sous l'effet des forces d'interaction moléculaire essentiellement électrique, et l'eau libre qui peut se déplacer entre les grains sous l'effet des forces de pesanteur ou des gradients de pression. La viscosité est un paramètre essentiel pour définir les écoulements dans les sols saturés.

Dans les sols non-saturés, les trois phases coexistent et on observe généralement la présence de l'eau adsorbée à la surface des grains solides, tandis que le gaz est plutôt contenu au milieu des pores. En plus de la gravité et des forces de friction entre les grains, la coexistence de l'eau et de l'air fait également apparaître des forces capillaires importantes au niveau des interfaces liquide-gaz-solide, donnant lieu au phénomène dit de « suction », et conduisant à des interactions attractives fortes entre les grains. Ces forces dépendent surtout du degré de saturation en eau, mais aussi de la température et de la pression¹⁷⁹. Les sols non-saturés sont alors plus rigides et résistants au cisaillement.

La non saturation en eau d'un milieu poreux peut avoir une grande influence sur le transport des composés. Par exemple, le transport et la propagation de bactéries¹⁸⁷ seront limités dans un milieu insaturé. Par contre, la description des écoulements dans les milieux poreux non saturés tel que le sol est très complexe du fait de son irrégularité et des variations de l'état hydrique du milieu traversé au cours de l'écoulement. L'analyse des écoulements en milieu poreux non saturé nécessite très souvent le recours à des méthodes d'analyse combinant à la fois une approche expérimentale et la modélisation des résultats. Dans le cadre de ce projet, les écoulements des solutions aqueuses de molécules tensioactives utilisées pour le lavage de sols pollués seront étudiés à travers des sols saturés, soit uniquement constitués d'une phase liquide et d'une matrice de grains solides, sans phase gazeuse.

4.2.4. Concept de REV pour l'étude des milieux poreux

Le concept de REV (representative elementary volume) a été défini par Bear¹⁷⁹ afin de proposer une description mathématique précise des écoulements et des rétentions dans les milieux poreux. Ce concept consiste à définir le milieu poreux à partir d'un volume suffisamment grand contenant à la fois la matrice solide et les pores (Figure I.18). REV doit être de dimension suffisamment grande pour définir l'ensemble des paramètres macroscopiques liés à l'état de l'eau dans le sol et à l'écoulement. Il est néanmoins de dimension suffisamment petite pour considérer que ces paramètres sont homogènes à l'état du REV. Pour un sol poreux

saturé, les variables décrivant le milieu solide et le fluide contenu dans les pores du volume sont moyennées et portées au centre de celui-ci afin de le simplifier. Ce concept permet de passer de l'échelle microscopique discontinue à une description continue du milieu à l'échelle macroscopique pour décrire les écoulements.

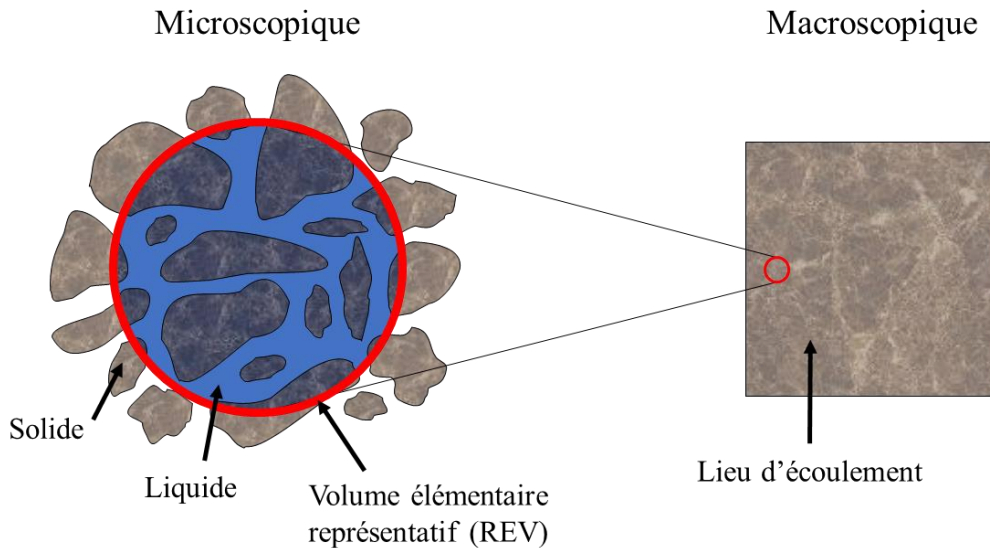


Figure I.18 Concept du REV de Bear : transition de l'échelle microscopique à un niveau macroscopique continu

4.3. Eléments de mécanique des fluides

Afin de comprendre l'écoulement en milieu poreux, il est nécessaire de rappeler et d'introduire certains concepts de mécanique des fluides. Nous nous focaliserons ici sur les écoulements de liquides considérés comme incompressibles et parfaits dans un premier temps, avant d'aborder les fluides réels. Pour rappel, un fluide incompressible est un fluide dont la masse volumique reste constante au cours du temps et uniforme dans l'espace quelle que soit la pression subie. Tandis qu'un fluide parfait est un fluide au sein duquel aucune force de frottement ne se développe quel que soit l'écoulement appliqué. Il est donc possible de décrire les écoulements des liquides parfaits incompressibles sans considérer ni les effets de la viscosité, ni les effets de la conduction thermique et ni les effets de la pression.

4.3.1. Mécanique des fluides parfaits incompressibles

Dans le cas d'un fluide parfait incompressible, trois théorèmes intégraux sont introduits pour décrire son écoulement : la conservation de la masse, la conservation de la quantité de mouvement et la conservation de l'énergie, illustré sur la Figure I.19.

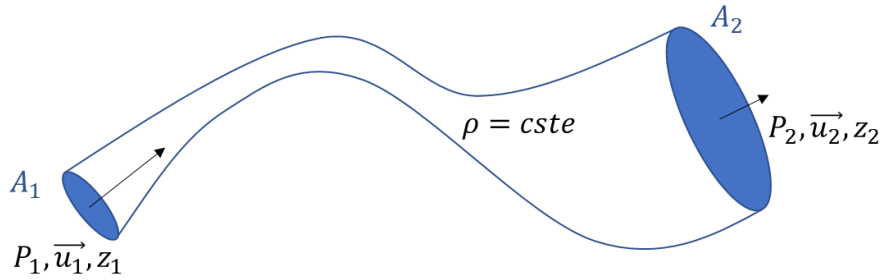


Figure I.19 Description de l'écoulement d'un fluide parfait incompressible¹⁸²

avec :

A_1, A_2 : aires des sections d'entrée 1 et de sortie 2 [m²]

P_1, P_2 : pression statique au niveau des points 1 et 2 [Pa]

u_1, u_2 : vitesse du fluide au niveau des sections d'entrée 1 et de sortie 2 [m.s⁻¹]

z_1, z_2 : altitude au niveau des points 1 et 2 [m]

ρ : masse volumique du fluide [kg.m³]

4.3.1.1. Conservation de la masse et équation de continuité

La loi de conservation de la masse est un principe fondamental de la physique et de la chimie indiquant que la masse mais aussi le nombre d'éléments de chaque espèce chimique se conservent au cours d'une transformation. Ainsi, lors de l'écoulement d'un fluide incompressible dans une section, le débit massique entrant est égal au débit massique sortant, et le système (Figure I.19) est décrit par l'équation de continuité suivante :

$$\rho A_1 u_1 = \rho A_2 u_2 = q_m \quad (\text{Eq I.18})$$

Avec :

q_m : Débit massique du fluide [kg.s⁻¹]

4.3.1.2. Conservation de la quantité de mouvement et théorème d'Euler

La quantité de mouvement est définie en physique comme le produit de la masse par le vecteur vitesse. D'après le théorème de la quantité de mouvement, la dérivée par rapport au temps de la quantité de mouvement totale d'un système matériel est égale à la résultante des forces extérieures s'exerçant sur ce système. Ce principe désigne l'absence de la quantité de mouvement du centre d'inertie d'un système, dans ce cas le système est dit isolé. Dans le cas d'un écoulement permanent d'un fluide parfait dans un tube de courant (Figure I.19), l'équation devient :

$$q_m (\vec{u}_2 - \vec{u}_1) = \vec{F}_e \quad (\text{Eq I.19})$$

Avec :

\vec{F}_e : Résultante des forces extérieures (pesanteur, pression, ...)

4.3.1.3. Conservation de l'énergie

Le principe de conservation de l'énergie stipule que l'énergie totale d'un système isolé est invariante au cours du temps. Un fluide incompressible en mouvement peut alors être décrit par l'équation de Bernouilli comme suit :

$$\frac{u_1^2}{2g} + \frac{P_1}{\rho g} + z_1 = \frac{u_2^2}{2g} + \frac{P_2}{\rho g} + z_2 = Constante \quad (\text{Eq I.20})$$

avec :

g : accélération de la pesanteur [m.s⁻²]

P₁, P₂ : pression statique au niveau des points 1 et 2 [Pa]

z₁, z₂ : altitude au niveau des points 1 et 2 [m]

Cependant, lorsqu'un fluide est considéré comme parfait et incompressible, les phénomènes de dissipation d'énergie tels que les pertes de charge et les effets visqueux sont négligés. Cela ne permet donc malheureusement pas de représenter au mieux l'écoulement au sein du milieu poreux.

4.3.2. Mécanique des fluides réels

Pour un fluide réel, les forces de frottement ou viscosité interviennent également. Ces forces sont dans le plan de la paroi. La viscosité dynamique caractérise la résistance d'un fluide incompressible à un écoulement laminaire. En considérant le fluide contenu entre deux plaques parallèles dont l'une est en mouvement rectiligne uniforme et l'autre immobile (Figure I.20). Dans le but de maintenir la plaque en mouvement, il est nécessaire d'exercer une force tangentielle. Cette force est transmise de couche en couche jusqu'à la plaque immobile qui doit être soumise à une force égale et opposée pour être maintenue au repos.

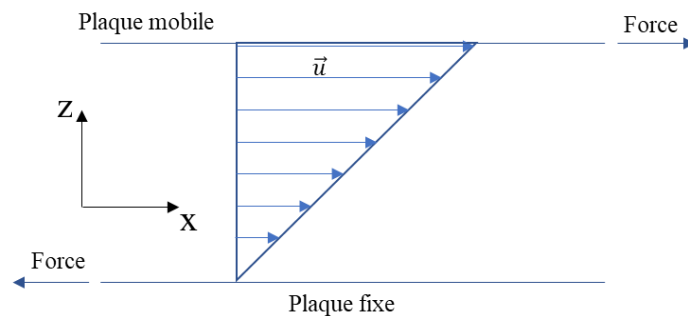


Figure I.20 Ecoulement de cisaillement pur dû à la viscosité

La force qu'on exerce sur la plaque mobile se transmet au fluide, puis de couche en couche, à travers les surfaces de contact. La plaque du dessous (Figure I.20) tend à freiner le fluide tandis que celle du dessus tend à l'entraîner. Il se constitue donc entre les deux fluides un écoulement de cisaillement où les couches de fluide glissent les unes sur les autres. Chaque

élément de surface de contact δS transmet une force tangentielle δF et l'on peut alors définir une variable eulérienne associée à cette force, qu'on appelle contrainte de cisaillement (τ) :

$$\tau = \lim_{\delta S \rightarrow 0} \left[\frac{\delta F}{\delta S} \right] \quad (\text{Eq I.21})$$

Par ailleurs, l'intensité du cisaillement obtenu au sein du fluide est mesurée par la pente du profil linéaire de vitesse, plus précisément, par le gradient de vitesse. En d'autres termes, la vitesse des lignes de courant du fluide, parallèle à l'axe O_x de la canalisation varie suivant l'axe perpendiculaire O_z d'après l'expression :

$$\frac{du_x}{dz} \quad (\text{Eq I.22})$$

Dans le cas simple où le fluide est newtonien, c'est-à-dire que le gradient de vitesse est proportionnel à la contrainte de vitesse, la relation suivante s'applique:

$$\tau = \mu \frac{du_x}{dz} \quad (\text{Eq I.23})$$

avec :

u_x : vitesse de ligne de courant du fluide [m.s^{-1}]

τ : contrainte de cisaillement [Pa ou N.m^{-2}]

μ : viscosité dynamique [Pa.s]

Ainsi, plus la vitesse du fluide augmente est plus le fluide aura du mal à s'écouler. Il est également intéressant d'introduire la viscosité dynamique (ν), cette dernière est liée à la viscosité cinématique par l'équation suivante :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{Eq I.24})$$

avec :

ν : viscosité cinématique [10^4 St ou $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

ρ : masse volumique du fluide [kg.m^{-3}]

La viscosité peut être déterminée grâce à un viscosimètre comme par exemple celui d'Ostwald dans lequel un volume connu s'écoule dans un capillaire. Elle peut également être déterminée à l'aide d'un rhéomètre.

4.4. Equation de Darcy

La loi de Darcy est utilisée permet d'exprimer le débit d'un fluide incompressible au travers d'un milieu poreux en régime laminaire. Lors de la percolation de l'eau dans le milieu poreux, la vitesse darcienne est proportionnelle à la différence de pression du dénivelé (dans le cas d'un écoulement laminaire) et inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du fluide, cette vitesse s'exprime de la manière suivante¹⁸² :

$$q = \frac{Q}{A_S} = \frac{k}{\mu} \left(-\frac{\Delta P}{L} \right) \quad (\text{Eq I.25})$$

avec :

q : vitesse de Darcy [m.s⁻¹]

Q : débit volumique moyen [m³.s⁻¹]

A_S : section droite du milieu poreux [m²]

ΔP/L : gradient de pression à travers le milieu dans le sens de l'écoulement [kg.m⁻².s⁻²]

μ : viscosité dynamique du fluide [kg.m⁻¹.s⁻¹]

k : perméabilité intrinsèque du milieu poreux [m²], cette grandeur traduit l'aptitude d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression ou de la gravité.

La valeur de la perméabilité pour les matériaux naturels varie beaucoup. Ainsi, elle passe de 10⁻⁷ à 10⁻⁹m² pour les graviers propres, à 10⁻⁹ à 10⁻¹² m² et 10⁻¹³ à 10⁻¹⁶ m² pour l'argile¹⁹¹. Ainsi, plus la taille des particules diminue et plus la perméabilité diminue. Dans le cas de débits élevés, il est possible de rencontrer un phénomène de renardage ou fluidisation¹⁸². En effet, le milieu poreux est soumis à plusieurs forces, notamment son poids diminué de la poussée d'Archimède et au gradient de pression motrice. C'est pourquoi, suivant la configuration, il peut y avoir entrainement des particules si la trainée devient supérieure au poids. Mais dans le cas de la dépollution des sols, ce phénomène ne peut être normalement observé en raison des faibles vitesses d'écoulement. En milieu homogène et dans une dimension, l'équation empirique de Darcy peut s'écrire de la manière suivante¹⁸⁷ :

$$q = -K \frac{\delta H}{\delta z_h} \quad (\text{Eq I.26})$$

$$H = h + z_h \quad (\text{Eq I.27})$$

avec :

K : conductivité hydraulique du milieu poreux [m.s⁻¹]

H : hauteur piézométrique totale [m]

h : hauteur piézométrique [m]

z_h : coordonnée ou altitude [m]

4.5. Relation de Carman-Kozeny

L'équation de Carman-Kozeny¹⁸² donne une relation permettant de relier la perméabilité intrinsèque (k) et la porosité (ϕ). Dérivé de la loi de Poiseuille, c'est une équation semi-empirique qui permet de décrire les phénomènes de filtration et qui est applicable dans le cas de la dépollution des sols.

$$k = \frac{d_m^2 \phi^3}{180 (1 - \phi)^2} \quad (\text{Eq I.28})$$

avec :

k : perméabilité intrinsèque [m^2]

ϕ : porosité [-]

d_m : diamètre médian des grains [m]

Dans le cas d'une porosité intergranulaire, l'équation de Kozeny peut être modifiée¹⁸⁴ :

$$k_{abs} = \frac{\phi^2 10^8}{2FS_v^2 (1 - \phi)^2} = \frac{10^8}{2FS_\phi^2} \quad (\text{Eq I.29})$$

avec :

k_{abs} : perméabilité absolue [darcy ou $0,9869 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$]

F : facteur de résistivité de la formation [-]

S_v : surface spécifique [$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$]

S_ϕ : surface spécifique d'un volume poreux de base [$\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$]

ϕ : porosité [-]

4.6. Equation de continuité

L'équation de continuité est basée sur le principe de la conservation de la masse et établit que le changement de masse dans le temps dans un volume de contrôle est la somme des flux de matière à travers les limites du volume et flux massique dû à la rétention et à la formation. L'équation de continuité s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial(\theta\rho)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_f q_f) \quad (\text{Eq I.30})$$

avec :

θ : teneur volumique en eau [-]

ρ_f : masse volumique du fluide [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

t : temps [s]

q_f : tenseur de la vitesse du fluide

Le transfert des flux d'eau dans un milieu poreux variablement saturé pour un fluide incompressible, de masse volumique et de viscosité dynamique constantes, peut se décrire par l'équation de Richards¹⁹² sous forme générale :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot q \quad (\text{Eq I.31})$$

5. Transport de soluté en milieu poreux

Le transport de soluté en milieu poreux est gouverné par le principe de conservation de la masse ainsi que les trois mécanismes fondamentaux du transport, que sont la convection, la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. La dispersion mécanique et la diffusion moléculaire sont généralement regroupées sous le même terme appelé « dispersion hydrodynamique ». Afin d'étudier le transport de solutés réactifs tels que les molécules de tensioactifs en solution dans le sol, il est nécessaire dans un premier temps de caractériser l'écoulement du fluide vecteur dans le milieu poreux à l'aide d'un composé non réactif appelé traceur. En effet, l'écoulement du fluide moteur conditionne le transfert des tensioactifs, même si d'autres phénomènes tels que la rétention des molécules tensioactives sur les particules de sol peuvent avoir lieu et conduire à des différences de comportements entre soluté et le fluide moteur.

Pour caractériser l'écoulement au sein du milieu puis le transfert de tensioactif, un certain nombre de modèles mathématiques sont à disposition permettant une analyse plus fine des phénomènes de transport et d'interaction impactant les solutés en milieu poreux.

5.1. Caractérisation de l'écoulement en milieux poreux

Il est d'usage d'avoir recours à un traceur en solution, ayant un comportement proche de celui du fluide moteur, dans le but de définir les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dans le milieu poreux considéré, avant d'étudier le comportement des composés réactifs.

Les techniques de traçage sont couramment utilisées pour caractériser les écoulements en milieu poreux^{187,193}. Le principe du traçage est d'injecter dans le milieu poreux un composé chimique en solution non-réactif et facilement détectable, qui aura un comportement similaire à celui du fluide moteur¹⁹³. Le suivi de la concentration du traceur à travers le milieu poreux permet d'obtenir des courbes d'élution, représentant l'évolution de la concentration en fonction du temps ou du volume de l'effluent injecté. A partir de la théorie de la distribution de temps de séjour (DTS)¹⁹⁴ et des données modélisées obtenues suites aux expériences de percolation à

travers un milieu poreux, il est possible de déterminer de nombreux paramètres tels que la vitesse d'écoulement, la porosité, le temps de séjour, la dispersivité du milieu, ... permettant de caractériser le milieu et l'écoulement, et d'étudier le transport de composés réactifs ou non-réactifs.

De nombreux traceurs¹⁹⁵ sont répertoriés dans la littérature, chacun possédant des propriétés physico-chimiques ou des caractéristiques structurales leur permettant d'être détectés et quantifiés en utilisant des techniques conventionnelles telles que la spectrophotométrie, la conductimétrie, la colorimétrie ou la mesure du rayonnement radioactif^{193,195,196}. Le traceur est un composé qui ne doit ni s'adsorber sur le milieu considéré, ni se dégrader au contact du milieu poreux. Voici quelques exemples de traceurs couramment utilisés :

- sels : Cl^- de NaCl, K^+ de KBr ;
- fluorescents : éosine, tinopal ;
- radioactifs : $^3\text{H}/^3\text{He}$, Br ;
- gaz dissous O_2 ou H_2 .

5.1.1. Mécanismes de transport de composés non-réactifs en milieux poreux

Le transport d'un soluté non-réactif au sein d'un milieu poreux est soumis à des phénomènes de convection et de dispersion qu'il convient de décrire. Dans un sol saturé en eau, la convection décrit le transport de matière grâce au mouvement du fluide environnant, et le soluté se déplace ainsi dans le milieu poreux avec une vitesse proche de la vitesse d'écoulement, tandis que la dispersion hydrodynamique décrit la propagation du soluté sous l'effet de la diffusion moléculaire et des variations de vitesses¹⁸⁷.

Le déplacement du soluté dans un sol saturé en eau est donc caractérisé par un flux convectif et un flux dispersif définis ¹⁹⁷ ainsi :

$$J_{convection} = C_{sol}u_p \quad (\text{Eq I.32})$$

$$J_{dispersion} = -D\nabla C_{sol} \quad (\text{Eq I.33})$$

avec :

C_{sol} : concentration en soluté [kg.m^{-3}]

u_p : tenseur de la vitesse de pore [-]

D : coefficient de dispersion [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

Par ailleurs, selon Bear¹⁷⁹, le tenseur du coefficient de dispersion (D_{ij}) dans le cas spécifique des milieux poreux saturés s'exprime comme suit :

$$D_{ij} = \lambda_L u_p \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{u_i u_j}{v} + \tau_{tor} D_{mo} \delta_{ij} \quad (\text{Eq I.34})$$

avec :

λ_L : dispersivité longitudinale [m]

λ_T : dispersivité transverse [m]

δ_{ij} : symbole de Kronecker [-]

τ_{tor} : facteur de tortuosité [-]

u_i et u_j : vitesse de pore, respectivement dans les dimensions i et j [m.s^{-1}]

D_{mo} : coefficient de diffusion moléculaire [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

Cependant, lorsque le transport de soluté en milieux poreux est étudié uniquement dans la dimension longitudinale, comme lors d'une injection de tensioactif en colonne remplie de milieu poreux et que l'effet de la diffusion moléculaire est négligé devant celui la diffusion mécanique, tel que c'est le cas dans de nombreux procédés de transport¹⁹⁸, il est possible de simplifier l'expression du coefficient de dispersion D correspondant comme suit :

$$D_L = \lambda_L u_p = \lambda_L \frac{q}{\theta} \quad (\text{Eq I.35})$$

Avec :

q : Vitesse de Darcy [m.s^{-1}]

θ : Teneur en eau [-]

D_L : Coefficient de dispersion longitudinale [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

Il est alors possible de définir le nombre de Peclet (Pe), qui permet de mesurer l'importance relative des phénomènes convectifs et dispersifs/diffusifs dans le transport¹⁹⁷. Si le nombre de Peclet $Pe \gg 1$, la convection domine dans le système. En revanche, si le nombre de Peclet $Pe \ll 1$, la diffusion domine dans le système.

$$Pe = \frac{L}{\lambda_L} = \frac{u_p L}{D_L} \quad (\text{Eq I.36})$$

avec :

L : longueur caractéristique [m]

λ_L : dispersivité longitudinale [m]

u_p : tenseur de vitesse de pore [-]

5.1.2. Modélisation du transfert de composés non-réactifs en milieu poreux

L'équation classique de convection/dispersion (CDE) d'un composé non-réactif tel que le traceur dans un milieu poreux saturé est établie par la loi de conservation de la masse et peut être écrite de la manière suivante¹⁹⁵ :

$$\theta \frac{\partial C_{sol}}{\partial t} = \nabla \cdot (\theta D \cdot \nabla C_{sol}) - \theta u_p \cdot \nabla C_{sol} \quad (\text{Eq I.37})$$

avec :

D : coefficient de dispersion [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

θ : teneur en eau [-]

t : temps [s]

C_{sol} : concentration en soluté [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

u_p : tenseur de vitesse de pore [-]

Cette équation est couramment utilisée pour décrire le transport de composés non-réactifs en milieu poreux homogène. Cependant, de nombreux travaux ont montré les limites de cette approche pour des sols agrégés ou insaturés en eau¹⁹⁵, car l'écoulement du soluté conservatif n'y est plus ni permanent, ni uniforme. Ainsi, de nombreux modèles mathématiques plus adaptés ont été développés à partir de cette équation¹⁹⁹⁻²⁰¹. Les modèles de non-équilibre physique peuvent être appliqués pour représenter des écoulements non-uniformes et hétérogènes, alors que les modèles de non-équilibre chimique sont appliqués pour prendre en considération par exemple une cinétique d'adsorption²⁰².

Le principal modèle de non-équilibre physique est le modèle à deux régions mobile/immobile, appelé MIM (Mobile Immobile Water Model). Ce modèle a été développé dans un premier temps pour les écoulements pétroliers par Coats et Smith²⁰³, puis adapté par la suite aux écoulements dans les sols par Van Genuchten and Wierenga²⁰⁴. Le modèle repose principalement sur les hypothèses suivantes²⁰⁵ :

- il existe des zones d'eau stagnante dites régions immobiles, limitant l'écoulement et le transport de soluté principalement à la région mobile.
- il existe un phénomène de diffusion régissant les échanges entre les deux régions²⁰⁵.

Le modèle MIM suggère donc que la phase liquide se sépare en deux régions différentes : une région mobile dans laquelle il y a un écoulement et une région immobile^{133,206} (Figure I.21). Dans la région mobile, contenant une teneur en eau mobile (θ_m), les solutés se déplacent principalement grâce au phénomène convectif. Alors que la région immobile,

constituée d'une teneur en eau immobile (θ_{im}), est accessible aux solutés uniquement par diffusion. Il existe donc un phénomène de diffusion régissant les échanges entre les deux régions²⁰⁵. La fraction d'eau totale (θ) au sein du milieu poreux est définie comme la somme des teneurs en eau des régions mobile (θ_m) et immobile (θ_{im}) :

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (\text{Eq I.38})$$

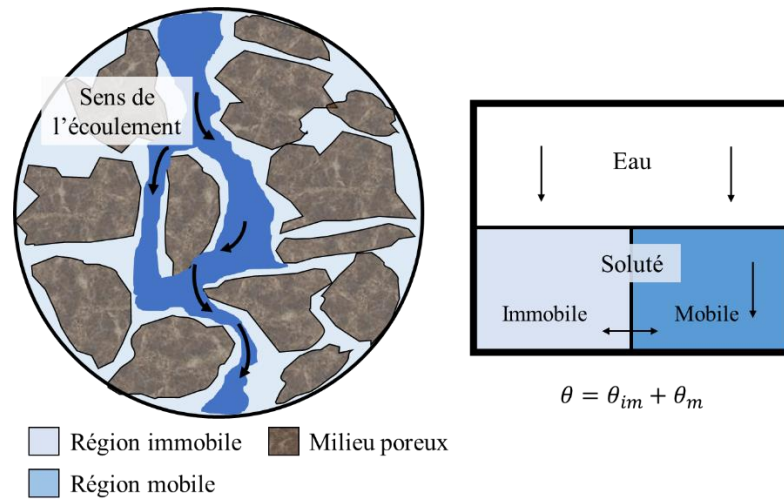


Figure I.21 Schéma représentatif du modèle conceptuel MIM pour le transport de soluté en milieu poreux saturé¹⁹⁸

Les équations de convection/dispersion d'un soluté non-réactif, tel qu'un traceur, dans la matrice du sol, s'écrivent de la façon suivante selon le modèle MIM^{198,204,207,208}. Avec l'équation (Eq I.40) décrivant l'échange de soluté entre les deux régions par le principe du premier ordre de la diffusion.

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - u_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (\text{Eq I.39})$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{Eq I.40})$$

avec :

θ_m : teneur en eau dans la région mobile [-]

θ_{im} : teneur en eau dans la région immobile [-]

C_m : concentration en soluté dans la région mobile [kg.m^{-3}]

C_{im} : concentration en soluté dans la région immobile [kg.m^{-3}]

t : temps [s]

D_m : coefficient de dispersion dans la région mobile [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

u_m : vitesse moyenne de l'eau dans les pores de la région mobile ($=q/\theta_m$) [m.s⁻¹]

x : distance [m]

α : coefficient de transfert de matière du soluté entre les deux régions [s⁻¹]

5.2. Modélisation du transport et de la rétention de tensioactifs en milieu poreux

Une version modifiée du modèle MIM peut être appliquée pour décrire le transfert de solutés réactifs¹⁹⁸, pouvant être soumis à des phénomènes de rétention et de dégradation. C'est également le cas d'autres modèles tels que les modèles statistiques²⁰⁹⁻²¹¹, les modèles de réseau²¹² et les modèles stochastiques²¹³. Des modèles de types MIM habituellement dédiés aux colloïdes peuvent ainsi être appliqués pour décrire le transport des produits utilisés lors des opérations de dépollution des sols.

Dans le cas du transport d'un soluté réactif au sein d'un milieu avec une capacité de rétention, il est possible de décrire la quantité totale de soluté avec la loi de conservation de la masse comme suit¹⁸⁷ :

$$M_{tot} = \rho s + \theta C_{sol} \quad (\text{Eq I.41})$$

avec :

M_{tot} : masse totale de soluté dans le sol [g]

ρ : densité du milieu poreux [g.mL⁻¹]

s : concentration en soluté au sein du solide [qté de soluté.g⁻¹_{milieu poreux}]

C_{sol} : concentration en soluté en phase liquide [qté de soluté. mL⁻¹]

θ : teneur en eau du milieu [-]

De plus, la représentation de la concentration en soluté réactif au sein du milieu poreux et de sa dégradation au sein d'un volume élémentaire représentatif¹⁷⁹ peut être insérée dans l'équation MIM générale de convection/dispersion d'un soluté, de la façon suivante :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - u_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{Eq I.42})$$

avec :

$\rho(\partial s/\partial t)$: coefficient de transfert de masse en milieu aqueux vers le solide.

En l'absence de phénomène de dégradation ou d'inactivation, le coefficient de transfert de masse en milieu aqueux vers le solide peut être défini comme de la filtration ou du dépôt. Ainsi, en milieu poreux saturé, il est possible, à partir de la théorie de filtration des colloïdes, d'estimer le dépôt de ces derniers, considéré comme un phénomène irréversible. Cela signifie

que la quantité de matière relarguée est négligeable par rapport à la quantité retenue. L'expression du coefficient de transfert est alors²¹⁴⁻²¹⁶ :

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_{att} C_{sol} \quad (\text{Eq I.43})$$

avec :

k_{att} : coefficient de dépôt [s^{-1}] pouvant être décrit comme:

$$k_{att} = \frac{3(1 - \theta)u_p}{2d_m} \alpha_s \eta_0 \quad (\text{Eq I.44})$$

avec :

d_m : diamètre médian des grains [m]

α_s : efficacité de collage total sur le solide[-]

η_0 : efficacité de collecteur de simple contact [-]

Néanmoins l'équation de filtration des colloïdes a été initialement développée pour décrire le comportement de bactéries avec des conditions de dépôt favorable impliquant α_s est égale à 1²¹⁷. Deux phénomènes sont inclus dans le mécanisme de rétention qui contrôle la perte de colloïde de la phase aqueuse : premièrement, le colloïde est transféré du milieu vers les sites de dépôt, et deuxièmement, les colloïdes sont maintenus sur la surface de dépôt grâce à des interactions physico-chimiques^{198,215}.

Par ailleurs, le relargage de colloïdes peut aussi être contrôlé par les conditions cinétiques du procédé. Ainsi, le coefficient de transfert de masse en milieu aqueux vers ou depuis la phase de dépôt dans l'équation de filtration est donnée par l'expression suivante^{218,219} :

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta \Psi k_{att} C_{sol} - k_d \rho s \quad (\text{Eq I.45})$$

avec :

Ψ : coefficient de dépôt dépendant du temps [-]

k_{att} : coefficient de dépôt [s^{-1}]

k_d : coefficient de relargage [s^{-1}]

Afin de simuler la diminution du coefficient de dépôt avec le temps, suite aux phénomènes de bouchage ou de remplissage des pores, il est supposé que ψ diminue avec l'augmentation de la rétention de colloïdes²¹⁹. Pour décrire ce phénomène, une équation de type Langmuir peut être utilisée²²⁰:

$$\psi = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad (\text{Eq I.46})$$

Avec :

S_{max} : Concentration maximale en surface du solide [qté de soluté.g⁻¹ milieu poreux]

Toutes ces équations initialement développées pour les colloïdes peuvent être testées pour les molécules tensioactives en raison des similarités entre les tailles et les structures particulières entre ces deux types d'objets. Toutefois, avant de transposer ce modèle aux tensioactifs, un certain nombre d'hypothèses doivent être émises.

Tout d'abord, il faut vérifier qu'il n'a pas de phénomènes de dégradation ou d'inactivation du tensioactif ni en phase liquide et ni en phase solide, qui pourraient engendrer une perte de tensioactif autre que celle liée à la rétention. Ainsi, seuls le transport et les phénomènes de dépôt/relargage de tensioactifs sont étudiés.

De plus, supposant que les échanges entre les deux phases soient faibles, le coefficient de transfert de matière du soluté (α) entre les deux régions est présumé négligeable. Enfin, dans ce cas, le transport de tensioactif s'effectuant principalement dans la région mobile, par conséquent, le couple teneur en eau immobile (θ_{im}) et concentration en tensioactif dans la région immobile (C_{im}) est négligeable en comparaison au couple teneur en eau totale (θ) et concentration totale en tensioactif dans la solution (C_{sol}). L'équation MIM du transport de molécules tensioactives dans le milieu poreux saturé découle alors d'une équation de transport de particules en solution, modifiée pour les non-équilibres chimiques¹⁹⁸, et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\partial \theta C_{sol}}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_m D \frac{\partial C_{sol}}{\partial x} \right) - \frac{\partial q C_{sol}}{\partial x} \quad (\text{Eq I.47})$$

avec :

θ : teneur en eau totale [-]

C_{sol} : concentration totale en tensioactifs en solution [mol.L⁻¹]

t : temps [s]

q : vitesse de Darcy [m.s⁻¹]

s : concentration en tensioactif sur le solide [qté de soluté.g⁻¹milieu poreux]

D : coefficient de dispersion [m².s⁻¹]

θ_m : teneur en eau mobile [-]

Résumé et synthèse

Depuis la seconde révolution industrielle et l'avènement de l'ère du pétrole, notre planète subit malheureusement une hausse spectaculaire du nombre de sites et sols pollués. En France, grâce aux données fournies par le gouvernement, nous avons remarqué que la majorité des pollutions était due à des polluants hydrophobes et notamment aux hydrocarbures².

Face à ce problème grandissant, les mentalités ont évolué poussant les réglementations en la matière à être plus contraignantes. Les propriétaires de ces aires ont donc dû répondre à ces nouvelles exigences et ont développé un certain nombre de techniques de remédiation des sols^{4,10,11,221}. Dans cet optique, la méthode in-situ de dépollution par lavage à l'eau assisté par tensioactif couplée à de la bioremédiation semble particulièrement adaptée aux traitements des sites contaminés par des hydrocarbures^{11,72}. En effet, les hydrocarbures étant des polluants hydrophobes, ils sont peu mobilisables et assimilables par les microorganismes. Pour résoudre ce problème, les tensioactifs, qui sont des molécules amphiphiles, peuvent être ajoutés lors des opérations de lavage des sols à l'eau pour améliorer la mobilisation et la solubilisation des polluants. En augmentant la surface et la biodisponibilités des substrats, les tensioactifs rendent ainsi plus facilement dégradables les polluants hydrophobes par les microorganismes du milieu^{120,121,222,223}.

D'abord utiliser principalement dans les secteurs pétrolier, sanitaire, cosmétique ou encore agroalimentaire^{14,15}, depuis les décennies 80-90^{23,24,26,53} les molécules tensioactives sont étudiées avec intérêt en application des procédés de dépollution des sols. Ainsi la méthode de le lavage des sols à l'eau assisté par tensioactifs, dans un premier temps testées en laboratoire, en batch ou en colonne, pour vérifier la rétention de tensioactif, la mobilisation et la solubilisation de polluants ainsi que la contribution à la bioremédiation, a rapidement été portée à l'échelle industrielle⁷². Cependant, les premières molécules tensioactives utilisées dans ce domaine étaient issues de ressources fossiles à l'image du Triton X100 et du Brij 35. Malgré leur efficacité^{62,63}, ces molécules posaient des problèmes de sur-contamination, notamment en raison de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité²²⁴ dans le sol. Il est intéressant de noter que par exemple le Triton X100 devra être substitué dans toutes ses applications à la demande de l'agence européenne des produits chimiques à partir du 4 janvier 2021. De précédentes

études ont ainsi confirmé la nécessité de substituer ces molécules pétro-sourcées et de se tourner vers des tensioactifs plus biodégradables et moins toxiques pour l'homme et son environnement^{4,33,72}. Avec l'essor de la chimie verte et des bioprocédés, de nouveaux tensioactifs dits biosourcés sont ainsi apparus sur le marché, caractérisés par de hauts niveaux de biodégradabilité et de faibles toxicités²²⁵. L'utilisation de ces nouvelles molécules tensioactives, agro-sourcées ou biologiques, a permis de répondre en partie à ces enjeux en diminuant l'impact du traitement de dépollution sur l'environnement et l'homme, tout en permettant aux microorganismes in-situ de participer à la remédiation^{118,119}. Ainsi, les molécules issues des bioressources, et particulièrement les tensioactifs biologiques, ont prouvé leur intérêt⁷⁹ dans les applications de dépollution des sols, en présentant qui plus est une bonne stabilité et une efficacité convainquante. La revue de la littérature indique que les études menées à l'échelle du laboratoire, en batch ou en dynamique, mettent en évidence l'amélioration de la remobilisation des polluants hydrophobes de types hydrocarbures (pétrole brut, HAP,...) dans le cas de l'utilisation de tensioactifs dans les opérations de lavage des sols. Les résultats obtenus avec les tensioactifs biosourcés tels que les APG ou les rhamnolipides présentent des taux de remobilisation variables en fonction des conditions opératoires, le type de sol et le type de polluant, mais comparables ou souvent supérieurs à ceux obtenus avec les molécules tensioactives conventionnelles tels que le Tween80, le dodécyl sulfate de sodium ou le Triton X100.

Cependant, ces tensioactifs d'origine biologique restent encore aujourd'hui très onéreux³⁴ et leur qualité trop variable en fonction des lots de production^{177,178}, freinant leur utilisation sur le terrain. L'identification des molécules tensioactives d'intérêt et la compréhension des écoulements et mécanismes mis en jeu lors de la remédiation des sols pollués sont donc essentielles pour optimiser les conditions opératoires et améliorer l'efficacité du lavage en réduisant les coûts liés à la consommation de matière active.

Les principaux mécanismes mis en jeu sont la mobilisation et la solubilisation du polluant par la solution de tensioactifs, tandis que les phénomènes d'adsorption du polluant et de rétention du tensioactif sur la matrice poreuse du sol limitent l'efficacité du lavage. Les précédentes études menées dans le domaine de la remédiation des milieux sableux pollués aux hydrocarbures, ont permis de mettre en évidence les paramètres clés impactant l'efficacité du traitement assisté par tensioactifs, qui se répartissent en trois catégories : les paramètres liés à la matrice poreuse, les paramètres de procédé et ceux liés au choix du tensioactifs. Ainsi les

caractéristiques intrinsèques du milieu pollué telles que la granulométrie, la porosité intra-particulaires et la géométrie du lit poreux impactent fortement l'efficacité du traitement, de même que sa composition en matière organique, son taux de contamination et son pH. D'un point de vue opérationnel, le volume et la concentration en solution tensioactive injectées ou encore le temps de contact entre la solution tensioactive et le milieu pollué font varier les rendements d'extraction du polluant. Notons également que même si des études indiquent que l'historique de la pollution impacte le taux de remobilisation des polluant, la majorité des expériences menées en laboratoire sont menées sur des sols artificiellement contaminés afin de contrôler le taux de contamination et de garantir la répétabilité des conditions opératoires. Il faut également prendre en considérations les caractéristiques physico-chimiques et structurels des tensioactifs qui régissent les interactions avec la matrice du sol ou le polluant. Ainsi, il semble plus judicieux d'utiliser des tensioactifs non-ioniques ou anioniques et d'utiliser de fortes concentrations bien au-delà de la CMC pour limiter respectivement la précipitation et l'adsorption des molécules tensioactives au sein de la matrice poreuse¹³⁶. De même il est recommandé d'utiliser des tensioactifs ayant un fort pouvoir d'abaissement de l'énergie de surface et de bonnes capacités de solubilisation (HLB entre 13 et 16 et faible CMC) pour améliorer le détachement, la dispersion et le déplacement du polluant hydrophobe en phase aqueuse via les micelles. D'un point de vue hydrodynamique, les études menées dans le domaine des sols montrent que les écoulements à travers les matrices poreuses du sol sont constitués d'une zone où le fluide est mobile et d'une zone autour des particules solides où le fluide est immobile. Le processus de diffusion des molécules tensioactives à travers la zone immobile semble être un facteur limitant l'adsorption du tensioactif sur le sol. Dans ce contexte, il est intéressant d'appliquer des modèles mathématiques adaptés à la représentation des écoulements à travers le sol pour une meilleure compréhension des phénomènes et paramètres influençant le transport et la rétention de molécules tensioactives lors des opérations de lavage. Le modèle MIM (Mobile-Immobile water) est ainsi couramment utilisé pour modéliser le transport de colloïdes en milieux poreux.

L'objectif de ce projet de thèse est donc d'étudier l'application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures. Nous allons ici nous intéresser à des sols de type sableux. l'hexadécane est utilisé comme molécule modèle pour simuler la pollution aux hydrocarbures. La Figure I.22 illustre le plan du projet de thèse. La première étape de ce projet a été de sélectionner des molécules tensioactives biosourcées industrielles présentes sur le marché, dans le but d'identifier les candidats présentant le meilleur potentiel de

remobilisation, mais aussi d'identifier les critères physico-chimiques et structuraux critiques qui permettront à l'avenir de mettre en place une méthodologie de pré-sélection rapide basée sur quelques critères et tests. Ainsi une dizaine de composés tensioactifs biosourcés industriels, biodégradables, non-toxiques ni pour l'homme ni pour l'environnement et relativement peu onéreux ont été caractérisés, et finalement quatre candidats ont été retenus pour la suite de l'étude. La seconde étape de ce projet a été de caractériser l'écoulement à l'échelle d'une colonne de laboratoire et d'étudier le transport en milieux poreux et l'interaction des molécules tensioactives avec la matrice du sol, ainsi que la capacité des tensioactifs à désorber et solubiliser le polluant. Les expériences ont été menées dans des conditions opératoires différentes, notamment en modifiant les concentrations et les débits de solution tensioactive injectée dans la colonne, ainsi que le type de sol et le type de tensioactif. Les données expérimentales obtenues ont ensuite été modélisées dans le but de comparer les résultats pour comprendre l'impact des différents facteurs sur les mécanismes mis en jeu et déterminer les conditions optimales. Dans le cadre du projet, l'étape finale concernant les techniques de traitement, impliquant soit les procédés physiques de séparation du polluant de la phase aqueuse soit les techniques biologiques de la biodégradation du polluant par des microorganismes en présence de tensioactifs biosourcés n'est pas étudiée. Toutefois, les principaux mécanismes relatifs à l'emploi des techniques biologiques de traitement sont décrits en annexe 1.

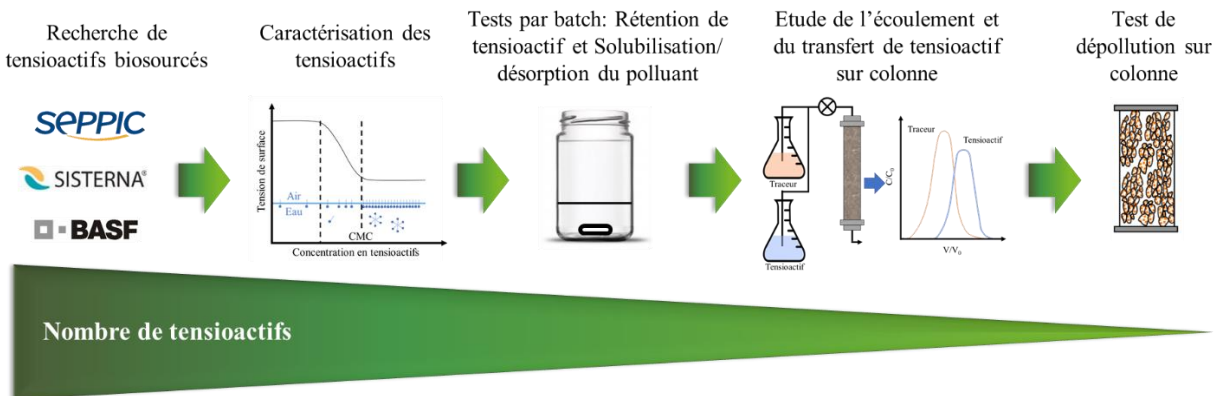


Figure I.22 Plan du projet de thèse

Références

1. Carbonnel, J. P. Polluant. <https://hydrologie.org/glu/FRDIC/DICPOLUA.HTM> (1997).
2. Ministère de la transition écologique & Direction générale de la prévention des risques. Les sites et sols pollués : Observation et statistiques (Basol/ SOeS). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr> (2020).
3. Lafon, L. & Jourda, G. Commission d'enquête sur les problèmes sanitaires et écologiques liés aux pollutions des sols qui ont accueilli des activités industrielles ou minières, et sur les politiques publiques et industrielles de réhabilitation de ces sols. http://www.senat.fr/commission/enquete/pollution_des_sols.html (2020).
4. Simonnot, M.-O. & Croze, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement Base documentaire : TIB327DUO., (2008).
5. Sauer, N. et al. Soil: worth standing your ground for : Arguments for the Soil Framework Directive. <https://eeb.org/> (2011).
6. Huchet, J.-F. Chapitre 3 - Dégradation des sols. in *La crise environnementale en Chine 55–60* (Presses de Sciences Po, 2016).
7. US EPA, O. Summary of the Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (Superfund). US EPA <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-comprehensive-environmental-response-compensation-and-liability-act> (2013).
8. Van Der Velpen, B. & Minguet, T. Traitement physico-chimique : lavage des sols pollués. Techniques de l'ingénieur base documentaire : TIB440DUO., (2004).
9. Gabet, S. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. (Université de Limoges, 2004).
10. Dueso, N. & Cadriere, F. Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/traitabilite-sols-pollues-guide-methodologique-evaluation-2008-rapport-final-3.pdf> (2003).
11. Roudier, P. Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués. Techniques de l'ingénieur : Gestion des sites et sols pollués TIB440DUO., (2004).
12. Ballerini, D. Traitements biologiques des sols. Ref: TIP800WEB - 'Environnement' (1999).
13. ADEME. Techniques de dépollution, SelecDEPOL. <https://www.selecdepoll.fr/techniques-de-depollution> (2021).
14. Hirasaki, G. J., Miller, C. A. & Puerto, M. Recent advances in surfactant EOR. *SPE Journal* 16, 889–907 (2011).
15. Sheng, J. J. Status of surfactant EOR technology. *Petroleum* 1, 97–105 (2015).
16. Liu, S., Miller, C. A., Li, R. F. & Hirasaki, G. Alkaline/Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery. *SPE Journal* 15, 282–293 (2010).
17. Georgakaki, A., Garcia-Cortes, C. & Tzimas, E. Enhanced oil recovery using carbon dioxide in the European energy system. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f74be8a8-5641-41d3-8273-241aab599ca/language-en> (2005).

18. Zhang, D. et al. Favorable Attributes of Alkali-Surfactant-Polymer Flooding. in (Society of Petroleum Engineers, 2006). doi:10.2118/99744-MS.
19. Salager, J.-L. et al. Enhancing solubilization in microemulsions—State of the art and current trends. *Journal of Surfactants and Detergents* 8, 3–21 (2005).
20. Hirasaki, G. J. Application of the Theory of Multicomponent, Multiphase Displacement to Three-Component, Two-Phase Surfactant Flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal* 21, 191–204 (1981).
21. Pennell, K. D., Pope, G. A. & Abriola, L. M. Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Surfactant Flushing. *Environmental Science & Technology* 30, 1328–1335 (1996).
22. Salager, J.-L., Forgiarini, A. M., Márquez, L., Manchego, L. & Bullón, J. How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents* 16, 631–663 (2013).
23. Partyka, S., Zaini, S., Lindheimer, M. & Brun, B. The adsorption of non-ionic surfactants on a silica gel. *Colloids and Surfaces* 12, 255–270 (1984).
24. Edwards, D. A., Luthy, R. G. & Liu, Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology* 25, 127–133 (1991).
25. Iwasaki, Toshihiko., Ogawa, Masataka., Esumi, Kunio. & Meguro, Kenjiro. Interactions between betaine-type zwitterionic and anionic surfactants in mixed micelles. *Langmuir* 7, 30–35 (1991).
26. Liu, Z., Laha, S. & Luthy, R. G. Surfactant Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Soil-Water Suspensions. *Water Science and Technology* 23, 475–485 (1991).
27. Van Dyke, M. I., Lee, H. & Trevors, J. T. Applications of microbial surfactants. *Biotechnology Advances* 9, 241–252 (1991).
28. West, C. & Harwell, J. Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* 26, 2324–2330 (1992).
29. Bocard, C. Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures - Enjeux environnementaux et traitement des pollutions. (2006).
30. Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. & Yu, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. *Journal of Hazardous Materials* 285, 419–435 (2015).
31. Vertex Environmental Inc. In-Situ Remediation Archives. https://vertexenvironmental.ca/project_category/in-situ-remediation/ (2020).
32. Larpent, C. Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques des solvants et produits base documentaire : TIB337DUO., (1995).
33. Lu, H. Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre. (Université de Technologie de Compiègne, 2016).
34. Vandeputte, J. Les agro-tensioactifs. *OCL* 19, 133–137 (2012).
35. Rosen, M. J. & Kunjappu, J. T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. (2012).

36. Salager, J.-L. *Surfactants Types and Uses*. (2002).
37. Han, Z., Yang, X. & Liu, Y. Micellar and Interfacial Behavior of Mixed Systems Containing Glycoside-Based Surfactant and Cationic Didecyldimethylammonium Chloride. *Journal of Surfactants and Detergents* 18, 873–880 (2015).
38. Cserhádi, T., Forgács, E. & Oros, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International* 28, 337–348 (2002).
39. Ghosh, S., Khatua, D. & Dey, J. Interaction Between Zwitterionic and Anionic Surfactants: Spontaneous Formation of Zwitterionic Vesicles. *Langmuir* 27, 5184–5192 (2011).
40. Farn, R. *Chemistry and Technology of Surfactants*. (Wiley-Blackwell, 2008).
41. Gaudin, T. Développement de modèles QSPR pour la prédiction et la compréhension des propriétés amphiphiles des tensioactifs dérivés de sucre. (Université de Technologie de Compiègne, 2016).
42. Zhang, Y. & Miller, R. M. Enhanced octadecane dispersion and biodegradation by a *Pseudomonas rhamnolipid* surfactant (biosurfactant). *Applied and Environmental Microbiology* 58, 3276–3282 (1992).
43. Poré, J. *Emulsions, micro émulsions, émulsions multiples*. (1993).
44. Fameau, A.-L., Saint-Jalmes, A., Cousin, F. & Douliez, J.-P. Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales. *Techniques de l'ingénieur Chimie du végétal et produits biosourcés base documentaire : TIB570DUO.*, (2012).
45. Haba, E. et al. Physicochemical characterization and antimicrobial properties of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCBI 40044. *Biotechnology and Bioengineering* 81, 316–322 (2003).
46. Mukerjee, P. & Mysels, K. J. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems. *Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand* 36, 51 (1971).
47. Ludot, C. Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique. (Université de Reims Champagne Ardenne, 2013).
48. Front Matter. in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)* (ed. Israelachvili, J. N.) iii (Academic Press, 2011). doi:10.1016/B978-0-12-375182-9.10025-9.
49. Bai, G., Brusseau, M. L. & Miller, R. Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant. *Journal of Contaminant Hydrology* 30, 265–279 (1998).
50. Myers, D. *Surfactant Science and Technology*. (John Wiley & Sons, 2005).
51. Christofi, N. & Ivshina, I. B. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation. *Journal of Applied Microbiology* 93, 915–929 (2002).
52. Champion, J. T., Gilkey, J. C., Lamparski, H., Retterer, J. & Miller, R. M. Electron Microscopy of Rhamnolipid (Biosurfactant) Morphology: Effects of pH, Cadmium, and Octadecane. *Journal of Colloid and Interface Science* 170, 569–574 (1995).
53. Abdul, A. S. & Gibson, T. L. Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. *Environmental Science & Technology* 25, 665–671 (1991).

54. Mata-Sandoval, J. C., Karns, J. & Torrents, A. Effect of Rhamnolipids Produced by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 on the Solubilization of Pesticides. *Environmental Science & Technology* 34, 4923–4930 (2000).
55. Griffin, W. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 311–326 (1949).
56. Lu, B. Evaluation of physico-chemical properties of biorefinery-derived amphiphilic molecules and their effects on multi-scale biological models. (Université de Technologie de Compiègne, 2015).
57. Davies, J. T. A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. Insifying agent. In *Gas/Liquid and Liquid/Interface*. in Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity. 1: 426. -103- of references 426–438 (1957).
58. Wu, J., Yan, F., Jia, Q. & Wang, Q. QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 125812 (2020) doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125812.
59. Rome, S., Bigot, S., Chaffard, V. & Biron, P.-E. Relation entre les températures de l'air et les températures du sol : l'exemple des Hauts Plateaux du Vercors. in vol. 21 555–560 (2008).
60. Notions de géothermie - SIGES Seine-Normandie - 2020. <http://sigessn.brgm.fr/spip.php?article98>.
61. Shinoda, K. Solution behavior of surfactants: The importance of surfactant phase and the continuous change in HLB of surfactant. in *Frontiers in Colloid Science In Memoriam Professor Dr. Bun-ichi Tamamushi* (eds. Nakagaski, M., Shinoda, K. & Matijević, E.) 1–7 (Steinkopff, 1983). doi:10.1007/BFb0114132.
62. Ahn, C. K., Kim, Y. M., Woo, S. H. & Park, J. M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 154, 153–160 (2008).
63. Volkering, F., Breure, A. M., van Andel, J. G. & Rulkens, W. H. Influence of Nonionic Surfactants on Bioavailability and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 1699–1705 (1995).
64. Definition of Toxicological Dose Descriptors (LD50, LC50, EC50, NOAEL, LOAEL, etc). https://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/Toxicology_Dose_Descriptors.html.
65. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail. Qu'est-ce que DL50 et CL50? (2020).
66. Battersby, N. S., Pack, S. E. & Watkinson, R. J. A correlation between the biodegradability of oil products in the CEC L-33-T-82 and modified Sturm tests. *Chemosphere* 24, 1989–2000 (1992).
67. Rebello, S., Asok, A. K., Mundayoor, S. & Jisha, M. S. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. *Environmental Chemistry Letters* 12, 275–287 (2014).
68. Edwards, K. R., Lepo, J. E. & Lewis, M. A. Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1309–1316 (2003).
69. Banat, I. M., Makkar, R. S. & Cameotra, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 495–508 (2000).

70. Goursaud, F. et al. Glycine betaine as a renewable raw material to “greener” new cationic surfactants. *Green Chemistry* 10, 310–320 (2008).
71. Benvegna, T. & Sassi, J.-F. Oligomannuronates from Seaweeds as Renewable Sources for the Development of Green Surfactants. in *Carbohydrates in Sustainable Development I* (eds. Rauter, A. P., Vogel, P. & Queneau, Y.) 143–164 (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/128_2010_48.
72. Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60, 371–380 (2001).
73. Lang, S. Biological amphiphiles (microbial biosurfactants). *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7, 12–20 (2002).
74. Lin, S.-C. Biosurfactants: Recent advances. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 66, 109–120 (1996).
75. Deleu, M. & Paquot, M. From renewable vegetables resources to microorganisms: New trends in surfactants. *Comptes Rendus Chimie* 7, 641–646 (2004).
76. Sani, F. A., Heidelberg, T., Hashim, R., & Farhanullah. Alkyl triazole glycosides (ATGs)—A new class of bio-related surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 97, 196–200 (2012).
77. Roy, S., Maiti, K., Moulik, S. P. & Ghosh, R. Synthesis of C14- and C16-carbon chain containing mannitol diester and diether based non-ionic amphiphiles and studies of their Langmuir monolayer films at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 377, 349–355 (2011).
78. Boyère, C., Broze, G., Blecker, C., Jérôme, C. & Debuigne, A. Monocatenary, branched, double-headed, and bolaform surface active carbohydrate esters via photochemical thiol-ene/yne reactions. *Carbohydrate Research* 380, 29–36 (2013).
79. Muthusamy, K., Gopalakrishnan, S., Ravi, T. K. & Sivachidambaram, P. Biosurfactants: Properties, commercial production and application. *JSTOR* 94, 736–747 (2008).
80. Vipulanandan Cumaraswamy & Ren Xupeng. Enhanced Solubility and Biodegradation of Naphthalene with Biosurfactant. *Journal of Environmental Engineering* 126, 629–634 (2000).
81. Page, C. A., Bonner, J. S., Kanga, S. A., Mills, M. A. & Autenrieth, R. L. Biosurfactant Solubilization of Polycyclic-Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Engineering Science* 16, 465–474 (1999).
82. Dennert, S. The Future of Surfactants to 2022. <https://www.smithers.com/services/market-reports/materials/the-future-of-surfactants-to-2022> (2017).
83. Valiente, M., Cortés, A. B., Gradzielski, M., Noirez, L. & Schweins, R. A SANS investigation of micelles in mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/octyl- β -d-glucopyranoside (C8G1) in water/glycerol solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 375, 117–123 (2011).
84. von Rybinski, W. Alkyl glycosides and polyglycosides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1, 587–597 (1996).
85. Hill, K., Von Rybinsky, W. & Stoll, G. Alkyl Polyglycosides: Technology, Properties, and Applications. (2008).

86. Alkyl Polyglucoside Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking - Global Market Insights 2019 to 2029. <https://www.factmr.com/report/747/alkyl-polyglucoside-market> (2019).
87. Laha, S., Tansel, B. & Ussawarujikulchai, A. Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: a review. *Journal of Environmental Management* 90, 95–100 (2009).
88. Ruiz, C. C. *Sugar-Based Surfactants : Fundamentals and Applications*. (CRC Press, 2008). doi:10.1201/9781420051674.
89. Zoller, U. *Handbook of Detergents, Part B | Environmental Impact*. (CRC Press, 2004).
90. Abel, S., Dupradeau, F.-Y., Raman, E. P., MacKerell, A. D. & Marchi, M. Molecular Simulations of Dodecyl- β -maltoside Micelles in Water: Influence of the Headgroup Conformation and Force field Parameters. *The journal of physical chemistry. B* 115, 487–499 (2011).
91. Abe, Y., Harata, K., Fujiwara, M. & Ohbu, K. Molecular Arrangement and Intermolecular Hydrogen Bonding in Crystals of Methyl 6-O-Acyl-d-glycopyranosides. *Langmuir* 12, 636–640 (1996).
92. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y. & Goddard, W. A. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 71, 23–29 (2010).
93. Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y. & Goddard, W. A. Alkyl polyglycoside surfactant–alcohol cosolvent formulations for improved oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 339, 48–59 (2009).
94. Soutani, S., Ognier, S., Engasser, J.-M. & Ghoul, M. Comparative study of some surface active properties of fructose esters and commercial sucrose esters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 227, 35–44 (2003).
95. Moreau, B. et al. Synthesis of novel d-glucuronic acid fatty esters using *Candida antarctica* lipase in tert-butanol. *Biotechnology Letters* 26, 419–424 (2004).
96. Blecker, C. et al. Enzymatically Prepared n-Alkyl Esters of Glucuronic Acid: The Effect of Hydrophobic Chain Length on Surface Properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 247, 424–428 (2002).
97. Piccicuto, S. et al. Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d'utilisation. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 5, 209-219–219 (2001).
98. Plat, T. & Linhardt, R. J. Syntheses and applications of sucrose-based esters. *Journal of Surfactants and Detergents* 4, 415–421 (2001).
99. MarketsandMarkets Research Private. Sucrose Esters Market worth \$106 million by 2025. <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/sucrose-esters.asp> (2019).
100. Garofalakis, G., Murray, B. S. & Sarney, D. B. Surface Activity and Critical Aggregation Concentration of Pure Sugar Esters with Different Sugar Headgroups. *Journal of Colloid and Interface Science* 229, 391–398 (2000).
101. Bognolo, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 152, 41–52 (1999).
102. Cameotra, S. S. & Makkar, R. S. Synthesis of biosurfactants in extreme conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 50, 520–529 (1998).

103. Healy, M. G., Devine, C. M. & Murphy, R. Microbial production of biosurfactants. *Resources, Conservation and Recycling* 18, 41–57 (1996).
104. Desai, J. D. & Banat, I. M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and molecular biology reviews* 61, 47–64 (1997).
105. Fiechter, A. Biosurfactants: moving towards industrial application. *Trends in Biotechnology* 10, 208–217 (1992).
106. Liu, Z., Edwards, D. A. & Luthy, R. G. Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Research* 26, 1337–1345 (1992).
107. Purkait, M. K., Banerjee, S., Mewara, S., DasGupta, S. & De, S. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant. *Water Research* 39, 3885–3890 (2005).
108. Nakamura, K. & Morikawa, Y. Determination of surfactant mixtures in shampoos and detergents by HPLC. *Journal of the American Oil Chemists Society* 61, 1130–1135 (1984).
109. Martin, N. Analysis of Non-ionic Surfactants by HPLC Using Evaporative Light-Scattering Detector. *Journal of Liquid Chromatography* 18, 1173–1194 (1995).
110. Kühn, A. V. & Neubert, R. H. H. Characterization of Mixtures of Alkyl Polyglycosides (Plantacare) by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Pharm Res* 21, 2347–2353 (2004).
111. Bai, G., Brusseau, M. L. & Miller, R. M. Biosurfactant-enhanced removal of residual hydrocarbon from soil. *Journal of Contaminant Hydrology* 25, 157–170 (1997).
112. Miller, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Detection of Reducing Sugars. *Analytical Chemistry* 31, (1959).
113. Koch, A. K., Käppeli, O., Fiechter, A. & Reiser, J. Hydrocarbon assimilation and biosurfactant production in *Pseudomonas aeruginosa* mutants. *Journal of Bacteriology* 173, 4212–4219 (1991).
114. Chandrasekaran, E. V. & Bemiller, J. N. Constituent analyses of glycosaminoglycans. *Methods in carbohydrate chemistry* 89–96 (1980).
115. Bordas, F. & Lafrance, P. Utilisation de biosurfactants (rhamnolipides) pour le traitement d'un sol sableux contaminé par le pyrène; Essais en colonnes de sol. *Étude et Gestion des Sols* 8, 181–188 (2001).
116. Bielawska, M., Chodzińska, A., Jańczuk, B. & Zdziennicka, A. Determination of CTAB CMC in mixed water+short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 424, 81–88 (2013).
117. Liu, X. & Pohl, C. A versatile column for surfactant analysis by HPLC. *American laboratory* 37, 27–30 (2005).
118. Lai, C.-C., Huang, Y.-C., Wei, Y.-H. & Chang, J.-S. Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 167, 609–614 (2009).
119. Whang, L.-M., Liu, P.-W. G., Ma, C.-C. & Cheng, S.-S. Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil. *Journal of Hazardous Materials* 151, 155–163 (2008).

120. Mnif, I., Sahnoun, R., Ellouze-Chaabouni, S. & Ghribi, D. Evaluation of *B. subtilis* SPB1 biosurfactants' potency for diesel-contaminated soil washing: optimization of oil desorption using Taguchi design. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 851–861 (2014).
121. Mnif, I., Sahnoun, R., Ellouz-Chaabouni, S. & Ghribi, D. Application of bacterial biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of diesel oil in soil using a newly isolated consortium. *Process Safety and Environmental Protection* 109, 72–81 (2017).
122. Pennell, K. D., Abriola, L. M. & Weber, W. J. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environmental Science & Technology* 27, 2332–2340 (1993).
123. Noordman, W. H., Ji, W., Brusseau, M. L. & Janssen, D. B. Effects of Rhamnolipid Biosurfactants on Removal of Phenanthrene from Soil. *Environmental Science & Technology* 32, 1806–1812 (1998).
124. McCray, J. E., Bai, G., Maier, R. M. & Brusseau, M. L. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 45–68 (2001).
125. Bettahar, M., SchÄfer, G. & BaviÉre, M. An Optimized Surfactant Formulation for the Remediation of Diesel Oil Polluted Sandy Aquifers. *Environmental Science & Technology* 33, 1269–1273 (1999).
126. Chu, W. & Chan, K. H. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics. *Science of The Total Environment* 307, 83–92 (2003).
127. Vreysen, S. & Maes, A. Remediation of a Diesel Contaminated, Sandy-Loam Soil Using Low Concentrated Surfactant Solutions. *Journal of Soils and Sediments* 5, 240–244 (2005).
128. Shinoda, K. & Hutchinson, E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 66, 577–582 (1962).
129. Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241–248 (1979).
130. Befkadu, A. A. & Chen, Q. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. *Pedosphere* 28, 383–410 (2018).
131. Edwards, D. A., Adeel, Zafar. & Luthy, R. G. Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. *Environmental Science & Technology* 28, 1550–1560 (1994).
132. Somasundaran, P. & Krishnakumar, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123–124, 491–513 (1997).
133. Brinck, J., Jönsson, B. & Tiberg, F. Kinetics of Nonionic Surfactant Adsorption and Desorption at the Silica–Water Interface: One Component. *Langmuir* 14, 1058–1071 (1998).
134. Dyke, M. I. V., Couture, P., Brauer, M., Lee, H. & Trevors, J. T. *Pseudomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactants: structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil. *Canadian Journal of Microbiology* 39, 1071–1078 (1993).

135. Adeel, Zafar. & Luthy, R. G. Sorption and Transport Kinetics of a Nonionic Surfactant through an Aquifer Sediment. *Environmental Science & Technology* 29, 1032–1042 (1995).
136. Tiberg, F. Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 92, 531–538 (1996).
137. Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N. & Manero, M.-H. Adsorption Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide base documentaire : TIB332DUO.*, (2016).
138. Urum, K., Pekdemir, T. & Çopur, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 456–464 (2004).
139. Chang, M.-C., Huang, C.-R. & Shu, H.-Y. Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. *Chemosphere* 41, 1295–1300 (2000).
140. Peng, S., Wu, W. & Chen, J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere* 82, 1173–1177 (2011).
141. Villa, R. D., Trovó, A. G. & Nogueira, R. F. P. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 174, 770–775 (2010).
142. Navarro, A. & Martínez, F. The use of soil-flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: Column and pilot-scale experiments. *Engineering Geology* 115, 16–27 (2010).
143. Zhou, W. & Zhu, L. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environmental Pollution* 147, 66–73 (2007).
144. Rodríguez-Cruz, M. S., Sanchez-Martin, M. J. & Sanchez-Camazano, M. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere* 61, 56–64 (2005).
145. Paterson, I. F., Chowdhry, B. Z., Carey, P. J. & Leharne, S. A. Examination of the adsorption of ethylene oxide-propylene oxide triblock copolymers to soil. *Journal of Contaminant Hydrology* 40, 37–51 (1999).
146. Paria, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science* 138, 24–58 (2008).
147. Rouse, J. D., Sabatini, D. A. & Harwell, J. H. Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* 27, 2072–2078 (1993).
148. Jafvert, C. T. & Heath, J. K. Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 1. Precipitation and micelle formation. *Environmental Science & Technology* 25, 1031–1038 (1991).
149. Kuhnt, G. Behavior and fate of surfactants in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1813–1820 (1993).
150. Zheng, G., Selvam, A. & Wong, J. W. C. Enhanced Solubilization and Desorption of Organochlorine Pesticides (OCPs) from Soil by Oil-Swollen Micelles Formed with a Nonionic Surfactant. *Environmental Science & Technology* 46, 12062–12068 (2012).

151. Haigh, S. D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Science of The Total Environment* 185, 161–170 (1996).
152. Rao, P. & He, M. Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soils. *Chemosphere* 63, 1214–1221 (2006).
153. Noordman, W. H., Brusseau, M. L. & Janssen, D. B. Adsorption of a Multicomponent Rhamnolipid Surfactant to Soil. *Environmental Science & Technology* 34, 832–838 (2000).
154. Shi, Z. et al. Anionic–nonionic mixed-surfactant-enhanced remediation of PAH-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 12769–12774 (2015).
155. Yang, K., Zhu, L. & Xing, B. Enhanced Soil Washing of Phenanthrene by Mixed Solutions of TX100 and SDBS. *Environmental Science & Technology* 40, 4274–4280 (2006).
156. Zhou, W. & Zhu, L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic–nonionic mixed surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 255, 145–152 (2005).
157. Zhu, L. & Feng, S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. *Chemosphere* 53, 459–467 (2003).
158. Paria, S. & Khilar, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 110, 75–95 (2004).
159. Zhang, G., Wu, Y., Qian, X. & Meng, Q. Biodegradation of crude oil by *Pseudomonas aeruginosa* in the presence of rhamnolipids. *Journal of Zhejiang University SCIENCE* 8, 725–730 (2005).
160. Kuyukina, M. S. et al. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. *Environment International* 31, 155–161 (2005).
161. Urum, K., Grigson, S., Pekdemir, T. & McMenemy, S. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere* 62, 1403–1410 (2006).
162. Millioli, V. S., Servulo, E.-L. C., Sobral, L. G. S. & De Carvalho, D. D. Bioremediation of crude oil-bearing soil: evaluating the effect of rhamnolipid addition to soil toxicity and to crude oil biodegradation efficiency. *Global NEST Journal* 11, 181–188 (2009).
163. Han, M., Ji, G. & Ni, J. Washing of field weathered crude oil contaminated soil with an environmentally compatible surfactant, alkyl polyglucoside. *Chemosphere* 76, 579–586 (2009).
164. Wan, J., Chai, L., Lu, X., Lin, Y. & Zhang, S. Remediation of hexachlorobenzene contaminated soils by rhamnolipid enhanced soil washing coupled with activated carbon selective adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 189, 458–464 (2011).
165. Huguenot, D., Mousset, E., van Hullebusch, E. D. & Oturan, M. A. Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. *Journal of Environmental Management* 153, 40–47 (2015).

166. Chaprão, M. J. et al. Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. *Electronic Journal of Biotechnology* 18, 471–479 (2015).
167. Ivshina, I. et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil spiked with model mixtures of petroleum hydrocarbons and heterocycles using biosurfactants from *Rhodococcus ruber* IEGM 231. *Journal of Hazardous Materials* 312, 8–17 (2016).
168. Cecotti, M., Coppotelli, B. M., Mora, V. C., Viera, M. & Morelli, I. S. Efficiency of surfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil: Link with bioavailability and the dynamics of the bacterial community. *Science of The Total Environment* 634, 224–234 (2018).
169. Wang, X. et al. Surfactant-enhanced bioremediation of DDTs and PAHs in contaminated farmland soil. *Environmental Technology* 39, 1733–1744 (2018).
170. Robert, T. *Applicabilité du lavage des sols pour la réhabilitation in situ de sites hétérogènes contaminés par des hydrocarbures légers*. (Université du Québec, 2015).
171. Iturbe, R., Flores, C., Chavez, C., Bautista, G. & Torres, L. G. Remediation of contaminated soil using soil washing and biopile methodologies at a field level. *Journal of soils and sediments* 4, 105 (2004).
172. Elgh-Dalgren, K. et al. Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: Changes in concentration and toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1033–1040 (2009).
173. Lee, M., Kang, H. & Do, W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research* 39, 139–146 (2005).
174. Final Report Summary - SORBENT (Soil remediation technique for in situ cleaning of soils contaminated with heavy hydrocarbons mixtures), Report Summary, SORBENT, FP7, CORDIS, European Commission.
<https://cordis.europa.eu/project/id/232533/reporting>.
175. Čipinytė, V., Grigiškis, S., Šapokaitė, D. & Baškys, E. Production of Biosurfactants By *Arthrobacter Sp . N3* , a Hydrocarbon Degrading Bacterium. *Environment. Technology. Resources* 1, (2011).
176. Grigiškis, S. et al. Optimization Of Sorbent System From Paper Mill Waste Short Fibers For Bioremediation Of Heavy Hydrocarbons In Soil. *Open Journal Systems* doi:<http://dx.doi.org/10.17770/etr2011vol1.894>.
177. Lang, S. & Wullbrandt, D. Rhamnolipids – biosynthesis, microbial production and application potential. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51, 22–32 (1999).
178. Renfro, T. D., Xie, W., Yang, G. & Chen, G. Rhamnolipid surface thermodynamic properties and transport in agricultural soil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 115, 317–322 (2014).
179. Bear, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. (Courier Corporation, 1972).
180. Tran, T. C. *Influence de l’oxygène et de l’humidité sur la performance de biodégradation de l’hexadécane dans un sol : étude expérimentale et modélisation*. (Compiègne, 2010).
181. Kallmeyer, J., Pockalny, R., Adhikari, R. R., Smith, D. C. & D’Hondt, S. Global distribution of microbial abundance and biomass in subseafloor sediment. *Proc Natl Acad Sci USA* 109, 16213 (2012).

182. Charpentier, J.-C. *Éléments de mécanique des fluides Application aux milieux poreux. Techniques de l'ingénieur Transfert de matière en génie des procédés base documentaire : TIB326DUO.*, (1999).
183. Villermaux, J. *Génie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs.* (Lavoisier Tech. & Doc., 1993).
184. Pirson, S. J. Performance of Fractured Oil Reservoirs. *AAPG Bulletin* 37, 232–244 (1953).
185. Beven, K. & Germann, P. Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research* 18, 1311–1325 (1982).
186. Philip, J. R. The theory of absorption in aggregated media. *Soil Research* 6, 1–19 (1968).
187. Bai, H. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media : influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms. (Université de Technologie de Compiègne, 2017).
188. Chrysikopoulos, C. V. & Sim, Y. One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time-dependent distribution coefficient. *Journal of Hydrology* 185, 199–219 (1996).
189. Zhu, L., Chen, B., Tao, S. & Chiou, C. T. Interactions of Organic Contaminants with Mineral-Adsorbed Surfactants. *Environmental Science & Technology* 37, 4001–4006 (2003).
190. Weiner, E. R. *Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide.* (2013).
191. Nield, D. A. & Bejan (auth.), A. *Convection in Porous Media.* (Springer International Publishing, 2006).
192. Richards, L. A. Capillary conduction of liquids through porous media. *Physics* 1, 318–333 (1931).
193. Ptak, T., Piepenbrink, M. & Martac, E. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport—a review of some recent developments. *Journal of Hydrology* 294, 122–163 (2004).
194. HOUZELOT, J.-L. *Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques. Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques base documentaire : TIB330DUO.*, (2013).
195. Costa, C. D. *Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations.* (Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007).
196. Massoudieh, A., Sharifi, S. & Solomon, D. K. Bayesian evaluation of groundwater age distribution using radioactive tracers and anthropogenic chemicals. *Water Resources Research* 48, (2012).
197. Dietrich, P. et al. *Flow and Transport in Fractured Porous Media.* (Springer Science & Business Media, 2005).
198. Šimůnek, J. & Van Genuchten, M. T. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* 7, 782–797 (2008).
199. Skopp, J., Gardner, W. R. & Tyler, E. J. Solute movement in structured soils: two-region model with small Interaction. *Soil Science Society of America Journal* 45, 837–842 (1981).

200. Nielsen, D. R., Van Genuchten, M. T. & Biggar, J. W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resources Research* 22, 89S-108S (1986).
201. Van Genuchten, M. T. & Dalton, F. N. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma* 38, 165–183 (1986).
202. Fetter, C. W. *Contaminant hydrogeology*. (Prentice Hall, 1999).
203. Coats, K. H. & Smith, B. D. Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4, 73–84 (1964).
204. Van Genuchten, M. T. & Wierenga, P. J. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions 1. *Soil Science Society of America Journal* 40, 473–480 (1976).
205. Šimůnek, J., Jarvis, N. J., Van Genuchten, M. T. & Gärdenäs, A. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *J Hydrol* 272, 14–35 (2003).
206. Brinck, J., Jönsson, B. & Tiberg, F. Kinetics of Nonionic Surfactant Adsorption and Desorption at the Silica–Water Interface: Binary Systems. *Langmuir* 14, 5863–5876 (1998).
207. Bai, H., Cochet, N., Drelich, A., Pauss, A. & Lamy, E. Comparison of transport between two bacteria in saturated porous media with distinct pore size distribution. *RSC Adv.* 6, 14602–14614 (2016).
208. Sardin, M., Schweich, D., Leij, F. J. & Genuchten, M. T. van. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 27, 2287–2307 (1991).
209. Saffman, P. G. Dispersion in flow through a network of capillaries. *Chemical Engineering Science* 11, 125–129 (1959).
210. Saffman, P. G. Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *Journal of Fluid Mechanics* 7, 194–208 (1960).
211. Berkowitz, B. & Scher, H. The Role of Probabilistic Approaches to Transport Theory in Heterogeneous Media. in *Dispersion in Heterogeneous Geological Formations* (ed. Berkowitz, B.) 241–263 (Springer Netherlands, 2002). doi:10.1007/978-94-017-1278-1_12.
212. Sahimi, M., Hughes, B. D., Scriven, L. E. & Ted Davis, H. Dispersion in flow through porous media—I. One-phase flow. *Chemical Engineering Science* 41, 2103–2122 (1986).
213. Gelhar, L. W. *Stochastic subsurface hydrology*. in (Prentice Hall, 1993).
214. Schijven, J. F. & Hassanizadeh, S. M. Removal of Viruses by Soil Passage: Overview of Modeling, Processes, and Parameters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30, 49–127 (2000).
215. Tufenkji, N. Modeling microbial transport in porous media: Traditional approaches and recent developments. *Advances in Water Resources* 30, 1455–1469 (2007).
216. Yao, K.-M., Habibian, M. T. & O’Melia, C. R. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology* 5, 1105–1112 (1971).
217. Bradford, S. A. & Torkzaban, S. Colloid Transport and Retention in Unsaturated Porous Media: A Review of Interface-, Collector-, and Pore-Scale Processes and Models. *Vadose Zone Journal* 7, 667–681 (2008).

218. Bolster, C. H., Mills, A. L., Hornberger, G. M. & Herman, J. S. Spatial distribution of deposited bacteria following Miscible Displacement Experiments in intact cores. *Water Resources Research* 35, 1797–1807 (1999).
219. Gargiulo, G. et al. Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: The role of the matrix grain size and the bacteria surface protein. *Journal of Contaminant Hydrology* 92, 255–273 (2007).
220. Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M. & Belouschek, P. Kinetics of localized adsorption of colloid particles. *Advances in Colloid and Interface Science* 48, 151–280 (1994).
221. Cadriere, F. *Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation*. (2006).
222. Noordman, W. H., Wachter, J. H. J., de Boer, G. J. & Janssen, D. B. The enhancement by surfactants of hexadecane degradation by *Pseudomonas aeruginosa* varies with substrate availability. *Journal of Biotechnology* 94, 195–212 (2002).
223. Makkar, R. S. & Rockne, K. J. Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 2280–2292 (2003).
224. Lau, E. V., Gan, S., Ng, H. K. & Poh, P. E. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. *Environmental Pollution* 184, 640–649 (2014).
225. Liu, B., Liu, J., Ju, M., Li, X. & Yu, Q. Purification and characterization of biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* Y-1 and its application in remediation of petroleum contaminated soil. *Marine Pollution Bulletin* 107, 46–51 (2016).

Chapitre II

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les produits utilisés (sols, tensioactif et polluant) ainsi que l'ensemble des techniques d'analyses, dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires mis en place au cours de ce projet de thèse. Toutes les analyses et expériences ont été organisées et réalisées de façon raisonnée pour réduire le nombre de composés tensioactifs étudiés après chaque étape, en sélectionnant progressivement les produits les plus prometteurs pour l'application de dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures. La première partie est consacrée à la description des méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques et structurales des sols étudiés et des molécules tensioactives sélectionnés, ainsi qu'aux méthodes de dosage appliquées pour suivre la concentration en tensioactifs et en polluant au cours des expériences. Puis, seront présentés de façon détaillée les montages expérimentaux et les protocoles opératoires des expériences menées d'abord en batch pour étudier les interactions sol-tensioactifs-polluant à l'équilibre, puis à l'échelle d'une colonne de laboratoire pour étudier les écoulements, le transport et la rétention de nos molécules en milieux poreux de façon dynamique.

1. Sols, molécules tensioactives et polluant

1.1. Caractérisation des sables utilisés

L'efficacité de la technique de dépollution des sols à l'eau assisté par tensioactifs dépend des caractéristiques du sol considéré. Ainsi, nous avons sélectionné deux types de sables, l'un provenant de Compiègne et l'autre de Fontainebleau, dans le but d'étudier l'impact de la morphologie et de la structure du milieu poreux sur le transport des solutions aqueuses de tensioactifs et les mécanismes de remobilisation du polluant hydrophobe. En effet, d'un point de vue macroscopique, le sable de Fontainebleau est plus fin et semble plus homogène que le sable de Compiègne (Figure II.1). Nous avons ainsi mesuré la granulométrie, la densité spécifique de grains et des milieux, la distribution de tailles de pores et la surface spécifique, mais aussi vérifié la charge électrostatique de nos sables pour les caractériser.

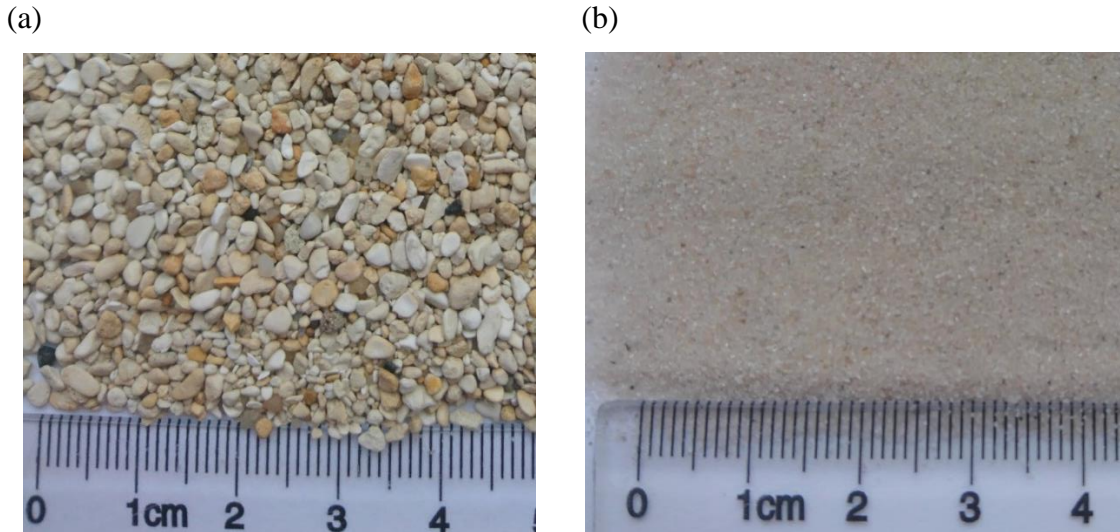


Figure II.1 Observations macroscopiques représentatives (a) du sable de Compiègne et (b) du sable de Fontainebleau

1.1.1. Préparation des milieux poreux

Dans un premier temps, les sables ont été abondamment rincés à l'eau déminéralisée puis plongés dans un bain d'eau déminéralisée soumis aux ultrasons pendant 30 min à 240 W (Sonorex Super 10P DX 102P, Bandelin), dans le but d'éliminer toutes traces de sels ou de matière organique. L'eau déminéralisée utilisée (résistivité 18,2 M Ω cm) est produite en laboratoire au moyen d'une installation comportant des filtres (charbon actif et 1 μ) et un cylindre de résine échangeuse d'ions (Aquadem Veolia Water Technologie). Cette opération de lavage des sables a été répétée jusqu'à ce que l'eau de lavage soit limpide. Les sables ont ensuite été séchés à l'étuve pendant 24 h à 105 °C (étuve U400, Memmert) pour éliminer toute trace d'eau. Ils ont finalement été tamisés (tamis en toile métallique tissée de mailles 0,5 à 2 mm, Retsch) afin d'éliminer les fines poussières et quelques grains grossiers. Les sables ainsi propres, séchés et tamisés ont finalement été stockés dans des flacons de 1 L en verre hermétiquement fermés.

1.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des sables et lits poreux

1.1.2.1. Observation de la morphologie des sables

Les observations macroscopiques de nos sables ont été complétées par des observations au microscope électronique à balayage (MEB XL-30, Philips). Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et la matière engendre la réémission d'électrons secondaires de plus faible énergie, détectés puis traités par le microscope. Cette technique permet de reconstruire de manière précise des images de la surface de nos sables en trois dimensions (Figure II.2). Les analyses

ont été réalisées par le Service d'Analyses Physico-chimiques de l'Université de Technologie de Compiègne.

Les images reconstruites montrent que les grains de sable de Compiègne présentent des pores de différentes tailles, tandis que les grains de sable de Fontainebleau ne présentent *a priori* pas de pores mais des aspérités de surface.

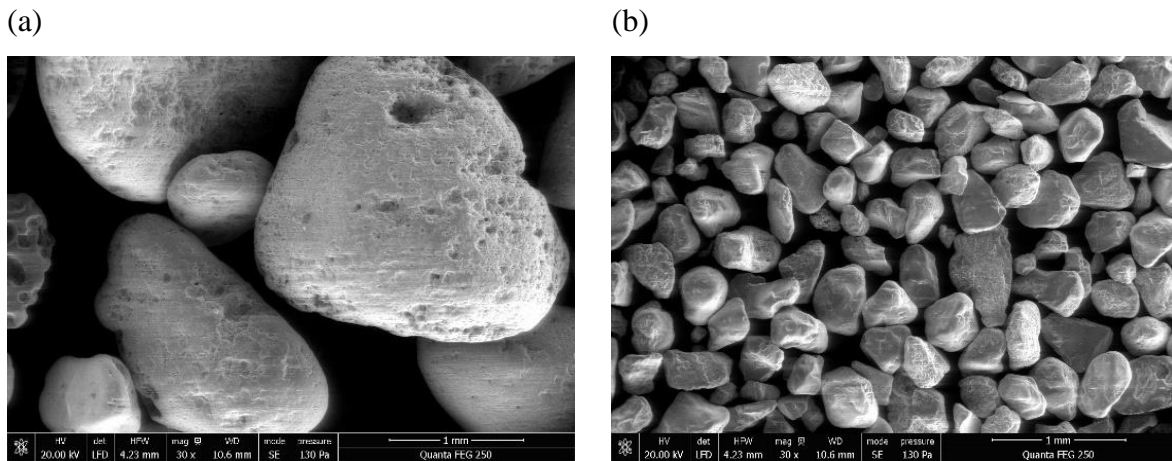


Figure II.2 Images MEB représentatives (a) du sable de Compiègne et (b) du sable de Fontainebleau

1.1.2.2. Mesure de la distribution granulométrique des sables

La granulométrie des sables a été mesurée en utilisant un granulomètre laser Mastersizer 2000, Malvern Instrument Ltd (Figure II.3). Cette technique de mesure repose sur le principe de la diffraction de la lumière. Selon la théorie de Fraunhofer, valable pour des particules de taille supérieure à 10 μm , l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont corrélés à la taille des particules éclairées par un faisceau laser. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Cette technique permet ainsi de déduire le diamètre des particules et de définir la distribution de taille des particules d'un échantillon. Plusieurs grandeurs issues des analyses granulométriques permettent de caractériser nos échantillons de sables : le diamètre médian d_{50} de la population, le diamètre d_{60} pour lequel 60% en masse des particules sont plus petites, le diamètre d_{10} pour lequel 10% en masse des particules sont plus petites et l'indice d'uniformité de Hazen¹ $U_i = d_{60}/d_{10}$. Notons que plus l'indice d'uniformité est proche de 1, plus la population est uniforme en taille. Environ 10 g d'échantillons de sables ont été dispersés avec une pression de 2,5 bar et éclairés avec un rayon laser de longueurs d'onde 633 ou 466 nm pour les plus fines particules. Pour chaque type de sable, les mesures ont été répétées sur trois prélèvements différents.

Les analyses granulométriques montrent que le sable de Compiègne à une distribution de taille de grains comprise entre 0,36 et 1,90 mm avec un diamètre médian $d_{50} = 1,01 \pm 0,07$ mm, tandis que la distribution de taille de grains du sable de Fontainebleau est comprise entre 0,10 et 0,72 mm avec un diamètre médian $d_{50} = 0,30 \pm 0,01$ mm. Par ailleurs, l'indice d'uniformité de sable de Compiègne est de $U_i = 1,70 \pm 0,01$ et celui de Fontainebleau est $U_i = 1,74 \pm 0,01$.

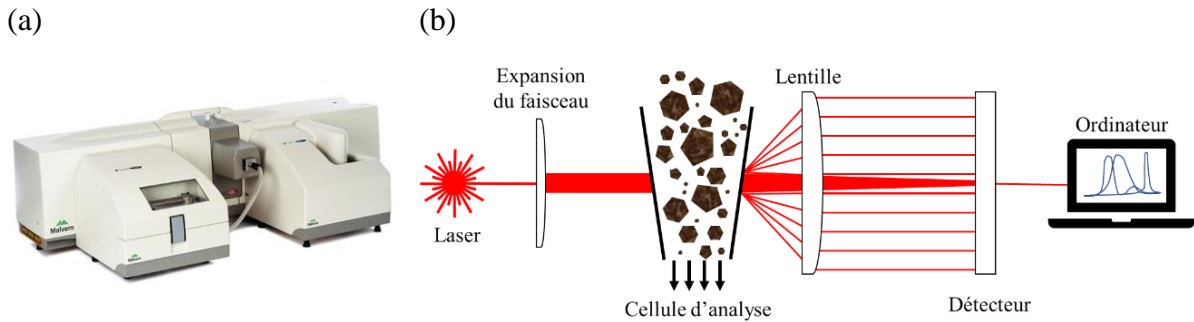


Figure II.3 (a) Image du granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument Ltd et (b) principe de fonctionnement du granulomètre laser

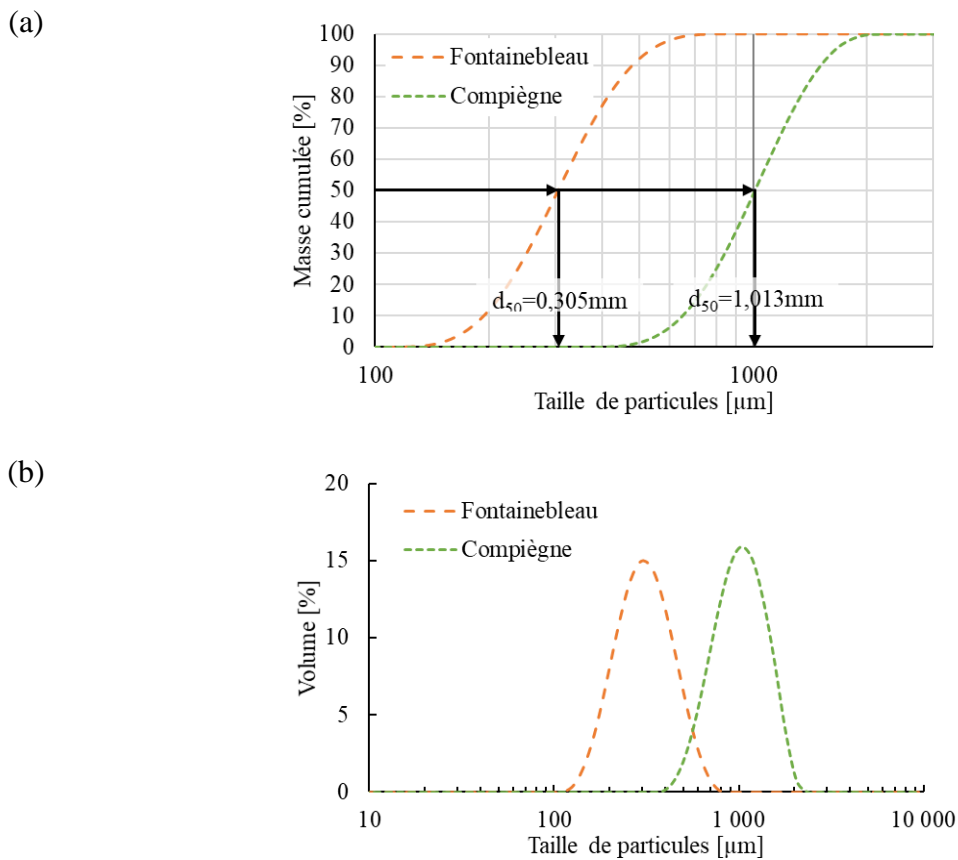
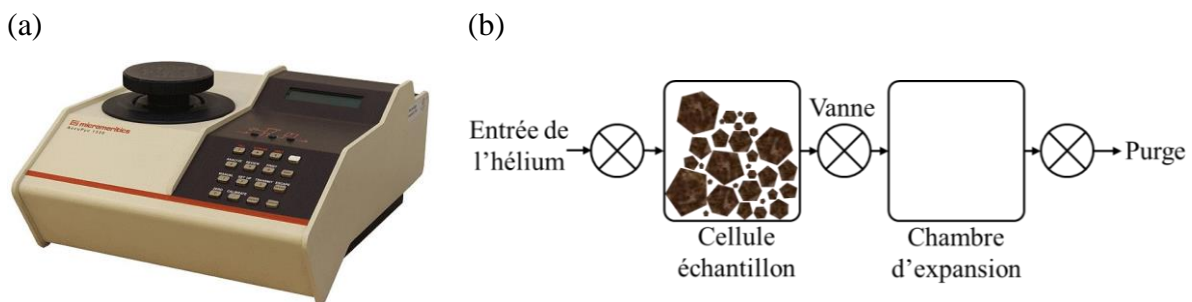


Figure II.4 Courbes caractéristiques de la granulométrie des sables de Fontainebleau et de Compiègne (a) Masse cumulée des particules en fonction de leur diamètre et (b) Distribution de taille de particules en volume

1.1.2.3. Mesure de la densité spécifique des grains de sable

La densité spécifique (ρ_g) des grains de sable a été déterminée avec le pycnomètre à hélium AccuPyc 1330, Micromeritics (Figure II.5). Cette technique consiste à mesurer la variation de pression entre une quantité connue de gaz injecté à une pression donnée dans une enceinte de référence, et ce même gaz détendu dans une enceinte de mesure contenant l'échantillon de masse définie, appelée chambre d'expansion. Le gaz utilisé est de l'hélium car son faible diamètre atomique lui permet de pénétrer les pores ouverts de petites tailles des matériaux analysés. A partir de la variation de pression mesurée, l'application de la loi de Mariotte permet de calculer le volume de la phase solide, et ainsi de remonter à la densité spécifique de nos sables. Les mesures ont été répétées trois fois à 20 °C avec des échantillons d'environ 9 g de sable.

Les densités spécifiques des grains des sables sont respectivement $2,68 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le sable de Compiègne et $2,64 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le sable de Fontainebleau.



1.1.2.4. Mesure de la distribution de tailles de pore

La distribution de tailles de pore des sables a été déterminée par la méthode de porosimétrie à intrusion de mercure avec le porosimètre AutoPore IV 9500 V1.07, Micromeritics (Figure II.6). Cette méthode repose sur les propriétés d'intrusion du mercure dans les pores des matrices : la pression nécessaire pour que le mercure pénètre dans les pores d'un matériau est inversement proportionnelle à la taille des pores. En suivant la pression et le volume de mercure injecté, il est possible d'en déduire la distribution de taille de pores de nos sables. Les analyses ont été réalisées une fois par sable, sur des échantillons de sable d'environ 3 g, préalablement dégazés sous vide par l'appareil.

Le diamètre médian des pores ($d_{50 \text{ pore}}$) du sable de Compiègne est de $87,6 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$, tandis que la mesure indique une valeur de $59,4 \pm 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ pour le sable de Fontainebleau.

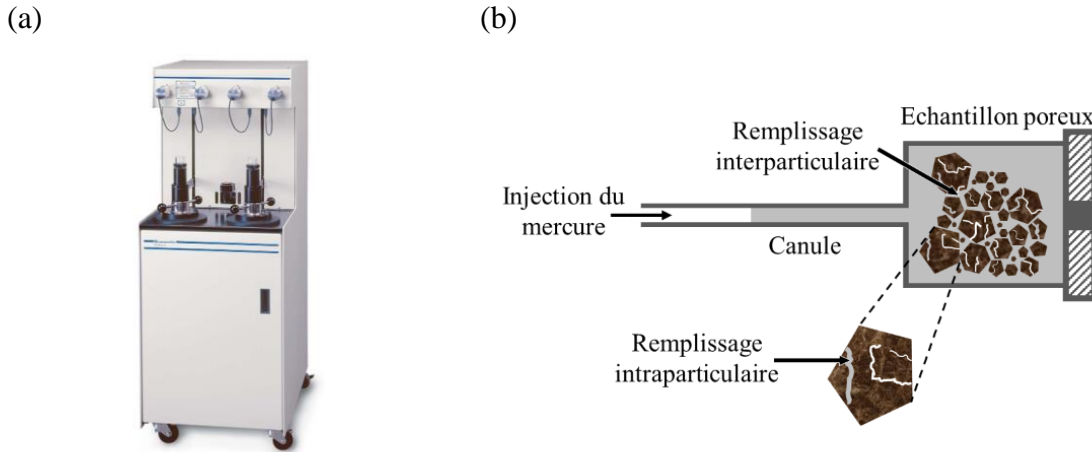


Figure II.6 (a) Image du porosimètre à intrusion de mercure AutoPore IV 9500 V1.07 de Micromeritics et (b) Principe de la porosimétrie à intrusion de mercure

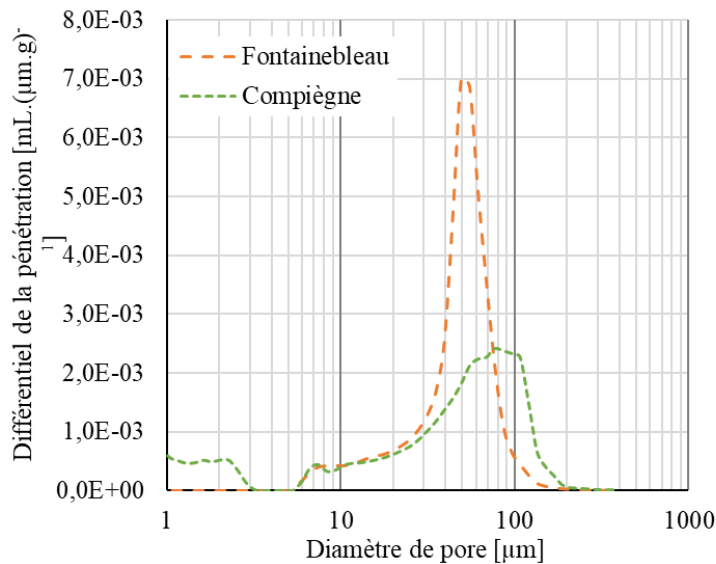


Figure II.7 Distributions représentatives de taille de pore des sables de Compiègne et de Fontainebleau

1.1.2.5. Mesure de la surface spécifique des sables

La surface spécifique de nos deux sables, définie comme la surface disponible sur la masse de sable, a été déterminée avec un analyseur de caractérisation de surface à azote 3Flex de Micromeritics (Figure II.8). Cette grandeur est déterminée en calculant la quantité d'azote adsorbée en monocouche sur la surface du solide. Les échantillons ont été préalablement chauffés à 110 °C pendant 12 h puis dégazés à l'azote en utilisant le préparateur d'échantillon Smart VacPrep de Micromeritics (Figure II.8). Pour chaque type de sable, les mesures ont été effectuées en triplica à une pression relative maximale de 0,3 bar pour une masse d'échantillon d'environ 6 g.

La surface spécifique (S) du sable de Compiègne atteint $2,809 \pm 0,084 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ tandis que les résultats obtenus pour le sable de Fontainebleau ($0,024 \pm 0,014 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ne sont pas exploitables. En effet, la méthode de mesure n'est pas adaptée au milieu non poreux.

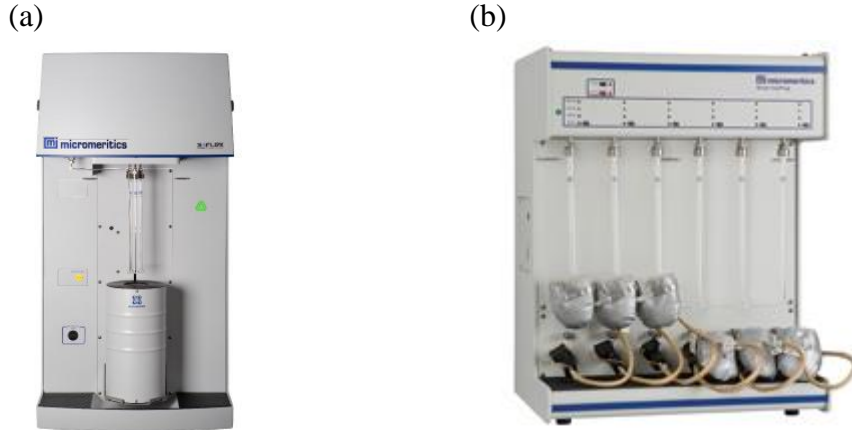


Figure II.8 Images (a) de l'analyseur de caractéristique de surface 3Flex et (b) du dispositif Smart VacPrep de Micromeritics

1.1.2.6. Mesure du Potentiel zêta des sables

Le potentiel zêta ζ représente la charge électrique acquise par une particule en suspension ou en solution qui s'entoure d'un nuage d'ions organisés en double couche électrique (Figure II.9). Le potentiel zêta des deux sables a été mesuré avec un Zetasizer Ultra de Malvern Instrument Ltd (Figure II.10). La mesure repose sur le principe de la diffusion électrophorétique de la lumière (ELS) qui combine la diffusion de la lumière avec l'électrophorèse. La dispersion de sable est introduite dans une cellule contenant deux électrodes, au niveau desquelles est appliqué un champ électrique. Les particules de sable chargées migrent alors vers l'électrode de signe opposé, avec une vitesse dépendant de leur charge (Figure II.10). La mobilité électrophorétique mesurée est ensuite convertie en potentiel zêta selon l'équation de Henry.

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (\text{Eq II.1})$$

avec :

U_E : mobilité électrophorétique [$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

ε : constante diélectrique [$\text{F}.\text{m}^{-1}$]

ζ : potentiel zêta [V]

$f(Ka)$: fonction de Henry [-]

η : viscosité dynamique [$\text{Pa}.\text{s}$]

Si le potentiel zêta est positif, la particule est dite cationique, si le potentiel zêta est négatif, les particules sont dites anioniques. Avant analyse et conformément aux protocoles en vigueur^{2,3}, les sables ont été broyés manuellement au mortier pour obtenir une poudre colloïdale, puis dispersés dans une solution aqueuse de NaCl à 0,1 mM, pour avoir un milieu conducteur. Pour chacun des sables étudiés, les analyses ont été réalisées en triplicat à partir d'une fraction diluée et stable des dispersions préalablement préparées, puis disposée dans des cuves adaptées (référence DTS1070 zetasizer nanoseries, Malvern Panalytical).

Le potentiel zêta ζ du sable de Compiègne est de $-23,2 \pm 2,2$ mV, tandis que celui du sable de Fontainebleau est de $-31,4 \pm 4,6$ mV.

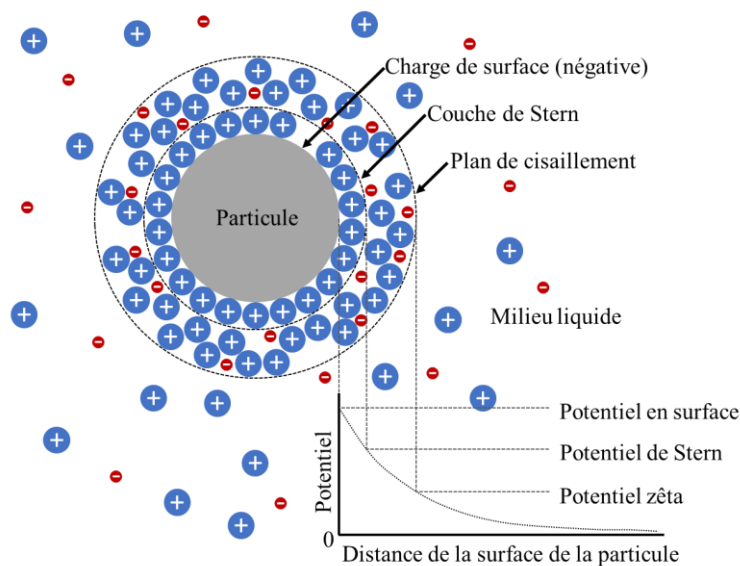


Figure II.9 Représentation du potentiel zêta d'une particule⁴

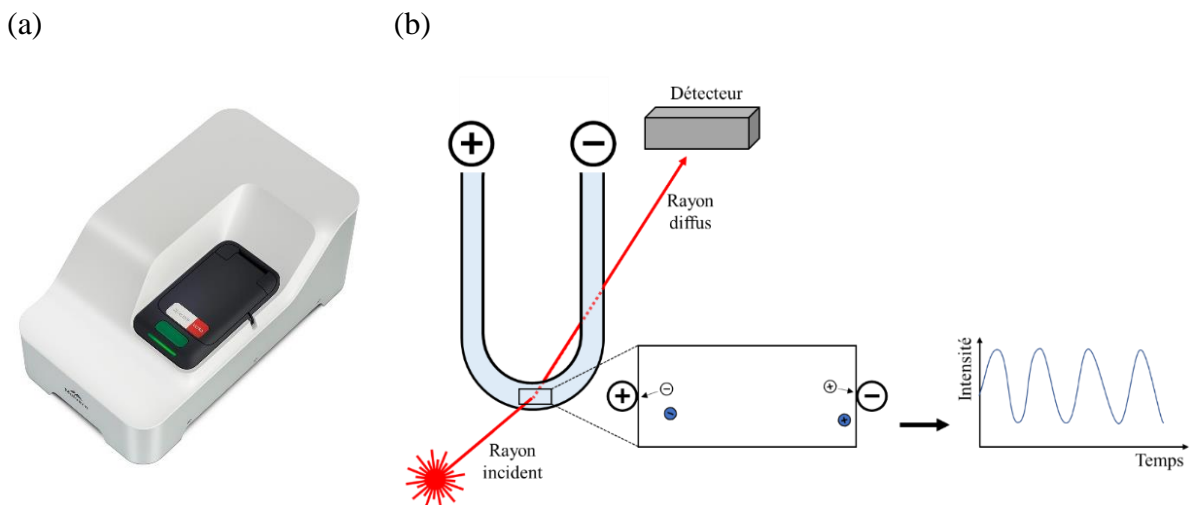


Figure II.10 (a) Image du Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical et (b) principe de la mesure du potentiel zêta

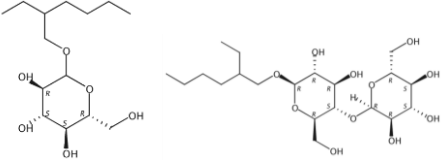
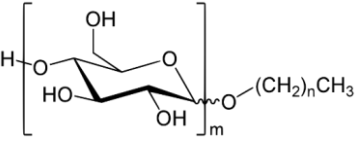
1.2. Caractérisation et dosage des tensioactifs étudiés

Les tensioactifs étudiés dans le cadre de ce projet ont été sélectionnés parmi les produits industriels disponibles sur le marché, en tenant compte des contraintes liées à l'application de la dépollution des sols : origine biosourcée, faible coût, faible toxicité, haute biodégradabilité, charge négative ou nulle, bonne solubilité, HLB entre 13 et 15^{5,6}.... L'ensemble des molécules tensioactives commerciales ainsi sélectionnées est regroupé dans le Tableau II.1. Afin de comparer l'efficacité de ces tensioactifs biosourcés avec une molécule de référence pétrochimique ayant fait ses preuves pour la remédiation des sables pollués aux hydrocarbures, nous avons également étudié le Triton X100^{7,8}. Il est intéressant de noter que le Triton X100 devra être substitué dans toutes ses applications à la demande de l'agence européenne des produits chimiques à partir du 4 janvier 2021. Comme vu précédemment, les tensioactifs utilisés pour le lavage des sols à l'eau assisté doivent présenter de bonnes capacités présumées de mobilisation et de solubilisation du polluant. Nous avons ainsi mesuré et analysé les propriétés de surface et d'auto-assemblage des molécules. Mais les produits utilisés doivent aussi présenter une faible affinité pour le milieu poreux considéré et une bonne solubilité afin d'éviter les phénomènes de rétention dans le sol. Nous avons donc dans un premier temps mesuré la solubilité des produits dans l'eau, le pH et la conductivité, en fonction de la concentration et de la température. Puis dans le but d'analyser et de modéliser les écoulements en milieux poreux et de suivre la percolation de nos solutions tensioactives à travers les sables dans la suite de l'étude, nous avons dans un second temps mesuré la viscosité et déterminé le coefficient de diffusion des produits commerciaux en solutions aqueuses.

1.2.1. Molécules tensioactives commerciales analysées

Nous avons sélectionné 12 produits commerciaux constitués de tensioactifs biosourcés parmi des alkypolyglycosides, des sucroesters et un rhamnolipide. Les fiches techniques des fournisseurs ont permis d'obtenir des informations sur la composition des produits et la structure des composés principaux (pureté, identifiants REACH, CAS, CE, ou HLB) présentées dans le Tableau II.1. Ces composés commerciaux ne sont pas purs à 100%, et parfois vendus sous forme de mélange de molécules tensioactives, probablement dans le but de réduire les coûts de production. Ces tensioactifs ont un HLB élevé compris entre 13 et 15, donné par le fournisseurs ou recalculé selon l'échelle de Griffin⁵, correspondant à des tensioactifs ayant de bonnes capacités de détergence et de solubilisation. Les fiches de données de sécurité des fournisseurs ont notamment permis de renseigner les principaux indicateurs (valeurs limites d'exposition CL50, DL50, NOEL, NOAEL, ou biodégradabilité) de toxicité, écotoxicité et

Tableau II.1 Présentation des produits commerciaux de tensioactifs étudiés (données fournisseurs)

Nature du tensioactif	Nom commercial (*mélange)	Composé principal	Identifiant	HLB fournisseur r/HLB calculé	Matière active (%)	Représentation des composés principaux
Alkyl-polyglycoside	Simulsol AS 48* <i>SEPPIC</i>	2-ethylhexyl mono-Dglucopyranoside 2-ethylhexyl di-Dglucopyranoside	REACH : 01-2119987144-31 CE: 414-420-0	14/13,6	67	 <p>Longueur de la chaîne carbonée : C8</p>
	Simulsol SL 7 G <i>SEPPIC</i>	D-Glucopyranose oligomère heptyl glycoside	REACH: 01-2120088889-28 EC: 807-654-3	14,2/14,5	73,6	 <p><u>Longueur de la chaîne carbonée :</u> Simulsol SL 7 G : C7 Simulsol SL 10 : C10-16 Simulsol SL 26 C : C10-16 Plantacare 1200UP : C10-C16 Plantacare 810 UP : C8-C10 Plantacare 2000UP : C8-C10 et C10-C16 Plantacare 818 UP : C8-C16</p>
	Simulsol SL 10* <i>SEPPIC</i>	D-Glucopyranose oligomère	CAS : 110615-47-9	12,6/12,5	54,7	
	Simulsol SL 26 C* <i>SEPPIC</i>	D-Glucopyranose oligomère	CAS : 110615-47-9	12/12,5	51,0	
	Plantacare 1200UP* <i>BASF</i>	D-Glucopyranose oligomère alkyl glycosides	CAS : 110615-47-9	16-17/13	50-53	
	Plantacare 810 UP* <i>BASF</i>	D-Glucopyranose oligomère	CAS : 68515-73-1	15-16/14	62-65	
	Plantacare 2000UP* <i>BASF</i>	Alkyl polyglycoside	CAS : 110615-47-9	13/13,7	51-55	
	Plantacare 818 UP* <i>BASF</i>	Alkyl Glucoside	CAS : 141464-42-8	15-16/14,4	51-53	

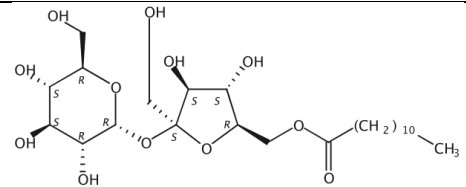
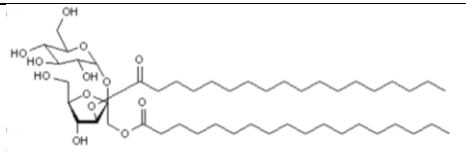
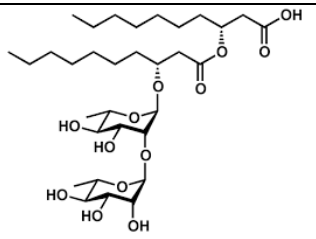
Sucroester	L70-C <i>Sisterna</i>	α -d-glucopyranose β -d-fructopyranosyl dodecanoate	CAS : 37266-93-6	-/14,1	37,9	 <p>Longueur de la chaîne carbonée : C12</p>
	SP70-C* <i>Sisterna</i>	Sucrose palmitate-stearate	CAS : 84066-95-5	-/-	>90	 <p>Longueur de la chaîne carbonée : C16-C18</p>
Rhamnolipide	R90 <i>Sigma Aldrich</i>	Rhamnolipide	CAS : 869062-42-0	-/14,4	90	 <p>Longueur de la chaîne carbonée : Non communiqué</p>
	Synthétique	Triton X100 <i>Alfa Aesar</i>	Triton X100	CAS : 9002-93-1	13,4/13,4	99

Tableau II.2 Toxicité, écotoxicité et biodégradabilité des composés tensioactifs commerciaux étudiés (d'après les fiches de données de sécurité des fournisseurs)

Nom commercial du produit	Toxicité	Ecotoxicité et biodégradabilité
Plantacare 1200UP	Oral - LD50 > 5000 mg.kg ⁻¹ (rat, OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques) Directive 401) Cutané - LD50 > 5000 mg.kg ⁻¹ (lapin, OCDE Directive 402)	CL50 (96 h) : 2,95 mg.L ⁻¹ (Poisson, Brachydanio rerio, OCDE 203; ISO 7346; 84/449/EEC) CE50 (48 h) : 7 mg.L ⁻¹ (Invertébré, Daphnia magna, Directive 92/69/EEC) CL50 (10 jours) : 650 mg.kg ⁻¹ (Plante, Corophium volutator) Toxicité chronique pas d'effets observables à 1,8 mg.L ⁻¹ (28 jours) (Poisson, Brachydanio rerio, OCDE directive 204) Toxicité chronique - EC10 : 1,76 mg.L ⁻¹ (21 jours) (Invertébré, Daphnia magna, OCDE directive 202)
Plantacare 810 UP	Oral - DL50 > 5000 mg.kg ⁻¹ (rat, OCDE Directive 401) Cutané - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (lapin, OCDE Directive 402)	CL50 > 100 mg.L ⁻¹ (Poisson, Brachydanio rerio, DIN EN ISO 7346-2) CL50 > 100 mg.L ⁻¹ (Invertébré, Daphnia magna, OCDE directive 202, part 1) CE50 > 10 - 100 mg.L ⁻¹ , (Plante, Scenedesmus subspicatus, Directive 88/302/EEC) Toxicité chronique sans d'effets observables > 1- 10 mg.L ⁻¹ (Brachydanio rerio, OCDE directive 204) Toxicité chronique sans d'effets observables > 1- 10 mg.L ⁻¹ (Daphnia magna, OCDE directive 202, part 2)
Plantacare 2000UP	Oral - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (rat, OCDE Directive 401) Cutané - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (lapin, OCDE Directive 402)	CL50 > 10-100 mg.L ⁻¹ (Poisson, DIN EN ISO 7346-2)
Plantacare 818 UP	Oral - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹	CL50 > 10-100 mg.L ⁻¹ (Poisson, DIN EN ISO 7346-2)
Simulsol AS 48	Oral - NOAEL Subchronique: 150 mg.kg ⁻¹ pendant 90 jours (méthode OCDE 408) Oral - NOEL Subaigüe : 250 mg.kg ⁻¹ (OCDE directive 414)	CE50 (aigüe) 98 mg.L ⁻¹ (72h) (Algue, Pseudokirchnerella subcapitata) CE50 > 100 mg.L ⁻¹ (48h) CL50 > 310 mg.L ⁻¹ (72h) (Poisson, Oncorhynchus mykiss) Biodégradabilité dans l'eau de mer : 67% en 28 jours (OCDE directive 306)

Simulsol SL 7 G	Oral - NOAEL Subchronique: 1000 mg.kg ⁻¹ pendant 90 jours	CE50 > 100 mg.L ⁻¹ (exposition 72h) (Algues, Pseudokirchnerella subcapitata, OCDE directive 201) CE50 >100 mg.L ⁻¹ (exposition 48h) (Invertébré, Daphnia magna, OCDE directive 202) Biodégradabilité en boue activée (dosage 100 mg.L ⁻¹) : 82,25% en 28jours (OCDE directive 301F) CE50 (aigüe) : 19,3 mg.L ⁻¹ (exposition 72h) (Algues, Skeletonema costatum, méthode ISO 10253 2006)
Simulsol SL 10	Cutané - DL50 >2000 mg.kg ⁻¹ (méthode OCDE 402) Oral - DL50 > 5000 mg.kg ⁻¹ (OCDE directive 401) Oral - NOAEL Subchronique: 1000mg.kg ⁻¹ pendant 90 jours	CL50 (aigüe) : 33,2 mg.L ⁻¹ (exposition 48h) (Crustacés, Acartia tonsa, méthode ISO 14669 1999) CL50 (aigüe) : 42 mg.L ⁻¹ (exposition 96h) (Poisson, Scopthalmus maximus, OCDE directive 203) CE50 (aigüe) : 5 à 38 mg.L ⁻¹ (exposition 72h) (Algues, Desmodesmus subspicatus) CE50 (aigüe) : 7 à 14 mg.L ⁻¹ (exposition 48h) (Crustacés, Daphnia magna, OCDE directive 202) CE50 (aigüe) : 2,95 à 5,9 mg.L ⁻¹ (exposition 96h) (Poisson, Danio rerio, OCDE directive 203) NOEL (aigüe) : 1 à 4 mg.L ⁻¹ (exposition 21j) (Crustacés, Daphnia magna, OCDE directive 202)
Simulsol SL 26 C	Cutané - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (OCDE directive 402) Oral - DL50 > 5000mg.kg ⁻¹ (OCDE directive 401) Oral - NOAEL Subchronique: 1000mg.kg ⁻¹ pendant 90 jours	CE50 (aigüe) : 5 à 38 mg.L ⁻¹ (exposition 72h) (Algues, Desmodesmus subspicatus, méthode ISO 10253 2006) CE50 (aigüe) : 7 à 14 mg.L ⁻¹ (exposition 48h) (Crustacés, Daphnia magna, OCDE directive 202) CE50 (aigüe) : 2,95 à 5,9 mg.L ⁻¹ (exposition 96h) (Poisson, Danio rerio, OCDE directive 203) NOEL (aigüe) : 1 à 4 mg.L ⁻¹ (exposition 21j) (Crustacés, Daphnia magna, OCDE directive 202)
L70-C	Oral - DL50: 2000 mg.kg ⁻¹ (rat)	Toxicité poisson LC50 : 33 mg.L ⁻¹ (poisson zébré, OCDE directive 203) Biodégradabilité <80% après 28 jours (OCDE 301B-1994)
SP70-C	Oral - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (rat)	CL50 : 3,3 mg.L ⁻¹ (Poisson zèbre, OCDE 203-1996) CE50 : >100 mg.L ⁻¹ (Daphia M. OCDE 202-1998) Biodégradabilité <80% après 28 jours (OCDE 301B-1994)
PS750-C	Oral - DL50 > 2000 mg.kg ⁻¹ (rat)	Biodégradabilité <60% après 28 jours
R90	Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC (Centre international de recherche sur le cancer) Toxicité aiguë par voie orale Catégorie 4 (H302)	
Triton X100	Lésions oculaires graves/irritation oculaire Catégorie 1 (H318)	Toxicité aquatique chronique Catégorie 3 (H412)

biodégradabilité des produits regroupés dans le Tableau II.2. Ces indicateurs montrent que les tensioactifs sélectionnés sont peu toxiques pour l'homme et ne présentent pas de dangers notables pour l'environnement. De plus, pour ceux dont l'information est disponible, la biodégradabilité des molécules biosourcées étudiées est élevée⁹.

1.2.2. Caractérisation physicochimique des molécules tensioactives

Pour chacun des produits commerciaux sélectionnés, nous avons préparé des solutions aqueuses sur une large gamme de concentrations, de $5 \cdot 10^{-3}$ à 15 g.L^{-1} , dans le but d'analyser leurs propriétés physico-chimiques. Les solutions ont été préparées par dispersion (pour le rhamnolipides sous forme solide) ou solubilisation (pour les autres produits liquides) des produits commerciaux sous agitation magnétique dans de l'eau déminéralisée produite au laboratoire (Aquadem/Véolia Water). L'eau déminéralisée utilisée est caractérisée par une résistivité de $\approx 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$, une tension de surface de $\approx 72 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$, une conductivité de $0,026 \pm 0,005 \text{ mS.cm}^{-1}$, un pH de $5,44 \pm 0,15$, une viscosité cinématique de $1,003 \pm 0,002 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ et une viscosité dynamique de $1,002 \pm 0,002 \text{ mPa.s}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour éviter toute contamination entre les différentes solutions aqueuses préparées, la verrerie ainsi que les outils de mesure ont été soigneusement nettoyés à l'eau déminéralisée et à l'acétone entre chaque analyse. Par ailleurs, l'étalonnage des appareils de mesure utilisés a été réalisé ou vérifié avant les expérimentations ponctuelles et régulièrement lors des campagnes de mesures.

1.2.2.1. Vérification de la solubilité

La solubilité dans l'eau des produits commerciaux a été vérifiée à basse température ainsi qu'à température ambiante. Pour cela, les solutions aqueuses de tensioactifs préparées à différentes concentrations ont été stockées au laboratoire à température ambiante $20 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ et au réfrigérateur à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ (SBM1822 V/HA, Hotpoint) pendant 7 jours. Les solutions ont été régulièrement contrôlées dans le but d'observer la présence ou la formation d'éventuelles particules en suspension, signe d'une mauvaise solubilité qui risquerait d'augmenter la rétention du tensioactif dans le milieu poreux.

1.2.2.2. Mesure du pH et de la conductivité

Le pH et la conductivité des solutions aqueuses de tensioactifs ont été suivis au cours des expérimentations. En effet, une solution avec un pH trop faible ou au contraire trop élevé peut avoir pour conséquence une perturbation du milieu avec une baisse des populations de microorganismes. D'autre part, une acidification du milieu peut être le signe de la prolifération de bactéries et donc de la détérioration des propriétés de la solution. Le pH a été mesuré avec un pH-mètre SevenCompact de Mettler Toledo doté d'une sonde Inlab Versatile Pro Electrolyte

3mol.L⁻¹KCl, et la conductivité avec un conductimètre CDM92 de Radiometer Copenhagen avec une sonde de platine (Figure II.11). Les mesures ont été réalisées à température ambiante.

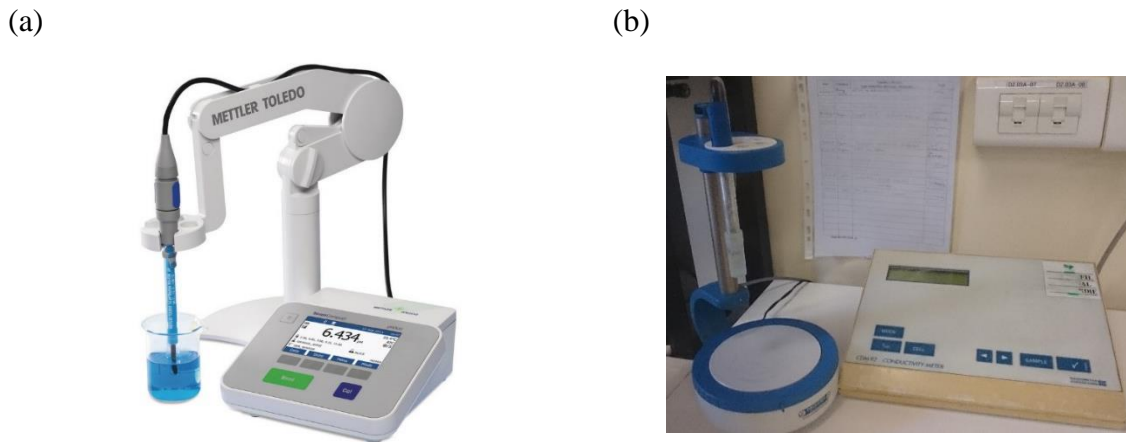


Figure II.11 (a) Image du pH-mètre SevenCompact de Mettler Toledo et (b) Image du conductimètre CDM92 de Radiometer Copenhagen

1.2.2.3. Mesure de la viscosité

La viscosité des solutions aqueuses de tensioactifs a été mesurée avec un viscosimètre capillaire AVS400 de Schott-Geräte (Figure II.12). Cet appareil de mesure convient à l'analyse de liquides newtoniens ayant une viscosité cinématique supérieure à 0,35mm².s⁻¹.

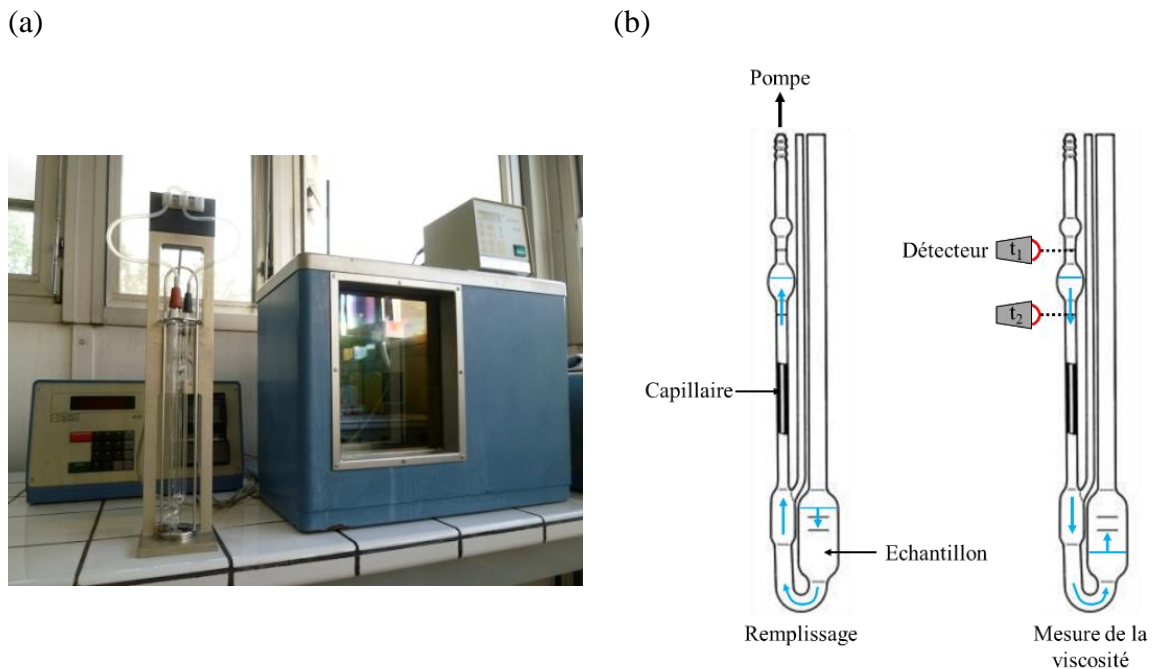


Figure II.12 (a) Image du viscosimètre capillaire Schott-Geräte et (b) principe de mesure de la viscosité

Afin de déterminer la viscosité de nos solutions de tensioactifs, un volume précis de solution délimité par deux repères coule à travers un tube capillaire de dimensions définies.

L'appareil mesure alors le temps nécessaire à la solution pour passer d'un point à un autre. La viscosité cinématique du liquide est déterminée à partir de du temps d'écoulement dans le capillaire selon la loi de Hagen-Poiseuille :

$$v = K_v \cdot t_v \quad (\text{Eq II.2})$$

avec :

v : viscosité cinématique [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

K_v : constante de l'appareil [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$]

t_v : temps d'écoulement dans le capillaire [s]

Il est nécessaire au préalable de réaliser une mesure avec l'eau déminéralisée comme liquide de référence de viscosités dynamique et cinématique connue, afin de déterminer la constante de l'appareil ($K_v=0,0095 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ dans notre cas). Ces mesures ont ainsi été réalisées en triplica à 20°C sur des volumes de 15 mL pour chacune des solutions aqueuses de tensioactif.

1.2.2.4. Détermination du coefficient de diffusion

La tension de surface dynamique des produits commerciaux en solutions aqueuses a été mesurée selon la méthode de la pression maximale de bulle avec un tensiomètre BP2 de Krüss (Figure II.13). Cette méthode permet de mesurer l'évolution de la tension de surface des systèmes au temps très courts, avant l'atteinte de l'équilibre. La méthode de mesure consiste à former des bulles de gaz inerte à l'extrémité d'un capillaire en verre de diamètre connu plongé dans la solution de tensioactifs. Lors de la formation de la bulle, la pression du gaz au sein de la bulle est fonction de son rayon de courbure. La pression du gaz augmente dans un premier temps, atteint une valeur maximale lorsque le rayon de la bulle est égal à celui du capillaire, puis diminue en même temps que la bulle croît et se détache finalement du capillaire (Figure II.13). L'âge de surface de la bulle est défini comme le temps nécessaire pour atteindre la pression maximale au sein de la bulle, et il est possible de faire varier cet âge de surface en formant plus ou moins rapidement la bulle. La tension de surface pour un âge de surface défini est calculée à la pression maximale, en fonction du diamètre du capillaire, en appliquant la loi de Laplace :

$$P_{max} - P_{atm} = \frac{2\gamma}{R_c} + \rho_f g h \quad (\text{Eq II.3})$$

avec :

P_{max} : pression maximale de bulle [Pa]

P_{atm} : pression atmosphérique [Pa]

γ : tension de surface [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]

R_c : rayon du capillaire [m]

ρ_f : masse volumique de la solution tensioactive [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

g : gravité [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]

h_c : distance entre la surface et l'extrémité du capillaire [m]

(a)



(b)

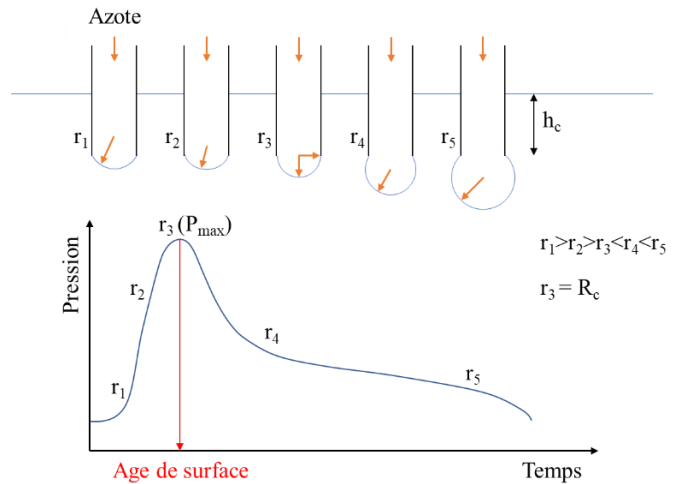


Figure II.13 (a) Image du tensiomètre BP2 de Krüss et (b) schéma explicatif de la méthode de mesure de la pression maximale de bulle

Cette méthode permet de tracer une courbe d'évolution de la tension de surface en fonction de l'âge de surface des bulles. Les molécules tensioactives en solution aqueuse devant migrer jusqu'à la surface de la bulle pour diminuer la tension de surface, cette mesure permet donc de relier la cinétique d'adsorption des molécules tensioactives à la surface et de déduire les coefficients de diffusion des molécules en solution aqueuse selon l'équation de Joos et Rillaerts¹⁰ (Eq II.4).

$$\gamma_t = \gamma_0 - 2RTC \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq II.4})$$

avec :

γ_t : tension de surface à l'âge de surface t [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]

γ_0 : tension de surface du solvant pur [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]

R : constante universelle des gaz parfaits [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

T : température absolue [K]

C : concentration en tensioactif [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]

D : coefficient de diffusion [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]

L'azote est ici utilisé comme gaz inerte pour former les bulles et le tensiomètre permet de plonger le capillaire en verre silanisé (rendu hydrophobe) à une profondeur constante. Les

mesures de tensions de surface dynamiques pour des âges de surface de bulle variant de 20 à 50000 ms sont réalisées en triplicat pour chacune des solutions aqueuses étudiées, afin d'obtenir les coefficients de diffusion des molécules commerciales en fonction de la concentration. Les mesures sont réalisées à 25 °C grâce à une circulation d'eau thermorégulée au niveau du porte échantillon.

1.2.2.5. *Mesure des propriétés de surface et interfaciales à l'équilibre*

Trois méthodologies différentes et trois appareils de mesures ont été utilisés pour mesurer et déterminer les propriétés de surface et interfaciales de nos solutions aqueuses de tensioactifs. La méthode de la lame de Wilhelmy a été appliquée pour mesurer les tensions de surface à l'équilibre et déterminer la CMC et l'excès de surface des produits commerciaux. Les tensions interfaciales à l'équilibre et les CMC interfaciales ont été mesurées avec la méthode de la goutte pendante pour les tensions interfaciales au-delà de 3 mN.m⁻¹, et avec la méthode de la goutte tournante pour les faibles tensions interfaciales.

Les tensions de surface à l'équilibre ont été mesurées avec un tensiomètre K100 de Krüss (Figure II.14) et une lame de Wilhelmy en platine. Cette méthode consiste à mesurer la force capillaire exercée par le ménisque qui se forme de chaque côté d'une lame mince lorsque celle-ci est mise en contact avec la surface du liquide à caractériser (Figure II.14). La microbalance du tensiomètre permet de mesurer avec précision la masse du ménisque formé pour en déduire la force capillaire qui est proportionnelle au périmètre mouillé, à l'angle de contact entre la lame et le liquide, et à la tension de surface. La tension de surface du liquide étudié est ensuite calculée selon l'équation établie par Ludwig Wilhelmy :

$$F = M_{\text{ménisque}} \times g = P_m \times \gamma \times \cos\theta_w \quad (\text{Eq II.5})$$

avec :

$M_{\text{ménisque}}$: masse du ménisque de liquide [kg]

g : accélération de la pesanteur [m.s⁻²]

P_m : périmètre mouillé de la lame, avec $P_m = 2 \times (d+l)$ [m]

d : épaisseur de la lame [m]

l : largeur de la lame [m]

γ : tension de surface [N.m⁻¹]

θ_w : angle de contact tangentiel [°]

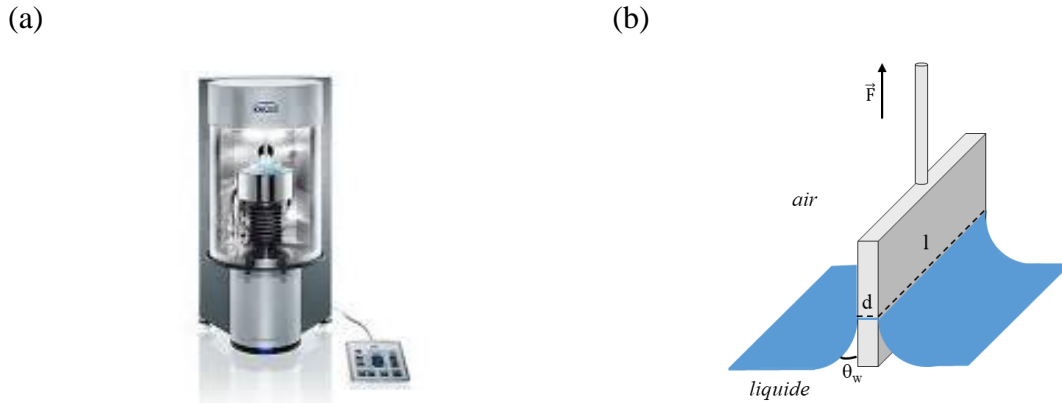


Figure II.14 (a) Image du tensiomètre K100 Krüss et (b) schéma représentatif de la méthode de la lame de Wilhelmy (adapté de Bois¹¹)

En pratique, la lame de platine est soigneusement nettoyée à l'eau déminéralisée et à l'acétone pour être exempte de toute impureté tensioactive ou poussières pouvant altérer la mesure, puis passée sous la flamme bleue d'un bec bunsen afin d'obtenir une mouillabilité optimale avec le liquide. Les mesures ont été réalisées à 25 °C via un bain thermostaté assurant une circulation d'eau au niveau du porte échantillon du tensiomètre. Par ailleurs, la stabilité des propriétés de surface et interfaciales des produits commerciaux a été vérifiée en mesurant régulièrement ces propriétés sur des échantillons de solutions aqueuses de tensioactif stockées dans un flacon en verre hermétiquement fermé, à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Le suivi de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs permet ensuite de déduire la CMC, la tension de surface au plateau (γ_{CMC}), l'excès de surface maximum (Γ_{max}) et l'aire minimale (A_{min}) occupées par une molécule tensioactive à la surface. Cela nous permettra par la suite de décrire l'état d'empilement des molécules tensioactives à l'interface.

L'évolution de la tension de surface pour des concentrations en dessous de la CMC a été modélisée via l'équation semi-empirique de Szyszkowski (Eq II.6), dans le but de déterminer avec plus de précision la CMC et l'excès de surface maximum Γ_{max} .

$$\gamma_0 - \gamma = b \cdot \ln(1 + aC) \quad (\text{Eq II.6})$$

avec :

γ : tension de surface de la solution [N.m^{-1}]

γ_0 : tension de surface du solvant pur [N.m^{-1}]

b : constante du mélange [N.m^{-1}]

a : activité capillaire spécifique [L.g^{-1}]

C : concentration en tensioactif de la solution [g.L^{-1}]

La tension interfaciale supérieure à 3 mN.m^{-1} entre les solutions de tensioactifs et le polluant a été réalisée avec le dispositif à goutte pendante du tensiomètre Tracker de Teclis Scientific (Figure II.15). La méthode de la goutte pendante consiste à analyser la forme d'une goutte en équilibre créée à l'extrémité d'un capillaire plongé dans un second liquide, pour mesurer la tension interfaciale entre les deux liquides immiscibles. La goutte formée est en équilibre entre deux forces contraires : la pesanteur tend à allonger la forme de la goutte alors que la tension interfaciale tend à lui donner une forme sphérique (Figure II.15). L'analyse du profil de la goutte en équilibre permet de déterminer la tension interfaciale en combinant l'équation de Laplace-Young (Eq II.7) et la loi de l'hydrostatique (Eq II.8).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Eq II.7})$$

avec :

ΔP : différence de pression aux bornes de l'interface [Pa]

R_1 et R_2 : rayons de courbure principaux de la goutte [m]

$$\Delta P = \rho g z \quad (\text{Eq II.8})$$

avec :

ρ_f : masse volumique à l'intérieur de la goutte [g.cm^{-3}]

g : accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]

z_h : altitude du point M sur le contour de l'image de la goutte [m]

Les mesures ont été effectuées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en triplicat pendant une durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les gouttes ont été formées avec des seringues de référence 500F-LL-GT (SGE Analytical) et des aiguilles de référence 79360 G16 à G20 (Cadence).

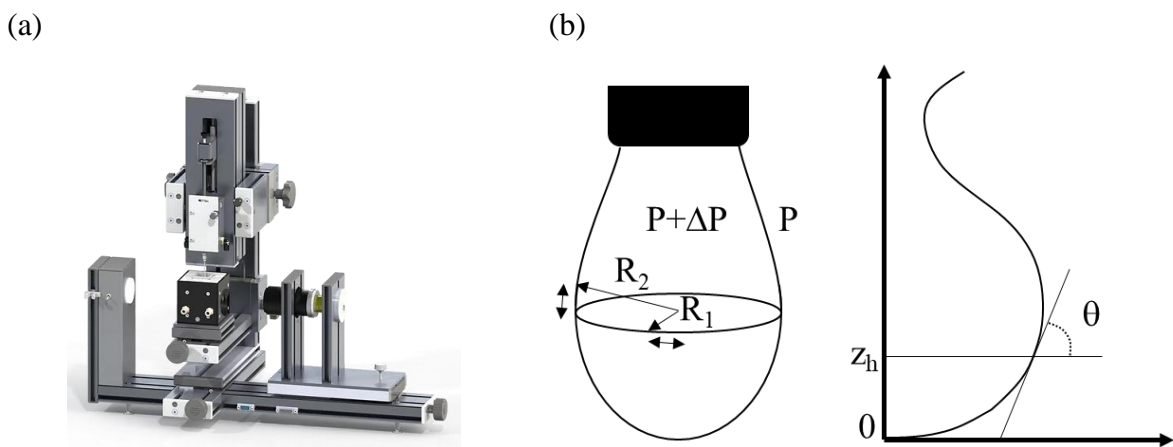


Figure II.15 (a) Image du Tracker de Teclis Scientific et (b) Profil schématisé d'une goutte à l'équilibre analysée par la méthode de la goutte pendante

Pour les plus faibles tensions interfaciales entre les solutions de tensioactifs et le polluant, les mesures ont été effectuées avec le tensiomètre à goutte tournante SDT de Krüss (Figure II.16). Cette méthode consiste à analyser la forme d'une goutte de phase légère formée dans un tube disposé horizontalement, rempli d'une phase lourde et mis en rotation. Sous l'effet de la rotation, la solution tensioactive (la phase lourde) va se retrouver au niveau de la paroi du tube, tandis que le polluant (phase légère) se positionner au centre du tube. En fonction de la vitesse de rotation, la goutte de polluant va se déformer. Les équations de Vonnegut (Eq II.9) et de Young-Laplace (Eq II.7) permettent alors de calculer la tension interfaciale à partir du diamètre de goutte, de la vitesse de rotation et des densités des deux phases^{12,13}.

$$\gamma_{int} = \frac{r^3 \omega^2 \Delta\rho}{4} \quad (\text{Eq II.9})$$

avec :

γ_{int} : tension interfaciale [N.m^{-1}]

r : rayon de la goutte [m]

ω : vitesse de rotation [s^{-1}]

$\Delta\rho$: différence de densité entre les deux phase [kg.m^{-3}]

Pour chaque solution tensioactive analysée, la phase lourde est injectée dans le tube avec une seringue P/N 37134 de 500 μL (Krüss) et le polluant via un capillaire intégré dans le dispositif, en évitant l'intrusion de bulles d'air. Les mesures ont été effectuées à 25 °C, avec des vitesses de rotation variant de 2000 à 15500 tr.min^{-1} . La durée des expériences a été adaptée en fonction des systèmes jusqu'à atteindre l'équilibre.

(a)



(b)

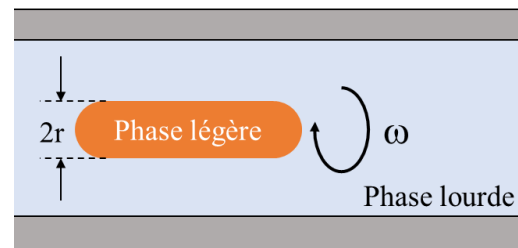


Figure II.16 (a) Image du tensiomètre SDT de Krüss et (b) Principe de la mesure de la tension interfaciale par la méthode de Vonnegut

1.2.2.6. Mesure du Potentiel zêta des micelles

Le potentiel zêta des tensioactifs commerciaux en solutions aqueuses a été mesuré avec un Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical. Le principe de mesure et le matériel utilisé ont été décrits précédemment (chapitre II.1.1.2.6) pour la mesure du potentiel zêta des grains de sables. Les mesures ont été réalisées à 25 °C en triplica dans des cuves dédiées (référence DTS1070

zetasizer nanoseries, Malvern Panalytical) pour chacune des solutions aqueuses de tensioactives analysées. Pour toutes les mesures, les concentrations étaient supérieures à la CMC des tensioactifs afin de suivre la charge des micelles tel que décrit dans la littérature¹⁴.

1.2.2.7. *Evaluation de la taille des micelles en solution*

La taille des micelles en solutions aqueuses en fonction de la concentration en tensioactif a été évaluée avec un Zetasizer Ultra de Malvern Panalytical (Figure II.17) en appliquant la méthode de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) multi-angle. Cette méthode permet de mesurer la diffusion de la lumière laser à différentes intensités qui a été générée par le mouvement brownien des molécules ou particules de taille submicronique, telles que les micelles. L'analyse des variations d'intensité permet d'évaluer la vitesse du mouvement Brownien et d'en déduire le coefficient de diffusion des micelles et ainsi la taille puis la distribution de taille des micelles selon la relation de Stokes-Einstein (Eq II.10) :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{Eq II.10})$$

avec :

R_h : rayon hydrodynamique [m]

k_B : constante de Boltzmann [J.K⁻¹]

T : température [K]

D : coefficient de diffusion [m².s⁻¹]

η : viscosité dynamique de la solution [Pa.s]

Seules les solutions aqueuses de concentration en tensioactif comprise entre 0,05 et 10 CMC ont été analysées afin d'étudier la formation et l'évolution de la taille des micelles ou agrégats auto-assemblés en fonction de la concentration en tensioactifs. Les solutions aqueuses ont été placées dans des cuves en polystyrène (référence 67.754, Sarstedt). Les mesures ont été réalisées à 25 °C et répétées au minimum trois fois pour chacune des solutions étudiées.

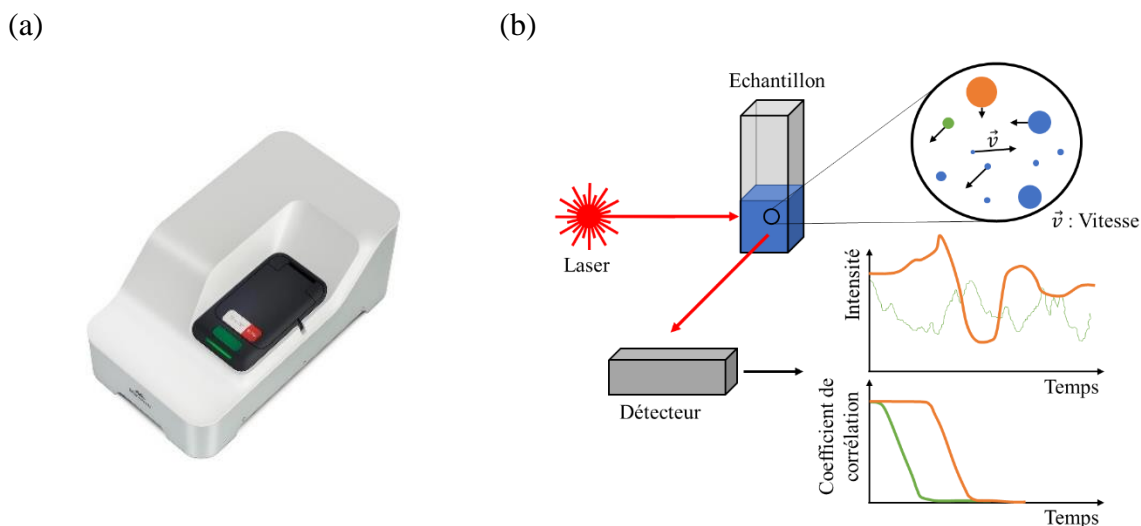


Figure II.17 (a) Image du Zetasizer Ultra de Malvern et (b) Schéma explicatif de la méthode DLS

1.2.3. Méthodes de suivi des tensioactifs

Afin d'étudier l'écoulement des solutions tensioactives à travers nos milieux poreux et de comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire de détecter la présence et suivre l'évolution de la concentration en tensioactifs à travers les sols sableux au cours des expériences. Compte tenu de la diversité des molécules tensioactives commerciales utilisées lors de ce projet, les méthodes de dosage ont été sélectionnées en fonction de la nature de chacun des tensioactifs, dans le but d'acquérir rapidement des données fiables et précises. Les composés tensioactifs étudiés en écoulement sont : le Triton X100 de Alfa Aesar, le Plantacare 1200UP de BASF, le L70C de Sisterna et le R90 de Sigma Aldrich. Les produits tensioactifs commerciaux comportant un chromophore ont été directement dosés par spectrophotométrie UV/visible. Cette méthode repose sur le principe de la mesure de l'absorbance de la solution tensioactive à une longueur d'onde donnée. Les composés tensioactifs commerciaux biosourcés ne possédant pas de chromophore ont dans un premier temps été mis en jeu dans une réaction colorimétrique, puis les changements de couleur induits lors la réaction ont permis dans un second temps de doser nos molécules tensioactives en solution par spectrophotométrie UV/visible. Les mesures d'absorbance ont toutes été réalisées en triplicat à 25 °C via un spectrophotomètre Lambda 12 UV/Vis de Perkin Elmer. Des cuves de spectrophotométrie en polyméthacrylate de méthyle de 1,5mL (référence 634-0678, VWR) ont été utilisées pour contenir les échantillons de solutions tensioactives pendant la mesure.

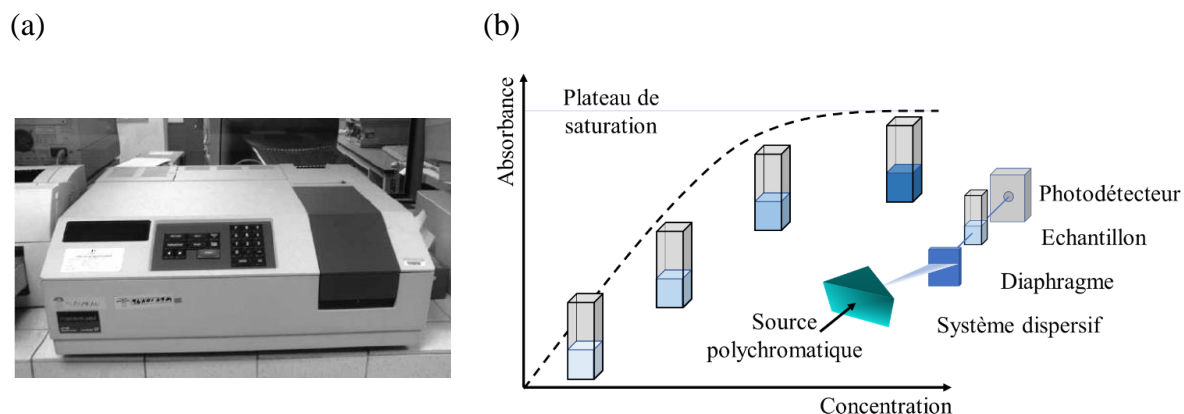


Figure II.18 (a) Image du spectrophotomètre lambda 12 de Perkin Elmer et (b) principe de la mesure par spectrophotométrie

L'exactitude de chacune des méthodes de dosage colorimétrique a été vérifiée en appliquant la méthode sélectionnée à des mélanges réactionnels réalisés avec des réactifs purs tels que du glucose (VWR Chemicals, >99%) et du saccharose (Fischer Scientific, grade laboratoire) pour le dosage des sucroesters, et du rhamnose monohydraté (Alfar Aesar, 99%) pour le dosage des rhamnolipides. Avant d'effectuer les courbes d'étalonnage, un balayage en longueurs d'onde a été réalisé afin de s'assurer que les longueurs d'onde de référence recensées dans la littérature étaient adéquates.

1.2.3.1. Dosage du Triton X100

La molécule de Triton X100 présentant une absorbance du spectre de lumière à une longueur d'onde de 226 nm¹⁵, cette molécule a été directement dosée par spectrophotométrie. La courbe d'étalonnage moyenne réalisée à partir des solutions aqueuses de Triton X100 à différentes concentrations montre une corrélation linéaire entre l'absorbance mesurée à 226 nm et la concentration en Triton X100, avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,999 (Figure II.19).

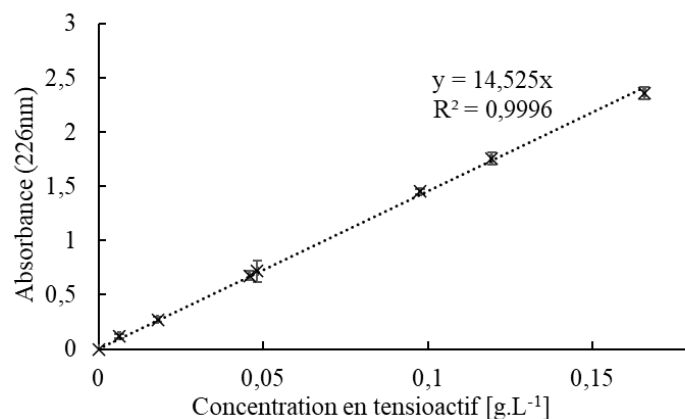


Figure II.19 Droite d'étalonnage entre l'absorbance à 226nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de TritonX100 (Alfa Aesar)

1.2.3.2. Dosage des alkylpolyglucosides (APG)

Le suivi du produit commercial Plantacare 1200UP constitué d'alkylpolyglucosides (APG) a été effectué par la méthode de dosage colorimétrique à l'orcinol décrite par Bemiller et Chandrasekaran¹⁶, permettant de suivre la concentration en glycolipides¹⁷ dans un échantillon. Il est nécessaire de faire préalablement réagir ces molécules tensioactives avec l'orcinol pour induire des changements de couleur puis les quantifier par spectrophotométrie. Pour chaque concentration, 100 μL de solution tensioactive ont été mélangés dans un tube à essai en verre avec 900 μL d'une solution aqueuse d'eau déminéralisée contenant 53 % massique d'acide sulfurique (Verbièse, pureté 96 %) et 0,19 % d'orcinol (Alfa Aesar, pureté 99 %). Les mélanges réactionnels contenus dans les tubes à essais ont été homogénéisés manuellement par retournements successifs puis plongés dans un bain-marie à 80 °C pendant 30 min pour que la réaction puisse avoir lieu. Puis les mélanges ont été sortis du bain-marie pour refroidir lentement à température ambiante pendant 15 min, à l'abri de la lumière. Les solutions ainsi obtenues ont été analysées par spectrophotométrie où les mesures d'absorbance ont été réalisées à 421 nm. La courbe d'étalonnage moyenne obtenue indique que l'absorbance mesurée à 421 nm est bien proportionnelle à la concentration en molécules tensioactives dans nos solutions, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,97 (Figure II.20).

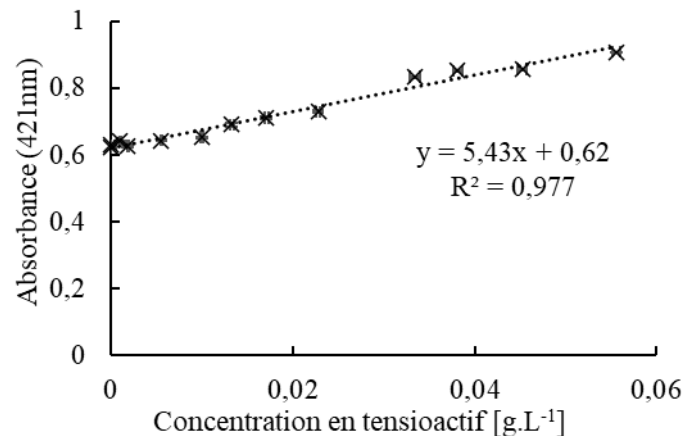


Figure II.20 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 421 nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de Plantacare 1200UP de BASF

1.2.3.3. Dosage des sucroesters

Le suivi des composés commerciaux de type sucroesters a été réalisé en adaptant la méthode de dosage colorimétrique à l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) décrite par Lorenz Miller¹⁸. La réaction de réduction du DNS par les sucres réducteurs tel que le glucose constitutif des sucroesters engendre des changements de couleur en fonction de la concentration, détectés par spectrophotométrie. Pour les faibles concentrations, 1 mL de solution tensioactive a été

additionnée dans un tube à essai en verre avec 1 mL une solution aqueuse d'eau déminéralisée contenant 1% de DNS (Alfa Aesar, pureté 97%). Les mélanges réactionnels ont ensuite été homogénéisés manuellement par retournements puis plongés dans un bain-marie à 80 °C pendant 15 min pour procéder à la réaction. Puis les mélanges ont été sortis du bain-marie, additionnés avec 0,333 mL de solution aqueuse déminéralisée de tartrate de sodium-potassium à 40% (VWR Chemicals, pureté 98%) pour stabiliser la couleur, et finalement lentement refroidis à température ambiante. Les solutions obtenues ont ensuite été analysées en spectrophotométrie et les mesures d'absorbance ont été réalisées à une longueur d'onde de 575 nm. Pour les plus hautes concentrations en tensioactifs, les proportions de solution tensioactive dans les mélanges réactionnels ont dû être divisées par 2 ou 4 afin d'éviter la saturation du signal d'absorbance obtenu en spectrophotométrie. Les courbes d'étalonnage obtenues par cette méthode mettent en évidence de bonnes corrélations entre l'absorbance mesurée à 575 nm et la concentration en molécules tensioactives dans nos solutions, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,97 (Figure II.21).

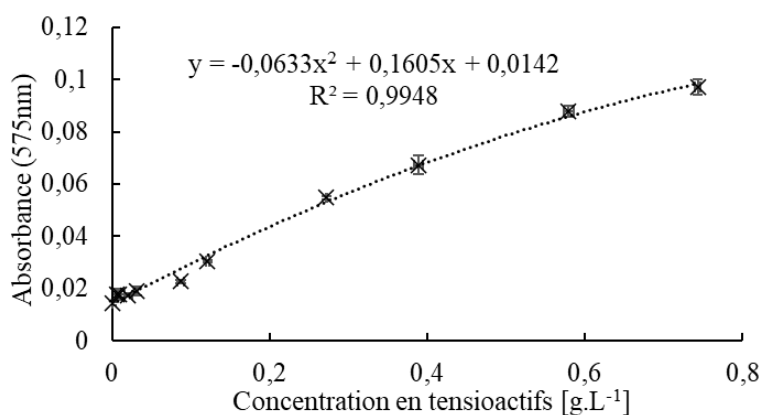


Figure II.21 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 575 nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de L70C de Sisterna

Il est important de remarquer que les corrélations ne sont pas linéaires et semblent atteindre un plateau aux hautes concentrations, justifiant le recours aux dilutions des proportions de solutions tensioactives mentionnées précédemment dans la gamme de hautes concentrations.

Par ailleurs, les composés commerciaux de sucroesters étudiés comportant également du saccharose, nous nous sommes assurés que ce sucre, bien que sucre non-réducteur, ne réagissait pas avec le DNS et ne biaisait pas le dosage colorimétrique de nos molécules tensioactives. Pour cela un mélange réactionnel de saccharose (Fisher Scientific, grade laboratoire) et de DNS a été analysé en suivant le même protocole. Les résultats indiquent que

ces mélanges réactionnels présentent une absorbance nulle quelle que soit la concentration en saccharose dans les solutions.

1.2.3.4. Dosage des rhamnolipides

Le suivi du composé tensioactif commercial R90 (Sigma Aldrich), constitué à 90% de rhamnolipides, a été réalisé via le dosage colorimétrique des rhamnosés à l'acide thioglycolique en se basant sur les travaux Chandrasekaran et Bemiller^{16,19}. Pour chaque concentration étudiée, un aliquote de 1 mL de solution tensioactive de composé R90 est introduit dans un tube à essai, complété par 1 mL d'eau déminéralisée et 5 mL de solution aqueuse d'acide sulfurique à 85,7% en volume. Les mélanges réactionnels ainsi obtenus sont alors homogénéisés de façon manuelle par retournements puis plongés dans un bain-marie à 100 °C pendant 10 min pour que la réaction puisse avoir lieu. Après refroidissement à température ambiante, 100 µL de solution aqueuse à 0,03% d'acide thioglycolique (Fluka, pureté 80%) sont ajoutés dans chacun des mélanges pour stabiliser la couleur. Les mélanges sont de nouveau homogénéisés manuellement puis laissés à refroidir à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant trois heures. L'absorbance des solutions réactionnelles a ensuite été mesurée à la longueur d'onde de 400 nm par spectrophotométrie. Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues pour le composé R90 indiquent une bonne linéarité entre l'absorbance mesurée à 400 nm et la concentration en rhamnolipides dans les solutions aqueuses, avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,99 (Figure II.22).

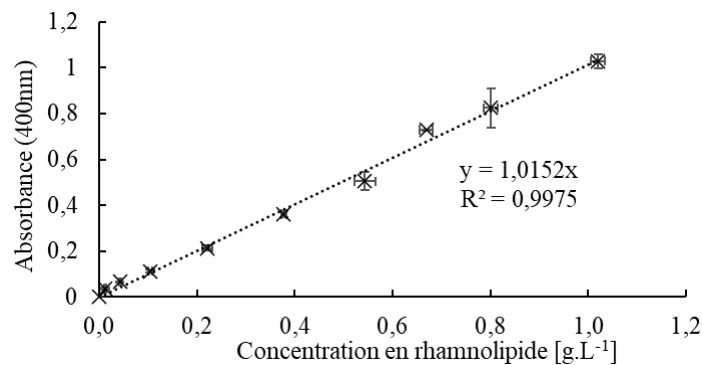


Figure II.22 Exemple de corrélation entre l'absorbance à 400nm et la concentration en matière active dans les solutions aqueuses de R90 de Sigma Aldrich

1.3. Choix, extraction et dosage du polluant

Dans le cadre de ce projet nous nous sommes intéressés aux sols pollués par des hydrocarbures aliphatiques. Afin de modéliser ce type de pollution, nous avons choisi d'utiliser l'hexadécane comme molécule modèle, en nous appuyant sur les données de la littérature et les études précédemment réalisées dans le domaine^{20,21}. En effet, l'hexadécane présente une

structure et des caractéristiques physico-chimiques bien représentatives des hydrocarbures aliphatiques. Le polluant adsorbé sur la matrice poreuse du sol ou solubilisé en solution aqueuse par les molécules tensioactives ne peut être dosé directement. Une étape préliminaire d'extraction est nécessaire pour transférer l'hexadécane vers une phase organique, avant de pouvoir le doser. Après une succincte présentation des principales caractéristiques de l'hexadécane, le protocole de contamination des sols, les méthodes d'extractions du polluant (présent dans le milieu poreux ou solubilisé dans les solutions tensioactives) et de dosage du polluant seront présentées. Les résultats d'extraction et de dosage doivent permettre de quantifier la part d'hexadécane remobilisé et de vérifier l'efficacité du lavage en fonction des différents types de composés tensioactifs.

1.3.1. Hexadécane

L'hexadécane, également appelé cétane, est un alcane linéaire constitué d'une longue chaîne apolaire de formule chimique $C_{16}H_{34}$ (Figure II.23). L'hexadécane est représentatif des hydrocarbures aliphatiques de type saturé, et entre notamment dans la composition du gazole. Dans ce cas, l'indice de cétane est utilisé pour mesurer la capacité du gazole à s'auto-enflammer. De plus, en comparaison des autres hydrocarbures, il est biodégradable par la plupart des communautés microbiennes, il y a donc des perspectives de tests de biodégradation. Les principales propriétés de l'hexadécane sont rassemblées à titre informatif dans le Tableau II.3.

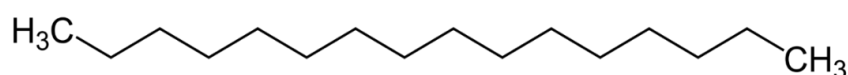


Figure II.23 Formule topologique de la molécule d'hexadécane (ou de cétane)

Tableau II.3 Principales propriétés de l'hexadécane

Masse molaire [g.mol ⁻¹]	226,45 ²²
Densité [g.cm ⁻³]	0,77 ²²
Viscosité [mPas]	3,0050 (à 25 °C) ²³
Solubilité dans l'eau [µg.L ⁻¹]	0,9 à 25 °C ²⁰
Température de fusion [°C]	18,1 ²²
Point éclair [°C]	133 ²²
Température d'autoinflammation [°C]	215 ²²

Du fait de son caractère non-polaire, l'hexadécane est très peu soluble dans l'eau, ce qui rend son extraction difficile lorsqu'il est présent dans le sol, à l'image des hydrocarbures. Par ailleurs, l'hexadécane est facilement manipulable en laboratoire car il s'agit d'un produit chimique liquide à température ambiante et stable. Toutefois, il est hautement inflammable et peut causer l'irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Il est donc recommandé

de le stocker dans un endroit ventilé et de le manipuler sous hotte en portant des équipements de protection individuelle tels que blouses, gants et lunettes.

1.3.2. Méthode de contamination des sols

Les sols étudiés ont été artificiellement contaminés avec de l'hexadécane. Cette méthodologie ne permet pas de représenter les pollutions aux hydrocarbures sur sites, généralement anciennes²⁴, mais présente l'avantage de travailler en présence d'une quantité de polluant connue, répétable et reproductible d'une expérience à l'autre. Pour cela, une solution à 1 % d'hexadécane (Sigma Aldrich, 99 %) dans de l'éthanol (Carlo Erba, 96,2 %) est préparée et mise sous agitation pendant 1 h à 1000 tr.min⁻¹ à température ambiante. Puis des échantillons de 40,0 g de sable de Compiègne ou de sable de Fontainebleau, préalablement lavés et séchés (voir chapitre II.1.1.1), ont été mélangés avec 20,0 mL de solution d'hexadécane dilué dans l'éthanol dans un bécher, pendant 1 h sous agitation à 1000 tr.min⁻¹ à température ambiante. La préparation en réacteur ouvert et agité est enfin laissée sous hotte pendant minimum 12 h à température ambiante pour que l'éthanol puisse s'évaporer²⁵. Nous obtenons ainsi des échantillons de sable contaminés avec une concentration théorique en hexadécane d'environ 5,0 10⁻³ mL.g⁻¹ de sol sec.

1.3.3. Extraction de l'hexadécane contenu dans les milieux poreux

L'hexadécane contenu dans les milieux poreux a été extrait avec un extracteur de Soxhlet. Le choix du solvant d'extraction dépend de la nature du polluant, et l'hexane, un solvant organique a été utilisé pour extraire l'hexadécane²⁶. Le dispositif utilisé (Figure II.24) est composé d'un ballon monocol contenant le solvant d'extraction, d'un réfrigérant à circulation d'eau du robinet et d'un extracteur. Ce dernier est constitué d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche en cellulose et d'un système de tubes permettant la vidange du réservoir.

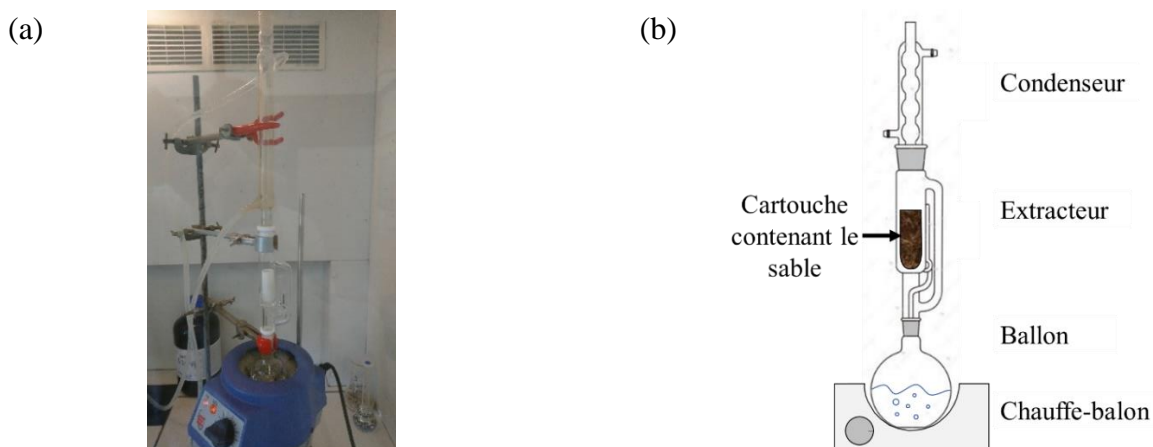


Figure II.24 (a) Photographie et (b) schéma du montage expérimental de l'extracteur de Soxhlet

Pour l'extraction de l'hexadécane piégé dans la matrice des sols, une masse de 10,0 g de sable contaminé est placée dans une cartouche en cellulose et insérée dans un Soxhlet de 30 mL. Un volume de 40,0 mL d'hexane (VWR Chemicals BDH, AnalaR Normapur, pureté : 99,4 %) est placé dans le ballon en verre de 100 mL puis chauffé jusqu'à ébullition via un chauffe-ballon classique²⁰. L'extraction a été menée pendant 2 h durant lesquelles l'hexane est passé à plusieurs reprises à travers la cartouche de cellulose contenant les échantillons pollués à l'hexadécane. La solution d'hexane ayant été utilisée pour extraire l'hexadécane est ensuite analysée pour doser la quantité d'hexadécane.

1.3.4. Extraction de l'hexadécane contenu dans les solutions tensioactives

L'extraction de l'hexadécane solubilisé par les micelles de tensioactifs en phase aqueuse a été réalisée en suivant une méthode adaptée de la littérature²⁰. Pour cela, des échantillons de 1,5mL de solutions aqueuses utilisées pour laver les sols contaminés ont été récupérés et dans un premier temps centrifugés pendant 10 min à 10 000 g avec une centrifugeuse MinispinPlus (Eppendorf) pour éliminer la présence éventuelle de particules de sols. Puis 1mL de surnageant a été prélevé et mélangé avec 5 mL d'hexane pendant 2 h sous agitation à 300 tr.min⁻¹ ²⁷ dans le but de transférer l'hexadécane dans un solvant organique approprié pour l'analyse à posteriori²⁶. Après une phase de repos à température ambiante de 30 min, les solutions d'hexane ayant été utilisées pour extraire l'hexadécane sont analysées pour doser la quantité d'hexadécane initialement solubilisée dans la solution tensioactive.

1.3.5. Dosage de l'hexadécane

Les mesures de quantification de l'hexadécane ont été réalisées par chromatographie en phase gaz (GC) avec l'appareil AutoSystemXL de Perkin Elmer, équipé d'un détecteur FID (à ionisation de flamme).



Figure II.25 Image de l'appareil AutoSystemXL de Perkin Elmer

Cette technique de séparation des composés volatils reposant sur l'équilibre de partage de ces composés, appelés analytes, entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse.

La phase stationnaire est contenue dans une colonne à travers laquelle passe le mélange à analyser qui est transporté par un gaz vecteur inerte représentant la phase mobile gazeuse. Si la molécule à doser présente une affinité avec la phase stationnaire, elle sera retenue dans la colonne et moins entraînée par le gaz vecteur. Pour doser l'hexadécane, une colonne faiblement polaire de référence 1T-1HT (Alltech) de 30,00 m de longueur et présentant un orifice de 250 μm de diamètre est utilisée. Le détecteur FID est porté à 300 °C avec 45,0 mL.min⁻¹ de dihydrogène et de 450,0 mL.min⁻¹ d'air. En adaptant un protocole de la littérature²⁰, un volume de 1 μL d'échantillon contenant l'hexadécane à doser est vaporisé à 350 °C puis injecté via le gaz vecteur (azote) dans la colonne située dans le four. La température initiale appliquée dans le four est de 50 °C pendant 1 min, puis la température augmente de 30 °C par minute jusqu'à atteindre la température finale de 230 °C stabilisée pendant 15 min.

Une courbe d'étalonnage a été réalisée pour quantifier l'hexadécane en fonction de la réponse de l'appareil, avant chaque série de dosage. Pour cela, une série d'échantillons de 25 mL constitués d'hexadécane (Sigma Aldrich pureté 99 %) dilué dans de l'hexane (VWR Chemicals BDH, AnalaR Normapur, pureté : 99,4 %) ont été préparées à des concentrations en hexadécane connues, allant de 0,05 à 5 mg.mL⁻¹. Chaque échantillon a été injecté et analysé en GC avec la même méthode. A titre d'exemple, une courbe d'étalonnage obtenue, représentant la concentration réelle de l'hexadécane dans la solution injectée en fonction de la réponse obtenue par GC est représenté sur la Figure II.26. La répartition des points et l'indice de corrélation $R^2 > 0,99$ mettent en évidence la possibilité de suivre avec précision le polluant après extraction s'il est mis en milieu organique.

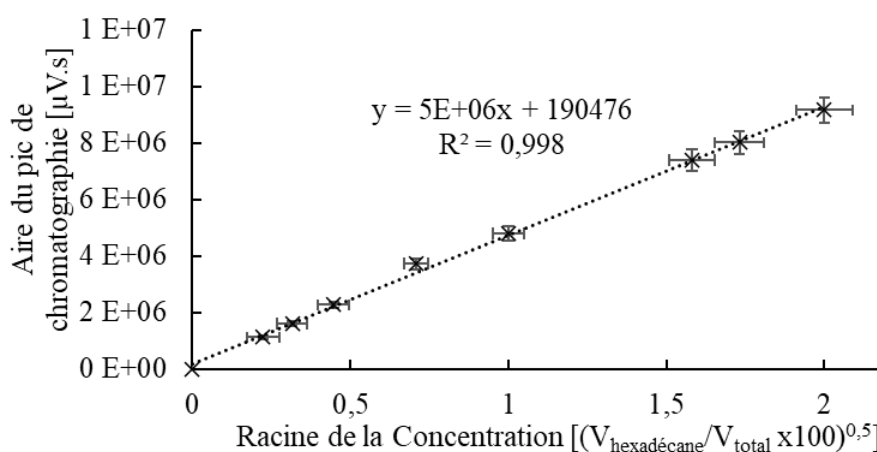


Figure II.26 Exemple de courbe d'étalonnage de la concentration en l'hexadécane en fonction de la réponse obtenue par GC

2. Expériences en réacteur ouvert agité

Les composés tensioactifs ayant montré des caractéristiques physico-chimiques intéressantes pour le lavage des sols pollués aux hydrocarbures sont ensuite étudiés en écoulement : le Triton X100 de Alfa Aesar, le Plantacare 1200UP de BASF, le L70C de Sisterna et le R90 de Sigma Aldrich. La revue bibliographique a révélé d'une part que l'adsorption des tensioactifs sur les particules de sols est un facteur limitant, et d'autre part mis en évidence l'importance majeure des étapes de mobilisation et de solubilisation de polluant par les molécules tensioactives, dans l'efficacité des opérations de lavage des sols pollués. De ce fait, la rétention des molécules tensioactives sur la matrice du sol ainsi que la solubilisation du polluant par les micelles tensioactives ont été caractérisés, dans le but d'identifier les composés tensioactifs présentant les meilleures capacités pour notre application. Dans un premier temps, le phénomène d'adsorption des composés tensioactifs sur les sols a été vérifié en batch, en mélangeant nos sables et les solutions de tensioactives, sans polluant, dans un réacteur ouvert et agité. Dans un second temps, le rapport molaire de solubilisation du polluant en solutions tensioactives a été mesuré en absence de sol, puis la capacité de désorption du polluant par les composés tensioactifs a été évaluée en présence de sol, dans un réacteur ouvert et agité, dans le but d'évaluer les interactions tensioactif-polluant et sol-tensioactif-polluant à l'équilibre.

2.1. Estimation du temps d'équilibre d'adsorption des tensioactifs sur les sols

Une étude cinétique de la rétention des molécules tensioactives dans nos milieux poreux non-contaminés a été réalisée par batch dans des flacons en verre brun. Ces expériences ont été mises en place pour définir le temps nécessaire aux molécules tensioactives pour atteindre le pseudo-équilibre, soit le temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint. Ce paramètre permet ainsi d'estimer les quantités de tensioactifs pouvant être retenues dans nos milieux poreux dans les conditions de l'expérience. Pour chacun des composés sélectionnés, une solution aqueuse de 10 mL de tensioactif à une concentration équivalente à 1 CMC est mélangée à 3 g de sable dans les flacons en verre brun, puis mis sous agitation magnétique à 300 tr.min⁻¹ à température ambiante¹⁹. La concentration en tensioactif dans la solution a été mesurée à intervalles de temps réguliers selon la méthode de dosage appropriée (voir chapitre.II 1.2.3).

La fraction de tensioactif adsorbé sur le sol (θ_{ad}) est obtenue simplement par différence entre la concentration initiale de tensioactif en solution ($C_0 = 1\text{CMC}$ dans notre cas) et la concentration déterminée à l'instant t comme suit :

$$\theta_{ad} = \frac{C_{ad}}{C_0} \times 100 = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq II.11})$$

avec :

C_0 : concentration initiale du tensioactif en solution [mol.L^{-1}]

C_r : concentration résiduelle du tensioactif en solution à l'instant t [mol.L^{-1}]

C_{ad} : concentration en tensioactifs adsorbés à l'instant t [mol.L^{-1}]

Les cinétiques d'adsorption obtenues permettent alors de définir le pseudo-équilibre lorsque la concentration se stabilise avec le temps, et de calculer la vitesse d'adsorption des molécules sur le sol selon l'équation (Eq II.12).

$$v_{ad} = \frac{C_{ad,t_1} - C_{ad,t_2}}{t_2 - t_1}, \text{ pour } t_1 < t_2 \quad (\text{Eq II.12})$$

avec :

v_{ad} : vitesse d'adsorption [$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

t_i : temps en i [s]

C_{ad,t_i} : concentration en tensioactifs adsorbée à l'instant t_i [mol.L^{-1}]

2.2. Estimation du rapport molaire de solubilisation du polluant

Des tests de solubilisation de polluant en solution aqueuse de tensioactifs et en l'absence de sol ont été effectués dans le but de vérifier et d'évaluer la capacité des différents composés tensioactifs sélectionnés à solubiliser l'hexadécane. La capacité de solubilisation a été évaluée via la détermination du rapport molaire de solubilisation (RMS) défini comme le rapport entre la quantité de polluant solubilisé dans la pseudo-phase hydrophobe au cœur des micelles tensioactives et la quantité de tensioactifs constituant la phase micellaire^{19,28,29}. En complément, les expériences menées ont permis également de déterminer la constante de partage (K_D), défini comme étant le rapport entre la fraction d'hexadécane présente dans la pseudo-phase micellaire (X_m) et la fraction d'hexadécane contenue dans la phase aqueuse tensioactive (X_a).

Pour chacun des composés tensioactifs étudiés, 27,2 μL d'hexadécane, correspondant à 10000 fois la solubilité du composé dans l'eau³⁰, est introduit dans un flacon en verre brun contenant 10mL de solution tensioactive de concentrations allant de 0,1 à 10 CMC. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique 400 pendant 24 h, puis 1 mL de la fraction de

phase aqueuse ainsi obtenue est prélevée et analysée dans le but de doser la quantité de polluant ayant été solubilisée, en appliquant la méthode de dosage appropriée (voir chapitre II.1.3.4)

2.3. Expérience de remobilisation du polluant en présence de sol

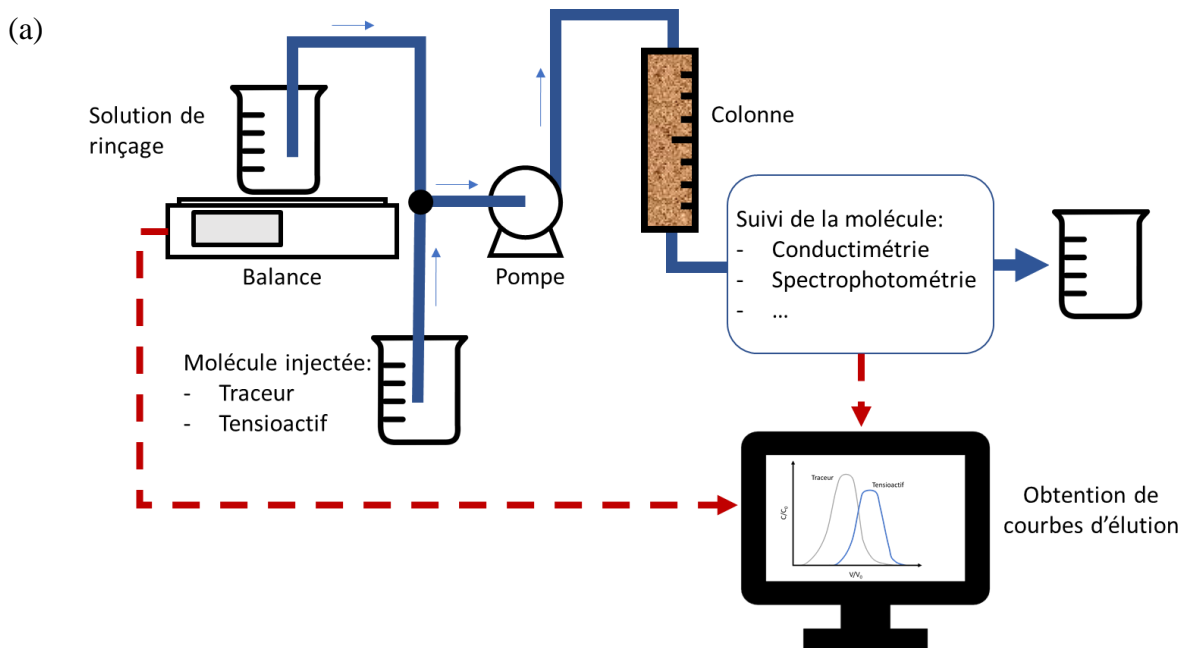
Les expériences de désorption de polluant par batch sont réalisées dans des flacons en verre brun de 60 mL mis sous agitation magnétique à 300 tr.min^{-1} via un plateau d'agitation (Variomag). Dans chaque flacon et pour chacun des composés tensioactifs sélectionnés, des échantillons de 3g de sol préalablement contaminé sont introduits dans un volume de 10 mL de solution tensioactive, de concentrations variant de 0,1 à 10 CMC. Il est important de remarquer que les proportions de sable et de solution aqueuse sont identiques à celles utilisées lors des expériences réalisées pour étudier la rétention des tensioactifs dans les milieux poreux. La durée de la mise en contact du sable pollué avec la solution tensioactive dépend du tensioactif étudié et correspond au temps nécessaire au tensioactif considéré pour atteindre l'équilibre d'adsorption défini précédemment (voir pseudo-équilibre, chapitre II.2.1). Lorsque l'équilibre est supposé atteint, un échantillon de solution aqueuse est prélevé pour extraire puis doser la quantité d'hexadécane ayant été mobilisée et solubilisée, selon les méthodes adéquates décrites précédemment (voir chapitre II.1.3.4 et 1.3.5).

3. Expériences de percolation sur colonne

Les essais dynamiques à l'échelle d'une colonne de laboratoire saturée en eau ont été menés dans le but d'étudier le transport et la rétention de molécules tensioactives puis la remobilisation du polluant lors de la percolation des solutions de tensioactifs à travers nos milieux poreux. Pour cela, la percolation d'un traceur à travers la colonne de laboratoire a d'abord été réalisée pour caractériser les propriétés hydrodynamiques de nos milieux poreux sains, en fonction des conditions opératoires. Puis, les solutions de tensioactifs ont été injectées dans la colonne. Les concentrations en tensioactifs ont été suivies en fonction du temps pour identifier les mécanismes de rétention et de transfert des molécules tensioactives au sein des milieux poreux non-contaminés, ainsi que le phénomène de désorption du polluant par les tensioactifs à travers un sol artificiellement contaminé. Finalement, les données expérimentales obtenues ont été modélisées dans le but de mieux décrire et comprendre les mécanismes d'interaction sol-tensioactifs et polluant-tensioactifs mis en jeu lors du traitement des sols pollués.

3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, présenté ci-après (Figure II.27) est composé principalement d'une colonne de laboratoire en plexiglass, de confection artisanale, avec un diamètre intérieur de 3,3 cm et une longueur de 17 cm. La colonne remplie de sable est alimentée via une pompe péristaltique (Ismatec ISM828B, IDEX corporation) soit par une solution de traceur, soit par une solution de tensioactifs. Une vanne trois voies permet également d'injecter dans la colonne une solution de rinçage faiblement ionique de NaCl en solution aqueuse à 10^{-4} mol.L⁻¹ (Fisher Chemicals pureté >99,9 %), utilisée pour saturer la colonne en eau et pour maintenir et contrôler le débit des produits d'intérêt (traceur ou tensioactifs) après leur injection. Le débit d'injection est déterminé en suivant en continu l'évolution de la masse de la solution de rinçage en fonction du temps (balance de précision TE2101, Sartorius). Un bouchon amovible perforé ainsi qu'un filtre en cellulose (Grade 1, Whatman) sont utilisés pour fermer la colonne de chaque côté, et permettre l'écoulement du fluide tout en évitant au sable de s'échapper du dispositif (Figure II.27). En sortie de colonne, la concentration en composé d'intérêt dans la solution ayant percolé est suivie au cours du temps. Le traceur et la solution de rinçage sont suivis directement et en continu par conductimétrie (conductimètre SevenMulti, Mettler Toledo). Les solutions tensioactives sont analysées *a posteriori* selon les méthodes de dosage définies précédemment pour chacun des tensioactifs. La pompe utilisée permet de délivrer un débit constant de solution injectée avec des vitesses de Darcy comprises entre 0,35 et 0,77 cm.min⁻¹ suivant le régime utilisé. Les solutions circulent d'un élément à l'autre du dispositif dans des tuyaux en plastique souple de diamètre interne 2 mm.



(b)



Figure II.27 a) Schéma et b) Photographie du dispositif expérimental des expériences de percolation à l'échelle de la colonne de laboratoire

3.2. Préparation de la colonne

Préalablement à chaque expérience, la colonne, la tuyauterie et la pompe ont été nettoyées à l'eau déminéralisée puis séchées à l'air libre et à température ambiante. La colonne sèche est ensuite remplie de sable de Compiègne ou de Fontainebleau. Avant chaque expérience, les lits de sable ont été systématiquement tassés en utilisant un Densitap (Granuloshop) pour atteindre le plateau de densité maximale de nos milieux, et obtenir ainsi au sein de la colonne un lit poreux tassé avec une géométrie répétable d'une expérience à l'autre (Figure II.28). Cette préparation nous permet également de calculer la géométrie des lits poreux dans la colonne. Ainsi la densité sèche du milieu poreux (ρ) est calculée en divisant la masse totale de milieu poreux par le volume occupé par celui-ci dans la colonne. Puis la porosité totale du milieu poreux est déterminée à partir de la différence entre la densité spécifique du milieu poreux (ρ_g) (voir chapitre II.2.1.2.3) et la densité sèche du milieu (ρ), divisée par la densité spécifique du milieu poreux (ρ_g).

(a)



(b)

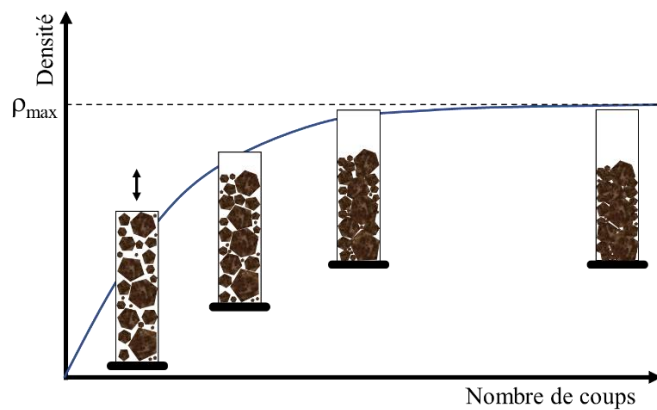


Figure II.28 (a) Image du dispositif Densitap de Granuloshop et (b) Schéma de l'évolution de la densité avec le temps

La colonne est ensuite remplie progressivement en injectant la solution de rinçage par le bas afin d'éliminer les poches de gaz et d'atteindre la saturation (Figure II.29). La saturation en eau de la colonne permet de définir le volume poreux (V_{pores}) de notre lit de sable tassé, qui correspond au volume total des pores, inter et intra-particulaires, des milieux poreux au sein de la colonne. Celui-ci est déterminé directement à partir du volume total d'eau pouvant être contenu dans la colonne.

Après avoir injecté l'équivalent d'environ 4 volumes poreux de solution de rinçage par le bas, la colonne est retournée et de nouveau rincée avec la solution de rinçage pour éliminer toute impureté ionique relarguée par le milieu sable. Le lit poreux présent dans la colonne est estimé propre lorsque la conductivité mesurée en sortie de colonne est stable.

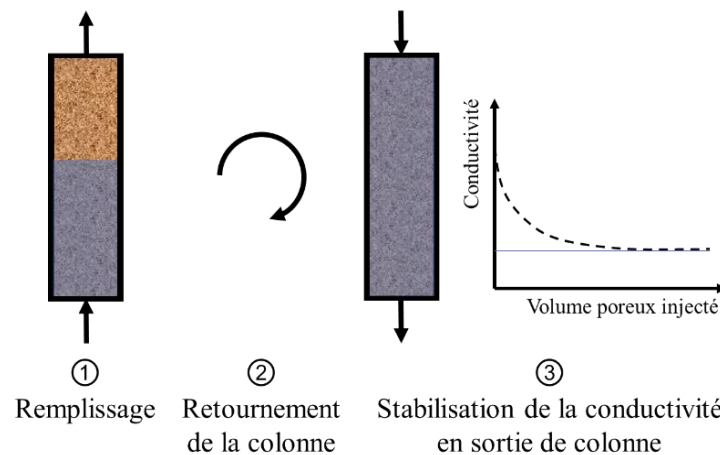


Figure II.29 Schéma du remplissage et de la stabilisation de la colonne

3.3. Percolation du traceur et des solutions tensioactives

Dans un premier temps, 1 volume poreux de traceur correspondant à une solution aqueuse à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de KBr (AnalaR Normapur, VWR BDH Chemicals) est injecté dans la colonne suivie par l'injection de la solution de rinçage à débit constant. La conductivité de la solution de traceur ayant percolé à travers les lits poreux est mesurée en continu en sortie de colonne grâce au conductimètre. La colonne est ensuite rincée en injectant 10 volumes poreux de solution de rinçage pour éliminer toute trace de KBr au sein du milieu poreux. Pour cela la conductivité de la solution de rinçage en sortie de colonne est suivie et la colonne est estimée exempte de traceur lorsque la conductivité mesurée se stabilise à son niveau de base.

Dans un second temps, 1 volume poreux de solution tensioactive est injecté dans la colonne avec le même débit que la solution de traceur, suivie de l'injection de la solution de rinçage. En sortie de colonne, des échantillons de 1,5 mL de solution tensioactive ayant percolée à travers la colonne sont récupérés toutes les minutes. Ces échantillons sont stockés dans des

flacons en verre et analysés à postériori en suivant les méthodes de dosage des tensioactifs précédemment décrites (partie 1.2.3), suivant la nature des composés tensioactifs étudiés.

Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes d'élution du traceur ou du tensioactif décrivant l'évolution de leur concentration en fonction du volume totale de solution, de traceur et de rinçage, ou de tensioactif et de rinçage, ayant percolée à travers la colonne de sol. Notons que pour le traceur, les concentrations en entrée et en sortie de colonne sont proportionnelles aux valeurs de la conductivité mesurée en entrée et en sortie de la colonne. En effet, d'après la loi de Kohlrausch, la conductivité électrique d'une solution diluée est proportionnelle à sa concentration en électrolytes, si l'électrolyte n'interagit pas avec son milieu, ce qui est par définition le cas d'un traceur. Il n'a donc pas été nécessaire de calculer spécifiquement la concentration en traceur lors des expériences pour tracer le rapport des concentrations entrée/sortie.

3.4. Quantification de la remobilisation du polluant

A la suite des expériences de percolation des solutions tensioactives à travers les colonnes de sol pollué, le sable contenu dans la colonne a été analysé par strates (6 sections égales). L'objectif est de déterminer le profil de concentration du polluant restant sur la matrice du sol, et ainsi de pouvoir définir indirectement la quantité de polluant remobilisée par les tensioactifs, en fonction de la profondeur de la colonne et de l'avancement du flux de solution tensioactive. Pour cela, la colonne de sable est divisée en six sections égales (Figure II.30), et le sable est soigneusement évacué tranche par tranche, stocké dans des flacons en verre, puis séché sous hotte à température ambiante pendant 24 h. L'hexadécane contenu dans les échantillons de sol est ensuite extrait et dosé selon les méthodes adaptées (voir chapitre II.1.3.3 et 1.3.5).

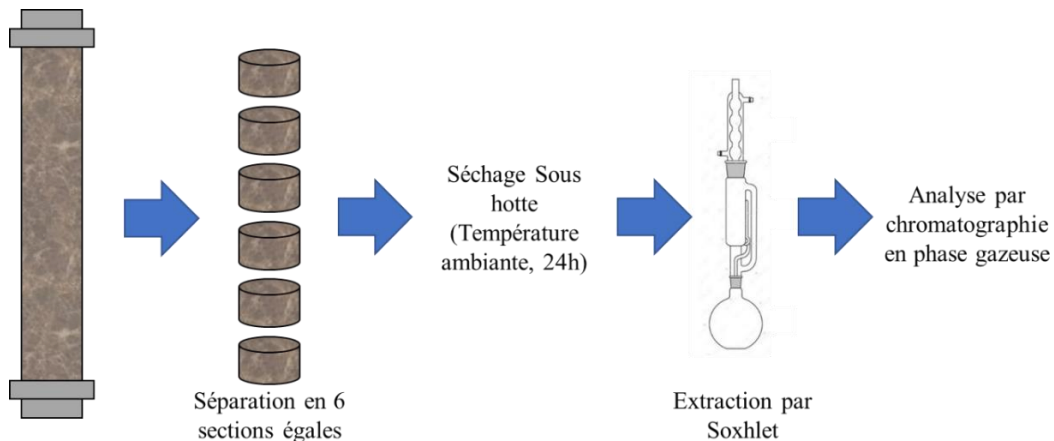


Figure II.30 Protocole schématisé de séparation et d'analyse du sol pollué après les expériences de percolation

3.5. Analyse des courbes d'élution par la méthode des moments

Les courbes d'élution obtenues précédemment pour le traceur et les tensioactifs ont été analysées par la méthode des moments. Les données ont été adimensionnées afin de s'affranchir des différentes conditions opératoires (concentrations, débits et tensioactifs), et géométries de la colonne (lit de sable de Compiègne ou de Fontainebleau), et pouvoir ainsi comparer les résultats entre eux. Par conséquent, pour l'axe des abscisses, le volume élué de solution de traceur ou de tensioactifs a été divisé par le volume poreux du sol présent dans la colonne. Tandis que pour l'axe des ordonnées, la concentration de traceur ou de tensioactif en solution en sortie de colonne a été divisée par la concentration injectée.

Les moments μ_0 d'ordre 0 et μ_1 d'ordre 1 ont été calculés à partir des courbes d'élution :

$$\mu_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_0} dt, \quad \mu_1 = \int_0^{+\infty} t \frac{C(t)}{C_0} dt \quad (\text{Eq II.13})$$

avec :

μ_0 : moment d'ordre zéro [s]

μ_1 : moment d'ordre un [s^2]

$C(t)$: concentration en traceur et en tensioactif en sortie de colonne [mol.L^{-1}]

C_0 : concentration initiale en traceur et en tensioactif [mol.L^{-1}]

Le moment d'ordre 0 (μ_0) représente l'aire sous les courbes d'élution, et permet de calculer la quantité de soluté, traceur ou de tensioactifs, récupérée en sortie de colonne³¹⁻³³. Le moment d'ordre 0 a été calculé dans le but de vérifier nos bilans matières entre l'entrée et la sortie de la colonne³⁴. Le bilan matière BM se calcule en divisant le moment μ_0 par le temps d'injection du composé d'intérêt (δ_t). Ainsi, un bilan de matière (BM) égale à 1 signifie que le soluté est conservatif, c'est-à-dire que la quantité injectée est entièrement restituée en sortie.

$$BM = \frac{\mu_0}{\delta_t} \quad (\text{Eq II.14})$$

avec :

δ_t : temps d'injection du traceur ou du tensioactif [min]

La combinaison des moments d'ordre 0 (μ_0) et d'ordre 1 (μ_1) permet de déterminer le temps de séjour (t_s) du soluté dans la colonne, tandis que la vitesse de Darcy (q), calculée à partir du débit injecté (Q) et de la section d'écoulement (A), permet de déterminer le temps de séjour de l'eau, dit temps de séjour théorique (τ_s).

$$t_s = \frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta_t}{2} \quad (\text{Eq II.15})$$

$$\tau_s = \frac{L_c \theta}{q} \quad (\text{Eq II.16})$$

$$q = \frac{Q}{A_s} \quad (\text{Eq II.17})$$

avec :

t_s : temps de séjour du traceur ou du tensioactif [min]

τ_s : temps de séjour théorique de l'eau [min]

L_c : longueur de la colonne [cm]

θ : teneur en eau de la colonne [-]

q : vitesse darcienne [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]

Q : débit de liquide dans la colonne [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

A_s : section de colonne [cm^2]

Le facteur de retard (R) peut alors être calculé à partir de ces deux temps caractéristiques (t_s) et (τ_s). Le facteur de retard permet d'évaluer le retard que subit un soluté, traceur ou tensioactif, durant son transfert dans la colonne par rapport au transfert des molécules d'eau. Un facteur de retard supérieur à 1 signifie que le soluté se déplace plus lentement que l'eau, révélateur de probables interactions avec le milieu. A l'inverse, un facteur de retard inférieur à 1 est généralement signe de la présence de passages préférentiels dans le milieu. Le facteur de retard (R) est calculé en divisant le temps de séjour (t_s) du traceur ou du tensioactif par le temps de séjour de l'eau, dit temps de séjour théorique (τ_s).

$$R = \frac{t_s}{\tau_s} \quad (\text{Eq II.18})$$

3.6. Modélisation du transfert du traceur et du tensioactif

L'écoulement dans les milieux poreux ainsi que le transfert du traceur et des tensioactifs ont été modélisés à partir des résultats expérimentaux obtenus lors des expériences de percolation sur colonne. Le modèle MIM³⁵ a été appliqué pour modéliser l'écoulement et définir les caractéristiques hydrodynamiques du milieu avec les données du traceur³⁵. Tandis qu'une version modifiée du modèle MIM a été utilisée pour caractériser le transport et les interactions des tensioactifs avec le sol³⁶. La modélisation a été réalisée avec le logiciel Hydrus-1D qui permet de simuler les écoulements ainsi que le transport et les interactions d'un soluté en milieu poreux saturé, en s'appuyant sur la méthode de résolution par éléments finis. Ce logiciel permet d'ajuster les paramètres du modèle appliqué avec les données expérimentales, et d'en déduire les paramètres hydrodynamiques du milieu considéré et ceux liés au transfert de soluté. Pour

cela, la colonne de sol a été discrétisée verticalement en éléments finis, avec 101 nœuds, permettant de prendre en considération l'éventuelle hétérogénéité du milieu. Les pressions en tête et en sortie de colonne ont été considérées constantes au cours des expériences. La valeur des paramètres nécessaires pour la modélisation tels que la teneur en eau à saturation (θ), et la vitesse de Darcy (q)³⁵ ont été déterminées précédemment.

Grâce aux données du traceur avec le modèle MIM, il a été possible de déterminer la teneur en eau dans la région immobile (θ_{im}), la dispersivité du soluté (λ) et le coefficient de transfert de matière du soluté entre les deux régions (α). En sachant que la dispersivité du milieu λ est considérée comme une caractéristique intrinsèque du milieu poreux et peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{D_m \times \theta_m}{q} \quad (\text{Eq II.19})$$

avec :

D_m : coefficient de dispersion dans la région mobile [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

θ_m : teneur en eau dans la région mobile de la colonne [-]

q : vitesse de Darcy [$\text{m}.\text{s}^{-1}$]

$$\theta = \frac{V_p}{V_{tot}} \quad (\text{Eq II.20})$$

avec :

V_p : volume poreux de la colonne [mL] (équivalent au volume d'eau de la colonne saturée)

V_{tot} : volume total de la colonne [mL]

La fraction d'eau mobile, définie comme le rapport entre la teneur en eau dans la région mobile (θ_m) et la teneur en eau totale dans la colonne (θ), a été déterminée lors de chaque expérience afin d'estimer l'uniformité de l'écoulement. C'est-à-dire de contrôler si le champ de vitesse varie en fonction du positionnement dans la colonne. Par conséquent, plus la fraction d'eau mobile est élevée, plus l'écoulement est uniforme dans la colonne³².

Pour le tensioactif, le modèle MIM modifié permet de déduire des données expérimentales la teneur en eau dans la région immobile (θ_{im}), la dispersivité tensioactif dans le milieu (λ), mais également les ordres de grandeur des phénomènes de dépôt (k_{att}) et de relargage (k_d) du tensioactif dans la matrice du sol ainsi que la concentration maximale en tensioactif sur le matrice solide (s_{max}). Le degré d'uniformité du transport du tensioactif peut ainsi être déterminé.

Résumé

Les sables constitutifs des sols contaminés étudiés au cours de ce projet ont été caractérisés dans le but de comprendre l'impact des paramètres liés à la géométrie des milieux poreux lors des opérations de lavage des sols. Les nombreuses techniques d'analyses et méthodes de caractérisation appliquées au cours de ce projet devraient permettre d'identifier les paramètres physico-chimiques et structuraux significatifs pour sélectionner les molécules tensioactives présentant les meilleures propriétés pour la remédiation des sols contaminés avec des hydrocarbures. A défaut d'une méthode universelle rapide et précise, différentes méthodes de dosages ont également dû être développées dans le but de suivre la concentration de nos molécules tensioactives et du polluant modèle choisi au cours des expériences. Les tests par batch mis en place permettront d'évaluer les interactions sol-tensioactifs-polluant à l'équilibre dans le but de réduire une fois de plus le nombre de molécules tensioactives ayant un potentiel applicatif intéressant pour le traitement par lavage des sols pollués, en sélectionnant les tensioactifs présentant les meilleures capacités de solubilisation du polluant modèle et le taux de rétention minimum sur les milieux poreux étudiés. Finalement, le dispositif expérimental et la métrologie environnante utilisés pour les expériences de percolation à l'échelle d'une colonne de laboratoire, permettront d'obtenir des données expérimentales de lavage dans différentes conditions opératoires. Ces données pourront être modélisées et comparées pour affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des opérations de lavage des sols assisté par des molécules tensioactives, et définir les paramètres impactant l'efficacité des traitements.

Références

1. Humphrey, R. L. & Jordan, W. J. Portland cement mortars and their constituent materials. vol. 331 (U.S. Department of the Interior, Geological Survey; Washington, D.C., 1908).
2. Liu, Y., Janjaroen, D., Kuhlenschmidt, M. S., Kuhlenschmidt, T. B. & Nguyen, T. H. Deposition of *Cryptosporidium parvum* oocysts on natural organic matter surfaces: microscopic evidence for secondary minimum deposition in a radial stagnation point flow cell. *Langmuir* 25, 1594–1605 (2009).
3. Porubcan, A. A. & Xu, S. Colloid straining within saturated heterogeneous porous media. *Water Research* 45, 1796–1806 (2011).
4. Kaszuba, M., Corbett, J., Watson, F. M. & Jones, A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 368, 4439–4451 (2010).
5. Griffin, W. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 311–326 (1949).
6. Vandeputte, J. Les agro-tensioactifs. *OCL* 19, 133–137 (2012).
7. Volkering, F., Breure, A. M., van Andel, J. G. & Rulkens, W. H. Influence of Nonionic Surfactants on Bioavailability and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 1699–1705 (1995).
8. Ahn, C. K., Kim, Y. M., Woo, S. H. & Park, J. M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 154, 153–160 (2008).
9. University of Waikato. Measuring biodegradability. Science Learning Hub <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1543-measuring-biodegradability>.
10. Joos, P. & Rillaerts, E. Theory on the determination of the dynamic surface tension with the drop volume and maximum bubble pressure methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 79, 96–100 (1981).
11. Bois, R. Étude des relations structures - propriétés - fonctionnalités de tensioactifs dérivés de sucres : caractérisation et anticipation des propriétés moussantes. (Université de Technologie de Compiègne, 2019).
12. Vonnegut, B. Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Review of Scientific Instruments* 13, 6–9 (1942).
13. Viades-Trejo, J. & Gracia-Fadrique, J. Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302, 549–552 (2007).
14. Thakkar, K. et al. Interaction of ionic liquid type cationic surfactants with triton X-100 nonionic micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 484, 547–557 (2015).
15. Purkait, M. K., Banerjee, S., Mewara, S., DasGupta, S. & De, S. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant. *Water Research* 39, 3885–3890 (2005).
16. Chandrasekaran, E. V. & Bemiller, J. N. Constituent analyses of glycosaminoglycans. *Methods in carbohydrate chemistry* 89–96 (1980).
17. Koch, A. K., Käppeli, O., Fiechter, A. & Reiser, J. Hydrocarbon assimilation and biosurfactant production in *Pseudomonas aeruginosa* mutants. *Journal of Bacteriology* 173, 4212–4219 (1991).

18. Miller, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Detection of Reducing Sugars. *Analytical Chemistry* 31, (1959).
19. Gabet, S. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. (Université de Limoges, 2004).
20. Tran, T. C. Influence de l'oxygène et de l'humidité sur la performance de biodégradation de l'hexadécane dans un sol : étude expérimentale et modélisation. (Compiègne, 2010).
21. Schoefs, O., Perrier, M. & Samson, R. Estimation of contaminant depletion in unsaturated soils using a reduced-order biodegradation model and carbon dioxide measurement. *Applied Microbiology and Biotechnology* 64, 53–61 (2004).
22. GESTIS-Stoffdatenbank. <https://gestis.dguv.de/data?name=013200&lang=en>.
23. Aminabhavi, T. M. & Gopalkrishna, B. Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Speeds of Sound of the Binary Mixtures of Bis(2-methoxyethyl) Ether with Nonane, Decane, Dodecane, Tetradecane, and Hexadecane at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, 529–534 (1994).
24. Chen, D., Xing, B. & Xie, W. Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma* 139, 329–335 (2007).
25. Mnif, I., Sahnoun, R., Ellouze-Chaabouni, S. & Ghribi, D. Evaluation of *B. subtilis* SPB1 biosurfactants' potency for diesel-contaminated soil washing: optimization of oil desorption using Taguchi design. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 851–861 (2014).
26. United State Environmental Protection Agency. SW-846 Test Method 3540C: Soxhlet Extraction. (1996).
27. Zhong, H. et al. Aggregate-based sub-CMC solubilization of hexadecane by surfactants. *RSC Advances* 5, 78142–78149 (2015).
28. Pennell, K. D., Abriola, L. M. & Weber, W. J. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environmental Science & Technology* 27, 2332–2340 (1993).
29. Edwards, D. A., Luthy, R. G. & Liu, Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology* 25, 127–133 (1991).
30. Coates, Michael., Connell, D. W. & Barron, D. M. Aqueous solubility and octan-1-ol-water partition coefficients of aliphatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 19, 628–632 (1985).
31. Schweich, D., Sardin, M. & Laudelout, H. Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : Applications aux études de migration en milieu aqueux. (1986).
32. Sardin, M., Schweich, D., Leij, F. J. & Genuchten, M. T. van. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 27, 2287–2307 (1991).
33. HOUZELOT, J.-L. Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques. *Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques base documentaire : TIB330DUO.*, (2013).
34. Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B. & Andrieu, H. Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. *Geotextiles and Geomembranes* 36, 55–65 (2013).

35. Bai, H. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media : influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms. (Université de Technologie de Compiègne, 2017).
36. Šimůnek, J. & Van Genuchten, M. T. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* 7, 782–797 (2008).

Chapitre III

Résultats et interprétations

Introduction

L'objectif du projet de thèse est d'identifier des tensioactifs biosourcés pour une utilisation dans la dépollution des sols par lavage et de comprendre les mécanismes mis en jeu. Pour répondre à cette problématique, 12 produits tensioactifs de nature anionique ou non-ionique ont été employés et comparés à une molécule pétrosourcée de référence, le Triton X100. En établissant une démarche de sélection progressive des tensioactifs, nous avons souhaité faciliter et réduire le coût du choix des produits tensioactifs pour ce procédé. Nous avons profité des étapes de caractérisation et d'évaluation pour améliorer notre compréhension des mécanismes mis en jeu lors des opérations de lavage. L'étude a ainsi permis de relier des aptitudes à la dépollution des sols à certaines propriétés physico-chimiques des composés tensioactifs plus qu'à leur structure, en raison de l'utilisation de mélange commerciaux.

Suite à la caractérisation des milieux poreux sélectionnés pour l'étude (sables de Compiègne et Fontainebleau), nous avons analysé nos mélanges tensioactifs industriels. Dans un premier temps, les résultats des mesures simples de solubilité, de pH, de conductivité et de viscosité des solutions de tensioactifs seront présentés pour vérifier la compatibilité des produits avec l'application. Puis les résultats obtenus à l'issue de l'étape de caractérisation physico-chimique des composés permettra d'évaluer leurs capacités de mobilisation et solubilisation du polluant modèle choisi. Ces étapes nous ont permis d'écarter certains produits commerciaux et de ne retenir pour la suite de l'étude que les composés ayant un potentiel applicatif intéressant. Finalement, les expériences de percolation réalisées à l'échelle d'une colonne de laboratoire seront exploitées en 3 temps. La caractérisation de l'écoulement dans nos milieux à l'aide d'un traceur pour comprendre l'impact du milieu et des conditions opératoires sur l'écoulement. L'étude du transport et des interactions des tensioactifs avec les sables. La comparaison des efficacités d'extraction du polluant mesurées par chacun des composés tensioactifs sélectionnés.

1. Caractéristiques des sols étudiés

La revue de la littérature a montré qu'il est essentiel de tenir compte des particularités du milieu poreux pour comprendre et maîtriser les opérations de dépollution des sols par lavage assisté par tensioactif. Les résultats des analyses de caractérisation de la morphologie et de la structure de nos deux sables sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 Caractéristiques des sables étudiés

Sable étudié	Sable de Compiègne	Sable de Fontainebleau
Distribution de taille de particule [mm]	0,36 et 1,90	0,10 et 0,72
Diamètre médian des grains [mm]	1,01 ± 0,07	0,30 ± 0,01
Indice d'uniformité	1,70 ± 0,01	1,74 ± 0,01
Densité spécifique des grains [g.cm ⁻³]	2,68 ± 0,001	2,64 ± 0,002
Diamètre médian de pore [µm]	87,6 ± 0,2	59,4 ± 0,3
Distribution de taille de pore [µm]	5 à 250	10 à 150
Surface spécifique [m ² .g ⁻¹]	2,809 ± 0,084	(0,024 ± 0,014)
Potentiel zêta [mV]	-23,2 ± 2,2	-31,4 ± 4,6

Conformément aux observations à l'œil nu, le sable de Compiègne est plus grossier et présente une distribution de taille de grains millimétriques (centrée sur ≈ 1 mm) et plus large que celle du sable de Fontainebleau (inférieure à 1 mm et centrée sur ≈ 0,3 mm). Cependant, l'indice d'uniformité (>1) des sables indique qu'aucun des deux sables n'est homogène en taille.

En accord avec les images de surface obtenues au MEB, les grains de sable de Compiègne sont également caractérisés par une distribution de taille de pores hétérogènes avec des macropores et des mésopores (entre 5 et 250 µm et centrée sur 100 µm). Le sable de Compiègne développe ainsi une large surface spécifique (≈ 2,809 m².g⁻¹) qui sera probablement propice à la rétention du polluant et du tensioactif dans le cadre de notre application de remédiation des sables. Dans le cas du sable de Fontainebleau, les images de surface indiquent que les grains ne présentent pas de porosité mais des aspérités de surface. Cette caractéristique est la conséquence des résultats inexploitablement obtenus lors de la mesure de la surface spécifiques des grains, et suggère que la distribution de taille de pores déterminée expérimentalement correspond à la population de pores interparticulaires (resserrée entre 10 et 150 µm et centrée sur 60 µm).

Les densités spécifiques des grains de sables étant similaires (autour de 2,6-2,7 g.cm⁻³) et proches de la densité spécifique de la silice sous forme de quartz (2,65 g.cm⁻³), les deux sables étudiés ont très probablement des compositions analogues et sont très probablement formés majoritairement de silice cristalline. Par ailleurs, les analyses confirment que nos sables

sont chargés négativement¹⁻³, même si le sable de Fontainebleau est légèrement plus chargé que celui de Compiègne. Il sera donc préférable *a priori* d'utiliser des tensioactifs anioniques ou non-ioniques pour éviter l'adsorption des molécules tensioactives sur les sables étudiés. Cette différence de charge pourrait avoir un impact intéressant à vérifier sur la rétention des molécules tensioactives dans nos sols.

2. Caractérisation et sélection des tensioactifs

Face au nombre important de produits tensioactifs disponibles sur le marché, il est essentiel de mettre en place une méthodologie raisonnée de sélection des composés tensioactifs présentant un potentiel d'application intéressant pour les opérations de lavage des sols pollués aux hydrocarbures. Le but est de limiter l'étape de criblage expérimentale sur colonne ou sur terrain, complexe à mettre en œuvre, chronophage et coûteuse. Pour cela, nous proposons de développer ici une démarche de sélection progressive des composés tensioactifs industriels, à partir de propriétés physico-chimiques nécessitant la mise en place de tests et d'analyses de plus en plus complexes et spécifiques.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné les composés tensioactifs en tenant compte des informations fournies par les industriels, à partir des fiches de sécurité et des certificats d'analyses. Puis nous avons affiné la sélection en vérifiant la compatibilité des propriétés des solutions aqueuses de tensioactifs avec le milieu environnant et les opérations de mise en œuvre lors des applications de lavage des sols, en utilisant des tests de caractérisation simples, rapides et routiniers. Ensuite, nous avons évalué les propriétés physico-chimiques de surface et d'auto-association des tensioactifs, ce qui nécessite l'utilisation d'équipements de laboratoire et de techniques d'analyses spécifiques, pour identifier les composés présentant les meilleures capacités de détergence et de solubilisation. Enfin, nous avons mis en place des expériences en batch, pour apprécier les interactions sol-tensioactif et polluant-tensioactif, afin de finalement retenir les candidats présentant le minimum de rétention sur la matrice du sol et permettant de solubiliser le maximum de polluant, dans des conditions d'équilibre.

Tout au long de cette étude, nous avons choisi de comparer les propriétés et performances des composés tensioactifs biosourcés progressivement sélectionnés, à celles de la molécule pétrosourcée de Triton X100, largement utilisée et efficace dans les applications de dépollution des sols⁴⁻⁷.

2.1. Données des fournisseurs

Rappelons que les différents composés tensioactifs sélectionnés auprès des industriels pour cette étude devaient répondre au cahier des charges de la dépollution des sols :

- être biosourcés, faiblement toxique pour l'homme et l'environnement et biodégradable pour ne pas « surpolluer » la zone à remédier,
- être anioniques ou non-ioniques pour limiter les interactions avec les sols de charge négative,
- être solubles dans l'eau entre 4 °C et 20 °C pour éviter la précipitation dans le sol,
- avoir un HLB compris entre 13 et 15, pour présenter de bonnes propriétés de détergence et de solubilisation selon l'échelle de Griffin.

D'après les informations fournies par les industriels sur leurs produits, les 12 composés tensioactifs biosourcés non-ioniques ou anioniques que nous avons sélectionnés présentent de faibles risques pour l'homme et son environnement, en termes de toxicité, d'écotoxicité et de biodégradabilité. Toutefois, les écarts de toxicité et d'écotoxicité observés entre les composés sont principalement dus à la présence de cosolvants tels que de l'éthanol ou d'électrolytes en grande quantité dans les mélanges industriels. En effet, ces additifs sont ajoutés aux tensioactifs afin d'améliorer la conservation des composés et d'atteindre de meilleures performances. Ces composés tensioactifs sont également bien caractérisés par un HLB recalculé entre 13 et 15 selon la méthode de Griffin. Mais ce paramètre n'est donné qu'à titre indicatif, car les composés industriels sélectionnés sont majoritairement sous forme de mélanges de plusieurs molécules, et les effets potentiels de synergie qui pourraient affecter les propriétés des mélanges ne sont pas pris en compte dans ce paramètre.

A l'issue de cette première étape de sélection auprès des industriels, nous avons donc choisi de caractériser 12 composés tensioactifs commerciaux biosourcés répondant au cahier des charges de la dépollution des sols, en plus de la molécule de Triton X100.

2.2. Propriétés des solutions tensioactives

Dans le but d'écartier les composés tensioactifs industriels n'étant pas compatibles avec les applications de percolation dans les sols et les microorganismes du milieu, la solubilité, la viscosité, le pH et la conductivité des solutions aqueuse de tensioactifs ont été mesurés et comparés.

2.2.1. Solubilité des tensioactifs dans l'eau

La solubilité des composés tensioactifs en solution aqueuse aux températures d'application de la remédiation des sols est un point essentiel à vérifier pour s'assurer qu'il n'y aura pas de perte de matière active par précipitation dans le sol⁸.

L'observation à l'œil nu du comportement des tensioactifs en solution aqueuse sur une large gamme de concentrations (de 0,001 à 100 g.L⁻¹) a permis de recueillir les informations qualitatives sur la solubilité des composés commerciaux à 4 °C et à température ambiante du laboratoire (≈20 °C). La limite de solubilité d'un tensioactif correspond ici à la concentration maximale pour laquelle aucun dépôt de matière ou de matière en suspension n'ont été observés. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau III.2). Nous avons attribué la formation des solides en dépôt ou en suspension à la précipitation des molécules tensioactives plutôt qu'aux autres constituants des composés commerciaux, qui présentent une très bonne solubilité *a priori* (sels, éthanol, saccharose...).

Tableau III.2 Limites de solubilité observées à l'œil nu pour les composés tensioactifs commerciaux en solution aqueuse

Tensioactif	Limite de solubilité à 4 °C [g.L ⁻¹]	Limite de solubilité à 20 °C [g.L ⁻¹]
Plantacare 1200UP	0,022 ± 0,009	0,078 ± 0,009
Plantacare 810 UP	30,373 ± 10,421	30,373 ± 10,421
Plantacare 2000UP	0,020 ± 0,015	0,056 ± 0,025
Plantacare 818 UP	Non soluble	Non soluble
Simulsol AS 48	2,051 ± 1,474	7,512 ± 1,244
Simulsol SL 7 G	5,060 ± 1,250	10,036 ± 5,113
Simulsol SL 10	0,478 ± 0,261	1,966 ± 1,517
Simulsol SL 26 C	0,007 ± 0,001	0,041 ± 0,025
L70C	Totalement soluble	Totalement soluble
SP70C	Non soluble	Non soluble
PS750C	Non soluble	Non soluble
R90	Totalement soluble	Totalement soluble
Triton X100	Totalement soluble	Totalement soluble

A l'issue de ces observations, trois molécules ont été écartées : les Sisterna SP70-C et PS750C, et le Plantacare 818UP. Les composés SP70-C et PS750C sont essentiellement composés de sucrose palmitate-stearate, soit des molécules amphiphiles constituées de deux longues chaînes carbonées de 16 à 18 carbones, très lipophiles, justifiant leur insolubilité dans l'eau. Quant au composé Plantacare 818UP de BASF, il s'agit d'un mélange d'alkyl glucosides ayant des chaînes aliphatiques entre 8 à 16 carbones, mais nous pouvons supposer qu'il est majoritairement aussi constitué de longues chaînes carbonées, expliquant son insolubilité dans l'eau. Par mesure de précaution, les solutions aqueuses de ces molécules ont également été

observées lors d'un chauffage de 4 °C à 40 °C, sur plaque chauffante et sous agitation magnétique (500 tr.min⁻¹), mais aucune amélioration de la solubilité n'a été observée.

Il conviendra par la suite de comparer les limites de solubilité observée ici pour chacun des composés tensioactifs industriels avec leur CMC ainsi que les concentrations d'application utilisées par la suite, équivalentes à plusieurs fois la CMC, lors des tests en écoulement dans les milieux poreux.

2.2.2. Conductivité et pH des solutions tensioactives

Les mesures de la conductivité et du pH des solutions de tensioactifs ont pour but de vérifier que les composés injectés dans le sol n'aient pas un impact négatif sur les microorganismes du milieu, dans la perspective d'une mycoremédiation ou bioremédiation conjointe. La Figure III.1 indique les plages de conductivité mesurées pour les solutions tensioactives aux différentes concentrations étudiées à 20 °C.

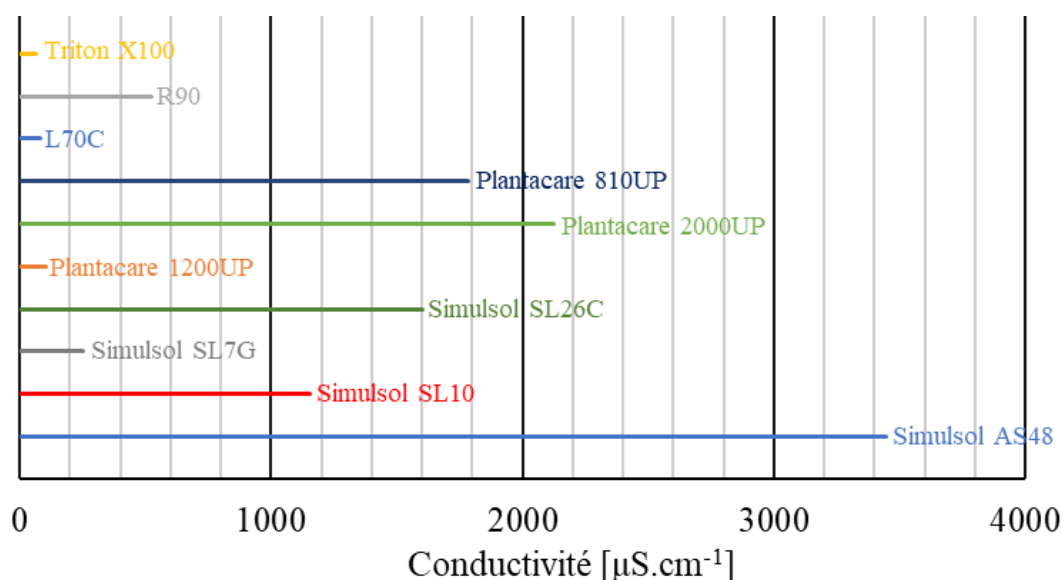


Figure III.1 Plages de conductivité des solutions tensioactives pour des concentrations en tensioactif comprises entre 0 et 10 g.L⁻¹ (à ≈20 °C)

Les mesures de conductivité indiquent que l'ensemble des solutions tensioactives analysées sont ioniques, même si les solutions de Triton X100, L70C, Simulsol SL7G et Plantacare 1200UP sont faiblement ioniques au regard des autres solutions de tensioactifs. Pourtant, à l'exception du composé R90 précisé comme anionique par Sigma Aldrich, les autres composés tensioactifs sélectionnés devaient être non-ioniques selon leurs fournisseurs. Cela suggère la présence de composés ioniques, tels que des sels. En effet, les sels peuvent être ajoutés par les industriels dans les produits tensioactifs commerciaux pour améliorer les performances des tensioactifs^{9,10} et garantir la conservation des mélanges¹¹. Ces résultats mettent en évidence

la nécessité de mesurer la conductivité des solutions tensioactives pour vérifier la charge des composés tensioactifs commerciaux, même ceux constitués d'une molécule tensioactive principale non-ionique. En raison du risque de choc osmotique avec les microorganismes^{12,13}, les composés trop riches en électrolytes (jugés de façon arbitraire au-delà d'une conductivité de 1000 μ S.cm) de la gamme Simulsol de SEPPIC (Simulsol AS48, SL10 et SL26C) ainsi que les Plantacare 2000UP et 810UP de BASF sont écartés de l'étude.

La Figure III.2 représente les plages de pH mesurées pour les différents tensioactifs en solution à différentes concentrations, ainsi que les plages de résistance au pH de différents microorganismes pouvant être présents dans les sols étudiés sur site¹⁴⁻¹⁶.

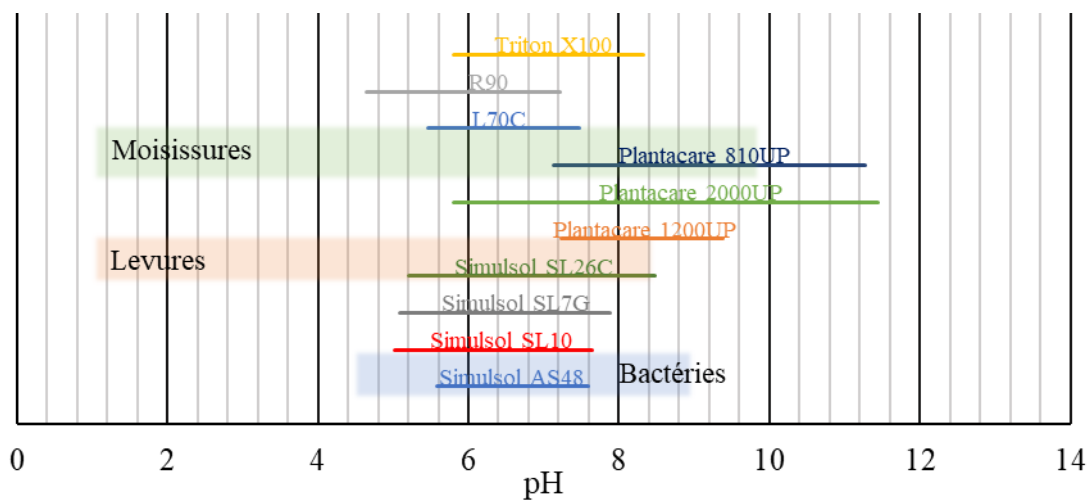


Figure III.2 Plages de pH des solutions tensioactives et de résistance des microorganismes pour des concentrations en tensioactif comprises entre 0 et 10g.L⁻¹ (à \approx 20°C)

Les résultats montrent que les plages de pH des solutions de tensioactifs sont généralement centrées sur un pH neutre, à l'exception de la gamme de produits de BASF, Plantacare 810UP et 2000UP, qui semble plus basique que les autres produits. Le pH élevé de ces composés en solution, est au-delà de la plage de résistances des levures, moisissures et bactéries du sol, et représentent donc un danger pour ces microorganismes. En effet, seules quelques moisissures peuvent survivre au-delà d'un pH de 10^{15,17}. Le pH des solutions de Plantacare 810UP et 2000UP n'est donc pas compatible avec l'application visée et ils seront par conséquent écartés pour la suite de notre étude. Il serait judicieux à l'avenir de vérifier que les composés soient également sans danger pour la faune et la flore du sol.

Notons également qu'une variation de pH peut être un bon indicateur de la dégradation d'un composé. Nous avons donc suivi le pH des différentes solutions de tensioactifs au court du temps. Nous avons ainsi observé une acidification des solutions de R90 dès 7 jours, qui a

été rapidement suivie par l'apparition d'une suspension verdâtre quelques jours plus tard. Cette prolifération, probablement de la matière algale, est certainement due à l'absence de sel, d'alcool ou encore de conservateur dans le composé R90, contrairement aux autres produits tensioactifs commerciaux qui se sont avérés très stables en solution aqueuse au cours du temps. Le composé R90 n'a pour autant pas été écarté de notre sélection, mais nous avons systématiquement utilisé des solutions de R90 fraîchement préparées pour chaque mesure et expérience.

2.2.3. Viscosité des solutions tensioactives

La viscosité des solutions aqueuses tensioactives est un paramètre important à vérifier puisque les solutions sont vouées à être injectées dans le sol lors des opérations de lavage. En effet, pour des viscosités trop élevées, la résistance au mouvement devient trop importante et le fluide ne peut plus percoler à travers le milieu poreux, rendant le procédé de lavage inopérant.

A l'exception des composés vendus sous forme solide, les viscosités dynamiques des composés commerciaux sont indiquées par les fournisseurs dans les fiches techniques (Tableau III.3). Cependant, ces données ne peuvent pas être comparées entre elles, car elles caractérisent la viscosité dynamique des mélanges bruts, non dilués en solution, sont considérées à des températures différentes, à des taux de cisaillement non précisés et mesurées avec des équipements et méthodes différentes.

Tableau III.3 Viscosités dynamiques des composés tensioactifs commerciaux

Tensioactif	Viscosité dynamique (mPa.s)	Température (°C)
TX100	270	20
L70C	90	25
R90	-	-
Plantacare 1200UP	2000-4000	40
Simulsol SL7G	1750	25

La viscosité cinématique des composés en solution n'ayant pas été écartés jusqu'ici (le Sisterna L70C, le Plantacare 1200UP, le Simulsol SL7G et le rhamnolipide R90) a donc été mesurées à 20 °C sur une large gamme de concentrations (de 0,001 à 10 g.L⁻¹). Les grandeurs mesurées ont ensuite été converties en viscosités dynamiques via la masse volumique des fluides considérés (Figure III.3).

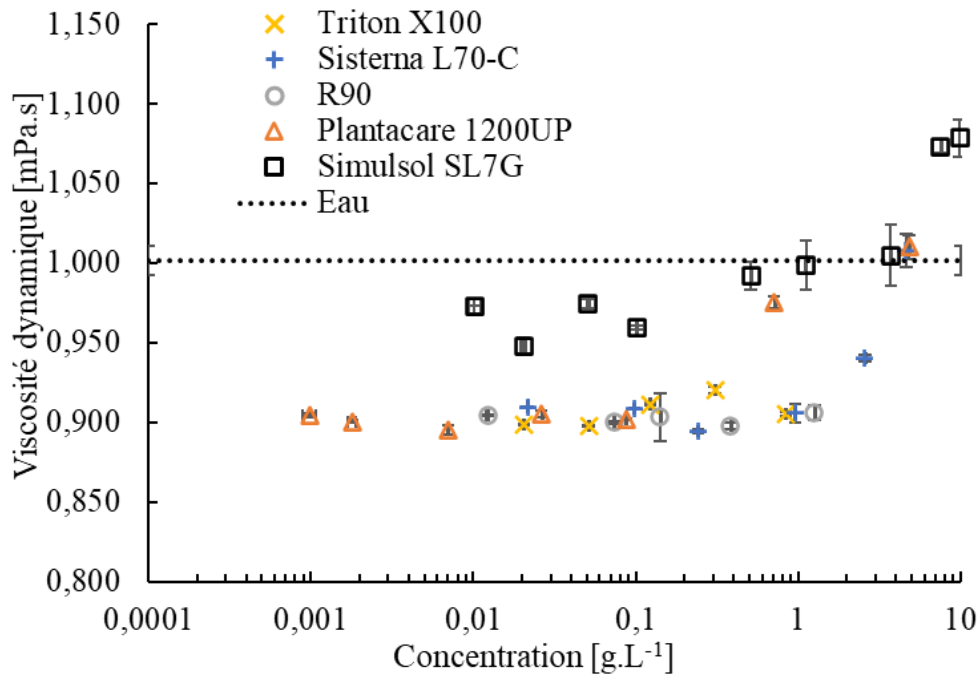


Figure III.3 Viscosité dynamique des solutions tensioactives (à 20°C)

Les résultats montrent que les viscosités des composés tensioactifs aux faibles concentrations en solution aqueuse sont équivalentes et relativement constantes sur la gamme de concentrations explorées, à l'exception du sucroester de L70C et des APG et Plantacare 1200UP et Simulsol SL7G. En effet, la viscosité des solutions de L70C et du Plantacare 1200UP augmente nettement au-delà de 1 g.L⁻¹ et celle du Simulsol SL7G progressivement dès 0,1 g.L⁻¹. Il est possible qu'aux concentrations élevées, ces composés forment des micelles ou structures auto-associées de taille importante qui pourraient perturber l'écoulement dans le capillaire en raison des forces de friction entre ces structures¹⁸. Cependant, à l'exception du Simulsol SL7G, la viscosité des composés commerciaux en solutions aqueuses restent plutôt inférieure à la viscosité de l'eau (1,000 mPa.s à 20 °C), ce qui permet de vérifier la compatibilité des solutions avec les opérations de percolation dans le milieu poreux. Par ailleurs, les données de viscosités seront utiles pour les analyses ultérieures et le choix du modèle mathématique appliqué pour le transfert de tensioactif en milieu poreux.

Suite aux mesures des propriétés des solutions de tensioactifs, nous avons finalement retenu 4 composés biosourcés, le sucroester Sisterna L70C, les APG Plantacare 1200UP et Simulsol SL7G et le rhamnolipide R90, ainsi que la molécule de référence pétro-sourcée Triton X100.

2.3. Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Afin d'identifier les composés tensioactifs commerciaux présentant les meilleures capacités de détergence et de solubilisation, les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, telles que la CMC, le potentiel d'abaissement de la tension de surface et de la tension interfaciale, la taille des micelles, le coefficient de diffusion et le potentiel zêta des micelles ont été évaluées et comparées.

2.3.1. Abaissement de la tension de surface

La performance des tensioactifs en solution aqueuse est généralement évaluée en mesurant l'abaissement de tension de surface induit en fonction de la concentration en tensioactif. Les courbes ainsi obtenues permettent notamment de déterminer la tension de surface minimale atteinte (γ_{CMC}) et la CMC. Les produits caractérisés par des valeurs de CMC et de γ_{CMC} faibles sont de meilleurs candidats pour l'application visée. En effet, la présence de micelles est recommandée pour assurer la solubilité des polluant hydrophobe¹⁹, et d'un point de vue économique, plus la CMC est faible et moins de quantité de composé tensioactif sera nécessaire pour former des micelles en solution. De même, plus γ_{CMC} est faible, plus il sera simple d'un point de vue énergétique de mobiliser le polluant. Les courbes tensiométriques représentatives des cinq composés tensioactifs industriels analysés sont présentées sur la Figure III.4, les valeurs des paramètres CMC et γ_{CMC} déduits sont rassemblés dans le Tableau III.4.

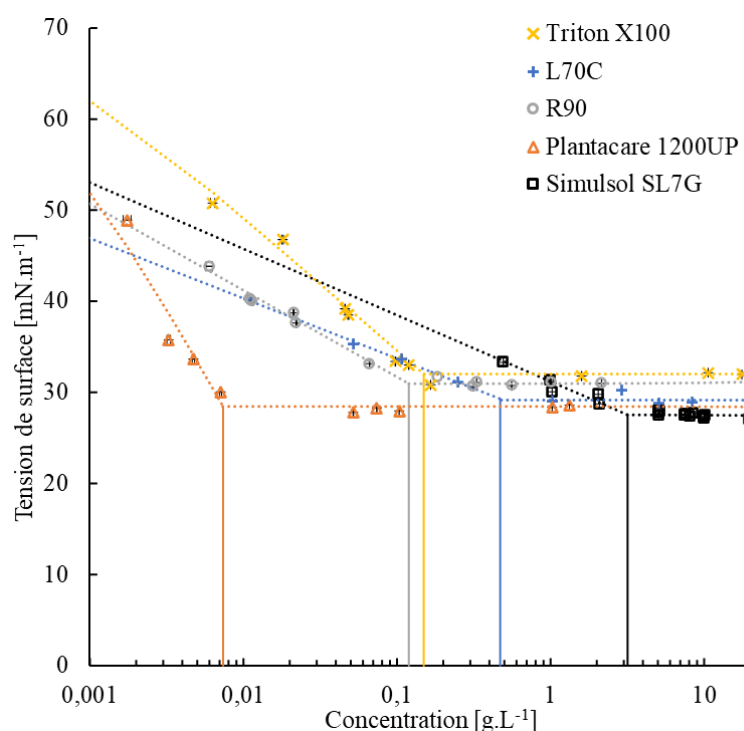


Figure III.4 Courbes tensiométriques eau/air représentatives des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25 °C)

Les résultats montrent que les composés tensioactifs analysés présentent un comportement typique des molécules tensioactives, avec dans un premier temps une baisse de la tension de surface en fonction de l'augmentation de la concentration, qui suit le modèle de Szyszkowski, jusqu'à atteindre un palier. Le point d'inflexion des courbes permet de déterminer la CMC (en abscisse) et la tension de surface minimale atteinte γ_{CMC} (en ordonnées) pour chacun des composés sélectionnés.

Tableau III.4 Concentration micellaire critique et tension de surface minimale atteinte à la CMC des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25 °C)

Tensioactif	CMC [g.L ⁻¹]	γ_{CMC} [mN.m ⁻¹]	Limite de solubilité à 20 °C [g.L ⁻¹]
Eau pur	-	72	-
Triton X100	0,150 ± 0,014	32,0 ± 0,6	Totalement soluble
L70C	0,470 ± 0,093	29,3 ± 0,6	Totalement soluble
R90	0,119 ± 0,006	30,9 ± 0,2	Totalement soluble
Plantacare 1200UP	0,007 ± 0,001	28,5 ± 0,3	0,078 ± 0,009
Simulsol SL7G	3,174 ± 0,282	27,5 ± 0,3	10,036 ± 5,113

Les valeurs de CMC et γ_{CMC} déterminées pour le Triton X100 sont proches des valeurs données dans la littérature^{20,21} ($0,137 < \text{CMC} < 0,150 \text{ g.L}^{-1}$ et $\gamma_{\text{CMC}} = 32,5 \text{ mN.m}^{-1}$). Les valeurs des tensions de surfaces minimales atteintes par les composés étudiés ne sont pas significativement différentes. Cela suggère que l'ensemble des composés sélectionnés présentent une bonne capacité de détergence. La tension de surface minimale atteinte (γ_{CMC}) ne semble pas être un critère de discrimination pour notre étude. Par contre, il est intéressant de comparer les valeurs de CMC. Le rhamnolipide R90 est caractérisé par des valeurs de CMC et de γ_{CMC} relativement proches des propriétés du Triton X100, laissant supposer des performances *a priori* équivalentes. Quant au Sisterna L70C, il est caractérisé par des propriétés de surface du même ordre de grandeur que celles du Triton X100, même si sa valeur de CMC est légèrement plus élevée, et la valeur de γ_{CMC} légèrement plus faible. Cependant, le Simulsol SL7G, composé de molécules tensioactives de type APG avec une chaîne carbonée C7, est une molécule plutôt hydrophile qui est donc logiquement caractérisée par une CMC élevée. Tandis que le Plantacare 1200UP, composé d'un mélange d'APG avec des chaînes C10 à C16, présente un caractère bien plus hydrophobe se traduisant par une CMC logiquement plus faible. Une différence de plus de 4 décades est observée entre ces 2 composés tensioactifs de même nature. Il sera donc *a priori* plus avantageux d'utiliser le Plantacare 1200UP pour les opérations de lavage des sols que le Simulsol SL7G moins favorable à la solubilisation micellaire.

Pour chacun des tensioactifs, il est intéressant de remarquer que les limites de solubilité observées précédemment sont bien inférieures à la CMC. Cependant, les opérations de lavage des sols assistés par des solutions tensioactives opèrent généralement à des concentrations en tensioactifs équivalentes à 5 ou 10 CMC d'après la revue bibliographique : il est important que les composés tensioactifs soient solubles à ces fortes concentrations. Par conséquent, l'utilisation du composé Simulsol SL7G de SEPPIC sera limitée, puisque la valeur de CMC = 3,174 g.L⁻¹ est proche de sa limite de solubilité à 20 °C. Ce composé est donc écarté de notre sélection pour la suite des études.

Les courbes tensiométriques permettent également de déterminer l'excès de surface maximal (Γ_{\max}) des composés tensioactifs, paramètre utile pour estimer l'aire minimale (A_{\min}) occupée par une molécule tensioactive à la surface eau/air et le paramètre d'empilement (p), pour suivre la forme des agrégats qui s'organisent au-delà de la CMC. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 Excès de surface, aire minimale occupée par une molécule à la surface eau/air et paramètre d'empilement des composés tensioactifs (à 25 °C)

Tensioactif	Γ_{\max} [10 ⁻⁶ mol.m ⁻²]	A_{\min} [Å ²]	Paramètre d'empilement
Triton X100	2,57 ± 0,28	65 ± 7	0,32 ± 0,10
L70C	1,16 ± 0,25	144 ± 31	0,15 ± 0,06
R90	1,67 ± 0,10	100 ± 6	0,21 ± 0,05
Plantacare 1200UP	5,14 ± 0,19	32 ± 1	0,65 ± 0,15

Nous remarquons que pour le Triton X100, les valeurs d'excès de surface maximum et d'aire minimale occupée par la molécule à l'interface eau/air sont cohérentes avec les données présentes dans la littérature²² ($\Gamma_{\max} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻², $A_{\min} = 91$ Å²). Rappelons que Γ_{\max} et A_{\min} sont liés à la partie linéaire de la pente de la courbe d'abaissement de tension de surface, juste avant la CMC, correspondant à la zone de saturation de la surface eau/air par les molécules tensioactives. Ils sont dépendant de la partie hydrophile du tensioactif, et notamment de son encombrement stérique à la surface eau/air. Les travaux effectués sur le Triton X100 rapportent également que la valeur du A_{\min} peut augmenter avec la température en raison de l'agitation thermique²³. Par ailleurs, il est aussi mentionné que la température pourrait entraîner une diminution de la force de répulsion entre les chaînes alkyles et le milieu²⁴. Ainsi les molécules pourraient se positionner plus horizontalement à l'interface augmentant de ce fait l'aire occupée à la surface.

Les composés L70C et R90 sont caractérisés par un excès de surface relativement faibles ($<2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$) et une aire minimale occupée à la surface eau/air élevée ($>100 \text{ \AA}^2$). Ces résultats sont en accord avec la structure chimique des molécules tensioactives principales, constituées d'une tête hydrophile à plusieurs motifs sucres qui encombrant largement l'interface eau/air, contrairement au Triton X100. En revanche, les valeurs des paramètres obtenus pour le composé Plantacare 1200UP sont surprenantes. Même si la structure précise n'est pas mentionnée, notamment le nombre de motifs sucres constitutifs de la tête, la partie hydrophile de cet APG devrait davantage encombrer la surface eau/air que la molécule de Triton X100. En comparaison de la littérature²⁵ ($30 < A_{\min} < 50 \text{ \AA}^2$), la valeur déterminée pour l'APG est cohérente bien que légèrement plus faible, mais il faut noter que le A_{\min} est très dépendant de la température. Ainsi pour une même molécule, sa valeur peut varier avec un faible changement de température (exemple de l'octyl- β -glucoside qui a un A_{\min} de 38 \AA^2 à $22 \text{ }^\circ\text{C}$ et 48 \AA^2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{26,27}).

Si nous nous intéressons maintenant aux paramètres d'empilement déterminés, les résultats indiquent que les molécules de Triton X100 et les composés R90 et Sisterna L70C formeraient des micelles sphériques, car le paramètre d'empilement calculés est inférieur à $1/3$. Cette information est en accord avec les données de la littérature concernant la forme des micelles de Triton X100²⁸ et des rhamnolipides dans le cas de mélanges purifiés²⁹. En revanche, le Plantacare 1200UP est caractérisé par un paramètre d'empilement compris entre 0,5 et 1, caractéristique de la formation de structures plus importantes telles que des vésicules. Cela signifie que le composé Plantacare 1200UP pourrait former des agrégats plus grands que les autres composés sélectionnés. Les vésicules peuvent présenter l'avantage d'un volume interne plus important propice à la solubilisation d'un plus grand de molécules de polluant. En revanche, la mobilité des vésicules et leur accessibilité dans les pores inter et intra-articulaires peuvent au contraire limiter leur transport en milieu poreux et réduire l'efficacité du lavage. Cependant, aucune corrélation n'a été observée entre le paramètre d'empilement et la viscosité des solutions de Plantacare 1200UP qui ne semblent pas varier avec la concentration. L'incidence du paramètre d'empilement sur la solubilisation du polluant et sur le transport des agrégats en milieu poreux sera vérifiée par la suite, respectivement lors des expériences par batch puis sur colonne.

2.3.2. Abaissement de la tension interfaciale

La capacité de détergence et de solubilisation des produits tensioactifs étudiés doit aussi être évaluée via les mesures de tension interfaciale entre le polluant et la solution tensioactive à différentes concentrations. Les courbes d'abaissement de tension interfaciale (eau/hexadécane) caractéristiques des composés commerciaux sont représentées sur la Figure III.5, tandis que les valeurs des paramètres physico-chimiques relatifs à la capacités de détergence et solubilisation tels que la CMC interfaciale et la tension interfaciale minimale atteinte $\gamma_{CMC, interfaciale}$ sont rassemblés dans le Tableau III.6.

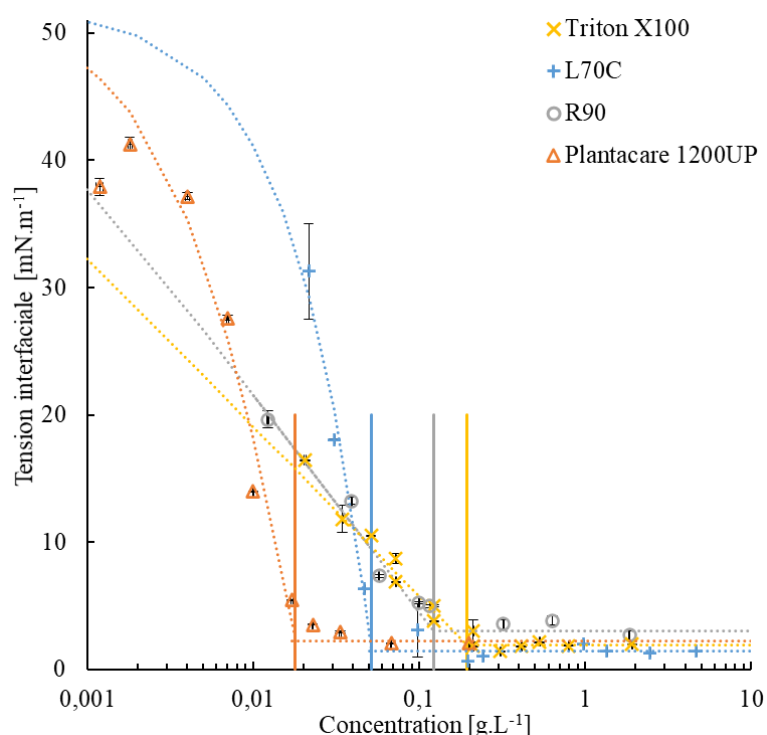


Figure III.5 Courbes tensiométriques eau/hexadécane représentatives des composés tensioactifs en solution aqueuse (à 25 °C)

Tableau III.6 Concentration micellaire critique interfaciale et tension interfaciale minimale des composés tensioactifs à l'interface eau/hexadécane (à 25 °C)

Tensioactif	CMC _{interfaciale} [g.L ⁻¹]	CMC [g.L ⁻¹]	$\gamma_{CMC,interfaciale}$ [mN.m ⁻¹]	γ_{CMC} [mN.m ⁻¹]	Limite de solubilité à 20°C [g.L ⁻¹]
Eau pure	-		52	72	-
Triton X100	0,194±0,009	0,150±0,014	1,9±0,3	32,0±0,6	Totalement soluble
L70C	0,052±0,001	0,470±0,093	1,4±0,4	29,3±0,6	Totalement soluble
R90	0,122±0,010	0,119±0,006	3,0±0,6	30,9±0,2	Totalement soluble
Plantacare 1200UP	0,018±0,001	0,007±0,001	2,6±0,7	28,5±0,3	0,078±0,009

De même que pour les courbes de tension de surface, pour chacun des composés industriels étudiés nous observons aux faibles concentrations une baisse de la tension interfaciale en fonction de la concentration, puis l'apparition d'un plateau pour une valeur minimale de la tension interfaciale $\gamma_{\text{CMC,interfaciale}}$ au-delà d'une certaine concentration qui correspond à la CMC interfaciale. Par contre, nous pouvons remarquer que les courbes d'abaissement de tension de surface (section 2.3.1) et interfaciale ne se superposent pas en raison d'une différence d'affinité des tensioactifs avec les phases hydrophobes³⁰. Ainsi, les CMC superficielles et interfaciales, de même que les tensions de surface γ_{CMC} et interfaciale $\gamma_{\text{CMC,interfaciale}}$ minimales peuvent atteindre des valeurs différentes pour un même composé tensioactif.

Ainsi, les résultats indiquent que la présence d'hexadécane affecte les capacités de solubilisation et de détergence des composés étudiés. Si les CMC eau/air du Triton X100 et du Plantacare 1200UP sont légèrement plus faibles que les CMC apparentes de ces produits tensioactifs en présence d'hexadécane, la CMC interfaciale du sucroester L70C est réduite quasiment d'une décennie tandis que les CMC du rhamnolipide R90 semblent être identiques. Par contre, les résultats mettent en évidence une baisse significative de la tension interfaciale après la CMC. La tension interfaciale du système eau pure/hexadécane a été mesurée à $\approx 52 \text{ mN.m}^{-1}$, et les valeurs de $\gamma_{\text{CMC,interfaciale}}$ atteintes varient de $\approx 1,4 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le composé L70C à $\approx 3 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le rhamnolipide R90, du même ordre de grandeur que celle du Triton X100 ($\gamma_{\text{CMC,interfaciale}} \approx 2 \text{ mN.m}^{-1}$), attestant de la bonne capacité de détergence des composés sélectionnés. Le sucroester L70C semble toutefois présenter des propriétés interfaciales plus intéressantes que les autres produits tensioactifs étudiés pour l'application envisagée. En effet, le L70C est caractérisé par une forte diminution de la CMC apparente et de la tension interfaciale en présence d'hexadécane.

2.3.3. Taille des agrégats tensioactifs

Afin de vérifier et de consolider les informations prédites à partir du paramètre d'empilement, la taille des agrégats formés par les molécules tensioactives après la CMC a été mesurée pour chacun des composés sélectionnés. Pour chacun des composés étudiés, l'évolution de la taille des agrégats formés en solution en fonction de la concentration en composé tensioactif est présentée sur la Figure III.6 puis les diamètres hydrodynamiques moyens des agrégats sont résumés dans le Tableau III.7.

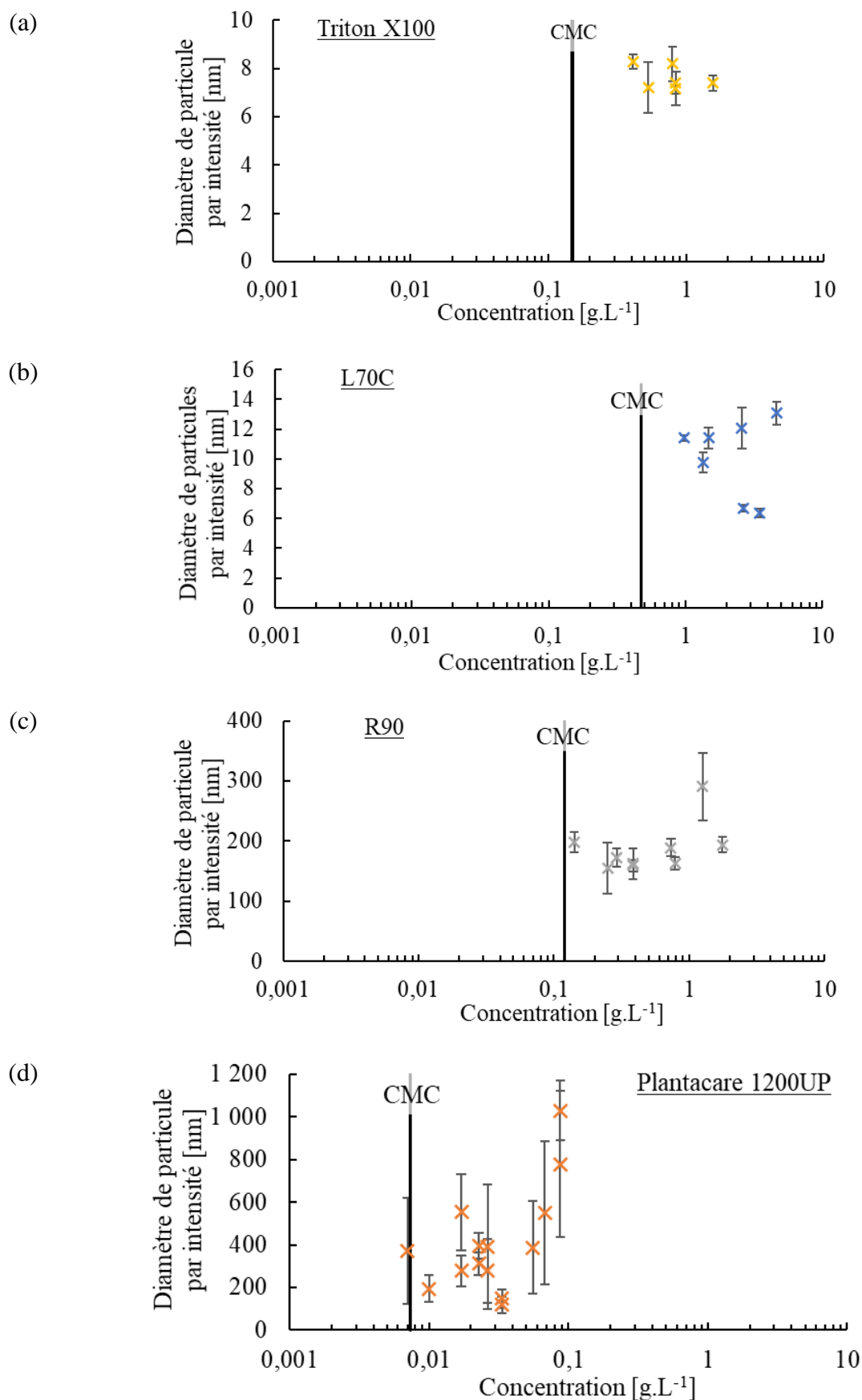


Figure III.6 Variation de la taille de agrégats de tensioactifs formés en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25°C)

Avant de procéder aux mesures de la taille des agrégats en solutions tensioactives, nous avons suivi le taux de coups moyens des mesures réalisées en DLS. Cette étape permet de discriminer la mesure des particules et poussières en suspension dans l'eau, et de s'assurer que les objets détectés et mesurés par la suite concernent bien les agrégats tensioactifs. Cette étape a également permis de confirmer les valeurs de CMC, concentrations à partir desquelles nous avons détecté la formation d'objets de grosse taille en solution. Les résultats de cette étape sont disponibles en annexe. Les mesures de taille des agrégats ont donc été déterminées dans la gamme de concentrations comprises entre la CMC et la limite de solubilité des composés tensioactifs considérés.

Tableau III.7 Taille moyenne des agrégats formés par les composés tensioactifs en solution (à 25 °C)

Tensioactif	Diamètre moyen des agrégats [nm]	CMC superficielle [g.L ⁻¹]	Solubilité maximale à 20°C [g.L ⁻¹]
Triton X100	7,6 ± 0,5	0,150	Totalement soluble
L70C	10,1 ± 2,6	0,470	Totalement soluble
R90	187,1 ± 41,9	0,120	Totalement soluble
Plantacare 1200UP	412,7 ± 249,0	0,007	0,078 ± 0,009

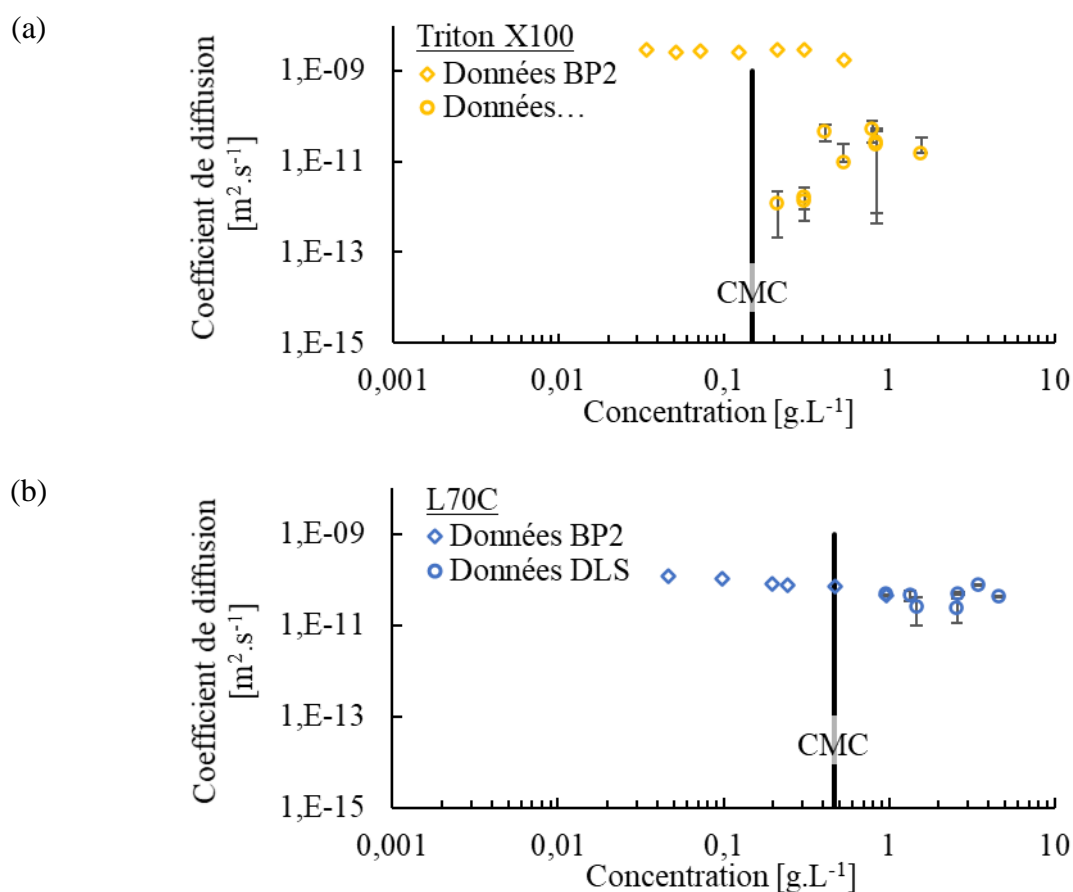
Une fois de plus, les résultats obtenus pour la taille des agrégats de Triton X100 sont cohérents avec la littérature (7,5 nm³¹, 7,4 nm²²). Bien que légèrement supérieure, la taille des micelles du composé tensioactif L70C est proche de celle du Triton X100. Quant au composé R90, il forme des agrégats de plus grande taille, en accord avec une étude précisant la taille des micelles sphériques de rhamnolipides observées au microscope confocal à balayage laser (302,8 ± 7,4 nm pour un mélange brute et 140,3 ± 2,0nm pour des mono-rhamnolipides)²⁹.

Par contre, en comparaison des autres composés tensioactifs étudiés, les résultats indiquent que le Plantacare 1200UP formeraient des agrégats de taille plus importante, autour de 400 nm. Ce résultat est cohérent avec les informations déduites du paramètre d'empilement déterminées dans la section précédente. Il est également important de remarquer qu'au-delà de sa limite de solubilité autour de 0,078 g.L⁻¹, la taille des agrégats de ce composé augmente considérablement. Notons aussi que l'incertitude définie sur cette mesure est significativement importante et pourrait provenir de la diversité de structures de molécules pouvant constituer le mélange Plantacare 1200UP.

En tenant compte des différentes informations, il semblerait que le composé sucroester L70C formerait en solution aqueuse des micelles de petite taille, similaire au Triton X100, le rhamnolipide R90 formerait des micelles sphériques de grande taille tandis que le composé Plantacare 1200UP de type APG formerait des agrégats de grande taille de type vésicules.

2.3.4. Coefficient de diffusion des agrégats tensioactifs

Les travaux de Brinck³² ont montré que le coefficient de diffusion des tensioactifs en solution peut être un facteur limitant leur adsorption en milieu poreux. Les coefficients de diffusion en solution aqueuse des composés tensioactifs sélectionnés ont donc été déduits des précédentes mesures de tailles des agrégats en solution (données DLS) et en réalisant des mesures dynamiques d'évolution de la tension de surface aux temps courts (données BP2). Pour les quatre produits étudiés et les deux méthodes appliquées, les variations du coefficient de diffusion des composés tensioactifs en solution aqueuse en fonction de leur concentration sont reportés sur la Figure III.7 et les valeurs moyennes obtenues sont regroupées dans le Tableau III.8.



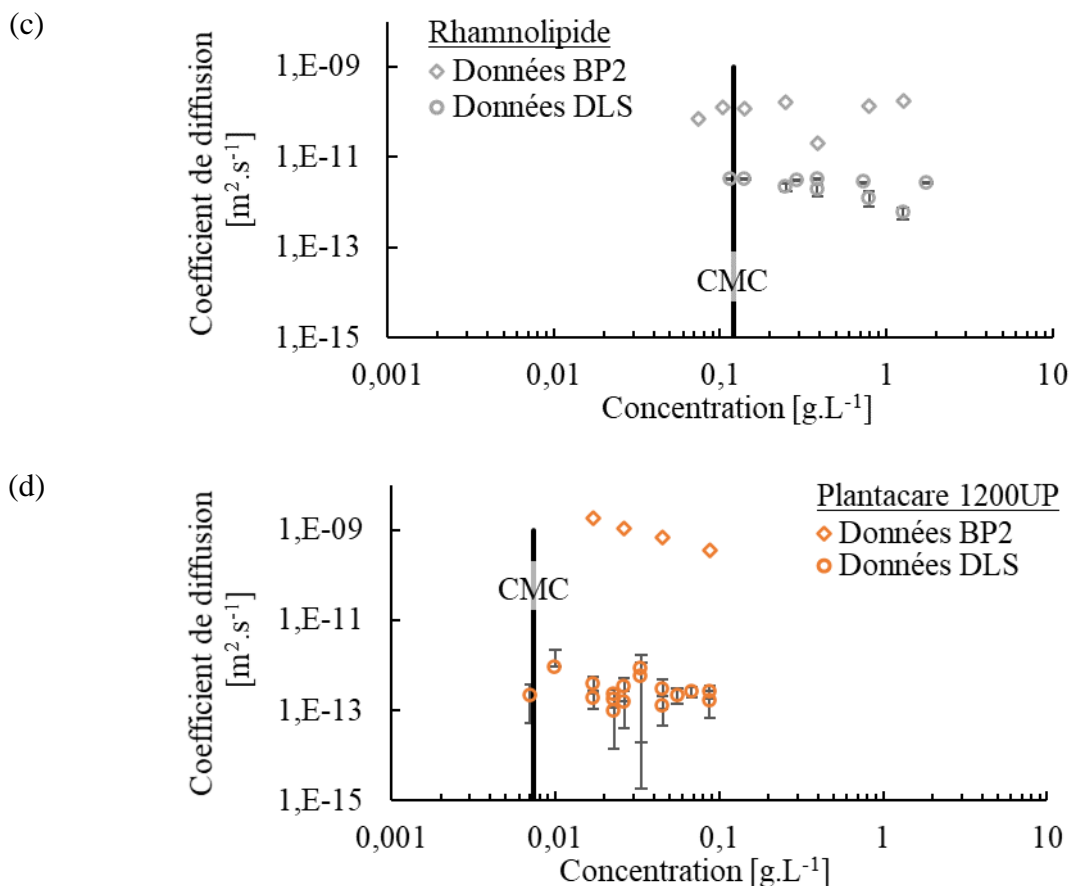


Figure III.7 Variation du coefficient de diffusion des composés tensioactifs en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25 °C)

Tableau III.8 Coefficients de diffusion moyens des composés tensioactifs (à 25 °C)

Tensioactifs	Coefficient de diffusion obtenus par DLS [m ² .s ⁻¹]	Coefficient de diffusion obtenus par tension dynamique (BP2) [m ² .s ⁻¹]
Triton X100	1,98 10 ⁻¹¹ ± 1,92 10 ⁻¹¹	2,61 10 ⁻⁹ ± 4,00 10 ⁻¹⁰
L70C	4,43 10 ⁻¹¹ ± 1,70 10 ⁻¹¹	8,25 10 ⁻¹¹ ± 2,70 10 ⁻¹¹
R90	2,41 10 ⁻¹² ± 9,31 10 ⁻¹³	1,16 10 ⁻¹⁰ ± 5,47 10 ⁻¹¹
Plantacare 1200UP	3,21 10 ⁻¹³ ± 2,39 10 ⁻¹³	9,91 10 ⁻¹⁰ ± 6,16 10 ⁻¹⁰

Concernant les données obtenues par DLS pour le Triton X100, le coefficients de diffusion est du même ordre de grandeur mais légèrement plus faible que ceux obtenus par de précédents travaux utilisant des techniques similaires (6,63 10⁻¹¹ m².s⁻¹ à 25 °C pour Ruiz²² et entre 7,4 et 6,45 10⁻¹¹ m².s⁻¹ à 25 °C pour Weinheimer³³). Ces écarts peuvent éventuellement être dus aux valeurs des caractéristiques physiques (viscosité, indice de réfraction, absorption de la lumière) utilisées pour calculer le coefficient de diffusion.

Par ailleurs, pour un même composé, nous observons un écart important entre les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par chacune des méthodes. Les valeurs obtenues suite aux mesures de tension de surface dynamique aux temps courts (données BP2) sont supérieures

aux coefficients de diffusion déduits des mesures de taille des agrégats (données DLS). En effet, le mesure du coefficient de diffusion par la méthode de pression maximale de bulle (données BP2) met en jeu la création d'une surface eau/air sur un temps court et la réponse rapide des monomères de tensioactifs qui se déplacent jusqu'à cette surface. Il s'agit donc du coefficient de diffusion des monomères. Tandis que la mesure du coefficient de diffusion par DLS se fait suite au déplacement des agrégats formés par les molécules tensioactives en solution aqueuse. Ces agrégats étant plus massifs, leur coefficient de diffusion en solution aqueuse est plus faible que celui des monomères. Dans le cadre de l'application visée, il semble judicieux de s'intéresser à la capacité de diffusion des monomères jusqu'aux interfaces, qui reflète un aspect de la capacité de détergence des tensioactifs. Ainsi logiquement, lors des opérations de lavage des sols, les composés de plus petite taille tels que le TritonX100 et le sucroester L70C pourraient plus rapidement se mouvoir jusqu'aux interface pour pouvoir mettre en œuvre leur capacité de détergence puis de solubilisation du polluant que le rhamnolipide R90 et le mélange d'APG Plantacare 1200UP. Les résultats mettent aussi en évidence la stabilité du coefficient de diffusion des monomères de tensioactifs étudiés qui ne semble pas dépendre de la concentration en tensioactifs dans la solution aqueuse. Les micelles et agrégats tensioactifs apparaissent ici comme des réservoirs de monomères n'entrant pas en compétition avec la diffusion et l'adsorption des monomères à l'interface au temps court.

Par la suite, il serait utile de mettre en regard le coefficient de diffusion des monomères avec l'efficacité d'extraction du polluant pour vérifier l'effet limitant de ce paramètre physico-chimique, dans le but de le pouvoir le définir comme un paramètre de sélection des composés tensioactifs.

2.3.5. Potentiel zêta des agrégats tensioactifs

Le potentiel zêta des agrégats formés par nos composés tensioactifs en solution aqueuse a été mesuré pour vérifier leur charge et s'assurer de limiter leurs interactions avec le sol chargé négativement. Pour cela, les mesures ont été réalisées sur une large gamme de solutions tensioactives au-delà des CMC précédemment déterminées pour chacun des produits étudiés. Les résultats sont résumés dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 Potentiels zêta des agrégats tensioactifs (à 25 °C)

Tensioactif	Plage de concentration [g.L ⁻¹]	Potentiel zêta [mV]
Triton TX100	0,21 à 0,84	-2,5 ± 2,8
L70C	0,47 à 4,7	0,1 ± 0,5
R90	0,14 à 1,26	-30,8 ± 10,3
Plantacare 1200UP	0,007 à 0,1	-6,9 ± 4,3

Compte tenu des incertitudes, les résultats obtenus mettent en évidence une électroneutralité des agrégats formés par les composés Triton X100, L70C, et Plantacare 1200UP. Ceci est en accord avec la nature non-ionique des molécules tensioactives constituant ces produits commerciaux d'après leurs fournisseurs. Selon une étude, une légère électro-négativité du TritonX100 pourrait être observée en raison de la présence de groupement -OH terminal³⁴. En revanche, les agrégats formés par le R90 en solution aqueuse semblent être chargés négativement. Ce résultat est cohérent avec la littérature soulignant dans la majorité des cas le caractère anionique de tensioactifs de type rhamnolipides en raison de la perte d'un ion H⁺, permettant la formation d'un carboxylate^{35,36}. La mesure du potentiel zêta des agrégats tensioactifs en solution semble donc présager une faible affinité entre les produits commerciaux sélectionnés et les sols étudiés, qui devrait limiter les phénomènes de rétention de matière active dans la matrice poreuse du sol.

2.4. Evaluation des interactions tensioactif-sol et polluant en batch

Les tests en réacteur fermé agité (en batch) sont plus faciles à mettre en œuvre que les expériences de percolation sur colonne ou à l'échelle du terrain, et sont souvent considérés comme de bons indicateurs de la capacité des tensioactifs à laver les sols³⁷. Les tests batch ont ainsi été mis ici en place dans le but d'évaluer les interactions sol-tensioactif (rétention), les interactions tensioactif-polluant (solubilisation) et les interactions sol-tensioactif-polluant (détergence). Les informations issues des tests par batch devraient également permettre par la suite d'affiner le choix des conditions expérimentales des expériences de percolation sur colonne de laboratoire en se plaçant dans des conditions favorables pour éviter la rétention de tensioactif dans la matrice du sol et optimiser la solubilisation et la détergence du polluant par les molécules tensioactives.

2.4.1. Temps de pseudo équilibre – interactions tensioactif-sol

L'étude bibliographique a mis en avant le phénomène de rétention des molécules tensioactives dans la matrice poreuse du sol comme principale cause de perte de matière active et donc de la perte d'efficacité des opérations de lavage des sols par les solutions tensioactives. Des tests en réacteur fermé et agité ont donc été mis en place pour mettre en contact les solutions aqueuses tensioactives et les sables étudiés, dans le but de suivre au cours du temps l'adsorption des molécules tensioactives sélectionnées sur les particules de sable. Ces tests doivent permettre d'évaluer les interactions tensioactif-sable à partir de la quantité maximale de tensioactifs pouvant être retenus sur les grains de sable constituant notre matrice poreuse, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre cette rétention maximale dans les conditions d'équilibre. Les expériences en batch ont été réalisées pour chacun des quatre composés tensioactifs en solution

aqueuse, à une concentration équivalente à 1xCMC, et sur les deux milieux poreux étudiés, pour suivre l'évolution de la concentration en tensioactif dans le milieu aqueux.

Cependant, les résultats des expériences réalisées sur la rétention des composés tensioactifs sur le sable de Fontainebleau ne sont pas exploitables. En effet, il nous a été impossible de quantifier avec précision nos molécules tensioactives ni par tensiométrie ni par spectrophotométrie en raison de la pollution du milieu aqueux par des éléments en suspension en provenance de la matrice sableuse. Une étape de centrifugation a été réalisée à 10 000 g pendant 20 min pour tenter de faire sédimenter ces particules. Toutefois, elle n'a pas permis une amélioration de la turbidité des solutions. Une séparation par filtration aurait pu être envisagée mais avec un risque de rétention de matière active sur l'élément de filtration et donc de biais sur le résultat final.

Nous supposons que le relargage observé de particules du sable dans le milieu aqueux est initié et amplifié par l'agitation et la durée des expériences en batch. Ce phénomène ne devrait donc pas avoir lieu dans les conditions dynamique de percolation sur colonne. Par ailleurs, nous avons observé une intensification de la perturbation du milieu aqueux aux concentrations élevées en composé tensioactif, mais une diminution du relargage lors des expériences sur le sable de Compiègne.

Finalement, seule la cinétique d'adsorption du L70C sur le sable de Compiègne, obtenue lors des expériences par batch avec un ratio de 3g de milieu poreux pour 10mL de solution aqueuse à 1CMC peut être exploitée et présentée ci-après (Figure III.8).

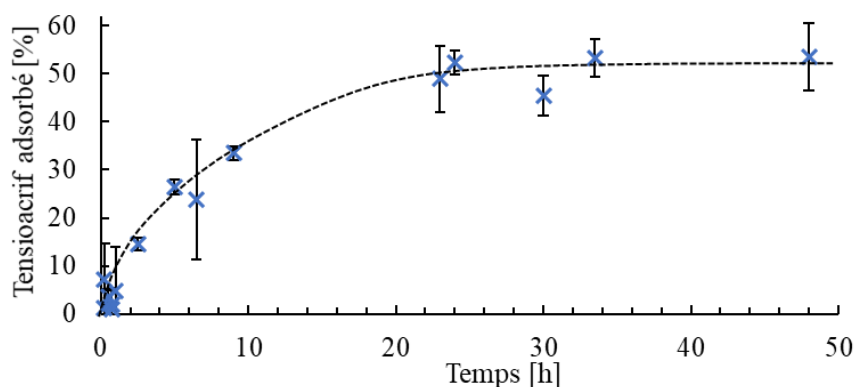


Figure III.8 Cinétique d'adsorption du composé tensioactif L70C en solution aqueuse à 1CMC sur le sable de Compiègne (à $\approx 20^{\circ}\text{C}$)

Nous remarquons que la vitesse d'adsorption du composé tensioactif L70C est maximale au début de l'expérience, puis diminue avec le temps pour finalement devenir presque nulle lorsque la quantité de tensioactif adsorbé atteint ce que l'on nomme le pseudo équilibre.

Dans les conditions expérimentales, le temps de pseudo équilibre du système étudié semble être atteint au bout de 24 h et une quantité maximale de $50,7 \pm 3 \%$ de matière active a été retenue sur le sable de Compiègne, correspondant à $(0,539 \pm 0,031) 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ de milieu poreux. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Renfro³⁸ et de Gabet³⁹ réalisés sur des milieux poreux similaires et résumés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 Comparaison de paramètres d'adsorption par batch de molécules tensioactives sur un milieu poreux sableux ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

	Thèse	Gabet ³⁹	Renfro ³⁸
Milieu poreux	Sable Compiègne	Sols sableux sol 1 : argile 3,6%, limon 15,5%, sable 75,2% sol 2 : argile 1%, limon 13%, sable 86,5%	Sableux-argileux
granulométrie	0,36-1,90 mm	Non communiquée	0,075-0,425 mm
Tensioactif	L70C	Rhamnolipide	Rhamnolipide
Ratio sol/solution [g de sable sec.mL ⁻¹ de solution tensioactive]	0,3	0,05	0,2
Concentration [xCMC]	1	1	1
CMC [mg.L ⁻¹]	470	150	30
Quantité retenue [%]	50,7	20-25	2,5
Quantité retenue [mg de tensioactif.g ⁻¹ de sable sec]	0,79	0,60-0,75	0,004
Temps de pseudo équilibre [h]	24	20	24

Cependant, si les temps de pseudo-équilibre sont similaires, entre 20 h et 24 h, les quantités maximales de tensioactif adsorbées sur la matrice du sol sont en revanche très différentes. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la quantité plus importante de composé L70C retenue sur le sable de Compiègne, en comparaison avec ces travaux de la littérature. En effet, le sable de Compiègne peut présenter une plus grande surface spécifique et une plus grande porosité, la concentration de tensioactif utilisée par rapport à la quantité de sable est plus élevée, et le composé L70C peut avoir une meilleure affinité pour le sable étudié en raison de sa nature non-ionique.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer la quantité maximale de composé L70C retenue en fonction de la surface de sable, $(0,54 \pm 0,03) 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$, et la valeur de l'excès de surface de la molécule, $(1,16 \pm 0,25) 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ déterminée précédemment à l'interface eau/air.

En effet, l'excès de surface représente la densité maximale d'adsorption de la molécule tensioactive en monocouche à l'interface eau/air. La quantité maximale de tensioactif retenu sur notre sable semble alors légèrement inférieure à la densité maximale d'adsorption en monocouche à l'interface eau/air. Cela pourrait suggérer que la surface totale disponible sur nos grains de sable n'est pas entièrement recouverte d'une monocouche de molécules tensioactives. Cependant, nous ne sommes pas en présence des mêmes interfaces. Par conséquent, il est difficile de vérifier si le mécanisme de rétention correspond à celui proposé par West et Harwell⁴⁰ (décrivant une première étape de saturation de la surface disponible par une monocouche suivie d'une deuxième étape de formation d'une bicouche), ou si les résultats reflètent une saturation partielle du milieu poreux en raison d'une affinité réduite du composé L70C pour le sable de Compiègne. Ainsi, il aurait été intéressant de réaliser les isothermes d'adsorption en batch en augmentant progressivement la concentration en tensioactif en solution aqueuse, pour vérifier le mécanisme d'adsorption et comparer l'affinité des tensioactifs avec les deux sables. Les différences obtenues peuvent également être expliquées par des différences entre les propriétés physico-chimiques de surface pour chacun des milieux poreux. Ceci peut engendrer des potentiels d'interactions différents entre les molécules tensioactives et les grains du milieu poreux. En effet, les études disponibles dans la littérature mettent en évidence l'influence des forces d'interaction (telles que les forces attractives de van der Waals, les forces électriques répulsives de double couche, les forces hydrophobes, stériques, d'hydratation, etc.) sur la rétention des composés dans un milieu poreux.

De même, il serait intéressant de déterminer la CMC « effective » des composés tensioactifs sélectionnés en présence de milieu poreux⁴¹. Cette mesure, réalisable par tensiométrie, permettrait de définir la concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives se regroupent en structures auto-associées en prenant en compte la quantité de monomères adsorbés dans le milieu poreux. Cette donnée serait intéressante pour définir la concentration optimale en tensioactif à appliquer pour s'affranchir du phénomène d'adsorption et garantir à la fois la présence de monomères libres pour la détergence mais aussi la présence de micelles pour la solubilisation du polluant. Cependant, en raison du phénomène de relargage de particules de sable que nous avons rencontré lors des tests en réacteurs ouverts et agités, ces expériences complémentaires n'ont pas pu être réalisées dans notre projet. Rappelons également que l'étude bibliographique indique qu'une augmentation trop importante de la concentration en tensioactifs entraîne la formation de trop nombreux agrégats conduisant à une réduction de la perméabilité du milieu⁴² et donc à une perte de l'efficacité du lavage.

Ces tests par batch ont permis d'illustrer l'influence du temps de contact entre les molécules tensioactives et les particules de sables sur le phénomène de rétention de la matière active dans le milieu poreux. Il est donc *a priori* préférable de réduire le temps de séjour du tensioactif dans le sol lors de la percolation pour réduire la perte de molécules actives suite à l'adsorption. Cependant, lors des opérations de lavage, non seulement les temps de contact mis en jeu sont bien plus faibles du fait de la dynamique de percolation, mais aussi la surface de contact puisque les expériences sur colonne et sur terrain ne permettent pas une agitation. Il est donc important de noter que ces tests ne reflètent que la quantité maximale de molécules tensioactives pouvant être retenus dans la matrice poreuse dans le but d'une étude comparative entre plusieurs composés tensioactifs.

2.4.2. Capacité de solubilisation – interaction tensioactif-polluant

Le mécanisme de solubilisation du polluant au cœur des micelles tensioactives semble d'après la littérature être l'étape essentielle pour augmenter l'efficacité des opérations de dépollution des sols impliquant des procédés de lavage⁴³⁻⁴⁵, notamment en rendant biodisponible le polluant qui pourra être dégradé in situ par les micro-organismes indigènes par exemple¹. Ce mécanisme requiert évidemment la formation et la présence micelles ou d'agrégats tensioactifs en solution. Lors des expériences de solubilisation, le polluant hydrophobe a donc été introduit dans des réacteurs fermés et agités, contenant les solutions aqueuses de tensioactifs à différentes concentrations, sans milieu poreux, dans le but de suivre la quantité de polluant solubilisé au cœur des micelles tensioactives en phase aqueuse. Ces tests doivent permettre d'évaluer la capacité de solubilisation des composés tensioactifs sélectionnés vis-à-vis de l'hexadécane, via la détermination du rapport molaire de solubilisation (RMS). Ce paramètre, défini comme le rapport entre la quantité de polluant solubilisé au cœur des micelles ou agrégats, et la quantité de tensioactifs constituant la phase micellaire, peut être déterminé graphiquement à partir de la pente de la droite représentant la quantité de polluant solubilisé après la CMC effective³⁹. Il est également ensuite possible d'estimer d'autres paramètres relatifs à la solubilisation du polluant tels que le coefficient de partage (K_D) à partir de la fraction X_m d'hexadécane présente dans la pseudo-phase micellaire et la fraction X_a d'hexadécane contenue dans la phase aqueuse. Par conséquent, plus un solubilisant tensioactif est efficace et plus son coefficient de partage sera élevé. Pour chacun des composés tensioactifs étudié, l'évolution de la quantité d'hexadécane dosée après 24 h en phase aqueuse de tensioactif est présentée en fonction de la concentration de tensioactif ci-après (Figure III.9). Les rapports molaires de solubilisation ainsi que les coefficients de partage K_D correspondants sont présentés dans le Tableau III.11.

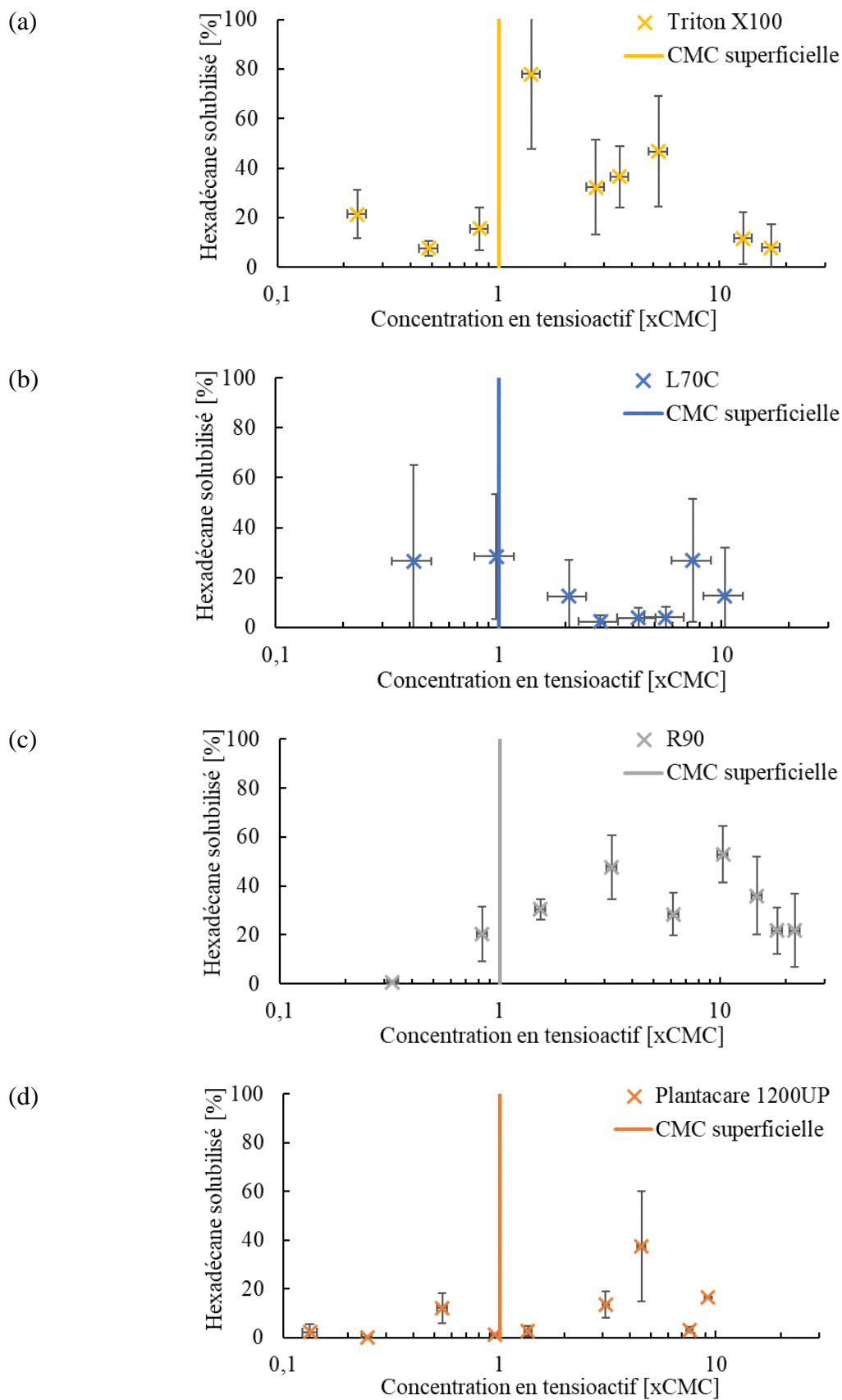


Figure III.9 Evolution de la quantité d'hexadécane solubilisé en fonction de la concentration en composé tensioactif en solution aqueuse (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à ≈ 20 °C)

D'après la littérature, la quantité de polluant solubilisé au cœur des micelles tensioactives est très faible en dessous la CMC effective, puis augmente de façon proportionnelle à la concentration en tensioactif^{19,46}. Cette tendance a été observée par Zheng⁴⁷ lors de ses travaux sur la solubilisation des pesticides organochlorés par le Triton X100 additionné d'un cosolvant (1-pentanol), mais également par Gabet³⁹ lors de l'étude de la solubilisation des HAP par des rhamnolipides. En revanche, Zhong⁴⁸ a, quant à lui, montré que le Triton X100 en présence de tampon phosphate était capable de solubiliser l'hexadécane au cœur d'agrégats, de façon similaire avant et après la CMC, réduisant par conséquent la quantités de molécules tensioactives utilisées.

Cependant, les résultats obtenus ici ne présentent pas d'évolution aussi marquée. La quantité d'hexadécane solubilisée dans les solutions aqueuses des composés R90 et Plantacare 1200UP est quasi nulle aux faibles concentrations testées, mais n'augmente pas de façon linéaire ensuite. En effet, la quantité de polluant solubilisé dans les micelles de R90 semblent progressivement augmenter dans un premier temps pour finalement se stabiliser autour de $35 \pm 13 \%$ à partir de 3 CMC. Tandis que la dose de polluant solubilisée par les agrégats de Plantacare 1200UP fluctue autour de 12% quelle que soit la concentration étudiée. Par ailleurs, les résultats n'indiquent pas de différences significatives de la quantité de polluant solubilisée dans la gamme de concentration de solution aqueuse de sucroester L70C étudiée, compte tenu des incertitudes.

Rappelons que nos composés tensioactifs commerciaux ne sont pas des composés purs mais, pour la plupart, des mélanges. Il est donc possible que la présence de plusieurs molécules tensioactives et d'additifs perturbent le mécanisme de solubilisation, générant une large zone de transition monomères/micelles⁴⁹, et par conséquent une augmentation de la solubilisation du polluant moins marquée. En revanche, la présence d'une transition nette est le signe de la pureté élevée d'un produit tensioactif⁵⁰, ce qui pourrait expliquer l'allure plus consensuelle de la courbe de solubilisation de l'hexadécane par le composé R90. Cependant, l'évolution de la courbe de solubilisation du polluant en solutions aqueuses de Triton X100 n'est pas non plus cohérente avec les données de la littérature^{47,48}.

Il est donc très probable que ces résultats traduisent la faiblesse de notre protocole d'étude de la solubilisation en phase micellaire. En effet, il est possible qu'une partie de la pollution introduite dans nos solutions aqueuses ait formée une émulsion sous agitation dans le réacteur, qui a fini par crémer en surface, modifiant ainsi le partage du polluant et du tensioactif

dans les prélèvements analysés. Une agitation plus douce ou l’injection progressive du polluant au cœur de la solution aqueuse aurait pu permettre d’y remédier pour saturer la solution aqueuse en polluant et éviter la formation d’émulsion. Par ailleurs, une étape de lyophilisation de l’échantillon prélevé pour analyse puis de re-solubilisation dans l’hexane aurait également pu limiter les erreurs liées à la méthode d’extraction à l’hexane appliquée^{51,52}. Il aurait été également intéressant d’étudier l’évolution de la taille des micelles et agrégats tensioactifs par DLS au fur et à mesure du processus de solubilisation⁴⁸ pour vérifier l’évolution des quantités solubilisées. Par conséquent, les courbes d’évolution de la solubilisation présentées dans ce manuscrit ne sont données qu’à titre indicatif pour nous permettre de comparer de façon qualitative les capacités de solubilisation des composés tensioactifs dans des conditions expérimentales certes non-idéales mais identiques.

De même, les paramètres RMS ainsi que les coefficients de partage K_D n’ont pas pu être déterminés pour l’ensemble des molécules tensioactives étudiées et ne sont également présentés qu’à titre indicatif pour la molécule pétrosourcée de TritonX100 et le composé R90.

Tableau III.11 Rapport molaire de solubilisation et coefficient de partage de l’hexadécane dans les solutions tensioactives considérées (à ≈ 20 °C)

Tensioactif	Triton X100	L70C	R90	Plantacare 1200UP
RMS	338 ± 35	-	1035 ± 320	-
K_D	405 ± 108	-	369 ± 247	-

Les résultats indiquent que le composé Triton X100 est caractérisé par un RMS plus faible que le rhamnolipide R90. Cela suggère que moins de molécules de R90 sont nécessaires pour solubiliser le polluant. En revanche, les coefficients de partage K_D de ces deux composés sont équivalents compte tenu des incertitudes, ce qui traduirait une même répartition du polluant entre la phase micellaire et la phase aqueuse. Il semblerait donc dans ce sens que le rhamnolipide commercial étudié soit le composé le plus pertinent pour des opérations de solubilisation de l’hexadécane en phase aqueuse. Cependant, nos courbes de solubilisation n’étant pas fiables, il nous est impossible de comparer nos résultats avec les rapports de solubilisation et les coefficients de partage présentés dans la littérature. En effet, les valeurs de RMS obtenues sont significativement plus élevées que celles déterminées dans la littérature. Par exemple, Yang⁵³ détermine des RMS compris entre 0,89 et 1,26 aux cours de ces travaux de solubilisation de l’hexadécane par des mono- et di-rhamnolipides. De même, les coefficients de partage K_D que nous avons déterminés sont beaucoup plus faibles que ceux présentés dans la littérature. Par exemple, Kile⁴⁹ et Zheng⁴⁷ obtiennent des coefficients de partage de l’ordre

de 10^4 à 10^6 pour la solubilisation de dichlorodiphényltrichloroéthane par du Triton X100, et Gabet³⁹ obtient des K_D de l'ordre de 10^5 pour la solubilisation de HAP par des rhamnolipides. Toutefois, nous pouvons nous appuyer sur nos résultats à titre comparatif pour suggérer que le rhamnolipide R90 semble plus efficace que le TritonX100 pour l'application visée étant donné qu'il est capable de solubiliser l'hexadécane en utilisant moins de produits.

2.4.3. Capacité de détergence – interactions tensioactif-sol-polluant

En complément des expériences de solubilisation de l'hexadécane dans les solutions aqueuses tensioactives, il est important d'évaluer la capacité des composés tensioactifs à désorber le polluant hydrophobe de la matrice poreuse. En effet, tel qu'indiqué dans la littérature, les phénomènes de détergence et de solubilisation coexistent lors du processus de dépollution des sols. Des expériences de remobilisation du polluant par batch ont donc été réalisées dans des réacteurs fermés et agités, contenant à la fois du sable préalablement contaminé à l'hexadécane et les solutions tensioactives à différentes concentrations, pour doser la quantité d'hexadécane désorbée du sable et déplacée en phase aqueuse.

Dans le but de limiter le phénomène de rétention de tensioactif sur la matrice poreuse qui impacte le rendement d'extraction, les expériences de désorption ont été réalisées uniquement sur le sable de Fontainebleau présentant les caractéristiques d'un sol plus homogène, moins poreux et possédant une surface spécifique plus faible que le sable de Compiègne. Pour chacun des quatre mélanges industriels étudiés, l'évolution de la quantité d'hexadécane désorbée du sol en fin d'expérience est présentée en fonction de la concentration en solution tensioactive utilisée ci-après (Figure III.10). Le temps de pseudo-équilibre n'ayant pas pu être déterminé lors des expériences précédentes pour le sable Fontainebleau (0), nous avons appliqué un temps de mise en contact de 24 h entre les solutions tensioactives et le sable contaminé, en tenant compte des résultats obtenus avec le sable de Compiègne et des données de la littérature (20 h pour Gabet³⁹, 24 h pour Renfro³⁸).

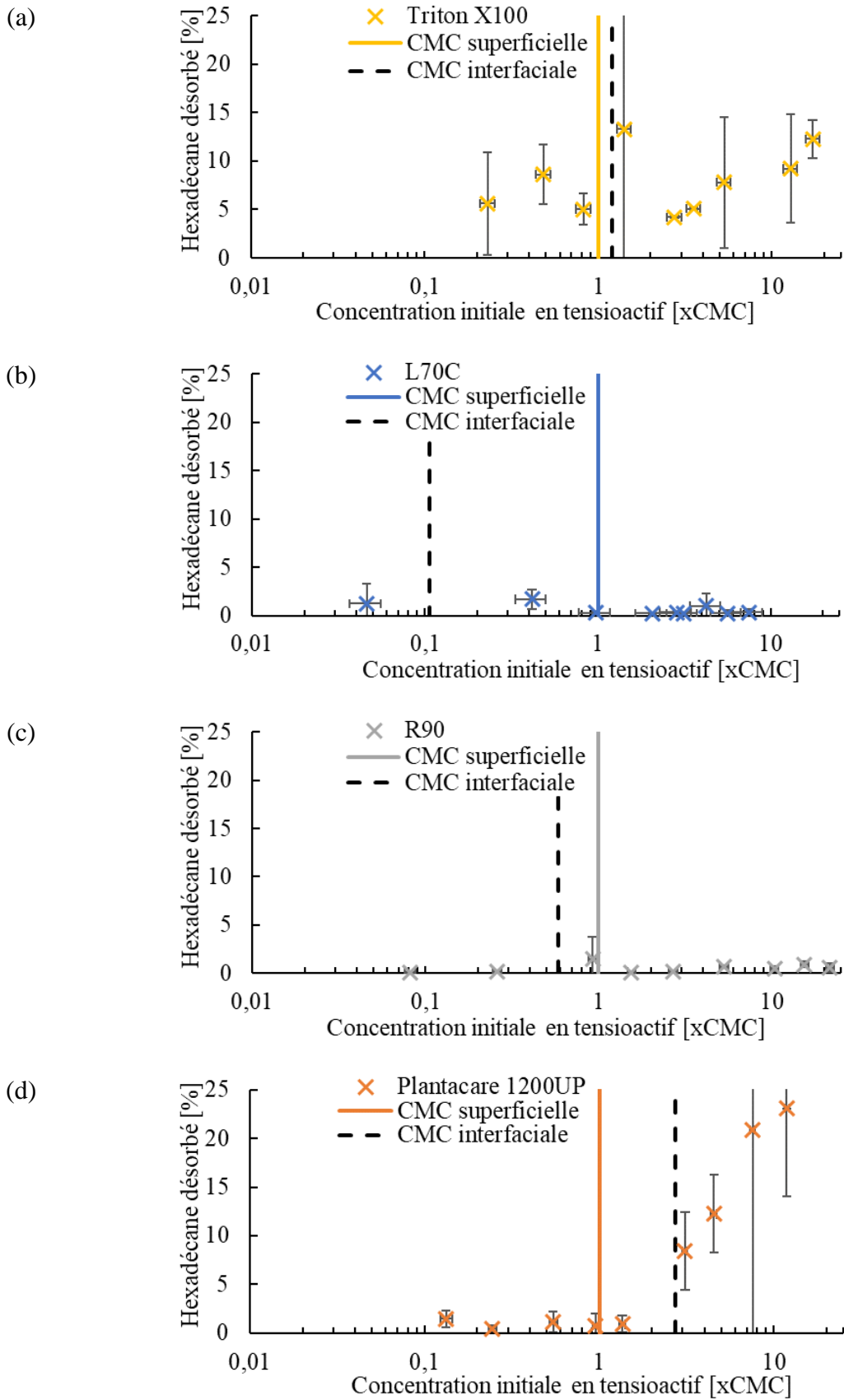


Figure III.10 Variation de la quantité d'hexadécane désorbé du sable en fonction de la concentration en tensioactif en solution aqueuse (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à $\approx 20^\circ\text{C}$)

Les résultats montrent que la quantité d'hexadécane désorbé par l'APG Plantacare 1200UP augmente progressivement à partir d'une concentration intermédiaire entre la CMC superficielle et la CMC interfaciale (correspondant probablement à la CMC effective du système³⁹) jusqu'à atteindre $\approx 23\%$ d'hexadécane désorbé avec une solution aqueuse de tensioactif à $\approx 12 \times \text{CMC}$ (ou $\approx 0,087 \text{ g.L}^{-1}$). En ce qui concerne le composé Triton X100, les résultats mettent en évidence sa capacité de détergence du polluant, mais la quantité maximale d'hexadécane désorbée n'atteint que $\approx 12\%$ avec une solution aqueuse à $2,565 \pm 0,002 \text{ g.L}^{-1}$, soit $\approx 17 \text{ CMC}$ du TritonX100. D'après les résultats des travaux publiés dans la littérature, ce composé est défini comme un bon solubilisant pour les opérations de lavage des sols pollués aux hydrocarbures. Par exemple, Chaprão⁴ obtient entre 60 et 70 % d'extraction d'huile de moteur au bout de 24 h en utilisant des solutions aqueuses de Triton X100 à des concentrations variant entre 0,5 et 2 CMC. Pourtant, la capacité de détergence du TritonX100 évaluée dans nos travaux est largement inférieure à celle du Plantacare 1200UP. Quant au composé L70C qui est caractérisé par des propriétés de surface et d'auto-association proches du Triton X100, ainsi qu'au tensioactif R90 qui présente une relativement bonne capacité de solubilisation d'après les expériences précédentes, les résultats indiquent une capacité de désorption quasi nulle dans la plage de concentration testée (de 0,1 à 30 CMC). Ces résultats sont contradictoires avec les résultats obtenus par Chaprão⁴ lors de ces travaux menés sur les biotensioactifs produits par bactéries de type Bacillus. En effet, avec des concentrations comprises entre 0,5 et 2 CMC, il obtient entre 80 et 90 % d'extraction d'huile de moteur au bout de 24 h. Il est possible que les concentrations utilisées ainsi que la durée de nos expériences ne soient pas suffisantes pour les composés considérés. En effet, Wan⁵² présente des rendements de désorption d'hexachlorobenzène à 48 h atteignant 60 % avec une solution de rhamnolipide ayant une concentration équivalente à 200 fois la CMC de la molécule, et atteignant moins de 5 % d'extraction pour une concentration de 10 CMC. Ces différents résultats mettent en évidence la nécessité de déterminer la concentration optimale de solubilisation, propre à chacune des molécules tensioactives, pour obtenir les meilleurs rendements d'extraction.

Mais, rappelons que la méthode de dosage du polluant en phase aqueuse appliquée ici^{51,52} étant identique à celle utilisée lors des expériences précédentes sur la détermination du RMS et du K_D , nous sommes confrontés aux mêmes problématiques techniques. Ainsi, les courbes d'évolution de la désorption présentées dans cette section ne sont pas représentatives de la quantité de polluant réellement désorbée par les composés tensioactifs, mais reflètent davantage la quantité de polluant solubilisée détectée en phase aqueuse. Il aurait été intéressant

de procéder plutôt par dosage de la quantité de polluant retenue sur la matrice poreuse en fin d'expérience, via le protocole d'extraction par Soxhlet, pour évaluer ensuite, par bilan matière, la quantité d'hexadécane désorbée au cours de l'expérience. Cette solution sera appliquée dans la suite de ce travail pour déterminer les capacités d'extraction des composés sélectionnés lors des expériences de percolation sur colonne.

2.5. Synthèse des résultats

L'objectif de cette partie était de développer une démarche de sélection progressive des composés tensioactifs industriels afin d'identifier les candidats les plus pertinents pour les applications de lavage des sols pollués aux hydrocarbures. Nous avons choisi d'appuyer notre démarche de sélection sur des caractéristiques techniques, des analyses physico-chimiques et des expériences par batch, plus rapides et simples à mettre en œuvre que les expériences de percolation sur colonne. Pour rappel, nous avons réalisé la sélection en quatre étapes :

- 1- Caractéristiques techniques des produits industriels : biosourçage, biodégradabilité, solubilité, charge et HLB ;
- 2- Propriétés des solutions tensioactives : solubilité, viscosité, pH et conductivité ;
- 3- Propriétés des molécules tensioactives : propriétés de surface, interfaciales, d'auto-association et de diffusion ;
- 4- Interactions des composés tensioactifs avec le sable et le polluant : rétention, solubilisation, et détergence.

A l'issue de ces quatre étapes, nous avons finalement retenu trois composés tensioactifs industriels sur les 12 candidats biosourcés initialement identifiés : le sucroester L70C de Sisterna, l'APG Plantacare 1200UP de BASF et le Rhamnolipide R90 de Sigma Aldrich. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques relatives à ces trois composés tensioactifs qui ont été déterminées au cours de notre étude est rassemblé dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 Résumé des paramètres physico-chimiques déterminés pour la sélection des composés tensioactifs étudiés

	Triton X100	L70C	R90	Plantacare 1200UP
Solubilité maximale à 4 °C [g.L ⁻¹]	-	-	-	0,022 ± 0,009
Solubilité maximale à 20 °C [g.L ⁻¹]	-	-	-	0,078 ± 0,009
Conductivité maximale à 10 g.L ⁻¹ [μS.cm ⁻¹]	62	79	524	102
pH (0<[C]<10 g.L ⁻¹)	5,8 - 8,3	5,5 - 7,5	4,6 - 7,2	7,3 - 9,4
Viscosité [mPa.s]	0,898 - 0,920	0,894 - 1,008	0,893 - 0,906	0,895 - 1,010
CMC superficielle [g.L ⁻¹]	0,150 ± 0,014	0,470 ± 0,093	0,119 ± 0,006	0,007 ± 0,001
γ _{CMC} superficielle [mN.m ⁻¹]	32,0 ± 0,6	29,3 ± 0,6	30,9 ± 0,2	28,5 ± 0,3
Excès de surface [10 ⁻⁶ mol.m ⁻²]	2,57 ± 0,28	1,16 ± 0,25	1,67 ± 0,10	5,14 ± 0,19
Paramètre d'empilement	0,32 ± 0,10	0,15 ± 0,06	0,21 ± 0,05	0,65 ± 0,15
CMC _{interfaciale} [g.L ⁻¹]	0,194 ± 0,009	0,052 ± 0,001	0,122 ± 0,010	0,018 ± 0,001
γ _{CMC,interfaciale} [mN.m ⁻¹]	1,9 ± 0,3	1,4 ± 0,4	3,0 ± 0,6	2,6 ± 0,7
Diamètre des agrégats [nm]	7,6 ± 0,5	10,1 ± 2,6	187,1 ± 41,9	412,7 ± 249,0
Coefficient de diffusion (DLS) [10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹]	1,98 ± 1,92	4,43 ± 1,70	0,241 ± 0,093	0,032 ± 0,024
Coefficient de diffusion (BP2) [10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹]	261,0 ± 40,0	8,25 ± 2,7	11,6 ± 5,5	99,1 ± 61,6
Potentiel zêta [mV]	-2,5 ± 2,8	0,1 ± 0,5	-30,8 ± 10,3	-6,9 ± 4,3
Temps de pseudo-équilibre [h]	-	24 (sable de Compiègne)	-	-
Quantité maximale adsorbée [%]	-	50,7 ± 3	-	-
Quantité solubilisée [%]	8 - 78	4 - 30	35 ± 13	12 ± 10
RMS [-]	338 ± 35	-	1035 ± 320	-
K _D [-]	405 ± 108	-	369 ± 247	-
Quantité détergée [%]	12,2 ± 2,0 (à ≈17 CMC)	-	-	23,1 ± 9,1 5 (à ≈12 CMC)

Ces trois composés de nature différente présentent *a priori* de bonnes capacités de détergence et de solubilisation, une faible affinité pour les milieux poreux étudiés compte tenu des problèmes de dosage de tensioactif et de polluant rencontrés lors des expériences en batch. Ils seront donc par la suite mis en œuvre lors des expériences de percolation sur colonne, dans le but d'identifier et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des opérations de lavage des sols avec des composés tensioactifs biosourcés commerciaux. Les résultats d'efficacité en condition dynamique sur colonne nous permettront également d'identifier les paramètres les plus pertinents et d'étudier l'impact de la nature du tensioactif sur l'efficacité

des opérations de lavage des sols. Comme précédemment, la molécule pétrosourcée de Triton X100, sera également étudiée dans les mêmes conditions à titre de référence.

3. Caractérisation de l'écoulement dans les milieux poreux

En plus des études par batch, nous avons choisi de nous rapprocher des conditions de terrain en réalisant des expériences à l'échelle de colonne de laboratoire. Le transport des composés dans un milieu poreux étant conditionné par l'écoulement du fluide, nous allons donc, dans ce chapitre, étudier l'écoulement dans nos deux milieux poreux (les sables de Compiègne et de Fontainebleau). En effet, les précédents travaux sur les écoulements en milieu poreux ont mis en évidence l'influence du milieu ainsi que des conditions expérimentales (telle que la vitesse, la teneur en eau...) sur l'écoulement⁵⁴⁻⁵⁶. Le but dans ce travail est d'avoir un écoulement le plus uniforme possible afin de pouvoir par la suite propager le plus efficacement le tensioactif et ainsi mettre plus facilement en contact le polluant et le tensioactif.

Des expériences de traçage à l'échelle de colonnes de laboratoire en conditions de saturation complète en eau ont donc été réalisées afin de caractériser l'écoulement dans les matrices poreuses utilisées dans ce projet. Pour cela, un traceur, le bromure de potassium (KBr) à une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹, a été utilisé en raison de ses bonnes propriétés conservatives lors de ses applications sur des sables^{54,57}.

Un volume de traceur correspondant à 1 VP (volume poreux : V_0) de la colonne a alors été injecté dans les deux sables (Compiègne et Fontainebleau) et suivi par une injection de plusieurs volumes poreux de solution neutre (NaCl 10^{-4} mol.L⁻¹) jusqu'à l'obtention de la conductivité initiale en sortie de colonne. La comparaison de l'élution du traceur dans les différents systèmes s'appuie sur la comparaison des courbes d'élution $C/C_0=f(V/V_0)$.

Ainsi, les deux milieux sableux (un sable fin provenant de Fontainebleau et un plus grossier provenant de Compiègne) ont été étudiés du point de vue hydrodynamique afin d'améliorer la compréhension des mécanismes intervenant dans l'écoulement et de déterminer l'effet des paramètres pouvant l'influencer tels que l'hétérogénéité physique du milieu du point de vue de granulométrie et de la vitesse d'écoulement.

Pour cela, des expériences de traçage ont tout d'abord été menées sur le sable de Fontainebleau, un sable fin, non-poreux, ayant une distribution homogène de la taille des grains. Puis, nous avons réalisé des expériences avec un sable plus grossier (sable de Compiègne) afin de comprendre l'impact de l'hétérogénéité du milieu sur l'écoulement. De plus, lors des expériences par batch nous avons étudié la désorption du polluant avec le sable de

Fontainebleau. C'est pourquoi, nous avons également étudié l'écoulement au sein du sable de Fontainebleau préalablement contaminé artificiellement par l'hexadécane afin d'avoir des conditions répétables en termes de concentration en polluant. L'hexadécane est considéré comme une molécule modèle des polluants hydrocarbonés. Enfin, l'influence de la vitesse sur l'élution du traceur et les paramètres hydrodispersifs de l'écoulement a également été étudiée pour le sable grossier provenant de Compiègne. Deux vitesses de Darcy ont été choisies : $q = 0,72 \text{ cm.min}^{-1}$ et $q = 0,37 \text{ cm.min}^{-1}$.

Suite au traitement des courbes d'élution recueillies permettant d'obtenir des informations qualitatives sur l'écoulement, un modèle de distribution du traceur entre zones mobiles et immobiles (modèle MIM pour Mobile-IMmobile) a été utilisé pour quantifier l'uniformité de l'écoulement. Les paramètres hydrodynamiques tels que la dispersivité (λ), la fraction d'eau mobile (θ_m/θ) par l'intermédiaire de la teneur en eau immobile (θ_{im}) et le coefficient de transfert de matière du soluté entre les régions mobiles et immobiles (α) ont ainsi été déterminés en ajustant le modèle MIM aux données expérimentales des courbes d'élution en utilisant le logiciel Hydrus-1D.

3.1. Caractéristiques physiques des colonnes pour l'étude de l'écoulement

Les conditions expérimentales pour l'étude de l'écoulement sur colonne ont été résumées dans le Tableau III.13. La densité du lit poreux à l'intérieur de la colonne a été déterminée par le rapport entre la masse du solide et le volume total occupé par ce dernier. La porosité du milieu ainsi que le volume poreux ont été déterminés par pesée avant et après saturation en eau. La vitesse de Darcy (q), déterminée par la loi de Darcy, représente une densité de flux volumique. Elle a été calculée par le rapport entre le débit volumique d'eau et la surface totale de la section du milieu poreux considéré. Toutes les expériences ont été réalisées en duplicat et donnent des conditions répétables (Tableau III.14).

Tableau III.13 Résumé des caractéristiques physiques moyennes pour chaque milieu poreux

Paramètres	Sable de Compiègne	Sable de Fontainebleau	Sable de Fontainebleau + polluant
Porosité [%]	45 ± 1	32 ± 2	37 ± 3
Densité de lit [g.cm^{-3}]	$1,51 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,05$	$1,67 \pm 0,08$
Vitesse de Darcy [cm.min^{-1}]	$0,37 \pm 0,01$ $0,72 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0$	$0,76 \pm 0,02$
Volume poreux de la colonne [mL]	$62,80 \pm 1,85$	$56,82 \pm 0,42$	$56,88 \pm 6,93$

La porosité du sable de Fontainebleau est plus faible que celle du sable de Compiègne. Ceci implique un volume total de pores plus faible et une densité de lit plus élevée du sable de

Fontainebleau par rapport à ceux obtenus pour le sable de Compiègne. Ces résultats confirment les observations visuelles et les analyses précédentes : le sable de Fontainebleau est plus fin que celui de Compiègne et possède également très peu d'aspérités en surface. En revanche, aucune différence significative entre les paramètres physiques des colonnes de sable de Fontainebleau contaminé et non contaminé n'a été observée. Ainsi, dans les conditions expérimentales de ce travail, l'ajout du polluant ne semble pas modifier les propriétés physiques étudiées et ne devrait pas altérer l'écoulement dans ces milieux.

En comparaison des travaux de Bai⁵⁵, effectués sur les deux mêmes milieux poreux saturés en eau, nous constatons que dans son cas, le lit poreux constitué du sable de Fontainebleau possède une porosité légèrement plus élevée ($34,2 \pm 0,4 \%$) ainsi qu'une densité de lit plus faible ($1,74 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$). Etant donné les résultats très proches lors de la caractérisation des sables, les différences légères proviennent très certainement de la préparation des sols. En effet, dans notre cas, nous avons utilisé un Densitap afin de garantir une densité de lit poreux répétable. Cette étape a par conséquent augmenté la densité de lit et réduit la porosité de ce sable. Cependant, en comparaison, le sable de Compiègne ne subit pas une grande différence à cause de cette étape (Bai⁵⁵ a une porosité de $44,4 \pm 0,7 \%$ et une densité de lit de $1,49 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette différence peut être due à un réarrangement plus important du sable de Fontainebleau en raison de particules plus fines⁵⁸.

Tableau III.14 Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne

Expérience	Sable	Porosité [%]	Densité [g.cm ⁻³]	Vitesse de Darcy [cm.min ⁻¹]	Volume poreux de la colonne [mL]	Récupération traceur (BM) [%]	Facteur de retard (R) [-]
Exp.1	Compiègne	44	1,51	0,37	61,9	100 ± 1	1,22 ± 0,04
Exp.2	Compiègne	44	1,51	0,35	60,9	100 ± 1	1,41 ± 0,05
Exp.3	Compiègne	44	1,49	0,37	63,0	93 ± 1	1,29 ± 0,05
Exp.4	Compiègne	44	1,49	0,37	63,9	100 ± 2	1,17 ± 0,05
Exp.5	Compiègne	42	1,55	0,36	59,7	100 ± 1	1,59 ± 0,05
Exp.6	Compiègne	43	1,52	0,39	61,5	100 ± 1	1,47 ± 0,04
Exp.7	Compiègne	43	1,53	0,38	63,1	100 ± 1	1,17 ± 0,03
Exp.8	Compiègne	43	1,52	0,68	62,5	100 ± 3	1,20 ± 0,06
Exp.9	Compiègne	43	1,52	0,71	60,9	100 ± 2	1,49 ± 0,04
Exp.10	Compiègne	45	1,47	0,73	65,1	100 ± 2	1,41 ± 0,04
Exp.11	Compiègne	45	1,46	0,72	65,6	92 ± 2	1,30 ± 0,03
Exp.12	Compiègne	44	1,51	0,73	65,5	96 ± 2	1,27 ± 0,03
Exp.13	Compiègne	44	1,51	0,73	62,5	100 ± 3	1,58 ± 0,05
Exp.14	Fontainebleau	30	1,84	0,75	57,1	98 ± 2	1,13 ± 0,03
Exp.15	Fontainebleau	33	1,77	0,75	56,5	106 ± 2	1,10 ± 0,02
Exp.16	Fontainebleau + Polluant	39	1,62	0,77	58,3	105 ± 3	1,08 ± 0,06
Exp.17	Fontainebleau + Polluant	33	1,76	0,75	48,5	106 ± 2	1,18 ± 0,04
Exp.18	Fontainebleau + Polluant	42	1,54	0,78	71,3	100 ± 2	0,84 ± 0,03
Exp.19	Fontainebleau + Polluant	36	1,68	0,75	53,8	101 ± 2	1,17 ± 0,02
Exp.20	Fontainebleau + Polluant	37	1,67	0,73	57,5	103 ± 2	1,11 ± 0,04
Exp.21	Fontainebleau + Polluant	33	1,77	0,73	55,7	100 ± 3	1,12 ± 0,05
Exp.22	Fontainebleau + Polluant	34	1,73	0,77	50,6	106 ± 2	1,26 ± 0,03
Exp.23	Fontainebleau + Polluant	39	1,62	0,77	59,2	100 ± 2	1,11 ± 0,04

3.2. Écoulement dans les matrices poreuses homogènes et hétérogènes

Grâce aux travaux précédents, nous savons que les caractéristiques physiques du milieu poreux peuvent influencer l'écoulement^{56,59}. Afin de quantifier cet impact, nous avons choisi d'effectuer des expériences de traçage sur nos milieux poreux décrits précédemment. Les résultats des expériences ont été comparés lorsque les vitesses de Darcy étaient identiques, afin d'étudier l'influence de la structure physique du milieu poreux (en termes de granulométrie et de porosité) sur l'écoulement.

Grâce aux moments d'ordre 0 et 1 déterminés à partir des courbes d'élution du traceur, nous avons vérifié pour chaque sable les taux de récupération (BM) du traceur en sortie de colonne. Ils sont proches de 100 (Tableau III.14), indiquant que le KBr est un bon traceur conservatif, car il est entièrement restitué en fin d'expérience. De plus, nous avons pu également déterminer les facteurs de retard (R) qui sont par contre légèrement supérieurs à 1 pour toutes les expériences réalisées avec le sable de Fontainebleau ($1,12 \pm 0,02$ pour le sable non contaminé et $1,11 \pm 0,12$ pour le sable contaminé par l'hexadécane) et significativement supérieurs à 1 pour le sable de Compiègne ($1,37 \pm 0,14$). Un facteur de retard supérieur à 1 signifie que le traceur a un temps de séjour supérieur à celui théorique de l'eau. Il est possible alors que le traceur ait subi des interactions qui l'ont ralenti par rapport aux molécules d'eau⁶⁰. En effet, peut-être que les ions K^+ , chargés positivement, aient été ralentis lors de leur passage au sein des matrices, sachant que d'après les analyses de la charge des sols (Chapitre I) nos milieux sont chargés négativement.

Pourtant, le bromure de potassium est souvent utilisé comme traceur pour la caractérisation de l'écoulement dans les sols sableux avec des valeurs de BM et R tout à fait satisfaisantes pour notre application (BM \approx 100 et R \approx 1 pour Dalla Costa⁵⁴ et BM=100,0 \pm 0,01 et R=0,99 \pm 0.01 pour Lamy⁵⁷). De même, Bai⁵⁵ obtient des valeurs très différentes sur les même milieux poreux (BM= 99,3 \pm 0,1 et R=1,00 \pm 0,02 pour le sable de Fontainebleau et BM=98,4 \pm 0,8 et R=1,06 \pm 0,01 pour le sable de Compiègne).

Par ailleurs, lorsque nous analysons les courbes d'élution adimensionnées obtenues pour le sable de Fontainebleau contaminé et non contaminé, nous constatons qu'elles se superposent (Figure III.11).

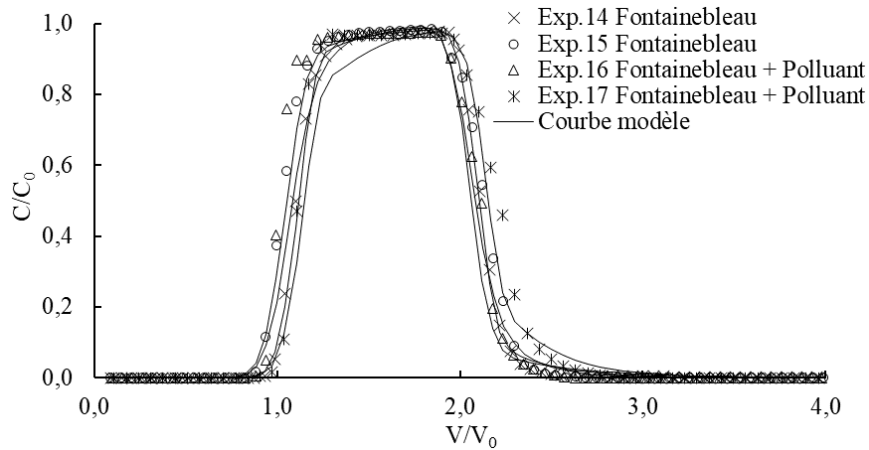


Figure III.11 Comparaison des courbes d'élution expérimentales et modélisées en fonction de la pollution (Exp.14-17, Sable de Fontainebleau non-pollué et pollué, à ≈ 20 °C)

Il ne semble donc ne pas y avoir de différence d'écoulement due à l'ajout de polluant, ce qui confirme les suppositions faites précédemment en raison de l'absence de différence de leurs propriétés physiques (Chapitre III.3.1). Leur profil symétrique avec le début de la montée légèrement avant 1VP indique un écoulement uniforme dans le milieu⁵⁹. De plus, l'absence de trainée après le pic d'élution suggère que les zones d'eau immobiles doivent être négligeables lors du transport de la solution³⁹. Nous observons également un large plateau, avec une concentration relative (C/C_0) proche de 1, correspondant à une concentration en sortie de colonne égale à celle du traceur.

En outre, lorsque nous comparons toutes les courbes obtenues avec le sable de Fontainebleau pollué (Exp.16-23), les expériences semblent répétables sauf une, l'expérience numéro 18 (Figure III.12). Cette dernière présente un profil symétrique mais qui apparaît un peu plus tôt que pour les autres expériences générant un facteur de retard de 0,84. $R < 1$ dans un milieu homogène signifie que le traceur (le soluté) avance plus vite que les molécules d'eau. C'est le cas lorsqu'il y a exclusion anionique. Dans ce cas, on aurait dû obtenir des facteurs de retard inférieurs à 1 pour toutes les expériences réalisées. $R < 1$ est obtenu également dans un milieu hétérogène en raison d'un passage préférentiel. Une insaturation en eau du milieu pourrait aussi donner ce type de résultat ($BM=100$, $R<1$)^{56,61}. Cependant le milieu étant homogène et saturé en eau, ceci ne permet pas d'expliquer le résultat obtenu. La raison de cet écart avec les autres courbes peut venir des préparations des colonnes et des conditions expérimentales. En effet, les valeurs de la porosité, du volume poreux ainsi que la densité apparente du milieu diffèrent de celles obtenues pour les autres expériences menées avec le sable de Fontainebleau dans les mêmes conditions (Exp.16-23, Tableau III.14).

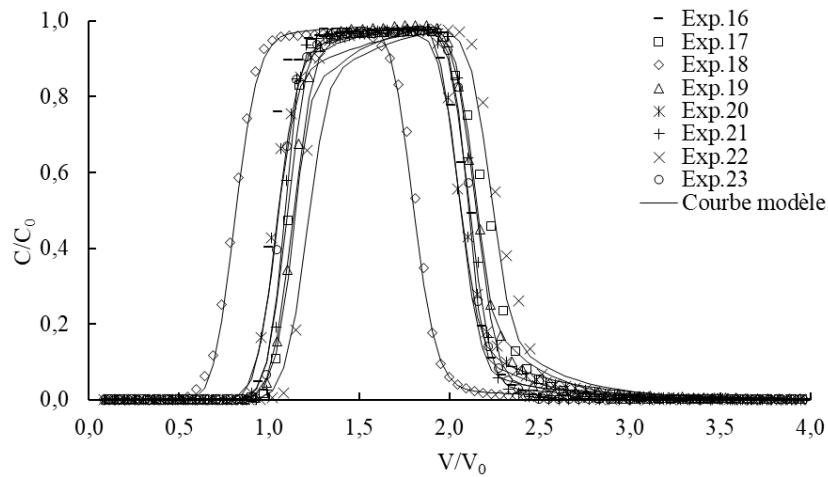


Figure III.12 Comparaison des courbes expérimentales en fonction de la pollution (Sable de Fontainebleau contaminé, à ≈ 20 °C)

Les travaux précédents effectués sur le sable de Fontainebleau⁵⁵ montrent également des courbes d'élution symétriques avec un sortie du traceur peu avant 1 volume poreux. Toutefois, les volumes injectés étant inférieurs à 1VP, la concentration maximale n'est pas atteinte et aucun plateau n'est observable. Ces formes de courbes d'élution symétriques se retrouvent dans d'autres travaux utilisant des sables fins et homogènes^{54,57}.

Les expériences 8 à 13 ont, quant à elles été effectuées avec du sable de Compiègne non contaminé par l'hexadécane (Figure III.13). Les courbes se superposent toutes, sauf celle de l'Exp.8, laissant suggérer une bonne répétabilité. Mais en comparaison des courbes d'élution du sable de Fontainebleau, nous avons des profils plus asymétriques et avec une percée du traceur ayant lieu plus tôt ($\approx 0,65V/V_0$), traduisant un écoulement moins uniforme que lors des percolations avec le sable de Fontainebleau. De plus, le pic des courbes n'atteint pas la concentration maximale et un léger phénomène de trainée particulièrement marqué avec l'Exp.8 est observable. Ces observations sur le sable de Compiègne indiquent la présence de non-équilibre physique certainement causé la présence de zones d'eau immobile importantes⁶² et est également la marque d'un écoulement plutôt dispersif⁵⁵.

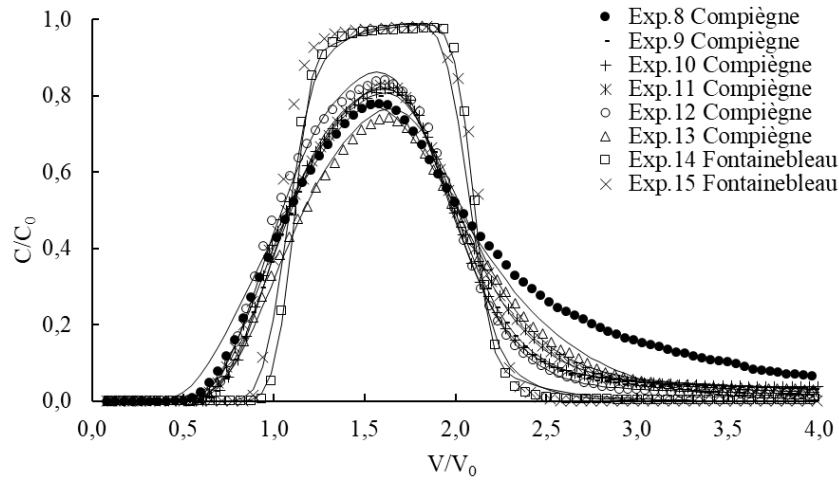


Figure III.13 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour le traceur en fonction des milieux poreux (à $\approx 20^\circ\text{C}$)

Les travaux de Bai sur le sable de Compiègne⁵⁵ montrent également des courbes d'élution asymétriques mais avec une percée du traceur plus tôt que dans notre cas ($\approx 0,5V/V_0$) se traduisant par un facteur de retard plus faible. Il semble donc qu'une partie du traceur doit traverser le milieu rapidement tandis qu'une autre partie diffuse lentement au travers de zones immobiles grâce aux gradients de concentration ce qui explique la différence de forme des courbes entre les deux sables. De même, en comparaison des travaux de Bai⁵⁵, la compaction du milieu lors de sa préparation a certainement aidé à complexifier le chemin parcouru par le traceur, amplifiant sa dispersion et finalement les interactions entre le traceur et le milieu (Figure III.14)⁵⁴. Pour vérifier cette hypothèse, nous devrions refaire les expériences sur le sable de Compiègne en utilisant les mêmes paramètres opératoires que Bai et en déterminant les temps de séjours du traceur à l'intérieur de la colonne. Toutefois, étant donné les valeurs de densité de lit obtenues pour le sable de Compiègne (porosité : 44 ± 1 et densité : $1,51 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ dans notre cas et pour Bai⁵⁵ porosité : $44,4 \pm 0,7$ et densité : $1,49 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$) nous devons être face à une autre cause.

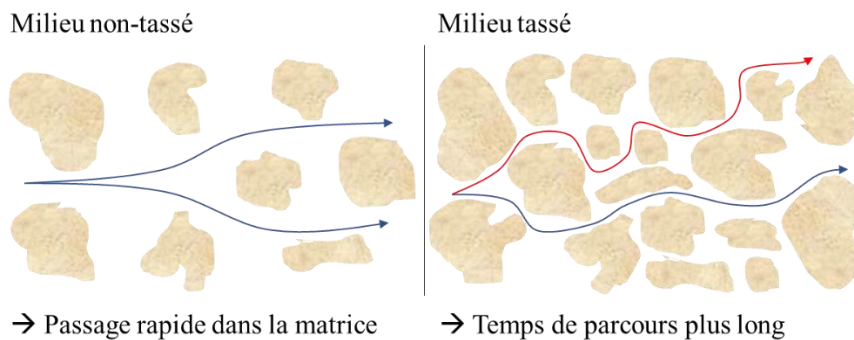


Figure III.14 Effet de la compaction du milieu sur la chemin parcouru par le traceur (adapté de Fetter⁶³)

Les paramètres hydrodispersifs permettant une comparaison plus fine des écoulements ont quant à eux été obtenus par l'ajustement du modèle MIM aux données expérimentales. Une bonne qualité de calage du modèle sur les données expérimentales a été obtenue pour toutes les expériences de traçage menées sur le sable de Compiègne et de Fontainebleau contaminé et non-contaminé, avec des coefficients de régression (R^2) proches de 1 (Tableau III.14). De plus, les valeurs des paramètres déduits du modèle et leurs coefficients standards d'erreur (Tableau III.16) indiquent que les paramètres sont cohérents sauf pour l'Exp.8. En effet, pour cette expérience les coefficients d'erreur standard sont plus grands que les valeurs elles-mêmes, rendant très hasardeux l'interprétation des valeurs obtenues. Dans ce cas les résultats de la modélisation n'ont donc pas été pris en compte pour l'analyse.

Lorsque nous comparons les valeurs des paramètres hydrodynamiques pour les deux sables à la même vitesse d'écoulement, nous observons que la dispersivité (λ) est plus élevée pour le sable de Compiègne que pour le sable de Fontainebleau (Tableau III.16). La dispersivité d'un milieu est un paramètre caractéristique qui dépend en grande partie du diamètre des grains, du diamètre des pores, de l'échelle à laquelle est caractérisée l'écoulement ainsi que du degré de saturation en eau. Le sable de Compiègne, possédant un diamètre de grains et de pores plus important que celui du Fontainebleau, explique les valeurs de dispersivité plus élevées obtenues dans ce dernier.

En plus de cette dispersivité élevée, le profil asymétrique des courbes d'élution et la présence d'une trainée sur celles-ci témoignent d'un écoulement non uniforme et plus hétérogène pour le sable de Compiègne. Cette dispersivité du même ordre de grandeur que le diamètre des grain de sable est également un résultat classique pour de la diffusion de soluté⁶⁴. Au niveau de l'Exp.18, celle-ci présente une dispersivité plus élevée que pour les autres expériences réalisées avec le sable de Fontainebleau contaminé (0,12 cm alors que pour les sept autres expériences la dispersivité est de $0,03 \pm 0,02$ cm).

Concernant la fraction d'eau mobile (θ_m/θ), celle-ci est plus importante pour le sable de Fontainebleau que pour le sable de Compiègne. En effet, elle est de 75 ± 6 pour le sable de Compiègne (Exp.8-13) alors qu'elle est de 96 ± 0 pour le sable de Fontainebleau (Exp.14-15) et de 95 ± 1 pour le sable de Fontainebleau pollué. Cela traduit un écoulement moins uniforme pour le sable de Compiègne par rapport à celui du Fontainebleau. Enfin, le coefficient d'échange (α) de soluté est un paramètre complexe qui est influencé par la géométrie des pores, la diffusivité du soluté, la teneur en eau mobile et la vitesse de pore⁶⁵. La valeur de ce dernier est du même

ordre de grandeur pour les trois milieux. Notons également que dans les deux cas le nombre de Peclet a été calculé et il est nettement supérieur à 1 caractérisant un écoulement convectif plutôt que diffusif.

Si nous comparons ces résultats avec ceux issus de Bai (Tableau III.15) sur les mêmes milieux mais pour des vitesses de Darcy plus faibles ($0,43 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$), nous constatons des dispersivités ainsi que des coefficients d'échange de soluté sensiblement plus faibles mais qui restent du même ordre de grandeur que dans notre cas, qui plus est les fractions d'eau mobiles sont équivalentes. Nous pouvons ainsi nous demander si la préparation a eu un réel impact sur l'écoulement ou si c'est un effet de la vitesse de Darcy.

Tableau III.15 Résumé et comparaison des coefficients hydrodispersifs déterminé pour les sables de Fontainebleau et Compiègne⁵⁵

Sable		λ [cm]	θ_m/θ [%]	α [min^{-1}]
Bai ⁵⁵	Fontainebleau	$0,14 \pm 0,05$	$96,1 \pm 1,3$	$2,59 \cdot 10^{-4} \pm 1,99 \cdot 10^{-4}$
	Compiègne	$0,81 \pm 0,02$	$79,3 \pm 2,1$	$3,52 \cdot 10^{-2} \pm 1,63 \cdot 10^{-2}$
Thèse	Fontainebleau	$0,05 \pm 0,03$	96 ± 0	$9,17 \cdot 10^{-3} \pm 3,65 \cdot 10^{-3}$
	Fontainebleau contaminé	$0,03 \pm 0,02$	95 ± 2	$6,92 \cdot 10^{-3} \pm 4,84 \cdot 10^{-3}$
	Compiègne	$0,58 \pm 0,10$	75 ± 6	$2,23 \cdot 10^{-3} \pm 3,34 \cdot 10^{-3}$

Grâce aux expériences de traçage sur colonne et à la modélisation, nous avons pu caractériser l'écoulement au sein de nos trois milieux (sable de Fontainebleau non pollué et pollué et le sable de Compiègne). Dans un premier temps, par l'analyse des courbes d'élution, nous en avons déduit que le sable de Fontainebleau de par ses caractéristiques physiques était le lieu d'un écoulement uniforme. La contamination du milieu que nous avons réalisée n'ayant pas eu d'impact significatif sur les caractéristiques du milieu, cela se répercute sur l'allure de sa courbe d'élution qui est identique au sable sans pollution. Ces résultats ont été par la suite confirmés lors du calage du modèle MIM sur nos données expérimentales.

A l'inverse, l'étude du sable de Compiègne a montré que nous avons un milieu plus hétérogène. Cette différence a également été confirmée par la modélisation. En effet, nous avons constaté des zones immobiles mais également des dispersivités plus importantes confirmant que nous étions réellement avec un écoulement non uniforme. L'étape de modélisation nous a ainsi permis de comparer qualitativement nos courbes d'élution.

Tableau III.16 Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D (Expériences 8 à 23)

Expérience	Sable	R ² MIM	λ [cm]	θ_{im}	θ_m/θ [%]	α [min ⁻¹]
Exp.8	Compiègne	0,98	0,63 ± 1,58*	0,17 ± 2,78 10 ⁻¹ *	67,5	9,04 10 ⁻² ± 1,48 10 ⁻¹ *
Exp.9	Compiègne	1,00	0,50 ± 2,22 10 ⁻²	0,19 ± 1,72 10 ⁻³	71,0	9,65 10 ⁻³ ± 4,35 10 ⁻⁴
Exp.10	Compiègne	1,00	0,43 ± 1,89 10 ⁻²	0,17 ± 1,69 10 ⁻³	74,1	1,03 10 ⁻² ± 4,48 10 ⁻⁴
Exp.11	Compiègne	1,00	0,68 ± 1,58 10 ⁻²	0,11 ± 1,32 10 ⁻³	82,4	7,66 10 ⁻³ ± 3,31 10 ⁻⁴
Exp.12	Compiègne	1,00	0,56 ± 2,10 10 ⁻²	0,11 ± 1,55 10 ⁻³	81,4	5,45 10 ⁻³ ± 3,91 10 ⁻⁴
Exp.13	Compiègne	1,00	0,65 ± 3,25 10 ⁻²	0,21 ± 2,65 10 ⁻³	71,2	1,02 10 ⁻² ± 6,11 10 ⁻⁴
Exp.14	Fontainebleau	1,00	0,02 ± 3,85 10 ⁻³	0,02 ± 1,12 10 ⁻³	96,6	6,59 10 ⁻³ ± 1,18 10 ⁻³
Exp.15	Fontainebleau	0,99	0,07 ± 3,18 10 ⁻²	0,02 ± 9,61 10 ⁻³	95,9	1,18 10 ⁻² ± 1,26 10 ⁻²
Exp.16	Fontainebleau + Polluant	0,98	0,06 ± 1,49 10 ⁻²	0,02 ± 3,42 10 ⁻³	96,1	4,58 10 ⁻³ ± 2,65 10 ⁻³
Exp.17	Fontainebleau + Polluant	0,99	0,01 ± 1,49 10 ⁻²	0,03 ± 4,10 10 ⁻³	93,1	1,59 10 ⁻² ± 5,33 10 ⁻³
Exp.18	Fontainebleau + Polluant	1,00	0,12 ± 6,88 10 ⁻³	0,02 ± 9,13 10 ⁻⁴	96,3	2,07 10 ⁻³ ± 4,23 10 ⁻⁴
Exp.19	Fontainebleau + Polluant	1,00	0,04 ± 4,03 10 ⁻³	0,02 ± 8,31 10 ⁻⁴	95,9	3,30 10 ⁻³ ± 5,05 10 ⁻⁴
Exp.20	Fontainebleau + Polluant	1,00	0,05 ± 9,68 10 ⁻³	0,03 ± 1,96 10 ⁻³	92,6	8,54 10 ⁻³ ± 1,43 10 ⁻³
Exp.21	Fontainebleau + Polluant	1,00	0,04 ± 6,95 10 ⁻³	0,01 ± 1,34 10 ⁻³	97,0	2,24 10 ⁻³ ± 7,87 10 ⁻⁴
Exp.22	Fontainebleau + Polluant	0,99	0,03 ± 1,46 10 ⁻²	0,03 ± 3,75 10 ⁻³	94,2	1,10 10 ⁻² ± 3,88 10 ⁻³
Exp.23	Fontainebleau + Polluant	0,99	0,01 ± 5,93 10 ⁻³	0,02 ± 1,79 10 ⁻³	95,6	7,82 10 ⁻³ ± 1,87 10 ⁻³

*Coefficient d'erreur standard (S.E. Coeff) obtenu par le code HYDRUS-1D

Cette étude confirme donc que les caractéristiques physiques du milieu ont une influence sur l'écoulement. Un milieu homogène sera le lieu d'un écoulement uniforme. Par conséquent, nous pouvons supposer que le transport de tensioactifs sera plus uniforme dans ce type de milieu et cela peut contribuer à un meilleur rendement de dépollution comparé à celui dans un milieu très hétérogène.

Par ailleurs, en comparant nos résultats avec ceux réalisés sur les mêmes sols⁵⁵ mais avec des vitesses de Darcy plus faibles, nous avons constaté des écarts importants, principalement avec le sable de Compiègne. Dans un premier temps, nous nous sommes demandés si l'étape de compaction du sol que nous avons rajouté lors de la préparation pouvait en être la raison mais il se pourrait également qu'une vitesse plus faible permette une meilleure distribution du tensioactif dans la milieu, ce qui nous permettrait par la suite de faciliter la dépollution avec les tensioactifs.

3.3. Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'élution du traceur

Face à ces interrogations sur l'effet potentiel des conditions opératoires et notamment de la vitesse de Darcy sur l'écoulement, nous avons choisi d'effectuer de nouvelles expériences sur le sable de Compiègne avec cette fois-ci une vitesse plus faible. Ainsi, les nouvelles expériences de traçage menées dans ce sable ont permis de comparer l'effet de deux vitesses différentes : $0,37 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ et $0,72 \pm 0,02 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (Exp.1-13).

Les bilans de masse de l'ion bromure pour toutes les colonnes sont proches de 100 %, indiquant que ce dernier est un traceur conservatif ($99 \pm 2 \%$ pour les expériences à faible vitesse et $98 \pm 3 \%$ pour celles réalisées à une vitesse d'écoulement plus importante). Toutefois, la modification de la vitesse n'a pas eu d'impact sur les facteurs de retard. Ils sont toujours supérieurs à 1 ($1,33 \pm 0,16$ pour la faible vitesse et $1,37 \pm 0,14$ pour la haute vitesse). Le traceur se déplace donc plus lentement que les molécules d'eau à l'intérieur de la colonne. Ainsi, l'hypothèse d'interactions entre le traceur et le milieu poreux semble se confirmer. Une autre hypothèse est qu'il y ait échange d'ions lors du passage dans la colonne. Dans ce cas, le suivi par conductimétrie ne serait pas adapté, il aurait été préférable de valider le traceur en effectuant une électrophorèse capillaire ou par chromatographie ionique⁵⁴.

De même que dans la partie précédente, afin de comparer facilement les courbes d'élution du traceur dans des conditions opératoires différentes celles-ci sont exprimées à l'aide de variables adimensionnelles (C/C_0 et V/V_0). Une allure similaire des courbes d'élution du traceur a été obtenue pour les deux vitesses darcienne (Figure III.15): percée du traceur avant

$1V/V_0$ (haut débit $\approx 0,5 V/V_0$, faible débit $\approx 0,75 V/V_0$) et pic de concentration maximale relative autour de $0,80 C/C_0$. Les courbes présentent toutes une légère asymétrie avec la présence d'une trainée suite au pic de l'éluion. Cette dernière est témoin d'un écoulement non uniforme⁶⁶. La diminution de la vitesse de l'écoulement ne semble donc pas modifier l'allure des courbes d'éluion dans les configurations étudiées.

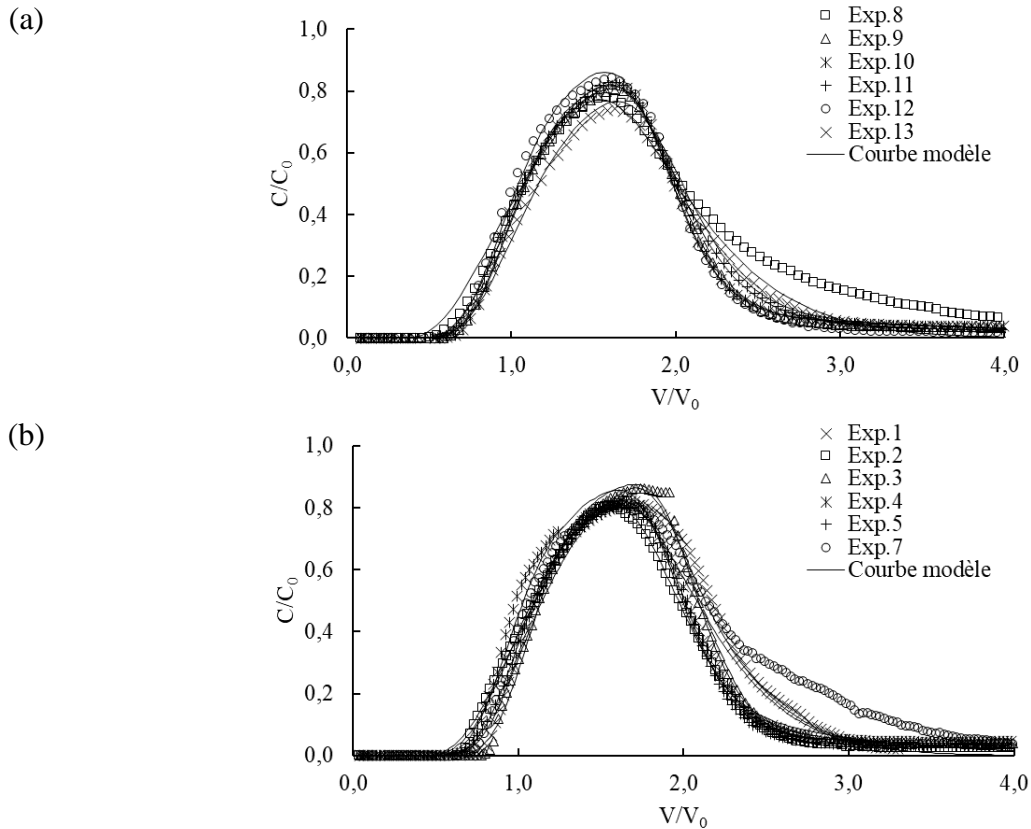


Figure III.15 Comparaison des courbes d'éluion expérimentales et modélisées du traceur à travers le sable de Compiègne en fonction des vitesses d'écoulement, (a) $0,72 \text{ cm.min}^{-1}$ et (b) $0,37 \text{ cm.min}^{-1}$ (à $\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Or, d'après les travaux de Costa Dalla⁵⁴, l'allure des courbes d'éluion devrait varier avec la modification du débit d'injection et la dispersivité du traceur devrait diminuer si le débit diminue également. En effet, dans ces travaux, sur une plage de variation de vitesse de Darcy allant de $0,002$ à $0,04 \text{ cm.min}^{-1}$, elle montre que la forme des courbes est plus symétrique à basse vitesse suggérant une influence de la vitesse sur l'uniformité de l'écoulement.

Ainsi, nous observons bien une sortie du traceur plus tardive pour les faibles débits mais les différences que nous avons restent très faibles. Ceci peut s'expliquer par les différences entre les gammes de débits choisis. Toutefois Costa Dalla n'a observé qu'une légère modification de l'écoulement sur une plus large gamme de vitesse ($0,002$ à $0,04 \text{ cm.min}^{-1}$) que dans notre cas ($0,37$ - $0,72 \text{ cm.min}^{-1}$)

De plus, si le traceur interagissait avec le milieu, nous aurions dû avoir une augmentation du facteur de retard avec la baisse de la vitesse de Darcy en raison de l'augmentation du temps de séjours du traceur dans la colonne, or nous ne constatons aucun changement sur ce paramètre en raison d'incertitudes élevées.

Par ailleurs, afin de pouvoir comparer qualitativement nos résultats, nous avons de nouveau décidé d'utiliser le modèle MIM que nous avons calé sur nos données expérimentales pour en déduire les paramètres hydrodispersifs dans chaque condition. Ceux-ci, ainsi que leurs intervalles de confiance pour les expériences réalisées avec le sable de Compiègne sont résumés dans le Tableau III.17. Une bonne qualité de calage du modèle sur les données expérimentales a été obtenue pour toutes les nouvelles expériences (Exp.1-7) avec des coefficients de régression (R^2) proches de 1 (Tableau III.11) ainsi que des coefficients d'erreur standard cohérents sauf les expériences 7 et 8. Celles-ci présentent en plus des profils atypiques en comparaison des autres expériences.

L'analyse des paramètres obtenus pour les essais réalisés avec les deux vitesses d'écoulement permet de mettre en évidence que les colonnes sont comparables en termes de paramètres hydrodispersifs. Ainsi, des valeurs similaires de fraction d'eau mobile (θ_m/θ) sont observées pour les deux vitesses : de 66,1 à 84,7 à faible vitesse et de 71,0 à 82,4 à vitesse élevée. Ceci indique que les zones participant à l'écoulement convectif représentent de 66,1 % (minimum) à 84,7 % (maximum) du volume total d'eau, confirmant ainsi l'hypothèse que la diminution de la vitesse de l'écoulement, sur la plage de variation étudiée, ne semble pas modifier significativement l'écoulement. La même tendance a été observée pour les valeurs de dispersivité et de coefficients d'échange de solutés. Une dispersivité légèrement plus élevée a été obtenue pour les expériences menées à une vitesse de 0,72 cm.min⁻¹ (0,58±0,10 cm) que pour celles réalisées à une vitesse de 0,37 cm.min⁻¹ (0,40±0,16 cm). Les coefficients d'échange de solutés obtenus sont du même ordre de grandeur pour les deux vitesses d'écoulement.

En résumé, sur la plage de variation de la vitesse, nous n'avons pas pu constater de différences significatives de l'écoulement au sein du sable de Compiègne. Compte tenu des données de la littérature⁵⁴, il semble toutefois préférable d'appliquer une vitesse de Darcy faible afin de réduire les zones d'eau immobile sans écoulement.

Tableau III.17 Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D (Expériences 1 à 13)

Expérience	Sable	R ² MIM	λ [cm]	θ_{im}	θ_m/θ [%]	α [min ⁻¹]
Exp.1	Compiègne	0,99	$0,27 \pm 8,87 \cdot 10^{-2}$ *	$0,12 \pm 2,47 \cdot 10^{-2}$ *	78,6	$2,83 \cdot 10^{-2} \pm 9,09 \cdot 10^{-3}$ *
Exp.2	Compiègne	1,00	$0,68 \pm 1,77 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \pm 1,25 \cdot 10^{-3}$	76,5	$3,26 \cdot 10^{-3} \pm 1,50 \cdot 10^{-4}$
Exp.3	Compiègne	1,00	$0,30 \pm 1,37 \cdot 10^{-2}$	$0,09 \pm 1,64 \cdot 10^{-3}$	84,7	$4,55 \cdot 10^{-3} \pm 2,81 \cdot 10^{-4}$
Exp.4	Compiègne	0,99	$0,41 \pm 3,65 \cdot 10^{-2}$	$0,09 \pm 4,27 \cdot 10^{-3}$	83,4	$6,64 \cdot 10^{-3} \pm 8,01 \cdot 10^{-4}$
Exp.5	Compiègne	1,00	$0,40 \pm 1,34 \cdot 10^{-2}$	$0,23 \pm 1,11 \cdot 10^{-3}$	66,1	$5,24 \cdot 10^{-3} \pm 1,46 \cdot 10^{-4}$
Exp.6	Compiègne	0,98	$0,23 \pm 6,67 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \pm 1,75 \cdot 10^{-2}$	76,5	$2,49 \cdot 10^{-2} \pm 4,95 \cdot 10^{-3}$
Exp.7	Compiègne	0,97	$0,50 \pm 1,01$	$0,14 \pm 2,43 \cdot 10^{-1}$	74,3	$4,42 \cdot 10^{-2} \pm 9,22 \cdot 10^{-2}$
Exp.8	Compiègne	0,98	$0,63 \pm 1,58$	$0,17 \pm 2,78 \cdot 10^{-1}$	67,5	$9,04 \cdot 10^{-2} \pm 1,48 \cdot 10^{-1}$
Exp.9	Compiègne	1,00	$0,50 \pm 2,22 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \pm 1,72 \cdot 10^{-3}$	71,0	$9,65 \cdot 10^{-3} \pm 4,35 \cdot 10^{-4}$
Exp.10	Compiègne	1,00	$0,43 \pm 1,89 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \pm 1,69 \cdot 10^{-3}$	74,1	$1,03 \cdot 10^{-2} \pm 4,48 \cdot 10^{-4}$
Exp.11	Compiègne	1,00	$0,68 \pm 1,58 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \pm 1,32 \cdot 10^{-3}$	82,4	$7,66 \cdot 10^{-3} \pm 3,31 \cdot 10^{-4}$
Exp.12	Compiègne	1,00	$0,56 \pm 2,10 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \pm 1,55 \cdot 10^{-3}$	81,4	$5,45 \cdot 10^{-3} \pm 3,91 \cdot 10^{-4}$
Exp.13	Compiègne	1,00	$0,65 \pm 3,25 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \pm 2,65 \cdot 10^{-3}$	71,2	$1,02 \cdot 10^{-2} \pm 6,11 \cdot 10^{-4}$

*Coefficient d'erreur standard (S.E. Coeff) obtenu par le code HYDRUS-1D

3.4. Résumé de l'écoulement en milieu poreux

Les expériences de traçage réalisées sur colonne ont permis de caractériser l'écoulement au sein de nos milieux poreux. Dans un premier temps, nous avons comparé à même vitesse de Darcy trois milieux : le sable de Fontainebleau non contaminé et contaminé, et le sable de Compiègne. Grâce à l'étude des courbes d'élution et de la modélisation, nous avons déduit que la pollution appliquée sur notre sol n'avait pas un impact significatif sur l'écoulement. En revanche, une grande différence a été constatée sur l'écoulement au sein des sables de Fontainebleau et de Compiègne. En effet, le sable de Fontainebleau, plus fin et moins poreux, est plus homogène, il est ainsi soumis à un écoulement plus uniforme que le sable de Compiègne, qui à l'inverse, est plus grossier et hétérogène en raison de tailles de grain plus grandes et d'une porosité plus élevée.

Puis, après comparaison avec une étude de Bai⁵⁵ effectuée sur les mêmes milieux et la confirmation que la vitesse pouvait impacter l'écoulement⁵⁴, nous avons décidé de diminuer la vitesse de Darcy lors de nouvelles expériences avec le sable de Compiègne afin d'améliorer l'uniformité de l'écoulement. Finalement, la réduction de la vitesse de Darcy n'a pas permis de modifier l'écoulement. En effet, l'étude de l'allure des courbes d'élution et la comparaison des paramètres hydrodispersifs issus de la modélisation n'ont pas permis d'améliorer l'uniformité de l'écoulement comme nous pouvons le constater en Figure III.16 avec la comparaison des fractions en eau mobile au sein des colonnes.

En résumé, l'hétérogénéité du milieu a un impact sur l'écoulement dans nos conditions et la modification de la vitesse de Darcy n'a, par contre, pas d'effet significatif.

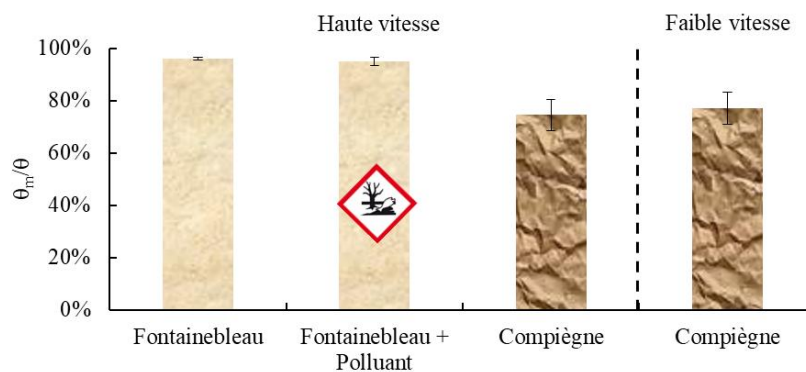


Figure III.16 Comparaison des fractions mobiles au sein des milieux poreux étudiés

Enfin, concernant l'hypothèse de l'interaction du traceur avec le milieu, deux solutions sont à envisager : suivre le traceur avec une autre analyse comme de la chromatographie ionique⁵⁴ ou doubler le traçage avec un autre produit tel que la fluorescéine⁶⁷.

Par la suite, nous allons étudier le transport et les interactions de nos molécules tensioactives au sein de nos milieu poreux. Les résultats obtenus avec le traceur, molécule neutre, serviront de point de comparaison. Mais d'après ce que nous avons observé dans ce chapitre, nous devrions avoir un transport plus uniforme du tensioactif dans le sable de Fontainebleau et préférentiel dans le sable grossier de Compiègne. Il semble donc que la dépollution sera plus efficace dans le cas du sable de Fontainebleau.

4. Etude dynamique du transport et des interactions de tensioactif en milieu poreux

Précédemment, lors de l'analyse de nos tensioactifs, nous avons sélectionné trois produits biosourcés (le L70C de Sisterna, le R90 de Sigma Aldrich et le Plantacare 1200UP de BASF) et nous avons choisi de les comparer à un produit référence dans la dépollution des sols, le Triton X100. Tout d'abord, nous avons constaté des différences significatives au niveau de leurs propriétés. Malheureusement par la suite, les essais par batch n'ont pas permis de distinguer un produit parmi eux ayant de bonnes propriétés pour la dépollution en raison de résultats peu satisfaisants. Toutefois, nous savons d'après nos résultats et la littérature que dans cette application les tensioactifs sont souvent retenus dans la matrice poreuse provoquant une baisse de la concentration en solution^{68,69}. Or, pour faciliter la solubilisation du polluant en utilisant uniquement des micelles, la concentration en tensioactif doit être maintenue au-delà de la CMC^{1,70}.

Ce phénomène de rétention a donc pour conséquence la hausse du coût des opérations de dépollution notamment en raison de la perte de matière active en solution, mais aussi selon Pope⁷¹, en raison de la nécessité de retirer les tensioactifs du sol une fois la remédiation terminée. C'est pourquoi nous avons choisi des molécules ayant une haute biodégradabilité. De nombreuses études ont été réalisées dès les années 90, d'abord par batch puis sur colonne et finalement à l'échelle du terrain^{8,68,69}. Grâce à elles, nous savons que l'adsorption des tensioactif est dépendante de la molécule et du type de sol¹.

Ainsi, dans ce chapitre, nous avons choisi d'effectuer à la suite des expériences de traçage, des expériences de percolation de tensioactif dans le sol sur les mêmes colonnes afin de comprendre le transport et les interactions des tensioactifs en milieu poreux pour pouvoir distinguer des produits ayant les meilleures propriétés. Les caractéristiques physiques des colonnes venant d'une même expérience sont donc identiques.

Nous avons injecté des solutions de tensioactifs dans des colonnes saturées en eau. Les volumes de tensioactifs injectés sont toujours équivalents à 1VP (volume poreux de la colonne). Suite à la solution de tensioactif, nous avons continué l'injection dans la colonne mais avec la solution de rinçage de NaCl à 10^{-4} mol.L⁻¹. Tout au long des expériences, nous avons quantifié les tensioactifs en sortie de colonne à l'aide de techniques de dosage appropriées. Nous avons alors obtenu les courbes d'élution décrivant la concentration relative en tensioactif en fonction du nombre de volumes poreux injectés ($C/C_0=f(V/V_0)$). Contrairement aux expériences par batch, nous n'avons pas noté de modification de la turbidité des effluents en sortie de colonne. Ceci est certainement la conséquence d'un long rinçage lors de la préparation de la colonne et de l'absence d'agitation mécanique du milieu poreux. Pour compléter l'analyse des courbes d'élution, nous avons calé nos données expérimentales sur un modèle de type MIM modifié afin de déterminer les paramètres liés au transport (dispersivité, teneur en eau immobile) et à la rétention de tensioactif (coefficient de dépôt (k_{att}) et coefficient de relargage (k_d), concentration maximale de tensioactif en surface du solide (s_{max})). Ce type de modèle convectif/dispersif avec terme d'adsorption est souvent appliqué pour décrire le transport de colloïdes ou de nanoparticules en milieu poreux, comme par exemple avec les travaux de Adrian⁷² pour lesquels il utilise une adsorption de type Langmuir. Mais ces modèles peuvent être également appliqués aux transport et la rétention de tensioactifs⁷³ en particulier pour ceux dont l'adsorption suit le modèle de Langmuir^{74,75}. Dans ce cas, nous faisons l'hypothèse que l'adsorption se fait en monocouche, qu'elle est supposée identique en tout point de la surface, qu'il n'y a donc pas d'interaction entre les molécules adsorbées, que la surface est homogène et finalement que l'adsorption est localisée et que seul le tensioactif peut s'adsorber. Cette hypothèse d'adsorption est cohérente avec le début du mécanisme de rétention des tensioactifs proposé par West et Harwell⁴⁰, c'est-à-dire la formation de la monocouche en surface du solide. Cependant, dans d'autres travaux, nous observons des adsorptions de type Freundlich notamment lorsque la concentration est en-dessous de la CMC⁶⁸.

Dans un premier temps, nous avons comparé le transfert de nos quatre tensioactifs dans un même milieu poreux. Puis, en se focalisant sur l'un de nos produits, nous avons tenté de comprendre l'influence d'autres paramètres tels que les propriétés physiques du sol ou bien l'impact des paramètres opératoires tels que la vitesse de Darcy et la concentration sur son transfert en milieu poreux. Tout au long de ce chapitre, nous tiendrons compte des résultats précédents sur nos tensioactifs mais aussi du chapitre précédent sur l'écoulement afin d'avoir un point de comparaison avec une molécule conservative telle que le traceur.

4.1. Transport et interaction lors de la dépollution des sols : Impact des tensioactifs

Dans cette première partie nous avons choisi de comparer dans les mêmes conditions, nos 4 tensioactifs. Nos expériences précédentes sur la caractérisation de l'écoulement nous ont montré que le sable de Fontainebleau, plus fin et homogène, avait pour conséquence la présence d'un écoulement uniforme dans les conditions testées. Ce type d'écoulement a ainsi permis une propagation plus efficace de notre traceur dans la matrice, c'est pourquoi nous avons choisi de travailler dans un premier temps dans les mêmes conditions pour l'étude du transport et de la rétention de tensioactif en milieu poreux. De plus, pour se rapprocher des conditions réelles du procédé et face à l'absence de différences significatives sur l'écoulement dues à la pollution du milieu, nous avons choisi de travailler avec le sable de Fontainebleau contaminé. Les conditions expérimentales pour cette partie sont résumées dans le Tableau III.18.

Ces expériences ont donc été menées dans les mêmes conditions opératoires en termes de milieu, de pollution et de vitesse de Darcy que pour le chapitre précédent sur l'écoulement. Pour la concentration en tensioactif, nous avons choisi de nous placer à 5,5 fois leur CMC afin d'avoir la présence d'agrégats micellaires en solution tout en restant en-dessous des limites de solubilité.

Tableau III.18 Conditions expérimentales pour l'étude du transfert de tensioactif

Expérience	Sable	Porosité [%]	Densité [g,cm ⁻³]	Tensioactif	C _{initiale} [CMC]	Durée d'injection [min]	Vitesse de Darcy [cm.min ⁻¹]	Récupération (BM) [%]	Facteur de retard (R) [-]
Exp.16	Fontainebleau + Polluant	40	1,62	L70C	5,5	8,95	0,76	90 ± 3	0,99 ± 0,06
Exp.17	Fontainebleau + Polluant	35	1,76	L70C	5,5	7,57	0,76	88 ± 3	1,18 ± 0,04
Exp.18	Fontainebleau + Polluant	50	1,54	Triton X100	5,5	10,70	0,79	92 ± 4	0,94 ± 0,04
Exp.19	Fontainebleau + Polluant	39	1,68	Triton X100	5,5	10,48	0,76	74 ± 3	1,27 ± 0,05
Exp.20	Fontainebleau + Polluant	40	1,67	R90	5,5	9,13	0,74	91 ± 3	1,07 ± 0,02
Exp.21	Fontainebleau + Polluant	39	1,77	R90	5,5	9,13	0,74	81 ± 2	1,07 ± 0,02
Exp.22	Fontainebleau + Polluant	35	1,73	Plantacare 1200UP	5,5	7,87	0,77	74 ± 6	1,21 ± 0,08
Exp.23	Fontainebleau + Polluant	42	1,62	Plantacare 1200UP	5,5	9,08	0,77	71 ± 5	1,13 ± 0,04

Les courbes d'élution de nos tensioactifs sont présentées en Figure III.17. En comparaison de ce que nous obtenions pour le traceur (Figure III.12), nous avons certes des courbes presque symétriques avec un sortie juste avant 1VP mais aucune d'entre elles n'atteint la concentration maximale, le pic le plus petit est observé pour le Plantacare 1200UP ($\approx 0,6C/C_0$). Les trois autres produits atteignent tous $0,7-0,8C/C_0$. Et la formation de plateau de concentration maximale est difficilement distinguable en particulier pour le Triton X100 pour lequel nous avons un pic. Suite à ces premières observations, nous pouvons supposer que nous n'avons pas récupéré en sortie de colonne la totalité des produits injectés. Cette observation est confirmée par la détermination des bilans de masse sur nos produits (Tableau III.18).

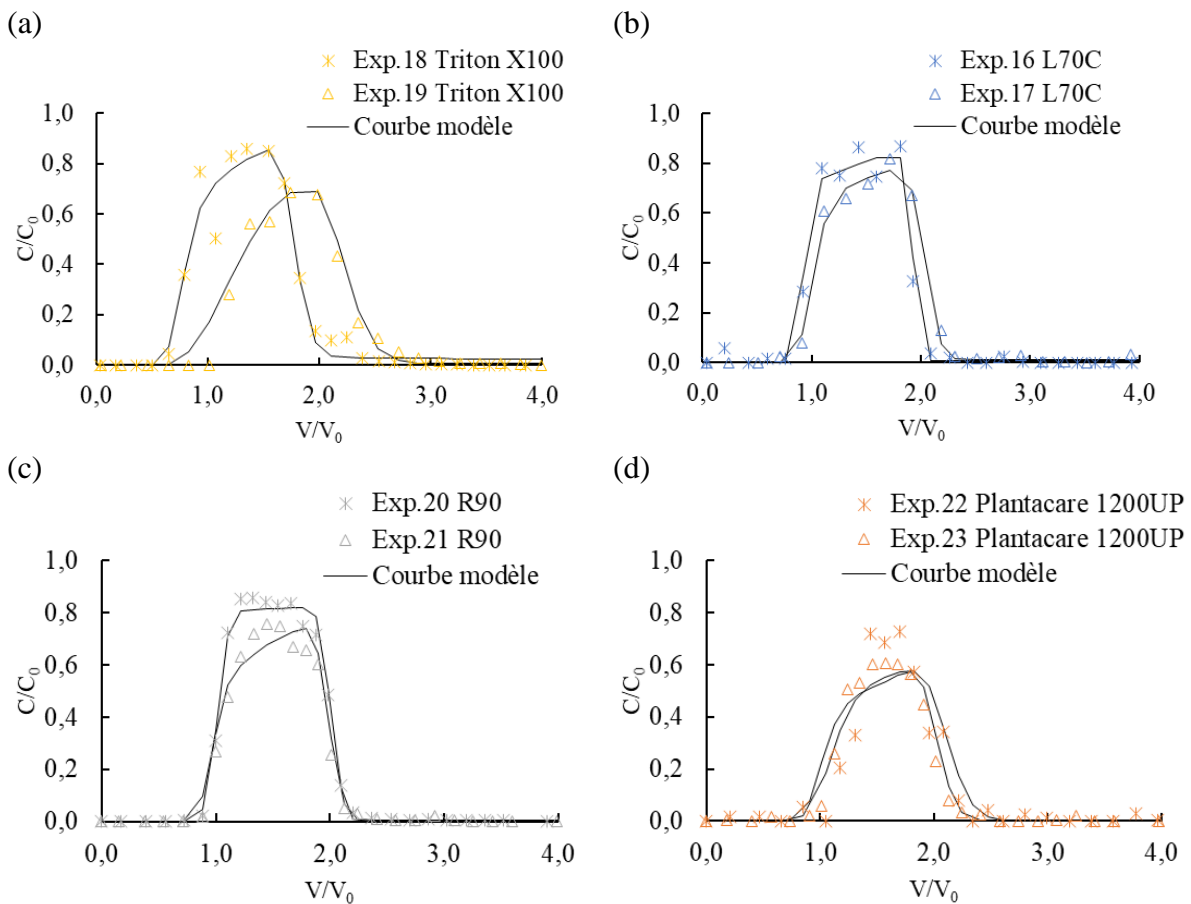


Figure III.17 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour (a) le Triton X100, (b) le L70C, (c) le R90 et (d) le Plantacare 1200UP sur le sable de Fontainebleau contaminé par le polluant (à $\approx 20^\circ\text{C}$)

Nous avons ainsi une plus importante perte de produit pour le Plantacare 1200UP que pour les autres. En effet, nous récupérons $72\pm 1\%$ de la quantité total du Plantacare 1200UP injectée alors que cette quantité atteint $89\pm 2\%$ pour le L70C, $83\pm 12\%$ pour le Triton X100, et $86\pm 7\%$ pour le R90. Le caractère anionique du R90 ne semble pas avoir participé à une réduction de sa rétention, contrairement à ce que les travaux de Laha⁷⁰ concluaient. En effet ces

travaux ont suggéré une rétention du Triton X100 plus élevée que celle des molécules anioniques. Ces valeurs de rétention sont relativement faibles en comparaison de celles généralement obtenues lors des travaux par batch. Par exemple Ussawarujikulchai⁷⁶ a un pourcentage d'adsorption de tensioactif compris entre 66 et 82 % pour du Triton X100 en batch sur un sol réel sans polluant.

De son côté, Paterson⁷⁷ indique que l'adsorption des tensioactifs dépend de leur CMC. En comparant les pourcentages de tensioactif retenu en fonction de leur CMC (Figure III.18), nous arrivons aux mêmes observations. Toutefois, les expériences n'ont pas été réalisées avec les mêmes concentrations molaires. Il faudrait donc les refaire, mais cette fois-ci avec les mêmes concentrations molaires.

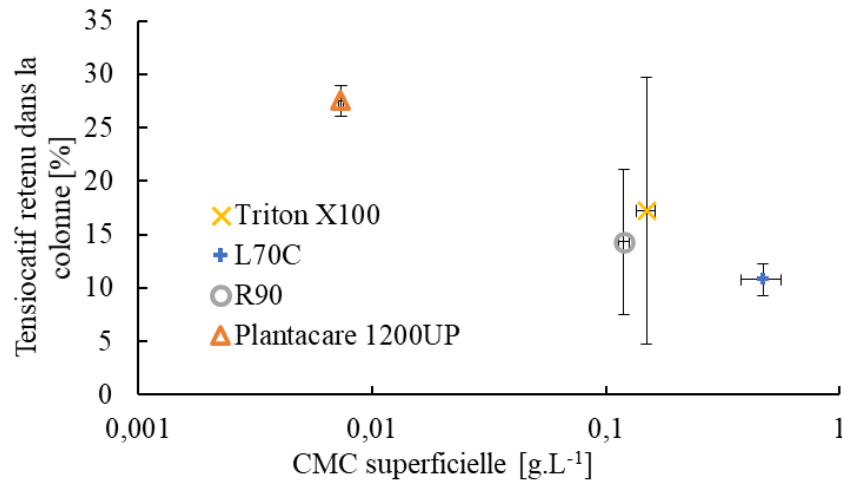


Figure III.18 Comparaison des quantités de tensioactif retenues en colonne en fonction de leur CMC superficielle

Nous constatons également que nous n'avons pas de phénomène de trainée en fin de courbes. Ceci nous indique que nous devons probablement avoir un phénomène de rétention des tensioactifs sans relargage. Les facteurs de retard sont autour de 1 pour tous les produits, comme ceux obtenus pour le traceur pour le même sable contaminé. Par conséquent, les tensioactifs se déplacent aussi vite que les molécules d'eau. Ils ne seraient donc pas ralentis, mais uniquement retenus de manière irréversible dans le milieu.

Contrairement aux travaux sur colonne de Adeel et Luthy⁷⁸ avec le Triton X100 et un sable fin, nous n'avons pas noté de point d'inflexion dans la montée des courbes d'élution. Il serait préférable d'augmenter le nombre de points au niveau de la courbe. Nous ne pouvons donc pas conclure sur un possible changement de régime d'adsorption.

Le R90 est le produit ayant les courbes d'élution se rapprochant le plus de celles du traceur et nous sommes en présence d'un plateau particulièrement marqué pour l'expérience 20 avec un maximum à environ $0,8C/C_0$. Ainsi, la concentration maximale en sortie de colonne se trouve être nettement supérieure à la CMC du R90. De plus, elle est maintenue plus longtemps que pour les autres produits. Cette particularité est un avantage pour la dépollution des sols car nous savons maintenant que la présence d'agrégats micellaires est importante pour solubiliser le polluant.

Compte tenu des observations réalisées précédemment telles qu'une viscosité stable de la solution tensioactive à ces concentrations, l'absence de dégradation du tensioactif au cours de l'expérience, l'utilisation d'un modèle convectif/diffusif avec terme de rétention semble être approprié en raison de la faible teneur en eau mobile dans le sable de Fontainebleau. Ce modèle a été auparavant utilisé pour suivre le transport de rhamnolipide en milieu poreux³⁸. Mais contrairement à Renfro³⁸ qui a utilisé un modèle de convection/dispersion simple avec un terme d'adsorption, nous avons préféré adapté le modèle MIM afin de pouvoir comparer le transport et les interactions des tensioactifs entre les deux sables car nous avons observé des zones d'eau non-mobiles importantes dans le cas du sable de Compiègne dans la partie sur l'écoulement.

Les données issues de la modélisation sont disponibles en Tableau III.19. Nous constatons un R^2 très proche de 1 sauf pour l'expérience 22 pour laquelle il est de 0,88 en raison d'un pic très fin pour lequel le logiciel a certainement eu des difficultés de calage. De plus, les coefficients d'erreur standard sont cohérents pour la partie transport, mais présentent quelques aberrations concernant les termes d'interaction.

Tout d'abord, les résultats de dispersivité et de fraction d'eau mobile pour le R90 concordent avec les observations précédentes. Le transport de ce produit semble être le plus uniforme des quatre. En effet, dans son cas la dispersivité est faible ($0,07 \pm 0,02$ cm) à équivalence avec celle du L70C ($0,06 \pm 0,04$ cm) et sa fraction d'eau mobile est l'une des plus élevée ($91,9 \pm 3,0$ % pour le R90, $89,6 \pm 5,6$ % pour le L70C, $89,0 \pm 1,9$ % pour le Plantacare 1200UP et $80,2 \pm 3,8$ % pour le Triton X100). La fraction d'eau mobile est faible pour le Triton X100. Ceci confirme l'allure des courbes d'élution légèrement plus asymétriques notamment pour l'expérience 19.

Concernant les paramètres d'interaction (k_{att} , k_d et s_{max}), pour tous les tensioactifs, le coefficient de dépôt est nettement supérieur au coefficient de relargage confirmant une rétention irréversible, expliquant les pertes de tensioactif entre l'entrée et la sortie de la colonne. De plus,

ce phénomène de rétention irréversible explique pourquoi nous n'avons pas eu de trainée en fin de courbe d'élution. Sur ce point, le R90, le seul tensioactif anionique, n'a pas de coefficients significativement plus faibles que les autres.

Enfin, nous avons déterminé les nombre de Peclet, qui dans tous les cas présentés était largement au-dessus de 1 marquant un transport majoritairement convectif plutôt que diffusif. Ainsi contrairement aux travaux de Bai⁷⁹ qui utilise des débits plus faibles dans des colonnes de diamètre équivalent, le transport de tensioactif est largement dominé par les phénomènes convectifs à l'intérieur de la colonne.

Or, concernant les interactions avec le milieu, nous supposons d'après les travaux de Brinck et Tiberg³² que l'adsorption des tensioactifs sur le sol, qui participe à leur rétention est dépendante du coefficient de diffusion.

Nous avons donc choisi de vérifier s'il y avait effectivement un impact de la diffusion sur la rétention de tensioactif. Dans un premier temps nous pensions que seule la diffusion des monomères (obtenue par BP2) pourrait être limitante mais nous constatons également qu'une tendance se dégage lorsque nous mettons en lien les données de diffusion des agrégats micellaires avec la rétention (Figure III.19).

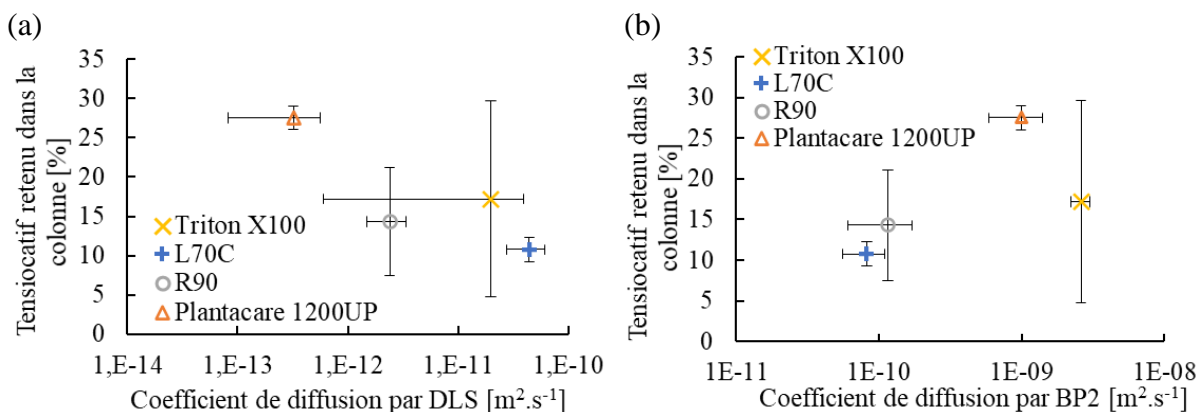


Figure III.19 Comparaison de la quantité de tensioactif retenue en colonne en fonction des coefficients de diffusion (a) par DLS et (b) par BP2

La rétention de tensioactifs semble donc être favorisée par la diffusion, elle serait effectivement proportionnelle à la diffusion des monomères et inversement proportionnelle à celle des agrégats. Toutefois, il serait préférable de réaliser plus d'expériences pour réduire les incertitudes, notamment dans le cas du Triton X100, mais également utiliser de nouveaux produits ayant une plus haute pureté pour la confirmer. Enfin, il est possible que d'autres paramètres liés au milieu et aux conditions opératoires influent sur la rétention des produits tels que la taille des agrégats. En effet, nous avons vu précédemment que la taille des agrégats était

déterminée via leur coefficient de diffusion en DLS. Or d'après Gabet³⁹, les molécules tensioactives possédant une aire de section transversale au niveau de leur tête plus petite ont un nombre d'agrégation plus important et par conséquent un volume interne de leurs agrégats plus grand et donc potentiellement une taille d'agrégat plus importante.

Par conséquent, ces plus petites molécules se diffuseraient plus rapidement et formeraient de plus gros agrégats. Ces gros agrégats, en revanche, du fait de leur taille auraient un coefficient de diffusion plus faible. Nous pourrions ainsi relier la rétention des tensioactifs à leur structure et notamment en déterminant leur A_{\min} , l'aire minimale occupée par une molécule tensioactive à la surface, via de simples mesures par tensiométrie. Lorsque nous comparons la quantité de tensioactif retenue dans le milieu au paramètre A_{\min} , déterminé précédemment, nous remarquons une tendance que mériterait d'être vérifiée avec d'autres produits (Figure III.20).

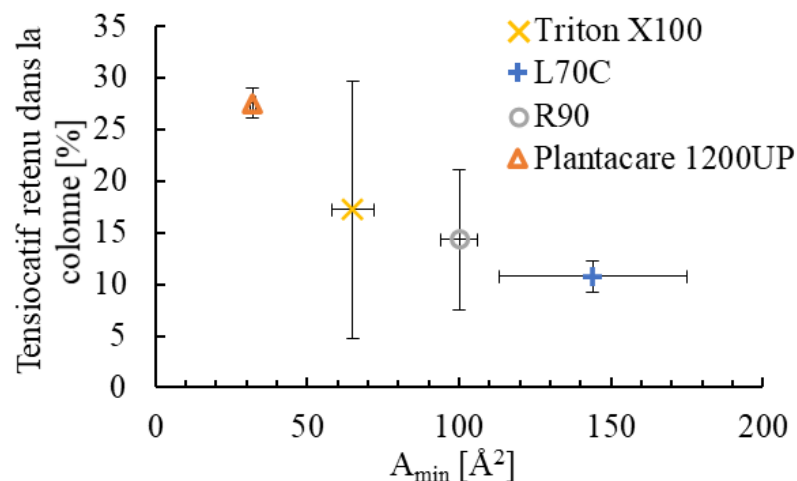


Figure III.20 Comparaison de la quantité de tensioactif retenue en colonne en fonction de l'aire occupée par une molécule à l'interface air/eau

Tableau III.19 Récapitulatif des paramètres de transferts obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Expérience	Tensioactif	R ² MIM	λ [cm]	θ_{im}	θ_m/θ [%]	S _{max}	k _{att} [L.min ⁻¹]	k _{det} [L.min ⁻¹]
Exp.16	L70C	0,99	0,03 ± 0,03*	0,03 ± 2,46 10 ⁻³ *	94	0,11 ± 0,05*	0,04 ± 0,01*	4,54 10 ⁻³ ± 5,89 10 ⁻³ *
Exp.17	L70C	0,99	0,09 ± 0,00	0,06 ± 5,14 10 ⁻³	86	0,15 ± 0,05	0,06 ± 0,01	7,26 10 ⁻³ ± 3,68 10 ⁻³
Exp.18	Triton X100	0,97	0,18 ± 0,07	0,08 ± 9,52 10 ⁻³	83	0,12 ± 0,04	0,06 ± 0,02	1,41 0 ⁻² ± 9,65 10 ⁻³
Exp.19	Triton X100	0,97	0,30 ± 0,08	0,11 ± 8,85 10 ⁻³	78	0,08 ± 0,01	0,19 ± 0,03	3,63 10 ⁻³ ± 7,56 10 ⁻³
Exp.20	R90	0,99	0,05 ± 0,01	0,03 ± 2,37 10 ⁻³	94	0,75 ± 2,89	0,02 ± 0,00	1,37 10 ⁻³ ± 5,62 10 ⁻³
Exp.21	R90	0,98	0,08 ± 0,03	0,04 ± 1,02 10 ⁻³	90	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	3,10 10 ⁻³ ± 1,11 10 ⁻²
Exp.22	Plantacare 1200UP	0,88	0,19 ± 0,14	0,05 ± 1,96 10 ⁻²	88	0,45 ± 0,94	0,45 ± 0,94	4,26 10 ⁻⁵ ± 9,72 10 ⁻³
Exp.23	Plantacare 1200UP	0,95	0,12 ± 0,06	0,05 ± 1,16 10 ⁻²	90	0,42 ± 0,19	0,09 ± 0,02	1,50 10 ⁻⁵ ± 5,19 10 ⁻³

*Coefficient d'erreur standard (S.E. Coeff) obtenu par le code HYDRUS-1D

4.2. Compréhension des phénomènes de transport et rétention : cas du L70C

Suite à la comparaison du transfert de tensioactifs en sable de Fontainebleau contaminé, nous nous sommes demandés si comme lors de l'étude sur l'écoulement, le milieu ainsi que la présence de polluant de même que les conditions opératoires pouvaient avoir une influence sur le transport et la rétention de tensioactif. Pour l'étude, nous avons choisi un produit, le L70C, en raison de ces bonnes propriétés et de sa faible adsorption sur le sable de Fontainebleau contaminé. Nous avons débuté notre analyse en décrivant les courbes d'élution, puis la modélisation nous a permis d'affiner nos hypothèses.

4.2.1. Effet des propriétés physiques du sol

Nous avons donc commencé par comprendre l'impact du milieu poreux et de la contamination sur le transfert du L70C. Nous avons reproduit les mêmes expériences sur colonne, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec une concentration équivalente à 5,5 fois la CMC du L70C et une vitesse élevée. Nous avons donc réalisé de nouvelles expériences avec le sable de Fontainebleau et de Compiègne non pollué. Le résumé des conditions expérimentales est en Tableau III.20. Comme pour le traceur, nous devrions obtenir un transport plus uniforme pour le sable de Fontainebleau, mais nous ne savons pas si la présence de polluant peut augmenter la rétention du tensioactif en raison de l'augmentation de l'hydrophobicité du sol. Les courbes d'élution obtenues sont présentés en Figure III.21.

La rétention des tensioactifs dans le sol est principalement causée par l'adsorption de ceux-ci sur la matrice. D'après la littérature, elle dépend notamment des propriétés du tensioactif et de la composition du sol et notamment la présence de matière organique^{69,78}. Rodríguez-Cruz⁸⁰, indique que l'adsorption du Triton X100 est également dépendante de la teneur en argile dans le sol. Et Shen⁸¹ a montré qu'un sol possédant une teneur en silice élevé favorisait l'adsorption. Toutefois, nous supposons que compte tenu de la nature de nos milieux poreux et du lavage effectué lors de leur préparation, le taux de matière organique est négligeable et que le taux de fines particules, confirmé par la mesure au granulomètre laser, est nul pour les sables de Compiègne et de Fontainebleau. Mais nous pouvons nous demander quel est l'impact de la pollution en hydrocarbure. Au niveau de l'hétérogénéité physique du sable, Zhong, par ses travaux^{82,83}, a montré que l'efficacité de la dépollution par les tensioactifs des sols contaminés par des hydrocarbures était contrainte par la présence de différence de perméabilité du milieu. En effet, une différence de perméabilité du milieu en raison de son hétérogénéité peut favoriser l'existence de chemins préférentiels limitant le transport des tensioactifs dans le milieu⁸⁴.

Tableau III.20 Résumé des conditions expérimentales pour la compréhension de l'impact du milieu poreux sur le transport et la rétention de tensioactif en milieu poreux

Expérience	Sable	Porosité [%]	Densité [g.cm ⁻³]	Tensioactif	C _{initiale} [CMC]	Durée d'injection [min]	Vitesse de Darcy [cm.min ⁻¹]	Récupération (BM) [%]	Facteur de retard (R) [-]
Exp.10	Compiègne	46	1,47	L70C	5,5	10,58	0,72	79±2	0,79±0,02
Exp.11	Compiègne	47	1,46	L70C	5,5	10,88	0,71	83±3	0,94±0,07
Exp.14	Fontainebleau	41	1,84	L70C	5,5	9,00	0,75	91±4	1,03±0,08
Exp.15	Fontainebleau	40	1,77	L70C	5,5	8,95	0,75	90±3	1,07±0,05
Exp.16	Fontainebleau + Polluant	40	1,62	L70C	5,5	8,95	0,76	90±2	0,99±0,04
Exp.17	Fontainebleau + Polluant	35	1,76	L70C	5,5	7,57	0,76	88±4	1,18±0,06

Concernant l'allure de nos courbes d'élution, nous observons la même forme pour toutes sauf pour le sable de Compiègne, pour lequel l'Exp.11 montre une légère asymétrie que nous avons également en Exp.11 pour le traceur. En revanche, l' Exp.10 montre un profil plus symétrique avec le tensioactif qu'avec le traceur. En comparaison, le sable de Fontainebleau montre des résultats répétables et nous n'observons pas de différence en raison de la pollution. Il n'y a effectivement pas de trainée. Ces premières observations suggèrent que nous avons très probablement un transport uniforme pour le sable de Fontainebleau qu'il soit pollué ou non. Le transport est légèrement non-uniforme pour le sable de Compiègne en raison de son hétérogénéité, de sa taille de grain et de sa porosité.

Pour toutes les courbes, le pic n'atteint pas la concentration maximale, il arrive uniquement à une concentration comprise en 0,7 et 0,8 C/C_0 . Cette faible récupération de tensioactifs est confirmée par la détermination des bilan de masse (BM). La quantité de tensioactif récupérée en sortie de colonne pour le sable de Fontainebleau non contaminé représente 91 ± 1 % de la quantité totale injectée (Tableau III.20). Dans les conditions de l'expérience, la présence d'un polluant organique hydrophobe, générée par l'hexadécane, ne semble pas influencer sensiblement la quantité de tensioactif récupérée (89 ± 2 %). Et nous remarquons que la quantité de tensioactif récupérée est plus importante dans le cas du sable de Fontainebleau (91 ± 1 % contre 81 ± 3 % pour le sable de Compiègne). Contrairement à la littérature^{69,78}, il ne semble donc pas que le niveau de pollution du sable de Fontainebleau impacte l'adsorption du tensioactif.

De plus, la sortie du tensioactif se fait légèrement plus tôt dans le cas du sable de Compiègne (à $\approx 0,5V/V_0$ et $\approx 0,75V/V_0$ pour le sable de Fontainebleau contaminé ou non), laissant suggérer un passage préférentiel. Cette observation est appuyée par les facteurs de retard qui sont plus faibles dans le cas du sable de Compiègne.

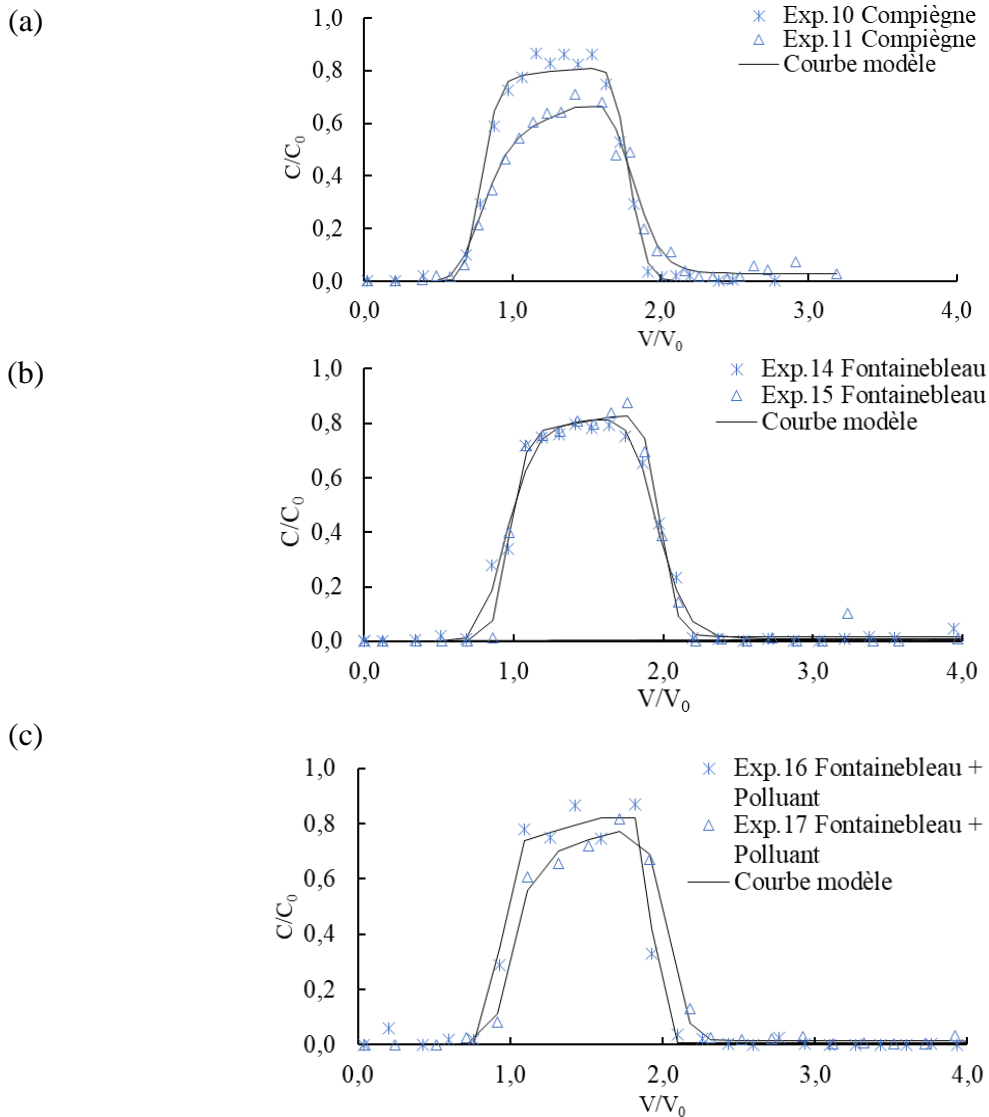


Figure III.21 Courbes d'élution expérimentales et modélisées pour le L70C sur les sable (a) de Compiègne, (b) de Fontainebleau et (c) de Fontainebleau avec le polluant (à $\approx 20^\circ\text{C}$)

Par conséquent, il semble que nous soyons en présence d'un transport préférentiel pour le sable de Compiègne⁸⁵, générant un temps de séjour plus court au sein de ce sable. Nous devrions donc avoir une rétention plus faible pour le sable de Compiègne. Or nous obtenons l'inverse. La raison de cette rétention peut s'expliquer soit par une plus grande affinité du tensioactif pour ce sable, dans ce cas, les études par batch nous auraient permis de le vérifier, soit par la surface spécifique plus importante du sable de Compiègne et la présence de pores dans les grains eux-mêmes. Le tensioactif a donc plus de possibilité d'être retenu, notamment par adsorption.

Par ailleurs, le calage du modèle MIM modifié sur nos données expérimentales nous a permis de compléter notre analyse. Nous avons obtenu des coefficients de régression (R^2) proches de 1 et les coefficients d'erreur standard cohérents sauf pour l'Exp.10 pour laquelle le

modèle donne des erreurs aberrantes sur les coefficients d'interaction avec le milieu (S_{\max} , k_{att} , et k_{det}).

Concernant les paramètres rattachés au transport, les valeurs des fractions d'eau mobile (θ_m/θ) obtenues pour le sable de Fontainebleau, sont plus importantes ($92,2\pm 2,4$ % sans pollution et $89,6\pm 5,6$ % avec pollution) en comparaison de celles obtenues pour le sable de Compiègne ($80,7\pm 2,1$ %) (Tableau III.21). En revanche, en raison d'incertitudes importantes, nous ne pouvons conclure sur la dispersivité (λ) bien qu'elle semble plus élevée pour le sable de Compiègne ($0,19\pm 0,12$ cm pour le sable de Compiègne, $0,14\pm 0,10$ cm pour le sable de Fontainebleau et $0,06\pm 0,04$ cm pour le même sable mais pollué). Ces résultats confirment nos premières observations sur un transport plus uniforme du tensioactif dans le cas du sable de Fontainebleau et l'absence d'impact de la pollution appliquée sur le transport. Nous retrouvons donc les mêmes observations concernant l'écoulement au sein de la colonne et le transport de tensioactif.

Ces paramètres ont permis de déterminer le nombre de Pe qui est très nettement supérieur à 1 traduisant un transport plutôt convectif. Ces expériences sur ces trois milieux n'ont pas pu mettre en évidence une influence de ce type de sols et de la pollution sur ces paramètres. Ensuite, si nous analysons les paramètres d'interaction issus du calage du modèle, nous constatons que les coefficients de dépôt (k_{att}) et de relargage (k_{det}) ainsi que la concentration maximale de tensioactif en surface du solide (S_{\max}) obtenus pour le sable de Fontainebleau sont similaires à ceux obtenus pour le sable de Compiègne. Le tensioactif Sisterna L70C ne semble donc pas avoir une meilleure affinité pour l'un des sables. De plus, les valeurs de k_{att} sont plus élevées de celles de k_{det} , indiquant une rétention irréversible. Ainsi, la pollution générée artificiellement sur le sable de Fontainebleau n'a pas favorisée la rétention, contrairement aux travaux de la littérature portant sur l'influence du taux de matière organique sur la rétention de tensioactif dans les sols^{69,78} indiquant une augmentation de la rétention en raison de la hausse du taux de matière organique.

Pour les mêmes concentrations en polluant, il semble donc que le sable de Compiègne risque d'être plus difficile à traiter en raison de son hétérogénéité, de la présence de pores favorisant sa rétention dans le milieu et du transport non-uniforme à l'intérieur réduisant le contact entre le polluant et le tensioactif. Ces résultats ont été obtenus dans des conditions identiques. Il est possible que la modification des paramètres opératoires pourrait permettre de réduire la rétention et d'améliorer le transport.

Tableau III.21 Récapitulatif des paramètres de transport et d'interaction du tensioactif en milieu poreux pour les expériences en milieu poreux différent

Expérience	Sable	R ² MIM	λ [cm]	θ_{im}	θ_m/θ [%]	S _{max}	k _{att} [L.min ⁻¹]	k _{det} [L.min ⁻¹]
Exp.10	Compiègne	0,99	0,10±0,02*	0,10±4,27 10 ⁻³ *	79	0,36±0,42*	0,03±0,01*	1,01 10 ⁻³ ±6,03 10 ⁻³ *
Exp.11	Compiègne	0,98	0,28±0,06	0,08±8,22 10 ⁻³	82	0,32±0,12	0,07±0,01	8,78 10 ⁻³ ±3,84 10 ⁻³
Exp.14	Fontainebleau	0,99	0,21±0,04	0,03±4,19 10 ⁻³	94	0,53±0,06	0,03±0,00	7,12 10 ⁻³ ±9,19 10 ⁻⁴
Exp.15	Fontainebleau	0,99	0,07±0,01	0,04±3,07 10 ⁻³	91	0,18±0,12	0,03±0,01	1,11 10 ⁻³ ±7,44 10 ⁻³
Exp.16	Fontainebleau + Polluant	0,99	0,03±0,03	0,03±2,46 10 ⁻³	94	0,11±0,05	0,04±0,01	4,54 10 ⁻³ ±5,89 10 ⁻³
Exp.17	Fontainebleau + Polluant	0,99	0,09±0,00	0,06±5,14 10 ⁻³	86	0,15±0,05	0,06±0,01	7,26 10 ⁻³ ±3,68 10 ⁻³

*Coefficient d'erreur standard (S.E. Coeff) obtenu par le code HYDRUS-1D

4.2.2. Impact des paramètres opératoires

Primordial pour la bonne réussite des opérations de dépollution, le choix des paramètres opératoires n'est pas négligeable. Dans cette partie nous nous intéressons à l'impact de la vitesse de Darcy et de la concentration en tensioactifs sur son transport et sa rétention en milieu poreux. Pour se faire, nous avons continué d'utiliser le tensioactif L70C.

En tenant compte des expériences réalisées auparavant avec le L70C, nous avons effectué de nouvelles expériences pour obtenir des résultats sur deux vitesses de Darcy ($0,37 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $0,72 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$) et trois concentrations de tensioactifs différentes (1, 5,5 et 10 fois la CMC). Toutes ces nouvelles expériences ont également été réalisées en duplicata. Le sable de Compiègne étant celui donnant les résultats les moins propices à la dépollution (écoulement non-uniforme, rétention plus élevée), nous avons donc choisi d'approfondir notre étude du transport et des interactions en l'utilisant afin de trouver un moyen d'améliorer le transport et de réduire la rétention. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III.22. De la même façon que pour les précédentes expériences, nous avons injecté 1VP de solution tensioactive dans chaque colonne et nous avons suivi la concentration en tensioactif en sortie dans le but de construire les courbes d'élution. Nous les avons analysées et utilisées pour déterminer les paramètres utiles à l'étude du transfert de tensioactif avant d'utiliser le même modèle MIM que précédemment pour l'étude des tensioactifs. Cette dernière étape nous a permis d'approfondir notre analyse.

Tableau III.22 Conditions opératoires pour les expériences sur colonne avec le sable de Compiègne et le tensioactif L70C

Expérience	Sable	Porosité [%]	Densité [g,cm ⁻³]	Tensioactif	C _{initiale} [CMC]	Durée d'injection [min]	Vitesse de Darcy [cm.min ⁻¹]	Récupération (BM) [%]	Facteur de retard (R) [-]
Exp.1	Compiègne	44	1,51	L70C	10	20,05	0,37	64 ± 2	0,82 ± 0,03
Exp.2	Compiègne	44	1,51	L70C	10	19,53	0,35	63 ± 4	0,67 ± 0,04
Exp.3	Compiègne	45	1,49	L70C	5,5	19,92	0,38	74 ± 3	0,84 ± 0,02
Exp.4	Compiègne	45	1,49	L70C	5,5	21,10	0,36	72 ± 3	0,74 ± 0,04
Exp.5	Compiègne	43	1,55	L70C	1	20,15	0,35	34 ± 4	0,96 ± 0,06
Exp.6	Compiègne	43	1,52	L70C	1	19,17	0,38	44 ± 5	0,88 ± 0,08
Exp.7	Compiègne	45	1,53	L70C	1	19,83	0,38	42 ± 4	0,80 ± 0,05
Exp.8	Compiègne	45	1,52	L70C	10	10,47	0,71	84 ± 2	0,81 ± 0,04
Exp.9	Compiègne	43	1,52	L70C	10	10,25	0,70	85 ± 3	0,80 ± 0,05
Exp.10	Compiègne	46	1,47	L70C	5,5	10,58	0,72	79 ± 4	0,79 ± 0,05
Exp.11	Compiègne	47	1,46	L70C	5,5	10,88	0,71	83 ± 2	0,94 ± 0,03
Exp.12	Compiègne	46	1,51	L70C	1	10,75	0,72	67 ± 6	0,83 ± 0,06
Exp.13	Compiègne	45	1,51	L70C	1	10,05	0,74	41 ± 5	0,87 ± 0,07

Les courbes d'élution du tensioactif sont présentées en Figure III.22. En les observant, nous constatons des allures dépendantes de la concentration du tensioactif, ainsi que de la vitesse de Darcy. En effet, les courbes obtenues pour les expériences menées avec des concentrations en tensioactif faibles ont une allure plus asymétrique que celles obtenues pour des concentrations élevées. En effet, pour les deux vitesses, à une concentration de 1 CMC, nous observons une augmentation lente de la concentration jusqu'à ce qu'elle atteigne le pic de la courbe puis une diminution rapide. En diminuant la concentration, nous nous rapprochons des résultats obtenus lors de l'étude de l'écoulement avec le traceur. L'uniformité du transport semble donc être dépendante de la concentration.

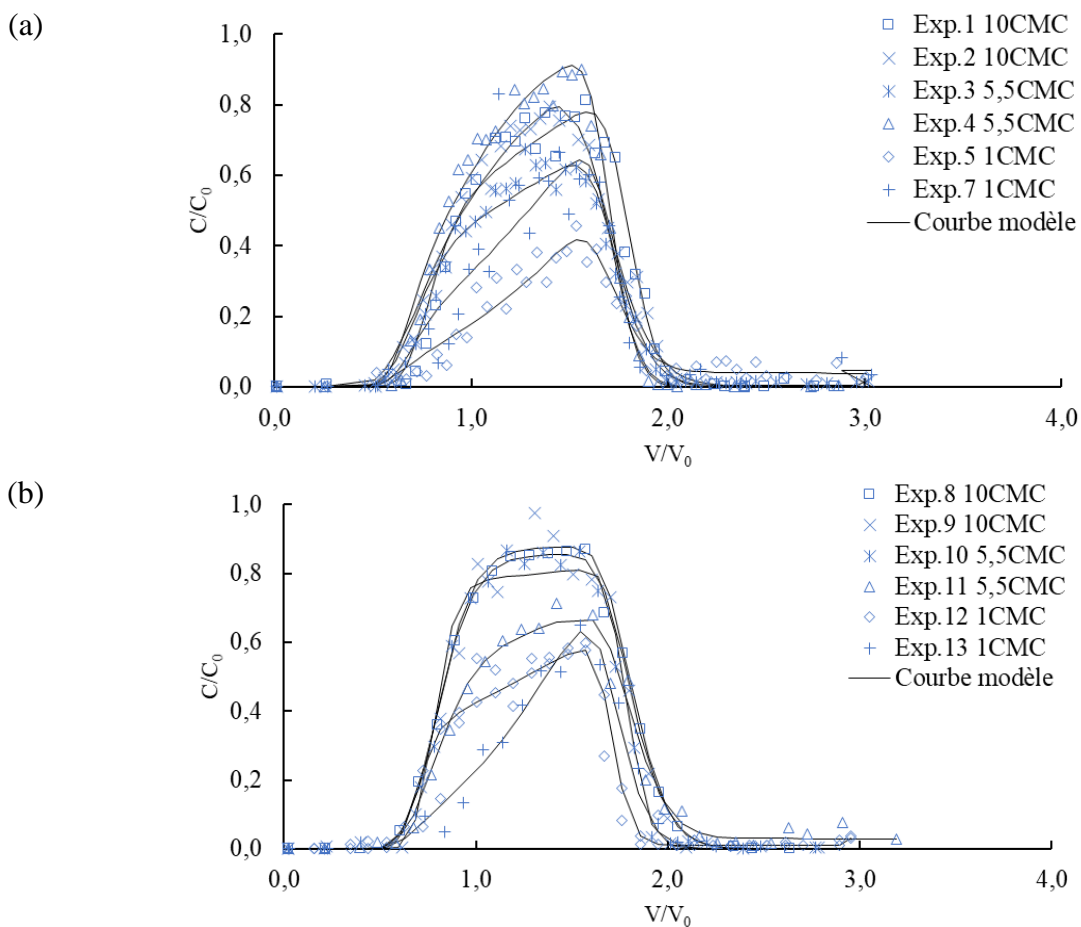


Figure III.22 Courbe expérimentales et modélisées du tensioactif sable de Compiègne pour une vitesse de Darcy de (a) $0,37 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et de (b) $0,72 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (à $\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

De plus, la concentration relative maximale obtenue au niveau du pic, augmente avec la concentration à l'exception des expériences à $10\times\text{CMC}$ et faible vitesse. Par exemple, pour $0,37 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, elle est de $\approx 0,40$ pour 1 CMC et de $\approx 0,80$ pour 10 CMC. Cette différence se répercute sur le bilan de masse (Figure III.23). Nous notons une hausse du bilan de masse lorsque nous augmentons la concentration. Il semble donc que nous puissions avoir une saturation du milieu en tensioactif, comme décrit dans les travaux de West et Harwell⁴⁰. Ces

derniers observent une adsorption de tensioactif sous forme de monocouche, puis d'une bicouche à la surface du solide. Par ailleurs, les expériences à 1 CMC injectée confirment le besoin de travailler à plus haute concentration. En effet, en raison de la rétention, nous nous retrouvons probablement qu'avec des monomères en solution et non des micelles. Or, il est nécessaire d'avoir des micelles pour solubiliser le polluant. Cette condition de concentration n'est donc pas souhaitable, il serait préférable de se tourner vers 5,5 ou 10 CMC.

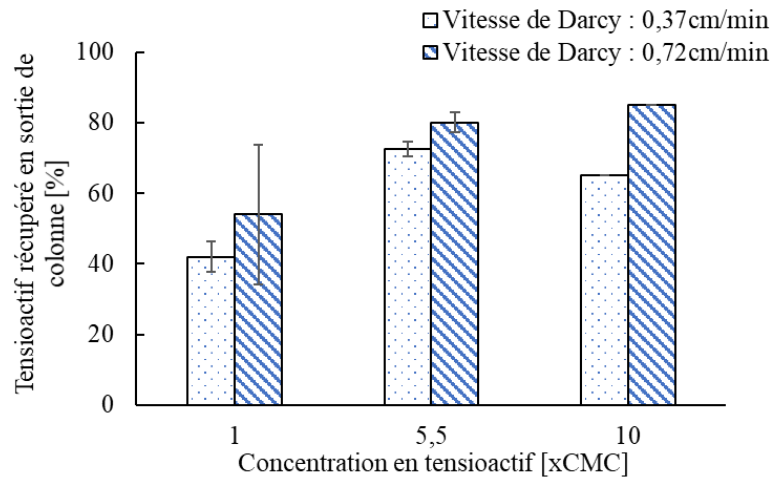


Figure III.23 Pourcentage de récupération du tensioactif L70C dans les effluents (sable de Compiègne) en fonction de la concentration du tensioactif et de la vitesse d'injection

Grâce à la Figure III.23, nous observons également de meilleurs taux de récupération lorsque la vitesse de Darcy augmente. Cette observation est toutefois à nuancer pour la concentration équivalente à 1 CMC en raison de barre d'incertitudes qui se recourent. Qui plus est, la quantité retenue de tensioactifs est relative à celle injectée, ce qui donne l'impression que les résultats sont proches entre les concentrations de 5,5 et 10 CMC. Nous avons donc choisi de déterminer la quantité retenue par masse de sable et nous constatons qu'elle suit la concentration initiale en tensioactif (Figure III.24). De même, la rétention du tensioactif diminue avec la vitesse. Grasso⁸⁶ dans son travail a plutôt mis en évidence le rôle du ratio entre le sol et la solution tensioactive sur la rétention. Plus ce ratio est élevé et plus le tensioactif aura tendance à s'adsorber sur le sol et que cette proportion augmente en diminuant la concentration en tensioactif. Enfin rappelons qu'une fois le tensioactif adsorbé, les propriétés de la surface du sol sont modifiées et cela peut favoriser sa rétention comme celle du polluant^{87,88}.

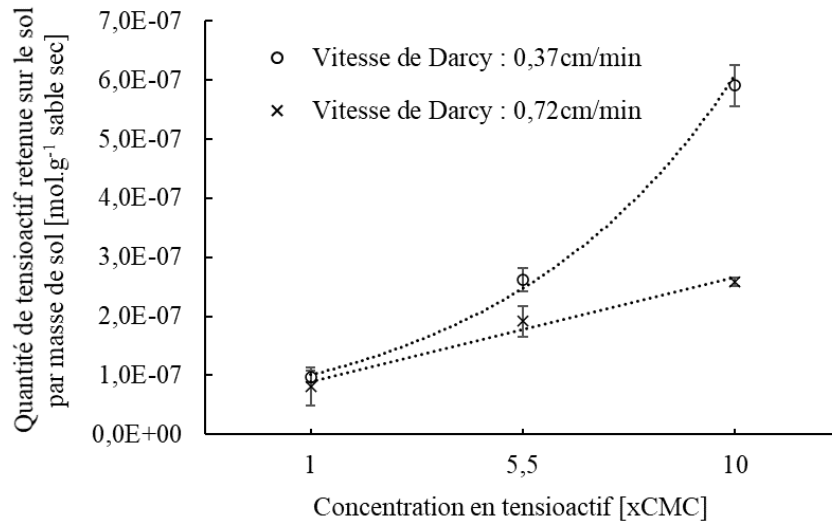


Figure III.24 Quantité de tensioactif retenu dans le sable de Compiègne en fonction de la concentration et de la vitesse d'injection

Cette baisse de la rétention de tensioactif lorsque le débit est augmenté peut s'expliquer par la diminution du temps de séjours du tensioactif à l'intérieur de la colonne (16,2±1,6 min à faible vitesse et 8,7±0,7 min à haute vitesse). En effet, comme nous l'avons vu lors de la détermination de la durée pour atteindre le pseudo-équilibre en batch (Chapitre III.2.4.1), le temps de contact entre le tensioactif et la matrice poreuse influence grandement la rétention.

En outre, contrairement aux travaux de Renfro³⁸ dans lesquels le facteur de retard diminue avec la concentration, nous ne pouvons détacher une tendance sur le facteur de retard en raison d'incertitudes qui se recoupent. Nous avons ainsi pour une vitesse de 0,72 cm.min⁻¹, un facteur de retard de 0,85±0,03 à 1 CMC, de 0,86±0,10 à 5,5 CMC et de 0,80±0,00 à 10 CMC. Et pour une vitesse de 0,37 cm.min⁻¹, un facteur de retard de 0,92±0,08 à 1 CMC, de 0,79±0,07 à 5,5 CMC et de 0,75±0,11 à 10 CMC. Ces facteurs de retard sont nettement plus faibles que lors de l'étude sur l'écoulement (Chapitre III.0 : 1,33±0,16 à faible vitesse et 1,37±0,14 à haute vitesse). Ces résultats indiquent que même à faible vitesse, le tensioactif se déplace plus vite que le traceur. Ceci confirme l'existence d'un transport préférentiel dans la colonne dans le cas du tensioactif⁵⁶.

De même que pour les parties précédentes, nous avons calé le modèle MIM modifié sur nos données expérimentales. Une bonne qualité de calage du modèle sur les données expérimentales a été obtenue pour toutes les expériences de transport menées sur le sable de Compiègne, avec des coefficients de régression (R²) proches de 1 (Tableau III.25). Par ailleurs, les coefficients d'erreur standard pour les paramètres liés au transport sont cohérents sauf pour certains calages qui ont donné des erreurs aberrantes (expérience 8-10).

Au niveau des paramètres de transport, la dispersivité (λ) ne semble pas être affectée ni par la concentration, ni par la vitesse de Darcy (Tableau III.23). En effet, les incertitudes étant tellement élevées, nous ne pouvons déduire une tendance, de même avec la fraction en eau mobile (θ_m/θ) dont les données sont résumées en Tableau III.24.

Tableau III.23 Comparaison de la dispersivité (en cm) en fonction de la concentration et de la vitesse de Darcy

Concentration [xCMC]	0,37 ± 0,01 cm.min ⁻¹	0,72 ± 0,01 cm.min ⁻¹
1	0,21 ± 0,08	0,19 ± 0,12
5,5	0,21 ± 0,07	0,14 ± 0,04
10	0,23 ± 0,11	0,26 ± 0,02

Tableau III.24 Comparaison de la fraction en eau mobile (en %) en fonction de la concentration et de la vitesse de Darcy

Concentration [xCMC]	0,37 ± 0,01 cm.min ⁻¹	0,72 ± 0,01 cm.min ⁻¹
1	81,4 ± 15,1	82,4 ± 17,9
5,5	71,4 ± 3,7	80,7 ± 2,1
10	95,0 ± 1,5	82,4 ± 0,2

Concernant la rétention, les coefficients de dépôt sont nettement supérieurs aux coefficients de relargage (k_{att} est le plus souvent 10 fois supérieur à k_{det}). Ce résultat confirme le phénomène de rétention irréversible observé grâce au bilan matière. Quant aux s_{max} , ses variations ne suivent ni la concentration ni le débit. Les modifications de vitesse de Darcy et de concentration ont donc principalement un effet sur le transport et la rétention mais les mécanismes qui y sont associés ne semblent pas être modifiés. Ces résultats sont cohérents car nous avons gardé le même tensioactif en contact avec le même sable.

Compte tenu des résultats expérimentaux sur le transport et la rétention de tensioactifs dans le sable de Compiègne, il apparaît que l'injection de faible concentration ne devrait pas être efficace en raison de la rétention importante du tensioactif, générant une chute de la quantité de tensioactif en solution. Dans ce cas, ce dernier ne formant pas de micelles risquerait de provoquer une réduction de la capacité de solubilisation du polluant. Toutefois, il est important de remarquer que l'utilisation de tensioactifs à une concentration élevée peut générer des coûts de dépollution non négligeable. De même un faible débit favorise l'adsorption du tensioactif en raison de temps de séjour plus long. Dans les conditions des expériences menées lors de ce travail, un bon compromis serait l'utilisation des tensioactifs à une concentration équivalente à 5,5 fois la CMC et une vitesse de Darcy de 0,72 cm.min⁻¹. Ces paramètres permettent en effet de conserver les conditions souhaitables à la désorption et la mobilisation en termes de concentration et de propagation du tensioactif dans le sol.

Tableau III.25 Récapitulatif des résultats de la modélisation pour les expériences sur le sable de Compiègne avec le tensioactif L70C

Expérience	R ² MIM	λ [cm]	θ_{im}	θ_m/θ [%]	S_{max}	k_{att} [L.min ⁻¹]	k_{det} [L.min ⁻¹]
Exp.1	0,98	0,15 ± 0,03*	0,01 ± 4,33 10 ⁻³ *	96	0,19 ± 0,02*	0,05 ± 0,01*	8,92 10 ⁻⁶ ± 2,34 10 ⁻³ *
Exp.2	0,99	0,31 ± 0,04	0,02 ± 5,57 10 ⁻³	94	0,18 ± 0,01	0,06 ± 0,01	1,56 10 ⁻⁴ ± 1,94 10 ⁻⁶
Exp.3	0,98	0,26 ± 0,05	0,12 ± 5,57 10 ⁻³	74	0,33 ± 0,04	0,07 ± 0,01	4,11 10 ⁻⁴ ± 1,40 10 ⁻³
Exp.4	0,99	0,16 ± 0,03	0,14 ± 2,92 10 ⁻³	69	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01	6,23 10 ⁻³ ± 1,69 10 ⁻⁶
Exp.5	0,93	0,30 ± 0,10	0,11 ± 8,24 10 ⁻³	73	0,94 ± 0,08	0,17 ± 0,02	3,69 10 ⁻³ ± 1,11 10 ⁻³
Exp.6	0,97	0,17 ± 0,04	0,00 ± 6,25 10 ⁻³	99	0,55 ± 0,02	0,21 ± 0,02	1,74 10 ⁻³ ± 1,36 10 ⁻³
Exp.7	0,89	0,17 ± 0,09	0,12 ± 9,41 10 ⁻³	72	0,54 ± 0,05	0,12 ± 0,02	1,95 10 ⁻⁶ ± 2,50 10 ⁻³
Exp.8	1,00	0,27 ± 0,02	0,08 ± 2,86 10 ⁻³	82	0,58 ± 1,94	0,02 ± 0,00	9,26 10 ⁻⁶ ± 3,85 10 ⁻³
Exp.9	0,98	0,25 ± 0,06	0,08 ± 8,09 10 ⁻³	82	0,35 ± 2,64	0,02 ± 0,01	8,71 10 ⁻⁶ ± 1,46 10 ⁻²
Exp.10	0,99	0,10 ± 0,02	0,10 ± 4,27 10 ⁻³	79	0,36 ± 0,42	0,03 ± 0,01	1,01 10 ⁻³ ± 6,03 10 ⁻³
Exp.11	0,98	0,28 ± 0,06	0,08 ± 8,22 10 ⁻³	82	0,32 ± 0,12	0,07 ± 0,01	8,78 10 ⁻³ ± 3,84 10 ⁻³
Exp.12	0,90	0,10 ± 0,07	0,14 ± 1,58 10 ⁻²	70	0,50 ± 0,15	0,14 ± 0,03	2,12 10 ⁻³ ± 5,36 10 ⁻³
Exp.13	0,98	0,17 ± 0,05	0,02 ± 7,07 10 ⁻³	95	0,62 ± 0,03	0,32 ± 0,04	1,77 10 ⁻⁶ ± 2,37 10 ⁻³

*Coefficient d'erreur standard (S.E. Coeff) obtenu par le code HYDRUS-1D

4.3. Résumé sur le transfert de tensioactifs en milieu poreux

Ce chapitre nous a permis de comprendre le transport et la rétention de tensioactif en milieu poreux. L'analyse des courbes d'éluion associée à l'étude des paramètres issus de la modélisation avec un modèle MIM modifié ont permis une analyse plus fine permettant de distinguer des tendances.

Nous avons commencé par comparer nos quatre tensioactifs sur un sable pollué. Nous en avons déduit que la rétention était irréversible. Nous avons observé de grandes différences entre les tensioactifs, différences que nous avons pu relier à certains de leurs paramètres, la CMC superficielle, le A_{\min} , et la diffusion. En effet, plus les monomères se diffusent rapidement dans le milieu et plus le tensioactif est retenu. Cette capacité de diffusion est peut-être directement reliée à la structure de la molécules. Ces résultats ont donc appuyé les travaux de Brinck et Tiberg³² (Figure III.25). Lors de la rétention du tensioactif dans le milieu, la diffusion du tensioactif au travers les zones immobiles, principalement situées autour des grains, est un des phénomènes limitant l'adsorption des molécules tensioactives. C'est pourquoi, par la suite en réduisant le temps de séjour du L70C dans la colonne, nous avons constaté une diminution de la rétention du tensioactif dans le milieu.

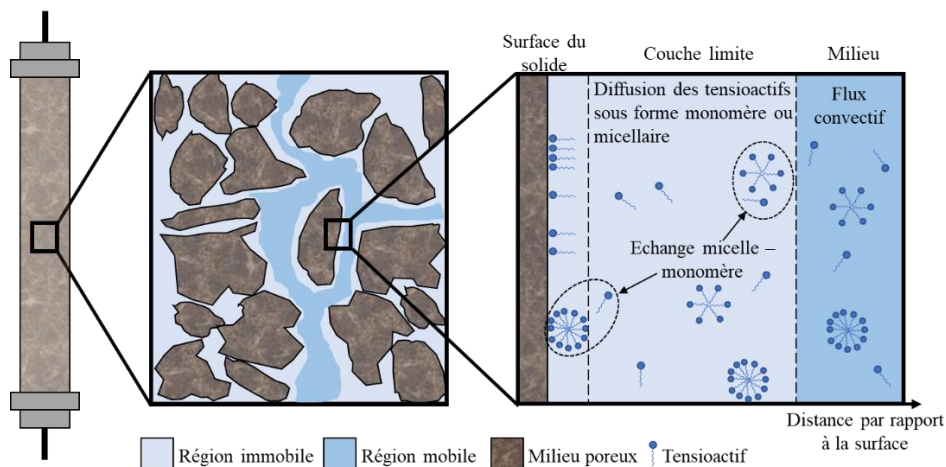


Figure III.25 Schéma du profil de la solution en périphérie des grains lors du passage de tensioactifs en colonne (adapté de Brinck et Tiberg³²)

Ces expériences complémentaires sur le L70C, mais cette fois-ci avec le sable de Compiègne, un sable plus hétérogène et plus poreux, ont confirmé que la présence d'un transport moins uniforme du tensioactif en milieu hétérogène de même que nous avons un écoulement moins uniforme pour ce type de sable. En nous appuyant sur les résultats de modélisation, nous avons ainsi conclu un transport préférentiel du tensioactif dans le sable de Compiègne. Malheureusement, face au manque de données issues des tests par batch nous ne pouvons lier directement la rétention plus importante du tensioactif dans ce sable avec le degré

d'uniformité du transport ou une meilleure affinité du tensioactif pour ce sable. L'hétérogénéité du milieu a donc une influence directe sur son transport.

Concernant, l'impact de la concentration, nous avons observé un lien direct avec l'uniformité du transport en raison d'interaction avec le milieu. En effet, à faible concentration, nous avons un transport moins uniforme car une grande quantité de tensioactif était adsorbée de manière irréversible. Toutefois, aucun phénomène de saturation de la surface du sable en tensioactif n'a été observé, même à haute concentration. La quantité adsorbée augmente avec la concentration à injectée. Sur ce point, il serait intéressant de réaliser des tests complémentaires permettant d'identifier l'impact des tensioactifs adsorbés sur l'hydrophobicité du sol en réalisant des tests de Washburn⁸⁹ afin de savoir si les molécules adsorbées ne risqueraient pas de favoriser l'adsorption de nouvelles molécules ou du polluant. Pour cela, les expériences avec le sable de Fontainebleau contaminé et non-contaminé nous indiquent que la présence de polluant en faible concentration, n'a pas eu un impact.

En résumé, dans le cas où nous ne pourrions pas modifier le type de sol, la concentration de 5,5 CMC permet de travailler avec une concentration au-delà de la CMC même en sortie de colonne pour un coût inférieur à celle de 10 CMC et pour tous les produits testés. Ceci couplé avec une vitesse de Darcy élevée, cela permet de réduire la perte de tensioactif. Toutefois, ce ne sont que de premières observations permettant uniquement de comprendre le transport et les interactions, il est bien évidemment fortement recommandé de réaliser un plan d'expérience permettant de déterminer plus finement le meilleur produit et les conditions les plus adéquates avant de procéder à une étape de dépollution sur terrain.

Qui plus est, les conditions propices pour la diminution de la rétention du tensioactif et l'amélioration de l'uniformité de son transport ne sont peut-être pas adéquates pour la mobilisation et la solubilisation du polluant. Il est donc important de compléter cette étude par une analyse de la dépollution des sols en colonne.

5. Etude de la dépollution des sols par les tensioactifs

Au cours de ce projet, nous avons sélectionné par étapes successives les produits tensioactifs ayant les meilleures capacités pour la dépollution des sols. Suite à une première partie de caractérisation, nous avons sélectionné quatre produits, trois biosourcés et le Triton X100 servant de référence. Nous avons ensuite étudié par batch leur capacité d'adsorption sur le sol, de solubilisation et de détergence du polluant. Puis, nous avons réalisé des tests sur colonne. Pour cela nous avons caractérisé l'écoulement grâce à un traceur puis nous avons étudié le transfert des molécules tensioactives en milieu poreux.

Dans ce dernier chapitre, nous avons comparé l'efficacité de nos produits pour la dépollution du sable en colonne. Pour cela, nous avons analysé la quantité de polluant avant et après les essais sur colonne réalisés précédemment avec le sable de Fontainebleau contaminé. Les expériences sur le transport et la rétention de tensioactif en colonne nous ont ainsi permis d'estimer et de comparer non seulement l'efficacité de transfert de chaque tensioactif dans le milieu sableux mais également leur capacité de dépollution.

5.1. Dépollution du sable sur colonne

Nous avons donc analysé les sables avant et après le passage du traceur puis du tensioactif. Il s'agit donc des expériences 16 à 23, effectuées avec les quatre tensioactifs (Triton X100, L70C, R90 et Plantacare 1200UP) sur le sol de Fontainebleau contaminé. Dans chaque cas, un volume correspondant à 1VP de la colonne avec une concentration équivalente à 5,5 fois la CMC du produit, a été injecté à une vitesse de Darcy de $0,72 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Nous avons vu précédemment qu'à cette concentration, la quantité maximale de tensioactif en solution restait toujours au-delà de la CMC superficielle tout au long de la colonne. De plus, nous étions également au-delà de la CMC interfaciale, permettant ainsi la formation de micelles, utiles pour augmenter la solubilité du polluant. Pour rappel, la concentration moyenne du sol en hexadécane, identique à celle appliquée en batch, était de $3,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de sable sec. Pour ces tests, contrairement aux tests par batch, nous avons choisi de suivre la quantité de polluant dans le sable avant et après les expériences. Ceci en raison de la faible précision des étapes d'extraction du polluant de l'effluent aqueux par l'hexane. En effet, nous avons tenté de quantifier l'hexadécane dans les lixiviats mais les résultats n'étaient pas exploitables en raison de la méthode certainement, mais également de concentrations trop faibles en solution. En fin d'expérience, la colonne a été séparée en six sections de même longueur afin de quantifier l'hexadécane restant dans chacune d'elle. Pour quantifier le polluant

sur le solide, nous avons choisi la méthode d'extraction par Soxhlet et une analyse en chromatographie phase gaz avec détecteur FID. Les résultats sont disponibles en Figure III.26.

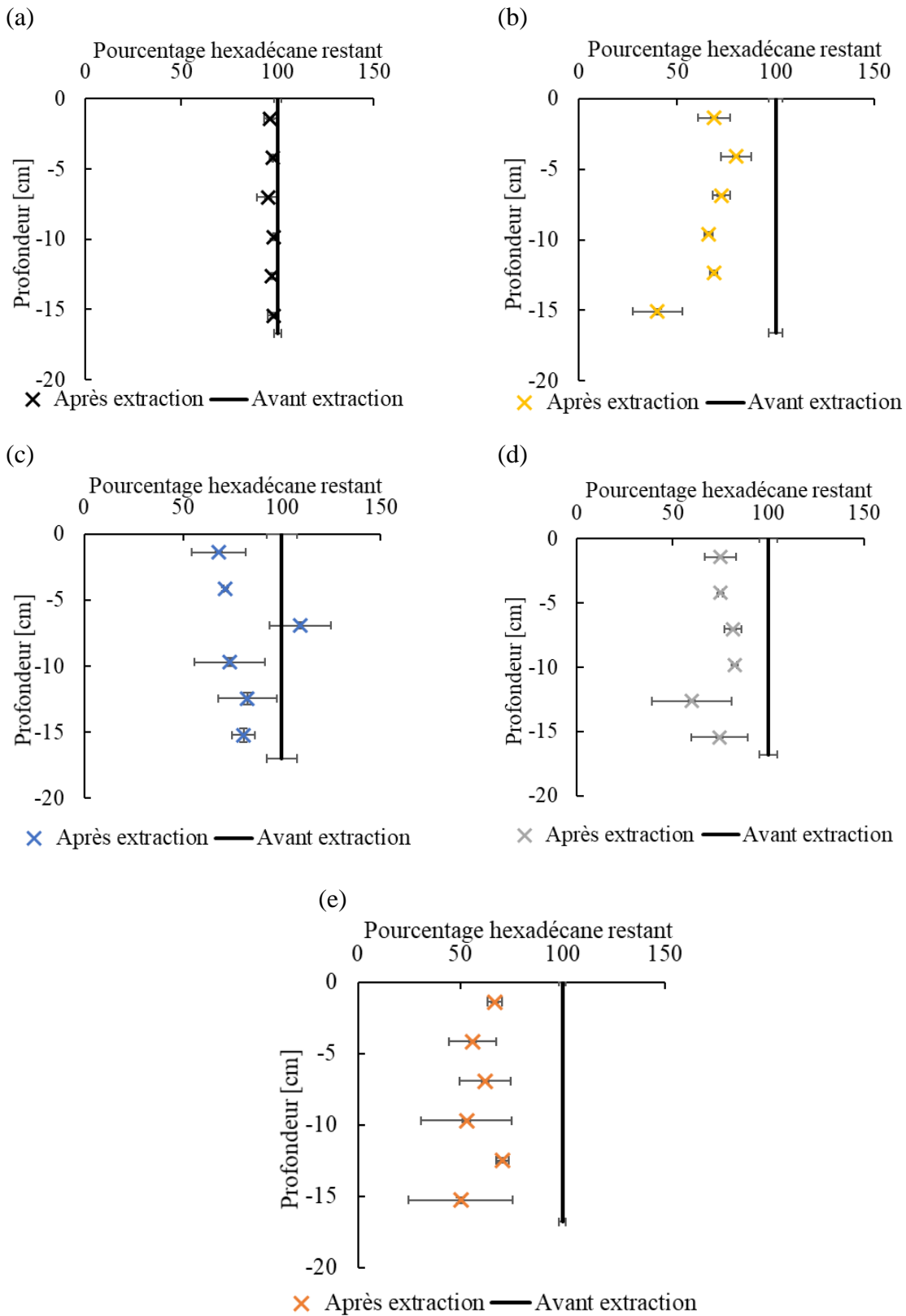


Figure III.26 Quantité d'hexadécane restante dans la colonne après extraction par tensioactif (a) témoin, (b) Triton X100, (c) L70C, (d) R90 et (e) Plantacare 1200UP

Le test à blanc (témoin) a été réalisé en dupliqua en injectant dans un premier temps le traceur, puis uniquement la solution de lavage de NaCl 10^{-4} mol.L⁻¹. La durée totale des expériences a été équivalente à celle avec injection de tensioactif. En fin d'expérience, le sable contenu dans les colonnes a été traité et analysé suivant les procédures décrites précédemment. Le taux de contamination était d'environ 100 tout au long de la colonne au début de l'expérience et ce taux est resté stable après lavage sans ajout de tensioactif. Nous avons ainsi obtenu en fin d'expérience un taux de contamination correspondant à $97,0 \pm 1,2$ % de ce qu'il y avait initialement. Cela signifie que le polluant n'a été que très peu entraîné lors du passage de la solution de lavage ou du traceur.

Ensuite, les expériences réalisées en injectant le tensioactif ont toutes montré une baisse significative de la concentration en hexadécane dans chaque section de la colonne. Pour tous les tensioactifs, le pourcentage d'hexadécane restant dans chaque section était principalement compris entre 50 et 100. Cette diminution semble cependant être dépendante de la molécule tensioactive utilisée. Et elle est très variable suivant les sections. En effet, en comparaison, Huang⁹⁰ obtient pour le Triton X100 et plusieurs autres tensioactifs des résultats légèrement meilleurs (25 à 50) mais dans des conditions différentes (sol sableux homogène: granulométrie : 300-425 μ m, pollution >5 jours, mélange d'hydrocarbures (diesel), teneur en polluant : 12, concentration en tensioactif : 0,2-2 CMC, vitesse de Darcy : 0,49 cm.min⁻¹). De plus, au niveau de la répartition du polluant dans les colonnes en fin d'expérience, nous pensions obtenir la concentration en polluant la plus faible dans la section supérieure étant donné que la concentration en tensioactif y était à son maximum et qu'aucune pollution ne pouvait venir de l'extérieur de la section. Qui plus est, pour ce type de sable, nous savons que l'écoulement est uniforme, ayant pour conséquence une propagation uniforme du tensioactif dans le milieu. Or, pour tous les tensioactifs les résultats sont similaires sur les six tronçons. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux de Pei⁹¹ pour lesquels il a obtenu lors de ses expériences de dépollution du dichlorobenzène (537,36 mg.kg⁻¹ and 848,26 mg.kg⁻¹) avec du Saponin, un alkylpolyglycoside et du Tween 80 (à 4 g.L⁻¹) une concentration plus faible en tête de colonne en fin d'expérience.

En déterminant le pourcentage global d'hexadécane extrait de la colonne en fin d'expérience (Figure III.27), nous nous apercevons que les meilleurs résultats sont observables pour le Triton X100 et pour le Plantacare 1200UP avec respectivement $34,0 \pm 2,9$ % et $40,1 \pm 11,8$ % de l'hexadécane initialement présent extrait. Ces résultats sont en accord avec les

résultats précédents sur la désorption par batch pour lesquels nous avons ≈ 23 l'hexadécane extrait pour le Plantacare 1200UP et ≈ 12 pour le Triton X100 et une désorption presque nulle pour les deux autres. Toutefois, les pourcentages d'extraction sont ici plus importants sur colonne bien que le ratio solution tensioactive/milieu poreux soit moins élevé. En effet, même le R90 et le L70C, bien que a priori faibles solubilisants et détergents, permettent aussi d'extraire de manière significative le polluant de la colonne. Ce résultats vient donc en contradiction avec l'impossibilité d'extraire par batch que nous avons relevée.

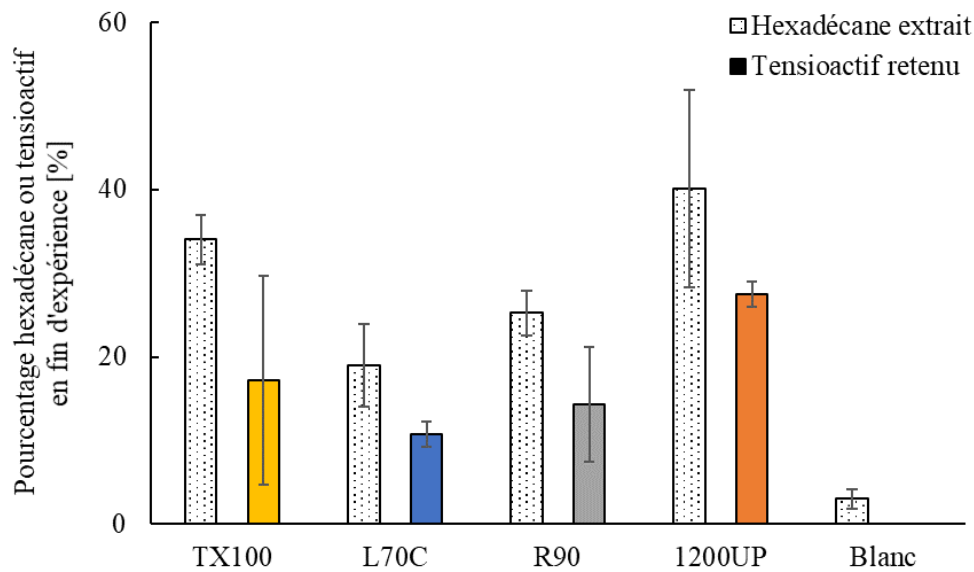


Figure III.27 Pourcentage d'hexadécane extrait de la colonne et de tensioactif retenu en fin d'expérience

Ces résultats divergents peuvent être expliqués par des différences entre les protocoles expérimentaux employés. En effet, pour le cas du L70C et du R90, étant donné que ce sont de faibles solubilisants, une fois que le polluant est extrait du milieu poreux grâce au phénomène de détergence, il n'a d'autre possibilité que de se refixer sur le milieu ou de rester en surface du liquide lors d'expérience par batch, alors qu'il peut se refixer ou être évacué lors d'expérience sur colonne. Ceci est une raison plausible, qui peut justifier une meilleure efficacité d'extraction en conditions dynamiques à l'échelle de colonnes de laboratoire. De plus, lors des expériences sur colonne nous avons suivi le polluant au sein du milieu poreux alors que lors des tests par batch, nous avons dosé le polluant solubilisé. Or si ce sont de mauvais solubilisants, il est normal que cela impacte les résultats par batch.

Par conséquent, dans le cas d'utilisation d'un faible solubilisant dans les procédés de bioremédiation, il y a le risque d'uniquement déplacer la pollution mais de ne pas rendre le polluant plus facilement assimilable par les microorganismes du milieu. Ces tensioactifs sont

donc préférables pour une utilisation dans un procédé d'injection et de récupération pour un traitement ex-situ.

Par ailleurs, la Figure III.27 nous permet de constater que la quantité de polluant désorbée semble être liée à la quantité de polluant retenue dans le sol. En effet, plus un tensioactif est retenu dans le sol et plus la quantité de polluant dans le sol en fin d'expérience est faible. Nous avons ainsi $40,1 \pm 11,8$ % de l'hexadécane extrait lorsque $27,5 \pm 1,5$ % du Plantacare 1200UP est retenu et $19,0 \pm 4,9$ % de l'hexadécane extrait lorsque $10,8 \pm 1,5$ % du L70C est retenu.

Toutefois, les incertitudes sur chaque point ne permettent pas d'affirmer ce lien direct de cause à effet. Nous pouvons uniquement supposer qu'il y a une tendance. Pour la confirmer il serait nécessaire de refaire des expériences avec les mêmes produits afin de réduire les barres d'incertitudes et de tester d'autres tensioactifs. Néanmoins, si nous supposons ces résultats valides, ils pourraient être causés par un phénomène d'adsorption compétitive entre le polluant et le tensioactif. Cette hypothèse irait donc à l'encontre de celles faites lors de l'utilisation du modèle MIM modifié avec un terme d'adsorption de type Langmuir. L'autre hypothèse serait que l'adsorption du tensioactif facilite la dépollution. Sur ce point, les travaux de Deshpande⁹² nous indiquent qu'un phénomène de « roll-off » ou glissement du polluant peut intervenir à la surface du solide. Ainsi, une fois le tensioactif fixé sur l'hydrocarbure par sa chaîne hydrophobe, sa tête hydrophile va s'orienter vers le sol s'il est également hydrophile. Le fluide en mouvement va aider à l'entraînement de l'amas et cela va provoquer un phénomène de glissement du polluant à la surface du solide qui peut être aidé par l'hydrodynamique⁹².

Par conséquent, nous pouvons nous dire que la saturation de la surface du solide en tensioactif a été positive pour la dépollution dans notre cas. Toutefois, si avec l'aide de l'excès de surface des tensioactifs, déterminée précédemment, nous estimons la surface occupée par les tensioactifs adsorbés en monocouche en fin d'expérience (Figure III. 28), nous découvrons que le Plantacare 1200UP est loin de la saturer et qu'au contraire, le L70C aurait de grandes chances de former des agrégats en surface du solide et d'aider à la dépollution. Cependant, il faut rappeler que la surface spécifique du sable de Fontainebleau n'est qu'une estimation en raison des difficultés pour la mesurer du fait de sa faible porosité.

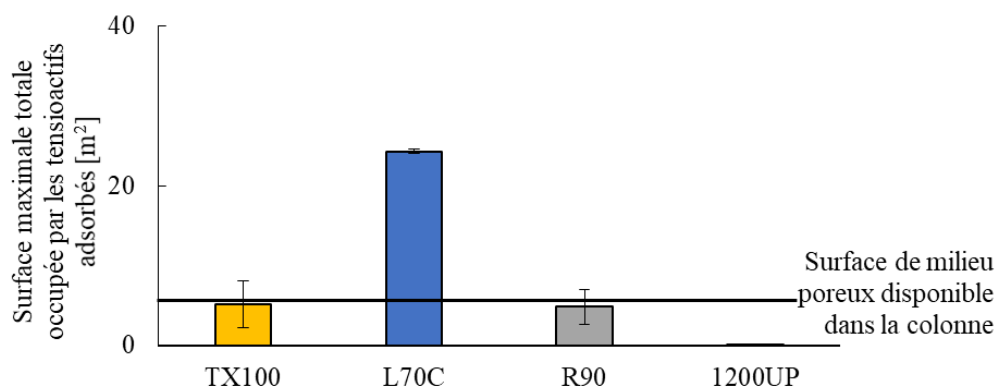


Figure III. 28 Comparaison des surfaces occupées par les tensioactifs retenus s'ils sont adsorbés en monocouche

Les autres paramètres tels que la CMC interfaciale ou la taille des agrégats n'ont pas permis d'établir de lien direct entre eux et la capacité d'extraction des polluants. De même, les tensions de surface (γ) et interfaciale (γ_{inter}) au-delà de la CMC et de la CMC interfaciale étant sur une plage de valeurs trop réduite en raison de HLB proches, nous avons trop peu de différence compte tenu des écart-types. Il serait donc intéressant par la suite de tester une plus large gamme de tensioactifs possédant des propriétés de surface moins bonnes pour vérifier l'impact des paramètres. Seul le paramètre A_{min} , correspondant à l'aire minimale occupée par une molécule à la surface, que nous avons relié précédemment à la rétention des tensioactifs montre un lien avec l'extraction de polluant. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que les molécules possédant un A_{min} plus faible auront un nombre d'agrégation plus élevé et formeront des agrégats possédant des volumes de phase pseudo micellaire plus importants favorisant la solubilisation. C'est pourquoi nous avons également eu de bons résultats pour les essais par batch avec le Triton X100 et le Plantacare 1200UP.

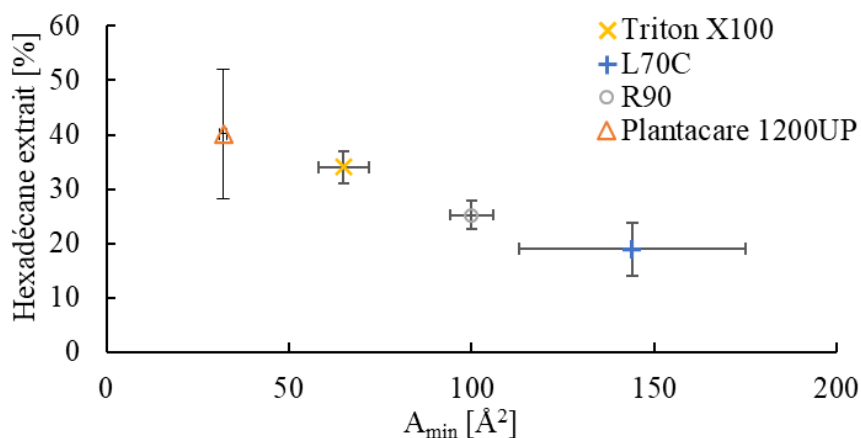


Figure III.29 Comparaison entre les quantités de tensioactifs retenus et l'aire minimale occupée par une molécule à la surface

De même que lors de l'étude du transport et de la rétention de tensioactif, il serait intéressant de compléter notre analyse en réalisant d'autres tests avec le sable de Compiègne pollué afin de comprendre l'influence de l'hétérogénéité du sol sur le procédé de dépollution. Ainsi, avec un échantillonnage plus précis des sections en fin d'expérience, ou l'utilisation d'une colonne plus grande, il serait possible de suivre l'impact des zones d'eau mobiles et immobiles sur la concentration finale en polluant. Ces travaux permettraient de compléter les premières observations faites par Robert⁹³ sur l'impact de la structure du milieu sur la dépollution et concluant à l'impossibilité d'utiliser la méthode par lavage sur des sols hétérogène lorsque la concentration en tensioactif est faible.

En résumé, l'objectif de déterminer des tensioactifs biosourcés pouvant se substituer à leurs homologues pétrosourcés est atteint. Grâce à ces travaux, nous avons réussi à montrer que leur utilisation peut réduire la pollution dans le milieu. Cependant, l'objectif de dépollution n'est pas tout à fait atteint. En effet, bien qu'ils soient tous capables de réduire la pollution, il serait préférable de fixer un taux de pollution à atteindre et de comparer les quantités de produit nécessaire et les conditions pour y parvenir. Dans ce cas, nous nous approcherions d'une logique de dépollution sur terrain avec un objectif final de taux de contamination.

5.2. Compréhension de la dépollution des sols

Les expériences réalisées sur colonne nous ont permis de comparer les capacités de nos produits en dépollution de sol contaminé par un hydrocarbure. L'hexadécane a été utilisé comme molécule modèle des polluants hydrocarbonés hydrophobes. Les résultats très hétérogènes nous interrogent toutefois sur les mécanismes entrant en jeu à chaque étape de la dépollution. Un bref retour sur la littérature et une mise en perspective de nos résultats précédents peut nous permettre d'améliorer notre compréhension du procédé et d'augmenter son efficacité.

Partant du polluant, nous savons que celui-ci est principalement maintenu dans le sol sous l'effet de deux phénomènes, l'adsorption et le piégeage⁶⁹. Le phénomène d'adsorption a lieu principalement lorsque des forces attractives existent entre le sol et l'hydrocarbure. Alors que le piégeage physique se produit principalement en raison de forces capillaires entre le polluant et le milieu à l'échelle locale⁶⁹ résultant de la structure du sol⁹⁴ et de l'âge de la contamination⁶³.

Un fois que nous injectons le tensioactif dans la colonne, ce dernier vas se propager dans le milieu en premier lieu au sein des zones d'eau mobile grâce au phénomène de convection. Si

la concentration est supérieure à la CMC du tensioactif, il y aura formation d'agrégats micellaires en solution. Etant dans un état d'équilibre, ces amas de monomères vont continuellement se créer et se défaire tant que la concentration le permet. Ces agrégats peuvent être comparés à des réserves de monomères.

Au niveau des zones d'eau immobile, ce sont principalement les monomères, moins massifs que les agrégats, qui vont s'y déplacer en fonction de leur capacité de diffusion. Les produits ayant un coefficient de diffusion élevé iront par conséquent plus rapidement à la surface du solide si les gradients de concentration sont identiques. Dans ce cas, le monomère sera confronté à deux possibilités suivant l'interface qu'il rencontrera. Dans le cas d'un solide tel qu'un sable avec une surface hydrophile, il s'y placera préférentiellement avec la tête hydrophile vers le solide et c'est ainsi qu'il pourra se former des bicouches en surface⁴⁰. Lorsque le tensioactif arrivera au contact de l'hydrocarbure, il se fixera dessus par le biais de sa chaîne carbonée à l'aide des forces hydrophobes. Au fur et à mesure, de plus en plus de tensioactifs seront à l'interface eau/polluant réduisant progressivement la tension interfaciale.

La mobilisation du polluant pourra avoir si la tension interfaciale entre le polluant et la solution aqueuse est suffisamment faible⁹⁵. Il pourra alors y avoir détachement du polluant soit spontanément soit sous l'effet des forces de frictions générées par le fluide en mouvement. Ces dernières permettent de surpasser les forces capillaires retenant le polluant. Le rapport entre ces forces visqueuses et les forces capillaires est définie par le nombre capillaire (N_{Ca})⁶⁹.

$$N_{Ca} = \frac{q\eta}{\gamma_{int0} \cos \alpha_0} \quad (\text{Eq III.1})$$

avec :

q : vitesse de Darcy [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]

η : viscosité dynamique de l'eau [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]

γ_{int0} : tension interfaciale entre la solution et le polluant [$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$]

α_0 : angle de mouillage entre l'hydrocarbure et le sol [-]

Les tensioactifs ainsi fixés sur l'hydrocarbure, leur partie hydrophile va s'orienter vers le sol pour tenter de s'y fixer. Le polluant va alors être entraîné par ce phénomène de glissement, aidé par le fluide en mouvement⁹². En fonction des conditions hydrodynamiques et de la capacité d'abaissement de la tension interfaciale du tensioactif, le complexe polluant/tensioactif continuera de se déplacer en surface du solide ou sera mis en solution formant des agrégats de polluant/tensioactifs⁹⁶. D'après Pennel et Abriola⁹⁷, le phénomène de glissement ne se produit

pas lorsque le nombre capillaire est en-dessous de 10^{-5} et il devient important au-delà de 10^{-3} . Les molécules possédant des A_{\min} plus faibles, formeront de plus gros agrégats capables de solubiliser plus de polluant. Ce mécanisme de dépollution est résumé dans la Figure III.30.

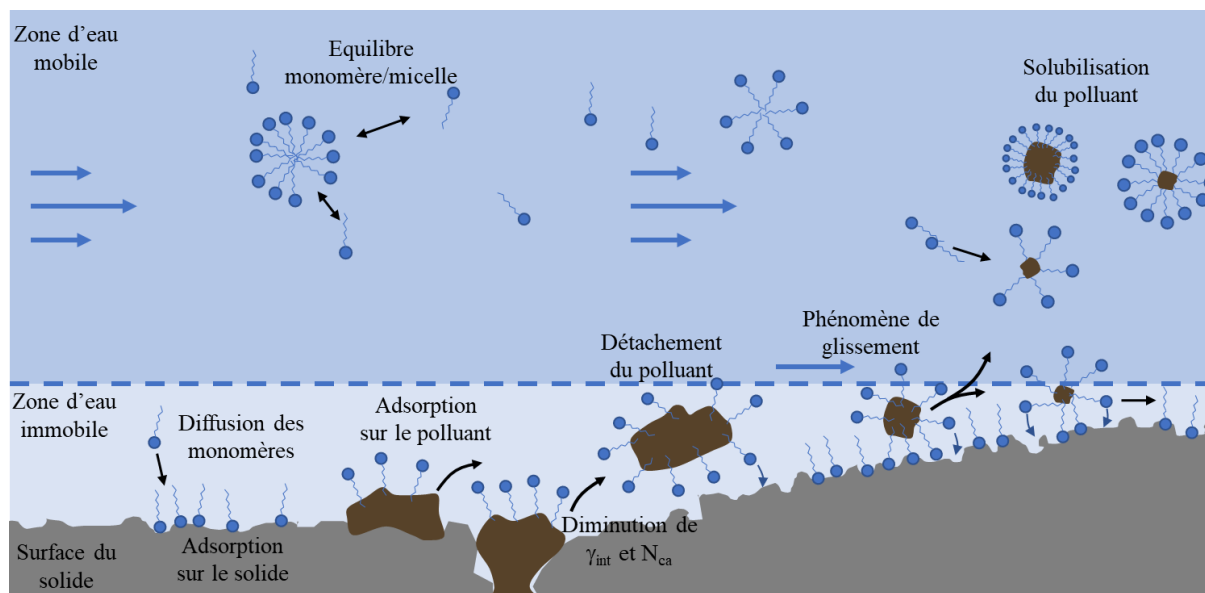


Figure III.30 Schéma récapitulatif des mécanismes présents lors de la dépollution des sols contaminés aux hydrocarbures

Nous devons néanmoins prendre en compte le fait que si trop de tensioactif se fixe sur le solide, la concentration en solution risque de chuter en-dessous de la CMC. Le polluant qui était jusqu'alors maintenu en solution en étant au cœur des agrégats micellaires va petit à petit venir de refixer sur le solide. D'autant plus que l'adsorption du tensioactif sur le sol peut générer une modification de l'hydrophobicité du milieu ayant pour conséquence une meilleure affinité du polluant pour la surface⁸⁸. Dans ce cas, l'opération de dépollution aura entraîné un déplacement de la pollution accompagné certainement d'une dilution et d'un étalement de celle-ci.

Résumé

L'objectif de ce projet était de déterminer des tensioactifs biosourcés ayant un potentiel pour la remédiation par lavage des sols contaminés par des hydrocarbures. Dans ce but, nous avons sélectionné 13 tensioactifs à tester avec deux sols sableux dont un a été contaminé par un polluant modèle, l'hexadécane.

La première partie du travail fut dédiée à la caractérisation des produits sélectionnés auprès des industriels. En considérant les critères énoncés dans la littérature pour le lavage des sols (non toxique, biodégradable, bon solubilisant et détergent,...), quatre produits dont un

pétrosourcé de référence, le Triton X100, ont été sélectionnés et analysés plus en détails par batch. Cette dernière étape a permis, malgré des problématiques de dosage, de constater des différences de comportement entre les produits.

La deuxième partie de l'étude nous a permis de comprendre l'écoulement dans nos deux milieux en utilisant des colonnes de laboratoire. Pour cela, nous avons utilisé un traceur ionique, le KBr. Nous avons mis en évidence grâce aux données issues des courbes d'élution et à la modélisation des différences significatives entre les deux milieux sableux, Compiègne et Fontainebleau. En effet, malgré peu de différences significatives lors de leur caractérisation, l'analyse de l'écoulement a montré que le sable de Compiègne qui semblait légèrement plus hétérogène, avait pour conséquence l'établissement d'un écoulement non uniforme avec formation de zones d'eau immobiles importantes. Cette non uniformité de l'écoulement néfaste pour la dépollution n'a cependant pas pu être améliorée en modifiant les vitesses de Darcy.

La troisième partie était dédiée au transfert de tensioactif en milieu poreux. De nouveau, grâce aux résultats des expériences sur colonne de laboratoire et à l'aide apportée par la modélisation, nous avons eu une meilleure compréhension du transport et de la rétention. L'impact du milieu, de la concentration, du débit et des tensioactifs a été étudié, mettant en évidence des risques importants de rétention dans certains cas et des conditions plus propices dans d'autres.

La quatrième et dernière partie avait pour but de confirmer l'efficacité des tensioactifs pour la dépollution. Nous avons analysé les sables avant et après les expériences, ce qui nous a permis de constater des différences d'efficacité pour la dépollution que nous avons pu relier aux caractéristiques et capacités des molécules, observées dans les étapes précédentes. Nous avons pu ainsi émettre des hypothèses sur les mécanismes entrant en jeu dans la dépollution.

Afin d'enrichir notre compréhension du procédé, certains points sont cependant à améliorer. Notamment la précision des quantifications (traceur, tensioactif) pour l'établissement des courbes d'élution, et celle du dosage du polluant en solution aqueuse. L'utilisation de tensioactifs purs d'une même famille aurait également permis de conclure sur l'influence de leur structure sur l'efficacité du procédé.

Références

1. Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. & Yu, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. *Journal of Hazardous Materials* 285, 419–435 (2015).
2. Zhu, L., Chen, B., Tao, S. & Chiou, C. T. Interactions of Organic Contaminants with Mineral-Adsorbed Surfactants. *Environmental Science & Technology* 37, 4001–4006 (2003).
3. Zheng, G., Selvam, A. & Wong, J. W. C. Enhanced Solubilization and Desorption of Organochlorine Pesticides (OCPs) from Soil by Oil-Swollen Micelles Formed with a Nonionic Surfactant. *Environmental Science & Technology* 46, 12062–12068 (2012).
4. Chaprão, M. J. et al. Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. *Electronic Journal of Biotechnology* 18, 471–479 (2015).
5. Cecotti, M., Coppotelli, B. M., Mora, V. C., Viera, M. & Morelli, I. S. Efficiency of surfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil: Link with bioavailability and the dynamics of the bacterial community. *Science of The Total Environment* 634, 224–234 (2018).
6. Villa, R. D., Trovó, A. G. & Nogueira, R. F. P. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 174, 770–775 (2010).
7. Volkering, F., Breure, A. M., van Andel, J. G. & Rulkens, W. H. Influence of Nonionic Surfactants on Bioavailability and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 1699–1705 (1995).
8. Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60, 371–380 (2001).
9. Champion, J. T., Gilkey, J. C., Lamparski, H., Retterer, J. & Miller, R. M. Electron Microscopy of Rhamnolipid (Biosurfactant) Morphology: Effects of pH, Cadmium, and Octadecane. *Journal of Colloid and Interface Science* 170, 569–574 (1995).
10. Salager, J.-L. et al. Enhancing solubilization in microemulsions—State of the art and current trends. *Journal of Surfactants and Detergents* 8, 3–21 (2005).
11. MacDonald, R. & Reitmeier, C. Chapter 6 - Food Processing. in *Understanding Food Systems* (eds. MacDonald, R. & Reitmeier, C.) 179–225 (Academic Press, 2017). doi:10.1016/B978-0-12-804445-2.00006-5.
12. Stanbury, P. F., Whitaker, A. & Hall, S. J. Chapter 10 - The recovery and purification of fermentation products. in *Principles of Fermentation Technology (Third Edition)* (eds. Stanbury, P. F., Whitaker, A. & Hall, S. J.) 619–686 (Butterworth-Heinemann, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-099953-1.00010-7.
13. Dodd, C. E. R. Characteristics of Foodborne Hazard and Diseases: Microbial Stress Response. in *Encyclopedia of Food Safety* (ed. Motarjemi, Y.) 183–187 (Academic Press, 2014). doi:10.1016/B978-0-12-378612-8.00063-9.
14. Jin, Q. & Kirk, M. F. pH as a Primary Control in Environmental Microbiology: 1. Thermodynamic Perspective. *Frontiers in Environmental Science* 6, (2018).
15. Battcock, M. & Azam-Ali, S. Yeast fermentations. in *Fermented fruits and vegetables: a global perspective* vol. 134 (Food & Agriculture Org., 1998).
16. Fan, M.-Y., Xie, R.-J. & Qin, G. Bioremediation of petroleum-contaminated soil by a combined system of biostimulation–bioaugmentation with yeast. *Environmental Technology* 35, 391–399 (2014).

17. Surekha, M. & Reddy, S. M. PRESERVATIVES | Classification and Properties. in Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition) (eds. Batt, C. A. & Tortorello, M. L.) 69–75 (Academic Press, 2014). doi:10.1016/B978-0-12-384730-0.00257-3.
18. Mezger, T. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers. (European Coatings).
19. Zhu, L. & Feng, S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. *Chemosphere* 53, 459–467 (2003).
20. Saenger, W. & Müller-Fahrnow, A. Cyclodextrins Increase Surface Tension and Critical Micelle Concentrations of Detergent Solutions. *Angewandte Chemie International Edition in English* 27, 393–394 (1988).
21. Bhairi, S., Mohan, C., Ibryamova, S. & LaFavor, T. Detergents : A guide to the properties and uses of detergents in biological systems. (2017).
22. Ruiz, C. C. et al. Thermodynamic and Structural Studies of Triton X-100 Micelles in Ethylene Glycol–Water Mixed Solvents. *Langmuir* 17, 6831–6840 (2001).
23. Taha, A. A., Abdel Rahman, H. H. & Abouzeid, F. M. Effect of surfactants on the rate of diffusion controlled anodic dissolution of copper in orthophosphoric acid. *Int. J. Electrochem. Sci* 8, 6744–6762 (2013).
24. Shaban, S. M., Aiad, I. & Ismail, A. R. Surface Parameters and Biological Activity of N-(3-(Dimethyl Benzyl Ammonio) Propyl) Alkanamide Chloride Cationic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* 19, 501–510 (2016).
25. Lu, H. Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre. (Université de Technologie de Compiègne, 2016).
26. Shinoda, K., Yamanaka, T. & Kinoshita, K. Surface chemical properties in aqueous solutions of non-ionic surfactants octyl glycol ether, α -octyl glyceryl ether and octyl glucoside. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 648–650 (1959).
27. Kjellin, U. R. M., Claesson, P. M. & Vulfson, E. N. Studies of N-Dodecylactobionamide, Maltose 6'-O-Dodecanoate, and Octyl- β -glucoside with Surface Tension, Surface Force, and Wetting Techniques. *Langmuir* 17, 1941–1949 (2001).
28. Paradies, H. H. Shape and Size of a Nonionic Surfactant Micelle. Triton X-100 in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry* 84, 599–607 (1980).
29. Rodrigues, A. I., Gudiña, E. J., Teixeira, J. A. & Rodrigues, L. R. Sodium chloride effect on the aggregation behaviour of rhamnolipids and their antifungal activity. *Scientific Reports* 7, 12907 (2017).
30. Yeung, A., Dabros, T. & Masliyah, J. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement? *Journal of Colloid and Interface Science* 208, 241–247 (1998).
31. Malvern Panalytical. Surfactant micelle characterization using DLS. <https://www.malvernpanalytical.com/fr/learn/knowledge-center/application-notes/AN101104SurfactantMicelleCharacterization>.
32. Brinck, J., Jönsson, B. & Tiberg, F. Kinetics of Nonionic Surfactant Adsorption and Desorption at the Silica–Water Interface: One Component. *Langmuir* 14, 1058–1071 (1998).
33. Weinheimer, R. M., Evans, D. F. & Cussler, E. L. Diffusion in surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 80, 357–368 (1981).
34. Thakkar, K. et al. Interaction of ionic liquid type cationic surfactants with triton X-100 nonionic micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 484, 547–557 (2015).

35. Soltani Dashtbozorg, S., Kohl, J. & Ju, L.-K. Rhamnolipid Adsorption in Soil: Factors, Unique Features, and Considerations for Use as Green Antizoosporic Agents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, 3330–3337 (2016).
36. Dulcey, J. Dulcey Jordan, Carlos Eduardo. Étude des mécanismes d’approvisionnement des précurseurs lipidiques des rhamnolipides et caractérisation mutationnelle de l’enzyme RhIA de *Pseudomonas aeruginosa*. (Université du Québec, 2019).
37. Robert, T. Applicabilité du lavage des sols pour la réhabilitation in situ de sites hétérogènes contaminés par des hydrocarbures légers. (Université du Québec, 2015).
38. Renfro, T. D., Xie, W., Yang, G. & Chen, G. Rhamnolipid surface thermodynamic properties and transport in agricultural soil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 115, 317–322 (2014).
39. Gabet, S. Remobilisation d’Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l’aide d’un tensioactif d’origine biologique. (Université de Limoges, 2004).
40. West, C. & Harwell, J. Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* 26, 2324–2330 (1992).
41. Chu W. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant-Aided Soil Washing. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 7, 19–24 (2003).
42. Tiberg, F. Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 92, 531–538 (1996).
43. Fameau, A.-L., Saint-Jalmes, A., Cousin, F. & Douliez, J.-P. Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales. *Techniques de l’ingénieur Chimie du végétal et produits biosourcés base documentaire : TIB570DUO.*, (2012).
44. Liu, Z., Laha, S. & Luthy, R. G. Surfactant Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Soil-Water Suspensions. *Water Science and Technology* 23, 475–485 (1991).
45. Abdul, A. S. & Gibson, T. L. Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. *Environmental Science & Technology* 25, 665–671 (1991).
46. Thangamani, S. & Shreve, G. S. Effect of anionic biosurfactant on hexadecane partitioning in multiphase systems. *Environmental science technology* 28, 1993–2000 (1994).
47. Zheng, G., Zhao, Z. & Wong, J. W. C. Role of non-ionic surfactants and plant oils on the solubilization of organochlorine pesticides by oil-in-water microemulsions. *Environmental Technology* 32, 269–279 (2011).
48. Zhong, H. et al. Aggregate-based sub-CMC solubilization of hexadecane by surfactants. *RSC Advances* 5, 78142–78149 (2015).
49. Kile, D. E. & Chiou, C. T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environmental Science & Technology* 23, 832–838 (1989).
50. Edwards, D. A., Luthy, R. G. & Liu, Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology* 25, 127–133 (1991).
51. Mnif, I., Sahnoun, R., Ellouze-Chaabouni, S. & Ghribi, D. Evaluation of *B. subtilis* SPB1 biosurfactants’ potency for diesel-contaminated soil washing: optimization of oil

- desorption using Taguchi design. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 851–861 (2014).
52. Wan, J., Chai, L., Lu, X., Lin, Y. & Zhang, S. Remediation of hexachlorobenzene contaminated soils by rhamnolipid enhanced soil washing coupled with activated carbon selective adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 189, 458–464 (2011).
 53. Yang, X. et al. Sub-CMC solubilization of n-alkanes by rhamnolipid biosurfactant: the Influence of rhamnolipid molecular structure. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 192, 111049 (2020).
 54. Costa, C. D. Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations. (Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007).
 55. Bai, H. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media : influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms. (Université de Technologie de Compiègne, 2017).
 56. Lamy, E. M. Ecoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux modèles. (Ecole Centrale de Nantes (ECN), 2008).
 57. Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B. & Andrieu, H. Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. *Geotextiles and Geomembranes* 36, 55–65 (2013).
 58. Fell, J. T. & Newton, J. M. Effect of Particle Size and Speed of Compaction on Density Changes in Tablets of Crystalline and Spray-Dried Lactose. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 60, 1866–1869 (1971).
 59. Sardin, M., Schweich, D., Leij, F. J. & Genuchten, M. T. van. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 27, 2287–2307 (1991).
 60. Gaudet, J. P. & Vauclin, M. Rétenion et transfert des pollutions des sols par éléments traces-métaux lourds: mécanismes et modélisation numérique, Chapitre 3 dans Delage P. et B. Schrefler. in *Géomécanique environnementale, sols pollués et déchets* 81–109 (2005).
 61. Padilla, I. Y., Yeh, T.-C. J. & Conklin, M. H. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research* 35, 3303–3313 (1999).
 62. Šimůnek, J. & Van Genuchten, M. T. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* 7, 782–797 (2008).
 63. Fetter, C. W. *Contaminant hydrogeology*. (Prentice Hall, 1999).
 64. Koch, S. & Flühler, H. Lateral solute mixing in homogeneous and layered sand columns. *Geoderma* 63, 109–121 (1994).
 65. Gharabaghi, B. et al. Temperature effect on the transport of bromide and *E. coli* NAR in saturated soils. *Journal of Hydrology* 522, 418–427 (2015).
 66. Gao, G., Feng, S., Zhan, H., Huang, G. & Mao, X. Evaluation of Anomalous Solute Transport in a Large Heterogeneous Soil Column with Mobile-Immobile Model. *Journal of Hydrologic Engineering* 14, 966–974 (2009).
 67. Chua, L. H. C. et al. Use of Fluorescein as a Ground Water Tracer in Brackish Water Aquifers. *Groundwater* 45, 85–88 (2007).
 68. Liu, Z., Edwards, D. A. & Luthy, R. G. Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Research* 26, 1337–1345 (1992).
 69. Ji, W., Abou Khalil, C., Parameswarappa Jayalakshamma, M., Zhao, L. & Boufadel, M. C. Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation: A review. *Environmental Challenges* 2, 100007 (2021).

70. Laha, S., Tansel, B. & Ussawarujikulchai, A. Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: a review. *Journal of Environmental Management* 90, 95–100 (2009).
71. Pope, G. A. Overview of chemical EOR. in (2007).
72. Adrian, Y. F. et al. Transport and retention of surfactant- and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer material. *Environmental Pollution* 236, 195–207 (2018).
73. Chung, F. T. H. Modeling of surfactant transport and adsorption in porous media. <https://www.osti.gov/biblio/5901177> (1991) doi:10.2172/5901177.
74. Abriola, L. M., Dekker, T. J. & Pennell, K. D. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 2. Mathematical modeling. *Environmental Science & Technology* 27, 2341–2351 (1993).
75. Hayworth, J. S. & Burris, D. R. Nonionic Surfactant-Enhanced Solubilization and Recovery of Organic Contaminants from within Cationic Surfactant-Enhanced Sorbent Zones. 2. Numerical Simulations. *Environmental Science & Technology* 31, 1284–1289 (1997).
76. Ussawarujikulchai, A., Laha, S. & Tansel, B. Synergistic Effects of Organic Contaminants and Soil Organic Matter on the Soil-Water Partitioning and Effectiveness of a Nonionic Surfactant (Triton X-100). *Bioremediation Journal* 12, 88–97 (2008).
77. Paterson, I. F., Chowdhry, B. Z., Carey, P. J. & Leharne, S. A. Examination of the adsorption of ethylene oxide–propylene oxide triblock copolymers to soil. *Journal of Contaminant Hydrology* 40, 37–51 (1999).
78. Adeel, Zafar. & Luthy, R. G. Sorption and Transport Kinetics of a Nonionic Surfactant through an Aquifer Sediment. *Environmental Science & Technology* 29, 1032–1042 (1995).
79. Bai, G., Brusseau, M. L. & Miller, R. M. Influence of a Rhamnolipid Biosurfactant on the Transport of Bacteria through a Sandy Soil. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 1866–1873 (1997).
80. Rodríguez-Cruz, M. S., Sanchez-Martin, M. J. & Sanchez-Camazano, M. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere* 61, 56–64 (2005).
81. Shen, Y.-H. Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphere* 41, 711–716 (2000).
82. Zhong, L., Oostrom, M., Wietsma, T. W. & Covert, M. A. Enhanced remedial amendment delivery through fluid viscosity modifications: Experiments and numerical simulations. *Journal of Contaminant Hydrology* 101, 29–41 (2008).
83. Zhong, L. et al. Enhanced remedial amendment delivery to subsurface using shear thinning fluid and aqueous foam. *Journal of Hazardous Materials* 191, 249–257 (2011).
84. Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team., Washington, D.C. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). Evaluating Natural Source Zone Depletion At Sites With LNAPL . LNAPL-1 <https://www.itrcweb.org/> (2009).
85. Bai, H., Cochet, N., Pauss, A. & Lamy, E. Bacteria cell properties and grain size impact on bacteria transport and deposition in porous media. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 139, 148–155 (2016).
86. Grasso, D., Subramaniam, K., Pignatello, J. J., Yang, Y. & Ratté, D. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 194, 65–74 (2001).

87. Edwards, D. A., Adeel, Zafar. & Luthy, R. G. Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. *Environmental Science & Technology* 28, 1550–1560 (1994).
88. Paria, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science* 138, 24–58 (2008).
89. Figura, L. O. & Teixeira, A. A. *Food physics: physical properties-measurement and applications.* (Springer Science & Business Media, 2007).
90. Huang, Z. et al. Simultaneously enhanced surfactant flushing of diesel contaminated soil column and qualified emission of effluent. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 0, 1–9 (2020).
91. Pei, G., Zhu, Y., Cai, X., Shi, W. & Li, H. Surfactant flushing remediation of o-dichlorobenzene and p-dichlorobenzene contaminated soil. *Chemosphere* 185, 1112–1121 (2017).
92. Deshpande, S., Shiau, B. J., Wade, D., Sabatini, D. A. & Harwell, J. H. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research* 33, 351–360 (1999).
93. Robert, T., Martel, R., Lefebvre, R., Lauzon, J.-M. & Morin, A. Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation. *Journal of Contaminant Hydrology* 204, 57–65 (2017).
94. Ryan, R. G. & Dhir, V. K. The effect of soil-particle size on hydrocarbon entrapment near a dynamic water table. *Journal of Soil Contamination* 2, 59–92 (1993).
95. NFESC (Naval Facilities Engineering Service Center). Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual. https://clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/SEAR_Design.pdf (2002).
96. Fréville, V., Hecke, E. van, Ernenwein, C., Salsac, A.-V. & Pezron, I. Effect of Surfactants on the Deformation and Detachment of Oil Droplets in a Model Laminar Flow Cell. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 69, 435–444 (2014).
97. Pennel, K. D. & Abriola, L. M. Surfactant-enhanced aquifer remediation: fundamental processes and practical applications. in *Fundamentals and Applications of Bioremediation* 693–750 (2017).

Conclusions et perspectives

Dans un contexte d'augmentation du nombre de sites et sols pollués dans le monde, la méthode de lavage des sols par tensioactif est apparue comme prometteuse car permettant de réduire efficacement la concentration en polluant hydrophobe dans le milieu. Toutefois, son application s'est accompagnée de nouvelles problématiques notamment liées à l'utilisation d'additifs (tensioactifs, sels, co-solvants) pouvant avoir un impact non négligeable sur l'homme et son environnement. L'utilisation de produits moins dangereux ainsi qu'une meilleure compréhension du procédé sont donc des enjeux majeurs pour le développement et la pérennisation de ce procédé.

Ce projet vise donc à apporter des connaissances scientifiques, pour identifier des molécules commerciales issues d'agro-ressources à des fins d'utilisation dans des procédés de remédiation des sols contaminés par des polluants persistants et hydrophobes. L'application vise ici l'utilisation de molécules tensioactives, non toxiques et biodégradables, possédant une bonne capacité à mobiliser et à solubiliser les polluants, pour rendre la remédiation de sols plus efficace, tout en réduisant l'impact sur l'environnement. Face au nombre important de produits tensioactifs biosourcés à notre disposition aujourd'hui sur le marché mais au coût parfois prohibitif de ces produits pour notre usage, la thèse s'est organisée selon trois axes majeurs :

- Présenter une méthode de sélection progressive des composés tensioactifs commerciaux issus d'agro-ressources permettant d'identifier les produits ayant un potentiel applicatif intéressant pour la remédiation des sols contaminés par des polluants organiques hydrophobes.
- Approfondir la compréhension des mécanismes entrant en jeu dans le procédé de dépollution des sols par lavage assisté par tensioactifs dans le cas de produits commerciaux biosourcés en mélange.
- Identifier les paramètres opératoires et les caractéristiques physico-chimiques des composés tensioactifs biosourcés sélectionnés impactant de façon significative l'efficacité du procédé.

L'ensemble des travaux effectués au cours de ce projet de thèse a permis de répondre aux objectifs fixés. Ce projet a été structuré en plusieurs volets engageant une approche pluridisciplinaire (physico-chimie, hydrodynamique et transfert en milieu poreux, procédés).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les milieux poreux (sables de Fontainebleau et de Compiègne) ainsi que les 12 composés tensioactifs industriels à disposition. La présélection des produits commerciaux a été réalisée à partir des fiches techniques des

fournisseurs pour identifier les molécules tensioactives biosourcées, biodégradables, non-toxiques ni pour l'environnement ni pour l'homme, non-ioniques ou anioniques et caractérisées par un HLB de solubilisant. En tenant compte des problématiques inhérentes à l'application visée, nous avons réduit de façon progressive le nombre de candidats. Nous avons ainsi finalement sélectionné trois tensioactifs biosourcés : le sucroester L70C de Sisterna, le rhamnolipide R90 de Sigma Aldrich et l'APG Plantacare 1200UP de BASF. D'une part ces produits tensioactifs semblent compatibles avec les contraintes du procédé et le milieu vivant du sol du point de vue de la solubilité, du pH, de la conductivité et de la viscosité des solutions aqueuses. D'autre part, certaines propriétés physico-chimiques liées à l'abaissement de la tension de surface et la formation de micelles ou d'agrégats de ces composés biosourcés présagent de bonnes aptitudes à la détergence et à la solubilisation du polluant. Les caractéristiques et performances de ces molécules tensioactives ont été systématiquement comparées avec un produit pétrosourcé couramment utilisé et efficace pour la dépollution par lavage des sols souillés aux hydrocarbures, le Triton X100. Nous avons également étudié la rétention de ces composés tensioactifs dans les milieux considérés ainsi que leur capacité de mise en solution et de détergence du polluant en réalisant des tests à l'équilibre en réacteurs fermés et agités appelés réacteurs batch. Malheureusement, nous avons été confrontés à des difficultés techniques liées au relargage de particules issues du sol et au dosage du polluant en phase aqueuse. Les résultats des expériences menées en batch ont par conséquent été difficilement exploitables. Toutefois nous avons remarqué des tendances intéressantes qu'il faudrait approfondir, comme l'influence du temps sur la rétention des molécules actives et l'atteinte d'un équilibre, sans pouvoir identifier le mécanisme. Puis, nous avons noté des capacités de solubilisation et de détergence de l'hexadécane très variables. Le Triton X100, notre référence pétrosourcée s'est ainsi retrouvé confronté à des produits biosourcés possédant des résultats équivalents, notamment le R90 lors des essais de solubilisation et le Plantacare 1200UP pour la détergence. Il est cependant nécessaire de relativiser ces résultats au regard des problèmes liés au dosage des molécules.

Dans un second temps, nous avons comparé le potentiel applicatif des trois composés tensioactifs biosourcés sélectionnés avec la molécule de TritonX100 lors d'expériences de percolation à l'échelle de colonne de laboratoire. En premier lieu, nous avons caractérisé l'écoulement dans les deux milieux considérés grâce à un traceur ionique, le bromure de potassium (KBr). Les résultats expérimentaux et l'analyse des données expérimentales ont mis en évidence que l'écoulement est dépendant de la nature du milieu (granulométrie et taille de

pores). Il est alors uniforme dans le sable le plus fin et homogène, le sable de Fontainebleau et l'écoulement devient non uniforme dans le sable plus grossier de Compiègne. La littérature met en évidence que l'écoulement dans un milieu poreux dépend également des conditions hydrauliques dans lesquelles il s'opère. Ainsi la modification de la vitesse d'écoulement devrait impacter le degré d'uniformité de l'écoulement. Or, la diminution de la vitesse de Darcy n'a pas permis de distinguer de différences en termes d'uniformité de l'écoulement dans les conditions expérimentale de ce travail. Nous avons ensuite étudié le transport et les interactions des tensioactifs sur ces mêmes colonnes de laboratoire. Les problèmes de dosage de tensioactifs et du polluant rencontrés en batch ont été corrigés. En effet, l'utilisation de ces réacteurs ouverts avec un temps d'expérience plus court, a limité le relargage des particules du sol et leur accumulation en solution. De même, nous avons ici dosé le polluant encore retenu directement dans le milieu poreux plutôt que le polluant passé en phase aqueuse. Nous avons fait varier certains paramètres opératoires tels que les vitesses de Darcy et la concentration en tensioactif, dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du lavage. En reliant les caractéristiques des composés tensioactifs déterminés dans la première partie, nous avons mis en évidence la dépendance de la rétention des tensioactifs dans le milieu poreux avec le coefficient de diffusion des monomères en solution et l'aire occupée par une molécule tensioactive à la surface eau/air (A_{\min}). En effet, il semblerait que plus la diffusion des monomères tensioactifs en solution est rapide, plus les composés tensioactifs sont susceptibles d'être retenus sur la matrice poreuse du sol. Il serait alors possible d'anticiper le problème de rétention et donc de perte de matière active adsorbée sur le sol en déterminant de coefficient de diffusion des produits tensioactifs envisagés pour l'application par tensiométrie dynamique. De même, l'exploitation des courbes de tensiométrie permettrait de déterminer le paramètre A_{\min} et estimer la capacité de rétention des tensioactifs entre eux. Cependant, nous avons initialement jugé le taux d'adsorption élevé de certains composés tensioactifs comme un point pénalisant les rendements d'extraction du polluant. Mais les résultats des expériences de dépollution réalisées sur nos colonnes de laboratoire ont permis d'identifier un lien entre la rétention des molécules tensioactives dans le milieu poreux et les rendements d'extraction du polluant. Nous avons émis l'hypothèse d'un phénomène de glissement du polluant en surface du solide tapissé de molécules tensioactives adsorbées, permettant une meilleure détergence et évacuation du polluant hors de la zone polluée. Les produits biosourcés que nous avons sélectionnés ont tous montré à ce stade une efficacité d'extraction de l'hexadécane dans le

procédé de lavage des sols à l'échelle de notre colonne de laboratoire et dans les conditions opératoires appliquées.

Pour terminer, la démarche de sélection progressive des tensioactifs biosourcés que nous avons initiée, illustrée ci-dessous (Figure Bilan), a pu être vérifiée au regard de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce projet. Cette démarche inclut la présélection de molécules à partir des fiches techniques des fournisseurs, des mesures de propriétés physico-chimiques courantes des solutions tensioactives, la caractérisation des propriétés physico-chimiques des molécules de tensioactifs sous forme de monomères ou d'agrégats nécessitant des techniques et équipements plus avancés. Les composés tensioactifs caractérisés par les meilleures propriétés de détergence, se diffusants plutôt rapidement, occupant une aire relativement faible à la surface eau/air et formant les plus gros agrégats seraient à privilégier. Par la suite, les expériences menées en batch permettent d'évaluer l'affinité à l'équilibre du tensioactif avec les sols, leur capacité de mise en solution et de détergence du polluant. Cette étape permet de corriger les concentrations à injecter par la suite afin de toujours être en présence de micelles et d'écarter les produits difficilement capables de solubiliser le polluant qui risquerait de pénaliser son extraction.

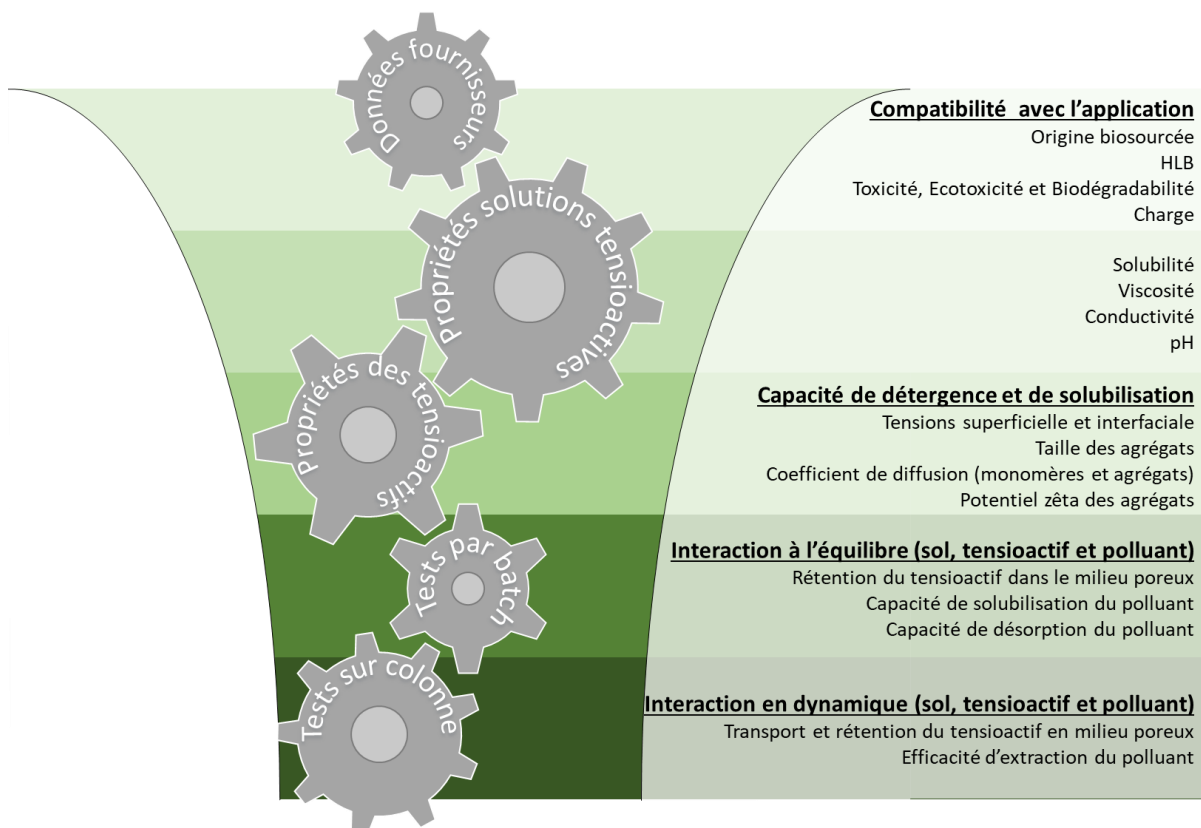


Figure Bilan Schéma récapitulatif de la démarche de sélection progressive des tensioactifs biosourcés pour l'application visée

Finalement, la mise en place des expériences menées à l'échelle d'une colonne de laboratoire permet d'ajuster les quantités de solutions tensioactives à injecter en suivant la rétention des molécules actives dans le milieu poreux et d'anticiper les problèmes de dépollution hétérogène en raison d'un transport non-uniforme tenant son origine de l'hétérogénéité du milieu. Le dosage du polluant encore retenu dans le milieu en fin d'expériences permet de comparer les performances d'extraction des composés tensioactifs vis-à-vis du polluant considéré. En suivant ces instructions, les produits sélectionnés devraient assurer l'efficacité des opérations d'extraction sur le terrain.

Les conclusions obtenues au cours de cette thèse permettent de dégager quelques pistes pour poursuivre et approfondir ces travaux. Les familles de molécules tensioactives, issues d'agro-ressources, constituent de nouvelles pistes d'innovation technologiques intéressantes. Leur faible toxicité et leur bonne biodégradabilité font d'elles de bonnes candidates pour des applications environnementales. Il serait également intéressant d'approfondir la compréhension des mécanismes en utilisant de nouvelles molécules notamment de bons solubilisants car il semble avoir un impact notable sur l'extraction. En outre, nous n'avons pas pu constater l'impact de la tension interfaciale sur l'extraction en raison de résultats proches, l'utilisation d'autres molécules biosourcées capables de descendre plus bas en tension interfaciale serait donc une solution pour améliorer les rendements. Ensuite, l'un des enjeux économiques majeurs est l'utilisation de produits industriels biosourcés en mélange. D'autres travaux doivent également être menés concernant l'utilisation combinée de ces tensioactifs écologiques avec d'autres additifs moins coûteux. Ceci pourrait améliorer l'efficacité de remédiation et également répondre à l'exigence de réduction de coût de dépollution et de son impact environnemental. Pour compléter cette étude, un bilan économique ainsi qu'une analyse du cycle de vie seraient des outils intéressants à mettre en place.

Notre approche expérimentale en batch n'a pas donné de résultats satisfaisants en raison de difficultés de dosage de ces molécules. Il serait pour l'occasion intéressant d'effectuer des isothermes d'adsorption par batch pour caractériser la manière dont les molécules sont retenues et tenir compte des mécanismes réels. De plus, il faudrait complexifier le milieu et vérifier si le modèle est utilisable sous certaines conditions (sol argileux, ...). Enfin, la réalisation de tests de Washburn pourrait être judicieux afin de comprendre l'impact de la rétention de tensioactif sur l'hydrophobicité du milieu et ajuster le modèle.

Le sol est un système complexe du point de vue physique, chimique et biologique. D'un point de vue physique, l'hétérogénéité du sol modifie l'hydrodynamique du milieu poreux, et

celle-ci devient un facteur déterminant dans les processus de transfert des composés présents. D'autres travaux doivent être menés avec des sols réels macroporeux. En effet, le traitement des sols à l'aide de tensioactifs peut être moins efficace dans le cas des sols très hétérogènes présentant des macroporosités. De ce fait, un transport préférentiel de tensioactifs se produit au sein des gros pores du milieu. Ceci engendre une diminution des zones de contact polluant/tensioactif, et une baisse des rendements de traitement. Dans ce but, d'importants progrès dans la compréhension et la description des processus de transport de ces composés et de leur interaction avec le milieu poreux restent encore à accomplir et constituent un des verrous à lever pour optimiser les opérations de dépollution et réduire les coûts de traitement.

Parmi de nombreuses opérations de remédiation des sols, les procédés biologiques de dépollution sont basés sur la capacité des microorganismes à dégrader des contaminants organiques. Cette technique paraît avantageuse pour des polluants présents à faible concentration sur de grandes surfaces. Dans une perspective d'une dépollution par des microorganismes, il faudrait poursuivre l'étude avec la dégradation du polluant par les microorganismes en présence de tensioactifs biosourcés. En effet, les procédés de dépollution biologiques sont en plein essor mais sont toujours pénalisés par les temps de traitement. L'utilisation de tensioactifs biosourcé en co-traitement aurait pour objectif de rendre les polluants biodisponibles plus facilement et plus rapidement tout en n'ayant que peu d'effets toxiques sur les microorganismes. Cependant, la bioremédiation est un processus complexe résultant de différentes interactions qui peuvent parfois entrer en compétition entre elles. Certains tensioactifs peuvent exercer une activité antimicrobienne. D'autres peuvent être utilisés par les microorganismes en tant que source préférentielle de carbone. Cette étude pourrait s'étendre sur un travail plus conséquent inscrivant dans un contexte scientifique non maîtrisé et avec des développements potentiels. Ce travail de recherche apportera des connaissances permettant de contribuer à la gestion durable des ressources, et plus particulièrement concernant la conservation et la protection des sols.

Annexes

1. Dégradation du polluant en présence de tensioactif

La biodégradation des hydrocarbures en présence de tensioactifs n'a pas pu être étudiée. Toutefois, les principaux mécanismes ont été répertoriés pour la suite du projet.

Un fois le polluant mis en solution, deux méthodes de bioremédiation existent²²³. La bioaugmentation qui consiste à ajouter des microorganismes pour améliorer le taux de biodégradation du polluant et la biostimulation qui vise à stimuler au moyen d'adjuvants et des conditions la dégradation du polluant par les microorganismes.

Ainsi, lors des travaux de dépollution des sols en présence de microorganismes acteurs de cette remédiation, la connaissance de la biocinétique est essentielle pour comprendre la capacité de dégradation de ces microorganismes et donc au global de la capacité de l'unité de traitement.

Comme en chimie, les cinétiques du premier ordre représentent une dégradation exponentielle, il s'agit de la forme la plus simple pour représenter la croissance de microorganismes¹⁷⁷. Cependant cette cinétique est rarement utilisée pour décrire ce phénomène car elle ne prend pas en compte les conditions biochimiques et hydrogéologiques. Une autre limitation de ce modèle est la non distinction des conditions aérobie et anaérobie²²⁴.

En revanche, dans le cas où la concentration en substrat est faible en comparaison de l'affinité du microorganisme avec le polluant, il est possible d'utiliser une cinétique du premier ordre²²⁵. Ainsi, dans le cas d'une source continue de contaminant, une cinétique du premier ordre pourra être employée pour décrire le processus de dégradation¹⁷⁷.

$$C_c = C_{c0} e^{-k_t t} \quad (\text{Eq A.1})$$

avec :

C_c : teneur en carbone organique du sol [-]

C_{c0} : teneur initiale en carbone organique du sol [-]

k_t : constante de temps [s^{-1}]

t : temps [s]

Dans le cas de contaminations périodiques, les microorganismes peuvent avoir besoin de temps pour s'adapter au substrat ainsi qu'aux variations de concentration en polluant. Il est préférable dans ce cas d'utiliser une cinétique de Monod qui est basée sur la croissance de microorganismes suite à l'exposition à un substrat :

$$r_s = -\frac{dS_{sub}}{dt} = \frac{\mu_m S_{sub}}{K_s + S_{sub}} \quad (\text{Eq A.2})$$

avec :

r_s : vitesse de consommation du substrat de croissance [$\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{milieu poreux}} \cdot \text{s}^{-1}$]

K_s : constante de demi-saturation [$\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{milieu poreux}}$]

S_{sub} : concentration de substrat [$\text{g}_{\text{substrat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{milieu poreux}}$]

μ_m : taux spécifique de croissance maximale [s^{-1}]

La cinétique de Monod présente l'avantage de ne demander que peu de paramètres pour caractériser le problème. De plus, contrairement aux cinétiques de premier ordre, Monod prend en compte le polluant ce qui permet de mieux refléter la dégradation. De plus, lorsque le substrat est toxique pour les microorganismes chargés de le dégrader, il est possible d'utiliser une forme modifiée de l'équation de Monod, l'équation de Haldane-Andrews¹⁷⁷ :

$$\mu = \frac{\mu_m S_{sub}}{K_s + S_{sub} + \frac{S_{sub}^2}{K_i}} \quad (\text{Eq A.3})$$

avec :

K_i : coefficient d'inhibition [$\text{g}^2_{\text{milieu poreux}} \cdot \text{g}^{-2}_{\text{substrat}}$]

Depuis les années 90, les acteurs de la recherches en biodégradation essaient d'améliorer les rendement de dégradation en utilisant des tensioactifs^{40,61,219}. Dans les premiers temps, il a été observé un temps d'adaptation plus court au polluant lors de la présence de tensioactifs⁶¹. La recherche s'est donc concentrée sur la compréhension des goulots d'étranglement lors de la bioremédiation et comment les tensioactifs permettaient de réduire leur effet. Malheureusement, il semble que pour les cas où le polluant est très difficilement accessible comme par exemple lors d'une porosité très fine, l'ajout de tensioactifs n'a que très peu d'effet²¹⁹. En revanche, l'ajout de molécules tensioactives modifie la surface des cellules des microorganismes, les rendant plus hydrophobes et améliorant ainsi le contact entre la cellule et le polluant²²⁶. Il a également été vu que les microorganismes semblent préférentiellement dégrader les biotensioactifs plutôt que les polluants créant ainsi une hausse du besoin en tensioactifs de la même manière que la rétention et la précipitation de ces derniers au sein de la matrice poreuse. La compréhension du devenir et de la consommation des tensioactifs est donc primordiale pour réussir à maîtriser les coûts et les risques de pollutions dus à la propagation du polluant dans le milieu avec l'aide des tensioactifs.

2. Vérification des méthodes d'extraction de l'hexadécane en phase aqueuse

Afin de vérifier la capacité de la méthode d'extraction de l'hexadécane contenu en solution, des étalons ont été préparés avec des tensioactifs différents et des concentrations différentes en polluant. La méthode est résumée dans la Figure A.1, les résultats confirment la faisabilité de la méthode.

Tout d'abord, 10mL de solution tensioactive ont été mélangés à 27,2 μL d'hexadécane. Le tout a été mis sous agitation à 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 24 h dans un pot en verre brun nommé A. Après une période de 30 min de stabilisation du mélange sans agitation, 1 mL du mélange est prélevé au cœur de la solution et mélangé à 5 mL d'hexane dans un pot en verre nommé B. Les deux composés sont soumis à une agitation de 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 h. Après une période de repos sans agitation de 30 min, 1,5 mL de surnagent est prélevé pour être analysé. Afin de vérifier que les extractions ont fonctionné, le reste de la solution contenue dans le pot A a été lyophilisé pendant 72 h, de même 0,5 mL de culot du pot B ont été prélevés et lyophilisés pendant 72 h.

Une fois que les échantillons avaient été totalement séchés, 5 mL d'hexane a été ajouté dans le pot A pour solubiliser l'hexadécane restant. Et 2 mL d'hexane ont été ajoutés aux échantillons séchés venant du culot du pot B pour solubiliser les composés restants. Ces mélanges ont été soumis à agitation de 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 h puis 1,5 mL d'échantillons a été prélevé pour être analysé de manière appropriée.

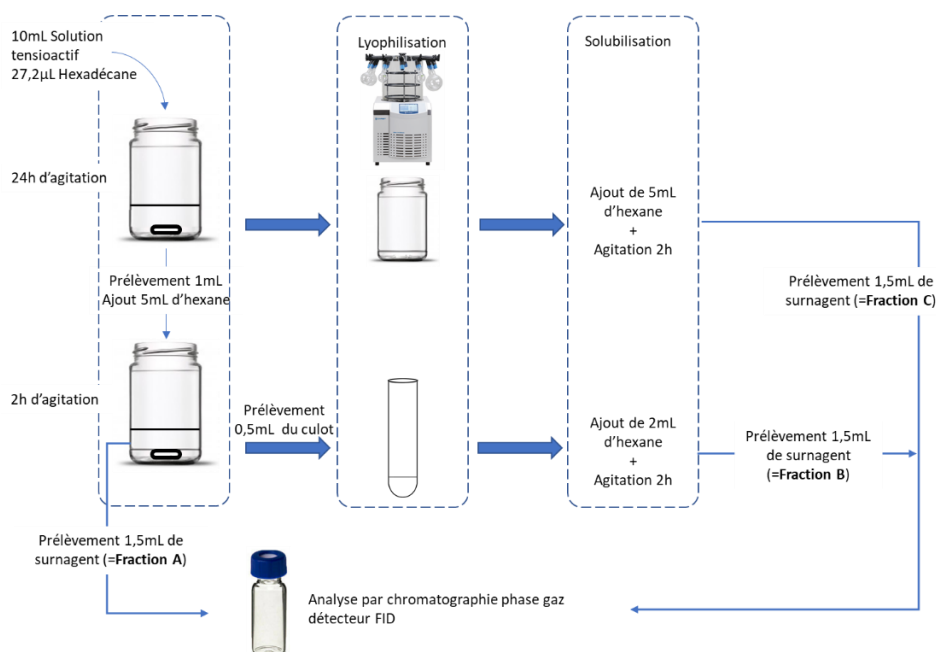


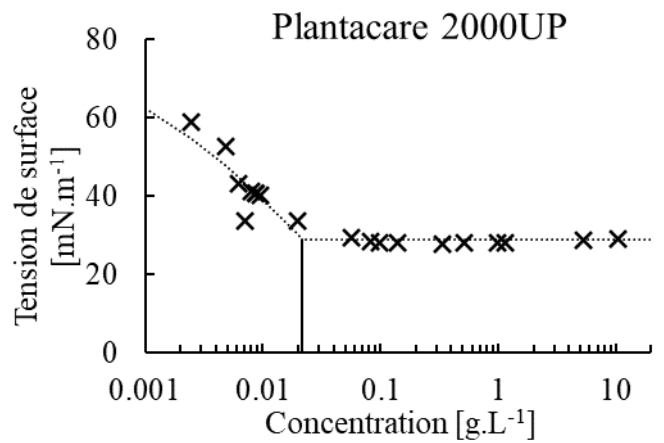
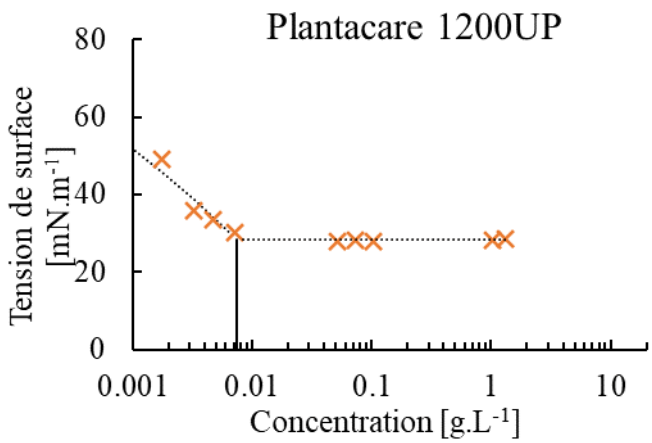
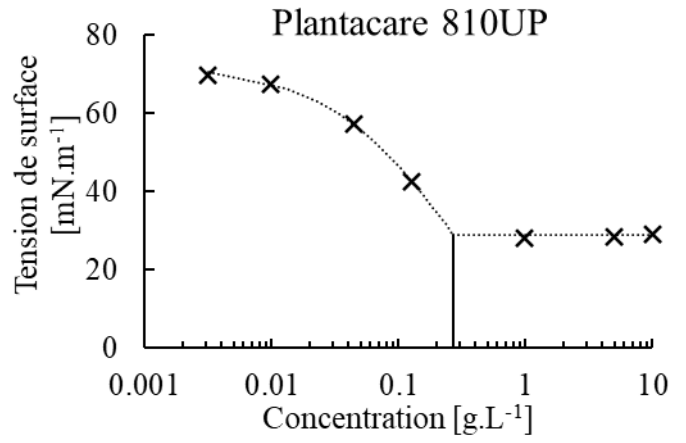
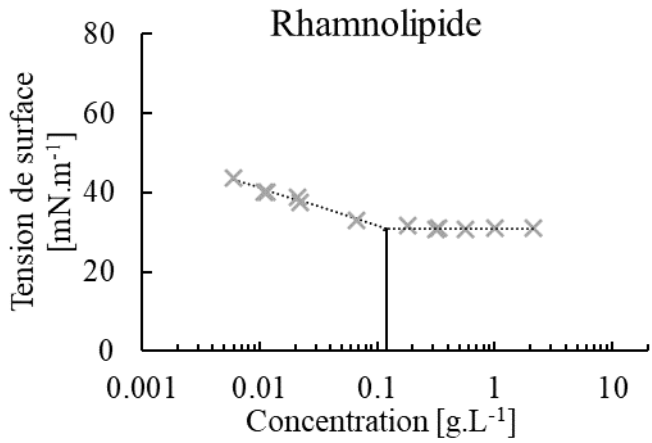
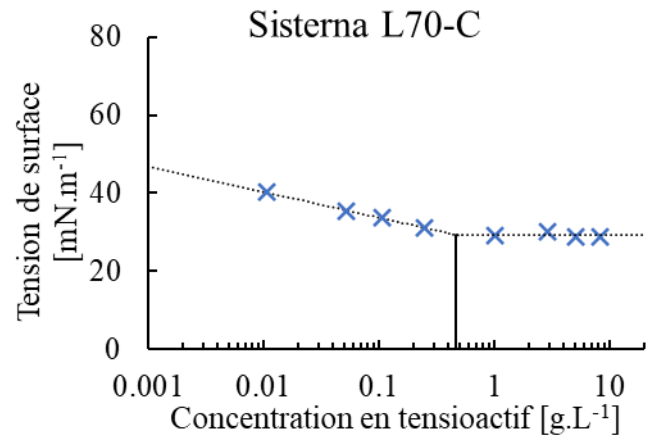
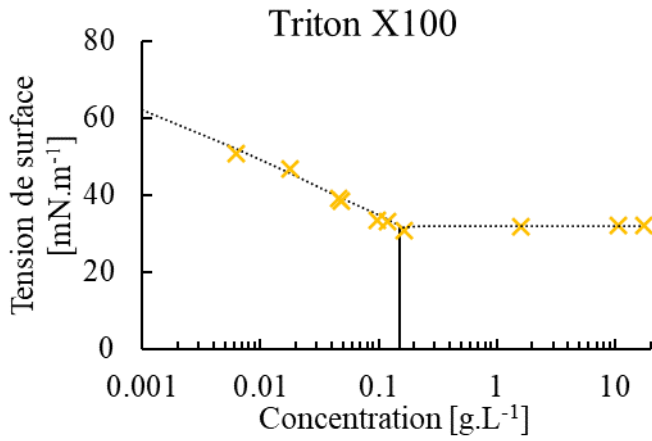
Figure A.1 Vérification de la méthode d'extraction par hexane du polluant en phase aqueuse

3. Récapitulatif des données de viscosité des tensioactifs

Tableau A.1 Récapitulatif des données de viscosité fournies par les fabricants de tensioactifs

Nature du tensioactif	Fournisseur	Nom du produit	Viscosité dynamique (fiche technique)	
APG (Alkylpolyglycoside)	BASF	Plantacare 1200UP	2000-4000mPa,s (à 40 °C)	
		Plantacare 810 UP	500-1500mPa,s (à 40 °C)	
		Plantacare 2000UP	1000-6000mPa,s (à 20 °C et DIN 53015)	
		Plantacare 818 UP	2500-6000mPa,s (à 20 °C et DIN 53015)	
	SEPPIC	Simulsol AS 48	300-500mPa,s (à 25 °C)	
		Simulsol SL 7 G	1000-4000mPa,s (à 25 °C)	
		Simulsol SL 10	1700-2500mPa,s (à 25 °C)	
		Simulsol SL 26 C	3000-15000mPa,s (à 25 °C)	
	Sucroester	Sistema	L70-C	90mPa,s (à 25 °C)
			SP70-C	Solide
PS750-C			Solide	
Rhamnolipide	Sigma Aldrich	R90	Poudre	
Triton X100	Alfa Aesar		270mPa,s (à 20 °C)	

4. Courbes de tension de surface des tensioactifs



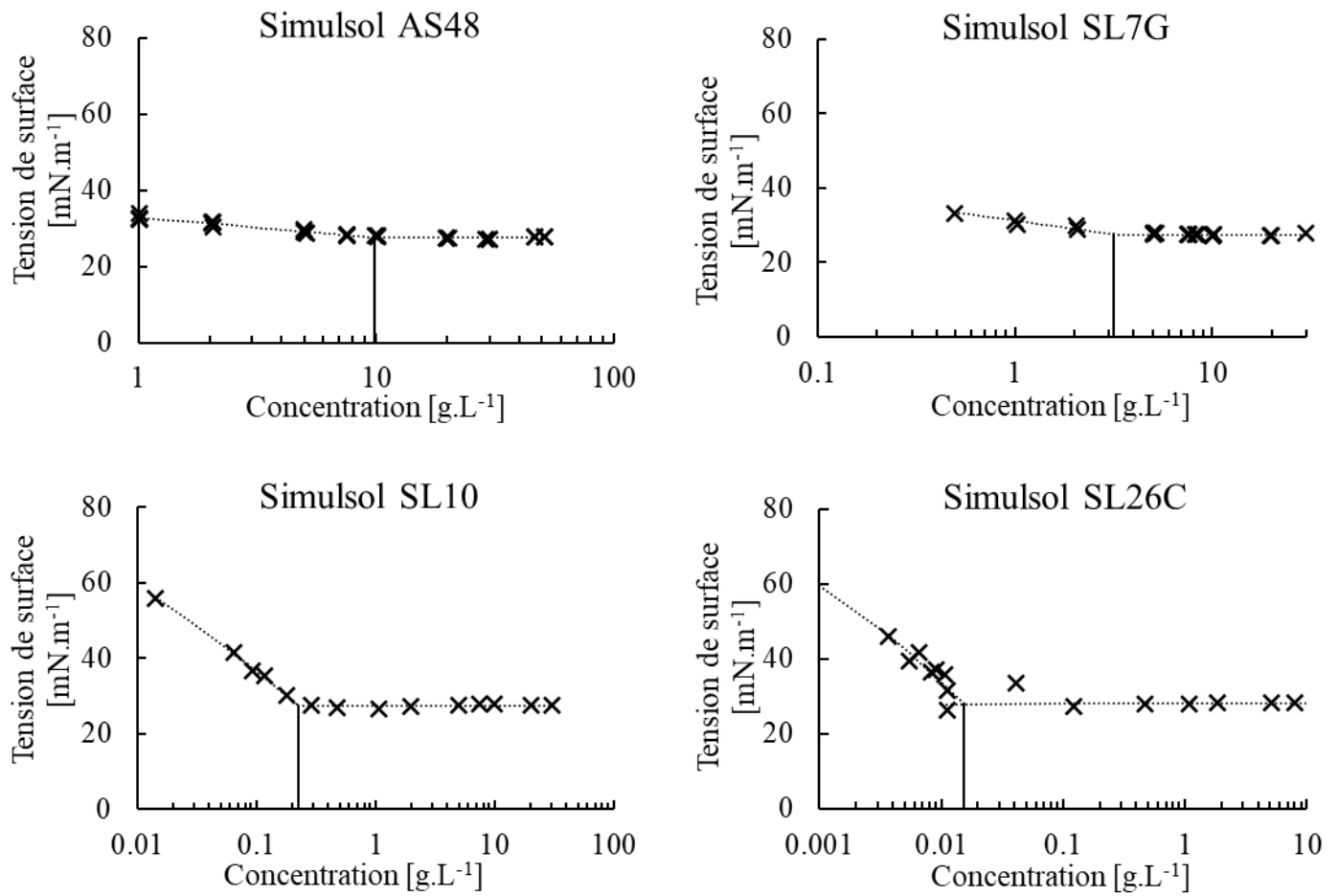


Figure A.2 Courbes d'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif (à 25 °C)

5. Courbes de tension interfaciale des tensioactifs

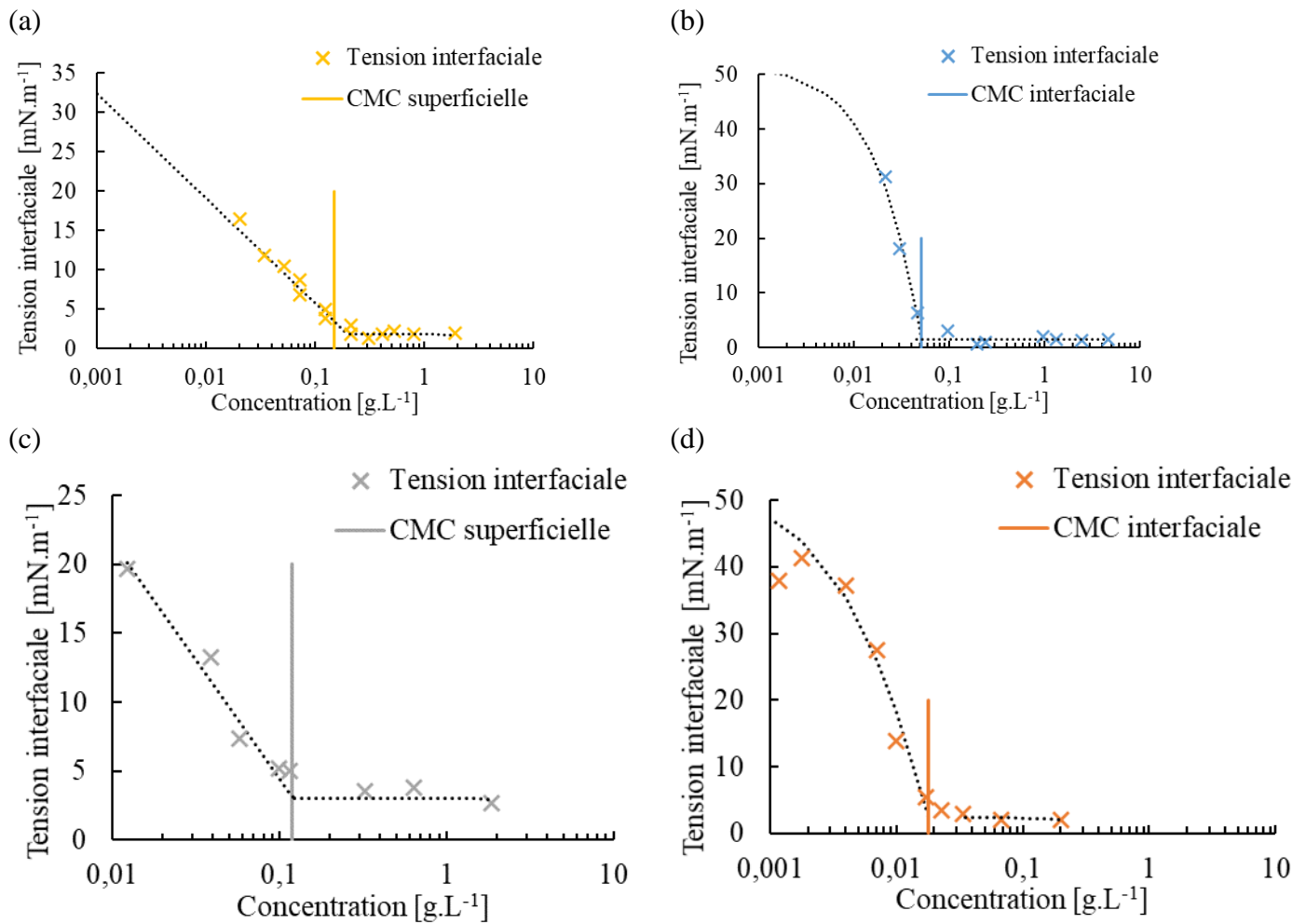


Figure A.3 Courbes d'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25 °C)

6. Résultats de DLS

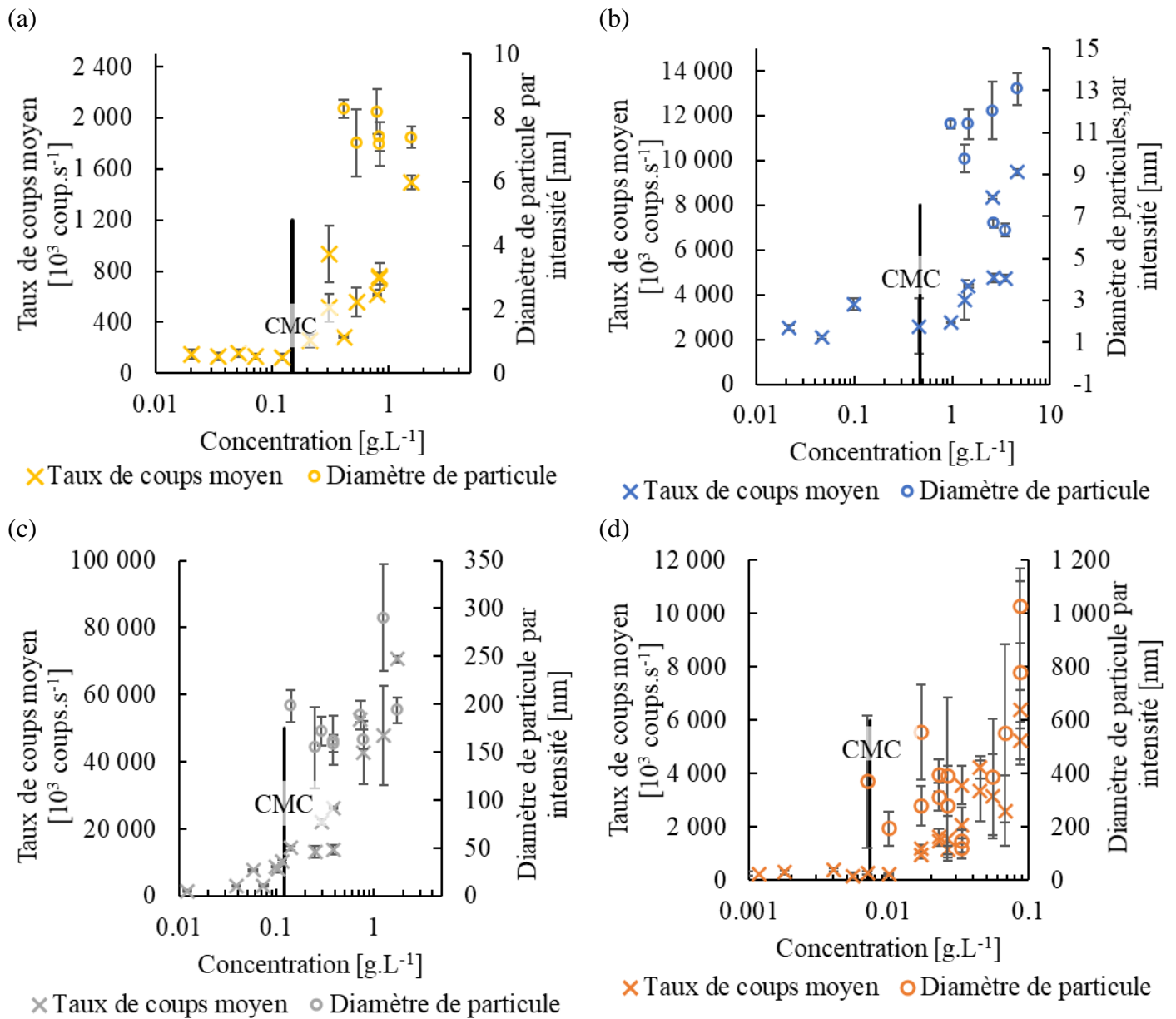


Figure A.4 Evolution de la taille de agrégats de tensioactifs formés en solution en fonction de la concentration (a) Triton X100, (b) L70C, (c) R90 et (d) Plantacare 1200UP (à 25 °C)

Valorisation scientifique

ACL - Publications dans des revues avec comité de lecture

DUSSAUSSOY B., DRELICH A., LAMY E. Transport of an eco-friendly L70-C bio-based nonionic sucroester surfactant : implication for soil remediation purposes. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 2021.

ACTI - Communications dans un congrès international avec actes

DUSSAUSSOY B., DRELICH A., LAMY E. An understanding of transport and adsorption of bio-based surfactants for surfactant-based soil remedial technologies. In: *Contaminated Site Management in Europe: Sustainable Remediation and Management of Soil, Sediment and Water - CSME 2018*, 22-24 October, Nancy, France, 2018.

ACTN - Communications dans un congrès national avec actes

DUSSAUSSOY B., DRELICH A., LAMY E. Verrous scientifiques et technologiques à lever pour l'utilisation de tensioactifs biosourcés dans les procédés de remédiation des sols. In: *17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 15-17 Octobre, Nantes, France, 2019.

DUSSAUSSOY B., DRELICH A., LAMY E. Application de tensioactifs biosourcés pour la remédiation des sols contaminés. In: *STP 2018, 9ème Colloque Science et Technologie des Poudres*, 3-5 Juillet, Compiègne, France, 2018.

DUSSAUSSOY B., DRELICH A., LAMY E. Application de tensioactifs biosourcés pour la remédiation des sols contaminés. In: *Congrès Intechem Process*, 7-8 Mars, Compiègne, France, 2018.