



HAL
open science

Etude de la dépollution des sols par extraction multiphasique (MPE) sur Pilote 2D

Amin Laafar

► **To cite this version:**

Amin Laafar. Etude de la dépollution des sols par extraction multiphasique (MPE) sur Pilote 2D. Environnement et Société. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSEI052 . tel-03814682

HAL Id: tel-03814682

<https://theses.hal.science/tel-03814682v1>

Submitted on 14 Oct 2022

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.



N°d'ordre NNT :2022LYSEI052

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat : Procédés

Soutenue publiquement le 15/06/2022, par :
Amin Laafar

**Etude de la dépollution des sols par
extraction multiphasique (MPE) sur
Pilote 2D**

Devant le jury composé de :

Mme TROUVE Gwenaëlle, Professeur des Universités UHA, Rapporteur
M. BOUDOUCHE Otmane, Professeur Habilité FST Université Béni Mellal (Maroc), Rapporteur
M. AUROUSSEAU Marc, Professeur des universités INP – UGA, Examineur
M. BENADDA Belkacem, Professeur des universités INSA, Directeur de thèse
Mme KACEM-BOUREAU Mariem, Maître de Conférences HDR ENISE, Co-directrice de thèse
Mme BESANCON Céline, Professeur agrégé ENISE, Co-encadrante

Membres invités :

M. MASSELOT Guillaume, ADEME, Financeur
M. DELVARE Sylvain, Eiffage GC / Gauthey dépollution, Partenaire

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires(ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinformaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étageTél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINTTél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 286 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

RESUME

Les activités anthropiques telles que les industries chimiques et pétrochimiques, l'extraction et le traitement des ressources naturelles, le transport et le stockage de carburants et de substances chimiques, ont contribué au cours des dernières décennies à la contamination des sols et des sous-sols. Les rejets d'hydrocarbures pétroliers génèrent localement la formation de liquides en phase non aqueuse (PLNA). En France, les hydrocarbures (toutes catégories confondues) représentent environ 70% des contaminations des sols et des nappes phréatiques. Les phases liquides non aqueuses légères (PLNAL) ne se mélangent pas avec les eaux souterraines mais forment une lentille au-dessus de l'eau. Cette situation nécessite le recours à des techniques de réhabilitation in situ pour restaurer les sites (sol et eau) et limiter le risque de dispersion dans les nappes phréatiques. L'Extraction MultiPhase (MPE) est un procédé générique qui s'applique aux situations de pollution des sols et des eaux souterraines par les PLNAL. La MPE est une technique de remédiation physique in situ qui extrait simultanément la phase gazeuse (air et matières organiques volatiles), l'eau (phase organique dissoute) et la PLNA. L'ADEME (Agence de la transition écologique) a estimé que la technique était utilisée en France pour traiter 13 % des eaux souterraines contaminées en 2012. Afin d'inciter à une utilisation plus importante des procédés in-situ telle que la MPE, une meilleure connaissance et optimisation du procédé est nécessaire. Une des étapes importantes dans ce sens est l'étude en laboratoire. Pour simuler la MPE, un pilote 2D à l'échelle laboratoire a été conçu. Un système d'extraction avec changement de vannes a été utilisé pour simuler la variation de la profondeur du puits d'extraction utilisée sur le terrain. Les phases gazeuse et liquide extraites ont été analysées en fonction du temps, et l'extraction du polluant par MPE a été observée et quantifiée. Les expérimentations ont été réalisées sur un milieu poreux modèle, constitué de sable et choisi pour obtenir la perméabilité adéquate pour la MPE. L'étude hydrodynamique montre la cinétique d'assèchement du sol par le procédé appliqué. Un demi-cône de dépression a été observé. Les résultats d'extraction des polluants ont montré que chaque augmentation de la dépression générait une augmentation de la concentration extraite en phase gazeuse. L'abaissement du niveau du puits d'extraction pendant la MPE a permis de récupérer plus de contaminants dans la phase liquide. L'extraction dynamique, en suivant la phase organique, permet une extraction plus efficace des phases liquides (en volume et en concentration), néanmoins le rendement demeure très faible par rapport un protocole d'extraction ciblé. La hausse de concentration en polluant (multipliée par 10) augmente significativement le temps de traitement (environ 2,5 fois supérieur) à volume équivalent de polluant. Enfin, dans le cas du n-décane, l'efficacité de la MPE est avérée et vérifiée. Toutefois on note que la quasi-totalité du contaminant est extraite en phase gaz. L'impact de barrière imperméable a aussi été étudié en utilisant de l'argile kaolin. En milieu hétérogène, en présence de barrière argileuse, les temps d'extraction de la MPE sont nettement plus importants, les barrières imperméables réduisant la volatilisation du polluant et les teneurs extraites, que ce soit en zone sèche ou en zone capillaire.

ABSTRACT

Anthropogenic activities such as chemical and petrochemical industries, extraction and processing of natural resources, transport and storage of fuels and chemical substances, have contributed in recent decades to the contamination of soils. Discharges of petroleum hydrocarbons locally generate the formation of liquids in a non-aqueous phase (NAPL). In France, hydrocarbons (all categories included) account for approximately 70% of soil and groundwater contamination. Light non-aqueous liquid phases (LNAPL) do not mix with groundwater but form a lens above it. This requires the use of in situ rehabilitation techniques to restore the sites (soil and water) and to limit the spread of contaminants in the groundwater. MultiPhase Extraction (MPE) is a generic process that is relevant to situations of soil and groundwater pollution by LNAPL. MPE is an in situ physical remediation technique that simultaneously extracts the gas phase (air and volatile organic compound), the aqueous phase (dissolved organic phase) and the LNAPL. The ADEME (The French Ecological Transition Agency) estimated the use of this technique to 13% in France (2012). In order to promote the use of in-situ processes such as MPE, a better knowledge and optimization of the process is needed. The laboratory investigation is one of the first important steps in this direction. To simulate MPE, a 2D laboratory-scale pilot was designed on a porous medium with groundwater. An extraction system with valves change was used to simulate the depth variation of the extraction well on the field. The extracted gas and liquid phases were analysed over time, and the extraction of the pollutant by MPE was observed and quantified. The experiments were carried out on a model porous medium, made up of sand and chosen to obtain the adequate permeability for the MPE. The hydrodynamic study shows the soil drying kinetics by the process applied. A half-cone of depression was observed. The pollutant extraction results showed that each increase in depression generated an increase in the extracted concentration in the gas phase. Lowering the level of the extraction well during the MPE increased the rate of contaminants' recovery in the liquid phase. Dynamic extraction, following the organic phase, allows for a more efficient extraction of liquid phases (in volume and concentration), however the efficiency in MPE configuration remains very low compared to the targeted extraction protocol with longer extraction times per valve. The increase in pollutant concentration (multiplied by 10) significantly lengthens the treatment time (about 2.5 times longer) for an equivalent volume of pollutant. Finally, in the case of n-decane, the effectiveness of MPE is proven and verified, however we note that almost all of the contaminant is extracted in the gas phase. The impermeable barrier impact was studied using kaolin clay. In an heterogeneous environment, in the presence of a clay barrier, the MPE extraction times are much longer, the impermeable barriers reducing the volatilization of the pollutant and the extracted MPE contents, whether in the dry zone or in the capillary zone.

REMERCIEMENTS

C'est la fin d'une aventure qui s'arrête, une aventure enrichissante, formidable et imprévisible Une aventure qui ne pourrait se faire seul. Et je ne peux avec des simples mots témoigner de ma reconnaissance et gratitude auprès de toute personne qui a pu m'apporter du soutien, les mots ne suffisent pas.

Dans un premier temps, à mes encadrants de thèse (Belkacem Benadda, Mariem Kacem et Céline Besançon), merci de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche. Au travers de cette expérience, vous m'avez permis de découvrir un monde riche en enseignement et par la même occasion permis d'en apprendre beaucoup sur moi-même. Grâce à cette expérience, j'en ressors grandi et je vous le dois, merci beaucoup.

Ce projet n'aurait pu voir le jour son financement, et donc un grand merci à l'ADEME qui m'a permis de pouvoir effectuer la recherche sur la thématique qui me passionne.

Je remercie grandement, monsieur Otmane Boudouch et madame Gwenaëlle Trouvé, de me faire l'honneur d'accepter de lire et d'étudier avec attention mes travaux de thèse en qualité de rapporteur. Je vous exprimer ma reconnaissance.

Que serait une thèse sans un bon laboratoire digne de ce nom. Aux membres du laboratoire DEEP, un grand merci à vous.

Merci aux directeurs de Laboratoire, Jean-Luc et Pierre, d'avoir mis à dispositions un excellent laboratoire et de m'avoir permis de pouvoir effectuer, dans un très bon cadre, mes travaux de thèse.

A l'équipe « technique du labo » David, Hervé, Nathalie, Richard. Un grand Merci. Nathalie, bien sûr que je ne t'oublie pas pour l'aide que tu m'as apporté pour ce GC bien capricieux. Hervé et Richard, merci grandement à vous, c'était un régal d'aller au charbon avec vous pour dépolluer ces tonnes de sables ou pour rafistoler ce pilote. Sans vous, ces expériences n'auraient pas eu la même saveur.

Merci au secrétariat, et notamment à toi Fred qui a su très bien gérer toutes ces commandes que j'ai pu te demander, et on sait qu'elles étaient nombreuses et diverses.

Merci à l'ensemble des enseignants-chercheurs de DEEP pour les idées, les conseils et également pour les opportunités proposées.

Aux doctorants et post doc et chercheurs extérieurs, merci à vous tous, aux plus anciens comme au plus récents. Je garde grâce à vous tous, de précieux souvenirs. Merci pour les conseils et surtout pour les bons moments tant aux labos qu'en dehors. Merci au footex du labo, surement qu'on aurait gagné

le trophée INSA malheureusement le covid est arrivé. Manquant de temps et surtout pas trop doué avec les mots, je ne pourrais vous remercier chacun convenablement, mais sachez que le cœur y est et que je le ferai de vive voix.

Spécial mention au meilleur bureau, le 107, OlaJajaNonoTchiutchiu c'était un régal de venir chaque jour au labo dans cette bonne ambiance durant ces années. Un bonheur d'avoir partagé ce bureau avec vous.

A titre plus personnel, je fais signe à mes proches avec un gros pouce au ND (messieurs les princes de la ville), un clin d'œil au Fc joliot et FcF.

Le meilleur pour la fin, Mère et Sœur, bien évidemment, c'est à vous que je dédie ce manuscrit.

COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Publications

Laafar, A., Kacem, M., Besançon, C., Benadda, B. *Experimental investigation of two-phase extraction on laboratory pilot scale*. International Journal of Environmental Science and Technology (article soumis le 19 novembre 2021)

Communications orales, congrès international

Esrael, D., Laafar, A., Kacem, M., Benadda, B. Boundary conditions (CL) for a drainage numerical model sand in 1D and 2D. 2èmes Rencontres scientifiques: Réhabilitation et la Valorisation des Sites et Sols, Octobre 2018, Saint-Etienne, France. (Présentation orale et article paru dans Environnement, Ingénierie & Développement, 1 juillet 2019, N°80 - N°Spécial bis, Congrès Sites et Sols, juillet 2019)

Communications orales, congrès national

Etude expérimentale de l'extraction multiphasique (MPE) à l'échelle pilote de laboratoire. Congrès de la Société Française de Génie des Procédés - SFGP 2019, Octobre 2019, Nantes, France. Présentation orale et poster.

Journée scientifique du CODEGEPRA 2018, 15 novembre 2018, Ecole des Mines de Saint-Etienne / Centre SPIN. Présentation orale flash et poster. (Caractérisation d'un sol modèle pour l'application d'un procédé de dépollution : l'extraction Multiphasique)

TABLE DES MATIERES

RESUME	5
ABSTRACT	6
REMERCIEMENTS	7
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	9
GLOSSAIRE	17
LISTE DES SYMBOLES.....	20
INTRODUCTION GENERALE	22
PARTIE 1. ÉTAT DE L'ART	25
INTRODUCTION.....	26
CHAPITRE I. POLLUTION DES SOLS ET UTILISATION DE LA MPE.....	27
I.1 LES SITES ET SOLS POLLUES EN FRANCE	28
I.1.1 Législation sur les sites et sols pollués (SSP)	28
I.1.2 Les chiffres de la dépollution en France.....	31
I.1.2.A Les sites et sols pollués.....	31
I.1.2.B Les contaminants rencontrés	32
I.1.2.C Aspect économique du secteur SSP en France.....	33
I.2 L'INFILTRATION DES HYDROCARBURES DANS LES SOLS	34
I.3 LES TECHNIQUES DE REMEDIATION DANS LE CAS DE POLLUTION AUX HYDROCARBURES	37
I.4 LE PROCEDE D'EXTRACTION MULTIPHASIQUE (MPE).....	39
I.4.1 Introduction	39
I.4.2 Principe de la technique.....	40
I.4.3 Les configurations de la MPE	41
I.4.3.A Extraction diphasique « TPE: Two Phase Extraction »	41
I.4.3.B Extraction Double Phase « DPE : Dual-Phase Extraction ».....	42
I.4.3.C BioSlurping ou bioaspiration	42
I.4.4 Les conditions de fonctionnement.....	44
I.4.5 Avantages et inconvénients de la MPE	45
I.5 PARAMETRES INFLUENÇANT LA PROPAGATION DE LA POLLUTION ET LE FONCTIONNEMENT DE LA MPE	46
I.5.1 Introduction	46
I.5.2 Propriétés physiques des sols	47
I.5.2.A Granulométrie	48
I.5.2.B Porosité	49
I.5.2.C Teneur et saturation en eau dans un sol	49
I.5.2.D Conductivité hydraulique	50

1.5.2.E	Capillarité et remontée capillaire dans les sols	51
1.5.3	Relation pression capillaire-saturation (P_c - S)	55
1.5.4	Relations Saturation –perméabilité relative	56
1.5.5	Propriétés des polluants organiques.....	56
1.5.5.A	Introduction.....	56
1.5.5.B	Volatilité du polluant	56
1.5.5.C	Solubilité du polluant	58
1.5.5.D	Propriétés des hydrocarbures	58
1.6	INTERACTIONS POLLUANT/SOL	59
1.6.1	Transport de polluant dans le sol et sous-sol.....	59
1.6.2	L'adsorption de la phase organique sur le sol.....	61
CHAPITRE II.	APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA MPE.....	62
II.1	ETUDE DE LA MPE ET DE LA PLNA	63
II.1.1	Etude de l'extraction multiphasique sur site	63
II.1.2	Etude de la MPE à l'échelle pilote.....	65
II.2	ETUDES EXPERIMENTALES DE LA SVE	68
II.2.1	Principes des expériences	68
II.2.2	Détermination de l'influence des paramètres d'application sur la SVE par les expériences de laboratoire.....	70
II.3	ETUDE DE LA MIGRATION DE LA PHASE ORGANIQUE DANS LES MILIEUX POREUX	72
II.3.1	Introduction	72
II.3.2	Principes de dispositifs d'étude d'infiltration de composés organique en 2D sur milieu poreux homogène	73
II.3.2.A	Principes des expériences.....	73
II.3.2.B	Mise en place du milieu poreux.....	77
II.3.2.C	Simulation de la nappe	77
II.3.2.D	Techniques de suivi de l'infiltration.....	78
II.3.2.E	Quelques résultats de ces expériences	79
II.3.3	Etudes de migration de polluant dans les sols hétérogènes.....	80
II.4	SYNTHESE DES EXPERIENCES 2D.....	84
CONCLUSION	87	
PARTIE 2. APPLICATION DE LA MPE SUR PILOTE 2D.....	88	
CHAPITRE III. MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DES METHODES D'ANALYSES	90	
III.1	INTRODUCTION	91
III.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL : DIMENSIONNEMENT ET MISE EN PLACE	91
III.2.1	Conception du pilote.....	91
III.2.2	Réalisation du pilote	92
III.2.3	Instrumentation	95

III.2.3.A	Mesure du potentiel hydrique : les tensiomètres	95
III.2.3.B	Mesure des pressions et débits en sortie	98
III.2.3.C	Suivi visuel	98
III.2.4	Mode opératoire.....	98
III.3	MATERIAUX UTILISES	100
III.3.1	Choix du sol.....	100
III.3.1.A	Détermination de la perméabilité des sols par la méthode du perméamètre à charge constante	101
III.3.1.B	Le Sable HN31 et le kaolin	102
III.3.1.C	Le mélange sol HN31 et l'argile Kaolinite :	104
III.3.1.D	La courbe de rétention	105
III.3.2	Choix du polluant et du colorant	108
III.3.2.A	Choix du polluant.....	108
III.3.2.B	Choix du colorant :	109
III.4	DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSES ET DE MESURES.....	109
III.4.1	L'analyse de la phase gaz extraite.....	109
III.4.1.A	Méthode utilisée	109
III.4.1.B	Etalonnage du GC-FID.....	111
III.4.1.C	Calcul de concentration en phase gaz	112
III.4.2	L'analyse de la phase liquide extraite	112
III.4.2.A	Protocole de préparation et analyse des échantillons	112
III.4.2.B	Etalonnage du GC-FID pour l'analyse de la phase liquide :	115
III.4.2.C	Calcul de la concentration en phase liquide	116
III.4.3	L'analyse de la phase solide	117
III.5	CONCLUSION	118
CHAPITRE IV.	RESULTATS MPE SUR PILOTE 2 D POUR SOL HOMOGENE.....	120
IV.1	INTRODUCTION	121
IV.2	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	122
IV.3	ETUDE HYDRODYNAMIQUE, EXPERIENCES SANS POLLUTION	122
IV.3.1	Zone saturée et non-saturée	122
IV.3.2	Application de la dépression.....	126
IV.3.2.A	Débits engendrés lors de l'application du programme de dépression	126
IV.3.2.B	Potentiel hydrique dans le pilote	127
IV.3.2.C	Etablissement du cône de dépression	129
IV.4	LES ESSAIS MPE	130
IV.4.1	Déroulement de l'expérience proprement dite.....	130
IV.5	RESULTATS DES EXPERIENCES	132
IV.5.1	Infiltration de la pollution sur sable.....	132
IV.5.2	Application de la MPE	135
IV.5.2.A	Suivi de la concentration du n-décane lors de l'extraction.....	135
IV.5.2.B	Suivi visuel de l'extraction :	138

IV.5.3	Effet du programme de changement des vannes.....	140
IV.5.4	Effet de la concentration initiale.....	140
IV.5.4.A	Concentration du n-décane dans la phase gaz.....	141
IV.5.4.B	Concentration du n-décane dans la phase Liquide.....	142
IV.5.4.C	Rendements des différents tests.....	143
IV.6	CONCLUSION.....	144
CHAPITRE V. RESULTATS MPE SUR PILOTE 2 D POUR UN SOL HETEROGENE		147
V.1	INTRODUCTION.....	148
V.2	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	148
V.2.1	Introduction.....	148
V.2.2	Les configurations testées.....	149
V.3	EXPERIENCE MPE.....	151
V.3.1	Infiltration et propagation du polluant.....	151
V.3.2	Application de la MPE. Extraction du polluant :.....	153
V.3.2.A	Suivi visuelle de l'extraction du polluant.....	153
V.3.2.B	Formation du demi-cône de dépression.....	154
V.3.2.C	Suivi du potentiel hydrique.....	155
V.3.2.D	Dépression et débits appliqués.....	156
V.3.2.E	Suivi de la concentration du polluant lors de la MPE.....	158
V.4	EFFET DE LA PRESENCE DES BARRIERES SUR L'EXTRACTION DU POLLUANT.....	160
V.5	CONCLUSION.....	162
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		164
BIBLIOGRAPHIE.....		168
ANNEXES.....		179

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des figures :

<i>Figure I-1: Liste récapitulative des actions politiques et législatives relatives à la gestion des sites pollués</i>	30
<i>Figure I-2: Nombre et répartition des sites et sols pollués en France par région à la mi 2018 (Ministère de la transition écologique et solidaire 2019)</i>	32
<i>Figure I-3: Poids global des 7 groupes de polluants identifiées dans les sols ou les nappes phréatiques des SSP mi-2018 (Ministère de la transition écologique 2019)</i>	32
<i>Figure I-4: Illustration du déversement et de la migration d'un écoulement de PLNAL dans les différents compartiments d'un sol (Tomlinson et al. 2014)</i>	36
<i>Figure I-5: Schéma de principe de l'extraction multiphasique en configuration TPE</i>	41
<i>Figure I-6: Schéma montrant les trois configurations de l'extraction multiphasique (US.EPA 1999)</i>	43
<i>Figure I- 7: Triangle de classification textural des sols selon USDA (USDA 2011)</i>	47
<i>Figure I-8: Remontée capillaire dans un tube selon la loi de Jurin.</i>	52
<i>Figure I-9: Gradient de teneur en eau dans un sol sec (Hird et Bolton 2017)</i>	53
<i>Figure I-10: Représentation des équilibres entre phases dans la zone non saturée du sol (Malina et al. 1998).</i>	60
<i>Figure II-1: représentation du pilote 2D MPE utilisé par (Robert et al. 2011)</i>	66
<i>Figure II-2: représentation du pilote 2D MPE utilisé par Esrael (2015)</i>	68
<i>Figure II-3: Exemples de dispositifs expérimentaux pilote 2D pour l'étude de la propagation de PLNA dans un milieu poreux</i>	77
<i>Figure II-4: Exemple de dispositif expérimental d'étude de sols hétérogène</i>	83
<i>Figure II-5: Représentation des techniques analytiques utilisées dans la littérature sur les PLNA</i>	85
<i>Figure II-6: Panorama des méthodes d'analyse quantitative des hydrocarbures d'origine pétrolière dans les eaux. D'après J. Ducreux, (Bocard 2006)</i>	86
<i>Figure III-1: Plan détaillé de la cellule</i>	93
<i>Figure III-2: Schéma conceptuel du pilote 2D de MPE</i>	94
<i>Figure III-3: Photographie du pilote MPE 2D</i>	95
<i>Figure III-4: Tensiomètre T5 (Meter group)</i>	96
<i>Figure III-5: Photos des trois étapes d'expérience</i>	99
<i>Figure III-6: Différentes étapes du déroulement d'une expérience MPE</i>	100
<i>Figure III-7: Dispositif expérimental du perméamètre à charge constante</i>	101
<i>Figure III-8: Vue au microscope électronique à balayage de grain de sable HN31 (Feia 2015)</i>	102
<i>Figure III-9: Courbe granulométrique refus cumulé du sable HN31(Subelco France)</i>	103
<i>Figure III-10: Vue au microscope électronique à balayage de la kaolinite (Beauchamp 2005)</i>	103
<i>Figure III-11: Evolution de la perméabilité Hydraulique du sable HN31 en fonction du % d'argile Kaolin</i>	105
<i>Figure III-12: Montage expérimental et photo d'une cellule de Richards</i>	106
<i>Figure III-13: Evolution de la saturation en eau en fonction de la teneur en kaolinite K</i>	107
<i>Figure III-14: Chromatogramme d'une analyse en phase gaz de décane dans l'hexane</i>	111

<i>Figure III-15: Droite d'étalonnage de quantification de la phase gaz</i>	111
<i>Figure III-16: Etapes de l'analyse de la phase liquide</i>	114
<i>Figure III-17: Droite d'étalonnage du GC-FID pour quantification de décane avec l'octane comme étalon interne</i>	115
<i>Figure III-18: Endroits de prélèvement des échantillons du sol après extraction.</i>	117
<i>Figure III-19: Protocole de l'analyse de la phase solide</i>	118
<i>Figure IV-1: Evolution de la pression et des débits d'extraction en fonction du temps</i>	127
<i>Figure IV-2: Mesures du potentiel hydrique pendant l'extraction</i>	128
<i>Figure IV-3: Formation du demi-cône de dépression sur le Pilote 2D</i>	130
<i>Figure IV-4: Illustration de la sélection de vanne pour l'extraction multiphasique sur le pilote 2D</i>	131
<i>Figure IV-5: Propagation de la pollution en fonction du temps</i>	134
<i>Figure IV-6: Concentration du n-décane dans la phase gaz pendant la MPE en fonction du temps pour le test de référence</i>	136
<i>Figure IV-7: Concentration du n-décane dans la phase liquide durant l'extraction MPE en fonction du temps pour le test de référence</i>	137
<i>Figure IV-8: Observation de l'extraction de la phase organique dans le temps</i>	139
<i>Figure IV-9: Concentration du n-décane dans la phase gaz phase durant l'extraction pendant la phase MPE</i>	141
<i>Figure IV-10: Concentration du n-décane en phase gaz durant l'extraction</i>	142
<i>Figure IV-11: Concentration du n-décane en phase liquide durant la MPE</i>	143
<i>Figure V-1: Photos des configurations utilisées avant les expériences</i>	150
<i>Figure V-2: Etat de la barrière 100% argile et en cours de l'extraction du polluant</i>	150
<i>Figure V-3: Propagation de la pollution à 85 min pour les différents sols testés</i>	152
<i>Figure V-4: La saturation de l'hexane lors de l'étape d'infiltration dans les différentes configurations</i>	152
<i>Figure V-5: Suivi visuel de l'extraction MPE</i>	154
<i>Figure V-6: Formation de demi-cône de dépression lors de l'extraction</i>	155
<i>Figure V-7: Potentiel hydrique en fonction du temps lors de l'extraction.</i>	156
<i>Figure V-8: Dépression appliquée lors de l'extraction</i>	156
<i>Figure V-9: Les débits d'extraction en phase gaz et phase liquide</i>	157
<i>Figure V-10: Concentration de n-décane dans la phase liquide extraite</i>	159
<i>Figure V-11: Concentration de n-décane dans la phase gaz extraite</i>	159
<i>Figure V-12: Position des échantillons de sol extrait du pilote pour les deux configurations</i>	160

Table des tableaux :

<i>Tableau I-1: Résumé des avantages et inconvénients du procédé d'extraction multiphasique (MPE) (BRGM 2010).</i>	46
<i>Tableau I-2: Les modèles les plus utilisés de Pression capillaire-Saturation (P_c-S)</i>	55
<i>Tableau I-3: Les modèles décrivant la relation saturation-perméabilité.</i>	56
<i>Tableau I-4: Propriétés indiquant la volatilité des produits organiques (Lemière et al. 2001).</i>	57
<i>Tableau I-5: Principales propriétés physico chimiques des hydrocarbures (Lemière et al. 2001) et (Bocard 2006)</i>	59
<i>Tableau II-1: Caractéristiques expérimentales des études en lien avec la SVE</i>	70
<i>Tableau II-2: Influence des paramètres d'expérience sur les rendement SVE</i>	72
<i>Tableau II-3: Synthèse des études expérimentales de migration de phase organique dans un sol</i>	74
<i>Tableau II-4: Synthèse de travaux sur sols hétérogène utilisant des barrières imperméables.</i>	81
<i>Tableau III-1: Traitement de capteurs en céramique en vue de détecter une phase organique dans le sol</i>	97
<i>Tableau III-2: Perméabilité de différents sables</i>	102
<i>Tableau III-3: Composition chimique du sable HN 31 (données fournisseur)</i>	102
<i>Tableau III-4: Caractéristiques du Kaolinite Polwhite.</i>	104
<i>Tableau III-5: Perméabilité du sable HN31 en fonction de la teneur en kaolinite K</i>	105
<i>Tableau III-6: Résultats expérimentaux paramètres de saturation du sable HN31 en fonction du pourcentage d'argile kaolin.</i>	107
<i>Tableau III-7: Propriétés du polluant et solvant choisis.</i>	108
<i>Tableau III-8: Gamme étalon du Bêta-Carotène et du Sudan III dans l'hexane.</i>	109
<i>Tableau III-9: Paramètres de programmation du GC-FID.</i>	110
<i>Tableau III-10: Données des injections manuelles de la gamme étalon avec étalon interne</i>	112
<i>Tableau III-11: Les différents protocoles testés.</i>	113
<i>Tableau III-12: Résultats des protocoles de l'extraction liquide-liquide</i>	114
<i>Tableau III-13: Incertitude dans les injections des étalons</i>	115
<i>Tableau IV-1: Programme d'ouverture des vannes durant l'extraction</i>	122
<i>Tableau IV-2: Répartition de l'eau dans le pilote</i>	125
<i>Tableau IV-3: Conditions expérimentales.</i>	132
<i>Tableau IV-4: Exemple de temps de contacts sur quelques essais</i>	133
<i>Tableau IV-5: Résultats d'extraction pour l'étape MPE.</i>	140
<i>Tableau IV-6: Extraction du n-décane pendant l'application de MPE pour différentes concentrations.</i>	144
<i>Tableau V-1: Résultat des concentrations de n-décane dans différents points des barrières imperméables</i>	161
<i>Tableau V-2: Bilan des rendements des extractions.</i>	162

GLOSSAIRE

ADEME : Agence de la transition écologique

Aquifère : Terrain perméable contenant une nappe d'eau souterraine

Basias : Base de données des Anciens Sites Industriels et Activités de Services

Basols : Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif

Battement de nappe : élévation et abaissement successif de la nappe phréatique

Biodégradabilité : Transformation de molécules organiques en molécules plus simples par des organismes vivants, ou micro-organismes

BTEX : Benzène, toluène, éthylbenzène et xylène

Chromatographie : Technique de caractérisation et d'analyse d'un mélange composée basée sur la séparation de ces composés résultant de leur différence de rétention sur ou dans des supports solides, lors de l'élution par un gaz (chromatographie gazeuse) ou par un solvant (chromatographie liquide basse ou haute pression)

Conductivité Hydraulique : Voir perméabilité

COV (Composé organique volatil) : composé organique dont la tension de vapeur est, selon la réglementation européenne, supérieure à 0.01kPa (0.0001 bar) à 20°C. Pour les hydrocarbures cette limite correspond approximativement aux paraffines en C14 et aux aromatiques en C10. Le terme hydrocarbures volatiles est généralement utilisé pour désigner des hydrocarbures légers

Crépine : Perforation d'un tube de forage permettant le passage de l'eau de la nappe à l'intérieur de l'ouvrage

Dépollution : Mise en œuvre de traitement visant à éliminer une ou plusieurs substances dans un milieu de façon complète

DPE : Dual phase extraction, une des configurations possibles de la MPE

DREAL : Direction régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement

Eaux souterraines : toutes les eaux situées sous la surface du sol en zone saturée

FID : Détecteur à ionisation de flamme

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HFE : Hydrofluoroether

HPLC : High pressure liquid chromatographie, chromatographie en phase liquide

Hors site (Ex-Situ) : Terme regroupant les techniques de dépollution de sols nécessitant une excavation et un transport à l'extérieur du site contaminé des terres polluées

In situ (sur site) : Fait référence à une technique de dépollution des sols au sein de la masse de sols ou d'eau souterraines

ISCO : Oxydation chimique in-situ

ISDD : Installation de stockage de déchets dangereux

MPE : Multiphase extraction ou extraction multiphasique. Procédé physique de dépollution des sols visant à extraire la phase liquide et gazeuse d'un contaminant. Dédié principalement à la contamination aux hydrocarbures

MTE : Ministère de la transition écologique

MTES : Ministère de la transition énergétique écologique et solidaire

MS : Spectrométrie de masse

Nappe captive : elle est recouverte par une couche géologique imperméable qui confine l'eau. Elle est alors sous pression et peut jaillir dans des forages dits artésiens. L'alimentation ne peut se faire que par des zones d'affleurement limitées ou des communications souterraines

Nappe libre : une nappe est dite libre parce que la surface supérieure de l'eau fluctue sans contrainte. Il n'y a pas de "couvercle" imperméable au toit du réservoir et la pluie efficace peut les alimenter par toute la surface

Nappe phréatique : nappe d'eau souterraine

NAPL : pollution organique, moins dense que l'eau, surnageant à la surface de la nappe phréatique

Niveau statique : Niveau d'eau d'une nappe souterraine (hors perturbation : pompage, injection d'air...) mesuré depuis la surface, dans un piézomètre

PCB : Polychlorobiphényles

PCE : Perchloroéthylène

PCT : Plan de conception des travaux

Perméabilité : aptitude d'un milieu solide à se laisser traverser par un fluide sous l'action d'un gradient hydraulique

Piézomètre : Forage servant à mesurer une hauteur d'eau (= relevé piézométrique) en un point donné de l'aquifère, qui indique la pression en ce point. Il permet l'observation ou l'enregistrement d'un niveau d'eau libre ou d'une pression

Phase flottante (ou flottant) : pollution organique, moins dense que l'eau, surnageant à la surface de la nappe

PLNA : Phase liquide non-aqueuse

PLNAD : Phase liquide non-aqueuse dense

PLNAL : Phase liquide non-aqueuse légère

Réhabilitation : Mise en œuvre de traitement en vue de diminuer la teneur à des fins d'usage dédiés à l'aménagement futur ou en dessous d'un certain seuil convenu par un arrêté

RMB : Renminbi, monnaie chinoise

RST : Télémétrie à distance

SIS : Secteurs d'information sur les sols

Spectrométrie de masse : Technique de caractérisation et d'analyse de composés chimiques basée sur le fractionnement de molécules en éléments plus petits résultant d'un bombardement ionique

SSP : Sites et sols pollués, zone géographique délimitée reconnue polluée résultant d'une activité industrielle

SVE : Soil vapor extraction ou extraction sous pression réduite. Procédé in situ permettant d'extraire les composés organiques volatils de la zone insaturée uniquement sous phase gaz.

TCE : Trichloréthylène

TPE : Two phase extraction, une des configurations possibles de la MPE

TCM : Tétrachlorméthane

Zone de battement : Zone de fluctuation verticale du niveau statique d'une nappe en fonction des recharges en eau d'infiltration

Zone source : zone du sous-sol contenant la pollution à l'origine de la contamination d'une nappe, constituée de la zone non saturée et de la zone de battement de la nappe en période de basses eaux

Zone non saturée : Zone entre la surface du sol et le niveau de la nappe. Elle inclut la zone racinaire, la zone intermédiaire et la frange capillaire. Les espaces interstitiels (les pores) contiennent de l'eau, de l'air ainsi que d'autres gaz. Elle est aussi appelée zone d'aération. L'écoulement de l'eau est vertical dans cette zone

Zone saturée : Dans le cas d'un sol, désigne la zone dans laquelle tous les pores sont remplis d'eau

Zone vadose : (= zone non saturée)

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Désignation	Unités
A	Section droite perpendiculaire à l'écoulement	m ²
d	Diamètre	M
C _e	Concentration extraite	mg.L ⁻¹
D ₁₀	Diamètre efficace des grains du sol	M
D ₅₀	Diamètre moyen des grains du sol	M
e	Epaisseur du milieu	M
g	Accélération de la pesanteur	
h _c	Hauteur capillaire	M
h _s	Succion d'entrée d'air	
k _{rα} (θ _α)	Perméabilité relative de la phase α	
K _S	Conductivité hydraulique (ou perméabilité de Darcy)	m.s ⁻¹
K _{int}	Perméabilité intrinsèque	m ²
K _h	Constante de Henry	Pa. m ³ .mol ⁻¹
m _{vg}	Paramètres de Van Genuchten	
n _{vg}	Paramètres de Van Genuchten	
P ^o	Pression de vapeur saturante	Pa
Q	Débit volumique de liquide Q	m ³ .s ⁻¹
R _p	Rayon capillaire effectif	M
S	Degré de saturation	
S _e	Saturation effective	
S _r	Saturation résiduelle	
S _p	Surface spécifique de la particule	m ² .kg ⁻¹
V _e	Volume d'eau	L ou M ³
V _v	Volume des vides	M ³

V_T	Volume totale	L ou M ³
W_e	Teneur en eau massique	M ³ .M ⁻³
α_{vg}	Paramètres de Van Genuchten	m ⁻¹
λ	Indice de distribution des pores	
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
\emptyset	Porosité	%
φ	Angle de contact	
ρ_a	Masse volumique de l'air	kg.m ⁻³
ρ_w	Masse volumique de l'eau	kg.m ⁻³
θ_e	Teneur en eau volumique	L ³ .L ⁻³
θ_r	Teneur en eau résiduelle	L ³ .L ⁻³
ϑ_s	Teneur en phase aqueuse à saturation	L ³ .L ⁻³
σ_w	Tension superficielle de l'eau	N.m ⁻¹
Δh	Perte de charge	M
∇P_α	Gradient de la pression de la phase α	kg.m ⁻¹ .K ⁻²

INTRODUCTION GENERALE

Les sols constituent la couche superficielle de la croûte terrestre, de composition, d'épaisseur et de propriétés différentes, selon les zones géographiques, le climat, et l'influence humaine. Indispensables à la vie (ressources en eau potable, alimentation, préservation de la biodiversité notamment), ils ont été systématiquement exploités par l'homme, en particulier depuis la révolution industrielle. Surexploités depuis la fin de la seconde guerre mondiale (agriculture intensive, extraction des ressources fossiles et minières, transport et stockage de substances chimiques), ils n'ont pas une capacité de régénération intrinsèque compatible avec les échéances climatiques actuelles. Des efforts de réhabilitation de grande ampleur sont donc indispensables dans les décennies à venir.

La FAO (Food and Agriculture Organization) des nations unies estime qu'un tiers des sols de la planète sont dégradés. En France, près de 7300 sites pollués sont répertoriés, ce qui représente un marché d'environ 650 millions d'euros (Jourda 2020). Les principaux polluants sont les composés organiques (en particulier les hydrocarbures qui représentent 70% des contaminations des sols et des nappes phréatiques) et les métaux lourds (plomb, cadmium, chrome, arsenic, mercure, etc.).

De multiples techniques de remédiation ont été développées pour réhabiliter les sols pollués, mais l'excavation reste largement majoritaire ; technique simple, rapide, non sélective et peu coûteuse consistant à déplacer les terres polluées vers un centre de traitement, ce n'est pas une technique de dépollution à proprement parler, car les terres déplacées nécessitent un traitement ultérieur hors-site. Le recours à des procédés in-situ plus écologiques s'impose de plus en plus.

Une des solutions pour traiter la pollution des sols aux hydrocarbures est l'extraction multiphasique (MPE : MultiPhase Extraction). Cette technique physique permet de traiter simultanément la phase liquide non-aqueuse légère (PLNAL) en phase liquide et gazeuse (zone saturée et non saturée). La phase gazeuse des sols est extraite en créant une dépression dans la zone non-saturée via des puits d'extraction. Le système de traitement est situé en aval des puits.

La MPE peut être réalisée selon deux configurations différentes ; l'extraction « dual phase » (DPE) qui utilise une pompe immergée pour l'extraction des liquides, et une pompe à vide pour l'extraction du gaz et l'extraction « two-phase » (TPE) qui utilise une pompe unique pour extraire la phase liquide et la phase gaz.

D'après l'ADEME, son taux d'utilisation en France est d'environ 13%, ce qui en fait une technique mûre, mais encore peu développée. Elle ne s'applique qu'à des profondeurs de quelques mètres et, selon les configurations du terrain, ses coûts peuvent devenir importants. Par ailleurs, dans de nombreux cas, les incertitudes liées à la complexité du milieu poreux et à la propagation des PLNAL dans un milieu non saturé rendent la prévision du coût et l'efficacité de la MPE difficiles à évaluer. Ceci explique le faible taux d'utilisation de la MPE à ce jour.

Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche plus générale pour mieux comprendre les mécanismes de dépollution par MPE en maîtrisant certains paramètres, notamment en réalisant des essais en laboratoire. La complexité des milieux poreux (du fait des interactions multiphysiques auxquelles ils font appel) ne permet pas à ce jour d'avoir une vision globale de l'optimisation des paramètres clés d'une MPE en configuration TPE.

Cette thèse fait suite à celle de Daoud Esrael (Esrael 2015) basée sur le développement d'un modèle numérique de MPE et dirigé par la même équipe de recherche.

Financée par l'ADEME dans le cadre du projet Optimex (Optimisation de l'extraction multiphasique), son objectif est de développer un pilote expérimental de laboratoire 2D afin de simuler l'application de la MPE et de proposer une optimisation de celle-ci. Un pilote 2D à l'échelle du laboratoire a été conçu, dimensionné et réalisé pour reproduire le procédé MPE sur un milieu poreux possédant une nappe phréatique. Le suivi visuel de la propagation des hydrocarbures dans un milieu poreux a été réalisé, ainsi que celui de l'extraction du contaminant en phase liquide et en phase gaz. Des protocoles analytiques ont été développés pour suivre le polluant en phase liquide, en phase solide et en phase gaz, permettant d'effectuer un bilan matière. L'étude hydrodynamique sur pilote a été effectuée pour reproduire les variations de débit et de pression observés lors de l'extraction multiphasique in-situ. Un système d'ouverture des vannes d'extraction permet de simuler la profondeur du puits de pompage utilisé sur site.

Ce travail s'est déroulé au laboratoire DEEP (Déchets, Eau, Environnement, Pollution) de l'INSA Lyon et le laboratoire LTDS (Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes) de l'ECL-ENISE. Il est décrit dans ce manuscrit qui se compose de cinq chapitres, une introduction générale et une conclusion et perspectives.

La première partie concernant l'état de l'art est composée de deux chapitres. Le chapitre I présente la problématique des SSP, leur impact sur l'environnement et la réglementation les concernant. Les techniques de dépollutions et en particulier la MPE sont aussi développées. Quant au chapitre II, il se focalise sur les études effectuées sur la MPE que ce soit sur terrain ou en laboratoire.

La deuxième partie de ce manuscrit est composée quant à elle de trois chapitres. Le chapitre III concerne la conception et la réalisation du dispositif expérimental et le développement des méthodes d'analyse utilisées. Les chapitres IV et V concernent l'application de la MPE au sol homogène et au sol hétérogène respectivement.

En conclusion générale, la synthèse des résultats obtenus est présentée et des perspectives sont proposées, notamment l'application de la MPE sur un site pollué.

PARTIE 1. ÉTAT DE L'ART

INTRODUCTION

L'étude de la MPE par une approche expérimentale de laboratoire nécessite dans un premier temps de bien connaître les propriétés des sols et des polluants organiques ainsi que leurs interactions. La mise en place d'un dispositif expérimental pour une expérience pilote de laboratoire nécessite quant à elle la connaissance des technologies possibles d'une telle étude et les méthodes de suivi et d'analyses des effluents et du sol. Il est alors nécessaire de faire en premier lieu un état de l'art des travaux sur la MPE et plus généralement sur les études des écoulements multiphasiques que l'on peut rencontrer lors de l'application de méthodes similaires.

Dans cette première partie 2 chapitres sont présentés :

Chapitre I :

Dans le but d'exprimer les enjeux et l'importance du secteur site et sols pollués (SSP), ce chapitre vise à présenter tout d'abord ce secteur de la dépollution des sols en France. Du lourd passé industriel qui impacte notre environnement actuel à la mise en place d'une législation spécifique. L'apport bénéfique de la réglementation dans le secteur SSP sera mis en évidence.

La description du comportement d'un composé organique léger dans un sol sera ensuite abordée. Un bref résumé des méthodes de dépollution les plus utilisées est ensuite présenté avec une description détaillée de la méthode MPE et des paramètres importants de son fonctionnement. Les propriétés physiques et chimiques des sols et des polluants seront ensuite synthétisées en mettant l'accent en particulier sur les interactions sol-eau et sol-polluant. La dernière partie permettra de mieux comprendre les différentes approches possibles en laboratoire, en insistant sur les principes physiques essentiels à assimiler.

Chapitre II :

Un état de l'art est réalisé sur les études de la MPE in-situ et en laboratoire. D'autres études de laboratoire sont détaillées avec des techniques similaires ainsi que des études d'écoulements multiphasiques dans les sols. L'accent est mis sur les identifications des paramètres expérimentaux importants qui peuvent avoir une influence sur la réponse du système multiphasique. Une synthèse de ces méthodes permettra d'aider à dimensionner le dispositif expérimental de laboratoire ainsi que les choix des méthodes d'analyses et de suivi d'expérience.

CHAPITRE I. POLLUTION DES SOLS ET UTILISATION DE LA MPE

I.1 Les sites et sols pollués en France

I.1.1 Législation sur les sites et sols pollués (SSP)

Le développement de l'industrie française dès le XIXe siècle s'est accompagné de pollutions nombreuses des sols et des eaux souterraines, car il s'est fait sans prendre en compte les impacts environnementaux des activités de production.

La loi n° 76-633 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), mise en application par le décret n°77-1133 du 21 septembre 1977, est la première réglementation française s'appliquant aux sites et sols pollués. Elle impose la remise en état d'un site après son exploitation « dans un état tel qu'il ne s'y manifeste aucun des dangers ou inconvénients mentionnés à l'article 1 de la loi ».

Les grands principes d'une véritable politique globale de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués ont été formalisés par une directive du 3 décembre 1993 : identification des SSP, évaluation des risques et de la vulnérabilité de chaque site, création de structures adaptées d'information et de concertation et mise en place d'un fichier national des sites et sols industriels pollués.

La circulaire du 3 avril 1996 relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité pose les bases d'un répertoire national des SSP. La première base de données des sites et sols pollués, BASIAS (aujourd'hui CASIAS), relative aux anciens sites industriels et activités de service, a été créée suite à l'arrêté du 10 décembre 1998. Elle répertorie tout site ayant accueilli une activité industrielle susceptible d'engendrer une pollution de l'environnement, et fournit des informations aux acteurs de la dépollution des sols (secteur foncier et secteur de protection de l'environnement en particulier). Elle est gérée par le BRGM (Bureau des Recherches Géologiques et Minières).

En parallèle, la base de données BASOL (Base de données des sites et sols pollués ou potentiellement pollués) répertorie depuis 1994 les sites « appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif ». Elle est gérée par le ministère chargé de l'environnement mais n'a aucun fondement réglementaire.

L'ensemble des décrets précédemment cités ont été abrogés, actualisés dans la loi ALUR (loi n°2014-366 du 24 mars 2014 pour l'accès au logement et un urbanisme rénové).

La notion de responsabilité environnementale a été introduite dans le droit européen par la directive 2004/35/CE du 21 avril 2004, traduite en droit français par la loi n°2008-757 du 1^{er} août 2008, dite « loi Grenelle I ». Elle impose à l’exploitant responsable de la pollution ou, à défaut, le propriétaire du terrain, de procéder à la dépollution du site pollué. Si le propriétaire est non identifié ou insolvable, le site est requalifié en « site à responsable défaillant » ou « site orphelin » et les pouvoirs publics assument les opérations de dépollution, sous maîtrise d’ouvrage de l’ADEME, d’après la circulaire du 26 mai 2011 relative à la cessation d’activité d’une installation classée – chaîne de responsabilités – défaillance des responsables. L’Etat intervient alors en tant que garant de la sécurité publique en cas de menace grave pour la santé ou l’environnement.

Les premiers outils méthodologiques de gestion des SSP ont été fixés par la circulaire du 10 décembre 1999 relative aux sites et sols pollués et aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation. Elle introduit en particulier l’obligation pour l’exploitant de réaliser une étude détaillée des risques (EDR).

Depuis la circulaire du 8 février 2007, une méthodologie complète de gestion des sites et sols pollués a été définie. Actualisée par une note du 19 avril 2017 pour inclure les retours d’expérience, cette politique de gestion des risques s’adapte au cas par cas, en fonction de l’utilisation du site. Elle peut aller de la dépollution totale au maintien de la pollution résiduelle.

La législation actuelle (loi ALUR) a intégré l’article L125-6 du code de l’environnement, selon lequel « L’Etat rend publiques les informations dont il dispose sur les risques de pollution des sols. Ces informations sont prises en compte dans les documents d’urbanisme lors de leur élaboration et de leur révision. ». Les Secteurs d’Information sur les Sols (SIS) répertorient les terrains où la pollution est avérée. Si des projets de construction sont prévus dans ces zones, l’article L556-2 du code de l’environnement impose une étude de sols « afin d’établir les mesures de gestion de la pollution à mettre en œuvre pour assurer la compatibilité entre l’usage futur et l’état des sols ».

L’article 173 de la loi ALUR crée également, afin de faciliter la reconversion des friches industrielles, le dispositif tiers demandeur. Il permet à un « tiers intéressé », tel qu’un aménageur par exemple, « de se substituer à l’exploitant, avec son accord, pour réaliser les travaux de réhabilitation en fonction de l’usage que ce tiers envisage pour le terrain concerné ».

- Loi n° 76-633 du 19 juillet 1976 et décret d'application n° 77-1133 du 21 septembre 1977
- Circulaire du 3 décembre 1993 relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués
- Circulaire du 3 avril 1996 relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité
- Arrêté du 10 décembre 1998 relatif à la création d'une base de données sur les sites industriels et d'activités de service anciens
- Circulaire du 10 décembre 1999 relative aux sites et sols pollués et aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation
- Circulaire du 8 février 2007 relative aux sites et sols pollués – Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués et la circulaire relative à l'implantation sur des sols pollués d'établissements accueillant des populations sensibles
- Loi n° 2008-757 du 1er août 2008 relative à la responsabilité environnementale et à diverses dispositions d'adaptation au droit communautaire dans le domaine de l'environnement
- Loi n° 2014-366 du 24 mars 2014 pour l'accès au logement et un urbanisme rénové (ALUR)
- Note du 19 avril 2017 relative aux sites et sols pollués – mise à jour des textes méthodologiques de gestion des sites et sols pollués de 2007

Figure I-1: Liste récapitulative des actions politiques et législatives relatives à la gestion des sites pollués

En 2017, le ministère de la transition écologique (MTE) a publié un guide méthodologique national de gestions des SSP. Il propose des outils d'aide à la décision dans le cadre de la réglementation applicable, parmi lesquels le Plan de Conception de Travaux (PCT), qui impose désormais la réalisation de tests d'essais pour valider l'efficacité d'une dépollution.

Cette disposition permet aujourd'hui d'éviter les erreurs de choix de traitements de sols et de faire des économies sur les chantiers engagés (MTE 2019). Plus précisément, le PCT « regroupe toutes les études nécessaires à la rédaction du cahier des charges pour la consultation des entreprises de travaux ». Il a vocation à constituer un document spécifique réalisé après le plan de gestion qui aura défini les essais de faisabilité et de traitements à réaliser, les données de dimensionnement du projet, ainsi que les objectifs associés à ces essais. En d'autres termes, il doit apporter des réponses aux enjeux de faisabilité technique des scénarios de réhabilitation. Elles seront adaptées en partie ou en totalité en fonction des besoins du maître d'ouvrage et de l'avancée du projet. Les objectifs principaux du PCT consistent à :

-
- Mieux appréhender les éventuelles incertitudes résiduelles et éviter une remise en cause du choix de plan de gestion au cours des travaux
 - Valider les scénarii du plan de gestion et sécuriser les suites à donner en faisant appel à des compétences spécifiques (essais en laboratoire ou sur le terrain)
 - Dimensionner les travaux, leurs délais et leurs coûts.

Les grands axes législatifs présentés ci-dessus sont à la racine du secteur des sites et sols pollués. C'est grâce à ces dispositions législatives que les acteurs publics et privés ont pu augmenter leurs actions (guide de gestion des SSP, aide technico-économique, choix du procédé de dépollutions des sols) adaptées aux particularités propres de chaque site. On constate également une prise de conscience plus importante avec le temps des acteurs du secteur public et également une précision d'action en vue d'améliorer les travaux de réhabilitation.

I.1.2 Les chiffres de la dépollution en France

I.1.2.A Les sites et sols pollués

Au sens large, un site pollué est défini comme un site présentant un risque pérenne, réel ou potentiel, pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution résultant d'une activité actuelle ou ancienne. La pollution locale des sols, ou ponctuelle, concerne quelques dizaines d'hectares au maximum. Elle est généralement d'origine industrielle. Son étendue peut cependant s'accroître sous l'effet de la dispersion par l'air ou par les eaux percolant dans le sol, pour atteindre des portions de territoire ou des volumes de sol plus importants.

La France recense 4142 SSP en novembre 2013 (ADEME 2017). A la fin du premier semestre 2018, c'est environ 6800 sites qui sont répertoriés (Ministère de la transition écologique 2019). Selon les dernières actualisations de la base de données Basol, c'est désormais 7324 sites qui nécessitent une action (Jourda 2020). La hausse des sites recensés, entre 2013 et 2022 est donc de 88%. La répartition des SSP en France est représentée dans la Figure I-2.

La grande majorité des SSP se situe dans les anciennes régions minières ou les régions les plus urbanisées telles que l'Auvergne-Rhône-Alpes, le Grand Est et les Hauts-de-France. Néanmoins, selon de nombreux opérateurs techniques et fonciers en France, les bases actuelles de données et en particulier Basol témoignent de lacunes profondes comme le rapportent (Tendero 2018). Les bases de données actuelles Basias et Basol ne sont pas toujours mises à jour, et cela engendre des difficultés pour identifier correctement les SSP en termes de superficie, d'historiques des pollutions, et des types de contaminants (Callier et Koch-Mathian 2010). Cela met en évidence le fait que la pollution des sols

est plus que jamais d'actualité, et qu'il est important de trouver des solutions efficaces de réhabilitation.

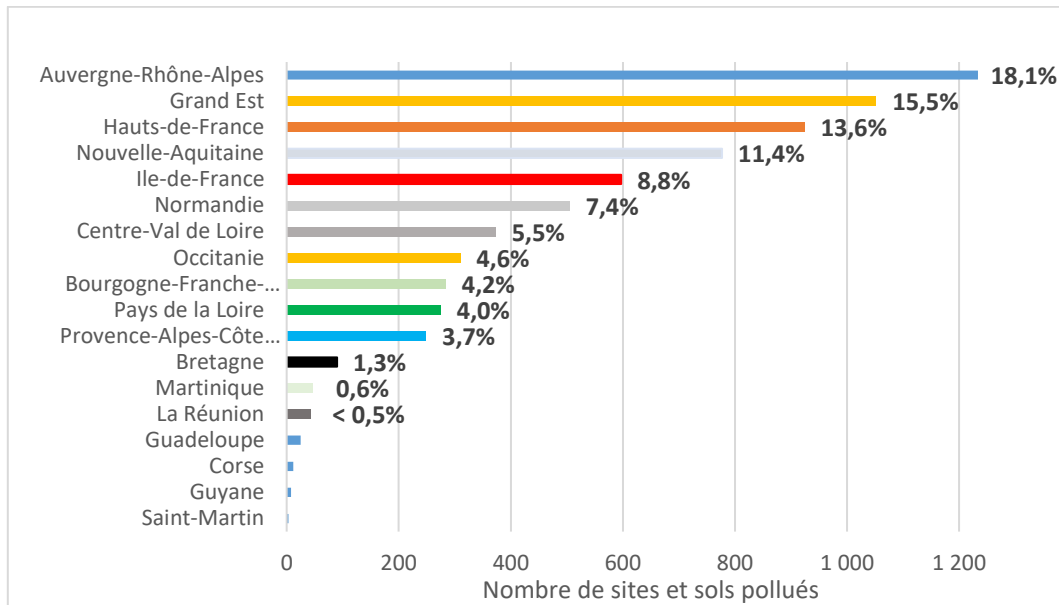


Figure I-2: Nombre et répartition des sites et sols pollués en France par région à la mi 2018 (Ministère de la transition écologique et solidaire 2019)

I.1.2.B Les contaminants rencontrés

Les pollutions étant souvent multiples, plusieurs contaminants d'une même famille ou de familles différentes peuvent être présents sur un même site. Sur la Figure I-3 sont représentées les familles de composés retrouvées dans les sols et nappes phréatiques polluées en France.

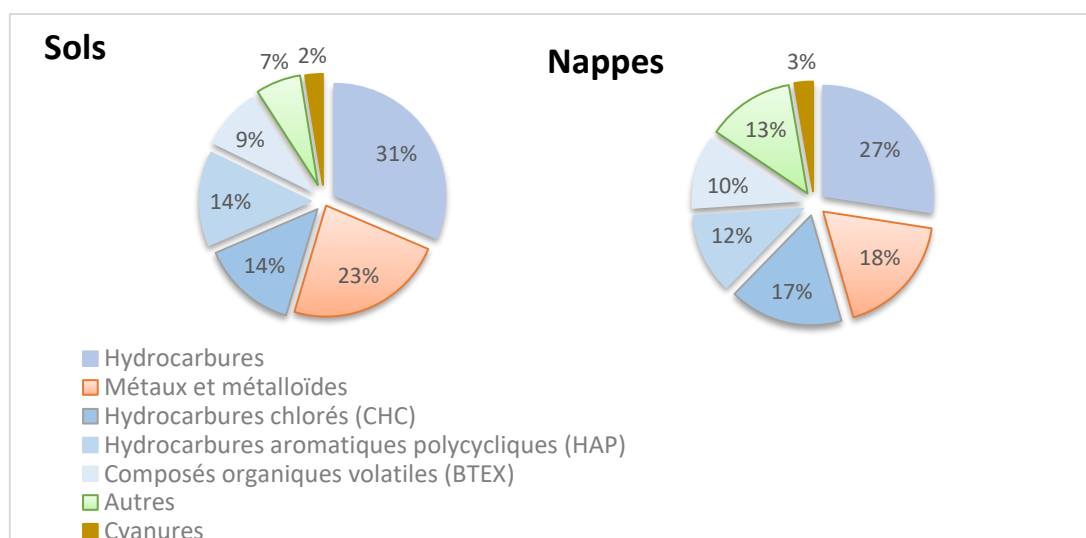


Figure I-3: Poids global des 7 groupes de polluants identifiées dans les sols ou les nappes phréatiques des SSP mi-2018 (Ministère de la transition écologique 2019)

Les hydrocarbures sont un type de contaminants largement représenté (en bleu ci-dessus). Les hydrocarbures représentent environ 68% des polluants rencontrés dans les sols et les nappes phréatiques. Dans le cas des contaminations des nappes phréatiques, 66% des polluants rencontrés sont également des hydrocarbures.

Les hydrocarbures ont donc un poids prépondérant dans la contamination des sols et des eaux souterraines en France. Les hydrocarbures comprennent les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, chlorés et les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène).

Leurs origines sont multiples : raffinerie, dépôt pétrolier, stations-service, transport souterrain par pipeline, usine à bitume ou encore usine de nettoyage de pièces métalliques. Les hydrocarbures sont les constituants principaux des carburants (essence et gasoil notamment). Le diesel est majoritairement composé d'isoalcanes et de cycloalcanes et fait partie de la famille des PLNAD (phases liquides non aqueuses denses). L'essence est quant à elle, majoritairement composée d'isoalcanes et de BTEX et appartient à la famille des phases liquides non aqueuses légères PLNAL (Lemière 2001).

En fonction de leurs propriétés, les hydrocarbures vont chacun avoir un comportement différent dans le sol et vont devoir nécessiter des méthodes de traitements spécifiques.

C'est cette famille de polluants qui a été choisie pour cette thèse, et plus particulièrement les PLNAL, dont les propriétés essentielles sont :

- Non-miscibilité avec l'eau
- Densité inférieure à celle de l'eau (de 0,7 à 1 g/cm³)
- Composition chimique complexe

Leurs propriétés physiques dépendent de leur masse molaire : une augmentation de celle-ci conduit à une diminution de la solubilité et une augmentation de leur viscosité.

I.1.2.C Aspect économique du secteur SSP en France

Le secteur de la dépollution des sols est en pleine croissance depuis les années 1980. Cette croissance régulière (4,4% par an en moyenne entre 2015 et 2018 selon l'étude de Xerfi-Precepta « Le marché de la dépollution des sols à l'horizon 2021 ») est confortée par les actions juridiques mises en place depuis plusieurs décennies.

La demande foncière et immobilière est un autre facteur de croissance important du secteur. En 2021, d'après les chiffres du ministère de la Transition écologique, le nombre de permis de construire délivrés (471 000 sur l'année) a ainsi dépassé de 3% le nombre de permis délivrés en 2019, avant la pandémie de Covid-19.

Dans le prolongement des politiques publiques depuis le début du XXI^e siècle, la loi ALUR insiste sur une « utilisation économe des espaces », afin de limiter l’artificialisation des sols et la destruction de biodiversité qu’elle implique. L’aménagement du territoire doit désormais limiter l’étalement urbain, ce qui se traduit évidemment par un accent mis sur la réhabilitation des sites et sols pollués.

D’après une étude économique basée sur les données de 2010 réalisée pour l’ADEME (Ernst et Young 2012), le marché de la dépollution des sites industriels pollués représentait environ 470 M€. Deux ans plus tard, le marché a été estimé à plus de 560 M€ pour l’année 2012 en France (ADEME 2017b). Porté par la loi Alur et le dispositif Tiers demandeurs, durant la période 2015-2018, c’est une croissance des chiffres d’affaires de 4,4% annuelle en moyenne qui est enregistrée selon l’institut privé d’études économiques (Radisson 2019). Suite à cette croissance, en 2020, l’UPDS (l’union des professionnels de la dépollution des sites), évalue le marché du secteur SSP à 650 M€ (Jourda 2020).

La crise sanitaire liée à la Covid-19 a temporairement modifié les prévisions de croissance du secteur SSP. D’après l’UPDS « les maîtres d’ouvrage ont décalé les investissements et revu les budgets environnement/SSP à la baisse de façon drastique, notamment pour les chantiers (travaux de dépollution) » et une majorité des entreprises de dépollution (65 %) ont observé une baisse de leurs activités (jusqu’à 50 % du chiffre d’affaires en moins).

A moyen terme, la demande de terrains, notamment dans les métropoles, continuera à tirer le secteur SSP vers la croissance, même si l’évolution sur les prochaines années est incertaine.

1.2 L’infiltration des hydrocarbures dans les sols

Les hydrocarbures présents à l’état liquide forment une phase organique non aqueuse (PLNA), du fait de leur non-miscibilité avec l’eau.

La libération de produits chimiques organiques dangereux, y compris les phases liquides non aqueuses légères (PLNAL) dans la zone vadose (ou non saturée) et les eaux souterraines sont une préoccupation environnementale importante en raison de son impact environnemental potentiel (Davis et al. 2009). Ainsi le comportement de propagation de contaminants dans le sol est un élément essentiel à appréhender dans la mesure où il permet la prédiction de la zone contaminée, mais également d’adapter le choix de la technique de dépollution à appliquer. Différentes recherches dans le secteur des écoulements souterrains sont proposées dans la littérature, et permettent d’appréhender le comportement des hydrocarbures dans un milieu poreux.

Les écoulements d’hydrocarbures sont contrôlés par (Schwille et Pankow 1988; Cohen et Mercer 1993):

-
- la nature originelle du déversement
 - la quantité de polluant
 - le débit d'infiltration
 - les propriétés physico-chimiques de l'hydrocarbure : densité, tension superficielle, viscosité
 - les caractéristiques du milieu poreux qui influent sur les forces capillaires : porosité, texture, composition minéralogique et teneur en matière organique (Lemière 2001).

Les PLNAL possèdent une volatilité plus importante que les phase liquides organiques denses (PLNAD). Le déversement de PLNAL peut conduire à leur dispersion, à une volatilisation en zone non saturée et à une solubilisation dans la nappe phréatique (Huntley et Beckett 2002) induisant ainsi un risque sanitaire au niveau du captage en eau potable. Par ailleurs, il a été observé depuis longtemps que de grands déversements d'hydrocarbures autour des raffineries, des dépôts pétroliers, des pipelines présentant des fuites contaminent les nappes phréatiques en formant une grande lentille de polluant semblable à un « pancake » (terme utilisé dans le langage anglophone) sur le niveau d'eau souterrain due à une densité des PLNAL inférieure à celle de l'eau (David 2009; Tomlinson et al. 2017).

Le comportement et le mouvement de PLNAL dans le sous-sol sont complexes. La migration de PLNAL à l'intérieur de la zone non-saturée à partir d'un rejet se comporte de façon semblable à un rejet de PLNAD (Mercer et Cohen 1990b; Charbeneau et al. 2000). Elle comporte une migration verticale liée à la gravité et un étalement horizontal lié à l'hétérogénéité géologique du milieu poreux.

La quantité déversée influence l'écoulement des PLNAL dans les sols. Pour de petites quantités libérées, la PLNAL est bloquée dans les pores par les forces de rétention capillaires ; la migration s'arrête donc dans la zone non saturée (Tomlinson et al. 2014). Pour des rejets plus importants, l'écoulement des PLNAL se poursuit jusqu'à la frange capillaire. Au fur et à mesure que la phase flottante d'hydrocarbure léger s'accumule, celle-ci pourra dans une certaine mesure franchir la frange capillaire (Mercer et Cohen 1990a). Une fois en contact avec la zone saturée, l'écoulement de la PLNAL se poursuit jusqu'à ce que l'augmentation de la pression capillaire (gouvernée par la flottabilité et l'augmentation de la teneur en eau) empêche la migration verticale. La PLNAL s'étale alors horizontalement au niveau de la frange capillaire, sauf si elle possède suffisamment d'énergie potentielle pour déplacer l'eau et pénétrer dans la zone saturée (Tomlinson et al. 2014), auquel cas la migration verticale se poursuivra jusqu'à équilibre des pressions (Mercer et Cohen 1990b). La migration verticale stoppée, on observera alors l'étalement horizontal suivant la nappe phréatique, dû à une accumulation de PLNAL au-dessus de la nappe phréatique (Figure I-4) causée par la résistance du sol humide (Tomlinson et al. 2014).

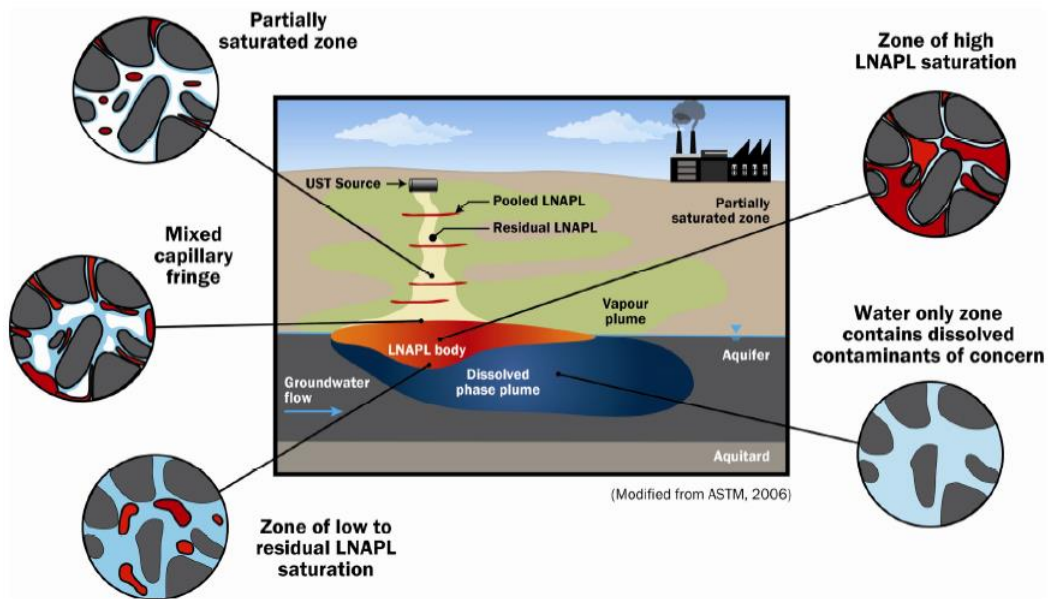


Figure I-4: Illustration du déversement et de la migration d'un écoulement de LNAPL dans les différents compartiments d'un sol (Tomlinson et al. 2014)

Pour les LNAPL, le comportement est moins complexe. Leur masse volumique étant supérieure à celle de l'eau, les LNAPL franchiront la zone non saturée par gravité, la zone saturée par différence de densité et ils suivront la topographie de l'aquitard (Blondel 2014). L'écoulement vertical de LNAPL est également accompagné d'un étalement latéral du fait des forces capillaires, des instabilités au niveau du front d'infiltration (différence de densité ou de viscosité entre la LNAPL et l'eau ou l'air) et de la variabilité spatiale du milieu poreux. En effet, des hétérogénéités structurales du sol telles que la présence de fissures, macropores, de racines, de fractures ou l'existence d'horizons de nature différente provoquent des variations de perméabilité, favorisant un étalement latéral du panache de pollution (Sauck 2000).

Lors de l'écoulement de LNAPL ou de LNAPL chlorés, une fluctuation du niveau piézométrique de la nappe est également observée, engendrant un dénoyage de la source de pollution, ce qui modifie de manière importante la répartition de la phase organique dans le milieu poreux, et provoque ainsi une modification des concentrations selon le polluant (Benremita 2002). Dans plusieurs cas, en particulier lorsque la variation de la nappe phréatique est élevée, le seuil de dépollution de la LNAPL ne répondra pas aux normes de réhabilitation dans des délais raisonnables. Sur la base de la distribution de saturation de la LNAPL, il est possible de prédire le taux d'extraction de la LNAPL lorsque la nappe phréatique tombe à un niveau acceptable (Pede 2009; Gatsios et al. 2018).

Les différents mécanismes d'écoulement des hydrocarbures dans un milieu poreux, en particulier en fonction de leur composition, mettent en évidence l'une des complexités majeures de l'étude de contaminants organiques dans le sol : il s'agit en effet d'étudier un système triphasique composé d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'une phase gaz.

1.3 Les techniques de remédiation dans le cas de pollution aux hydrocarbures

La sélection de la technologie appropriée pour la dépollution des sols et nappes est souvent difficile, mais est une étape extrêmement importante dans la réhabilitation réussie d'un site contaminé, car la plupart des technologies de dépollution sont spécifiques au site (Khan et al. 2004). Par conséquent, la prise de décision sur l'application d'alternatives de remédiation est une étape clé après une analyse approfondie et une évaluation des contaminants et leurs impacts sur l'environnement.

Tout type de technique peut être efficace à condition que la pollution du site ait été bien caractérisée en amont. Les problèmes de dépassement de coûts ou de délais sont d'ailleurs souvent liés à une mauvaise ou absence d'évaluation et de caractérisation de la pollution au stade initial du projet (d'où l'apparition du PCT en France en 2017). Le choix de la gestion de la pollution (dépollution/confinement/mesures constructives) et des techniques à mettre en œuvre (sur site, hors site, in situ) est défini au regard de nombreux critères liés à la nature du terrain et des polluants présents, ainsi que des usages, futurs ou en place.

Les techniques de dépollution sont séparées en techniques ex situ ou in situ (hors site et sur site). Les procédés ex-situ consistent à déplacer les terres polluées pour les traiter sur le même site ou hors-site (centre de désorption thermique ou installation de stockage de déchets dangereux par exemple). Les traitements in-situ traitent les terres polluées en place sans être excavées/déplacées. Dans le cadre de cette thèse, la description se fera plutôt en fonction du type de technique. Elles sont classées ici selon quatre types :

- Les traitements physiques
- Les traitements chimiques
- Les traitements thermiques
- Les traitements biologiques

Les traitements physiques in-situ utilisent des fluides (eau, gaz), présents dans les sols ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser (Johnson et al. 1993b); (Reddy et Tekola 2004)). Ainsi on trouve l'extraction sous vide, le venting et le pompage écrémage et la MPE.

➤ L'Extraction sous-vide (Venting ou Soil vapor extraction (SVE)) :

L'extraction sous vide est un procédé physique de traitement des sols utilisé dans le cas des COVs dans la zone insaturée du sol. Cette technique in-situ est apparue au début des années 1980 et consiste à appliquer une dépression dans le sol à traiter en vue de créer des écoulements d'air vers des puits d'extraction. Cette aspiration d'air de l'ordre d'une centaine de millibars exerce un renouvellement de l'air permettant d'aspirer les polluants volatils. Ce procédé a désormais atteint une certaine maturité et présente les avantages d'être peu onéreux, de réduire grandement les concentrations de contaminants en phase gaz et de ne pas empêcher une cessation d'activité du site pollué. Il ne s'applique qu'aux composés possédant une tension de vapeur supérieure à 67 Pa à 20°C (Roudier 2004). Les contaminants avec des pressions de vapeur saturante plus élevées auront une volatilisation plus importante, et seront de plus en plus disponibles et faciles à extraire (Chai et Miura 2004). La plupart de ces composés, sur le terrain, sont des essences, supercarburants et hydrocarbures chlorés.

Par ailleurs, cette technique nécessite un traitement des gaz extraits en aval, de type filtration sur charbon actif, afin de ne pas émettre de gaz pollués dans l'atmosphère (Albergaria et al. 2008). Le succès d'un projet SVE dépend également des caractéristiques du sol telles que la porosité naturelle, la perméabilité, la matière organique ou la teneur en eau et les conditions opérationnelles telles que la température ou le débit d'air. Une porosité élevée et une perméabilité élevée bénéficient aux procédés SVE, principalement en raison de leur impact positif sur le débit d'air à travers le sol (Poulsen et al. 1999). La présence de polluants avec des pressions de vapeur, et une température de sol élevées sont des conditions favorables à l'utilisation de la SVE. A contrario, les contaminants à haute solubilité et les sols à forte teneur en eau ou en matière organique naturelle créent des conditions plus difficiles pour le transfert de masse SVE (Yoon et al. 2002 ; Alvim-Ferraz et al. 2006). La dissolution dans les eaux souterraines et/ou l'adsorption sur la matière organique du polluant tendent à compliquer l'extraction des contaminants (Albergaria et al. 2008).

L'application de cette technique au niveau de la lentille d'hydrocarbures légers au-dessus d'une nappe forme l'extraction multiphasique, sujet d'un développement plus important dans la suite de ce manuscrit.

➤ Le venting-sparging

Le venting-sparging (barbotage in-situ) est une combinaison du venting et du sparging. Le sparging consiste à injecter de l'air dans la zone saturée en vue de favoriser l'évaporation et la remontée en surface de polluants présents dans la nappe. Les polluants sont ensuite récupérés par le procédé de venting. Cette injection d'air permet de réduire considérablement la teneur en hydrocarbures légers dans les sols et éventuellement les PLNAD dans une moindre mesure (Marley et al. 1992). De plus,

l'injection d'air favorise la biodégradation aérobie des polluants biodégradables présents dans la nappe même si la nappe est hautement contaminée (Kabelitz et al. 2009).

➤ **Pompage écrémage**

Comme son nom l'indique, ce procédé vise à pomper la phase organique flottante. Lors du pompage de l'eau souterraine, il se produit dans la plupart des cas une dépression de la nappe appelée rabattement. Lorsque les PLNAL flottent sur la nappe phréatique, ils viennent par écoulement gravitaire s'accumuler au centre du pompage. Seule la phase organique est donc pompée.

L'écrémage est d'autant plus efficace que la phase organique est épaisse. Cette technique est une étape d'un procédé de traitement permettant d'extraire la phase organique surnageant la nappe phréatique.

I.4 Le procédé d'extraction multiphasique (MPE)

I.4.1 Introduction

L'extraction multiphasique ou « Multiphase extraction » (MPE) est un terme générique qui désigne une catégorie de technologies physiques in-situ de remédiation qui extraient simultanément la phase gazeuse (air, y compris les vapeurs organiques), l'eau (phase aqueuse, y compris les COV dissous) et les PLNA (US.EPA 1999). La MPE s'applique pour les contaminations dans les zones saturées et non-saturées, par récupération des polluants dissous, volatils et adsorbés, et des PLNA résiduelles. Cette technique correspond au code C311b (relatif aux sites et sols pollués) de la norme AFNOR NF X 31-620-4, mais également aux codes C333a-e (traitement des rejets aqueux) et aux codes C341a-g (traitement des rejets gazeux). La MPE apparaît comme un procédé de remédiation souvent utilisé pour les COVs (White et al. 2004). Ce procédé présente l'avantage d'être in situ, d'être peu coûteux et de permettre la remédiation simultanée des zones saturées et insaturées.

Un rapport de l'ADEME (Ernst et Young 2012) estime le taux d'utilisation de cette technique en France en 2012 à 13% des techniques de remédiation des eaux souterraines (7,5% hors confinement hydraulique) et 12,5% des volumes traités. Le coût est estimé entre 25 et 65€/m³ (BRGM 2010). Des chiffres récents fournis par l'UPDS en septembre 2019 montrent que la moyenne basse se situe autour de 25 €/m³, et la moyenne haute autour de 35€/m³ avec un maximum de 60 €/m³ de liquide traité. Ces estimations ne tiennent cependant pas compte des frais de consommation électrique. La répartition des coûts se divise en trois parties :

-
- Les frais initiaux liés à l'installation d'une unité de traitement et des puits du réseau d'extraction
 - Les coûts de fonctionnement liés à l'entretien et à la maintenance des installations
 - Les frais supplémentaires de consommables

L'agence de protection de l'environnement américaine (US.EPA 1999) considère cette technique prometteuse et en pleine croissance par rapport aux techniques in-situ conventionnelles. De plus, de nombreux sites contaminés montrent que l'extraction multiphasique est une technologie d'assainissement in-situ efficace pour les PLNAL (Suthersan et Payne 2004; US EPA 2005).

1.4.2 Principe de la technique

La MPE consiste à exercer une dépression importante dans un puits ou dans une tranche qui traverse la zone non saturée, au niveau de la frange capillaire et au niveau de la partie supérieure de la zone saturée, ce qui a pour but d'extraire les gaz des sols, le surnageant (cas des produits flottants) et la phase dissoute. Les liquides et gaz extraits font l'objet d'une séparation et d'un traitement spécifique. Les principaux mécanismes d'élimination des polluants dans cette technique englobent :

- L'extraction directe du liquide (eau souterraine et phase flottante) ;
- La volatilisation de la PLNAL présente dans le sol (zone vadose, frange capillaire et pores saturés du sol) ;
- La dégradation biologique dans la zone non saturée en y apportant un flux d'oxygène sur site (Crawford et al. 2012).

L'illustration de la Figure I-5 représente les différents aspects de fonctionnement du procédé MPE et l'écoulement des fluides permettant le traitement.

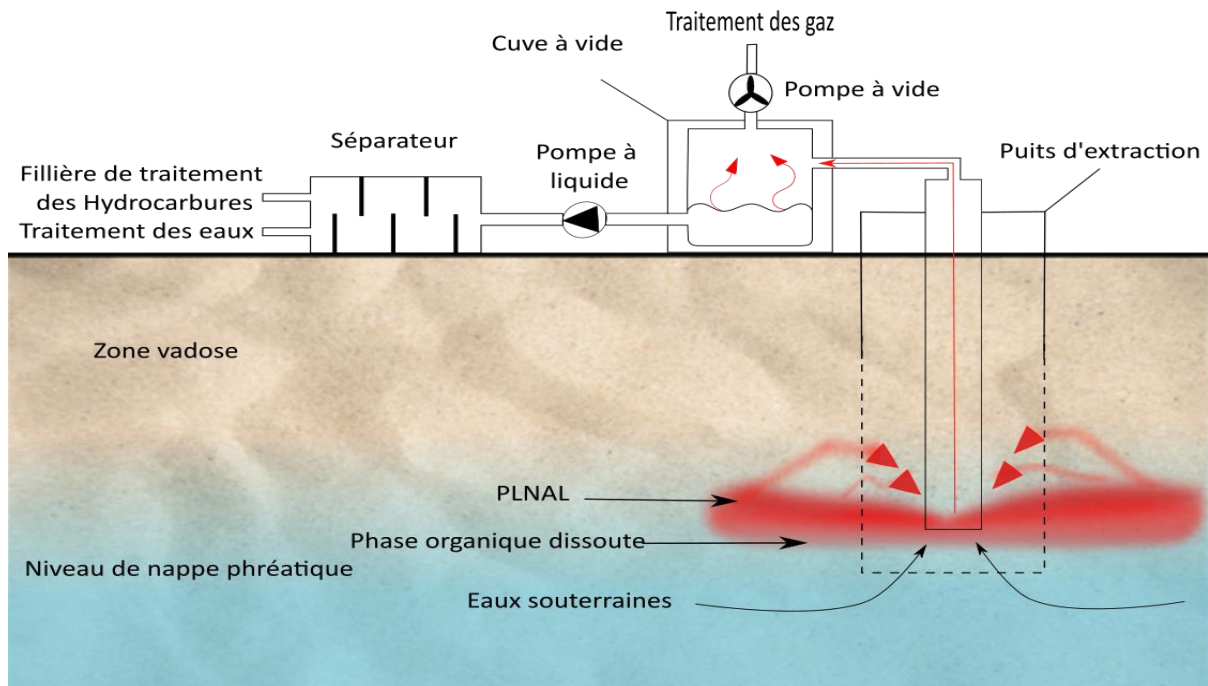


Figure I-5: Schéma de principe de l'extraction multiphasique en configuration TPE

La MPE en tant que technique de remédiation des sols augmente les taux de récupération des eaux souterraines et le rayon d'influence, et permet l'assainissement de la frange capillaire. Pour un sol contaminé par des PLNAL, le rendement est meilleur car le vide appliqué, supérieur aux forces capillaires, permet l'élimination du polluant de la zone capillaire et de l'interface air-eau (US.EPA 1999).

Dans le procédé MPE, des pompes à vide sont utilisées pour éliminer de la sous-surface diverses combinaisons d'eaux souterraines contaminées, de vapeurs d'hydrocarbures et de produits pétroliers à phases séparées. Les fluides et vapeurs extraits sont ensuite réinjectés ou éliminés dans le sous-sol (US.EPA 1999).

Selon la configuration utilisée, la MPE sera aussi appelée bioslurping, Two phase extraction (TPE), ou dual-phase extraction (DPE).

1.4.3 Les configurations de la MPE

1.4.3.A Extraction diphasique « TPE: Two Phase Extraction »

Dans cette configuration, les effluents liquides et gazeux sont extraits du même conduit, dont l'extrémité est située au niveau de la surface liquide-air en appliquant un vide important (de 59,8 à 88,2 kPa) par une pompe à vide (pompe à anneau, pompe à jet ou pompe soufflante) (Figure I-6.a). Les effluents extraits sont séparés sur site par un séparateur liquide-gaz, suivi par un séparateur PLNA-phase aqueuse. Les différentes phases sont ensuite traitées séparément. Cette technique s'adresse

principalement au traitement des solvants halogénés dissous dans la phase aqueuse en l'absence de PLNAL surnageant.

Cette configuration est considérée comme la plus rentable économiquement, car une seule pompe à vide est utilisée, et la quantité d'eau extraite est moins importante, ce qui diminue la taille et la capacité des équipements du traitement de l'effluent aqueux. Kittel et Leeson (1995) ont montré que pour assurer la continuité de l'aspiration de la phase liquide sous forme de gouttelettes dans le puits, il faut avoir une vitesse minimale de la phase gazeuse de $275 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le conduit d'extraction (Kittel et al. 1995 ; Leeson et al. 1996). Ce paramètre est à prendre en compte dans la conception du système d'extraction. En outre, cette configuration est limitée par une profondeur maximale de la nappe de 10 mètres, car théoriquement le vide maximal applicable dans la pompe est limité par la pression atmosphérique de 1013hPa équivalent à 10 mètres de colonne d'eau.

I.4.3.B Extraction Double Phase « DPE : Dual-Phase Extraction »

Dans cette configuration, il n'y a pas de limite par rapport à la profondeur de la nappe, car ici les effluents gazeux et liquides du sous-sol sont extraits vers la surface dans des conduits séparés mais avec le même puits (Figure I-6.b). La phase liquide est extraite par une pompe submersible installée en bas du puits dans la nappe ou vers la surface, alors que la phase gazeuse est extraite par une pompe à vide installée à la tête du puits (vide appliqué compris entre 10 et 40 kPa). Une sonde de détection du niveau de l'eau est nécessaire dans cette configuration pour éviter le phénomène de cavitation dans la pompe submersible. Ce système peut être considéré comme une combinaison de l'extraction sous vide et du pompage-traitement.

L'atout de ce système est que les phases liquides et la phase gazeuse sont extraites du même puits par des conduits séparés, ce qui permet d'utiliser des systèmes indépendants pour l'extraction, la mesure et le contrôle de l'écoulement de chaque fluide. La configuration TPE ne permet pas l'utilisation de systèmes indépendants, ce qui est problématique en particulier dans le cas d'un réseau de plusieurs puits d'extraction reliés au même système d'extraction (même pompe d'extraction) pour assurer le vide et les débits dans chaque puits.

I.4.3.C BioSlurping ou bioaspiration

Cette configuration a la même configuration que l'Extraction Diphasique TPE (un conduit et une seule pompe) (Figure I-6.c). Ici, l'extrémité du conduit est placée à l'interface PLNA-eau. Lorsque les niveaux de PLNAL diminuent en réponse au pompage, le tube de pompage ne peut extraire que les vapeurs (extraction des gaz du sol), permettant le renouvellement des gaz du sol par les gaz atmosphériques à

travers la surface, ce qui conduit à une augmentation de la teneur en oxygène. Cette hausse de la teneur en oxygène permet alors d'améliorer le taux de biodégradation aérobie des hydrocarbures (Yen et al. 2003).

En configuration bioslurping, le pompage amélioré par le vide permet aux PLNAL d'être soulevées de la nappe phréatique et d'être libérées de la frange capillaire, minimisant les changements de niveaux de nappe phréatique. La bioventilation des sols de la zone vadose est obtenue en aspirant de l'air dans le sol et en retirant les gaz du sol via le puits de récupération. Le système est conçu pour minimiser les rejets d'eaux souterraines dans l'environnement. Lorsque le retrait du produit libre est terminé, le système de bioslurping est facilement converti en un système de bioventilation classique la remédiation (Cresap 1999). Les dernières étapes de dépollution sont réalisées par ajout de bactéries et dégradation aérobie des hydrocarbures (Beller et al. 2002 ; Chaillan et al. 2004 ; Mikesell et al. 1993).

Les principaux avantages de la configuration bioslurping sont les suivants (Gidakos et Aivalioti 2007):

- Une efficacité élevée de récupération de phase PLNA libre ;
- L'absence de création de cônes de pompage et donc la prédominance des écoulements de phase libre horizontale vers le tube à boue ;
- La minimisation du volume de liquide pompé, due à un minimum de pompage des eaux souterraines ;
- La stimulation du processus de biodégradation la zone non-saturée ;
- Une bonne maîtrise de la mobilité en phase libre - expansion.

La configuration bioslurping ne nécessite pas de cône de dépression dans la nappe phréatique autour du puits pour aspirer la PLNAL vers le puits. Les PLNAL sont récupérées en appliquant un vide faible à moyen au niveau des puits d'extraction (Millette et al. 1997) .

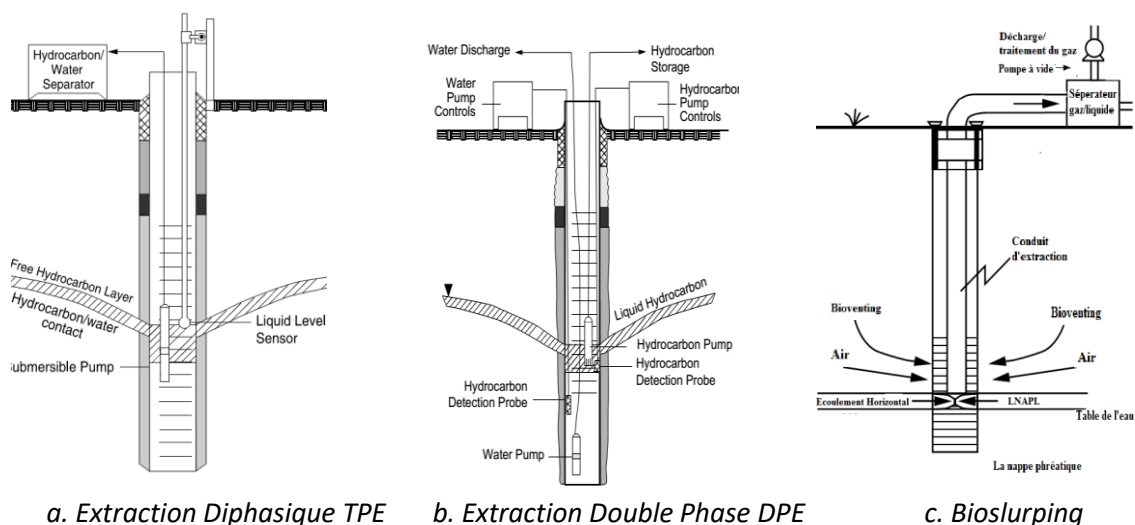


Figure I-6: Schéma montrant les trois configurations de l'extraction multiphasique (US.EPA 1999)

I.4.4 Les conditions de fonctionnement

Les deux configurations les plus utilisées en MPE sont l'extraction diphasique (DPE) et l'extraction en deux phases (TPE) (U.S. ACE 1999). Deux types de fonctionnement permettent de faire fonctionner ces technologies, le fonctionnement continu et pulsé.

Le fonctionnement continu de la MPE (DPE ou TPE) rend compte d'une décroissance des concentrations de polluant avec le temps ; les taux de récupération des PLNA et des eaux souterraines, et la concentration de contaminants dans la vapeur du sol diminuent en fonctionnement continu, et le taux global d'élimination de la masse chute généralement sur une période opérationnelle continue de MPE. Cette chute est appelée chute asymptotique. Une alternative est d'utiliser un système pulsé ; la pulsation des systèmes MPE est utilisée depuis de nombreuses années dans le secteur de la dépollution des sols pour accroître l'efficacité une fois que les niveaux asymptotiques de dépollution sont atteints dans le mode de fonctionnement continu. Cela consiste en une interruption momentanée de l'écoulement en phase vapeur dans le sous-sol, qui permet au vide de s'accumuler dans le puits d'extraction, puis d'être rapidement libéré, provoquant une augmentation momentanée de la vitesse des vapeurs et des liquides qui sont éliminés du sous-sol. La présence de techniciens sur site est indispensable pour maintenir le fonctionnement de l'appareil et cela engendre donc des coûts supplémentaires. Néanmoins, le fonctionnement pulsé est plus efficace, l'élimination des vapeurs et des liquides étant fortement augmentée par rapport au fonctionnement continu (Masse et al. 2011).

Des études ont montré que le traitement MPE (en DPE) en continu est plus prometteur que les systèmes DPE permanents pulsés / intermittents car la DPE pulsée entrave la biodégradation et la récupération du produit (Kuppusamy et al. 2016). Dernièrement dans une publication hors MPE (Azimi et al. 2020), mais liée au pompage de PLNA (pétrole brut et gazole), les auteurs ont démontré que l'arrêt du pompage engendrait un élargissement de la zone de décontamination. Par ailleurs, un arrêt brusque de pompe génère des migrations de PLNA vers l'extérieur du pompage ou sous le cône de rabattement, rendant difficile l'extraction du polluant. Ces migrations sont contrôlées par la viscosité du polluant.

Afin d'augmenter les rendements d'extraction de contaminant, la combinaison d'un procédé thermique avec la MPE s'avère efficace. La dépression appliquée demeure identique (25 kPa), la différence par rapport à la configuration classique étant l'ajout d'un puits de procédé thermique ISTD (in-situ thermal destruction) à 760°C. L'objectif est de combiner la désaturation du sol en eau par la MPE tout en augmentant la volatilité du polluant par dépression et par la hausse de température. Des essais pilotes effectués sur site montrent que l'ajout des puits de chauffage thermique a un impact immédiat et conduit à une augmentation de la masse de contaminant extraite. Cela permet d'extraire

des contaminants avec un poids moléculaire plus élevé, non ciblés par la MPE initialement, et les seuils de dépollution sont atteints plus rapidement (Conley et al. 2003). Cependant, cette étude n'aborde pas l'aspect financier et la rentabilité du procédé.

I.4.5 Avantages et inconvénients de la MPE

La MPE offre un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés de pompage conventionnels. L'un des plus importants est la capacité de la MPE à fonctionner efficacement dans des sols à perméabilité modérée à faible (US.EPA 1999; Suthersan, 1997). La limite d'efficacité du procédé MPE va jusqu'à des aquifères ayant une perméabilité hydraulique de 10^{-7} m.s⁻¹.

La MPE est une méthode polyvalente qui permet de traiter plusieurs phases de contamination (phase organique, phase gaz, phase liquide dissoute.). Les approches de récupération conventionnelles dans les sols à faible perméabilité ont tendance à générer de faibles débits d'extraction réduisant l'efficacité du procédé mis en place, ce qui engendre l'utilisation d'un plus grand nombre de puits de récupération. La MPE nécessite beaucoup moins de puits en raison de sa capacité à maximiser la récupération des fluides à la tête du puits (US EPA 1997; Suthersan 1997). Les approches de pompage conventionnelles ont tendance à avoir une efficacité limitée pour éliminer les PLNA piégées dans la frange capillaire contrairement à la MPE.

Une des limites de la MPE est l'extraction dans la zone saturée en eau. Lorsque la saturation en PLNAL devient proche de la saturation en huile résiduelle, les gouttelettes discontinues de PLNAL sont piégées dans les pores par les forces capillaires et peuvent ne pas être extraites (Mercer et Cohen 1990a). L'assèchement de la zone source, couplé à la volatilisation de la PLNAL, peut augmenter la récupération de la PLNAL, mais ce processus est inefficace en présence de produits d'hydrocarbures plus lourds (PLNAD) tels que le diesel (Johnson et al. 1993a). La MPE ne s'applique donc qu'aux hydrocarbures légers.

Dans des conditions hydrologiques complexes où la diffusion est limitée, la capacité de la MPE à atteindre de faibles teneurs résiduelles de contaminants sur site peut être compromise (Baker et al. 1999). Par ailleurs la fourchette de perméabilité est elle aussi limitée, notamment vis-à-vis des limons et des argiles. Bien que l'extraction multiphasique soit considérée comme la technologie la plus efficace et la plus éprouvée pour éliminer des PLNAL, elle n'est pas toujours efficace et rentable.

D'un point de vue pratique et opérationnel, McDowell et Lalli (2004) recommandent la mise en place d'un système automatisé de télémétrie à distance (RST), éliminant le besoin d'une attention humaine constante et réduisant ainsi les coûts de dépollution.

Tableau I-1: Résumé des avantages et inconvénients du procédé d'extraction multiphasique (MPE) (BRGM 2010).

Avantages	Inconvénients
Technique multiphasique (dépollution simultanée de la phase organique, dissoute et gazeuse)	Limite de profondeur de traitement (10 mètres)
Applicable à une grande famille de polluants	Non viable pour des faibles teneurs ou des faibles épaisseurs de phase organique
Fiabilité de la technique	Perméabilité limite de la nappe à 10^{-7}m.s^{-1} , technique non rentable en dessous de cette limite
Arrêt de la migration du polluant par confinement hydraulique	Variation importante du niveau de nappe phréatique qui impacte fortement le bon fonctionnement du procédé
Ciblage du polluant et extraction du polluant dans la zone source à l'emplacement des puits	Volume à traiter important donc emplacement des puits d'extraction à optimiser
Applicable pour des contaminations sous des bâtiments	Teneur en eau élevée dans la zone vadose engendre des coûts importants

1.5 Paramètres influençant la propagation de la pollution et le fonctionnement de la MPE

1.5.1 Introduction

La MPE est efficace et de coût modéré pour la dépollution des sites dans une gamme appropriée de paramètres hydrologiques et de concentrations de contaminants. En dehors des conditions appropriées, la MPE peut être inefficace pour remédier à la contamination et peut ne pas être rentable (Suthersan 1997). L'applicabilité de la MPE est principalement régie par les caractéristiques du sol comme sa conductivité hydraulique, ainsi que les propriétés des contaminants telles que leur volatilité et leur pression de vapeur saturante. Il est alors nécessaire de maîtriser les propriétés du milieu ainsi que de bien identifier la nature de la pollution.

I.5.2 Propriétés physiques des sols

Le sol est un milieu poreux, constitué d'une matrice solide (minérale et organique) et d'interstices dans lesquels les fluides (liquides ou gazeux) peuvent circuler. Les propriétés du sol et du sous-sol (porosité, perméabilité, minéralogie, microflore etc...) contrôlent le comportement des polluants et leur migration. Le pH du sol, sa teneur en matière organique, sa teneur en eau, la présence de bactéries, sont autant de paramètres spécifiques susceptibles d'influencer le comportement des polluants dans le milieu (via notamment des phénomènes de solubilisation, adsorption, biodégradation, volatilisation, bioaccumulation). Le transfert des gaz des polluants avec les gaz du sol, les eaux souterraines, l'air et/ou les végétaux fait également partie des paramètres clés. Le sol est donc un milieu triphasique très complexe, composé d'une phase solide (minérale et organique), d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Les constituants inorganiques qui composent la majorité de la masse du sol sont nombreux et leur nature dépend des roches mères dont ils proviennent par dégradation. Les propriétés physiques des sols sont ceux d'un milieu granulaire.

La texture du sol dépend de la taille et du type des particules qui le composent. Les trois principaux types de particules sont l'argile (taille des grains inférieure à $2\mu\text{m}$), le limon (taille comprise entre $2\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$) et le sable (taille comprise entre $50\mu\text{m}$ et 2mm). On appelle « loam » un mélange de sol constitué d'un mélange de sable, de limon et d'argile (Figure I- 7).

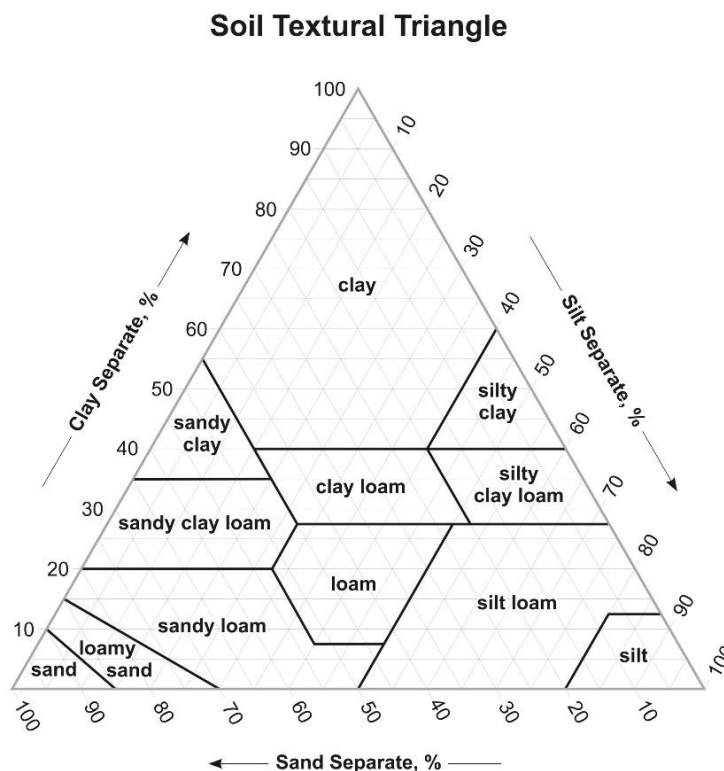


Figure I- 7: Triangle de classification textural des sols selon USDA (USDA 2011)

La matière organique constitue seulement une petite fraction de l'ensemble des matières dans le sol (0,5 à 10%). Elle est constituée d'organismes vivants et d'éléments formés à partir de plantes et d'animaux décomposés. L'adsorption des composés organiques dans un sol est principalement liée à la fraction en matière organique du sol (Sleep 1998; Brusseau et al. 1991).

I.5.2.A Granulométrie

La granulométrie est un paramètre physique qui permet de caractériser les sols par la taille et la répartition de leurs grains (gravier, sable, argile etc.). Cette propriété influe directement sur la capacité de rétention d'eau et sur la perméabilité à l'air du sol. L'analyse granulométrique peut être effectuée de différentes manières. La plus utilisée est la courbe granulométrique, qui représente la répartition des grains (pourcentage) en fonction de leur diamètre.

La courbe granulométrique donne ainsi plusieurs informations telles que :

- La continuité ou la discontinuité de la granularité ;
- La proportion d'éléments fins ;
- Les diamètres caractéristiques, comme le diamètre moyen (diamètre médian en masse des grains) ou le diamètre D_{10} moyen des 10% de grains les plus fins, ou le diamètre D_{60} moyen des 60% de grains les plus fins ;
- Le coefficient d'uniformité C_u (ou coefficient d'uniformité de Hazen), qui est le rapport entre D_{60} et D_{10} ; il caractérise la répartition en taille des grains ;
- Le coefficient de courbure C_c (ou de classement), qui décrit la forme de la courbe granulométrique entre D_{60} et D_{10} en prenant en compte la notion de diamètre effectif. Il renseigne sur la variété de diamètres des grains d'un sol ;
- Le module de finesse (M_f), coefficient caractérisant la finesse des grains (caractéristique souvent utilisée pour les sables à béton).

La porosité d'un milieu poreux dépend énormément de la distribution de la taille des grains (ou de la taille des pores). Pour un milieu poreux formé par des sphères de même diamètre disposées de façon organisée, la porosité est égale à 0,40. Quand les grains n'ont pas la même forme ni la même taille, la porosité obtenue est plus faible.

La granulométrie du sol influence directement la capacité de rétention d'eau et la perméabilité à l'air d'un sol. Les pores formés à la suite d'une agglomération de particules contribuent au transport des liquides et des gaz présents dans le sol (Bégin et al. 1995).

1.5.2.B Porosité

Lors de la formation d'un sol, des pores vont être créés à la suite d'une agglomération de particules. Ces pores contribuent au transport des liquides et des gaz présents dans le sol (Bégin et al. 1995). Ce paramètre est à prendre en compte dans la dépollution.

La porosité ϕ est définie comme le rapport du volume des pores (vides) V_v sur le volume total V_T du matériau (équation 1).

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \quad \text{Eq. I-1}$$

On distingue la porosité utile, qui concerne le volume vide occupé par les pores reliés entre eux et l'extérieur, et la porosité résiduelle, qui ne tient compte que des pores isolés. La porosité totale est égale à la somme de ces deux porosités.

La porosité d'un sol dépend de plusieurs facteurs, notamment la densité de tassement, la largeur de la distribution granulométrique (polydispersée vs monodispersée), la forme des grains et leur cimentation (Nimmo 2013). Ces espaces poreux se remplissent d'eau lorsque la pluie percole dans le sol, engendrant un drainage et un séchage progressif (Holden et Fierer 2005). Les volumes des pores vont influencer le transfert de fluide dans les sols selon leurs connectivités. Le transfert dépend donc de la perméabilité (conductivité hydraulique).

A l'échelle microscopique, les grandeurs caractéristiques sont le diamètre moyen d'un pore pour les milieux consolidés et le diamètre du grain dans un milieu non consolidé. On définit des propriétés locales qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit. Ces propriétés varient lorsque l'on se déplace d'un pore à l'autre. Les écoulements à cette échelle sont modélisés par l'équation Navier-Stokes.

L'échelle macroscopique, ou de Darcy, décrit les phénomènes pour des éléments de volume suffisamment grands par rapport au volume moyen des pores ou des grains.

1.5.2.C Teneur et saturation en eau dans un sol

L'eau dans le sol peut être caractérisée de différentes manières. Nous aborderons ici la teneur massique, volumique et le degré de saturation.

La teneur en eau massique W_e (kg.kg^{-1} de sol) est la masse d'eau M_e contenue dans un échantillon de sol rapportée à la masse sèche M_s de l'échantillon :

$$W_e = \frac{M_e}{M_s} * 100 \quad \text{Eq. I-2}$$

La teneur en eau volumique ϑ ($L^3.L^{-3}$) est le volume d'eau (V_e) contenu dans un échantillon de sol rapporté au volume total (V_t) de l'échantillon :

$$\theta_e = \frac{V_e}{V_t} \quad \text{Eq. I-3}$$

Le degré de saturation S (%) est le volume d'eau ramené au volume total des vides :

$$S = \frac{V_e}{V_v} = \frac{\theta_e}{\emptyset} \quad \text{Eq. I-4}$$

La teneur en eau volumique d'un sol non saturé varie entre une valeur minimale correspondant à la teneur en eau résiduelle ϑ_r et une valeur maximale, la teneur en phase aqueuse à saturation ϑ_s . Celle-ci correspond théoriquement à la porosité (\emptyset), l'ensemble des pores étant alors occupé par l'eau du sol. Dans des conditions naturelles, un sol ne parvient jamais à saturation totale du fait de la présence d'air piégé dans des pores.

La saturation effective \bar{S}_e , est le rapport du volume d'eau libre d'un échantillon sur le volume maximal libre du même échantillon :

$$\bar{S}_e = \frac{\theta_e - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{S_e - S_r}{1 - S_r} \quad \text{Eq. I-5}$$

avec S_r Saturation résiduelle.

1.5.2.D Conductivité hydraulique

La perméabilité à l'air est une grandeur macroscopique qui mesure l'aptitude du sol à être traversé par un gaz. C'est l'un des paramètres clés qui oriente le choix et détermine la faisabilité d'un traitement in-situ des SSP. On distingue le coefficient perméabilité intrinsèque K_{int} et la conductivité hydraulique (ou perméabilité de Darcy). Sous un certain seuil de perméabilité pouvant varier de 10^{-7} à $10^{-8} m.s^{-1}$, la perméabilité du sol est trop faible pour pouvoir retirer par aspiration les composés volatils présents (Lecomte 1998).

L'écoulement d'un fluide à travers les milieux poreux a été décrit par l'ingénieur Henry P.G. Darcy (Darcy 1857), qui a mis en évidence la proportionnalité entre le débit d'eau s'écoulant à travers un lit de sable filtrant et la perte de charge.

Le débit volumique de liquide Q [$m^3.s^{-1}$] est proportionnel à la section droite A [m^2] perpendiculaire à l'écoulement et à la perte de charge Δh [m] aux extrémités de la colonne, et inversement proportionnel à l'épaisseur du milieu e [m] :

$$Q = \frac{K_s * A * \Delta h}{e} \quad \text{Eq. I-6}$$

Le coefficient de proportionnalité K_s est appelé coefficient de perméabilité de Darcy ou conductivité hydraulique. K_s s'exprime en $m.s^{-1}$ et dépend du poids spécifique de l'eau (ρ^*g), ρ étant la masse volumique du fluide et g l'accélération de la pesanteur, et de sa viscosité dynamique (μ).

Lorsqu'on ne peut pas négliger les variations de la viscosité avec la température, on utilise la perméabilité intrinsèque K_{int} [m^2] qui ne dépend que du milieu poreux.

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{K_{int} \cdot \rho^* g}{\mu} \quad \text{Eq. I-7}$$

avec q le débit spécifique [$m.s^{-1}$].

L'écoulement laminaire d'une phase fluide α en milieu poreux peut être décrit par la loi de Darcy selon l'équation I-8.

$$\vec{q}_\alpha = \frac{\overline{K}}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \quad \text{Eq. I-8}$$

avec \vec{q}_α la vitesse d'écoulement de la phase α (vitesse de Darcy) [$m.s^{-1}$] et ∇P_α le gradient de la pression de la phase α [$kg.m^{-1}.K^{-2}$].

En condition d'écoulement multiphasique, l'écoulement de la phase α dépend aussi des teneurs en phases occupantes. Un terme correctif apparait dans l'équation de Darcy, qui correspond à la perméabilité relative $k_{r\alpha}(\theta_\alpha)$. Ce terme est fonction du degré de saturation de la phase. L'équation 9 présente la loi de Darcy en tenant compte de ce terme correctif.

$$\vec{q}_\alpha = \frac{\overline{K} k_{r\alpha}(\theta_\alpha)}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \quad \text{Eq. I-9}$$

avec $k_{r\alpha}(\theta_\alpha)$ la perméabilité relative de la phase α qui varie entre zéro et 1.

1.5.2.E Capillarité et remontée capillaire dans les sols

Dans le cas d'une contamination aux hydrocarbures, les conditions capillaires affectent la configuration et l'ampleur de la phase organique non dissoute résiduelle piégée. Les observations sur le terrain des effets de la pression capillaire montrent la migration préférentielle des PLNAL à travers les matériaux à gros-grains (par exemple, les sables et les graviers), plutôt que les matériaux à grains fins (par exemple, les limons et les argiles) d'après Mercer et Cohen (1990).

La pression capillaire est la différence de pression à travers l'interface entre les phases mouillantes et non-mouillantes d'un milieu et est souvent exprimée comme la hauteur de la phase mouillante

considérée (Figure I-8). C'est une mesure de l'attraction relative des molécules d'un liquide pour une surface solide (adhérence), dans notre cas un milieu poreux. Cette attraction se caractérise physiquement par la tendance du milieu poreux à attirer le fluide mouillant et à repousser le fluide non-mouillant (Bear 1972).

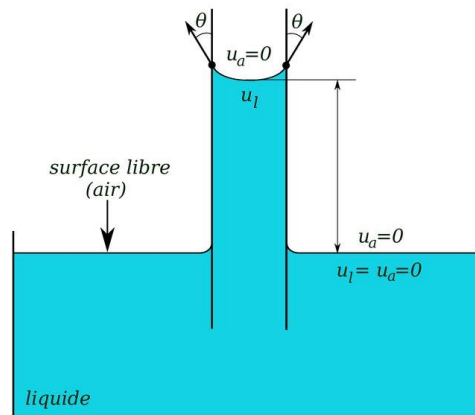


Figure I-8: Remontée capillaire dans un tube selon la loi de Jurin.

La zone saturée est la zone de la nappe phréatique saturée avec le fluide interstitiel (eau souterraine) à la pression atmosphérique.

La zone vadose (ou non saturée) se situe entre la zone saturée et la surface du sol et contient un sol de moins en moins saturé à des hauteurs plus élevées. Elle comprend également une zone de transition de forte saturation approchant la saturation irréductible en eau à une certaine hauteur. Cette zone de transition correspond à la frange capillaire. Elle se forme grâce au phénomène de remontée capillaire généré par l'existence de la pression capillaire dans la porosité du sol. La partie saturée de la frange capillaire a été appelée la « zone de saturation capillaire complète » par Terzaghi (Terzaghi 1942) et le « stade capillaire » par Versluys (1917) et Lohman (1972).

Enfin la zone sèche correspond à la zone où une teneur en eau est nulle ; elle est située au-dessus de la zone vadose allant jusqu'à la surface.

Une représentation typique d'une courbe caractéristique de la répartition de la saturation en eau dans le sol, effectuée par Hird et Bolton (Hird et Bolton 2017), est présentée à la Figure I-9. Cette illustration montre en parallèle la relation entre la capillarité (également appelée succion matricielle) générée par la différence de pression entre l'eau, le fluide et l'air et son degré de saturation. Les courbes de saturation sont dans la plupart du temps générées en mesurant la pression capillaire pendant le drainage du sol (par exemple en utilisant la technique de la plaque poreuse).

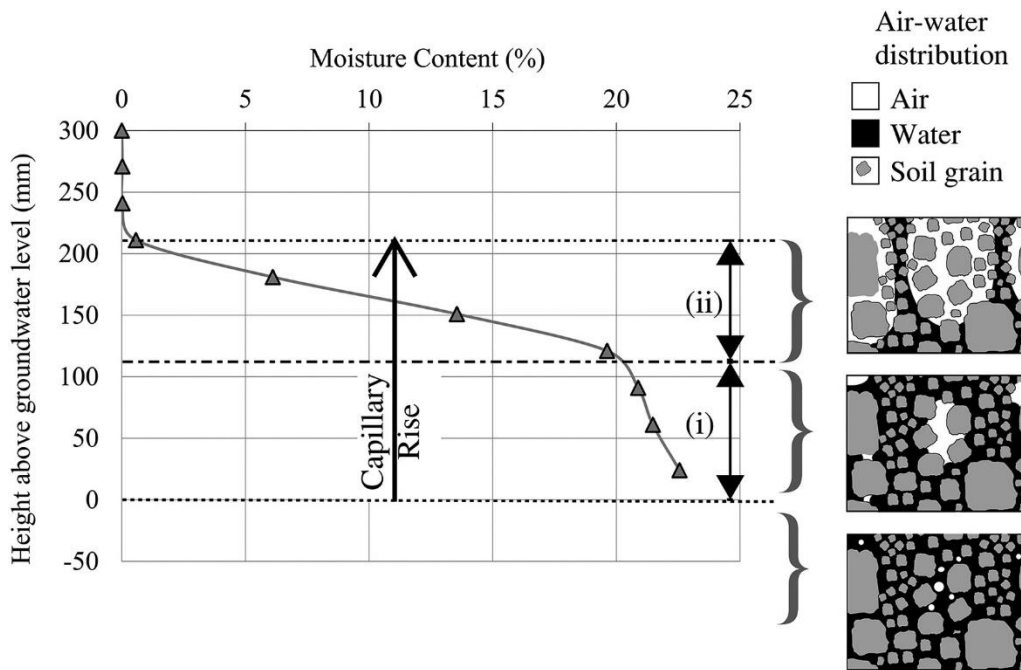


Figure I-9: Gradient de teneur en eau dans un sol sec (Hird et Bolton 2017)

(i) : zone capillaire quasi-saturée (ii) zone capillaire insaturée

La remontée capillaire de l'eau a lieu au-dessus de la surface de la nappe phréatique ; son étendue est déterminée par la taille des pores du sol et les propriétés des fluides, y compris la tension superficielle. Il est possible mathématiquement de déterminer la remontée capillaire.

Le sujet de cette thèse portant sur un milieu poreux à l'échelle pilote, on s'intéressera aux adaptations de la loi de Laplace en lien avec un tube et notamment la loi de Jurin (Eq.I-10) :

$$h_c = \frac{2\sigma_w \cdot \cos(\varphi)}{g \cdot \rho_w \cdot d_p} \quad \text{Eq. I-10}$$

où h_c est la hauteur capillaire [m], σ_w la tension superficielle de l'eau [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$], φ l'angle de contact liquide-surface-air, ρ_w la masse volumique de l'eau [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] et d_p le diamètre du tube [m].

La capillarité augmente avec la diminution de la taille des pores, la diminution de la teneur initiale en humidité et l'augmentation de la tension superficielle. La frange capillaire monte et diminue avec les fluctuations de la nappe phréatique et peut changer d'épaisseur à mesure qu'elle se déplace à travers des matériaux de granulométries différentes.

Cette loi prend en compte dans sa formulation plusieurs simplifications et approximations. La hauteur capillaire en tout point de l'interface eau-air est une fonction du rayon de courbure de la surface en ce point. Or la forme du ménisque à l'interface est plus proche d'une calotte d'un ellipsoïde que d'une sphère. Cependant la principale difficulté de cette relation est de déterminer le diamètre de pore du sol. Certains travaux considèrent que le diamètre des pores est égal à D_{50} dans les milieux granulaires

poreux. Terzaghi et Peck (1967) utilisent le diamètre D_{10} de la courbe granulométrique du sable comme diamètre des pores pour déterminer la capillarité saturée et le diamètre D_{60} pour la zone capillaire quasi-saturée. White (1982) propose de son côté l'équation suivante pour identifier le rayon capillaire effectif (Eq. I-11):

$$R_p = \frac{2(1-\phi)}{\phi \rho_w S_p} \quad \text{Eq. I-11}$$

où S_p est la surface spécifique de la particule [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$].

Lago et Araujo (2001) ont présenté une autre équation pour déterminer la hauteur capillaire h_c , basée sur la même approche (Eq. I-12).

$$h_c = \frac{2.587 \sigma}{D_{50} g (\rho_w - \rho_a)} \quad \text{Eq. I-12}$$

où ρ_a est la masse volumique de l'air.

Aucune de ces approches ne prend en compte le fait qu'un tassement plus compact des grains devrait conduire à des espaces de pores plus étroits, à un diamètre de pore effectif réduit, et à une zone capillaire plus élevée.

De plus dans un sol sec, de la même manière, la présence d'air dans les pores présents au-dessus de la zone capillaire saturée suppose le resserrage des tubes capillaires saturés, ce qui engendrera une élévation capillaire. La remontée capillaire et la conductivité hydraulique sont basées théoriquement sur un diamètre de pore équivalent, qui est relié à la conductivité hydraulique. Ainsi, Liu et al. (2014) ont proposé une prédiction de l'élévation des fluides dans le sol granulaire en tenant compte de la conductivité hydraulique, en développant les travaux de Malik et al. (1984). Une approche de la relation de hauteur maximale de remontée capillaire (h_{cmax}) a donc été formulée (Eq. I-13):

$$h_{cmax} = \frac{\sigma_w}{\sqrt{2\mu * g * \rho_w * Ks}} * \cos(\varphi) + (1 - n)h_c \quad \text{Eq. I-13}$$

avec h_{cmax} la hauteur capillaire maximale [m], et Ks la conductivité hydraulique [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Le choix du diamètre de pores est sujet à discussions. Terzaghi et Peck recommandent l'utilisation du diamètre D_{10} (Terzaghi et Peck 1964). Li et al. (2018) rapportent qu'utiliser la distribution microporeuse des sols et le rayon des pores au lieu du paramètre de variation du taux de vide, est plus efficace et plus précis pour calculer la hauteur maximale de remontée capillaire. Ils précisent également que la distribution de pores de grande taille détermine majoritairement la hauteur de la remontée capillaire maximale du sol. L'effet des pores de petite taille est quant à lui insignifiant. A titre

d'exemple, dans le cas de sable grossier à fin, Lohman (1972) rapporte des hauteurs de remontée capillaire observées visuellement de 13,5 cm à 42,8 cm.

I.5.3 Relation pression capillaire-saturation (P_c - S)

A partir de la pression capillaire et de la saturation en fluide mouillant, on peut établir une relation capable de caractériser un milieu poreux. Une courbe caractéristique du sol est obtenue, la courbe de rétention. La courbe de rétention d'un sol est considérée ici dans un système diphasique avec comme phase mouillante l'eau et la phase non-mouillante l'air.

On considère communément qu'il est possible de paramétrer la relation pression capillaire-saturation soit par un modèle à fondement physique soit par un modèle à fondement mathématique.

Les modèles physiques sont basés sur certaines caractéristiques physiques du sol (granulométrie, masse volumique...) afin de prédire les propriétés hydrodynamiques. Les modèles mathématiques ont une approche empirique en se basant sur les expériences réalisées en laboratoire sur les milieux poreux diphasiques. Les modèles mathématiques les plus cités dans la littérature sont les modèles de Brooks-Corey (1964) et Van Genuchten (1980) (Tableau I-2).

Ces relations peuvent être étendues aux systèmes multiphasiques ; dans notre étude, la saturation totale dans le milieu est alors composée de trois phases, eau, PLNA et air (Leverett 1941; Lenhard and Parker 1987).

Tableau I-2: Les modèles les plus utilisés de Pression capillaire-Saturation (P_c - S)

Auteur	Modèle	
Brooks-Corey (1964)	$\bar{S}_e(h_c) = \left(\frac{h_c}{h_s}\right)^\lambda$	
	h_s est la succion d'entrée d'air et λ un indice de distribution des pores	
Van Genuchten (1980)	$\bar{S}_e(h_c) = [1 + (\alpha_{vg} h_c)^{n_{vg}}]^{-m_{vg}}$	
	Genuchten-Mualem (1976) $m_{vg} = 1 - \frac{1}{n_{vg}}$	Genuchten-Burdine (1953) $m_{vg} = 1 - \frac{2}{n_{vg}}$
	α_{vg} , n_{vg} et m_{vg} sont les paramètres de Van Genuchten	

1.5.4 Relations Saturation –perméabilité relative

En utilisant des modèles empiriques, une courbe de conductivité hydraulique peut être obtenue. La courbe de conductivité hydraulique est en général estimée indirectement en utilisant des modèles paramétriques. Les modèles sont basés sur le principe d'une relation théorique entre la taille des pores et la pression capillaire. La conductivité non-saturée est alors estimée à partir de la courbe de rétention hydraulique. Il existe de nombreux modèles dans la littérature mais nous citerons dans cette partie les modèles les plus utilisés (Tableau I-3).

Tableau I-3: Les modèles décrivant la relation saturation-perméabilité

Auteur	Modèle	
Brooks-Mualem	$K_{rw}(\bar{S}_e) = \bar{S}_e^{l+2+2/\lambda}$	h_s est la succion d'entrée d'air et λ un indice de distribution des pores
Van Genuchten-Mualem	$K_{rw}(\bar{S}_e) = \bar{S}_e^l [1 - (1 - \bar{S}_e^{1/m_{vg}})^{m_{vg}}]^2$	α_{vg} , n_{vg} et m_{vg} sont les paramètres de Van Genuchten

1.5.5 Propriétés des polluants organiques

1.5.5.A Introduction

Outre les propriétés du sol, les contaminants ou les familles de polluants vont influencer sur le choix de la technique. Les polluants organiques sont composés des hydrocarbures, les solvants, les BTEX, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Polychlorobiphényles (PCB). Le comportement d'un polluant est dicté par ses propriétés physico-chimiques. Le polluant se retrouve dans le sol sous forme de phase gazeuse constituée d'air et de vapeurs de produits organiques ; d'une phase liquide aqueuse dissoute dans les pores ; d'une phase solide adsorbée sur les particules du sol ; d'une Phase Liquide Non Aqueuse (PLNA) dite phase libre.

1.5.5.B Volatilité du polluant

La volatilité d'un composé organique est définie par sa valeur de pression de vapeur saturante à 20°C. La pression de vapeur saturante est la pression partielle d'un composé dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide/solide. Elle dépend uniquement de la température et s'exprime en Pascal. Plus un liquide est volatil, plus sa pression de vapeur saturante est élevée.

La volatilité d'un polluant influe sur la manière dont le polluant s'infiltré dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il peut en être éliminé lors des opérations de dépollution. Cette propriété est donc importante pour le choix d'une technique de dépollution (Lemière et al. 2001) et constitue un paramètre physico-chimique important de l'évaluation des expositions sur des sites/sols pollués.

Selon la directive européenne du 11 mars 1999, un composé organique volatil est un composé ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa à 20°C et pression atmosphérique. La constante de Henry donne aussi une information sur la volatilité de la matière organique (Tableau I-4).

Tableau I-4: Propriétés indiquant la volatilité des produits organiques (Lemière et al. 2001)

Paramètres	Symbole	Unité	Critère (à 20-25°C)	Interprétations
Pression de vapeur saturante	P_g^o	[Pa]	$P_g^o < 133$ $P_g^o > 133$	⇒ Non volatil ⇒ Volatil
Constante de Henry	K_H	[Pa. m ³ .mol ⁻¹]	$K_H < 100$ $100 \leq K_H < 500$ $K_H \geq 500$	⇒ Faiblement volatil ⇒ Volatil ⇒ Très volatil

La volatilité d'un composé est influencée par des paramètres tels que la pression et la température. Une température élevée (>10°C) favorise la volatilité du composé et réciproquement, si la température est basse (< 4°C) la volatilité du composé est diminuée. Si la pression atmosphérique est inférieure à 1013 hPa, cela favorise des conditions dépressionnaires et donc des courants ascendants de la phase gazeuse du composé.

Sur sol réel, des études ont montré que la volatilisation est facteur d'autres paramètres tels que la teneur en eau du milieu poreux. Une saturation en eau élevée empêche l'évaporation et ralentit les transferts de phase gaz des polluants organiques. Acher et al. (1989) définissent ce paramètre comme le facteur le plus influant de la contamination des sols. Les caractéristiques du milieu poreux, notamment la taille des grains ainsi que leur distribution influencent également la volatilité (Cho et al. 1993 ; Wilkins et al. 1995).

I.5.5.C Solubilité du polluant

La solubilité d'un composé chimique en phase aqueuse correspond à la quantité maximale de composé que l'on peut dissoudre par unité de volume dans la phase aqueuse, lorsque la solution est en équilibre avec le composé pur à une température et une pression données (le plus souvent 25°C et 1 atm). Exprimée en mol.L⁻¹ ou en mg.L⁻¹, la solubilité augmente avec la température et peut-être un bon indicateur de la tendance d'un produit à être entraîné par les eaux du sol.

La solubilité régit donc la quantité de contaminants qui sera dissoute dans la nappe phréatique ou dans les pores d'eau présents dans la zone insaturée. Le déplacement d'un polluant est lié à la valeur de sa solubilité dans l'eau. Plus il est soluble, plus il se dissout dans l'eau souterraine en s'éloignant de plus en plus de la source de pollution.

A titre d'exemple dans le cas d'un sol humide, le toluène se déplacera plus rapidement que le PCE car il a une solubilité dans l'eau supérieure à celle du PCE (Alazaiza et al. 2018). Ce résultat souligne le fait que les propriétés chimiques des PLNA ont une influence importante sur leur migration à travers des milieux poreux.

I.5.5.D Propriétés des hydrocarbures

Les hydrocarbures, ou huiles minérales selon AFNOR X 31410, regroupent les différents produits pétroliers (pétrole brut, pétrole raffiné, kérosène, essences, fuel, lubrifiants, huiles à moteurs). Cette famille comprend principalement des alcanes (hydrocarbures aliphatiques) constitués de chaînes linéaires ou ramifiées comprenant au minimum cinq atomes de carbone, caractérisés par un point d'ébullition compris dans l'intervalle 35°C - 490°C.

Comme vu précédemment, la majorité des contaminations des sols est due aux hydrocarbures. Dans le Tableau I-5 sont répertoriées les principales propriétés physico-chimiques des hydrocarbures.

Tableau I-5: Principales propriétés physico chimiques des hydrocarbures (Lemière et al. 2001) et (Bocard 2006)

Types / Propriétés	Hydrocarbures aliphatiques	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Aliphatiques halogénés	Aromatiques halogénées
Solubilité (mg/L)	C ₅ -C ₇ : 3 à 30 C ₉ : 0,07 C ₁₂ : 0,007 Bilan = Faible	Légers : Faible (1-30) Lourds : très faible (0,001 à 1)	Très soluble : 100 à 10000	Très soluble 1 à 100)
Miscibilité avec l'eau	Varie avec la longueur de la chaîne	Non-miscible (PLNAD)	Non-miscible (PLNAD)	Non-miscible (PLNAD)
Stabilité	Assez élevée	Biodégradable	Très stable	Très stable
Volatilité	C ₅ à C ₁₂ : Volatils C ₁₂ à C ₂₆ : Semi volatils	Semi-volatils	Volatils à semi-volatils	Volatils à semi-volatils

La stabilité des hydrocarbures aliphatiques est assez élevée, leur dégradation dans l'environnement, sous l'effet de la lumière ou des bactéries, est lente. La plupart des hydrocarbures légers (C₅ à C₁₂) sont volatils (point d'ébullition de 40 à 200°C), les plus lourds (C₁₂ à C₂₆) étant volatils ou semi-volatils (point d'ébullition de 200 à 300°C). Au travers de la nature de l'hydrocarbure, un comportement différent de contamination sera observé du fait de sa densité (PLNAL ou PLNAD) ou de sa solubilité (contamination importante ou pas de la nappe phréatique).

1.6 Interactions polluant/sol

1.6.1 Transport de polluant dans le sol et sous-sol

Les principaux mécanismes de transport pour un composé dans la phase donnée (aqueuse, gazeuse, PLNA) sont la convection (ou advection) et la dispersion hydrodynamique (constituée de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique). De précédents travaux dans l'équipe de recherche ont développé des modèles de transport et transfert de ces polluants (Esrael 2015).

Le transport est influencé par les interactions que peut avoir le polluant avec les phases solide, aqueuse et gaz. Ces interactions sont caractérisées par les phénomènes de transferts entre phases. Ainsi la

répartition d'un COV dans les phases présentes dans le milieu peut être décrite par plusieurs processus de transfert ainsi que plusieurs paramètres qui contrôlent ces processus (

Figure I-10). La PLNA venant de la source de la pollution peut selon les conditions du système transférer dans les différentes autres phases. L'équilibre entre deux phases est caractérisé par une relation entre les concentrations du polluant dans les deux phases :

- la constante de Henry, K_H , entre la solution aqueuse et la phase gazeuse, qui contrôle l'évaporation de la phase aqueuse
- la solubilité, S , entre la PLNA et la solution aqueuse, qui contrôle la dissolution du PLNA dans la phase aqueuse
- la pression de vapeur saturante, P_v , entre la PLNA et la phase gazeuse, qui contrôle l'évaporation de la PLNA.
- la constante de partage, K_d , entre le sol et la solution aqueuse,
- la constante de partage, K'_d , entre le sol et la phase gazeuse,
- l'adsorption /désorption entre PLNA et la phase solide, modélisée selon les conditions locales d'équilibre.

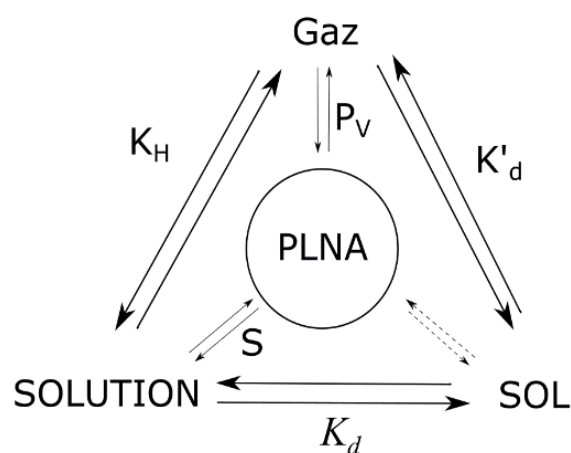


Figure I-10: Représentation des équilibres entre phases dans la zone non saturée du sol (Malina et al. 1998).

1.6.2 L'adsorption de la phase organique sur le sol

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui décrit la fixation de particules (ions, atomes ou molécules) en phase liquide ou gazeuse sur une surface solide. Elle conduit à une modification des concentrations à l'interface des deux phases non miscibles (surface géométrique et surface interne liée aux pores) (Vannice 2005). Elle caractérise la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer à leur surface des substances chimiques (Adlard et al. 1972).

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide. Les forces attractives sont des interactions faibles de Van Der Waals (quelques kilojoules par mole) ; elles ne modifient pas la structure des molécules. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Salim 2017). Le sol ou milieu poreux va donc selon sa nature être susceptible de retenir des contaminants dans la surface de ces pores.

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible, induisant une modification chimique des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Chitour 1992).

Dans les sols, l'un des minéraux les plus rencontrés est l'argile. La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement par une adsorption des ions présents dans les eaux souterraines. L'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile. Les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant plus ou moins s'ioniser selon la valeur du pH de la solution. Certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH (Tombácz et Szekeres 2004). Dans les sables, les phénomènes d'adsorption de polluants organiques n'interviennent pas (Gourdon 1997).

CHAPITRE II. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA MPE

II.1 Etude de la MPE et de la PLNA

II.1.1 Etude de l'extraction multiphasique sur site

Le procédé MPE est sujet à peu d'études dans la littérature. On trouve généralement des études en lien avec la modélisation pour développer des outils prédictifs mais avec peu de détail concernant l'aspect mise en place du procédé. On retrouve également des études sur site et dans quelques rares cas des études en laboratoire. Les études sur site seront présentées dans un premier temps et les études à l'échelle pilote dans un second temps.

L'utilisation de la MPE montre sur site (sol sableux homogène à grain moyen et fin) dans le cadre de COV, tels que le pentane et l'hexane, des concentrations qui diminuent très vite en phase aqueuse juste après l'extraction (Nelson et al. 2009). Par ailleurs, l'arrêt de la MPE a été effectué suite à l'observation de faibles concentrations sur le site. Dans cette étude, 49 000 m³ de gaz et 270 m³ d'eau ont été extraits. Le procédé a fonctionné pendant un total de 11 jours sur une période de cinq semaines à des taux moyens d'extraction de gaz et d'eau de 3,0 m³.min⁻¹ et 0,02 m³.min⁻¹ respectivement. Le système a été arrêté en raison de faibles concentrations mesurées dans le gaz extrait. Au travers de cet exemple, on note les volumes importants de fluides à traiter qui peuvent générer des coûts onéreux sur le procédé s'il faut atteindre des seuils de faibles concentrations (Nelson et al. 2009).

Sur site, l'emplacement du tube d'aspiration du puits d'extraction a également un rôle à jouer dans l'efficacité du traitement. Cependant des avis divergent légèrement, l'emplacement du tube semblerait être plus efficace à l'interface phase flottante-air (Kittel et al. 1995; US.EPA 1999). D'autres avis recommandent plutôt de placer le tube à l'interface phase organique-nappe phréatique (de Souza et al. 2016 ; Bortoni et al. 2019). Ruas et al (2018) se sont intéressés à l'influence de la dépression appliquée sur un procédé MPE en configuration TPE. Il a été montré que la hausse de dépression appliquée n'implique pas nécessairement une amélioration et une accélération du mécanisme de dépollution du sol. La hausse de vide appliqué n'engendre pas une hausse de débit de gaz mais une hausse du débit liquide d'extraction sans préciser la quantité de flottant ou de concentration de contaminant extrait.

Une des études (Hansen et al. 2004) utilisant la MPE sur site, utilise un système d'extraction différent des méthodes conventionnelles. En soit le procédé est toujours de la MPE, la modification intervient de manière technique, appelée le BTPE (Bubblexsm Two Phase Extraction). La modification technique se situe à deux niveaux, le premier au système de pompage utilisant une pompe à anneau liquide, le second sur la tête de puit qui permet la séparation des phases gaz et liquide directement. Ce système

d'extraction MPE utilisé sur un site contaminé par du TCE, a réussi à réduire la concentration de TCE aux concentrations de fond chimique dans tous les puits d'extraction, à l'exception de la zone source (réduction de 50%). L'opération est décrite comme un succès pour réduire les faibles concentrations de COV présent dans le sol et qu'une durée de traitement plus importante est nécessaire pour les zones source. Aucune comparaison avec la MPE classique n'a été faite et permet de valider cette étude.

Afin d'améliorer l'efficacité et la rentabilité de la MPE, des travaux employés sur site mentionnent le couplage de la MPE avec l'utilisation de tension actif. Lee et Lee (2010) utilisent le SDS (sodium dodecyl sulfate) sur site et affirment que contrairement aux anciennes études l'ajout de SDS n'améliore pas le traitement du polluant et ils n'observent pas d'amélioration sur le procédé MPE.

Plus récemment il a été montré lors d'une étude de modélisation MPE en configuration DPE que l'épaisseur de flottant avait une influence sur la rentabilité du procédé (Qi et al. 2020). Un modèle validé par les données de terrain de Souza et al. (2016). En effet, le rendement et l'efficacité de traitement sont supérieurs lorsque la phase flottante mesure 1,5 m que lorsqu'elle a une épaisseur de 0,5 m. Par ailleurs, le résultat de modélisation montre un coût réduit de la MPE pour le traitement du benzène par rapport à un traitement ISCO (par peroxyde d'hydrogène) en se basant sur l'équation suivante :

$$\text{Coût MPE} = \int_0^t (Q_n \rho_n p_n + Q_w p_w + Q_g C_g, \text{ puit } p_g) dt \quad \text{Eq. II-1}$$

Avec : - Q = le débit - C = concentration - n = phase organique - w = eau - g = gaz - dt = temps

ρ_n : le coût de traitement des déchets dangereux égale ici à 15 RMB.Kg⁻¹

ρ_w : le coût de traitement des effluents liquides à traiter, (p_w = 20 RMB.m⁻³ effluents contaminés);

ρ_g : le coût de traitement de la phase gaz par adsorption sur filtre à charbon actif

ρ_g = 21.7 RMB.Kg⁻¹ benzène

RMB= Renminbi est la monnaie chinoise et vaut environ 0.13€.

$$\text{Coût ISCO} = \int_0^t (Q_n \rho_n p_n + Q_w p_w + Q_g C_g, \text{ puit } p_g) dt \quad \text{Eq. II-2}$$

avec $\rho_{H_2O_2}$ le coût d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène, $\rho_{H_2O_2}$ =31 RMB.Kg⁻¹

Cette dernière estimation peut être discutée puisque le coût peut varier selon les coûts matières et des taxes mise en place en fonction des pays par exemple.

Des études de modélisation se basant sur des données réelles d'application de la MPE existent dans la littérature. Des concordances entre modèle numérique et applications sur site ont pu être établis

notamment avec logiciel comme TMVOC-MP© (Sookhak Lari et al. 2018) ou encore COMSOL© (Schlosser et al. 2019). Cependant ces auteurs donnent des valeurs de concentrations à des profondeurs et des temps donnés mais ne s'intéressent pas aux processus impactant la MPE. La raison se trouve dans le fait que les modélisations visent à reproduire une situation donnée et non pas à étudier les mécanismes de la MPE. Par exemple, dans des travaux cités ci-dessus, les travaux de terrain présentent des phases de pompage et d'écémage avec des concentrations à des moments donnés, cependant ces travaux ne concernent la compréhension de ces phénomènes mais leur reproduction par modélisation.

II.1.2 Etude de la MPE à l'échelle pilote

L'utilisation d'un pilote laboratoire peut être sujet de discussion puisqu'un pilote de laboratoire ne représentera jamais un sol de terrain et ne permettrait pas de reproduire le procédé MPE au niveau des pressions à appliquer par exemple. C'est pourquoi certains acteurs du secteur SSP à travers leur guide déconseillent de reproduire le procédé à l'échelle pilote (ADEME 2019). En ayant montré la complexité d'étude du milieu poreux et l'aspect multiphasique avec de nombreux paramètres, le fait de pouvoir conditionner certains paramètres permettrait de mieux comprendre certains phénomènes et cela passe par des tests en laboratoire.

Les études pilotes permettent de réduire l'échelle d'étude et donc de rendre plus facilement réalisable des expériences tout en maîtrisant de nombreux paramètres lorsque ce n'est pas possible de le faire sur site. Les avantages sont un gain de temps permettant de répéter les essais, la maîtrise de nombreux paramètres pour faciliter l'étude et également la réduction du coup de consommable. Par ailleurs, il n'est pas possible de vérifier l'ensemble des processus de manière aussi approfondie sur terrain. Les modèles de laboratoire constituent la base de la vérification de ces processus dans un environnement contrôlé.

La dimension de l'étude (colonne ou pilote 2D/3D) est fonction du sujet d'étude. Les études en colonne 1D permettent d'observer et d'étudier un phénomène d'écoulement unidirectionnel longitudinal. Elles ne permettent pas de voir les étalements latéraux de PLNAL dans le cas d'infiltration de phase organique (Pokrajac et Deletic 2006). Les modèles 2D permettent d'étudier les écoulements unidirectionnels et d'étudier les phénomènes de dispersion équivalente dans l'espace.

Les études sur pilote 2D fournissent une vérification visuelle de l'environnement complexe de l'écoulement multiphasique dans le sous-sol. Cette vue d'ensemble peut potentiellement fournir des informations intéressantes aux chercheurs dans le secteur des aquifères contaminés par les PLNA (Chevalier et Petersen 1999).

Les modèles 3D permettent l'observation de dispersion non équivalente dans l'espace comme ça peut être le cas avec des écoulements en milieu hétérogène par exemple. C'est pourquoi les pilotes 3D sont souvent qualifiés comme étant à l'échelle pilote-terrain.

A notre connaissance, il n'y a très peu de travaux à l'échelle du laboratoire pour simuler une MPE. Une étude a été recensée en 2011 où l'expérience a été réalisée à l'échelle intermédiaire (Robert et al., 2011). Les auteurs dans ce travail ont récupéré la PLNA par une combinaison de lavage de sol et d'extraction multiphasique à l'échelle intermédiaire utilisant un schéma d'injection/pompage en cinq points. Il s'agit d'un dispositif triangulaire 3D (désigné dans leur étude par le terme MVE signifiant multiphase vacuum extraction) de 1,8 m de hauteur et d'un volume de 4 m³ avec des côtés de 3x2.1x2.1m. La forme particulière du pilote provient du fait qu'elle fait partie d'un dispositif cubique dont elle représente 1/8 du volume et dont les autres parties sont dédiées à d'autres études.

Le pilote est composé de six entrées d'eau, situées en dessous du pilote pour simuler une nappe phréatique. Des puits d'injection et d'extraction sont placés sur le dessus du pilote pour étudier l'extraction multiphasique et l'effet d'injection de surfactant. Des puits d'observation pour mesurer l'épaisseur de flottant et le niveau d'eau souterrain sont également installés (Figure II-1).

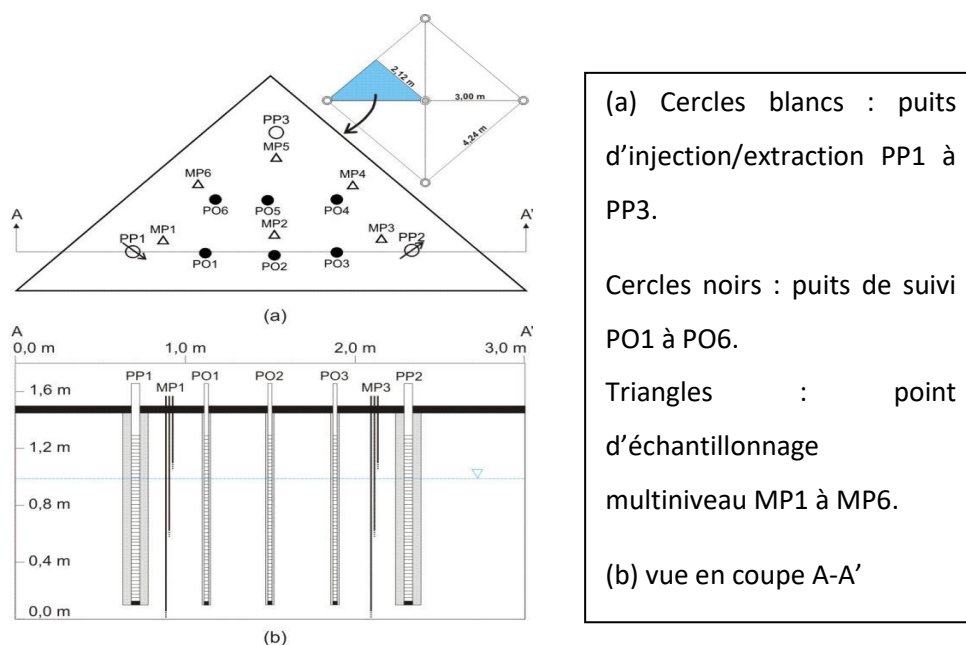


Figure II-1: représentation du pilote 2D MPE utilisé par (Robert et al. 2011)

Une pompe à vide de 5 hPa a été utilisée pour l'extraction multiphasique. La sortie d'air de la pompe à vide est dirigée vers un fût standard de 208 L rempli de charbon actif granulaire (CAG). Le milieu poreux utilisé était un sable moyen non contaminé composé de graviers provenant d'une ancienne station-service et donc représentatif des conditions de terrain. Le sable a été compacté par couche de 5 cm avec un compacteur électrique. 77 L de contaminant composé de 80% de Xylène et 20% d'éthylbenzene a été injecté par une pompe péristaltique. Le choix s'est orienté vers ces composés car ils sont représentatifs des PLNAL rencontrées sur le terrain et sont les moins dangereuses des BTEX.

Les expériences se sont déroulées en quatre séquences d'extraction multiphasiques de 8 heures chacune. Une période de mise à l'équilibre, d'au moins 12 heures, a été observée entre chaque séquence. Le débit d'extraction d'air était de $9,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Un total de 670 litres d'eau a été injecté dans le puits d'injection pour maintenir le niveau piézométrique constant. L'extraction multiphasique a été arrêtée après 4 séquences basées sur l'absence de phase flottante dans la grande majorité des puits d'observation. L'épaisseur moyenne de la phase flottante dans tous les puits d'observation était de 1,6 cm. La PLNAL récupérée a été contrôlée à la fois en phase liquide et en phase gazeuse. L'épaisseur de la PLNAL a été surveillée à l'intérieur du réservoir de récupération de liquide. Des échantillons d'air ont été prélevés à la sortie d'air de la pompe à vide et analysés en temps réel avec un chromatographe gaz portable (Voyager de Photovac GC).

En termes de résultat, l'expérience menée montre un abattement de 50% des PLNAL par extraction multiphasique. Un autre constat montre que le couplage avec l'injection de surfactant dans le sol n'a pas augmenté significativement la PLNAL récupérée. Cependant, aucune corrélation n'a pu être faite sur l'apport des tensio-actifs (Robert et al. 2017).

Une tentative d'essais pilote à l'échelle 2D a été effectuée par Esrael (2015) . Un pilote conçu en polypropylène de dimension (85*60*8cm) possédant une fenêtre vitrée (4 mm d'épaisseur). Un système de mise en place de nappe phréatique a été incorporé ainsi que des puits d'extractions comme le montre la Figure II-2 ci-dessous.

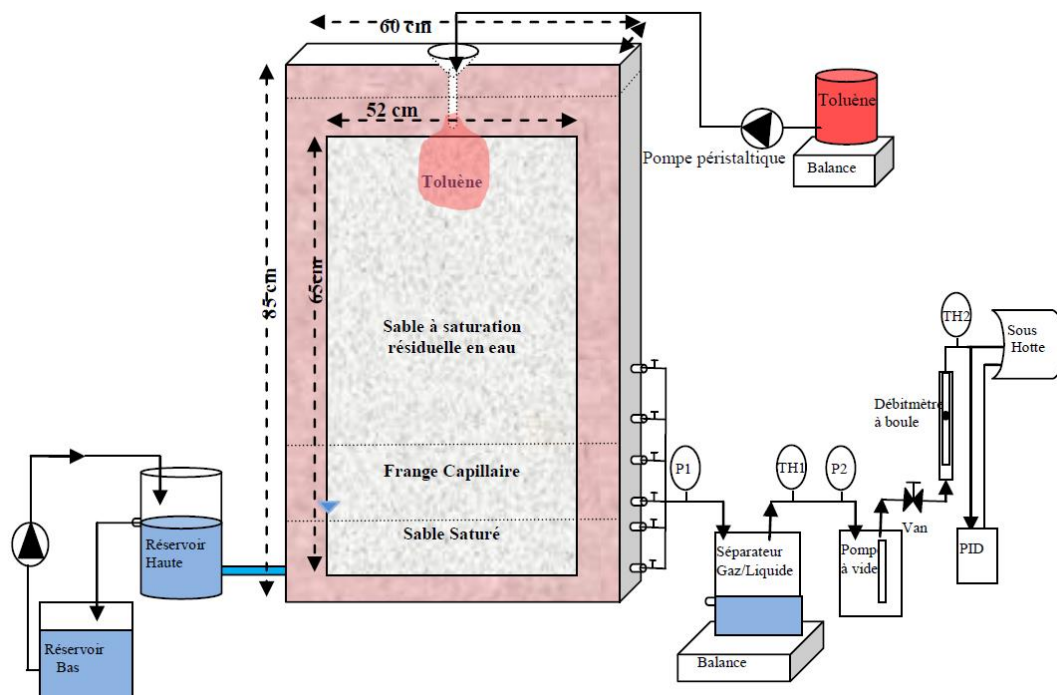


Figure II-2: représentation du pilote 2D MPE utilisé par Esrael (2015)

L'étude visait à appliquer la MPE en 2D sur un sol sableux drainé et contaminé par du Toluène. Une pompe à vide permet d'appliquer la dépression nécessaire à l'extraction. Un séparateur gaz / liquide permet la séparation des phases et un PID (Détecteur par Photoionisation) placé en aval mesurerait la teneur en toluène en phase gaz. Cependant, aucun résultat expérimental concernant la MPE n'a pu être obtenu à cause de la déformation du polypropylène (écoulement faussé) et la casse de la vitre (fuite d'eau et du contaminant) suite aux contraintes exercées par le sable drainé.

II.2 Etudes expérimentales de la SVE

II.2.1 Principes des expériences

Les études expérimentales SVE se font principalement sur colonne 1D. Elles permettent d'étudier plus aisément de nombreux paramètres d'influence du procédé. Ces paramètres d'influence tels que le débit d'extraction, la teneur en eau du sol, la nature du polluant sont identiques aux paramètres qui influencent le déroulement de la MPE. Certains travaux ont utilisé des dispositifs 2D (Oostrom, 2005 ; Lee et al., 2018b) et 3D (Boudouch, 2009 ; Zhang et al., 2021). Les extractions sont souvent effectuées par une pompe à vide et les gaz sont analysés par différentes techniques analytiques. Pour certains travaux la phase solide est analysée après la fin de la SVE afin de vérifier la présence ou non de polluant retenu par le sol en place (Tableau II-1).z

Des essais en colonne de la SVE sur des sols sableux contaminés (par des BTEX et du TCE) étudiant l'influence du débit d'extraction ont été menés (Albergaria et al. 2008). Le suivi du polluant a été fait au moyen d'un GC-FID (détecteur à ionisation de flamme) pour la phase gaz et en GS-MS (spectromètre de masse) pour l'analyse des sols. Les sols sableux sont préparés de la manière suivante : lavage (à l'eau), séchage, tamisage et légère humidification. La plage de débits d'extraction allait de $0,03 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0,32 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Des essais de Boudouch et al. (2016) ont pu étudier la SVE à l'échelle colonne 1D et pilote 3D dans des sables appliquée au toluène. Les analyses des gaz extraits ont été réalisées avec un PID. Contrairement aux expériences sur colonne, il a été constaté que le toluène n'était pas complètement extrait du pilote 3D sachant que le flux d'air n'affectait pas toute la porosité du lit de sable. Ce qui montre l'intérêt d'expérience 3D reproduisant des phénomènes plus proches de la réalité du terrain.

Amin et al. (2014) ont réalisé l'analyse du polluant sur la phase solide par GC-FID. L'extraction de polluant sur sol sableux a été faite par solvant avec du di-éthylether et une centrifugeuse.

Pour améliorer le rendement de la SVE, des variations de conditions d'expérience sont apportées au procédé de traitement SVE. Parmi ces modifications, il y a des combinaisons de traitement thermique et de SVE en application de la SVE thermique. L'une des variantes est l'injection d'air chaud dans le sol (Park et al. 2005). L'injection d'air chaud s'est faite avec un générateur de chaleur de 200kW, les débits de gaz extrait vont de $0,01 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0,08 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 100°C .

La combinaison d'air sparging et de la SVE permet également de réduire considérablement le temps de traitement d'après une étude sur pilote 2D (Lee et al., 2018). Le sol est séché et tamisé ($>2 \text{ mm}$) avant mise en place dans le pilote. Les mesures de la répartition de l'eau dans le pilote nous indiquent une nappe à 24cm, une capillarité de 5 cm et une zone insaturée de 27 cm. La phase liquide, recueillie après élution sur colonne gel de silice, est analysée par GC-FID. Les échantillons solides sont lyophilisés puis subissent une extraction par soxhlet avec un mélange acétone : hexane (1/1) sur 4 cycles. La phase recueillie est concentrée par un évaporateur rotatif puis passe sur colonne de gel de silice pour être analysées en GC-MS.

De même la combinaison de bioremédiation (en injectant une solution contenant une culture de microorganisme sélectionnée et préparée) et SVE s'avère plus efficace que la SVE seule concernant le traitement de déchets de forages pétroliers (Ma et al., 2016). La corrélation débit d'extraction-efficacité est également vérifiée. Néanmoins dans le cadre de ces essais en colonne, une limite de débit d'extraction efficace est déterminée à $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (à partir duquel une augmentation n'améliorera pas significativement l'efficacité du procédé).

Tableau II-1: Caractéristiques expérimentales des études en lien avec la SVE

Références	Types de polluant	Milieux poreux	Dimensions (cm)	Type d'analyse	Phase analysé
Park et al., (2005)**	Mélange	Sol	1D (2,2*25)	GC-FID	Gaz
Albergaria, et al., (2008)	BTEX et TCE	Sable	1D (10*37)	GC-FID	Gaz Solide
Boudouch (2009)	Toluène	Sable	3D cylindrique (56*26)	PID	Gaz
Amin et al., (2014b)	Toluène	Sol	1D (7,29*29)	GC-FID	Solide
Ma et al., (2016)	Diesel	Déchets de forage	1D (10*70)	GC-MS	Gaz
Lee et al., (2018b)*	Mélange	Sédiments	2D (60*60)	GC-MS	Gaz Liquide Solide
Mao et al., (2019)	Toluène	Sable	1D (9.8*40)	PID	Gaz
Shi et al., (2021)	Benzène	Sol	1D (5*61)	GC-MS	Solide
Zhang et al., (2021)**	Benzène	Sol	3D (100*60*60)	PID et GC	Gaz et solide

(* : S-SVE = SVE combiné avec Sparging, ** : T-SVE= SVE combiné avec traitement thermique)

II.2.2 Détermination de l'influence des paramètres d'application sur la SVE par les expériences de laboratoire

Sur des essais d'application de SVE en colonne dans des sables pollués par du toluène, Mao et al. (2019) montrent que la taille des grains a une grande influence sur le fonctionnement de la SVE. Plus le sable est fin, plus le réseau de canaux sera bloqué ce qui se traduit par des valeurs de perméabilité plus faibles. Ainsi, les écoulements dans le milieu poreux sont moins importants ce qui par conséquent diminue l'efficacité d'élimination. Dans le même sens, des essais colonnes (plexiglass 1D) sur la SVE ont permis d'étudier l'ajout d'argile kaolin sur le rendement d'extraction du polluant (Nematollahi et al., 2018). Lors des essais sans argile dans le sable, l'efficacité de remédiation par SVE après 24 heures était de 78,6 %. Elle est de 53,2% quand on utilise 20% d'argile, et de 54,7% pour 40% d'argile. Tous les essais ont été effectués à même débit de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Un débit d'extraction très faible ($0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) est quasiment inefficace. Un débit plus élevé ($3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) permet la remédiation du sol, cependant un débit trop important ($10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) permet certes une remédiation plus efficace mais l'efficacité n'est pas significativement plus élevée (Mao et al., 2019). Dans le même sens Amin et al. (2014) ont trouvé qu'une hausse de débit multiplié par 2 (de $0,25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) n'augmente pas significativement l'extraction du toluène. Les conclusions de

(Albergaria et al. 2008) indiquent que pour profiter pleinement de l'augmentation du débit d'extraction d'air, l'équilibre entre les polluants dans les différentes phases dans le sol doit être atteint et les effets de diffusion lente doivent être évités. Les rendements observés étaient toujours supérieurs à 90%.

L'influence de la teneur en eau a également été étudiée. A des faibles teneurs en eau (0,5%/ 1% et 3%), l'efficacité de la SVE sur l'extraction du toluène est grandement réduite sur 20 h d'extraction passant à 98.8%, 80.5% et 61.9% respectivement. La teneur en eau dans le sol réduit la porosité du sol et ainsi sa perméabilité, ce qui diminue la mobilité du polluant. Une augmentation de la teneur en eau dans le sol engendre donc une baisse de l'efficacité de la SVE (Mao et al., 2019). Ces faits ont également été observés par Amin et al. (2014), plus la teneur en eau du sol est faible et plus le toluène est extrait en fin de SVE des sols sableux.

Récemment Shi et al. (2021) ont étudié l'influence de la fluctuation de la nappe sur le procédé SVE pour la dépollution de benzène appliquée dans un sol réel. Le taux d'élimination du benzène par SVE sous les fluctuations du niveau des eaux souterraines peut être augmenté de 2 à 10% par rapport à l'absence de fluctuations. Ainsi la fluctuation de la nappe serait donc favorable à l'augmentation de l'extraction de benzène. La répartition du benzène dans le sol augmente à mesure que le niveau d'eau augmente et diminue à mesure que le niveau d'eau diminue. Lorsque le niveau d'eau monte, les polluants pénètrent dans la zone de stabilisation grâce à la fluctuation du niveau de la nappe. La zone de stabilisation a une faible teneur en eau et un espace de vide élevé dans le sol. Par conséquent le benzène est plus susceptible de se volatiliser dans la phase gazeuse et d'être éliminé par la SVE. Il est à noter que les propriétés du polluant (solubilité, volatilité par exemple) peuvent modifier considérablement ces observations comme précisé dans le chapitre 1.

Les techniques SVE modifiées ont aussi fait l'objet d'expériences de laboratoire. Park et al. (2005) ont trouvé dans leurs travaux de SVE thermique que le taux d'élimination des C_{16} avec un débit de 0,08 L.min⁻¹ n'est pas aussi important que celui observé à un débit de 0,04 L.min⁻¹. Ceci est attribué au fait que le temps de contact de l'air avec le sol contaminé devient court lorsque la vitesse interstitielle de l'air est trop élevée, ce qui implique qu'il existe une limitation du transfert de masse de la fraction C_{16} entre la PLNA et la phase gazeuse. Un débit de gaz excessif peut entraîner une limitation du transfert de masse. Bien que les limitations de transfert de masse à haute température soient inférieures à celles à basse température, les résultats expérimentaux ont confirmé l'existence de ces limitations. Toutefois, la teneur en eau du sol est un facteur limitant l'injection d'air chaud. Un autre moyen thermique couplé à la SVE permet d'augmenter l'efficacité de traitement tout en chauffant le sol. Dans des essais 3D sur sol réel, au moyen d'insertion de tige chauffante de 4000 Watts (atteignant

80°C en 4h) et d'un séparateur gaz/liquide en sortie de pilote, la concentration de benzène a été suivie en phase gaz avec un PID (Zhang et al., 2021). La réduction de la teneur en eau du sol au moyen des tiges chauffantes a permis d'observer une extraction quasi-totale du benzène (99.995%) dont 48% en seulement 2% du temps total d'extraction.

Grace à ces travaux, l'influence de certains paramètres d'application de technique d'extraction ont été identifiés. Ces travaux ont permis le développement de ces techniques sur terrain via la compréhension des phénomènes physico-chimiques et hydriques.

Tableau II-2: Influence des paramètres d'expérience sur les rendement SVE

Paramètres	Observations	Référence
Taille des grains	La taille fine induit une perméabilité plus faible et des écoulements moins importants donc efficacité limitée de la SVE	Mao et al. (2019) Nematollahi et al. (2018)
Saturation en eau du milieu	Une augmentation de la teneur en eau dans le sol engendre donc une baisse de l'efficacité de la SVE	Mao et al. (2019) Amin et al. (2014) Zhang et al. (2021)
Fluctuation de la nappe	La fluctuation de nappe améliore le rendement de la SVE	Shi et al. (2021)
Débit appliqué	Il existe un débit optimal ni trop faible ni trop important à identifier pour un meilleur rendement Ce débit dépend de la température du milieu	Mao et al. (2019) Amin et al. (2014) Park et al. (2005)

II.3 Etude de la migration de la phase organique dans les milieux poreux

II.3.1 Introduction

En observant d'autres études en laboratoire concernant la migration de polluant, une quantité importante d'informations peut être obtenue. De nombreuses études sont effectuées avec différents contaminants, milieux poreux et couplages de techniques. Ainsi, il convient d'élargir le champ de recherche bibliographique afin de trouver des similitudes expérimentales en lien avec la MPE. Chaque étude étant spécifique, elles ont été classées par différentes catégories.

Compte-tenu de l'objectif de la thèse, différents aspects ont été notés. Notamment, les supports expérimentaux utilisés (colonne, cuve, etc.), les PLNA étudiées, les techniques de traitement utilisées, l'analyse des phases, les milieux poreux et également les colorants utilisés.

Une attention particulière a été portée sur les pilotes de 2D. Les études avec un dispositif en colonne 1D ou 3D dans cette partie sont ainsi peu représentés mais apportent des informations contribuant aux travaux en lien avec le sujet de thèse.

II.3.2 Principes de dispositifs d'étude d'infiltration de composés organique en 2D sur milieu poreux homogène

II.3.2.A Principes des expériences

Vers la fin des années 90, de nombreuses études de laboratoire ont traité la migration de polluant en milieu poreux. Des études bibliographiques synthétisant des essais expérimentaux avec des phases organiques en milieux poreux ont été réalisées. Chevallier et Petersen (1999) recensent 23 études datant des années 90. Les études présentées sont axées sur la migration des PLNA dans les milieux poreux à l'échelle pilote 2D de laboratoire. L'étude de la migration de la phase organique et les facteurs impactant représentent la majorité des études. Les études restantes traitent d'un procédé de remédiation à l'échelle 2D (procédé d'extraction, rinçage à l'alcool et surtout l'usage de tensio-actifs).

Une étude bibliographique plus récente recense les études de laboratoire en lien avec les contaminations dans les milieux poreux et leur remédiation avec analyse d'image (Kamaruddin et al. 2011). Scindée en deux parties, l'une axée principalement sur la migration et l'autre sur les techniques de traitements de PLNA (rinçage aux tensioactifs, rinçage à l'alcool, SVE et air sparging). L'objectif de ces études est de pouvoir représenter et étudier, en analysant par image, la propagation du polluant et de mieux comprendre, en fonction des différents paramètres, la spatialisation et les interactions du polluant avec le milieu poreux. Parmi les techniques utilisées : l'analyse technique d'image, la méthode de réflexion de lumière, l'analyse multispectrale d'image, la méthode de transmission de lumière et enfin l'imagerie fluorescente accélérée.

Bien que des études montrent des possibilités de quantifications du polluant par analyse d'images en utilisant des colorants et mettent en avant l'aspect non-intrusif de la technique, de nombreuses autres études pointent également le manque de robustesse de ces techniques liées aux difficultés techniques (reflet, intensité de la lumière, non applicable à tous les polluants etc...).

En exposant les études concernant la migration de PLNA, on s'intéressera aux dispositifs mis en place, à l'instrumentation et également aux résultats qui en découlent.

Les dispositifs utilisés ont souvent été formés de cuve ou de cellule Hele-Shaw dans lesquels il y a un sol. Le dispositif est instrumenté de différents types de capteurs et un système de création de niveau d'eau pour simuler une nappe phréatique est mis en place. L'expérience consiste souvent à injecter

par le haut du dispositif la phase organique et de suivre ainsi sa migration dans le système. Un suivi par imagerie peut être aussi mis en place accompagnée ou non de l'introduction d'un colorant dans la matière organique (Tableau II-3) et (Figure II-3).

En général, les dimensions des dispositifs sont de l'ordre de quelques dizaines de cm à quelques mètres. Une autre catégorie de pilote 2D à plus petite échelle apparaît dans la littérature. Les pilotes 2D micrométriques à millimétriques allant jusqu'au centimètre sont utilisés pour étudier la spatialité des pores et leur connectivité. Cela permet d'effectuer, d'établir ou de modéliser l'écoulement des phases organiques par exemple. Leur petite taille et leur facilité de mise en œuvre permet d'effectuer de nombreux essais (Bob et al. 2008 ; Bahar et al. 2018 ; Hu et al. 2021).

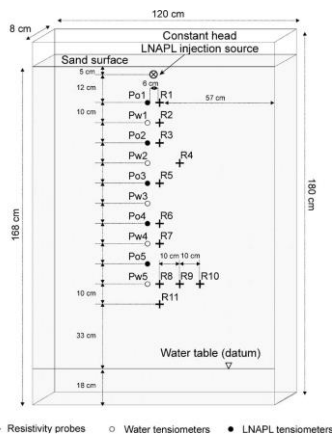
Tableau II-3: Synthèse des études expérimentales de migration de phase organique dans un sol

Référence	Type de polluant	Milieux poreux	Dimensions du dispositif en cm	Type d'analyse/ suivi	Matériaux et épaisseur du coté transparent	Colorant
Neumann (1997)	Soltrol 130	Sable	2D (120*120*10)	Sondes de résistivité/ tensiomètre observation visuelle	Plexiglas 0.64 cm	Suddan
Padgett et Hayden (1999)	PCE	Sable avec ajout croissant de kaolinite	1D (4*5)	Saturation résiduelle mesurée par analyse en GC-FID	Verre	X
Lo et al. (2004)	BTEX	Silt argileux (granite décomposé), sable grossier et fin	2D (40*52, 5*25)	Extraction liquide du sol et analyse en GC-FID	Plexiglas 5 cm	X
Wipfler et al. (2004)	Fuel	Sable	2D (40*40*2,5)	Non	Plexiglas (nc)	Suddan IV

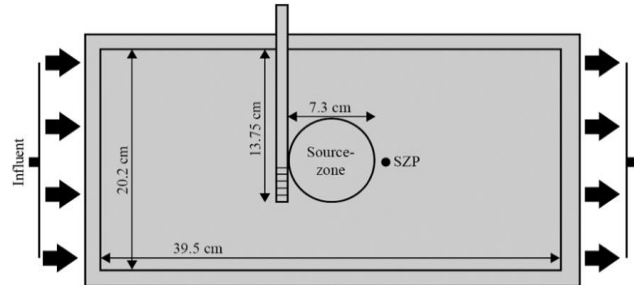
Kechavarzi et al. (2005)	Soltrol2 20	Sable	2D (120*18 0*8)	Imagerie infrarouge / sondes de résistivité/ tensiomètres hydrophobe et hydrophile	Verre 2 cm	Oil red O
Pokrajac et Deletic (2006)	Pétrole	Sable	1D (120*5)	Photographique	nc	X
Cápiro et al. (2007)	BTEX E95	Sable	2D (30*30* 1) et 3D (366*18 3*122)	GC-FID	nc	Suddan IV
Bob et al. (2008)	TCE	Sable	2D (15.2*1 5,2*1,4)	Imagerie GC-MS	Verre trempé 1,27 cm	Oil red O
DiFilippo et Brusseau (2011)	TCE	Sable	2D (40*20* 2,6)	GC-FID et imagerie LRV (light réflexion visualization)	Verre trempé(nc)	Suddan IV
Kererat et al. (2013)	Parafin	Sable	3D (37*88* 36)	Mesure de la pression	Plexiglas 5cm	Suddan IV
Pasha et al. (2014)	Diesel	Sable grossier et fin	2D (48*61* 5)	Imagerie	Plexiglas 3 cm	X
Esrael (2015)	Toluène	Sable (HNO,4/0,8)	2D (85x65x 8)	PID Imagerie	Verre (0.4 cm)	Sudan III
Alaziya et al. (2016)	TCE Toluène	Sable	2D (45*30* 1)	Photographique avec source lumineuse	Plexiglas (nc)	Oil red O

Halihan et al. (2017)	Diesel	Sable	2D (138*38,5*5,3)	Imagerie par résistivité électrique et par caméra	Verre épais 1,27cm	Stay bright
Lekmine et al. (2017)	BTEX	Sable	2D (71*30*5,5)	Dissolution suivie par GC-MS	Verre (nc)	nc
Mateas et al. (2017)	TCE	Sable	2D (39.5*20,2*2,7)	Spectrophotométrie UV-visible + Suivi visuel	Verre trempé (nc)	Suddan IV & Oil Blue
Bahar et al. (2018)	Toluène	Verre gravé	2D (5*5*0,03)	GC-FID	Verre gravé par sableuse (0,03cm)	Oil red O
Govindarajan et al. (2018)	Pétrole	Sable	1D (11*1)	Photographie	Verre	Oil red O
Gharedaghloo et Price (2019)	Diesel	Tourbe	2D (50*50*10)	Rayon x et capteurs de résistance électrique	nc	X
Teramoto et al. (2019)	Diesel	Sable + argile	3D (450*120*110)	GC-FID et LIF (laser induced fluorescence)	nc	X
Gupta et Yadav (2020)	Toluène	Sable	3D (60*30*60)	GC-MS	Verre (0,7cm)	X
Zhang et al. (2021)	TCE	Sable	2D (55*45*5)	Technique de transmission de lumière	Verre trempé (1cm)	Oil red O
Hu et al. (2021)	TCE	Sable	1D (3*1,5)	Tomographie par rayon X (un scanner et un détecteur de rayon X permettent une reconstitution d'image)	Verre	X

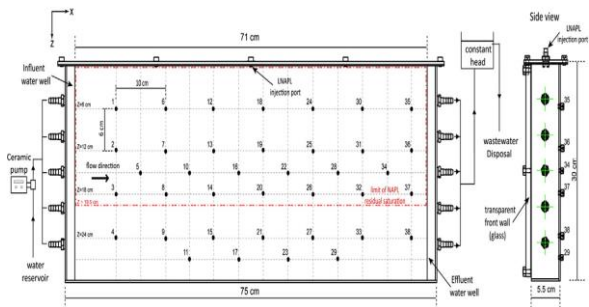
(nc= non communiqué, X= non utilisé)



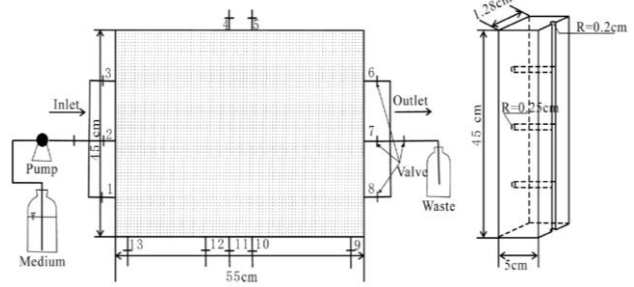
a. Travaux de (Kechavarzi et al. 2005)



b. Travaux de (Mateas et al. 2017)



c. Travaux de (Lekmine et al. 2017)



Travaux de (Zhang et al. 2021)

Figure II-3: Exemples de dispositifs expérimentaux pilote 2D pour l'étude de la propagation de PLNA dans un milieu poreux

II.3.2.B Mise en place du milieu poreux

Les techniques de compactage du sol sont importantes pour obtenir des conditions de sol uniformes en ce qui concerne la densité apparente. La méthode la plus utilisée est de déposer le sol en différentes couches successives de quelques centimètre d'épaisseur et de les compacter une à une (T. Neumann 1997; Esrael 2015). Le compactage peut se faire au moyen d'une presse, d'une dameuse ou bien d'un poids. Pour les micro-pilotes l'épaisseur des couches peut être de l'ordre de 1 cm (Bob et al. 2008).

II.3.2.C Simulation de la nappe

La simulation de la nappe phréatique a souvent été réalisée par le maintien de deux récipients de part et d'autre du dispositif avec une hauteur d'eau constante (Fagerlund et al., 2006) ou un récipient avec un système de maintien de niveau d'eau (Oostrom et al. 2006 ; Page et al. 2007 ; Esrael 2015 ; Alazaiza et al. 2018).

Dans certains travaux, un système de recirculation d'eau est ajouté pour permettre de faire varier la vitesse d'écoulement souterrain (Mateas et al. 2017 ; Lekmine et al. 2017 ; Gupta et Yadav 2020 ; Zhang et al. 2021). Une vitesse importante entraîne une surface de contact de polluant plus importante et ainsi donc une quantité de polluant dissous dans les eaux souterraines plus importante.

II.3.2.D Techniques de suivi de l'infiltration

Le suivi de l'infiltration des PLNA passe par des techniques visuelles ainsi que la mise en place de divers capteurs et tensiomètres dans le sol. D'autres analyses peuvent avoir lieu sur la phase solide une fois que l'expérience est terminée par échantillonnage du sol et analyses chimiques.

Plusieurs travaux ont utilisé des colorants avec leurs phases organiques afin de pouvoir visualiser l'avancement de la PLNA au travers des surfaces transparentes des dispositifs 2D. L'observation directe à l'œil nu ainsi que l'imagerie classique par caméras de haute résolution ont été souvent utilisées afin d'identifier l'avancement de la PLNA dans le sol (Neumann 1997; Pokrajac et Deletic 2006; Bob et al. 2008 ; Pasha et al. 2014 ; Esrael 2015 ; Alaziaza et al. 2016 ; Lekmine et al. 2017 ; Mateas et al. 2017 ; Govindarajan et al. 2018).

D'autres techniques ont été utilisées telles que l'imagerie infrarouge (Kechavarzi et al., 2005) ou l'imagerie par résistivité électrique (Halihan et al., 2017) ou la technique de transmission de la lumière (Zhang, et al. 2021). DiFilippo et Brusseau (2011) ont travaillé sur l'efficacité de la méthode d'imagerie LRV (Light Reflexion Visualisation). Sur la base de volumes connus de liquide organique, ils ont montré dans leurs expériences une forte corrélation entre les volumes de liquide organique mesurés et connus. Les valeurs mesurées LRV étant généralement légèrement inférieures aux volumes connus. Les erreurs étaient plus importantes pour le système dans lequel un liquide organique est présent dans un sol hétérogène (constitué de milieux poreux de différentes perméabilités), et pour des conditions d'écoulement multiphasique.

Les capteurs utilisés sont souvent des tensiomètres hydrophiles ou tensiomètres à eau (Neumann 1997; Kechavarzi et al. 2005 ; Esrael 2015). Le principe de fonctionnement de ces tensiomètres est de mesurer le potentiel de matrice qui tend à retenir l'eau dans le milieu poreux. Ce potentiel de matrice d'eau est déterminé par les forces de capillarité entre les grains et la tension superficielle du film d'eau autour des grains. Différents modèles se basant sur le principe de fonctionnement de tensiomètres existent dans le commerce. Dans la plupart des cas ils sont composés de corps poreux en contact avec un tube d'eau d'un côté et le sol de l'autre côté, la différence de pression est mesurée entre les deux cotés lorsque le sol n'est pas saturé.

Des tensiomètres hydrophobes peuvent aussi être utilisés pour identifier la phase organique se basant sur le même principe que précédemment mais en mesurant la tension entre un tube remplie de matière organique et le sol. Peu de modèles existent dans le commerce, dans la plupart des travaux, les auteurs ont fabriqué des tensiomètres hydrophobes suite à un traitement des tensiomètres classiques par différents produits comme le chlorotriméthylsilane pour Kechavarzi (et al. 2005) ou un filtre en nylon pour Neumann (1997). Kamon (et al. 2003 ; 2004) utilisent également des tensiomètres hydrophobes sans préciser la nature du revêtement de la céramique (composé chimique hydrophobe).

II.3.2.E Quelques résultats de ces expériences

Ces travaux ont participé d'une manière importante à la compréhension des phénomènes physico-chimiques de la propagation d'un polluant organique dans un milieu poreux. Les résultats expérimentaux ont participé à améliorer et valider les modèles numériques. On présente ici certains de ces résultats pour des cas de conditions d'expériences particulières.

Dans le cas d'un niveau de nappe avec une pente, des résultats d'expérience en 2D montrent que le polluant migrera vers le bas jusqu'à atteindre la frange capillaire et suivra ensuite la pente de la frange capillaire latéralement (Pokrajac et Deletic 2006).

Govindarajan et al. (2018), sur colonne 1D, ont observé la mobilité du PLNA dans du sable sous l'influence de l'évaporation de l'eau présente dans la colonne. Le taux d'augmentation de la PLNA mesuré est interprété comme fortement corrélé au taux d'évaporation d'eau. Les études d'évaporation de l'eau rapportées dans la littérature suggèrent la présence d'un mince film d'eau en mouvement le long des bords des pores dans le sens de l'évaporation de l'eau. Ceci est également corroboré par les résultats expérimentaux de cette étude. L'eau évaporée laisse un film d'eau sur les pores ce qui permet la montée de la PLNA.

Dans le cadre d'une étude de migration de la PLNA à l'échelle 2D, Cápiro et al. (2007) ont confirmé les travaux antérieurs montrant que la migration de l'éthanol est principalement confinée à la zone capillaire même lorsqu'il est injecté au niveau ou au-dessous de la nappe phréatique, et a fourni une illustration du mouvement d'éthanol concentré et PLNA qui pourraient se produire à plus grande échelle. Les mesures des niveaux d'eau sont de 40 cm pour la capillarité de la zone non saturée (capillarité insaturée) et 25 cm pour la capillarité (quasi-saturée). Bien qu'il ne soit pas surprenant que l'E95 (qui a une densité plus faible que l'eau) se soit déplacée vers le haut dans la frange capillaire, il convient de souligner que le même volume d'une PLNAL (densité = $0,77 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ pour E95) ne monte pas dans la frange capillaire lorsqu'il est injecté au même niveau. Cela souligne que la tension superficielle du fluide influe grandement l'écoulement du polluant. Les analyses de

prélèvement de sol ont également confirmé la présence de BTEX, de Triméthylbenzene et d'octane dans le sol. L'éthanol et les hydrocarbures ont migré vers le bas dans la frange capillaire jusqu'à ce que l'éthanol soit dilué par l'eau interstitielle à un point qu'il a diminué son effet de co-solvant, ce qui a favorisé la séparation de la phase d'hydrocarbures (validé par les observations sur la cellule 2D). Laissant une lentille PLNA résiduelle qui s'est étendue à au moins 1,3 m en aval de la source et expliquant la mauvaise récupération des hydrocarbures dans les échantillons d'effluents aqueux.

Alaziya et al. (2016) comparent un écoulement en milieu poreux homogène et un milieu à double porosité. Sur l'essai à double porosité, le sable est mélangé à de l'argile kaolin avec un ajout de 30% d'eau. Il est à noter que l'étude indique que le milieu hétérogène formé se désagrège à partir de 35% d'eau. Les résultats montrent une différence significative dans le mouvement migratoire du Toluène à travers les deux milieux poreux. La migration de la PLNAL en sol à double porosité a été beaucoup plus rapide que la migration en simple porosité. Ceci est très probablement dû à l'apparition de pores inter-agrégats dans la structure du sol à double porosité.

II.3.3 Etudes de migration de polluant dans les sols hétérogènes

On considéra dans ce manuscrit qu'un sol hétérogène est un sol présentant une discontinuité forte de propriétés physiques (différence de perméabilité ou porosité).

Le sol est particulièrement complexe et rarement homogène. Quand il est pollué son traitement est extrêmement difficile par la présence de zones imperméables plus ou moins importantes situées à différents endroits dans le sol. Il a été constaté que le traitement par la MPE de ce type de sol nécessite plus de temps impliquant une dépense énergétique supplémentaire. La plupart des travaux cités dans la littérature concerne plutôt l'infiltration de la PLNAD dans un sol hétérogène simulé.

Souvent les études consistent en la mise en place de barrières imperméables. Les différences importantes de propriétés physiques de deux milieux poreux permettent de modifier considérablement l'écoulement d'un contaminant (Tableau II-4).

Tableau II-4: Synthèse de travaux sur sols hétérogène utilisant des barrières imperméables

Reference	Hétérogénéité utilisé	Principe des expériences
Abriola et al. (1999)	3 barrières de différentes compositions de sables fins dans du sable perméable	Suivi d'infiltration de PCE (PLNAD) coloré à l'Oil red O dans un pilote 2D
Bradford et al. (2003)	Test de plusieurs compositions de barrières de sable fin	Suivi d'infiltration de PCE (PLNAD) en vue de modélisation
Kamon et al. (2004)	4 barrières de sable semi perméable d'épaisseur 5 cm dans un milieu sableux perméable	Suivi de l'infiltration de Hydrofluoroether (PLNAD) par Tensiomètre et sonde de conductivité électrique
Oostrom et al. (2005)	4 barrières hétérogènes installées en couche successive de silt et de sable grossier	Infiltration de Tétrachlorométhane (PLNAD) 2D (100*75*5,5)
Fagerlund et al. (2006)	Sol hétérogène (4 différents sables) saturé	Infiltration de Soltrol 2D (71*53*4,7) Rayon X et photographie
Page et al. (2007)	Sable hétérogène disposé en lentille pour favoriser le piégeage	2D (120*100*15) Injection de 0,5L de PCE (coloré avec du Oil red O) et traitement par rinçage analysé par GC-FID
Luciano et al. (2010)	3 barrières de billes de verre (0,1-0,2 mm) dans un lit de billes de verres (0,4-0,8 mm)	Suivi d'infiltration de mélange de 6% hydrofluoroether et 4% methylcaprylate (PLNAD) avec Sudan comme colorant dans un pilote 2D (100*70*12)
Faisal et al. (2011)	Sable avec barrière d'argile 2D (70*45*20) 1 barrière d'argile d'épaisseur 5 cm dans un sable	Injection de kérosène coloré au Sudan III Suivi de l'infiltration de kérosène coloré au Sudan III
Pan et al. (2016)	Un sol stratifié avec différentes couches de taille de particules différentes (sable fin, sable grossier, argile) et sol avec une barrière argileuse au milieu	Injection d'une PNLA coloré dans un milieu poreux hétérogène avec nappe phréatique dans un pilote 2D (60*65*6)

Yoon et al. (2015)	Une barrière de sable fin dans un milieu sableux perméable	Suivi d'infiltration de tétrachlorométhane (0,5L) et d'un mélange plus léger de Tétrachlorure dans un pilote 2D (100*80*5,5)
Kang et al. (2018)	Des moules en aluminium rectangulaire contenant deux sables (fin et moyen) ont été placés de différentes manières et à différent niveau du pilote.	Suivi et mesure (par résistivité électrique) d'écoulement de Hydrofluoroether sur un sol hétérogène en pilote 3D
Pan et al. (2020)	5 barrières de sable fin dans un milieu sableux	Infiltration de 40mL de perchloroéthylène (PLNAD) en 2D (60*45*1.6) et en 3D avec un suivi en LTV

Un des exemples choisis consiste à placer une quantité d'argile en forme rectangulaire (5 cm d'épaisseur au centre du milieu poreux sableux au sein d'une cellule 2D (Faisal et al. 2011)). Il a été indiqué que lors de la rencontre avec une barrière d'argile à perméabilité relativement faible, la phase organique (kérosène) doit accumuler la saturation requise pour générer la pression capillaire nécessaire afin de faciliter l'entrée dans la barrière. Cette accumulation de saturation donne lieu à des gradients de pression latéraux, favorisant l'étalement latéral de la phase organique au-dessus de la barrière à faible perméabilité. Une fois la barrière pénétrée, l'étalement latéral se poursuit en raison de l'incapacité de la barrière à transmettre le fluide à un débit égal à celui du matériau à plus haute perméabilité.

Ostrom et al. (2005) ont injecté 0.5 L de TCM (Tétrachlorométhane se comportant comme une PLNAD) dans un milieu poreux hétérogène dans une étude sur la SVE. Ces couches qui composent le milieu possédaient une pente. La migration contourne les couches de silts et arrive à travers les sables à granulométrie grossière laissant des teneurs résiduelles de contaminant au passage (Figure II-4.a).

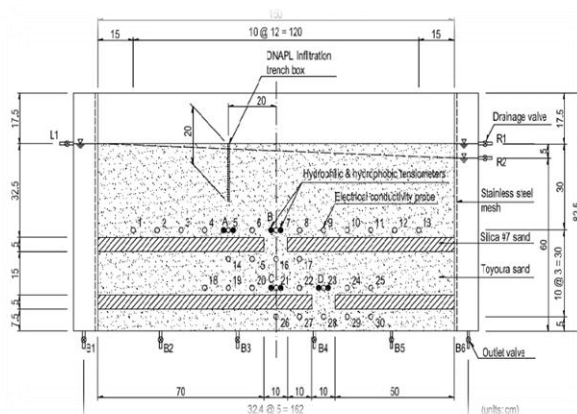
L'étalement de la phase organique sur des milieux poreux peu perméables a été observé. Avec des tensiomètres hydrophobes et hydrophiles, dans des travaux de modélisation de l'écoulement de l'Hydrofluoroether (PLNAD) dans la zone insaturée, Kamon et al. (2004) ont pu effectuer de la modélisation 2D. Trente sondes de conductivités électriques ainsi que des tensiomètres hydrophobes et hydrophiles ont été utilisés. Des barrières argileuses ont été placées dans le pilote afin d'observer l'infiltration du contaminant. Les résultats montrent la PLNAD migre plus largement de part et d'autre de la lentille avec un écoulement latéral des eaux souterraines que sans écoulement souterrain (Figure

II-4.b.). Le même type d'expérience a été extrapolé en 3D avec le même polluant et la même technologie pour aboutir à une modélisation (Kang et al. 2018). La mise en place des hétérogénéités du milieu poreux a été réalisée avec des moules en aluminium rectangulaire dans un pilote 3D. Deux sables (fin et moyen) ont été placés de différentes manières et à différent niveau du pilote. Les résultats montrent l'écoulement préférentiel dans le sable moyen à perméabilité plus élevé.

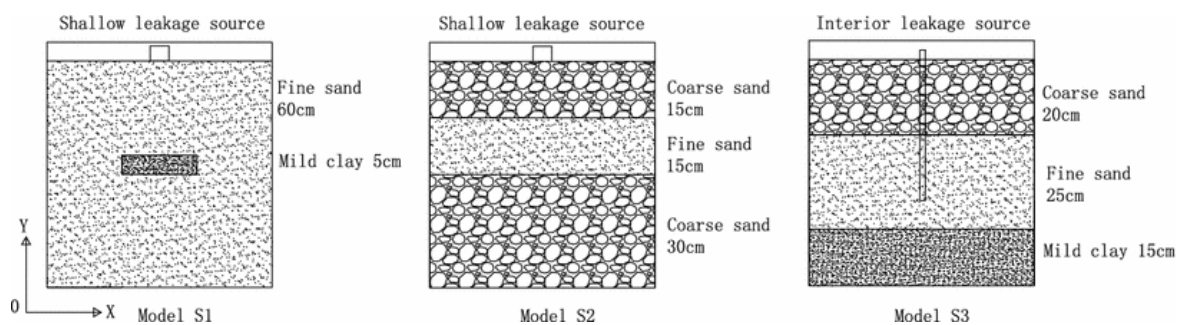
Pour sa part Pan et al. (2016) ont utilisé un système de sols stratifiés et ont injecté une PLNA (Figure II-4.c). Le mouvement vertical et l'extension latérale du PLNA sont interdépendants, et la migration verticale domine au stade initial de l'infiltration. La migration verticale est entravée par la croissance latérale lors de la rencontre avec la barrière à faible perméabilité, l'interface lithologique ou la frange capillaire. La réduction du taux de migration verticale est principalement liée à la résistance des pores. L'étalement résiduel et latéral de la PLNA et les causes de l'augmentation correspondante de la vitesse d'extension horizontale sont la diminution de la vitesse verticale et l'augmentation de la flottabilité.



a. Expérience de Oostrom et al. (2005)



b. Pilote 2D de Kamon et al. (2004)



c. Les configurations testées dans les travaux de Pan et al. (2016)

Figure II-4: Exemple de dispositif expérimental d'étude de sols hétérogène

II.4 Synthèse des expériences 2D

Sur un panel de 35 études en 2D sur les deux dernières décennies, c'est presque les trois quarts (24) qui traitent de la migration de polluant en milieu poreux. Dans le détail, les études de migration de la PLNA comprennent différentes approches et objectifs d'études. Allant de l'influence de la saturation en eau du milieu poreux, à la migration à l'échelle d'un pore ou encore le développement de capteur détectant la phase organique. Les autres études traitent de techniques de remédiation différentes les unes des autres. A notre connaissance peu d'études se sont intéressées à la MPE. Un élargissement de la recherche bibliographique a été porté aux études de la SVE et de la migration de polluants organiques afin d'avoir des éléments d'informations supplémentaires pour la mise en place du pilote à développer dans cette thèse. Une grande diversité de phases organique est étudiée en laboratoire à l'échelle 2D, trois polluants sont très souvent rencontrés : le PCE (tétrachloroéthylène), le TCE (trichloroéthylène) et le toluène. Un autre polluant est aussi rencontré, le soltrol qui est un solvant d'hydrocarbure (isoparaffine) mais dont il existe différentes catégories dépendant de la chaîne carbonée.

➤ Synthèse des dispositifs :

Les dimensions des pilotes 2D sont très variables allant des micros modèles millimétriques et plusieurs mètres. Les matériaux de fabrication du pilote diffèrent quant à eux avec dans la majorité des cas de l'inox pour la cuve principale. Concernant les surfaces vitrées permettant l'observation visuelle on retrouve du verre, de verre trempé, du plexiglass ou encore du polycarbonate avec des épaisseurs importantes pour résister à la masse de l'eau et du sol.

Pour mettre en place le système de la nappe à hauteur constante, plusieurs moyens simples sont possibles se basant sur le principe hydrodynamique des hauteurs d'eau dans les récipients. Une pompe peut être ajoutée afin de créer un mouvement d'eau pour simuler la nappe.

➤ Synthèse de préparation de milieu poreux

La préparation du milieu poreux en laboratoire diffère par le type de sol par exemple mais surtout par l'objet de l'étude. Dans le cadre de sol réel présentant une teneur eau et une activité microbienne va influencer l'étude d'un procédé de traitement. Par conséquent, le sol peut être chauffé afin de retirer la teneur en eau et éliminer les microorganismes présents afin de pallier à leur influence. Dans le cadre de milieu poreux choisi tel que des sables c'est sa mise en place qui va faire l'objet d'une méthodologie afin de garantir la reproductibilité des états initiaux des sols tout en s'approchant le plus possible d'un tassement de terrain.

➤ Synthèse de l'instrumentation

Les tensiomètres hydrophobes et hydrophiles ainsi que les sondes de résistivité électrique sont les instruments les plus utilisés dans le sol pendant le déroulement des expériences. Ils permettent d'avoir accès aux pressions interstitielles de chaque phase ainsi que la saturation en phase.

L'observation de propagation de polluant ou d'extraction peut être suivi visuellement dans le cadre de pilote 2D avec un côté transparent, un moyen d'enregistrement photographique peut suffire afin de suivre les lignes d'avancement ou d'extraction à condition d'avoir un colorant adéquat.

La mesure de la pression à la sortie du pilote est un paramètre essentiel pendant l'application d'une extraction MPE. Le suivi des débits gaz et liquide à la sortie représente aussi les mesures classiques que nous allons aussi trouver sur terrain et qui permettent d'identifier l'efficacité de l'extraction.

➤ Synthèse des techniques analytiques

En regardant désormais les études comprenant l'analyse d'hydrocarbures, c'est la GC-FID qui apparaît comme la technique d'analyse la plus utilisées qui permet de séparer les composés organiques (Figure II-5). La spectroscopie UV et la fluorescence induites sont spécifiques des hydrocarbures aromatiques. Avec un détecteur FID, la chromatographie gazeuse tend à se généraliser pour le dosage des hydrocarbures dans l'eau et le sol que ce soit en hydrocarbures totaux ou individuel.

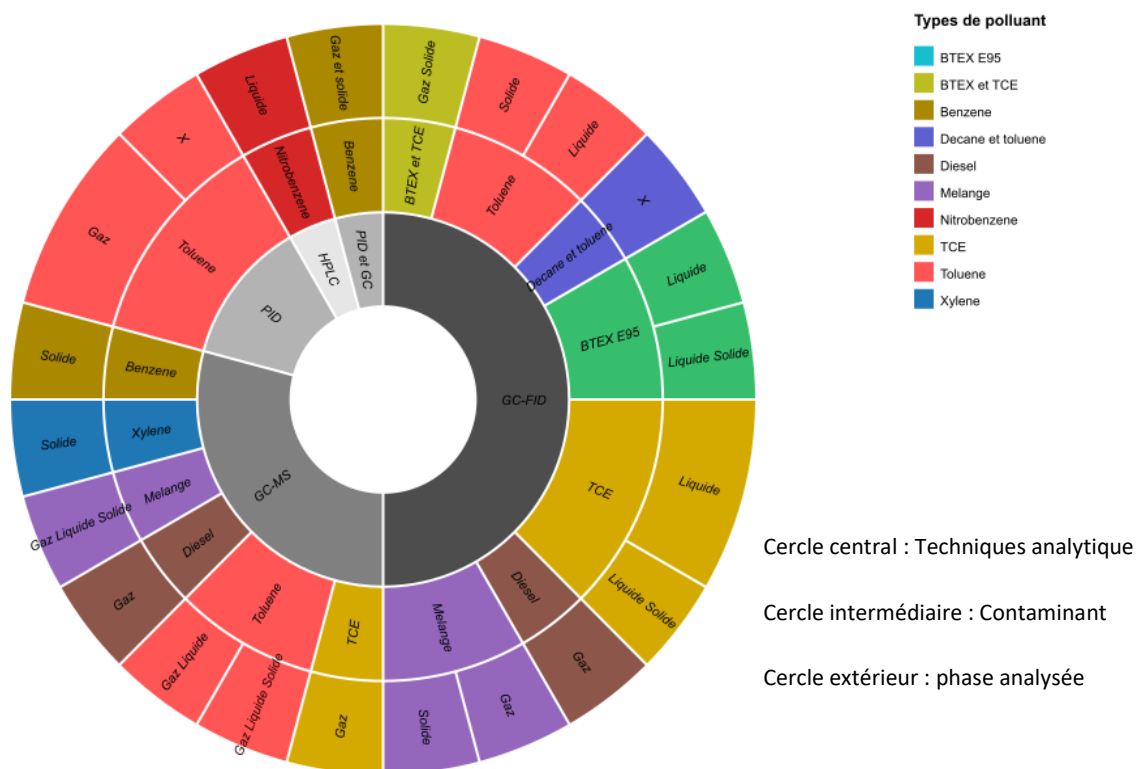


Figure II-5: Représentation des techniques analytiques utilisées dans la littérature sur les PLNA

Les différentes phases (gaz, liquide et solide) peuvent être analysées avec des procédures particulières de préparation des échantillons surtout pour les phases liquides et solides (Figure II-6). Par exemple la phase solide nécessite une procédure d'extraction liquide/solide afin de pouvoir par la suite analyser la phase liquide. L'un des protocoles les plus utilisés est présenté ci-dessous.

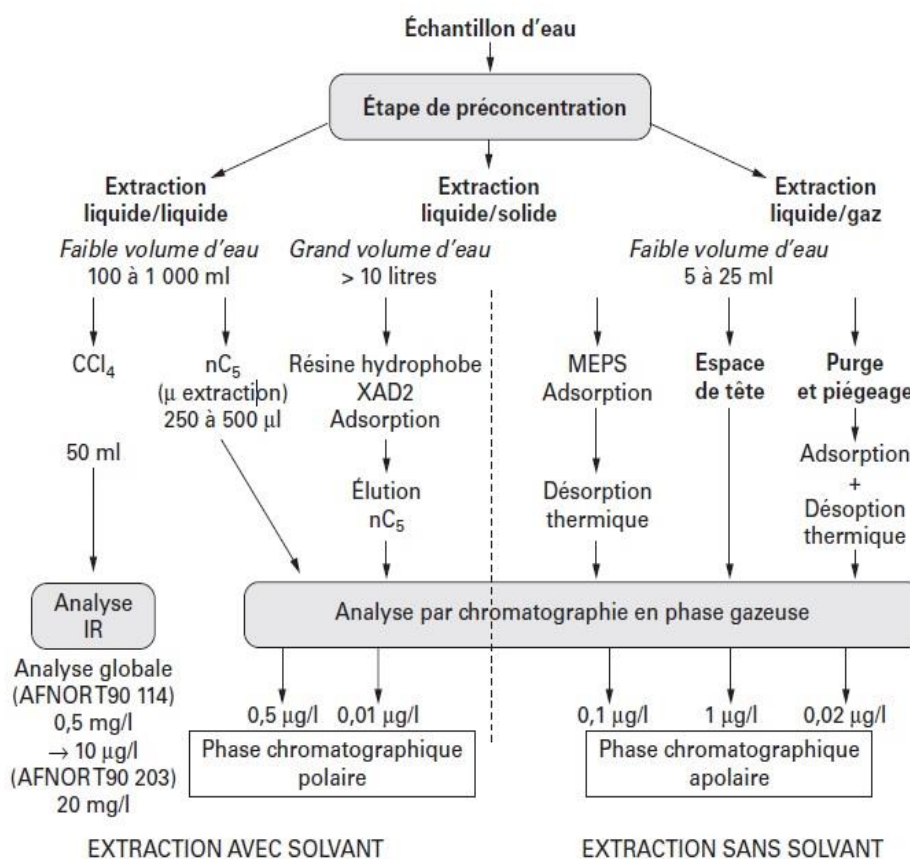


Figure II-6: Panorama des méthodes d'analyse quantitative des hydrocarbures d'origine pétrolière dans les eaux. D'après J. Ducreux, (Bocard 2006)

CONCLUSION

Le nombre de sites et sols pollués est important en France et ne cesse de croître. La pollution des sols bénéficie d'une prise de conscience tardive et donc sujet à des risques d'impacts sanitaires et environnementaux importants. La complexité du milieu poreux et ainsi le manque de maîtrise des techniques de dépollution engendre l'utilisation de l'excavation en proportion trop importante.

Afin d'inciter une utilisation plus importante des procédés in-situ telle que la MPE, une meilleure connaissance et optimisation du procédé sont nécessaires. Une des étapes importantes dans ce sens est le travail avec des études en laboratoire. L'approche expérimentale au laboratoire a l'avantage de pouvoir varier différents paramètres afin de tester la réponse de l'expérience et identifier les couplages des phénomènes mis en jeu. Il est alors important à cette étape de maîtriser les propriétés des sols et de la nature des écoulements multiphasiques dans les milieux poreux non saturés. L'interaction eau-sol est un des premiers paramètres qui impose l'état initial du sol avant l'addition de la phase organique et qui jouera un rôle important pendant l'application de la dépression afin d'extraire les phases.

De nombreuses études en laboratoire en lien avec la contamination par des hydrocarbures existent et nous renseignent sur les différents processus mis en jeu. Les études d'écoulement de polluant nous renseignent sur la manière de concevoir un pilote de laboratoire, sur la préparation du milieu poreux et sur les outils de détection et de mesure de la phase organique. Les études SVE et de procédé de traitement quant à elles nous renseignent sur les techniques analytiques et sur les procédés de préparation des échantillons des différentes phases. La synthèse du dernier paragraphe nous a permis d'avoir un bilan des possibilités techniques et ainsi de faire nos choix d'expérience. En faisant un bilan de cette synthèse bibliographique, l'usage d'un pilote de deux dimensions (2D avec surface vitrée) dans le cas d'étude de contamination par des PLNA et de leurs moyens de remédiation est nécessaire et apporte un avantage majeur vis-à-vis des études de terrain pour la compréhension des processus.

Dans la partie suivante du manuscrit, la méthodologie suivie afin de développer nos conditions d'expériences, d'analyses et de conception du pilote 2D sera présentée et développée.

PARTIE 2. APPLICATION DE LA MPE SUR PILOTE 2D

Introduction :

Cette deuxième partie de ce manuscrit concerne les résultats expérimentaux obtenus lors de l'application de l'extraction multiphasique. Il fallait d'abord construire un dispositif expérimental à l'échelle laboratoire permettant de simuler la MPE utilisée à l'échelle du terrain. Ensuite mettre en place des méthodes d'analyse avant de procéder aux essais de la MPE. Ceci a fait l'objet du chapitre III dans lequel en plus de la conception et la réalisation du pilote 2D, des méthodes d'analyse non évidentes ont été développées. Même si l'analyse de la phase gaz ne nécessite aucun protocole en particulier, l'analyse de la phase liquide et de la phase solide a nécessité toute une réflexion aboutissant à la proposition d'un protocole d'analyse pour ces deux phases qui sert non seulement à nos expériences mais aussi à des futures expériences de terrain.

Les chapitre IV et V concernent l'application de la MPE au sol homogène et au sol hétérogène respectivement.

Dans le chapitre IV le déroulement d'une manipulation MPE a été proposé et décrit montrant ainsi que le dispositif expérimental conçu et réalisé ainsi que les analyses qui vont avec, sont prêts pour différents essais avec différentes conditions opératoires nécessaires à l'optimisation de l'extraction multiphasique.

Il est très important de préciser que les résultats présentés dans ces chapitres concernent les essais les mieux réussis. En effet ces expériences sont le fruit de plusieurs longues expériences effectuées au préalable. Certaines expériences n'ont pas abouti ou leurs résultats n'ont pas pu être exploités pour différentes raisons : niveau de nappe différent d'une expérience à une autre, colmatage du filtre protégeant le chromatographe, impossibilité de faire infiltrer et propager le polluant pour un sol réel ou un mélange avec de l'argile, fissure de la barrière argileuse en contact avec la nappe etc.

Il nous est apparu nécessaire de développer ces expériences en annexes, car même si elles ne sont pas directement liées aux résultats obtenus, les conclusions tirées seront certainement d'une grande utilité pour la suite des travaux de cette thèse.

**CHAPITRE III. MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DES
METHODES D'ANALYSES**

III.1 Introduction

L'objectif de cette thèse est de réaliser dans un premier temps un pilote de laboratoire capable de représenter l'extraction multiphasique réelle. Ce chapitre est consacré à cette partie. Plusieurs recherches ont été effectuées afin d'étudier la technique d'extraction sous pression réduite, mais à notre connaissance la littérature disponible ne fait état d'aucun travail expérimental simulant directement une MPE à l'échelle laboratoire. Ceci rend notre travail original mais en même temps très compliqué.

Pour contribuer à mieux comprendre les mécanismes qui se produisent à l'échelle du terrain, la conception d'un pilote expérimental, permettant de simuler un système d'extraction multiphasique réel est pratiquement indispensable. Mais ceci est loin d'être aisé à cause surtout de la reproduction de la nappe phréatique, même si le laboratoire possède une expérience dans l'extraction sous pression réduite.

Dans ce chapitre, la conception et la réalisation du pilote MPE sont présentées suivies des caractéristiques du sol utilisé et du polluant choisi. Seront ensuite détaillées les techniques d'analyse utilisées. Elles concernent non seulement les phases gaz et liquide mais aussi le sol.

III.2 Dispositif expérimental : dimensionnement et mise en place

III.2.1 Conception du pilote

En vue d'expérimenter l'extraction multiphasique dans un laboratoire, il est nécessaire d'établir un pilote capable de reproduire les conditions de terrain. A savoir créer une enceinte capable de reproduire un volume de sol réel, capable de reproduire une nappe phréatique, où l'on pourrait appliquer une dépression en vue d'appliquer un dispositif MPE.

La MPE a été largement décrite au chapitre I, il est nécessaire de se baser sur cette description pour comprendre la conception du pilote mis en œuvre.

Remarque :

Dans la suite du mémoire on utilise le terme MPE même si on parle de TPE.

La conception du pilote doit répondre aux critères suivants :

- Sol dans une cellule 2D
- Simulation de nappe à niveau fixé
- Extraction par aspiration dans les zones saturées et non saturées
- Suivi des pressions de saturation en eau et en polluant

-
- Analyse de la matière extraite au cours du temps
 - Visibilité sur le milieu poreux et les écoulements

Notre pilote doit donc être composé d'une cuve contenant le sol, d'un puits d'extraction, d'une pompe d'extraction, d'un séparateur gaz-liquide, d'un système d'analyse de gaz et de liquide et différents appareils de mesure en particulier des tensiomètres permettant de mesurer la pression et avoir accès à l'humidité du sol à différents endroits. Afin de visualiser les écoulements, l'une des faces de la cuve doit être vitrée.

En se basant sur la littérature, même si elle n'est pas directement liée à la MPE (voir Tableau II-3 du chapitre II), un schéma conceptuel a pu ainsi être élaboré en choisissant une cellule 2D contenant le sol, le type de matériaux, le matériel d'analyse et l'instrumentation. Le puits d'extraction est simulé par une succession de vannes d'extraction situées à différents niveaux du sol. Ces vannes ne seront pas utilisées en même temps. Elles seront ouvertes au fur et à mesure de l'aspiration de la frange capillaire.

III.2.2 Réalisation du pilote

Le processus de réalisation a été long et complexe. Partant au départ sur un achat clé en main, les fournisseurs d'unités pilotes pour centres de recherche et laboratoires n'étaient pas en mesure de fournir le pilote complet. Cette piste qui a pris beaucoup de temps a été finalement abandonnée au profit d'achats des différents équipements et montage sur place par les techniciens qualifiés de notre laboratoire. Après quelques tentatives infructueuses et modification du système à plusieurs reprises, le pilote MPE a vu le jour.

Le pilote 2D MPE est composé d'une cellule type Hele-Shaw en inox 316 de dimension 1*0,8*0,1 m. L'épaisseur de l'inox est de 6 mm afin de résister à la déformation. La face avant est constituée de rebords sur le côté et sur le bas du pilote, permettant la fixation d'une surface vitrée. La surface vitrée est en polycarbonate, l'épaisseur est de 1 cm, et tient avec 20 vis de fixation de 6 mm en inox pour résister à la déformation. Le polycarbonate est choisi pour sa résistance vis-à-vis des hydrocarbures tels que l'hexane et le décane (Kazanjian 1973). L'épaisseur de 1 cm est choisie afin de favoriser une tenue mécanique de l'ensemble.

Afin de rendre la cellule 2D étanche, un joint d'étanchéité résistant aux hydrocarbures (silicone loctite SI 5134 BL) a été posé avec traitement thermique au préalable pour permettre une meilleure adhésion du joint.

La Figure III-1 ci-après montre le plan détaillé de la cellule et ses dimensions.

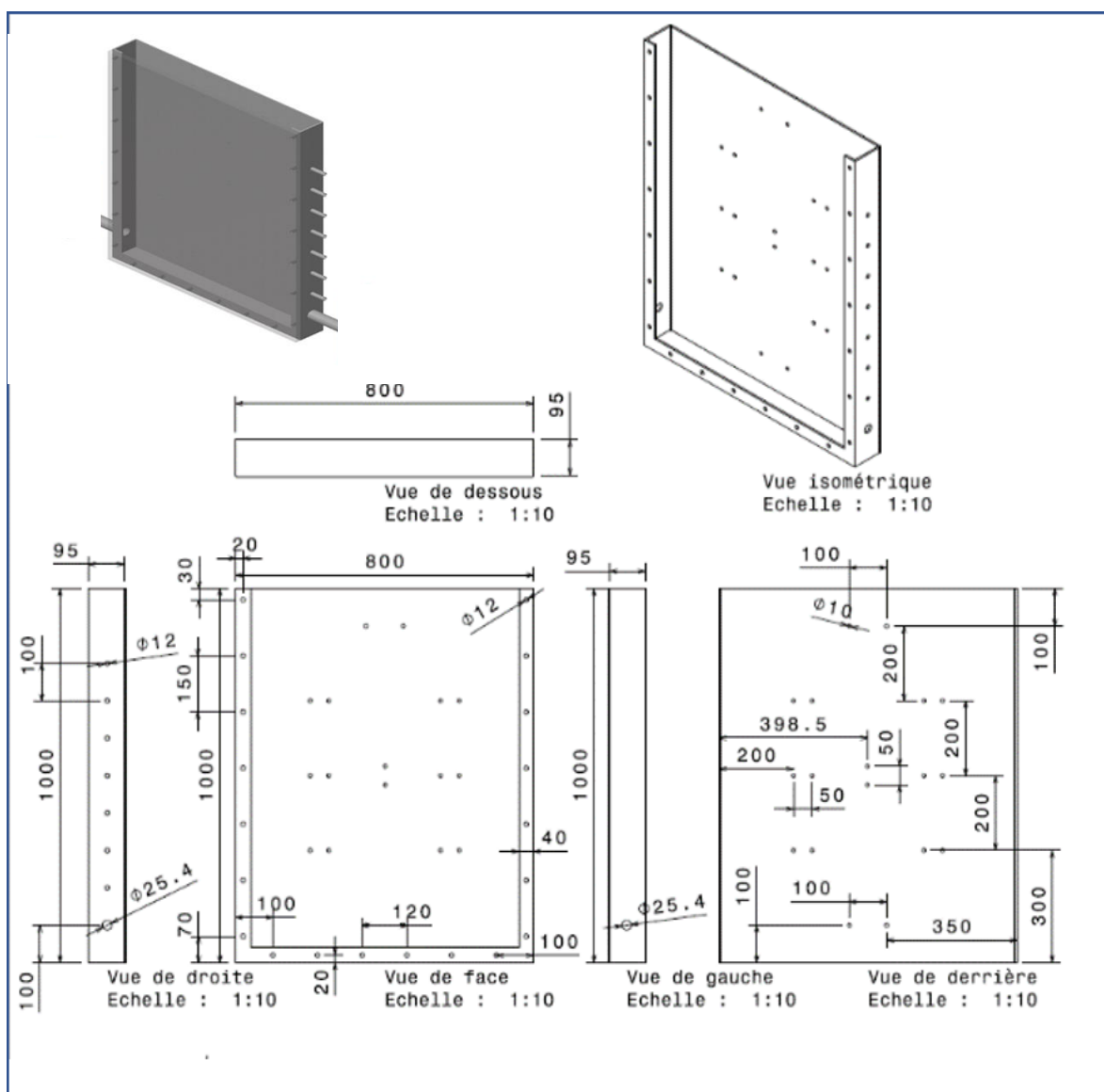


Figure III-1: Plan détaillé de la cellule

Le pilote est composé d'entrées d'eau en bas du pilote pour permettre de simuler une nappe phréatique et l'évacuation des phases liquides en fin de manipulation. Sept canalisations de diamètre 12 mm sont incorporées dans la cellule afin de simuler les puits d'extraction en condition réelle. Elles sont désignées par V1 à V7 du haut vers le bas et séparées par une distance de 10 cm. La première est placée à 20 cm du haut du pilote. Ces puits d'aspiration sont équipés de vannes à boisseaux sphériques en inox (Swagelock), sertis de bagues en téflon. Ce système permet de maintenir le système d'extraction étanche, de résister aux hydrocarbures et à la dépression appliquée au pilote. Ces vannes permettent de cibler et réguler les aspirations sur la phase organique.

Le dispositif expérimental est composé de la cellule 2D relié à un système d'extraction, d'échantillonnage et d'analyse (Figure III-2). Une pompe à vide KnF (Pompes N 860.3 FT.40.18 désignée

par pompe 1, engendre la dépression dans la cellule. Le vide est généré par des membranes en téflon pour débiter de l'air à hauteur de $60 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Un manomètre (Kimo CP200) ainsi que des débitmètres (modele Dwyer RMB) sont utilisés pour suivre les pressions et débits.

Un séparateur cyclonique Merlin (MGCS) en inox permet la séparation des phases gazeuses et liquides afin de pouvoir effectuer des analyses de contaminant sur 2 phases simultanément.

La ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz comporte un filtre anti-humidité en inox (Génie 133) avec membrane en téflon placé en amont du GC-FID (Shimadzu GC-2010) afin de protéger la colonne. Une pompe Knf (NMP 830 KNE) à membrane en téflon désignée par pompe 2 permet d'injecter la phase gaz à un débit plus réduit et contrôlé pour le GC afin de permettre une quantification juste. Un débitmètre de gaz permet le contrôle d'entrée du gaz dans GC-FID.

Avant l'injection en GC-FID, la phase gazeuse extraite traverse une conduite chauffée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour éviter la condensation des gaz.

La phase liquide est récupérée régulièrement au niveau du séparateur cyclonique au moyen d'une pompe péristaltique. Les échantillons sont ensuite analysés au GC-FID après une procédure d'extraction liquide/liquide.

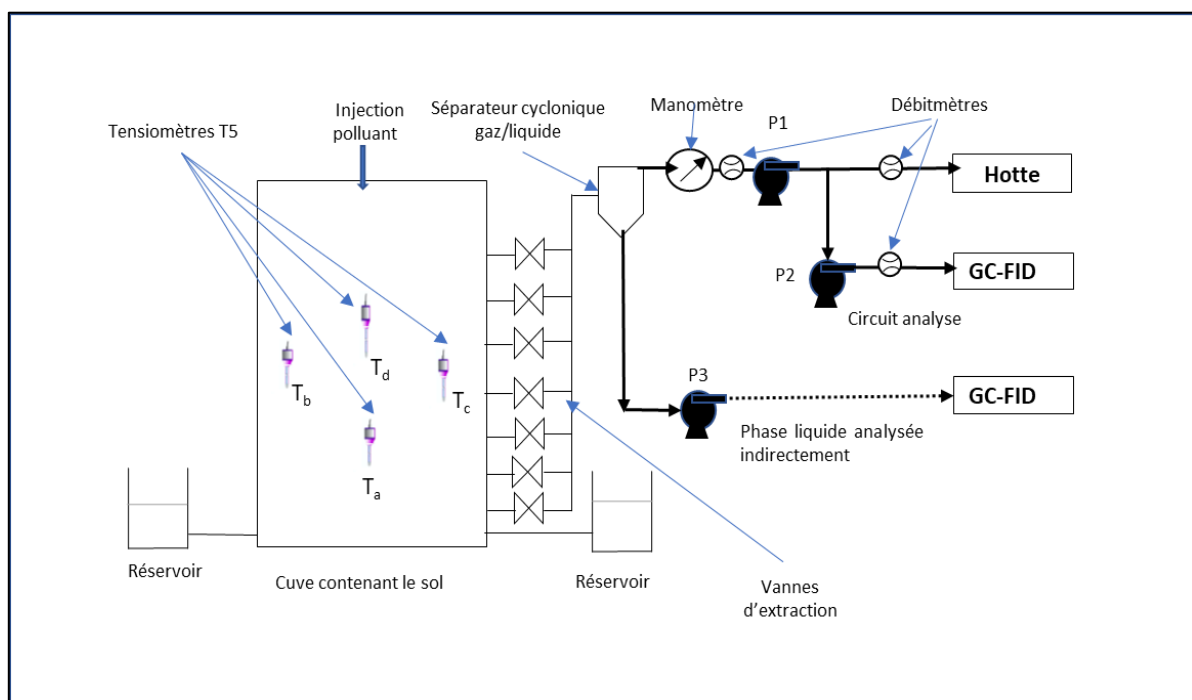


Figure III-2: Schéma conceptuel du pilote 2D de MPE

Des tensiomètres types T5 (Meter group) sont insérés dans le pilote au moyen de presse étoupe étanche dans le but de mesurer la pression dans le sol par rapport à celle de l'atmosphère. Il est ainsi possible d'identifier la saturation du sol en eau. Un niveau de nappe phréatique est simulé. La hauteur

du niveau de nappe phréatique est déterminée par réajustement hydrostatique à l'aide d'un système de réservoir. La hauteur de la frange capillaire est également mesurée. Quatre tensiomètres sont utilisés (1) Ta, au milieu d'une zone saturée de la nappe simulée (35 cm/10 cm), (2) Tb (20 cm/30 cm) et Tc (60 cm/30 cm) qui peuvent être dans la frange capillaire l'un à côté des points d'extraction et l'autre éloigné et (3) Td (40 cm/50 cm) au-dessus de la zone non saturée.

La Figure III-3 ci-dessous montre une photo des deux principales parties du dispositif expérimental en l'occurrence la cuve (a) et la partie analyse (b).



(a) La partie pilote



(b) La partie analyse

Figure III-3: Photographie du pilote MPE 2D

III.2.3 Instrumentation

III.2.3.A Mesure du potentiel hydrique : les tensiomètres

Le potentiel hydrique matriciel traduit l'énergie, ou la force qu'il faut appliquer à un volume de sol donné pour en extraire un certain volume d'eau libre. Le potentiel hydrique est généralement exprimé en unités de pression.

Le potentiel hydrique matriciel est nul quand il est au plus haut (eau libre, sol saturé) et décroît et devient de plus en plus négatif quand le sol devient de plus en plus sec. La valeur négative du potentiel matriciel signifie qu'il faut fournir de l'énergie pour extraire l'eau du sol (Delalande et al. 2017).

Comme mentionné précédemment, des tensiomètres sont placés dans le sol afin de mesurer et suivre le potentiel hydrique matriciel et donc la saturation du sol en eau.

Les sols sont naturellement hétérogènes et la tension de l'eau contenue dans le sol varie. Cette variation de la tension de l'eau affecte les mouvements de l'eau, car cette dernière se déplace du potentiel le plus élevé vers le potentiel le plus faible. Ces écoulements ont lieu souvent à de petites tensions hydriques que seuls les tensiomètres permettent de les mesurer d'une façon précise et directe.

Plus le niveau est bas, moins les variations des potentiels hydriques sont importantes. Dans les profondeurs sableuses ou caillouteuses, un tensiomètre par profondeur est suffisant. Près de la surface, environ 3 tensiomètres par niveau sont recommandés (Meter group).

Notre choix s'est porté sur les tensiomètres T5 qui sont conçus pour mesurer le potentiel hydrique matriciel dans des colonnes de sol, des pots ou des lysimètres de laboratoire, ou lorsque la mesure d'une portée minimale est souhaitée d'après la notice du fournisseur. De même les dimensions faibles, seulement 0,5 cm² de surface 5 mm de diamètre perturbe peu l'écoulement (Meter group).

Vu l'importance du suivi de la saturation en eau il nous est apparu nécessaire de développer la description de ces tensiomètres. La Figure III-4 ci-dessous inspirée du manuel d'utilisation montre les différentes parties composant les T5.

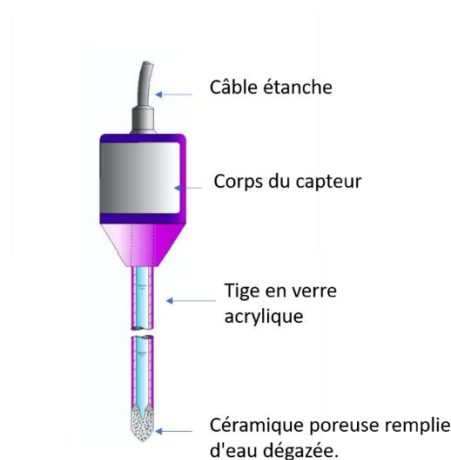


Figure III-4: Tensiomètre T5 (Meter group)

Les tensiomètres mesurent un signal électrique qui varie entre +100 mV et -85 mV, linéairement proportionnel à la tension de l'eau dans le sol. Ce signal est converti en pression (en hPa) en multipliant la tension mesurée (en mV) par 10.

Avant chaque utilisation des tensiomètres des étapes de dégazage et de calibration sont nécessaires. En effet toutes les bulles doivent être éliminées et la vérification du zéro offset doit être effectuée. Cette dernière consiste à immerger la partie en céramique dans de l'eau et attendre que la valeur zéro

du signal se stabilise dans une gamme de +0,5 à -0,5 kPa sous température ambiante. Le cas contraire montre une présence de bulles. Le dégazage s'effectue selon un protocole décrit dans la notice du fournisseur. Afin de prévenir la précipitation de calcaire qui risque de bloquer le transfert d'eau au niveau de la céramique, les T5 font également l'objet d'un détartrage à l'acide acétique (10%) régulièrement.

Remarque :

Les tensiomètres ont aussi été utilisés dans la littérature pour déterminer la saturation en phase organique (Lenhard et Parker 1988; Neumann, Valsangkar, et MacQuarrie 2000; Kechavarzi, Soga, et Illangasekare 2005b). Dans ces conditions la céramique a été traitée afin de la rendre hydrophobe et pouvoir ainsi mesurer la pression due à la présence de la phase organique au lieu de la présence de l'eau. Les traitements sont résumés dans le Tableau III-1 ci-dessous.

Tableau III-1: Traitement de capteurs en céramique en vue de détecter une phase organique dans le sol

Référence	Traitements utilisés pour la céramique
(Lenhard et Parker 1988)	1/ traitement par le chlorotrimethylsilane durant 2h, 2/ rinçage avec du toluène et ensuite du méthanol.
(Neumann 1997)	1/ Remplissage de la tige par de la phase organique (soltrol) 2/ Revêtement de la surface séparatrice en PTFE
(Kechavarzi et al. 2005)	1/ Saturer le disque en céramique dans le chlorotrimethylsilane pendant plusieurs heures. 2/ immerger le disque dans le toluène pendant 1 heure. 3/ Rincer le disque dans le méthanol. 4/ Saturer le disque traité dans le Soltrol 130 pendant 1 nuit avant l'utilisation.

Dans le cadre de ce travail des tentatives de traitements ont été effectuées. L'une d'entre elle a consisté à reproduire le traitement de Lenhard et Parker(Lenhard et Parker 1988) en remplaçant l'eau par de la phase organique dans la tige du capteur T5. Puis un test a été fait avec 4h de traitement au chlorotrimethylsilane et enfin 24h et 48h.

Un autre test a été effectué en les mettant au four pendant 2h à 100°C après traitement au chlorotrimethylsilane.

L'ensemble de ces traitements n'ont pas abouti, les capteurs n'étant pas en mesure de distinguer la phase aqueuse et phase organique après traitements. Ils n'ont donc pas été utilisés pour suivre la saturation en phase organique.

III.2.3.B Mesure des pressions et débits en sortie

La mesure des pressions à la sortie du dispositif est importante pour la définition des conditions de l'extraction au niveau du liquide et au niveau des gaz. Ainsi le manomètre placé après la pompe d'extraction permet de mesurer la pression totale durant l'extraction résultat de l'application de la dépression.

La pompe utilisée dans ce travail applique une extraction à débit constant. Selon l'état d'avancement de l'extraction, l'état de saturation du sol et sa composition, la pression appliquée sera différente. Cette pression représente les conditions aux limites appliquées dans le système dont il est nécessaire de mesurer afin d'étudier l'évolution des quantités extraites en cours du temps.

Un débitmètre à gaz placé après la pompe indique la valeur du débit total du gaz extrait. Des débitmètres en aval des pompe 1 et pompe 2 permettent de vérifier le débit entrant dans le circuit d'analyse du CPG-FID et la part du gaz évacué. Le bilan des deux mesures doit être égal à la mesure du premier débitmètre.

III.2.3.C Suivi visuel

L'utilisation d'imagerie est courante dans plusieurs travaux d'infiltration de phase organique. Dans notre travail une caméra est utilisée afin de suivre l'infiltration et l'extraction de la phase organique à travers la vitre du pilote. Il s'agit d'un appareil photo numérique Nikon Coolpix de 12 Mégapixels.

Les films et photos enregistrés sont par la suite analysés afin d'identifier la cinétique de propagation et de dépollution. Dans le cadre du projet OPTIMEX, ces photos sont par la suite utilisées afin de les comparer aux résultats du modèle numérique.

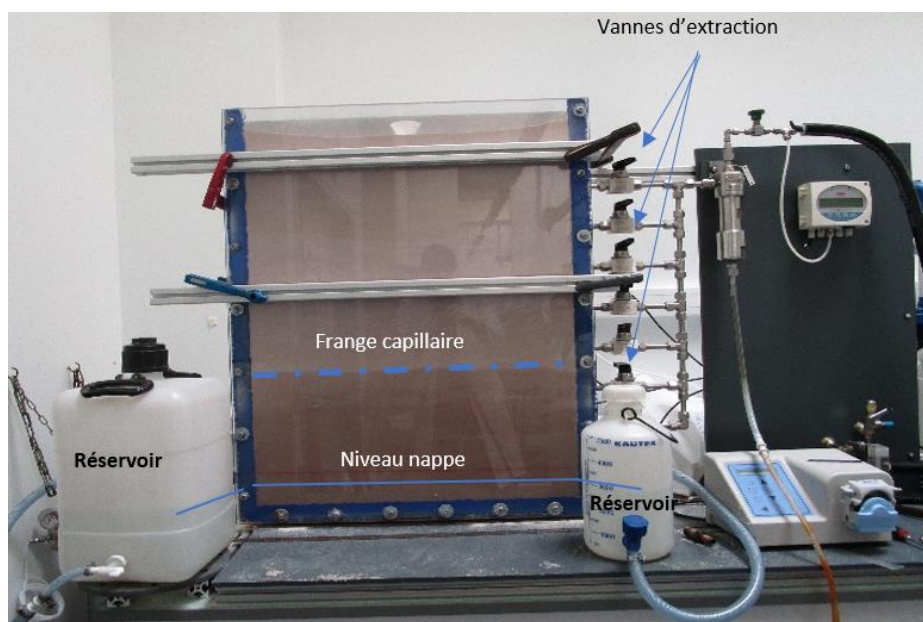
III.2.4 Mode opératoire

Quelles que soient les conditions d'application de la MPE, les expériences consistent en trois grandes étapes (Figure III-5 et Figure III-6) :

1. La préparation du pilote :
 - a. Remplissage du pilote par le sol en 5 couches régulières de 20 cm d'épaisseur chacune tassées avec une masse de 2kg (tombant à une hauteur de 20 cm sur 4 points de largeur). La hauteur du sable est alors d'environ 97 cm, et une autre couche de sable est ajoutée pour atteindre environ 1 m.
 - b. De l'eau est acheminée par les entrées en aval du pilote, pour simuler une nappe phréatique. Un niveau constant est obtenu à l'aide de deux réservoirs posés sur le même plan comme présenté en Figure III-7. La hauteur de la frange capillaire est calculée et mesurée.

2. Infiltration du polluant : la quantité du polluant liquide est injecté en haut et milieu du pilote (93 cm/40 cm) par une pompe à débit constant. Il passe par un entonnoir inséré à 4 cm du haut du sol afin de limiter les pertes du produit organique par évaporation.
3. Application de la MPE : l'application de l'extraction multiphasique passe par la mise en marche du système d'analyse et d'extraction avec une ouverture de deux vannes au maximum parmi les 7. En effet l'ouverture d'une troisième vanne engendre une pression faible dans le système et ainsi une extraction incomplète.

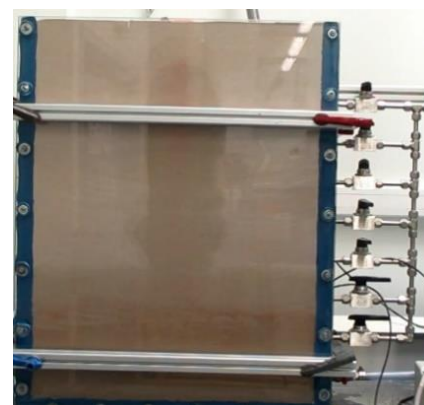
Les choix des conditions d'expérience dans ce travail sont détaillés dans le chapitre suivant.



a. Préparation du sol et de la nappe



a. Infiltration du polluant



b. Application de la MPE

Figure III-5: Photos des trois étapes d'expérience

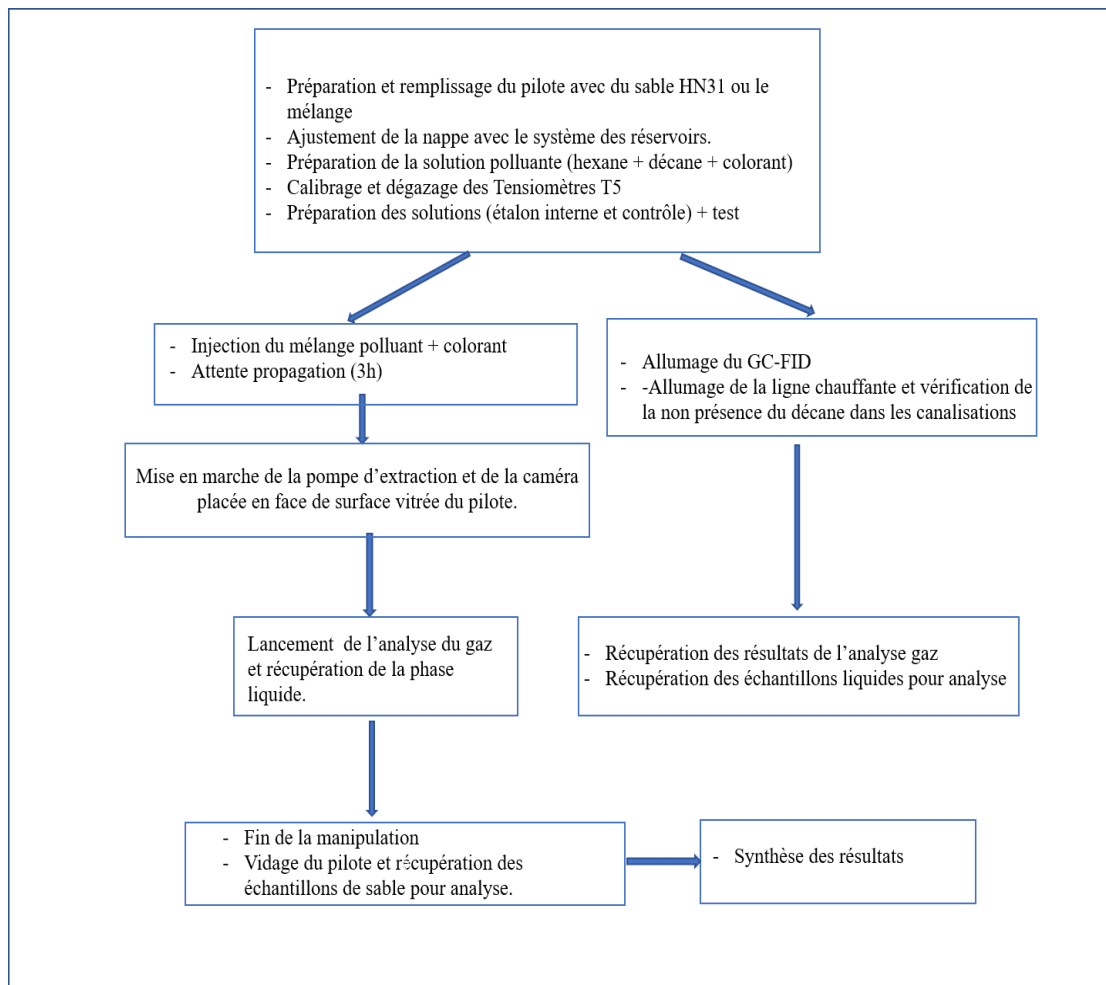


Figure III-6: Différentes étapes du déroulement d'une expérience MPE

III.3 Matériaux utilisés

III.3.1 Choix du sol

Des tests ont été effectués sur différents sables savoir le HN31, le HN34 et le HN 0,4/0,8 et avec des mélanges argileux afin de choisir un sol modèle. Une fois le sol choisi, des tests permettant de déterminer la granulométrie et la rétention d'eau ont été effectués.

La MPE fonctionnant sur des sols à conductivité hydraulique élevée ($> 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$), c'est donc celui qui présente la perméabilité la plus importante qui sera retenu.

III.3.1.A Détermination de la perméabilité des sols par la méthode du perméamètre à charge constante

La perméabilité ou conductivité hydraulique, peut être déduite à partir de la loi de Darcy (présentée dans le chapitre 1) qui exprime le débit de l'eau traversant un milieu poreux.

Pour appliquer cette loi et déterminer ainsi la perméabilité hydraulique, le dispositif expérimental présenté dans la Figure III-7 ci-après a été utilisé. L'élément principal est une colonne en PVC de 7,5 cm de diamètre et de 19 cm de hauteur totale. La colonne est remplie d'un échantillon de sol maintenu entre deux plaques perforées. La colonne est alimentée par le bas par un réservoir à niveau constant. La sortie de la colonne est reliée à un réservoir avec mesure de débit. Un manomètre permet de mesurer la perte de charge (charge hydraulique h) à travers le sable.

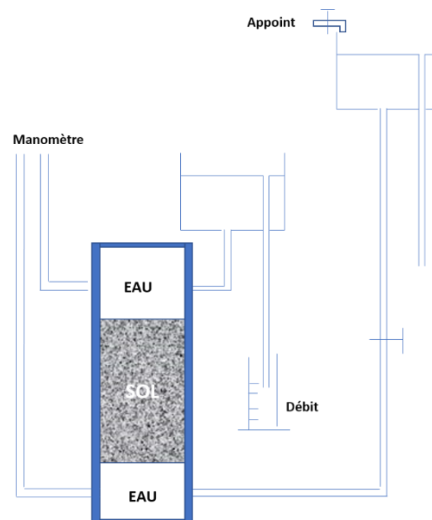


Figure III-7: Dispositif expérimental du perméamètre à charge constante

Les essais ont été réalisés avec 1500 grammes de sol. Pour chaque essai le sable est tassé manuellement avec peu d'intensité. Les mélanges (sable et argile) sont également effectués manuellement durant 5 min avant leur introduction dans la colonne.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, trois essais identiques ont été menés pour chaque type de sable. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-2: Perméabilité de différents sables

Type de sable	HN31	HN34	HN04/08
Perméabilité (m.s ⁻¹)	9,97 10 ⁻⁵	6,67 10 ⁻⁵	3,16 10 ⁻⁴

Le HN04/08 bien que présentant une perméabilité intéressante son hétérogénéité est trop importante (présence de gravier, paille etc.) pour le sélectionner. Quant aux deux autres sables qui sont tous les deux des sables assez homogènes, c'est le HN31 qui a été retenue car il présente la perméabilité la plus élevée.

III.3.1.B Le Sable HN31 et le kaolin

Les sols utilisés sont donc soit du sable HN31, soit un mélange de sable et d'argile Kaolinite KL. Le HN31 est constituée de sable d'Hostun. Sa densité réelle est de 2,65 et sa densité apparente est de 1,5 (données fournisseur).

Le Tableau III-3 donne la composition chimique et la Figure III-8 montre une vue microscopique des grains du sable HN31(Feia 2015).

Tableau III-3: Composition chimique du sable HN 31 (données fournisseur)

Éléments chimiques	Pourcentage dans un sable HN31 (%)
SiO ₂	> 98,7
Fe ₂ O ₃ (moy)	0,08
Al ₂ O ₃ (moy)	0,478
K ₂ O (moy)	0,389
CaO (moy)	0,047

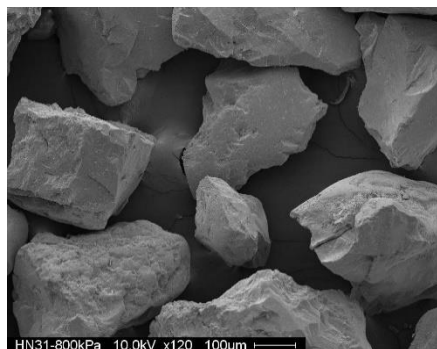


Figure III-8: Vue au microscope électronique à balayage de grain de sable HN31 (Feia 2015)

La courbe granulométrie obtenue par celle donnée par le fournisseur montre un milieu homogène fin avec un D_{50} de $341 \mu\text{m}$, $D_{10}=450 \mu\text{m}$ et D_{60} de $320 \mu\text{m}$ (Figure III-9).

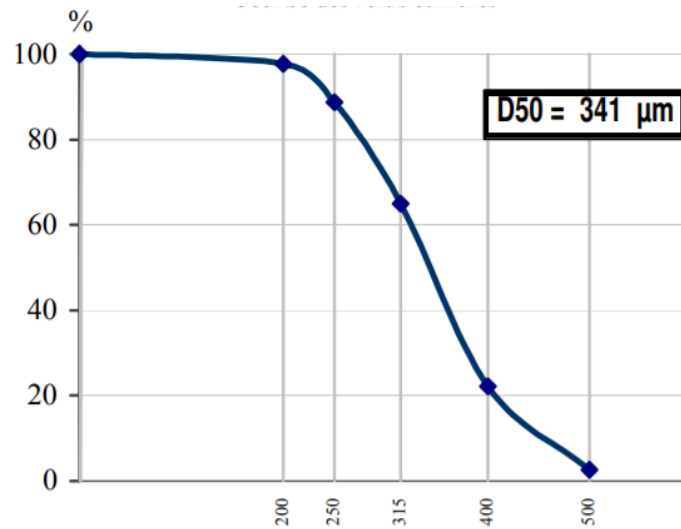


Figure III-9: Courbe granulométrique refus cumulé du sable HN31(Subelco France)

L'argile utilisée pour former notre sol hétérogène se compose principalement de Kaolin qui est composé de 39,5% Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 et jusqu'à 14 % H_2O . Il se présente en petits cristaux lamellaires de forme pseudo-hexagonale. Il est caractérisé par une faible dureté et une granulométrie très fine. La Figure III-10 montre une vue microscopique des grains du sable utilisé (Beauchamp 2005).

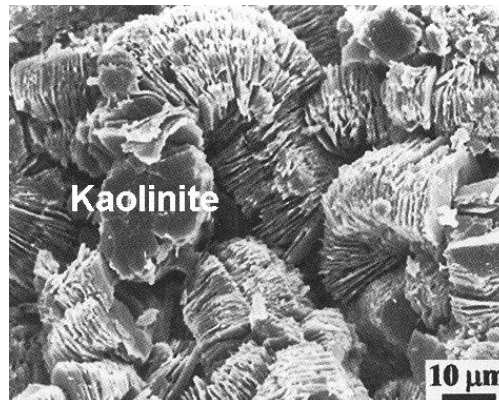


Figure III-10: Vue au microscope électronique à balayage de la kaolinite (Beauchamp 2005)

Le choix du kaolin est dû à sa propriété de perméabilité faible et sa capacité à adsorber des composés organiques. Il s'agit aussi d'une argile non gonflante. La kaolinite possède une densité de 2,6 pour une dureté d'environ 2,5 sur l'échelle de Mohs. Elle absorbe facilement l'eau et devient plastique. La surface spécifique de la kaolinite demeure limitée ($<20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), tout comme sa capacité d'échange

ionique (3-6 méq/100 g), ce qui la rend relativement inerte chimiquement, étant seulement soluble à chaud dans de l'acide sulfurique (Charles et al. 2018).

La kaolinite a une perméabilité qui évolue en fonction de la teneur en eau de compactage. Elle est entre $9,2 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ à 15% de teneur en eau et $9 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ pour une teneur en eau de 35% (Daoud 1996). Le kaolin utilisé ici est le Polwhite KL (Ceradel) dont les caractéristiques sont données dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Caractéristiques du Kaolinite Polwhite

Propriété physique	Valeur
Limite de liquidité W (%)	55
Limite de plasticité Wp (%)	30
Densité sèche (g.cm^{-1})	1,45
Teneur en eau optimale (%)	29
Masse volumique spécifique des grains solides (g.cm^{-1})	2,65
Pourcentage des particules de diamètre inférieur à 0.002mm (%)	62
Capacité d'absorption du bleu de méthylène	1,75
D ₅₀	2 μm
Porosité	0,45
Perméabilité (m.s^{-1})	$9,2 \cdot 10^{-8}$

III.3.1.C Le mélange sol HN31 et l'argile Kaolinite :

Le sable représente un matériau de référence pour la mise en place d'expérience MPE. L'addition de l'argile nous permet d'observer le phénomène d'adsorption du polluant et ainsi sa rétention. Dans ce travail un mélange d'argile et de sable a été utilisé pour créer une hétérogénéité dans le milieu. Afin de faire le choix du mélange à utiliser, des expériences préliminaires ont été réalisées pour caractériser différents mélanges.

Des essais de perméabilité ont été effectués avec des mélanges massiques de sable HN31 et d'argiles (kaolinite KL) en proportions croissantes.

Les résultats sont présentés dans le Tableau III-5 et la Figure III-11. Ces résultats montrent comme attendu une corrélation entre la hausse du pourcentage d'argile et la perméabilité. Cette dernière est inversement proportionnelle à la masse présente dans le mélange.

Tableau III-5: Perméabilité du sable HN31 en fonction de la teneur en kaolinite K

Types de sols	HN31	HN31 +2%	HN31 +4%	HN31 +6%	HN31 +8%	HN31 +10%
Perméabilité 10^{-5} (m.s ⁻¹)	9,97	8,63	6,90	5,06	4,02	3,26
Ecart-type	0,44	0,31	0,19	0,17	0,09	0,03

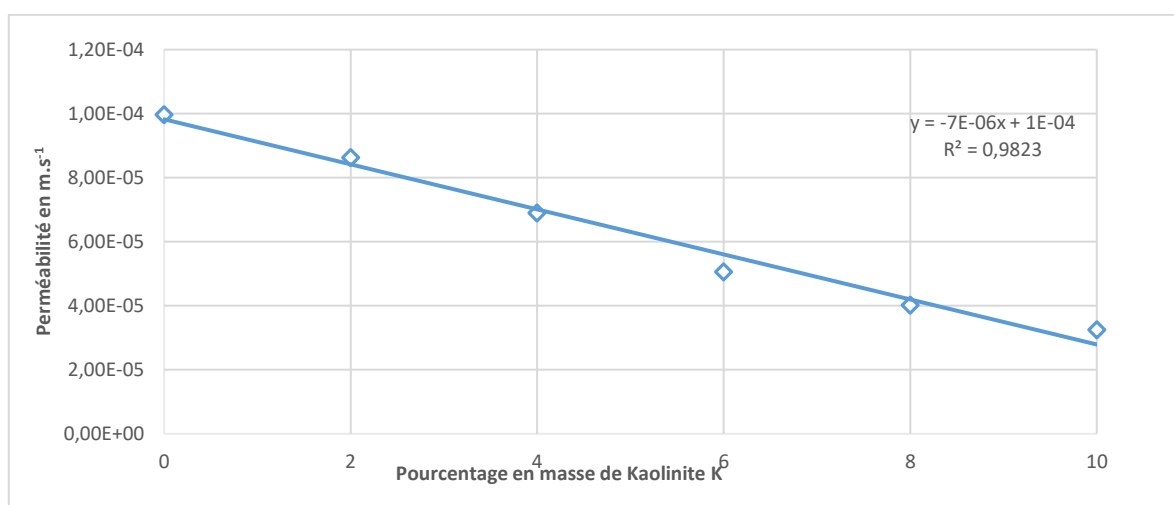


Figure III-11: Evolution de la perméabilité Hydraulique du sable HN31 en fonction du % d'argile Kaolin

III.3.1.D La courbe de rétention

La rétention de l'eau qui permet de caractériser la saturation d'un sol est un paramètre incontournable pour comprendre et décrire le comportement des sols non saturés.

Les sols non saturés peuvent attirer et retenir l'eau. La quantité retenue peut être quantifiée à partir des courbes de rétention d'eau. Ces dernières sont souvent déterminées à l'aide de la cellule de Richards. Il s'agit de soumettre un échantillon de sol saturé à des pressions élevées et mesurer le débit de drainage. L'échantillon ayant un volume et une masse connus est posé dans une enceinte étanche sur une plaque poreuse en céramique déjà saturée. La pression est fixée à une certaine valeur et reste constante jusqu'à ce que le débit de drainage devienne nul. Ensuite elle est de nouveau augmentée pour un deuxième temps de drainage et ainsi de suite. L'expérience est arrêtée quand le volume d'eau récupéré entre deux paliers successifs ne change plus.

La variation des pressions appliqués au sol et le volume recueilli permettent d'obtenir avec le logiciel RETC (REtention Curve program for unsaturated soils)(Van Genuchten et al. 1991) l'obtention de nombreux paramètres de saturation dont les paramètres de Van Genuchten).

Nous avons utilisé dans ce travail la cellule de Richards pour déterminer les courbes de rétentions du sol HN31 et des mélanges HN31-Kaolinite. La cellule de Richard (Figure III-12) est composée d'une enceinte étanche dans laquelle est placée une plaque poreuse posée sur une membrane imperméable pour que toute l'eau drainée soit récupérée dans le béccher prévu à cet effet. La cellule est alimentée par de l'air comprimé dont la pression est contrôlée par un manomètre.

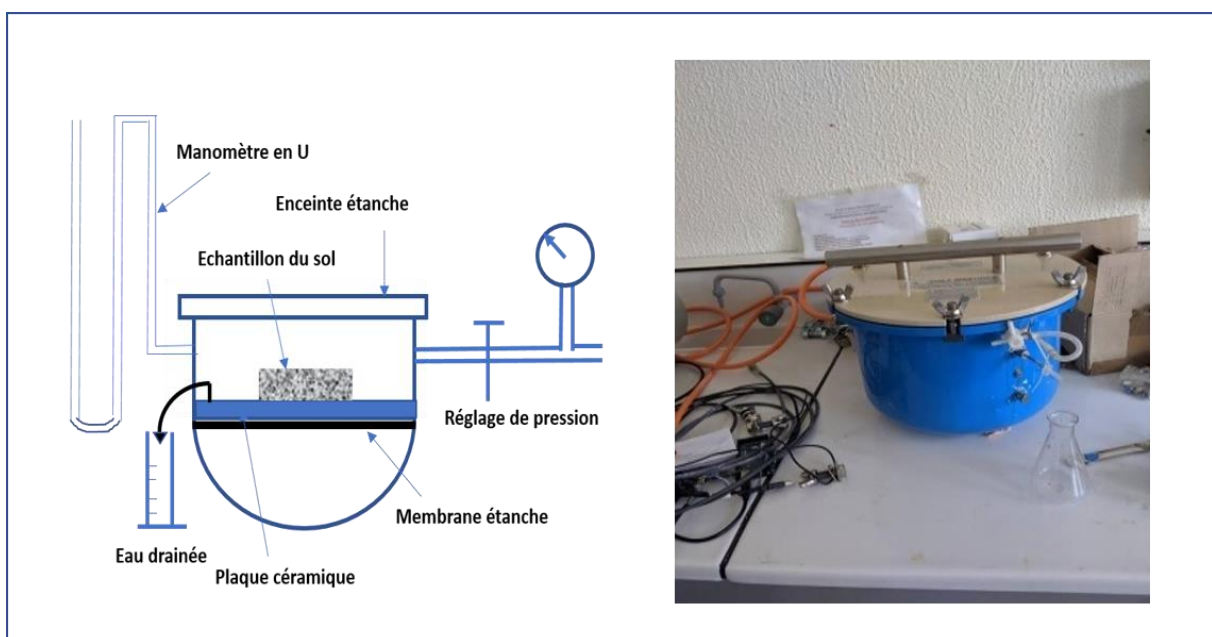


Figure III-12: Montage expérimental et photo d'une cellule de Richards

Dans ce travail 3 compositions différentes de sol ont été caractérisées : 100% sable, du sable avec 5% d'argile et du sable avec 50% d'argile.

Les courbes de rétention obtenues sont représentées dans la Figure III-13 et les paramètres de saturation dans le Tableau III-6. On remarque d'une façon évidente que la teneur en eau et la saturation résiduelle augmente avec la hausse de la quantité de Kaolinite. Le comportement du sol avec 50% d'argile montre un comportement différent avec des pressions importantes à faible saturation.

La teneur en eau résiduelle a été déterminée en pesant l'échantillon retiré à la fin de l'expérience et après séchage dans une étuve à 105°C pendant 24h selon la norme X 31-102.

Tableau III-6: Résultats expérimentaux paramètres de saturation du sable HN31 en fonction du pourcentage d'argile kaolin.

Grandeurs et unités		Pourcentage d'argile dans le mélange		
		50%	5%	0%
Teneur en eau de saturation	θ_s (cm ³ .cm ⁻³)	0,48	0,44	0,4
Teneur en eau résiduelle	θ_r (cm ³ .cm ⁻³)	0,078	0,065	0,055
Paramètres de la relation de Mualem-Van Genuchten	α (m ⁻¹)	5,6	1,98	4,3
	n	1,56	2,54	2,4

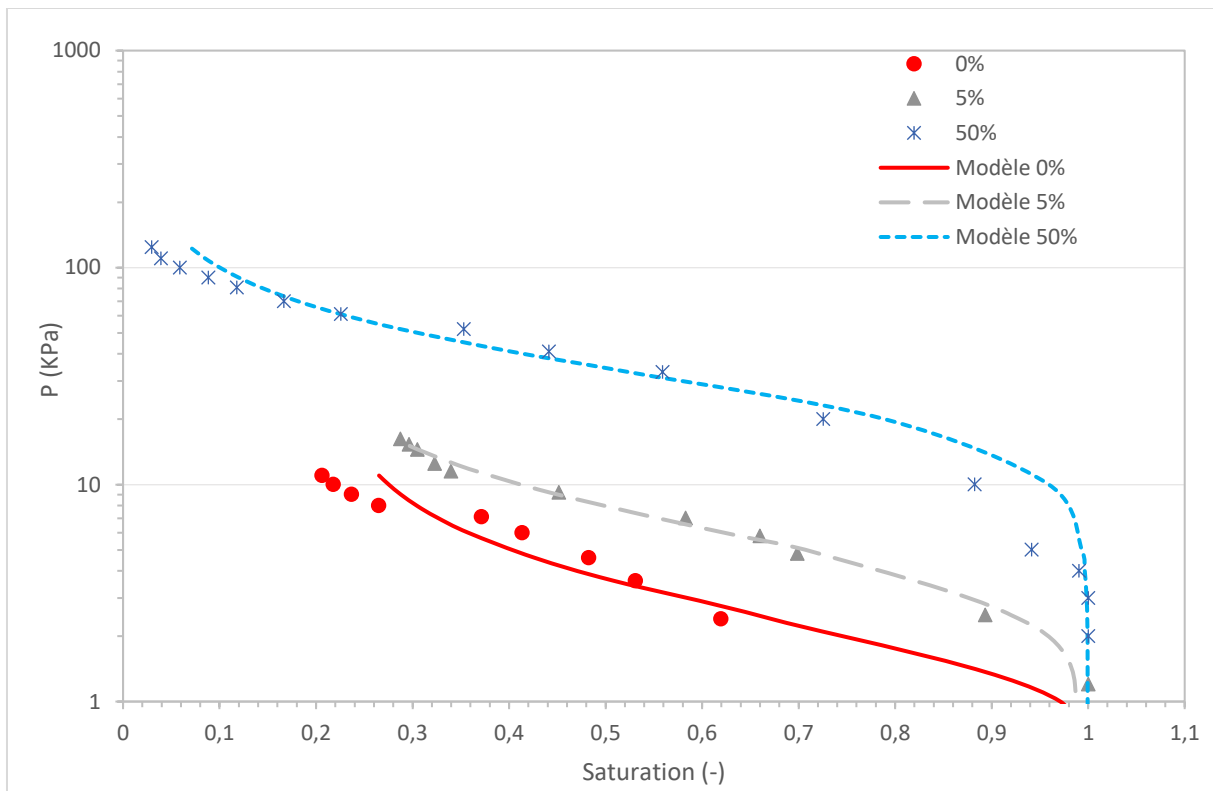


Figure III-13: Evolution de la saturation en eau en fonction de la teneur en kaolinite K

III.3.2 Choix du polluant et du colorant

III.3.2.A Choix du polluant

L'intérêt de la MPE est de pouvoir réhabiliter un site contaminé par des hydrocarbures présents dans la phase gaz et dans la phase liquide. Nous devons ainsi, sélectionner un contaminant volatil et présentant une certaine miscibilité dans l'eau.

Les polluants que nous souhaitons choisir doivent reproduire le comportement des polluants observés sur le terrain. Dans le cas de pollution aux hydrocarbures rencontrés en France on trouve principalement des hydrocarbures légers PLNAL (Light NAPL) (C_5 - C_{10}) dus à l'essence, et également des hydrocarbures lourds PLNAD (Dense NAPL) ($C > 16$) représentatifs du diesel.

Le choix des contaminants s'est donc tourné vers des hydrocarbures présentant une chaîne de carbone assez longue ($> C_6$) pour ne pas être volatils.

La solution retenue est donc d'utiliser une solution avec un contaminant à haute pureté dans un solvant dont on connaît la concentration. Notre choix s'est porté sur le Décane ($C_{10}H_{22}$) pour représenter la PLNAL. Le décane est un alcane linéaire qui possède 75 isomères, il possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques qu'une PLNAL à savoir une pression de vapeur saturante élevée et une immiscibilité dans l'eau (Tableau III-7). Le choix du solvant retenu est l'Hexane. Il s'agit d'un alcane linéaire de formule (C_6H_{14}).

Tableau III-7: Propriétés du polluant et solvant choisis

	Décane	Hexane
Formule	$C_{10}H_{22}$	C_6H_{14}
Masse molaire	142,28 g/mol	86,18 g/mol
Masse volumique	0,726 g/cm ³	0,659 g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 25°C	0,052 mg/L	9,5 mg/L
Pression de vapeur saturante (Green et Perry 2008)	129,28 Pa (à 20°C)	20131,62 Pa (à 25°C)
Viscosité dynamique (Iwahashi <i>et al.</i> 1990)	0,833 mPa.s à 24,95°C	0,309 mPa.s à 24,95°C

III.3.2.B Choix du colorant :

Le polluant étant incolore, nous ajoutons un composé coloré pour favoriser la visibilité du polluant dans le pilote. Le colorant doit être hydrophobe présentant une miscibilité pour la phase organique et ne doit présenter aucune interaction avec le sol ou l'eau. Le Bêta-Carotène répondant à ces critères a été sélectionné et une gamme étalon a été établie afin de déterminer les quantités à injecter dans la solution de phase organique (tableau III-9).

Au-dessus de 40 mg pour 100 ml de phase organique la solution apparait sursaturée et un précipité se forme. 80 mg de Bêta-Carotène suffit donc amplement à colorer 1L de solution de la phase organique. Les tests n'ont montré aucune interaction entre l'eau et le colorant et aucune adsorption par le sol. Cependant, il s'avère que le Bêta-Carotène apparait peu coloré en photographie (jaune claire). Ainsi le Suddan III utilisé par Esrael (2015) a été testé et une gamme étalon a été faite (Tableau III-8) . Le Sudan III s'avère avoir une coloration rouge plus intense. Des photos illustrant ces expériences sont consignées en annexe III-1. Le Sudan III se montre très soluble dans la phase organique cependant, la cinétique de miscibilité du Suddan III dans l'hexane s'avère faible et donc la visualisation de l'écoulement de la phase organique sur le sol est erronée. Par conséquent, la phase organique poursuit son écoulement sans être colorée. Le suddan III n'a été utilisé que dans deux essais de la MPE et compte-tenu de ces inconvénients il a été abandonné par la suite.

Tableau III-8: Gamme étalon du Bêta-Carotène et du Sudan III dans l'hexane

Concentration (mg/100 ml hexane)	Eau	1	2	3	4	5
Bêta-carotène	0	5	10	20	40	60
Sudan III	0	10	20	40	60	80

III.4 Développement de méthodes d'analyses et de mesures

III.4.1 L'analyse de la phase gaz extraite

III.4.1.A Méthode utilisée

La GC-FID est une méthode applicable aux COV, aux TPH (Hydrocarbures pétroliers totaux) dans les échantillons de sol et aux composés organiques de l'essence. La GC-FID est réservée à la détermination d'alcanes tels que le décane et l'hexane (Poster et al. 2006 ; Cohen et al. 2016).

La GC-FID qui a été choisie dans ce travail, utilise un gaz vecteur pour transporter l'échantillon de l'injecteur au détecteur FID. Le gaz vecteur doit être inerte pour ne pas être absorbé par la colonne.

L'hélium est le plus courant mais l'argon, l'azote ou l'hydrogène sont également utilisés (Skoog et al. 2008).

La phase gaz extraite au moyen d'une pompe à vide à un débit de 19.31 L.min⁻¹, s'écoule à travers une ligne chauffante avant d'être injectée dans le GC-FID. Avant analyse, le circuit ainsi que le GC-FID font l'objet d'une purge à l'air. C'est-à-dire que la ligne d'échantillonnage n'est pas reliée au pilote et l'analyse est lancée. Cela permet d'analyser et d'enlever les éventuels résidus de polluants présents dans la ligne d'échantillonnage, ou présents dans la colonne lors de la précédente analyse. La ligne d'échantillonnage est chauffée à 100°C pour éviter la condensation des gaz. L'injecteur et la colonne sont également chauffés.

Une vanne 6 voies permet de contrôler le volume de gaz injecté dans le chromatogramme. Le gaz à analyser circule dans une boucle d'injection pendant 1 min avant d'être injecté dans l'injecteur du GC-FID. Un volume de 250 µL est injecté et transporté par le gaz vecteur. La colonne utilisée dans ces travaux est une colonne hydrophobe composée de 5% de polydiphenyl et de 95% de diméthylsiloxane (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm equity fourni par Supelco). Le programme d'analyse utilisé reprend des données issues d'autres programmes utilisés pour séparer les hydrocarbures (Dressler et Cigánek 1994; Cortes *et al.* 2012 ; Poster *et al.* 2006 ; ISSeP 2014 ; George 2017). Le Tableau III-9 résume le programme de température utilisé pour les analyses.

Tableau III-9: Paramètres de programmation du GC-FID

Caractéristique	Valeurs
Température de l'injecteur	250°C
Température de la colonne	100°C constant pendant 5 min
Température du détecteur	280°C
Débit de la colonne	10 mL/min
Débit de purge	3 mL/min
Régulateur de pression	70,6 kPa
Gaz vecteur	H ₂

Avec ce programme le temps d'apparition du pic de rétention du décane est à 4,5 min pour le décane en phase gaz et de 2,7 min pour l'hexane (Figure III-14).

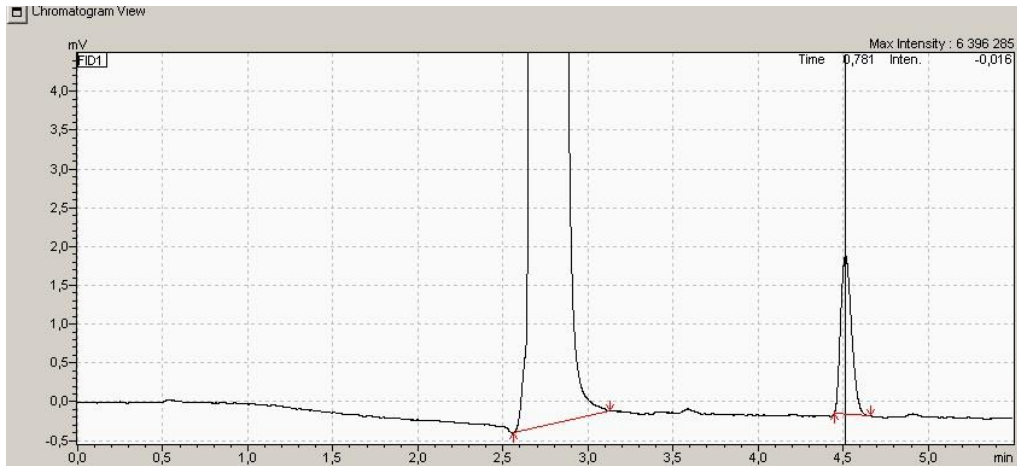


Figure III-14: Chromatogramme d'une analyse en phase gaz de décane dans l'hexane

III.4.1.B Etalonnage du GC-FID

L'étalonnage du GC-FID s'est effectué par Injection splitless. L'injection est manuelle faite avec la méthode dite du sandwich, qui consiste à emprisonner la fraction liquide à analyser entre 2 volumes de gaz (air) pour une meilleure précision (Figure III-15 et Tableau III-10).

Nous avons obtenu une précision manuelle inférieure à 10% sur trois injections ce qui représente une bonne répétabilité des mesures dans cette gamme de concentration. L'analyse de la phase gaz ne nécessite aucun protocole de préparation d'échantillon puisque la ligne d'échantillonnage a été aménagée pour l'analyse du décane en phase gaz. La gamme étalon va de 10 à 100 mg/L de décane dans l'hexane (10/30/60/100 mg.L⁻¹).

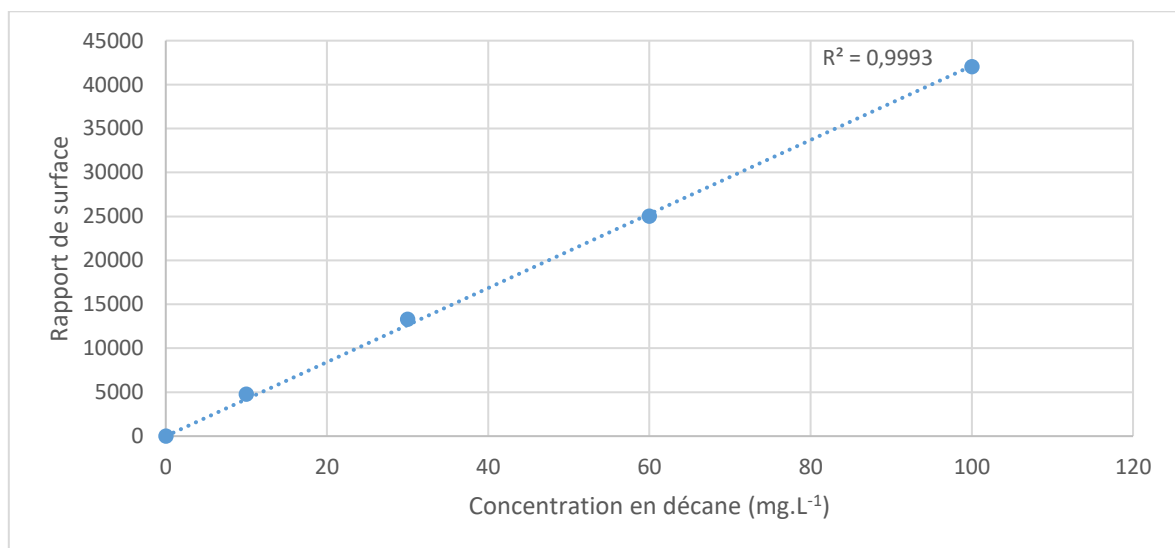


Figure III-15: Droite d'étalonnage de quantification de la phase gaz

Tableau III-10: Données des injections manuelles de la gamme étalon avec étalon interne

Concentration (ppm)	10	30	60	100
Rapport de surface	4780	13281	25015	42027
Ecart type relatif (%)	8,9	8,4	6,1	3,5

III.4.1.C Calcul de concentration en phase gaz

Dans le cas de la phase gaz, 250 μL sont injectés dans le GC-FID durant la MPE. Le résultat obtenu correspond à la masse en *ng* de décane contenu dans les 250 μL . Il est ensuite convertit en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'analyse en phase gaz est effectuée toutes les 5,5 min dans lesquelles sont compris 1 min de purge de la vanne, 4 min pour voir les pics de rétention et 30 sec de sécurité dans le cas où il y aurait un décalage des pics de rétention.

En supposant que le gaz analysé est un gaz parfait, que le débit d'extraction Q_e et la concentration C_e constants entre deux analyses consécutives ($\Delta t = 5,5$ min). La masse de décane extraite m durant un essai de MPE est obtenue par :

$$\sum C_e * Q_e * \Delta t = m \quad \text{Eq. III-1}$$

III.4.2 L'analyse de la phase liquide extraite

Lors de la MPE, la phase liquide est recueillie au moyen d'une pompe péristaltique après être séparée par un séparateur cyclonique. Le volume est recueilli dans un bidon fermé empêchant la volatilisation de la phase organique. Des échantillons sont prélevés dans des flacons en verre. Le volume d'échantillon ainsi que le débit d'extraction sont mesurés. Dans ce protocole, le décane extrait est quantifié par étalonnage interne avec un GC-FID par injection « splitless ». Mais comme la colonne GC est hydrophobe, elle n'accepte pas les phases aqueuses. Par conséquent, diverses normes ont servi de base pour l'élaboration du protocole d'extraction liquide-liquide (ISO 1996 ; ISO 1997). Cinq protocoles ont été testés pour améliorer les rendements de l'extraction.

La phase liquide a donc fait l'objet d'une extraction liquide-liquide à l'hexane et au sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{Mg}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) selon le protocole décrit ci-après.

III.4.2.A Protocole de préparation et analyse des échantillons

Dans ce protocole, l'objectif est de quantifier le décane extrait par étalonnage interne avec un GC-FID par injection splitless. Un test (Protocole 1) a été réalisé pour vérifier l'efficacité d'extraction, avec une concentration connue en décane. Le protocole consistait à préparer une solution d'essai de 30 mL

d'eau, 0,5 mL de décane 10 g.L⁻¹ et 0,5 mL d'octane 5 g.L⁻¹. Ensuite, la solution d'essai a été transférée dans un entonnoir de séparation pour effectuer une séparation liquide-liquide avec 10 mL d'hexane. L'entonnoir a été secoué manuellement pendant 3 minutes. Après agitation, la phase aqueuse est séparée de la phase organique et cette dernière est récupérée dans une fiole jaugée de 25 mL à travers un filtre contenant du sulfate de sodium anhydre pour éliminer les éventuels résidus d'eau. Une deuxième extraction est réalisée pour la phase aqueuse avec 5 mL d'hexane. Lorsque toute la phase organique est recueillie dans le ballon, de l'hexane est ajouté pour ajuster le volume final de 25 mL.).

Une fois la solution analysée par le GC-FID, il a été observé que tout le décane et l'octane n'étaient pas récupérés. Par conséquent, plusieurs tests ont été effectués avec différents protocoles d'extraction liquide-liquide pour améliorer les performances d'extraction. La même structure de protocole n'a été utilisée qu'en modifiant certains paramètres tels que le temps d'agitation ou l'ajout d'une autre solution d'extraction. Le Tableau III-11 présente les différentes conditions pour chaque protocole. L'agitation dans les protocoles 2 à 5 se fait dans un agitateur orbital à 120 tr.min⁻¹.

Tableau III-11: Les différents protocoles testés

Protocole	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3	Protocole 4	Protocole 5
30 mL d'eau					
Octane 5g/L (100 ppm)					
Decane 10g/L (200 ppm)	✓	✓	✓	✓	✓
Hexane (10 mL/extraction)					
250 mL de MgSO₄			✓	✓	✓
Fiole 25 mL	✓				
Fiole 50 mL		✓	✓	✓	✓
Agitation 3 minutes x2	✓			✓	
Agitation 10 minutes x3		✓	✓		
Agitation 3 minutes x3					✓

Comme le montre le Tableau III-12, lors de l'extraction, le décane et l'octane ne sont pas tous récupérés de la phase aqueuse, cela signifie qu'il y a une perte comprise entre 30% et 60%. Même si, on peut observer que la valeur de concentration en décane est celle attendue, 200 ng, au moins pour les protocoles 3, 4 et 5.

L'octane est utilisé comme étalon interne car il a des caractéristiques similaires au décane, donc son comportement doit être similaire. Par conséquent, étant donné qu'une quantité connue d'octane a été ajoutée à la solution d'essai avant l'extraction, la quantité d'octane qui doit être trouvée au moment de l'analyse est connue. Si dans un échantillon tout l'octane n'est pas quantifié, par

conséquent, tout le décane n'est pas quantifié non plus. L'étalon interne peut être en mesure de corriger la valeur de concentration en décane. Ceci élimine les protocoles 1 et 2.

Tableau III-12: Résultats des protocoles de l'extraction liquide-liquide

	Efficacité de l'extraction du décane (%)	Efficacité de l'extraction de l'octane (%)	Décane (ng)
Protocole 1	60	54	214
Protocole 2	75	66	218
Protocole 3	46	44	205
Protocole 4	47	46	200
Protocole 5	43	41	205

Cependant, pour les protocoles 3, 4 et 5, où MgSO₄ est ajouté, une efficacité similaire est obtenue pour l'octane et le décane. Pour cette raison, même si tout le décane n'est pas récupéré, l'octane peut ajuster la concentration et donner la valeur correcte.

Des trois derniers protocoles, le protocole 4 est celui qui nécessite le moins de temps d'agitation. De plus, la valeur de la concentration en décane est plus précise. C'est donc le protocole 4 qui a été retenu. Il est décrit dans la figure ci-dessous.

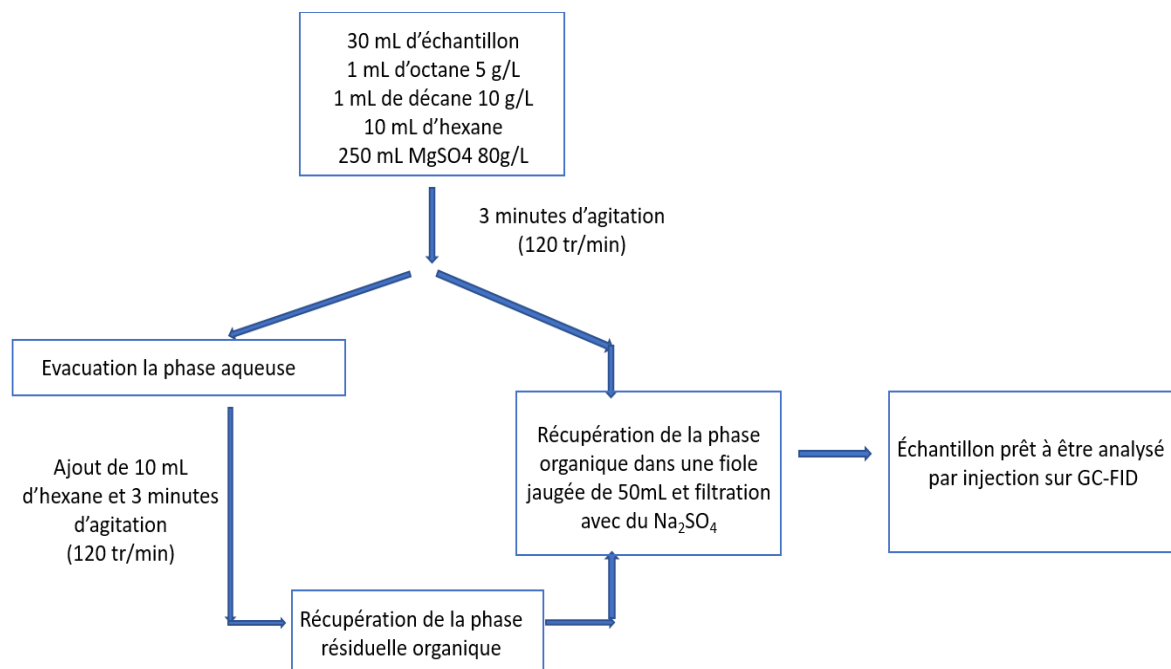


Figure III-16: Etapes de l'analyse de la phase liquide

L'échantillon de la phase liquide préparé est ensuite analysé en GC-FID par injection splitless. 1 µL de la solution est prélevé entre deux volumes de gaz pour plus de précision, et est injecté. L'échantillon est vaporisé dans l'injecteur avant d'être transporté par le gaz vecteur au sein de la colonne.

III.4.2.B Etalonnage du GC-FID pour l'analyse de la phase liquide :

Pour quantifier le décane présent dans les échantillons par le GC-FID, une droite d'étalonnage a été réalisée avec des solutions de concentrations connues de décane. Une solution mère de décane dilué dans l'hexane à 10 g.L^{-1} a été réalisée pour effectuer des dilutions et préparer les solutions étalons de 50, 100, 200 et 400 mg.L^{-1} de décane. L'octane 5 g.L^{-1} est utilisé comme étalon interne. 1 mL d'octane (100 mg.L^{-1}) est injecté dans chaque échantillon. Une fois les échantillons préparés, ils sont analysés en GC-FID par injection manuelle. Le Tableau III-13 ci-dessous présente les écarts-types relatifs dans les injections des étalons utilisés pour réaliser la droite d'étalonnage et la Figure III-17 présente la droite d'étalonnage.

Tableau III-13: Incertitude dans les injections des étalons

Concentration en décane	Ecart-type relatif en %
50 mg.L^{-1}	0,22
100 mg.L^{-1}	0,19
200 mg.L^{-1}	0,057
400 mg.L^{-1}	0,063

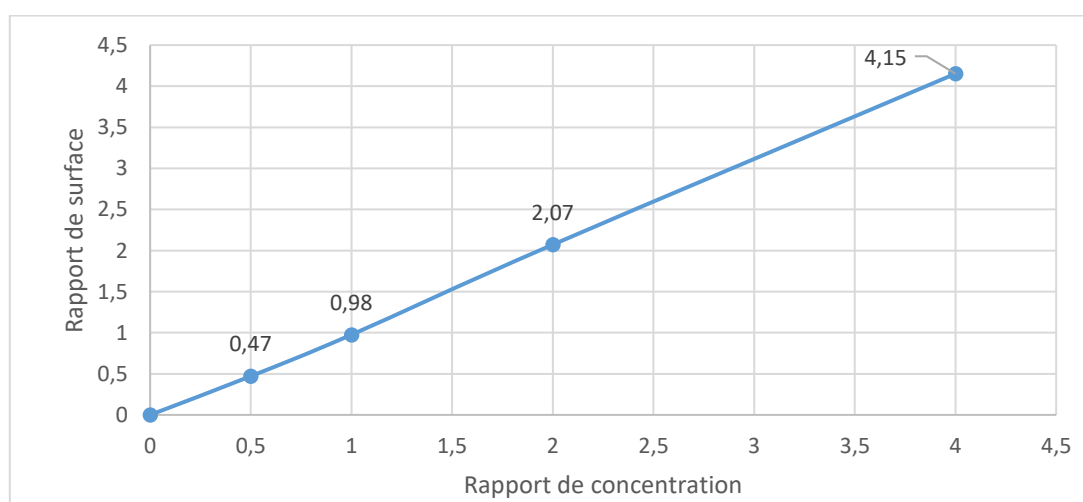


Figure III-17: Droite d'étalonnage du GC-FID pour quantification de décane avec l'octane comme étalon interne

L'étalon interne joue un double rôle. Le premier est de vérifier le rendement d'extraction liquide-liquide pour qu'il n'y ait pas de perte de décane. Le second rôle, est de corriger le calcul de la concentration de la molécule d'intérêt avec la relation III-3.

$$\frac{S_{d\acute{e}cane}}{S_{o\acute{c}tane}} = a \cdot \frac{C_{d\acute{e}cane}}{C_{o\acute{c}tane}} + b \quad \text{Eq. III-2}$$

dans laquelle S est la surface de pic, a est la pente de la droite d'étalonnage, C est la concentration massique et b est l'ordonnée à l'origine de la droite.

En effet puisque l'octane et le décane ont le même comportement, il y a un rapport de proportionnalité entre les surfaces des pics et les concentrations. Cela permet de corriger notamment la valeur de la concentration vis-à-vis du rendement d'extraction liquide-liquide.

III.4.2.C Calcul de la concentration en phase liquide

Pour l'analyse de la phase liquide, 1 μL est injecté manuellement dans le GC-FID. Le résultat est affiché en ng . Au départ, on possède un échantillon avec un volume v_i et de concentration inconnue. A partir de cet échantillon, nous préparons 50 mL de solution dont nous prélevons 1 μL pour analyse. Par conséquent, nous avons une deuxième solution avec une concentration et un volume connu. C'est à partir de cette solution que nous déterminerons la concentration dans la solution originale.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{Eq. III-1}$$

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} * \frac{1 \times 10^6 \mu\text{L}}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^6 \text{ ng}} \quad \text{Eq. III-2}$$

Avec C_1 la concentration de décane de l'échantillon ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$); V_1 le volume initial de l'échantillon (mL); C_2 la concentration de décane dans 1 μL injecté ($\frac{\text{ng}}{\mu\text{L}}$) et V_2 le volume de la solution préparée.

Ce calcul nous permet de connaître la concentration en phase liquide d'un échantillon prélevé à un instant donné. En tenant compte des différents échantillons prélevés et on faisait des approximations nous déterminons la masse totale de polluant recueilli en phase liquide durant la MPE.

En supposant que le débit reste constant entre 2 prélèvements et que la concentration reste constante également entre 2 instants, on peut remonter à la masse totale de décane avec la relation de l'équation :

$$\sum C_1 * Q * (t_2 - t_1) = M \quad \text{Eq. III-3}$$

avec Q le débit d'extraction ($\frac{\text{mL}}{\text{min}}$); $t_2 - t_1$ le temps entre chaque analyse (min) et M la masse cumulée de décane (mg).

III.4.3 L'analyse de la phase solide

Le polluant injecté au début de toute expérience doit se retrouver en fin d'expérience dans la phase liquide et dans la phase gazeuse s'il est complètement aspiré. Pour quantifier toute fuite de polluant ou évaporation, il est nécessaire d'analyser les polluants restant éventuellement dans le sol.

Comme nous l'avons vu pour l'analyse de la phase aqueuse, l'extraction est une étape fondamentale de l'analyse d'un échantillon. Pour avoir accès à la réalité de l'échantillon, l'extraction doit être menée avec précision et avec les bons paramètres.

Parmi les méthodes d'extraction des hydrocarbures des sols on peut citer l'extraction par Soxhlet ou par ultrasons (sonication). L'extraction par Soxhlet est une des techniques les plus anciennes. Elle est utilisée pour les molécules peu ou pas volatiles et stables à la température. La sonication quant à elle, elle consiste à appliquer une énergie sonore pour agiter les particules d'un échantillon comme les agrégats du sol.

Une autre méthode de préparation des échantillons est l'extraction accélérée par solvant (ASE) qui est plus efficace que celles mentionnées précédemment (Fisher, Scarlett et Stott 1997), (Richter 2004). C'est un procédé rapide utilisant moins de paramètres influençant l'extraction que d'autres procédés d'extraction (Henrion 1999). C'est donc l'ASE qui a été choisie pour notre protocole d'extraction.

A la fin de l'expérience MPE, des échantillons sont prélevés selon un échantillonnage ciblé faisant l'objet d'un maillage (Figure III-18). Les échantillons solides sont prélevés dans des flacons en verre ambrés avant d'être extraits selon un protocole établi avec un ASE (Dionex 350) et analysés au GC-FID par injection splitless.

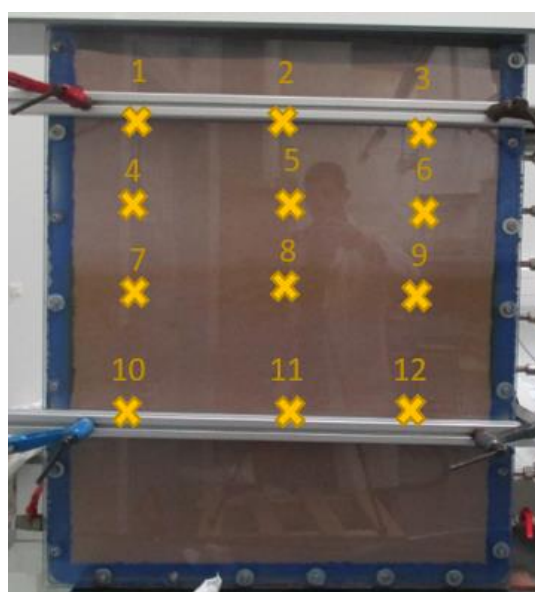


Figure III-18: Endroits de prélèvement des échantillons du sol après extraction.

L'eau influençant le rendement d'extraction de l'ASE (Richter *et al.* 1996) l'échantillon doit être sec. Ceci a été fait en rajoutant du Na₂SO₄ à l'échantillon avec la proportion suivante : 4 fois la quantité de Na₂SO₄ pour 1 quantité d'échantillon. Cette proportion a été obtenue après quelques essais de séchage. Un filtre et de la terre de diatomée sont placés au fond d'une cellule d'extraction de 34 mL qu'on laisse sécher pendant 24h. Ensuite 1 mL d'octane (5 g.L⁻¹), utilisé comme étalon, est rajouté à la cellule qui est ensuite placée dans l'extracteur ASE dionex 350.

L'extraction est réalisée avec une solution hexane-acétone avec un rapport 1/ 1 (Zuloaga *et al.* 2000). Une fois l'extraction terminée, l'eau et l'acétone doivent être retirés des échantillons pour éviter d'endommager la colonne hydrophobe du GC. On utilise alors la procédure d'extraction liquide-liquide décrite précédemment dans le paragraphe III.4.2.A. Enfin, les échantillons sont analysés par GC-FID en injectant 1 µL en splittess. La Figure III-19 ci-après résume la méthode d'analyse de la phase solide décrite ci-dessus.

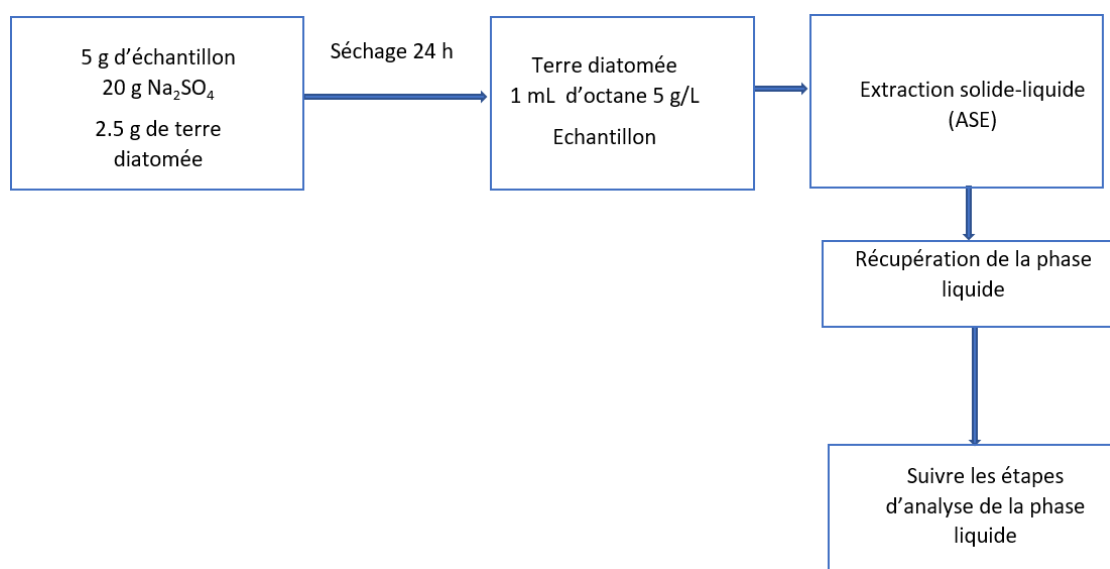


Figure III-19: Protocole de l'analyse de la phase solide

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés la réalisation du pilote MPE et les différents développements des analyses à effectuer que ce soit la phase gaz, liquide ou solide. La conception du pilote et sa réalisation est un travail laborieux qui a pris une bonne partie du temps de cette thèse avec beaucoup de rebondissement (achat clés en main ou montage sur place, choix des matériaux etc.). Si le choix du sol n'a pas posé de problèmes particuliers, celui du polluant quant à lui, a nécessité certaines investigations et certaines analyses qui ont permis d'éliminer le Soltrol 130 qui était notre premier choix.

Le choix a été finalement porté sur le décane avec l'hexane comme solvant. Des méthodes d'analyses ont été développées et adaptées que ce soit pour la phase gaz, liquide ou solide et pour chaque phase un protocole d'analyse a été proposé.

Le sable utilisé, en l'occurrence le HN31 a été caractérisé, sa granulométrie déterminée, de même que sa perméabilité en utilisant le perméamètre à charge constante. La cellule de Richards a été utilisée pour déterminer d'autres paramètres en particulier la saturation en eau du sol. Les différents mélanges du HN31 et l'argile Kaolinite ont aussi été caractérisés.

Les tensiomètres T5 placés à différents endroits du sol permettent un suivi efficace des teneurs en eau dans le sol. Afin de les utiliser pour le suivi de la phase organique, différents procédés de revêtement ont été essayés mais sans succès. Le suivi de la phase organique en fonction du temps n'est donc pas possible. Ceci n'empêche pas d'avoir une expérience MPE assez complète car cette donnée est supplémentaire, d'autant plus que des échantillons de sol sont prélevés en fin de manipulation à différents endroits du sol pour analyse.

CHAPITRE IV. RESULTATS MPE SUR PILOTE 2 D POUR SOL HOMOGENE

IV.1 Introduction

Notre pilote 2D étant réalisé et les méthodes d'analyse mises en place, nous l'avons utilisé pour étudier la MPE. Un sol homogène a été utilisé dans un premier temps, c'est l'objet de ce chapitre. Différents paramètres ont été variés et en particulier la profondeur du puits. Cette dernière a été simulée par l'ouverture des différentes vannes d'extraction. L'autre partie de cette étude concerne l'observation visuelle de la migration du polluant dans le milieu poreux lors de l'infiltration et la formation du cône de rabattement lors de l'extraction. Cette observation est rendue possible grâce à la surface vitrée du pilote. Un sol hétérogène a été étudié dans un second temps, il fait l'objet du chapitre V.

Afin d'identifier l'hydrodynamique et s'assurer de la reproductibilité des résultats expérimentaux, une première campagne d'essais sans injection de polluant a été réalisée.

Comme de nombreux travaux dans la littérature concernent la propagation de polluants dans un sol drainé, il nous est apparu logique d'étudier au préalable un sol drainé même si ces travaux n'ont pas concerné l'extraction multiphasique. Cependant la quantité d'eau à extraire est très importante et augmente donc le temps d'extraction rendant les essais plus lents. En plus la durée de la phase d'infiltration est aussi augmentée suite à la saturation du sol au départ. Suite à ça nous avons orienté nos essais vers un sol sec non drainé d'autant plus que des problèmes d'ordre technique sont apparus nous empêchant aussi de continuer sur cette voie. Néanmoins les résultats obtenus avec le sol drainé sont présentés et commentés en annexe IV-I.

Le n-décane dans l'hexane a été choisi pour représenter le contaminant de la PLNAL. Le milieu poreux utilisé est composé de 100% de sable HN31.

Plusieurs campagnes d'essais ont été réalisées pour étudier la MPE. La première consiste en des essais MPE sans polluant afin d'étudier l'hydrodynamique du milieu poreux. Le milieu poreux est préparé avec le même protocole et un niveau d'eau de la nappe phréatique identique pour chaque expérience. La mesure de la dépression, le débit d'extraction et le potentiel hydrique ont été suivis.

Pour voir l'influence de la profondeur du puits d'extraction sur la MPE une deuxième campagne d'essais a été menée. L'objectif étant de réduire le volume de liquide à traiter et de cibler en continue la phase organique.

Enfin une troisième campagne d'essais a été menée visant à montrer l'influence de la concentration de la phase organique sur le procédé MPE. L'objectif étant d'observer si la teneur initiale du contaminant, à volume de contamination identique bien entendu, influence le rendement d'extraction du procédé MPE.

IV.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental décrit en chapitre III est appliqué dans cette partie avec du sable HN31. Dans les conditions du terrain, afin d'extraire plus rapidement les polluants, le niveau d'extraction est abaissé au fur et à mesure que le niveau du liquide baisse. Ceci se fait par l'abaissement du puits d'extraction. Comme nous l'avons déjà précisé, la simulation de cet abaissement du puits d'extraction dans notre pilote se fait grâce à l'ouverture des vannes d'extraction. Pour que l'ouverture de ces vannes puissent correspondre à l'abaissement du niveau du liquide, différents tests ont été effectués et un programme fixe d'ouverture des vannes en trois étapes a été défini comme le montre le Tableau IV-1. Les vannes V5 et V7 se trouvent en zone non saturée et au niveau haut de la nappe respectivement. La vanne V6 est entre les deux.

Tableau IV-1: Programme d'ouverture des vannes durant l'extraction

Période	Vanne V5 (40 cm à partir du bas du pilote)	Vanne V6 (30 cm à partir du bas du pilote)	Vanne V7 (20 cm à partir du bas du pilote)
Début d'extraction - 8min	Ouverte	Fermée	Ouverte
8min - 37min	Fermée	Ouverte	Ouverte
37min – fin de l'extraction	Fermée	Fermée	Ouverte

IV.3 Etude hydrodynamique, expériences sans pollution

Avant l'étude MPE proprement dite, une étude préalable a concerné l'hydrodynamique afin de mieux comprendre l'écoulement à travers le sol et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la MPE. Aucun polluant n'a donc été injecté. Le niveau de la nappe est maintenu constant à 14 cm grâce aux deux réservoirs situés de part et d'autre du pilote. Par capillarité l'eau monte dans le sol ce qui permet de définir des zones en fonction de la saturation en eau dans le sol au-dessus de la nappe.

En plus de la caractérisation de ces zones, lors de l'extraction, les débits engendrés par la dépression et le potentiel hydrique ont été suivis.

IV.3.1 Zone saturée et non-saturée

L'observation de la saturation en eau dans différentes régions du pilote est résumée dans le Tableau IV-2. Dans ce tableau, la hauteur des différentes régions a été déterminée par observation visuelle.

L'incertitude-type est déduite de l'écart-type de 19 tests. Une zone partiellement saturée a été observée par élévation capillaire. Classiquement, la zone capillaire est définie comme une région dont le degré de saturation se situe entre 0,95 et 1 (Robert et Soga 2013).

Plusieurs approches sont développées dans la littérature pour l'évaluation de la hauteur de la frange capillaire h_c . Une de ces approches est l'application de la loi de Jurin (Jurin 1719) aux milieux granulaires qui relie cette hauteur à la tension superficielle σ , la densité d'eau ρ_w , l'angle de contact α , l'accélération due à la gravité et le diamètre des pores d . L'équation de Young-Laplace (eq IV.1) peut être utilisée si le sable est considéré comme équivalent à un ensemble de tubes capillaires.

$$h_c = \frac{4\sigma\cos\alpha}{dg\rho_w} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Pour cette équation, la difficulté est de définir le diamètre des pores. Pour certains travaux, Il a été considéré que le diamètre des pores est égal à D_{50} dans les milieux granuleux poreux. Terzaghi et Peck (1967) utilisent D_{10} de la courbe granulométrique du sable comme diamètre des pores. Dans les travaux de White (1982), il est proposé un rayon capillaire effectif défini par l'équation suivante (Eq.IV.2)

$$R_p = \frac{2(1-n)}{n\rho_w S_p} \quad \text{Eq. IV-2}$$

Dans lequel S_p est la surface spécifique des particules [$\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$]. Elle est estimée pour le sable HN31 à $45 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ qui est une valeur considérée pour le sable moyen (Foth 1978).

Terzaghi et Peck (1967) utilisent l'équation (IV-1) pour trouver la zone capillaire quasi saturée. Pour trouver la zone saturée partielle, Terzaghi et Peck (1967) utilisent $d=D_{60}$ avec la même équation.

Lago et Araujo (2001), proposent une autre équation pour déterminer la hauteur de la frange capillaire basée sur la même approche (Eq.IV.3).

$$h_c = \frac{2.587 \sigma}{D_{50}g(\rho_w - \rho_a)} \quad \text{Eq. IV-3}$$

$$h_{cmax} = \frac{2.818 \sigma}{D_{50}g(\rho_w - \rho_a)} \quad \text{Eq. IV-4}$$

avec ρ_a la densité de l'air.

Cette équation a été déterminée pour une taille de diamètre homogène des particules. Le milieu poreux utilisé était des billes de verre sphériques.

Liu *et al.* (2014) ajoutent les propriétés du sol telles que la perméabilité et la porosité pour en déduire h_c (Eq IV-5).

$$h_c = \frac{nT}{\sqrt{2\eta\rho_w g k_s}} \cos \alpha + (1 - n) h_a \quad \text{Eq. IV-5}$$

Avec η la viscosité dynamique de l'eau, k_s la conductivité hydraulique, h_a la hauteur de la frange capillaire saturée et n la porosité

Dans les équations citées ci-dessus et dans le cas du séchage, l'angle de contact est considéré égal à 0° . Sauf pour h_c max de Lago qui estime un angle de contact de $15,4^\circ$.

Cette valeur est beaucoup plus grande pendant le processus de mouillage. En général, et dans le cas réel d'un lit granulaire tassé, d'autres paramètres peuvent affecter la valeur réelle de α telles que la surface du grain, la rugosité de surface et l'hétérogénéité chimique (Liu et al. 2014).

Lors de nos essais nous avons identifié une zone de transition entre la zone quasi-saturée et non saturée qui peut être composée par une zone partiellement saturée. Cette transition a aussi été observée par Hird et Bolton (2017). En effet dans le cas de remontées capillaires dans le sable sec, ces auteurs proposent trois zones : la nappe phréatique avec une zone saturée, une zone classiquement appelée zone capillaire au-dessus de la nappe phréatique, elle-même composée d'une zone quasi-saturée juste au-dessus de la zone capillaire et d'une zone non saturée avec saturation partielle due à la remontée d'eau capillaire.

Le tableau IV-2 présente les valeurs de h_c calculées à partir des équations citées plus haut, en utilisant les propriétés de l'eau à 20°C . L'équation 1 utilisant D_{10} comme diamètre de pore pour la partie saturée et D_{60} pour la zone saturée partielle donne une valeur proche de notre valeur soit 19,3 cm. La valeur mesurée est de 25,6 cm. La valeur de la hauteur de la zone capillaire quasi saturée calculée est de 11,9 cm. Sa valeur mesurée est d'environ 14,1 cm.

De toute évidence l'approche par approximation de Lago estime une valeur en dessous de la valeur mesurée de moitié. L'approche de White pour déterminer le rayon capillaire effectif est limitée par la détermination de la S_p réelle. L'approche de Liu étant basée sur la perméabilité et la valeur de la hauteur capillaire mesurée, estime une hauteur de capillarité maximale de 64 cm, une valeur bien éloignée de celle mesurée pour nos essais néanmoins le temps de repos et de mesure n'est pas pris en

compte dans l'estimation. Un temps de repos à faible température pourrait donner dans le cas d'essais expérimentaux des valeurs mesurées plus élevées.

L'approche de Terzaghi en estimant le diamètre des pores se rapproche le plus des valeurs expérimentales en utilisant le D_{50} on sous-estime la capillarité de 2,2 cm et en utilisant le D_{10} , la valeur expérimentale est surestimée de 4,5 cm. L'estimation du diamètre des pores semble être le facteur déterminant se rapprochant le plus près des valeurs expérimentales.

Des valeurs sont données dans différentes études déjà citées dans le chapitre 1. Cependant, les essais concernent du sable souvent drainé. L'étude de Hird en colonne donne des valeurs expérimentales de h_c quasi-saturée (1 cm d'écart) et h_c max (1 cm d'écart) très proches de nos essais 2D et ceux malgré un sable utilisé différent. La mise en place de la nappe dans un sol sec est identique cependant le sable utilisé est plus fin avec un $D_{50}= 0.27$ cm et un D_{10} de 0.19 cm.

Tableau IV-2: Répartition de l'eau dans le pilote

Propriétés		Résultats des essais hydrodynamiques	Valeur calculée			Eq.3	Eq.4
Appellations des différentes zones	Dénomination selon Hird and Bolton 2017		d obtenu à partir de Eq. 2	$d=D_{10}$	$d=D_{50}$	$\rho_o = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$	$h_o=13 \text{ cm}$ $\eta=0,00089 \text{ Pa.s}$
Zone insaturée	Sol sec (cm)	60	-	-	-		
Zone capillaire	Zone partiellement saturée mesurée (cm)	11,6±0.9	15,7	-	7,4		
	Niveau capillaire mesuré (quasi-saturée) (cm)	14,1±0.8		11,9	-	7,39	64,73
Zone saturée	Niveau de nappe (cm)	14	-	-	-		

IV.3.2 Application de la dépression

Une fois la capillarité stabilisée, nous procédons à l'extraction grâce à la pompe à vide en suivant le programme d'ouverture des vannes d'extraction développé précédemment.

IV.3.2.A Débits engendrés lors de l'application du programme de dépression

La dépression appliquée par la pompe à vide dans le pilote engendre une aspiration des phases gaz qui est de l'air du sol dans ce cas et également des phases liquides. La dépression appliquée dans le pilote et les débits d'extraction de l'air et des liquides est suivie dans le temps durant la phase MPE. La moyenne des trois essais hydrodynamiques est illustrée ci-dessous avec leurs incertitudes type déduites de l'écart type (Figure IV-1).

La variation la plus importante entre les valeurs des essais a été observée lors du changement des vannes d'extraction. L'ouverture des vannes (V5-V7) ou le changement des vannes (V6-V7 et V7) entraîne une augmentation de pression presque instantanément avant de diminuer très rapidement quelques minutes après, puis lentement au fil du temps. La dépression appliquée a été réalisée avec la même puissance à pression constante. L'ouverture des vannes modifie l'équilibre hydrodynamique du système. Ceci est dû au fait que la pompe a besoin de temps pour atteindre l'équilibre de pression. L'abaissement de l'aspiration (de V5 à V6 par exemple) du fait de l'épaisseur de sol supplémentaire, engendre une dépression plus importante pour aspirer avant mise à l'équilibre.

L'incertitude est plus élevée pendant le changement de vanne, ce qui est normal en raison de la diminution rapide de la pression. Après 15 minutes d'extraction, l'incertitude tend vers zéro. Les différences sont dues à la teneur en eau dans la zone non saturée. Après 1 heure le débit d'eau diminue et ne reste pas constant, il est inférieur à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ au cours des 20 h suivantes. L'absence de point entre 0 et 8 min s'explique par l'absence de phase liquide. En réalité lors de la mise en place de la MPE, le débit d'extraction mesuré au début chute très rapidement jusqu'à devenir quasi nul et difficilement mesurable.

Le débit d'extraction de l'air est assez constant avec une légère baisse du débit lors du changement de vannes. À mesure que le taux d'extraction des liquides augmente, le taux d'extraction de l'air diminue.

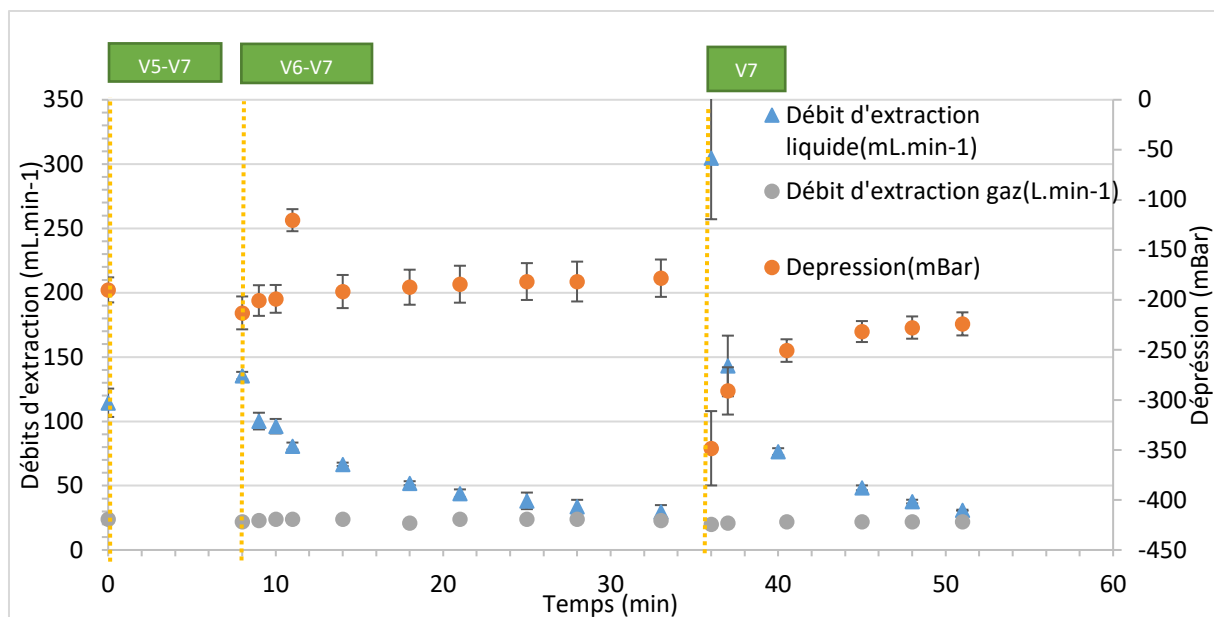


Figure IV-1: Evolution de la pression et des débits d'extraction en fonction du temps

IV.3.2.B Potentiel hydrique dans le pilote

Les tensiomètres T5 donnent un potentiel d'eau dans différents points du pilote pendant l'application du vide et donc pendant l'extraction. On observe habituellement une diminution des valeurs de pression de T5 pendant le drainage des sols saturés. Dans ces travaux, toutes les pressions mesurées sont négatives à cause du vide appliqué sur le pilote. La pression mesurée montre deux régions : une diminution rapide suivie d'une diminution des valeurs plus faibles (Figure IV-2.a).

Les valeurs initiales des trois tensiomètres sont liées à leur position sur le pilote, plus la région est saturée, plus la valeur du tensiomètre est proche de zéro.

Le T_a est placé au niveau de la nappe phréatique. Pendant la MPE cette région est encore saturée. La diminution des valeurs de pression montre ici l'établissement de la valeur de pression négative constante sur le système tout en restant saturée.

Les tensiomètres T_b et T_c sont à 30 cm du fond, les deux régions observées sont impactées par la présence d'eau. La première région est due à l'extraction de l'eau interstitielle mobile par le vide appliqué. La deuxième région correspond à la désaturation des eaux résiduelles du sol. Elle commence à peu près 10 minutes plus tôt que le T_a, elle est due à la plus faible quantité d'eau dans cette région capillaire. La teneur en eau diminue lentement.

Le T_c est proche des points d'extraction. La valeur mesurée indique une teneur en eau plus élevée sur le T_c que sur le T_b en cours du temps malgré un point initiale équivalent. Elle indique que la région du T_b a drainé plus que la région proche du point d'extraction en cours du temps. La région proche du

point d'extraction est composée d'un écoulement d'eau à travers la porosité venant d'autres régions, elle reste alors plus saturée que la région de T_b .

Le potentiel d'eau de T_d est inférieur à celui des trois autres tensiomètres car T_d est dans la zone sèche (Figure IV-2.b). La diminution a la même forme de courbe que les autres tensiomètres avec une augmentation suivie d'une valeur constante jusqu'à environ 70 min. Ensuite, une diminution linéaire est observée jusqu'à environ 140 min suivi d'une augmentation et d'une stabilisation de la valeur mesurée.

À la fin de l'expérience, le T_d est trouvé avec seulement la moitié de l'eau qu'il contient sur son tube de verre ce qui signifie que le sol resté sec. Pour expliquer ces observations, les phénomènes physiques peuvent être pour la première partie similaire à l'observation pour T_b et T_c en commençant par une saturation en eau plus faible dans cette région. Après 70 min le sable est devenu sec, l'extraction sous vide touche alors l'eau contenue dans la partie céramique du tensiomètre. Vers 140 min la partie céramique est asséchée et l'extraction touche l'eau contenue dans la partie verre, qui est alors extrait. L'établissement du flux d'eau constant pendant cette extraction d'eau contenue dans le tube en verre donne des valeurs constantes à la fin de la courbe.

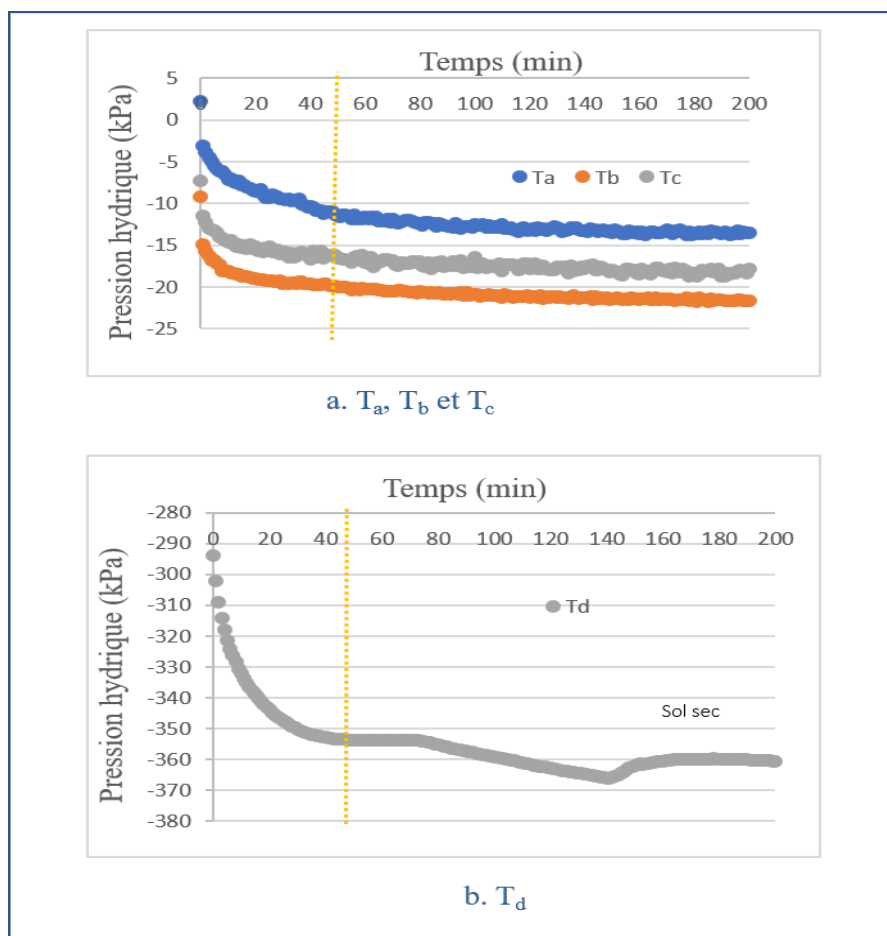


Figure IV-2: Mesures du potentiel hydrique pendant l'extraction

IV.3.2.C Etablissement du cône de dépression

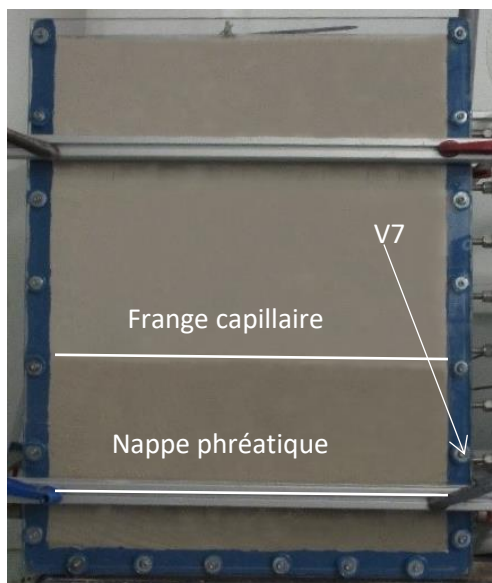
La MPE appliquée à l'aide du programme des vannes d'ouverture montre la formation d'un demi-cône de dépression pendant l'extraction (Figure IV-3). La zone saturée est à 27 cm à $t=0$ min (Figure IV-3.a) et est à 25 cm à $t= 21$ h (Figure IV-3.b.).

Le niveau d'eau diminue au cours des trois premières heures, ceci est dû au fait que la nappe phréatique simulée est confinée. Dans ce cas, aucun ajout d'eau ne peut remplacer l'eau extraite. Après 4 heures d'extraction, le niveau commence à descendre plus près du point d'extraction. Le demi-cône est formé au bout de 16 h, mais 3h après, un niveau palier de 2 cm d'eau commence à se former près du point d'extraction (Figure IV-3.c).

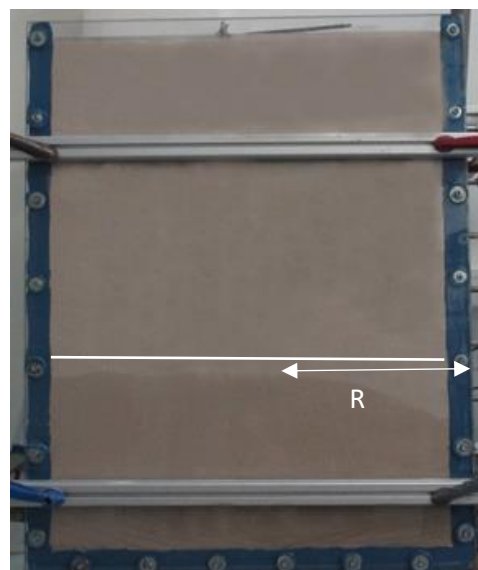
Ce résultat est attendu puisque le sable utilisé est modérément perméable. En effet la forme de demi-cône est significative d'un sol modérément perméable où les pressions d'entre d'air sont faibles (Baker et al. 1999). Elle correspond au cas d'un aquifère uniforme, isotrope et homogène (Singhal et Gupta 2010).

Les contours de ligne d'extraction sont presque circulaires, la vitesse de propagation du cône est linéaire. Dans notre cas, le rayon de dépression du cône (R) est d'environ 24 cm en 21 h de pompage (Figure IV-3.b). On s'attend à ce que l'expansion du cône ne puisse pas s'arrêter avec notre condition expérimentale.

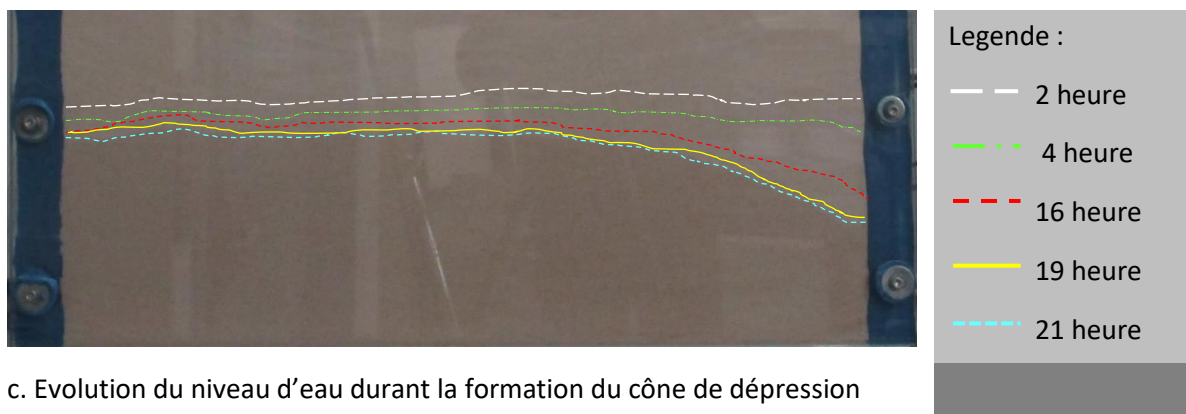
En fait, le cône cesse de s'étendre lorsque la quantité de nappe phréatique prélevée par le pompage est égale à la quantité de recharge de la nappe phréatique dans la zone d'influence. Dans cette expérience, la nappe phréatique simulée n'est pas rechargée.



a. Niveau capillaire initial à t=0min



b. Formation du cône de dépression à t=21h



c. Evolution du niveau d'eau durant la formation du cône de dépression

Figure IV-3: Formation du demi-cône de dépression sur le Pilote 2D

IV.4 Les essais MPE

IV.4.1 Déroulement de l'expérience proprement dite

1 L de polluant de concentration donnée de décane dans de l'hexane est injecté par pompe péristaltique à travers d'un entonnoir placé au milieu du sommet du pilote. Après injection, le sol est recouvert d'une couche d'argile au sommet pour placer un toit imperméable et éviter ainsi la volatilisation du polluant.

Les sept vannes présentes sur le pilote permettent l'extraction du polluant et de représenter les conditions d'extraction de polluants de la MPE. Deux vannes d'extractions sont choisies, une dans la phase gaz et une dans une phase liquide, pour effectuer l'extraction multiphasique. Comme illustré dans la Figure IV-4. Lorsqu'il n'y a plus de phase liquide, un changement de vanne s'opère, afin

d'aspirer la phase liquide en descendant d'une vanne sur le pilote. Le changement et le choix des vannes sont précisés pour chaque essai.

Le changement de vannes en allant de V1 à V7 engendre une hausse de la dépression appliquée dans le système et permet l'extraction.

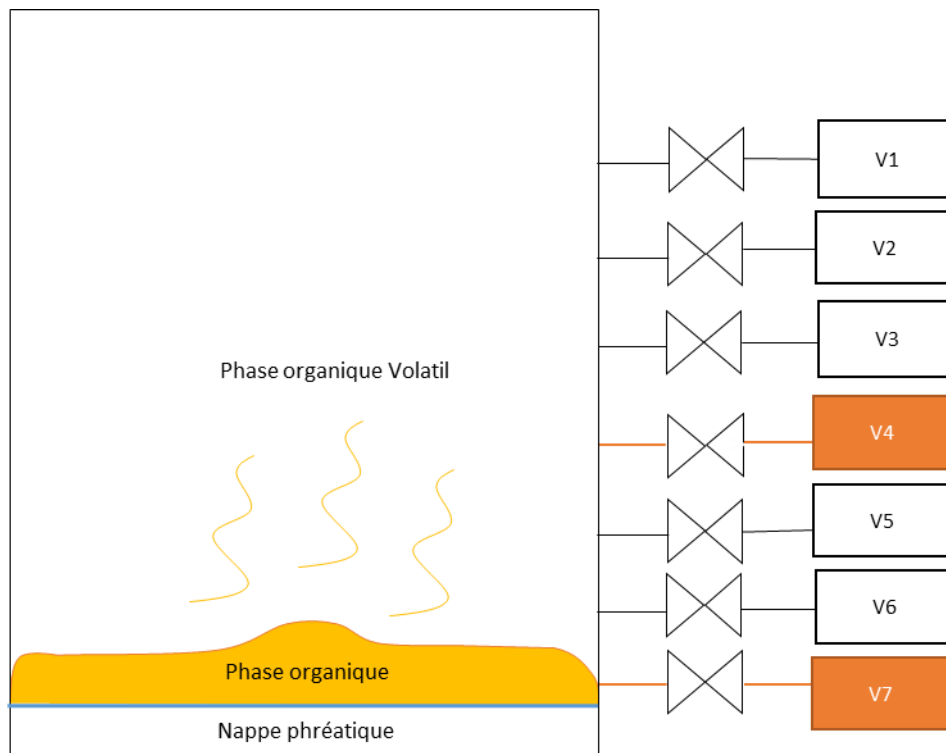


Figure IV-4: Illustration de la sélection de vanne pour l'extraction multiphasique sur le pilote 2D

La phase gaz est extraite au moyen d'une pompe à vide. Elle s'écoule à travers une ligne chauffante et est injecté dans le GC-FID après passage par une vanne 6 voies. Avant analyse, le circuit ainsi que le GC-FID font l'objet d'une purge à l'air. C'est-à-dire que la ligne d'échantillonnage n'est pas reliée au pilote et l'analyse est lancée. Cela permet d'analyser et d'enlever les éventuels résidus de polluant présents dans la ligne d'échantillonnage ou dans la colonne lors de la précédente expérience.

Quant à la phase liquide, des échantillons sont prélevés pendant la manipulation et conservés. Ils sont analysés en fin d'expérience selon le protocole décrit au paragraphe III.4.3 du chapitre précédent.

Une fois l'expérience réalisée des échantillons du sable sont prélevés à différents endroits et analysés.

Plusieurs campagnes d'essais ont été réalisés pour étudier la MPE. Différentes concentrations de n-décane dans l'hexane ont été étudiées. La mesure de la dépression, le débit d'extraction et le potentiel hydrique ont été suivis. Pour ces essais le changement des vannes suit le programme décrit plus haut. Afin de cibler l'extraction de la phase organique et extraire le maximum de contaminant une autre

compagne d'essai a concerné la concentration de 10 g.L⁻¹ de n-décane. Dans cette compagne d'essais, le changement de vannes suit cette fois-ci le niveau de PLNA observé.

Cette compagne d'essai que nous qualifierons d'extraction dynamique peut comprendre plus de 3 étapes d'ouverture/fermeture de vannes. Le Tableau IV-3 résume les conditions expérimentales de ces différentes compagnes d'essai.

Tableau IV-3: Conditions expérimentales

	Campagne de Test 1	Campagne de test 2	Campagne de test 3	Campagne de test 4
Phase organique	10 g.L⁻¹ de n-décane	50 g.L⁻¹ de n-décane	10 g.L⁻¹ de n-décane	10 g.L⁻¹ de n-décane
Débit d'injection de la phase organique (mL.s⁻¹)	1,5	1,5	1,40	1,5
Niveau de nappe (cm)	14			
Protocole de changement de vannes	Programme fixe			Extraction dynamique

IV.5 Résultats des expériences

IV.5.1 Infiltration de la pollution sur sable

Afin de suivre l'infiltration du polluant ainsi que son extraction, un colorant a été rajouté au polluant. Divers colorants sont cités dans la littérature comme précisé dans le chapitre 1. Les principaux sont le Suddan IV, l'oil red. Il existe également le β -Carotène. Des gammes étalons ont été testées sur la phase organique. Les colorations se sont avérées efficaces à de faibles teneurs. Lors des essais pilote, il a été constaté que sur sol sec la coloration du polluant ne s'est pas avérée efficace. La visibilité du polluant était possible mais moins perceptible au franchissement de la frange capillaire.

Concernant les essais avec contaminant par phase organique, 1 litre de polluant (concentration donnée de n-décane dans l'hexane) coloré par deux colorants différents, en l'occurrence le « Oil red » et le Suddan III a été injecté au centre au-dessus du pilote à l'aide d'une pompe avec un débit moyen de 1,5 mL.s⁻¹.

4 essais ont été effectués pour déterminer une moyenne du temps de contact avec la zone capillaire et la zone saturée et surtout pour estimer le temps du début de l'extraction. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous. Le polluant effectue une migration verticale jusqu'à la frange capillaire en 35 min environ et atteint la zone quasi-saturée en 55 min en moyenne. Le système a ensuite besoin de trois heures pour atteindre l'équilibre avec la mise en place d'une lentille NAPL en haut de la frange capillaire.

Tableau IV-4: Exemple de temps de contacts sur quelques essais

Essai	A	B	C	D
Temps de contact avec la Franche capillaire	34 min 52	35 min 41	35 min 40	31min
Temps de contact avec la zone saturée	59 min 46	58 min 88	54 min 05	50min04
Colorant utilisé	Suddan III (400mg)	Oil Red (400mg)	Oil Red (400mg)	Oil Red (400mg)

Le choix des 3 h est un choix arbitraire basé sur l'observation des essais. Comme le montre le tableau IV-4, le polluant effectue une migration verticale jusqu'à la frange capillaire en 35 min environ et atteint la zone quasi-saturée en 55 min en moyenne. Après contact avec la zone quasi saturée, le polluant commence à migrer latéralement. Laisser un temps de repos trop important dans un milieu poreux aussi perméable que le HN31, permettrait une part de volatilisation du contaminant plus importante.

La propagation du polluant peut être visualisée à travers la surface transparente du pilote. Comme le montre la Figure IV-5, la pollution traverse différentes zones du milieu poreux. Le polluant s'infiltré par gravité dans la zone non saturée, puis lentement à travers la frange capillaire jusqu'à ce qu'il s'accumule, et se propage latéralement sur la nappe phréatique. Cette observation est en adéquation avec les observations de plusieurs travaux antérieurs (Neumann, 1997; Cápiro et al. 2007 ; Pasha et al., 2014 ; Kacem et al. 2019). La formation de la lentille de la phase organique se fait en 3 heures dans notre cas. Dans le cas, d'hexane et décane, bien que le premier soit très volatile, une migration verticale avec une faible composante horizontale est observée en formant un cône. Dans un premier temps la vitesse de migration est importante pour traverser la zone sèche. Puis au niveau de la frange capillaire du fait des pressions inertielles, la vitesse de migration diminue avec la teneur résiduelle en eau présente dans cette zone. Une vitesse de migration donc qui diminue au fur et à mesure de la migration puisque la teneur en eau augmente dans le sable du fait du gradient de teneur en eau

présent par la capillarité. Au contact de la zone quasi-saturée, la saturation des pores étant proche de 1, le polluant ne peut plus migrer verticalement. Les pressions accumulées dans cette zone contribuent à la migration et l'étalement latérale du contaminant. La vitesse moyenne de la phase organique dans la zone sèche est de l'ordre de $1,6 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et dans la capillarité insaturée de $0,6 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

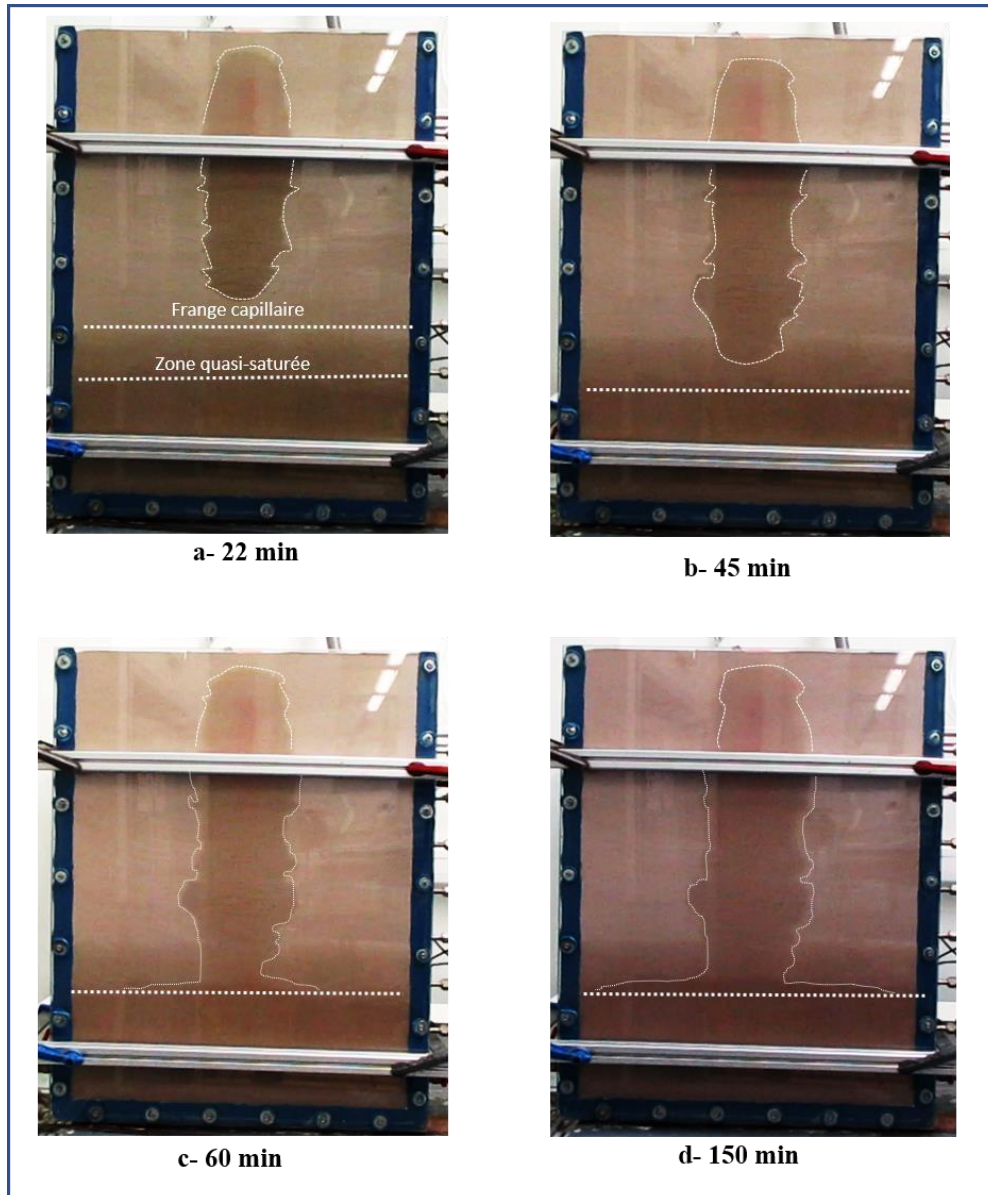


Figure IV-5: Propagation de la pollution en fonction du temps

Une des observations également faite est la présence de petits étalements latéraux du contaminant. Ces discontinuités d'écoulement sont causées par la mise en place du sable dans le pilote créant des petits écoulements préférentiels. Très petites au passage de l'écoulement, elles s'agrandissent avec le temps et d'un volume plus important de la phase organique. Elles affectent légèrement l'écoulement et la migration. Tous les essais, bien qu'ayant été minutieux lors de la préparation du milieu poreux présentent ces discontinuités de manière plus ou moins importante. La mise en place du sable garde

en mémoire les strates de dépose du sable. Les hétérogénéités d'écoulement ne se font qu'à petite échelle comparé à l'écoulement principal.

IV.5.2 Application de la MPE

IV.5.2.A Suivi de la concentration du n-décane lors de l'extraction

Les essais présentés ci-dessous sont des essais effectués avec du n-décane à 50 g.L^{-1} dont les teneurs d'extraction sont présentés en phase gaz et en phase liquide.

L'extraction totale montre une augmentation de la concentration de polluants en phase gazeuse et en phase liquide pendant les 50 premières minutes. Chaque augmentation de la dépression pendant le changement de vannes entraîne une augmentation de la concentration de n-décane extraite dans la phase gazeuse liée à la hausse de débits engendrés (Figure IV-6-a et Figure IV-7).

Lorsque le débit du liquide est inférieur à 2 mL.min^{-1} (environ 100 fois inférieur au débit moyen d'extraction du liquide), la phase extraite est principalement gazeuse. Nous considérons alors que nous sommes en configuration SVE (extraction sous vide) où la phase gazeuse a été extraite principalement pendant 1300 min. La fin de la configuration SVE est considérée pour des quantités faibles et constantes d'extraction de n-décane. Dans notre cas, les valeurs quasi constantes commencent à 1000 min mais le seuil d'arrêt de la SVE a été fixée par la limite de détection de GC-FID de 0,5 ng, qui correspond à $0,002 \text{ mg. L}^{-1}$. Lorsque la limite de détection est atteinte à trois reprises l'essai est terminé.

A la fin de la phase MPE, en l'absence de phase liquide (à partir de 51 min), la concentration dans la phase gazeuse augmente considérablement. Deux causes ont été identifiées pour expliquer cette hausse. Premièrement, la baisse du débit d'extraction liquide engendre un débit d'extraction de gaz supérieur augmentant ainsi la concentration de gaz. La deuxième cause est la réduction de la teneur en eau dans la frange capillaire saturée et insaturée facilitant l'extraction des gaz. La teneur en eau étant réduite, la porosité du sol augmente et les gaz sont extraits plus facilement. L'établissement du processus d'extraction par SVE est observé sur la concentration de polluants extraits au fil du temps. Le comportement de la courbe (Figure IV-6-b) à cette étape est équivalent aux trois étapes d'une courbe SVE typique définie par la phase d'extraction initiale suivie par la phase d'évaporation et la phase de diffusion (USEPA, 1994 ; Kacem et al., 2017). Pendant cette étape, la zone capillaire a été séchée. Ceci est corrélé avec la baisse du débit d'extraction et la désaturation du sol dans l'eau observée lors de l'essai hydrodynamique. Ainsi, la hausse de dépression favorise l'extraction du n-décane

Au fur et à mesure de l'extraction, un plateau est observé à 1.6 mg.L^{-1} montrant la teneur maximale présente dans le gaz. Par la suite, une décroissance lente est constatée à partir de 500 min jusqu'à la limite de détection.

Le comportement du gaz peut être résumé de la façon suivante : une hausse de la concentration en n-décane est observée pendant la MPE durant 51 min. Cette dernière s'accroît à la fin de la MPE (130 min environ) pour atteindre un plateau jusqu'à 300 min avant de décroître de manière prononcée jusqu'à atteindre la limite de détection à 1100 min. En phase liquide, les concentrations extraites sont plus élevées lors des ouvertures des vannes. Cependant l'incertitude en phase liquide est importante. La reproductibilité n'est pas observée dans cette phase.

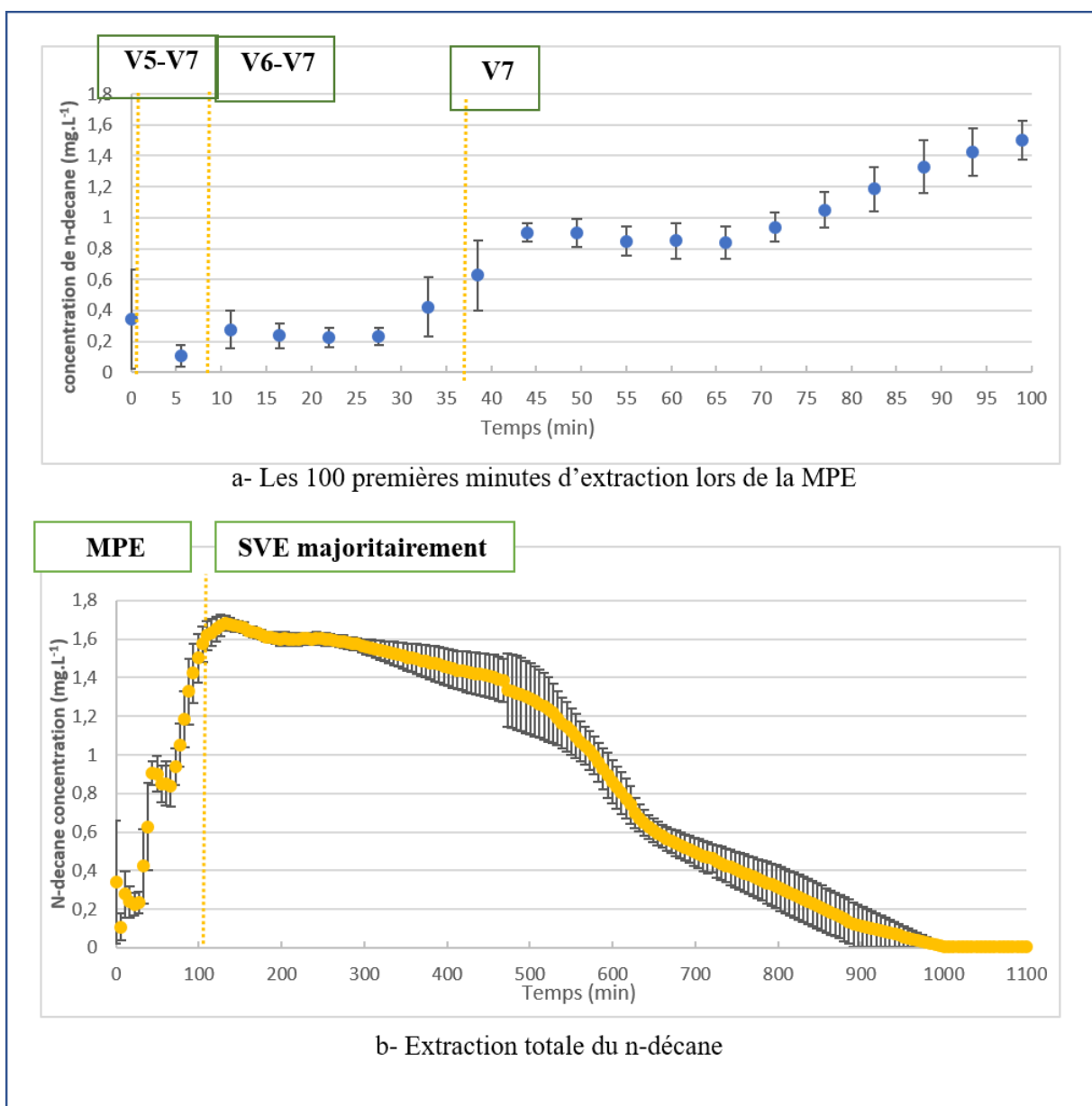


Figure IV-6: Concentration du n-décane dans la phase gaz pendant la MPE en fonction du temps pour le test de référence

Le volume liquide extrait est d'environ $5,2 \pm 0,4$ L à la fin de l'extraction. Le n-décane extrait en phase liquide est très faible en quantité extraite et en concentration par rapport à la phase gazeuse. L'erreur sur les résultats de répétabilité est supérieure à la concentration dans le cas de la phase gazeuse.

En concentration liquide, un changement de vanne induit une légère augmentation de la concentration de n-décane. Les quantités de n-décane extraites sont très faibles. Le premier point est plus élevé en raison de l'extraction de la PLNAL.

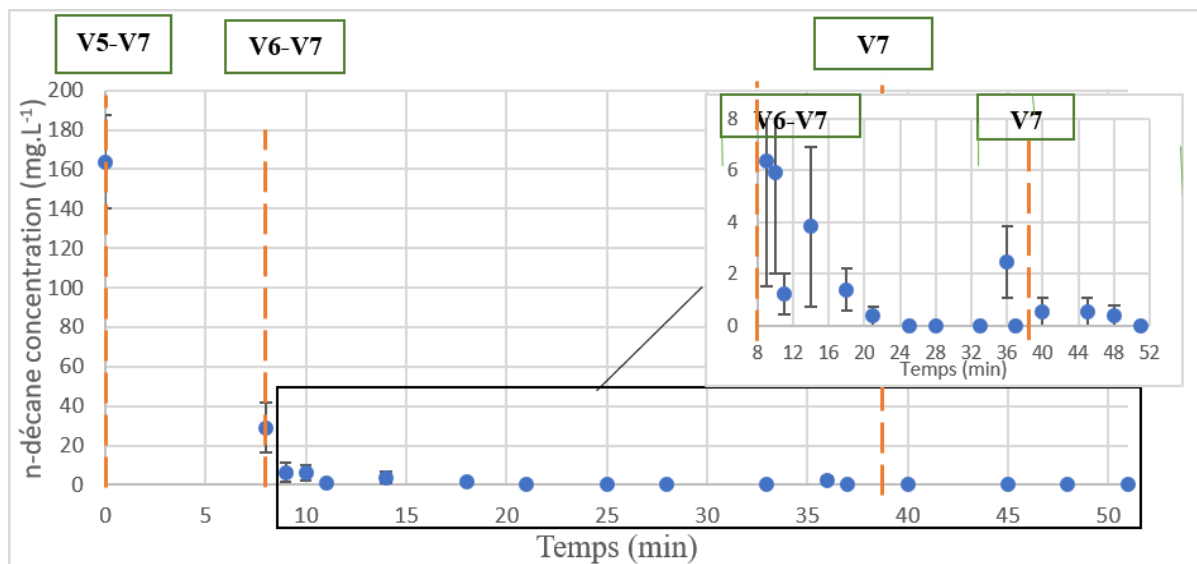


Figure IV-7: Concentration du n-décane dans la phase liquide durant l'extraction MPE en fonction du temps pour le test de référence

La majeure partie du polluant a été extraite lors de l'extraction en phase gazeuse (20,5 g environ à partir de 50 g injectés initialement) et non lors de l'étape d'extraction MPE (0,623 g). Elle est due à la volatilité du n-décane augmentée par la dépression appliquée. Le pilote 2D permet d'extraire 41.2% du polluant injecté dans lequel 99,4% du polluant a été extrait en phase gazeuse. La volatilisation du n-décane peut le transférer dans les milieux poreux vers le haut du pilote. L'étape de préparation de l'expérience et l'attente de l'infiltration du polluant a aussi engendré une perte en polluant non mesurable. Ces pertes de n-décane sont la raison principale pour laquelle l'efficacité n'atteint pas 100%.

Bien que la majorité du polluant soit extraite en phase gaz et durant la configuration SVE, cette efficacité est la résultante de la MPE permettant l'extraction de liquide et la désaturation de la frange capillaire et de la zone quasi-saturée.

IV.5.2.B Suivi visuel de l'extraction :

Les photos de la Figure IV-8 sont des observations visuelles de la saturation des polluants avec application d'un traitement d'image en augmentant le contraste afin de mettre l'accent sur le contour de la zone polluée ainsi que des lignes discontinues sont ajoutées afin de permettre cette visualisation. Deux contrastes sont observés : le contraste foncé montre une saturation en polluant plus importante que le contraste clair.

On observe que pendant les premières minutes des Figure IV-8.a et Figure IV-8.b (V5 et V7 ouvertes) et Figure IV-8.c (V6 et V7 ouvertes), la fraction liquide et en particulier la PLNA est déplacée vers les points d'extraction. Il a été constaté que la vanne V5 ne participe pas à l'extraction de la phase liquide dans la zone saturée partielle. A partir de 36 min seule la vanne V7 est ouverte, la zone de pollution saturée (couleur foncée) se déplace en premier jusqu'à environ 100 min, où seule la couleur claire est observée (Figure IV-8. d).

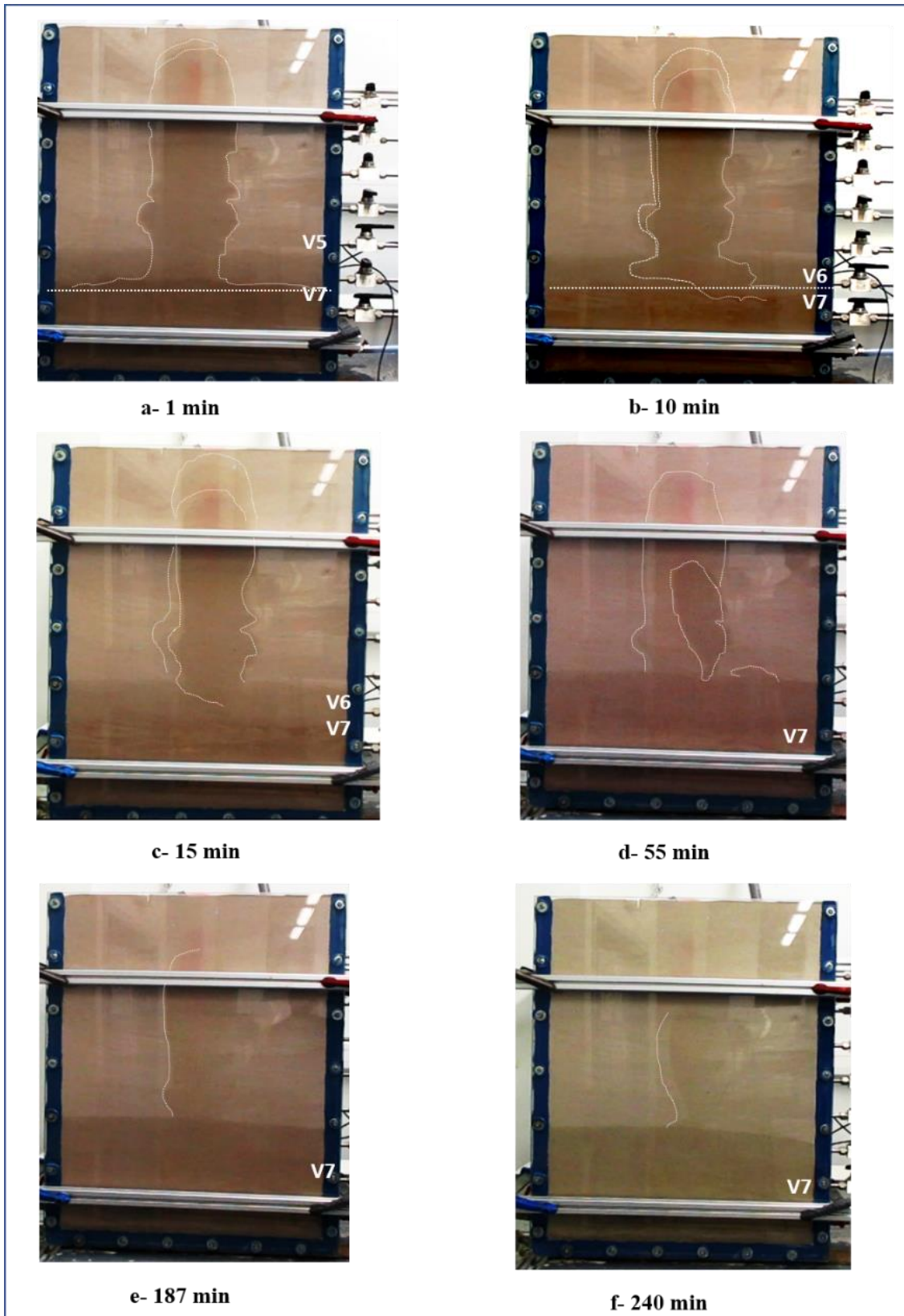


Figure IV-8: Observation de l'extraction de la phase organique dans le temps

IV.5.3 Effet du programme de changement des vannes

La campagne expérimentale 3 vise à étudier l'impact du programme de changement de vannes sur l'extraction et donc l'influence de l'abaissement du puit d'aspiration. L'essai vise à réduire le volume d'eau extraite en suivant le niveau PLNAL où l'extraction sera toujours à ce niveau. Dans chaque essai, le programme de changement de vanne a été effectué en fonction de la variation du niveau visuel de PLNAL. Dans cette condition, la vanne ouverte supérieure peut être une vanne allant de la V1 au V6. Lorsqu'aucune phase liquide n'est plus extraite, la vanne ouverte est changée. Les résultats n'ont été étudiés que pour l'étape MPE. Dans ce cas, la durée a été réduite à 33 minutes. Dans cette configuration les étapes de changement d'ouvertures de vanne sont plus nombreuses que celles de la campagne Test 1 composé de 3 étapes fixes.

Les résultats montrent que l'extraction dirigée vers la phase PLNAL réduit considérablement le volume d'extraction de liquide aqueux, puis le volume total de liquide extrait (Tableau IV-5). Cependant, l'extraction dans la phase PLNAL montre une efficacité d'extraction considérablement réduite de contaminant en phase gazeuse. Cela peut être dû à l'accumulation du polluant sur la phase PLNAL limitant l'évaporation. Les teneurs en n-décane en phase liquide montre une extraction nettement en hausse comparé à une extraction fixe. Une extraction ciblée utilisée en site réel permet d'aspirer plus de contaminant en phase liquide et en même temps de réduire le volume liquide à traiter. Nos résultats corroborent donc les observations de terrain.

Tableau IV-5: Résultats d'extraction pour l'étape MPE

	Protocole d'ouverture de vanne fixe	Ouverture des vannes fonction du débit d'extraction liquide
n-décane extrait en phase gaz (mg)	115	3,5
n-décane extrait en phase liquide (mg)	3,75	966,4
Volume liquide extrait total (L)	4,2	2,5

IV.5.4 Effet de la concentration initiale

L'un des paramètres influençant les procédés de dépollution des sols est la teneur en contaminant dans le milieu poreux. Pour mettre en évidence cette influence, trois essais ont été effectués pour trois concentrations initiales différentes de n-décane dans l'hexane à savoir : 10, 50 et 100 g.L⁻¹. Les conditions d'ouverture des vannes, le niveau de la nappe ainsi que le volume injecté, soit 1L, restent inchangées.

IV.5.4.A Concentration du n-décane dans la phase gaz

La Figure IV-10 représente l'évolution de la concentration du n-décane extrait dans la phase gaz durant toute l'extraction alors que la Figure IV-9 ne concerne que la MPE, soit la première étape d'une extraction complète. Les concentrations augmentent avec les changements d'ouverture des vannes qui permettent une extraction dans le sol non saturé. Il est possible d'observer que les essais avec la concentration initiale la plus haute génèrent une courbe de concentration de plus grandes concentrations par rapport aux deux autres courbes. Les essais à 100 g.L⁻¹ sont les plus étalés en intervalle de reproductibilités par rapport aux deux autres concentrations.

Bien que pour de 50 g.L⁻¹ l'essai n'a été effectué que deux fois, on remarque une bonne reproductibilité des résultats entre les deux essais. On observe aussi que les essais sont un peu moins reproductibles après l'ouverture de la vanne V7. Néanmoins, les tendances observées demeurent les mêmes quelle que soit la concentration utilisée et ce en MPE comme en extraction complète. Les commentaires concernant cette tendance décrits pour 50 g.L⁻¹ au paragraphe IV.5.2.A, restent valables pour les deux autres concentrations.

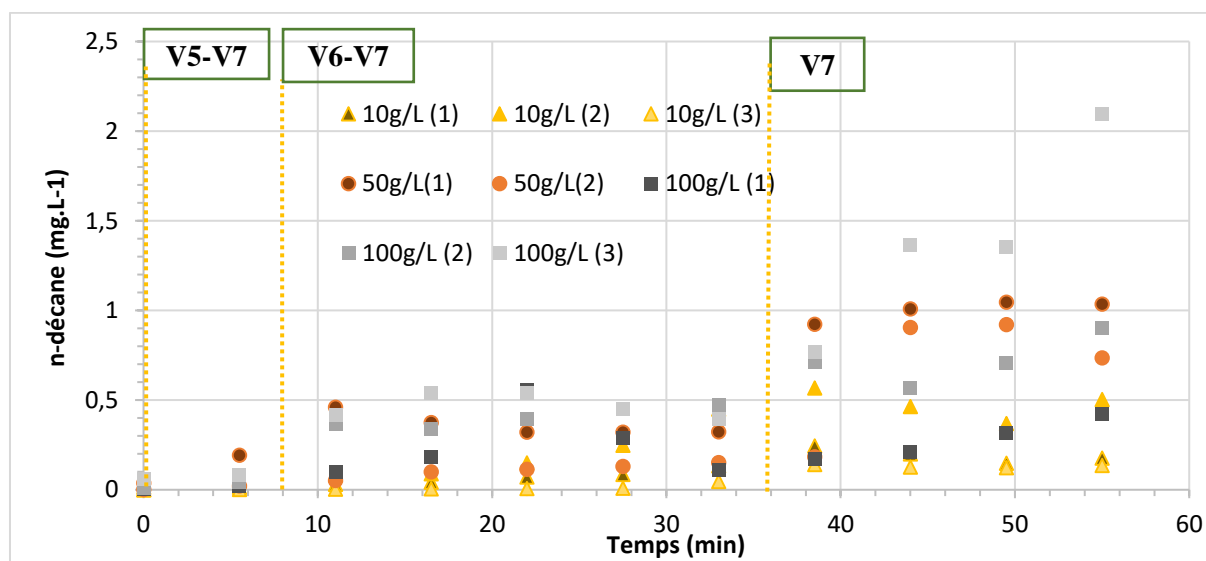


Figure IV-9: Concentration du n-décane dans la phase gaz phase durant l'extraction pendant la phase MPE

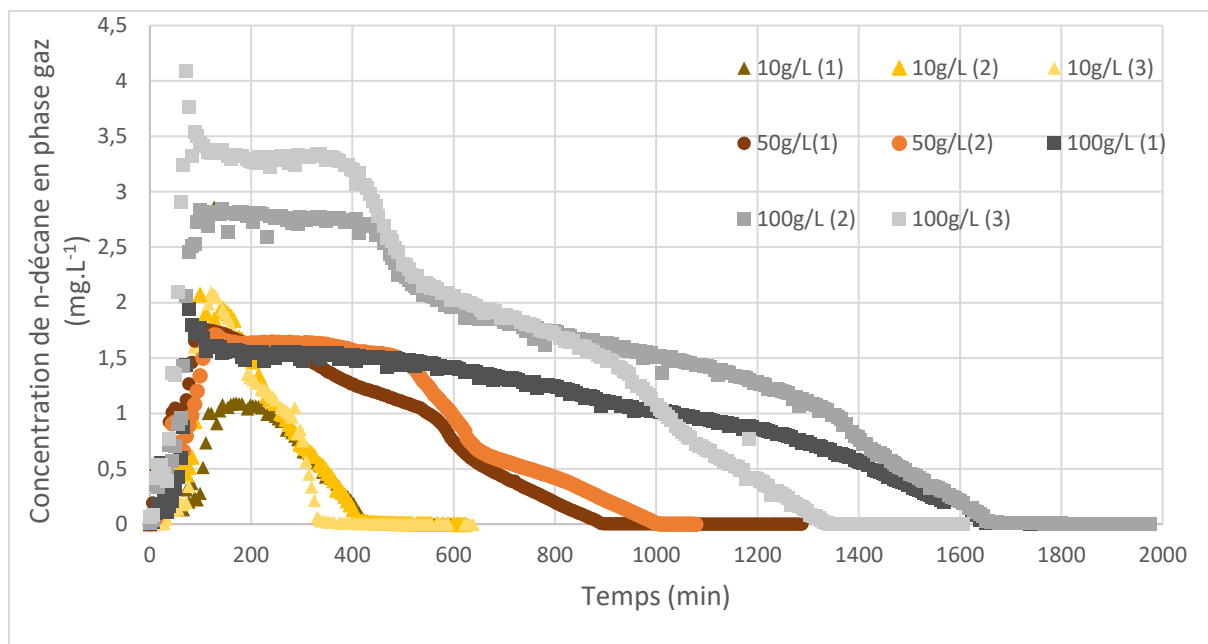


Figure IV-10: Concentration du n-décane en phase gaz durant l'extraction

IV.5.4.B Concentration du n-décane dans la phase Liquide

L'analyse des concentrations en phase liquide extraite montrent qu'à part les essais avec concentration 50 g.L^{-1} qui commencent à une concentration autour de 180 mg.L^{-1} au point 0, les autres essais ont montré des points à basse concentration même à $t=0$. La Figure IV-11 est présentée avec un axe de concentration ayant un maximum à 8 mg.L^{-1} afin de pouvoir visualiser les points de concentration pour les essais à 10 et à 100 g.L^{-1} . Ainsi on constate que pour les essais à 100 g.L^{-1} la concentration initiale varie entre 0 et $6,63 \text{ mg.L}^{-1}$ alors que pour les essais à 10 g.L^{-1} elle varie entre 0 et $4,37 \text{ mg.L}^{-1}$. Ensuite la concentration est nulle pour le reste des échantillons prélevés indiquant une extraction de la phase aqueuse seule. Il est possible qu'une plus grande quantité de phase organique ait été extraite entre 0 et 8 min que nous n'avons pas pu détecter par manque d'échantillonnage pendant ce temps.

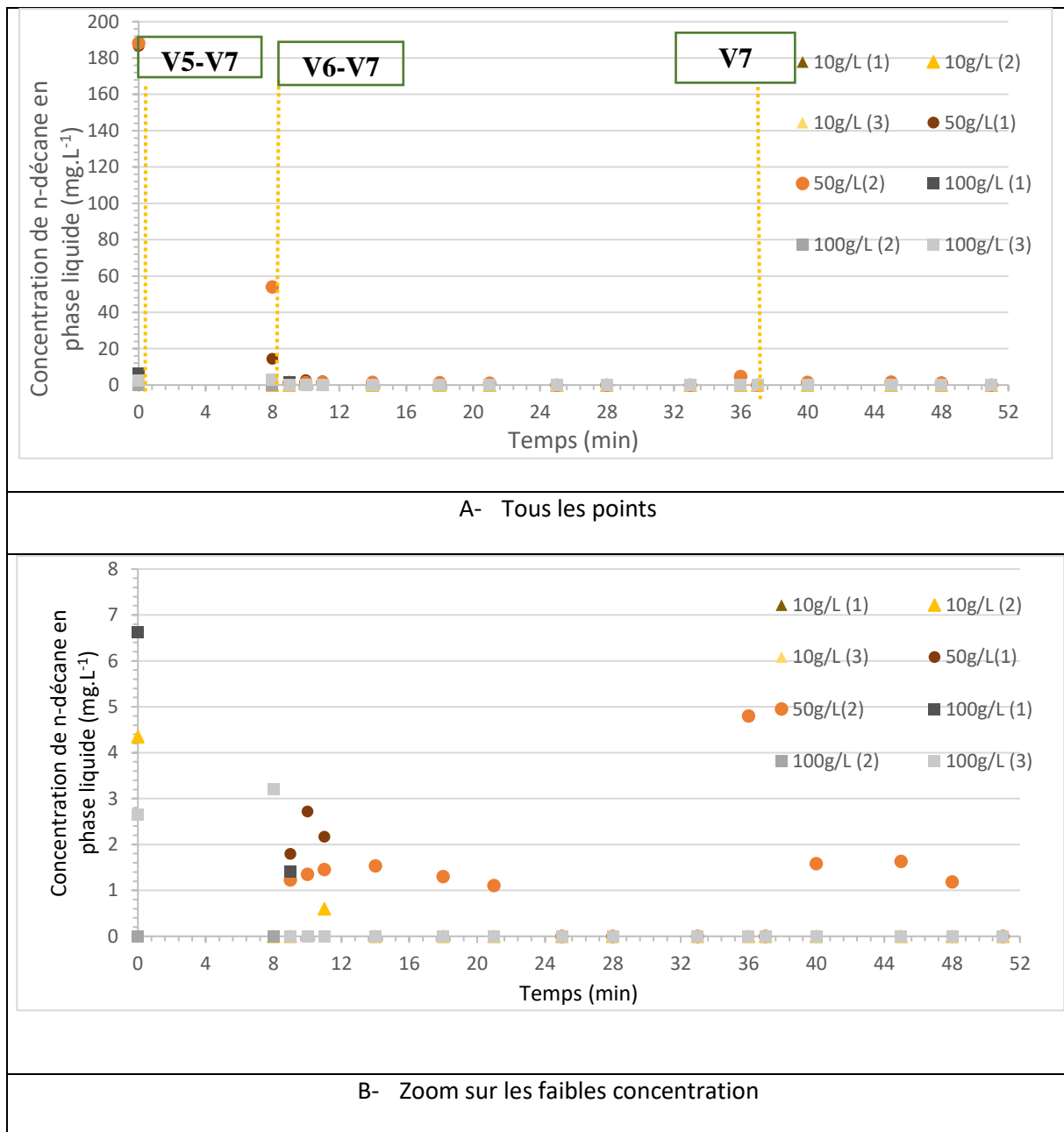


Figure IV-11: Concentration du n-décane en phase liquide durant la MPE

IV.5.4.C Rendements des différents tests

Le Tableau IV-6 présente les moyennes de trois essais par concentration avec l'écart-type correspondant.

On remarque que l'augmentation de la concentration entraîne un temps d'extraction des polluants plus long. Cependant, la relation entre la concentration et le temps d'extraction n'est pas

proportionnelle. Une augmentation de la concentration d'un facteur 5 entraîne une augmentation du temps d'extraction d'un facteur de 2,21 et une augmentation de la concentration d'un facteur 10 entraîne une augmentation du temps d'extraction d'un facteur de 2,93 en moyenne.

En phase liquide, la quantité maximale de n-décane extraite au cours d'un essai est de 141,42 mg correspondant à 0,28% du polluant injecté, nos essais montrent qu'une très faible proportion de contaminants est extraite en phase liquide durant la MPE.

Les conditions hydrodynamiques étant les mêmes, le volume de liquide extrait est pratiquement le même quelle que soit la concentration.

L'efficacité est meilleure pour une plus faible concentration injectée. Ce résultat est dû aux pertes de polluant libéré par volatilisation pendant la préparation et l'extraction. En effet la durée de l'essai étant plus petite, la perte du polluant est donc réduite. Cela démontre également une prédominance de l'extraction des COVs en phase gaz.

Tableau IV-6: Extraction du n-décane pendant l'application de MPE pour différentes concentrations

	10 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	100 g.L ⁻¹
Quantité extraite en phase gaz durant la MPE (mg)	120 ±50	510 ±50	430 ±70
Quantité extraite en phase liquide durant la MPE (mg)	4 ±2	110 ±20	4,35 ±2,06
Quantité extraite totale durant la phase MPE (mg)	120 ±50	620 ±100	440 ±90
Quantité extraite totale (mg)	7500±600	21000 ±2000	53000 ±6000
Efficacité d'extraction	75%	40%	50%
Temps d'extraction total (min)	614 ±6	1200 ±200	1800 ±200
Volume liquide extrait total (L)	5,1 ±0,2	5,2 ±0,4	5,67 ±0,02

IV.6 Conclusion

Différents essais ont été effectués sur le pilote 2D afin de reproduire des conditions de terrain appliquant la MPE. Les essais hydrodynamiques ont permis d'appréhender et d'établir le profil de fonctionnement du pilote MPE en 2D. Ces essais ont permis d'établir une reproductibilité des débits d'extraction, de dépression appliquée et de potentiel hydrique.

Ce chapitre vise à reproduire en laboratoire, à l'échelle pilote, le procédé MPE. Différents essais ont été effectués sur le pilote 2D afin de reproduire des conditions de terrain. Les paramètres hydrodynamiques et le comportement des polluants dans la phase gazeuse et liquide ont été suivis. L'influence de l'application de la profondeur du puits d'extraction a été étudiée. Ces essais en hydrodynamique ont permis d'établir une reproductibilité des débits d'extraction, de dépression appliquée et de potentiel hydrique.

Les résultats des tensiomètres ont permis de suivre la saturation en eau du milieu poreux. Cette désaturation est réalisée par le pompage de l'eau. Le cône de dépression apparaît et le sol est asséché par le procédé appliqué. Un des intérêts majeurs de la MPE observé dans ces essais n'est pas l'extraction de la phase flottante directement mais la capacité de la MPE à désaturer rapidement un sol et ainsi faciliter l'extraction du contaminant en phase gazeuse. La dépression appliquée permet de sécher le milieu poreux et favorise la volatilisation du contaminant. Bien que le n-décane soit plus lourd que les PLNAL classiques, il est traité correctement par la MPE. Compte tenu des faibles teneurs obtenues en phase liquide, une partie importante du polluant se volatilise avant analyse, à travers les pores du média poreux. La meilleure efficacité a été obtenue pour la faible concentration initiale. Le système de changement de vanne qui reproduit le fait d'abaisser la profondeur de pompage montre l'efficacité de l'extraction du polluant en phase liquide. L'abaissement du puits d'extraction permet de réduire l'étape dominante de la SVE et d'accélérer ensuite l'extraction des contaminants. Se concentrer sur la phase PLNAL permet de réduire le volume de liquide extrait et d'extraire plus de contaminant en un temps plus court.

L'extraction dynamique, en suivant la phase organique, permet une extraction plus efficace des phases liquides (en volume et en concentration) et de réduire le volume de liquide extrait. Néanmoins le rendement en configuration MPE demeurent très faible par rapport au protocole d'extraction ciblé avec temps d'extraction plus important par vanne.

Concernant l'effet de la concentration, la hausse de concentration (multipliée par 10) en contaminant augmente considérablement le temps de traitement (environ 2,9 fois supérieur) à volume équivalent de contaminant. Une hausse de la concentration (multipliée par 5) entraîne un temps de traitement d'un facteur 2,2. La relation entre la concentration et le temps de traitement est non proportionnelle.

L'efficacité est meilleure pour une plus faible concentration injectée. Ce résultat est dû aux pertes de polluant libéré par volatilisation pendant la préparation et l'extraction. En effet la durée de l'essai étant plus petite, la perte du polluant est donc réduite.

Cela démontre également une prédominance de l'extraction des COVs en phase gaz.

Enfin, on peut avancer que dans le cas du n-décane, l'efficacité de la MPE est bien avérée même si on note que la quasi-totalité du contaminant est extraite en phase gaz. Bien qu'une amélioration de l'échantillonnage soit à faire en phase liquide, une grande partie du contaminant se volatilise dans l'air compte tenu de l'absence d'eau dans le sable et de la haute perméabilité du milieu poreux.

V.1 Introduction

Le sol est particulièrement complexe et rarement homogène. Quand il est pollué son traitement est extrêmement difficile par la présence de zones imperméables plus ou moins importantes situées à différents endroits dans le sol. En effet il arrive souvent de rencontrer dans un sol des formations de sol ayant d'autres propriétés physiques qui s'étendent sur des distances importantes. Le fait que des formations différentes rencontrées soit imperméable peut fausser les prévisions du fonctionnement de la MPE. Il a été constaté que le traitement par la MPE de ce type de sol nécessite plus de temps impliquant une dépense énergétique supplémentaire.

Déjà présentés dans le chapitre I, certains travaux traitant de l'infiltration de polluant organique se sont intéressés à simuler sur pilote de laboratoire de tel phénomène. La plupart de ces travaux concerne plutôt l'infiltration de la PLNAD dans un sol hétérogène simulé.

Le principe consiste en la création de zones imperméables (souvent composées de sable fin) dans le sol homogène perméable qui remplit le pilote. Ces zones ou barrières imperméables peuvent couper des flux d'écoulement de fluides préférentiels ou jouer un rôle de réservoir retenant le contaminant.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'application de la MPE à un sol hétérogène à l'aide de notre pilote de laboratoire 2D et de déterminer les mécanismes interférant l'extraction de COVs sur le procédé MPE. Le milieu poreux choisi simule le cas d'un sol hétérogène. Ce dernier est composé du sable HN31 auquel ont été rajoutées des zones imperméables.

V.2 Conditions expérimentales

V.2.1 Introduction

Le même protocole expérimental décrit dans les chapitres III et IV a été utilisé à savoir le compactage du sol, la création de la nappe et le programme fixe d'ouverture des vannes.

Comme pour le cas du sol homogène, le contaminant est coloré pour observer le flux de PLNAL pendant l'injection et l'application de MPE. Le n-décane dans l'hexane a été choisi pour représenter le contaminant de PLNAL concentré à 50 g.L⁻¹. L'expérience étudiée en chapitre IV avec un sol homogène pour une concentration de 50 g.L⁻¹ servira comme configuration de référence dans ces travaux. Le sol hétérogène est simulé en utilisant du sable HN31 et en lui insérant des barrières de mélange d'argile et de sable dans différents endroits. Trois configurations de sol hétérogène sont testées dans lesquelles la position et le nombre de barrières imperméables sont différents.

Comme pour la configuration de référence, un suivi du potentiel hydrique dans différents endroits du sol pendant l'extraction est réalisé à l'aide de tensiomètres pour les trois autres configurations. La phase gazeuse et la phase liquide sont analysées par chromatographie en phase gazeuse afin de suivre la concentration de polluants dans le temps. Le sol est collecté à différents endroits du pilote, et analysé pour vérifier la rétention du polluant dans le sol et en particuliers par les barrières d'argile après application de la MPE.

V.2.2 Les configurations testées

Afin d'étudier la MPE sur un sol hétérogène, des expériences ont été menées sur du sable contenant une ou deux barrières de 40 cm de largeur, 10 cm de profondeur et 5 cm d'épaisseur. Ces barrières ont été placées dans le sable comme suit :

- Configuration de référence : uniquement sable sans barrière d'argile. Cette configuration déjà étudiée au chapitre IV, permet les comparaisons avec les autres configurations (Figure V-1-a).
- Configuration 1 : une barrière de 50% de kaolin et 50% de sable placée à 50 cm du bas du pilote côté gauche (Figure V-1-b).
- Configuration 2 : à la configuration 1 a été rajoutée une autre barrière identique mais placée au milieu du pilote et à 33 cm du bas (Figure V-1-c).

Ces deux configurations ont été choisies de sorte à avoir la présence d'une barrière dans la zone sèche (configuration 1 et 2) et la présence d'une barrière dans la zone capillaire (configuration 2). Cette dernière configuration permet aussi de tester l'effet de la présence de deux barrières sur l'opération de dépollution.

L'emplacement de la barrière en configuration 1 a pour objectif de retarder l'écoulement de la phase organique et d'étudier le relargage du contaminant sur l'efficacité de la MPE.

La configuration 2 permet de tester l'effet de la présence de deux barrières sur l'opération de dépollution à savoir l'étude d'un retard d'écoulement combiné à une barrière favorisant le piégeage de la phase organique.

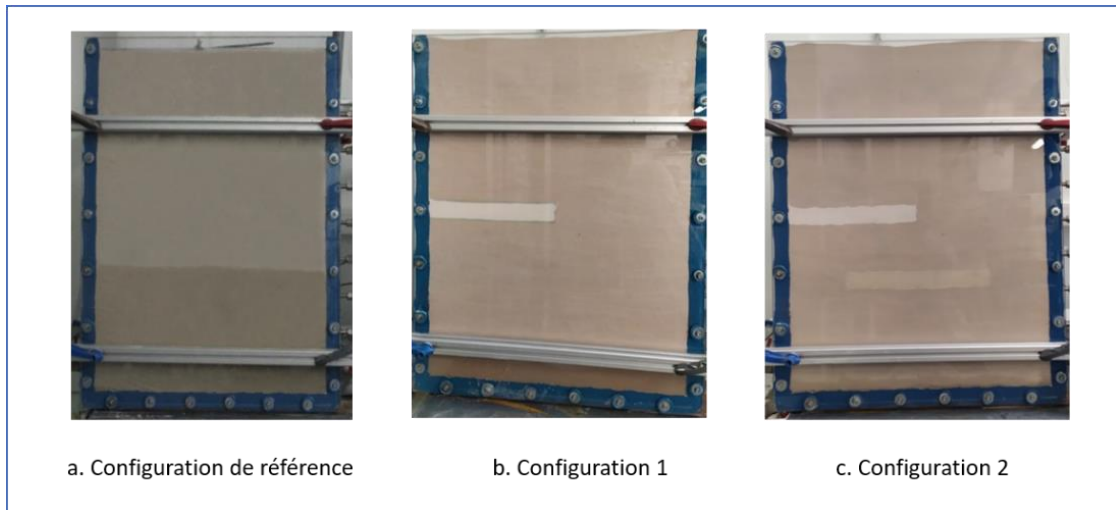


Figure V-1: Photos des configurations utilisées avant les expériences

Au préalable à ce choix de configurations, une configuration nommée configuration 0 composée de 100% de Kaolin et placée au niveau de la nappe, a permis de mettre en évidence la présence de fissures dans la barrière. Ces fissures, visibles à l'œil nu dès la mise en place de la nappe sont dues à une rétractation de l'argile dont le volume diminue en contact de l'eau. Ces fissures s'accroissent au cours de l'extraction (Figure V-2). Les détails concernant les expériences réalisées sur cette configuration sont développés en annexe V-1.

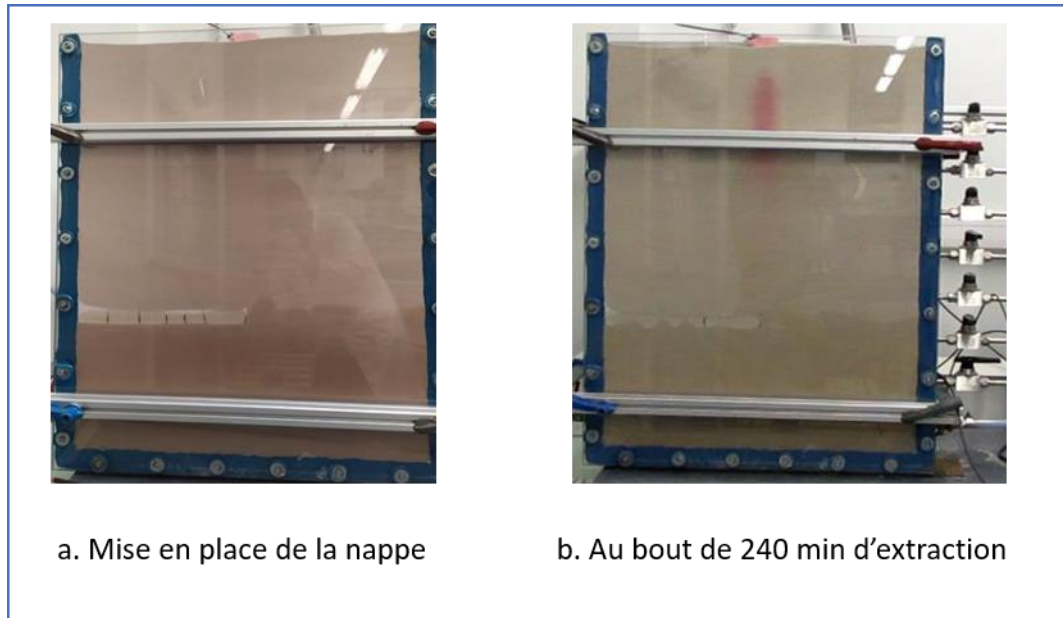


Figure V-2: Etat de la barrière 100% argile et en cours de l'extraction du polluant

Afin de remédier à ce problème nous avons utilisé non seulement des barrières composées d'un mélange de 50% argile et 50 % sable mais nous avons aussi humidifié la barrière qui se trouve au niveau de la zone saturée par l'ajout de 8% en masse d'eau avant leur mise en place dans le pilote. Cette

teneur en eau a pour but de prévenir des fissures argileuses observées sur les précédents essais sans influencer la remontée capillaire en eau de la nappe. En effet La teneur en eau considérée, proche de la teneur en eau résiduelle (θ_r), dont la valeur est de 7,8 % d'après les résultats de la caractérisation des échantillons développés en chapitre III.

V.3 Expérience MPE

V.3.1 Infiltration et propagation du polluant

Pour respecter les conditions expérimentales utilisées pour la configuration de référence, 1 litre de n-décane (concentration 50 g.L⁻¹ dans l'hexane) coloré par Oil red (Alfa Aesar™) est injecté au centre du haut du pilote avec un débit de 1.5 mL.s⁻¹. Le système a ensuite besoin de trois heures pour atteindre l'équilibre avec la mise en place d'une lentille PLNA au sommet de la frange capillaire.

La propagation de polluant suit la même évolution pour les différents milieux poreux testés jusqu'à la rencontre des barrières. Les quelques pointes latérales discontinues observées sont dues à de légères hétérogénéités créées lors de la mise en place du milieu poreux. Les barrières ayant des perméabilités plus faibles, l'écoulement à travers ces barrières est retardé par rapport à l'écoulement dans le sable. En se fixant un temps de 85 min, on peut remarquer l'effet de la présence des barrières sur cette évolution. Alors que dans un milieu à 100% de sable l'écoulement est presque finalisé avec la création d'une lentille de NAPL au-dessus de la nappe (Figure V-3.a), la présence de barrière retarde cette apparition de lentille. Les deux autres configurations montrent l'effet de la présence d'une barrière dans la zone sèche qui freine la propagation de la phase organique et déforme quelque peu son écoulement. La perméabilité étant faible dans cette barrière et s'agissant d'un matériau qui adsorbe la matière organique, plusieurs phénomènes physiques participent au freinage de la propagation par rapport à un sable. Ainsi on peut voir une propagation latérale importante sous l'effet de saturation de la barrière en PLNA. On remarque alors que la lentille de PLNA n'est toujours pas formée à 85 min (Figure V-3.b). La configuration 2 montre une propagation du PLNA dans la barrière 2 au niveau de la zone capillaire (Figure V-3.c). D'autres illustrations des observations sont présentées en annexe V-2.

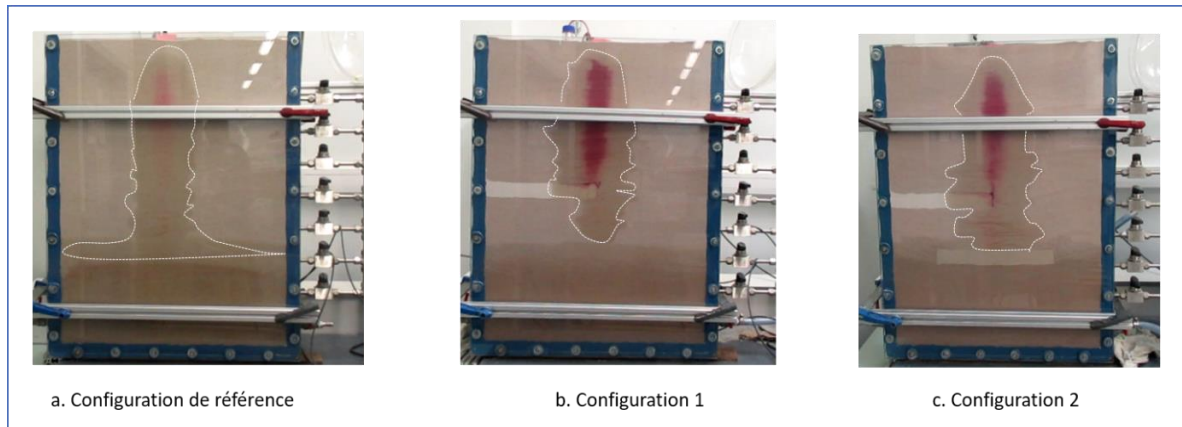


Figure V-3: Propagation de la pollution à 85 min pour les différents sols testés

Les résultats peuvent être présentés autrement (Figure V-4) en comparant les temps d'atteinte de la nappe pour chaque configuration. Quelle que soit la configuration la propagation de polluant suit la même évolution jusqu'à la rencontre de la barrière. Les barrières ayant des perméabilités plus basses, l'écoulement à travers celles-ci est retardé par rapport à l'écoulement dans le sable. Au bout de 60 minutes on peut remarquer l'effet de la présence des barrières sur cette évolution. En effet alors que dans un milieu à 100% de sable l'écoulement est presque finalisé avec la création d'une lentille de NAPL au-dessus de la nappe au bout de 60 minutes (Figure V-4.a), cette lentille n'apparaît qu'au bout de 90 minutes pour la configuration 2 (Figure V-4.b) et la nappe est à peine atteinte pendant ce temps pour la configuration 1 (Figure V-4.c).

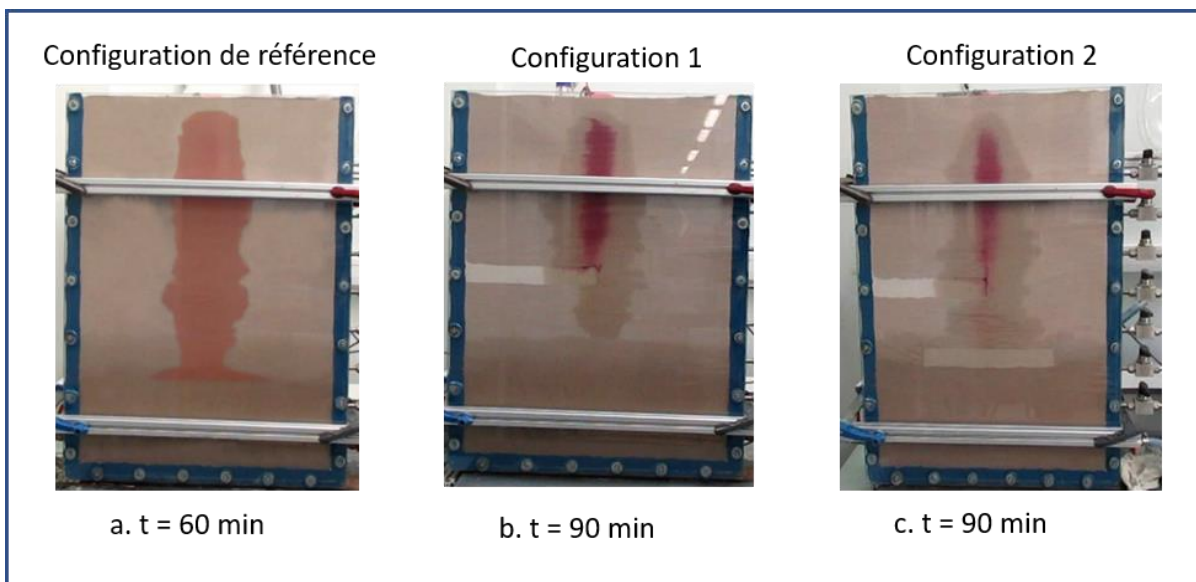


Figure V-4: La saturation de l'hexane lors de l'étape d'infiltration dans les différentes configurations

Lors du contact avec une barrière à perméabilité relativement faible, la phase organique doit accumuler la saturation requise pour générer la pression capillaire nécessaire afin de pouvoir entrer dans la barrière. Cette accumulation de saturation donne lieu à des gradients de pression latéraux, favorisant l'étalement latéral de la phase organique au-dessus de la barrière à faible perméabilité relative. L'étalement latéral se poursuit en raison de l'incapacité de la barrière argileuse à transmettre du fluide à un débit égal à celui du matériau à perméabilité plus élevée immédiatement au-dessus de la barrière (Faisal et al, 2011).

V.3.2 Application de la MPE. Extraction du polluant :

A la fin de l'infiltration au bout de 3h00, on procède à l'extraction. Le déroulement des expériences est le même que celui décrit dans le chapitre IV.

V.3.2.A Suivi visuelle de l'extraction du polluant

Une série de photos concernant l'extraction pour les 3 configurations sont données dans la figure V-5. Ces photos ont été prises lors des 3 étapes de changement d'ouverture des vannes selon le programme à savoir 8 et 37 minutes. D'autres photos ont été prises à 130 minutes dépassant l'étape MPE. Le suivi visuel de l'extraction de la pollution pour les deux configurations avec barrière montre comme pour l'étape de la propagation, l'impact des barrières sur le chemin de l'écoulement de la phase organique. On remarque qu'à temps d'extraction égale la surface saturée est plus importante que celle de la configuration de référence. On peut aussi visualiser l'effet de la présence de la barrière de la configuration 1 qui vu sa position, elle empêche l'arrivée de l'air sur la moitié du pilote retardant ainsi l'extraction (Figure V-5).

La configuration 2 cumule l'effet constaté dans la configuration 1 à cause de la première barrière et celui de la barrière 2. La surface saturée est plus importante surtout autour de la deuxième barrière (Figure V-5).

La présence des barrières retarde donc l'opération d'extraction. La faible perméabilité de l'argile ainsi que le phénomène d'adsorption diminuent l'efficacité de la méthode d'extraction multiphasique. Le retard d'extraction est plus prononcé lorsque la barrière se situe au plus haut des vannes d'extraction.

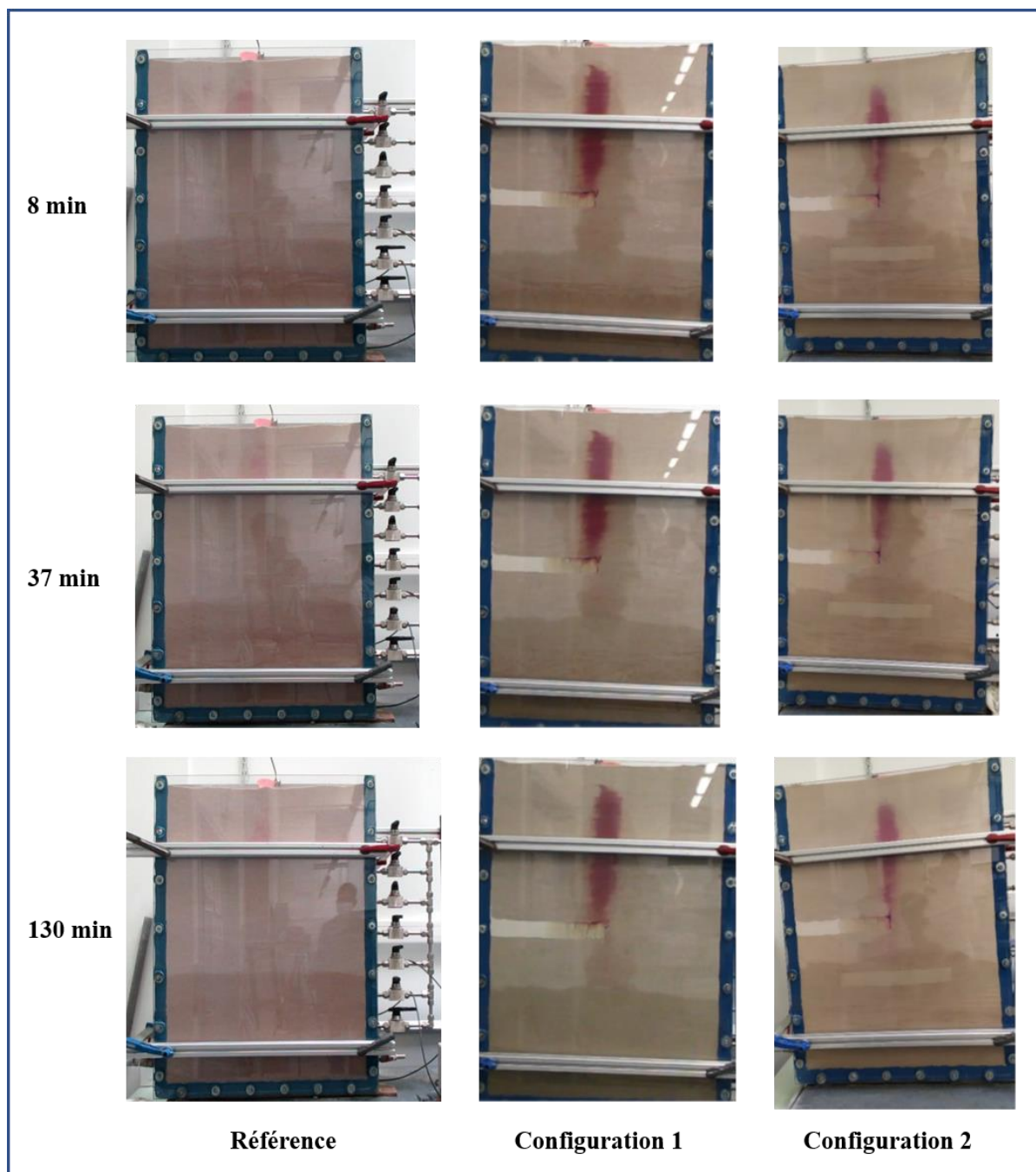


Figure V-5: Suivi visuel de l'extraction MPE

V.3.2.B Formation du demi-cône de dépression

La formation d'un demi-cône de dépression suit les mêmes étapes que dans le cas du sable seul avec un temps nécessaire plus important. Des particularités sont aussi observées à proximité des barrières présentes dans la zone capillaire et d'autres dues à la barrière dans la zone sèche.

Dans le cas de la configuration 1 on constate que le niveau d'eau à gauche du pilote est plus haut que dans le cas du sable. Ceci est dû à la présence de la barrière au-dessus de ce niveau qui empêche une circulation de l'air adéquate du haut du pilote (Figure V-6.a).

Dans le cas de la configuration 2, l'effet des deux barrières est observé à gauche du pilote. Un effet similaire au cas de la configuration 1 au milieu et à l'approche des points d'extraction. Le niveau de l'eau est plus bas dans le cas du milieu sable. Il est aussi observé que l'évolution du niveau d'eau au cours du temps a suivi un contournement de la deuxième barrière (ligne jaune et ligne rouge sur la Figure V-6.b).

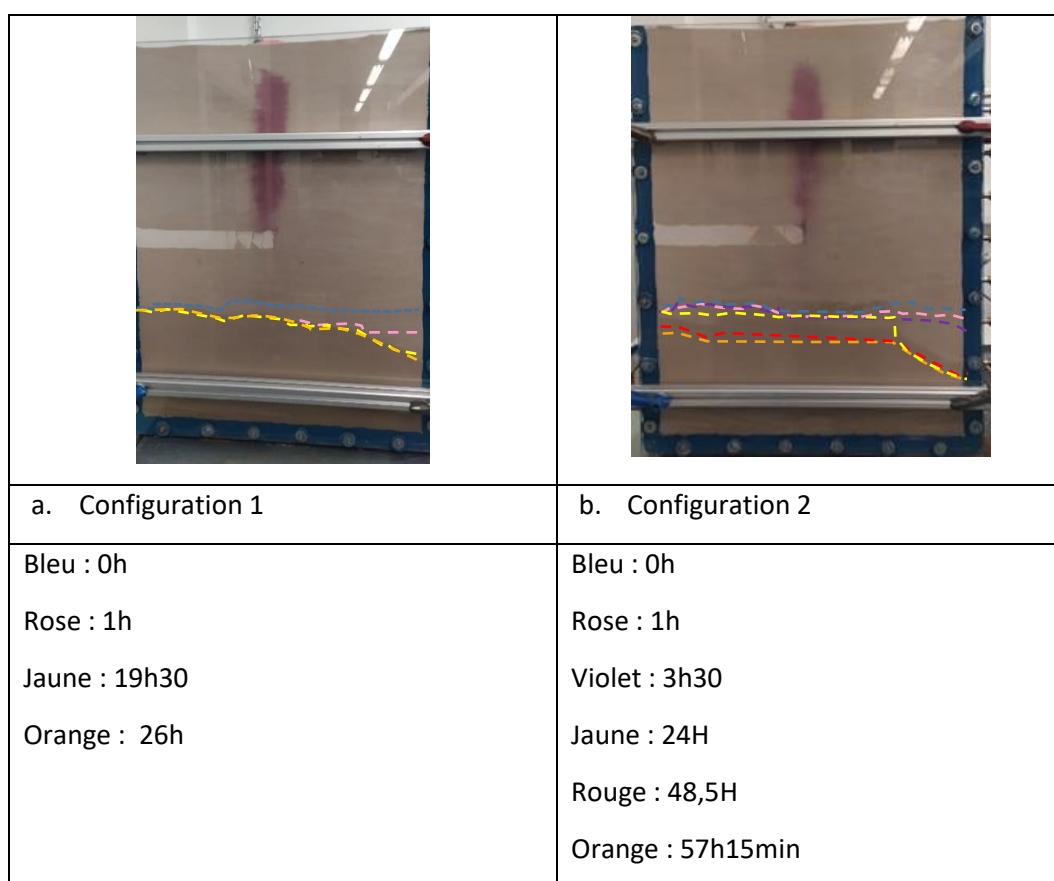


Figure V-6: Formation de demi-cône de dépression lors de l'extraction

V.3.2.C Suivi du potentiel hydrique

Le potentiel hydrique a été suivi grâce aux trois tensiomètres présents à différents endroits dans le pilote comme pour la configuration de référence. L'évolution de ce paramètre en fonction du temps obtenue pour la configuration 1 et la configuration de référence est présentée dans la figure V-7. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur quelle que soit la configuration. Ce résultat n'est pas surprenant les tensiomètres n'étant pas placés dans les barrières ni sur le chemin d'écoulement de l'eau entre les T5 et le point d'extraction. Néanmoins ce résultat permet de vérifier la reproductibilité des valeurs concernant le potentiel hydrique.

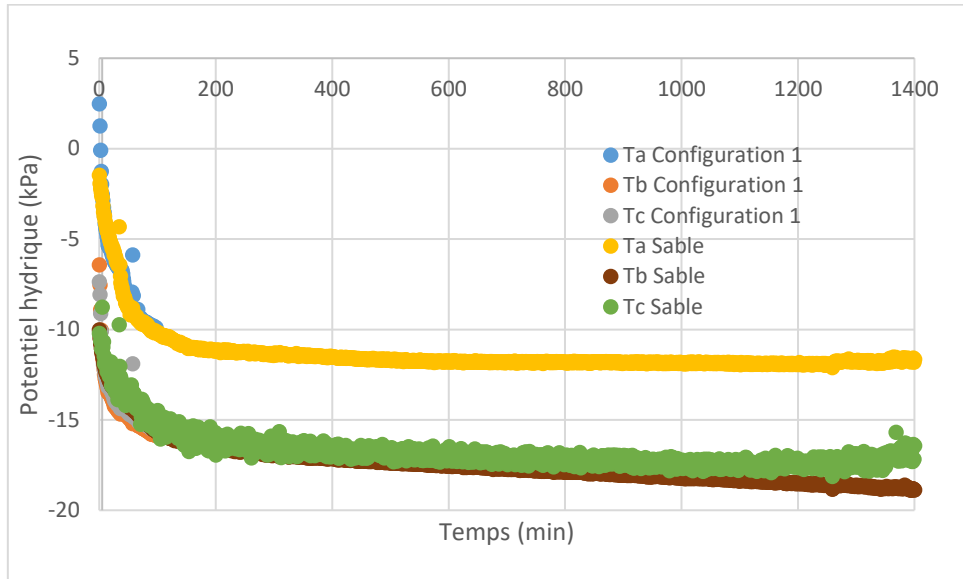


Figure V-7: Potentiel hydrique en fonction du temps lors de l'extraction.

V.3.2.D Dépression et débits appliqués

Lors de l'application de la dépression pour l'extraction, les différentes courbes retrouvées sont équivalentes en termes d'évolution en fonction du temps (Figure V-8). Par ailleurs, la présence de barrière imperméable n'influence pas la pression d'une manière importante. En effet la pompe fonctionne à débit constant. Elle modifie la pression pour essayer de maintenir son débit, cette pression étant fonction de la résistance qu'elle va rencontrer dans le sol.

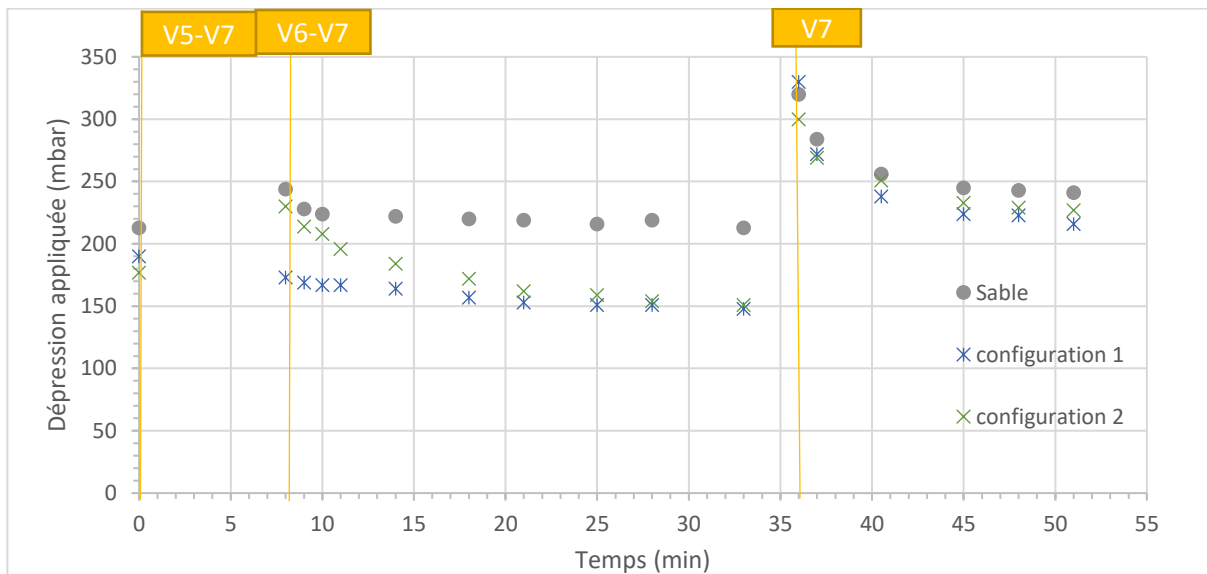
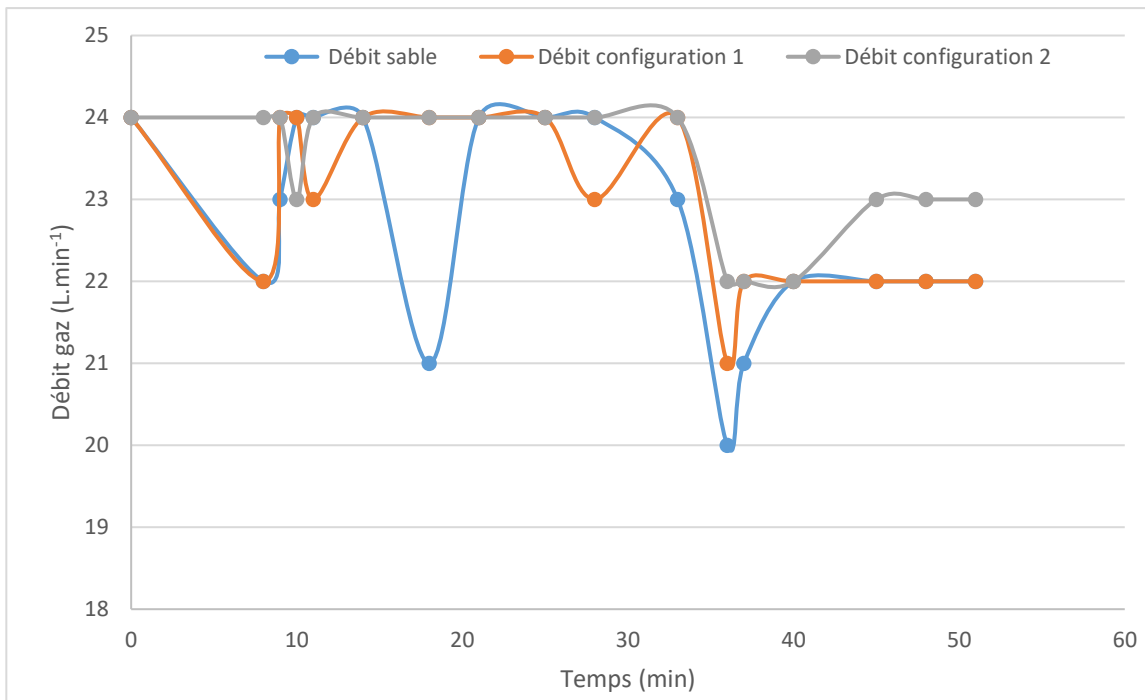


Figure V-8: Dépression appliquée lors de l'extraction

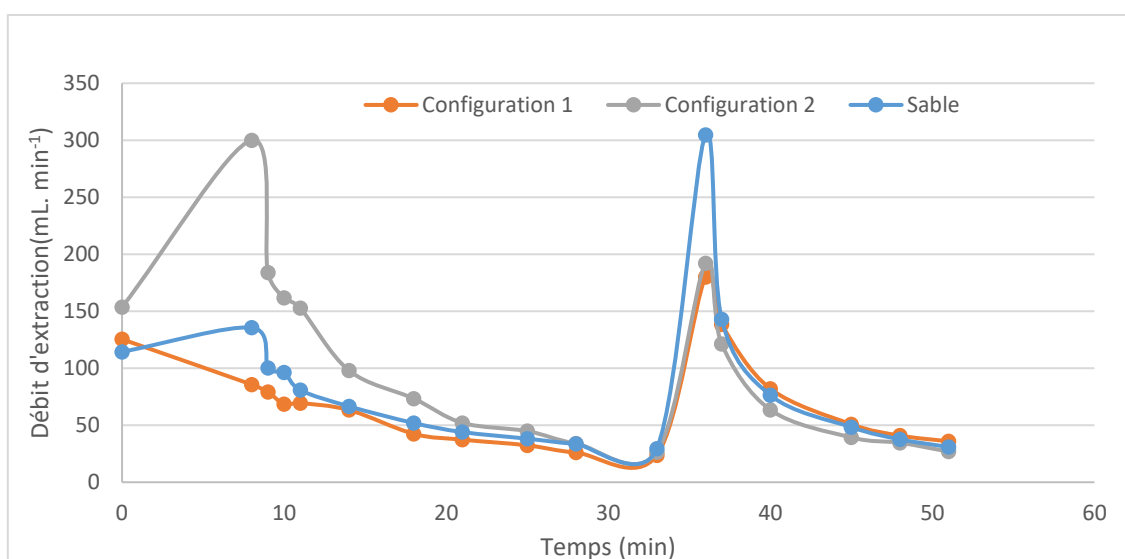
Il est observé dans la figure V-8 ci-dessus que les deux configurations avec barrières imperméables ont des courbes plus hautes que le sable seul indiquant une hydrodynamique différente probablement liée à la présence de barrière dans la zone sèche du sol.

Les débits des phases gaz ont une allure équivalente pour les configurations 1 et 2. La configuration sableuse présente une allure différente (Figure V-9-a).

Les débits des phases liquide ont une allure équivalente selon les différentes configurations (Figure V-9-b).



a. Débit d'extraction de la phase gaz



b. Débit d'extraction liquide

Figure V-9: Les débits d'extraction en phase gaz et phase liquide

Pour la configuration 2 on remarque qu'à chaque changement d'ouverture de vannes, le débit gaz diminue légèrement pour reprendre par la suite un débit constant équivalent au débit initial. Les autres configurations sont plus impactées par ces changements d'ouverture de vanne avec des variations plus importantes surtout pour le cas du sable seul (Figure V-9.a). Ces observations peuvent être dues à la nature de chaque milieu, en effet, le sable étant le milieu le plus perméable, il est le plus impacté par un changement d'ouverture de vannes. Les variations sont ainsi plus importantes.

Dans le cas des débits liquides et contrairement aux débits de gaz, chaque changement de vannes provoque une augmentation du débit liquide quelle que soit la configuration toutefois la configuration 2 enregistre une valeur plus importante pendant le premier changement d'ouverture de vanne (Figure V-9.b).

V.3.2.E Suivi de la concentration du polluant lors de la MPE

Durant l'extraction, la concentration du n-décane a été suivie. Les méthodes d'analyses en phase gaz et en phase liquide ont été décrites dans le chapitre I de la partie II. Les résultats sont présentés dans les figures V-10 et V-11 pour la phase liquide et la phase gaz respectivement. La concentration dans la phase liquide est plus faible dans les sols hétérogènes par rapport à un sol sableux homogène dès le début de l'extraction (Figure V-10). Rapidement cette concentration tend vers zéro au cours du temps. Les résultats ne permettent pas d'extraire une influence selon les positions et nombre de barrières sur l'évolution de la concentration en PLNA dans la phase liquide. Il est par ailleurs bien clair que la lentille de PLNA formée en présence de barrières est moins importante que celle formée en l'absence de barrières comme décrit dans la partie de suivi visuel. Ceci peut être dû à la rétention du polluant par les barrières.

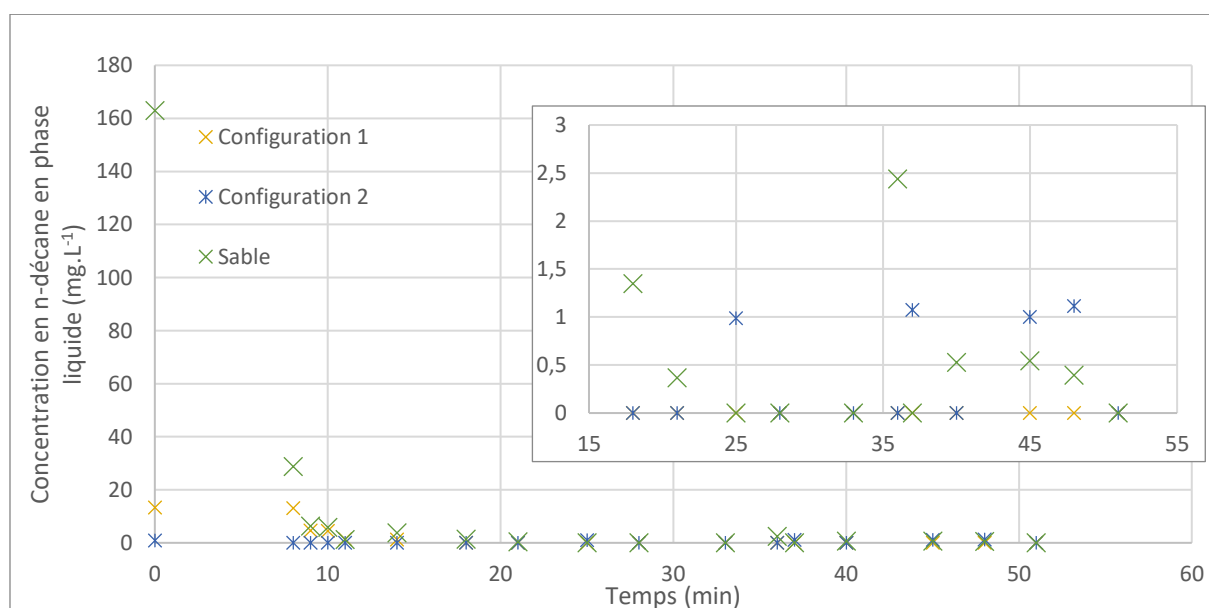


Figure V-10: Concentration de n-décane dans la phase liquide extraite

Dans le cas de la concentration du n-décane dans la phase gaz il est à noter que les configurations avec barrière influencent d'une manière importante l'évolution de la courbe d'extraction. Ainsi les quantités extraites pendant cette étape sont faibles (Figure V-11.a)

La courbe de l'ensemble de la MPE montre un temps nécessaire plus important lorsqu'il y a présence de barrières que dans le cas du sable seul (Figure V-11.b).

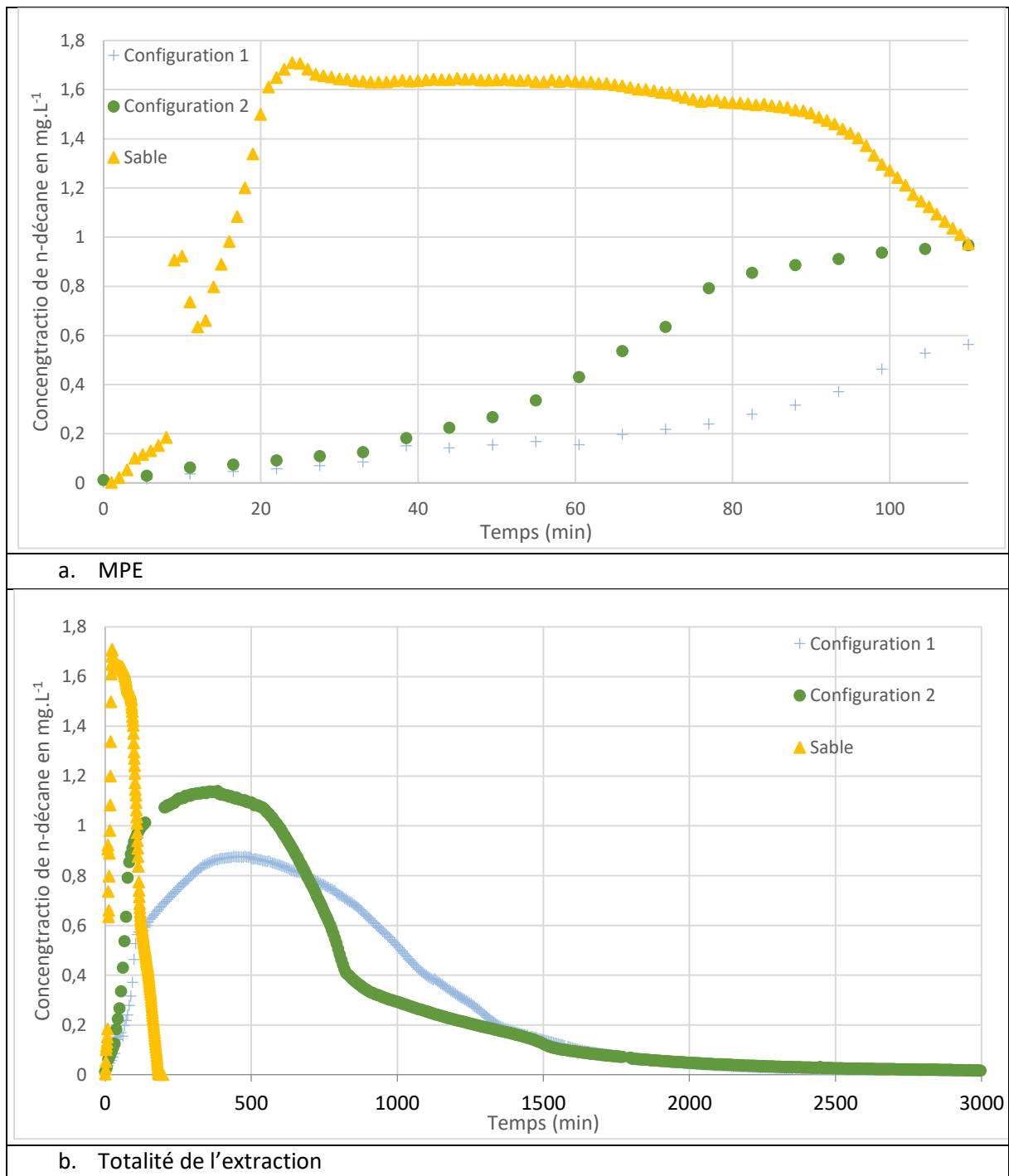


Figure V-11: Concentration de n-décane dans la phase gaz extraite

V.4 Effet de la présence des barrières sur l'extraction du polluant

Suite aux résultats ci-dessus concernant l'évolution de la concentration du n-décane en fonction du temps durant l'extraction, il est apparu nécessaire de compléter ces expériences par l'analyse des barrières à la fin des expériences afin de quantifier la rétention éventuelle du n-décane dans ces barrières. Des échantillons extraits des barrières imperméables sont analysés. Ces analyses n'ont pas été réalisées pour les expériences contenant uniquement du sable, ce dernier n'étant pas un matériau où le polluant peut s'y fixer par adsorption. La figure V-13 et le tableau V-3 résument les positions de ces échantillons et les résultats des analyses.

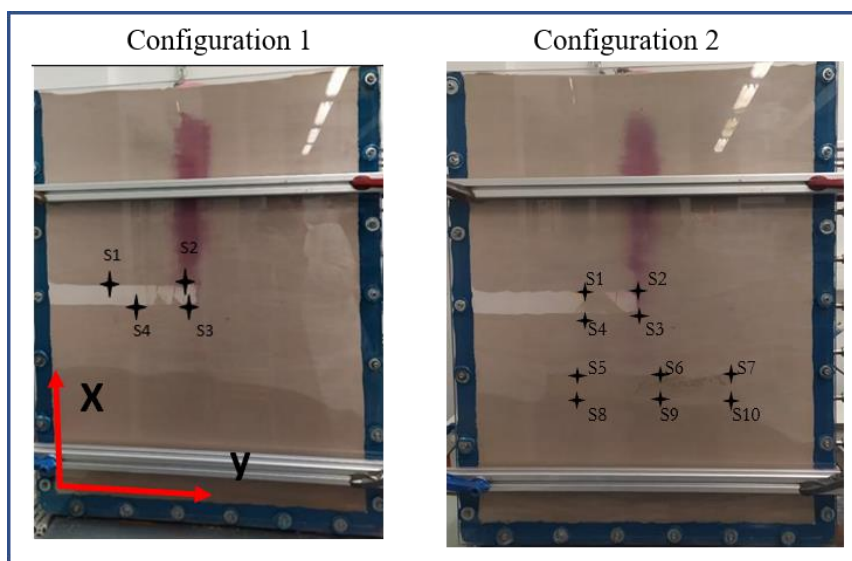


Figure V-12: Position des échantillons de sol extrait du pilote pour les deux configurations

Les analyses montrent des quantités adsorbées sans pouvoir être désorbées par la dépression appliquée équivalentes sur les barrières (

Tableau V-1).

Dans le cas de la configuration 1, les teneurs en n-décane sont plus proches les unes des autres. Une teneur moins élevée est observée sur la partie la plus éloignée du point d'extraction (S4). Il est possible que ça soit dû à l'absence d'eau dans cette zone impliquant une extraction plus efficace.

Il est aussi possible que cette différence est due uniquement au fait que la pollution pendant l'infiltration ne s'est pas adsorbée de la même manière pour les deux points. S3 étant au centre de cet écoulement alors que S4 est éloigné du centre. Cette observation est due probablement à l'addition de ces deux phénomènes.

Dans le cas de la configuration 2, les résultats de la barrière haute sont équivalents aux résultats de la configuration 1, à part une faible différence entre les concentrations en S2 et en S4. Ce résultat est prévisible vu qu'ils sont à la même composition et à la même position dans le pilote.

Il est aussi observé que la concentration en S1 est plus importante qu'en S2 ce qui peut être dû au fait que les lignes de courant générées par l'extraction sont plus faibles à ce niveau du pilote sous l'effet de la barrière imperméable.

La deuxième barrière est placée au centre du pilote dans la zone non saturée. Les concentrations trouvées sur les six points analysés sont équivalentes. Néanmoins les teneurs observées montrent qu'il y a eu un léger écoulement préférentiel au travers de la barrière permettant au polluant de traverser la partie centrale et de s'étaler de manière latérale de part et d'autre de la barrière.

Tableau V-1: Résultat des concentrations de n-décane dans différents points des barrières imperméables

Points	Coordonnées		Concentration en n-décane (ng/g)
Configuration 1			
	x (cm)	y (cm)	
S1	18	55	
S2	35	55	0,2
S3	36	50	0,53
S4	24	50	0,12
Configuration 2, barrière haute			
S1	27	55	0,75
S2	38	55	0,39
S3	38	50	0,35
S4	27	50	0,28
Configuration 2, barrière basse			
S5	24	37	0,24
S6	40	37	0,26
S7	64	37	0,27
S8	24	32	0,29
S9	40	32	0,28
S10	64	32	0,26

Le Tableau V-2 donne les quantités de n-décane extraites en phase gaz comme en phase liquide durant la MPE et toute l'extraction de même que le temps d'extraction et le rendement. On considère que l'extraction prend fin quand la concentration en n-décane atteint la limite de détection du chromatographe soit 0,002 mg.L⁻¹.

Au niveau de l'étape MPE, l'extraction en phase liquide est très diminuée lors de la présence des barrières par rapport à un sol homogène. Ceci peut être due à l'adsorption du PLNA sur les barrières diminuant ainsi la quantité disponible à extraire au-dessus de la zone saturée.

La quantité du polluant extraite dans la phase gaz est aussi diminuée.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le polluant est adsorbé sur les barrières diminuant ainsi la quantité de polluant disponible à extraire par la MPE en PLNA ou en phase gaz pendant les premières heures. Cette étape est celle de la fin de l'extraction pour le milieu sable estimé à 21h. Dans le cas de la présence de barrière le temps nécessaire pour atteindre cette limite est plus long parce que l'extraction continue à forcer l'extraction de polluant par désorption de la phase argileuse. On peut donc mettre en évidence l'impact des barrières qui deviennent un « réservoir » de pollution l'empêchant ainsi de s'évaporer et nécessitant plus de temps et donc plus d'énergie pour l'extraire. Cette demande importante d'énergie et de temps correspond bien aux problèmes rencontrés sur le terrain.

Tableau V-2: Bilan des rendements des extractions

	Phase	Configuration 1	Configuration 2	Configuration de référence
Masse extraite pendant la MPE (mg)	Gaz	81,5	125,5	512,5
	Liquide	16,6	1,6	110
	Total	98,15	127,12	622
Masse totale extraite (mg)		20069	22558	20480
Rendement extraction (%)		40	45	40
Temps d'extraction (min)		3328	5330	1261

V.5 Conclusion

En conclusion, les barrières imperméables réduisent la volatilisation du polluant et augmentent le temps d'extraction, elles réduisent les teneurs extraites en MPE que ce soit en zone sèche ou en zone capillaire. L'impact d'une barrière en zone sèche semble beaucoup plus important mais nécessite une

confirmation avec des essais supplémentaires. Enfin, la quantité de décane adsorbé sur l'argile en fin d'extraction montre des teneurs très faible mais également une impossibilité de la MPE de réduire à zéro le polluant présent dans le milieu poreux.

Ce travail a permis de se forger une idée sur l'application de la MPE à un sol hétérogène. Les résultats sont une première étape nécessaire avant l'application de notre pilote à un sol réel et enfin l'étude de l'application de la MPE sur site.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion :

L'objectif de la thèse est de développer un pilote expérimental de laboratoire dans le but d'étudier le procédé d'extraction multiphasique MPE, de comprendre les difficultés d'application liés à cette technique et enfin de déduire une meilleure optimisation de l'extraction multiphasique.

L'étude bibliographique, concernant les études sur les PLNA au sens large (migration, extraction, traitement etc.) et sur la MPE, a permis de comprendre l'ensemble des processus en lien avec la contamination des sols par des hydrocarbures et leurs dépollutions par extraction multiphasique. Elle a également permis la conception et le dimensionnement d'un pilote 2D à l'échelle laboratoire permettant de reproduire le procédé MPE sur un milieu poreux possédant une nappe phréatique. En parallèle, des protocoles analytiques ont été développés permettant de suivre en semi-continu le polluant lors de l'extraction dans ses différentes phases et de réaliser des bilans matières. Les essais ont été effectués dans un milieu poreux avec du sable HN31 contaminé par une phase organique (hexane) concentré en n-décane.

Les essais hydrodynamiques ont permis de reproduire les conditions de MPE sur site à l'échelle laboratoire et d'établir une reproductibilité des débits d'extraction, de dépression appliquée et de tension hydrique. La relation hausse de débit- hausse de dépression et le demi-cône de rabattement engendré par le pompage ont été observés comme constaté lors des applications de la MPE sur site.

Concernant la contamination par la phase organique, la formation de la lentille de la PLNAL au-dessus de la nappe ainsi que son écoulement dans les différentes zones du milieu poreux ont été observés. L'extraction totale montre une augmentation de la concentration de polluant en phase gazeuse et en phase liquide pendant les 50 premières minutes. La hausse de la dépression en changeant de vanne d'extraction a confirmé la hausse de la concentration en n-décane en phase gaz. La MPE en l'absence de réalimentation de nappe passe en configuration SVE lorsqu'il n'y plus de phase de liquide extraite.

La simulation de la nappe engendre un battement de nappe dans le pilote qui crée des teneurs résiduelles en eau plus élevées dans la zone capillaire non saturée.

Concernant le pompage de phase organique en continu, l'extraction ciblée de la PLNAL en instantané a montré une extraction plus efficace des phases liquides (en volume et en concentration), néanmoins le rendement en configuration MPE demeure très faible par rapport à une extraction avec phase de stabilisation.

L'étude de l'impact de la concentration du contaminant a montré qu'une hausse de celle-ci d'un facteur de 10 augmente de 2,5 fois environ le temps d'extraction à volume équivalent de contaminant. Dans le cas du n-décane, l'efficacité de la MPE est avérée. Toutefois on note que la quasi-totalité du contaminant est extraite en phase gaz ou se volatilise dans le cas d'un sol sec avec nappe.

Des essais MPE en milieu hétérogène avec barrière argileuse dans différentes dispositions ont été effectués pour représenter une des contraintes majeures rencontrées sur terrain. Aucune étude n'a été effectuée en laboratoire concernant la MPE avec barrières argileuses. Il a été constaté que l'extraction en phase liquide est très diminuée lors de la présence des barrières par rapport à un sol sableux. Les barrières imperméables rencontrées sur site engendrent des consommations énergétiques et des temps de traitement importants. A travers les essais pilote, il a été montré que les barrières argileuses deviennent un « réservoir » de contaminant, empêchant l'évaporation des PLNAL. Ce qui présente l'avantage de contenir la pollution. Il a aussi été constaté que l'emplacement de la barrière argileuse influence considérablement le rendement et le temps d'extraction. L'impact d'une barrière en zone sèche semble beaucoup plus important (observation interrompue) et doublerait à minima le temps d'extraction. Quant à l'adsorption du n-décane sur l'argile Kaolinite, les teneurs en fin d'extraction même très faibles témoignent d'une impossibilité de la MPE de réduire à zéro la quantité de n-décane présente dans le milieu poreux.

Perspectives :

Dans la continuité des travaux réalisés dans cette thèse, différents axes d'études sont à développer. Certaines conclusions et interprétations nécessitent des essais supplémentaires afin de corroborer les résultats obtenus, notamment les essais avec barrières argileuses liés aux contraintes techniques et à la durée des analyses. Par ailleurs, afin d'améliorer la précision du suivi de la phase liquide, un échantillonneur automatique permettrait de suivre une meilleure évolution de la teneur en phase liquide du n-décane au début des essais de la MPE.

Les essais avec drainage, permettant au milieu poreux de se rapprocher de la réalité du terrain, n'ont pu donner des résultats complets et peuvent faire l'objet d'une perspective des travaux de cette thèse, notamment afin de pallier aux limites techniques liées aux colmatages des filtres. Par ailleurs la modification du milieu poreux est également un paramètre à faire varier (perméabilité, teneur en matière organique par exemple).

Enfin, il nous a été impossible d'utiliser un sol réel dans notre pilote due à une propagation du polluant quasiment impossible, mais notre travail a été une inspiration et a permis la conception et la réalisation d'un autre pilote mais cette fois-ci installé dans un site pollué.

Comme cette thèse, ce pilote sur site fait partie du projet OPTIMEX. Il a été installé en collaboration avec notre partenaire l'entreprise GAUTHEY, filiale de l'EIFFAGE, sur un terrain pollué situé dans la commune de Saint Germain au Mont d'Or, une banlieue lyonnaise. En effet les enquêtes réalisées en 2015 par l'ADEME ont montré la présence d'un niveau de pollution très élevé. Cette pollution atteint même la nappe phréatique en formant des couches surnageantes. C'est donc le terrain idéal pour tester la MPE.

Le pilote est composé (figure Perspectives 1 et photo Perspectives 1) de 3 puits d'extraction, 2 pompes à vide, une unité de récupération du volume extrait, une unité de séparation des différentes phases, une unité de traitement du gaz et une unité de traitement d'eau par filtre au charbon.

Ce pilote est actuellement opérationnel et les essais d'extraction commenceront bientôt.

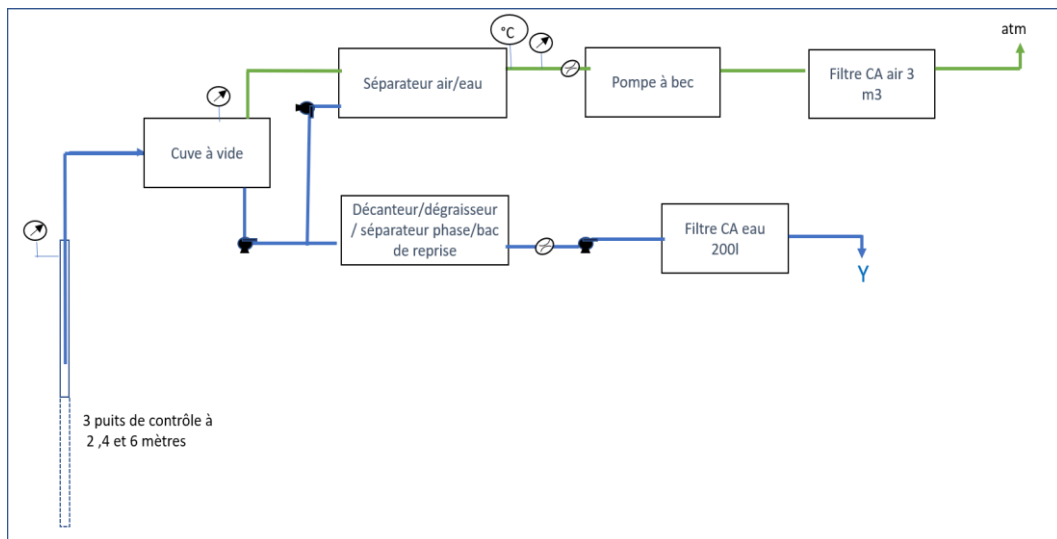


Figure Perspectives 1 : Schéma de l'installation sur site



Installation extraction MPE sur terrain



Puits d'extraction

Figure Perspectives 1 : Photos de l'installation sur site

BIBLIOGRAPHIE

- Abriola, Linda M., Avery H. Demond, et Robert Glass. 1999. « The Migration and Entrapment of DNAPLs in Physically and Chemically Heterogeneous Porous Media ». University of Michigan, Ann Arbor, MI; Sandia National Laboratories
- Acher, A. J., P. Boderie, et B. Yaron. 1989. « Soil Pollution by Petroleum Products, I. Multiphase Migration of Kerosene Components in Soil Columns ». *Journal of Contaminant Hydrology* 4 (4): 333-45. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(89\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0169-7722(89)90032-6).
- ADEME. 2017a. « Chiffres clés et observation ». ADEME. 2017. <https://www.ademe.fr/expertises/sols-pollues/chiffres-cles-observation>.
- . 2017b. « Expertises, Sols pollués ». ADEME. 2017. <https://www.ademe.fr/expertises/sols-pollues>.
- . 2019. « ESTRAPOL - guide technique - essais de faisabilité de traitement des sols pollués », 193.
- Adlard, E. R., L. F. Creaser, et P. H. D. Matthews. 1972. « Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by gas chromatography ». *Analytical Chemistry* 44 (1): 64-73. <https://doi.org/10.1021/ac60309a004>.
- Alazaiza, Motasem Y.D., Su Kong Ngien, Mustafa M. Bob, Samira A. Kamaruddin, et Wan Mohd Faizal Ishak. 2018. « Non-Aqueous Phase Liquids Distribution in Three-Fluid Phase Systems in Double-Porosity Soil Media: Experimental Investigation Using Image Analysis ». *Groundwater for Sustainable Development* 7 (septembre): 133-42. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.04.002>.
- Alaziya, Motasem Y. D., Su Kong Ngien, Mustafa M. Bob, Samira A. Kamaruddin, et Wan Mohd Faizal Ishak. 2016. « Investigation of Light Non-Aqueous Phase Liquid Migration Single and Double-Porosity Soil Using Light Transmission Visualization Method (LTV) ». Édité par N. Abd Rahman, Z. Mohd Jaini, R. Yunus, et S.N. Rahmat. *MATEC Web of Conferences* 47: 03023. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164703023>.
- Albergaria, José Tomás, Maria da Conceição M. Alvim-Ferraz, et Cristina Delerue-Matos. 2008. « Soil Vapor Extraction in Sandy Soils: Influence of Airflow Rate ». *Chemosphere* 73 (9): 1557-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.080>.
- Alvim-Ferraz, M., J. Albergaria, et C. Delerue-Matos. 2006. « Soil remediation time to achieve clean-up goals I: Influence of soil water content. » *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.04.066>.
- Amin, Mohammad Mehdi, Mohammad Sadegh Hatamipour, Fariborz Momenbeik, Heshmatollah Nourmoradi, Marzieh Farhadkhani, et Fazel Mohammadi-Moghadam. 2014a. « Toluene Removal from Sandy Soils via In Situ Technologies with an Emphasis on Factors Influencing Soil Vapor Extraction ». Research Article. *The Scientific World Journal*. Hindawi. 23 janvier 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/416752>.
- . 2014b. « Toluene Removal from Sandy Soils via In Situ Technologies with an Emphasis on Factors Influencing Soil Vapor Extraction ». Édité par H. Kazemian, M. Tejada, et H. G. Rosatto. *The Scientific World Journal* 2014 (janvier): 416752. <https://doi.org/10.1155/2014/416752>.
- Azimi, Reza, Abdorreza Vaezihir, Robert J. Lenhard, et S. Majid Hassanizadeh. 2020. « Evaluation of LNAPL Behavior in Water Table Inter-Fluctuate Zone under Groundwater Drawdown Condition ». *Water* 12 (9): 2337. <https://doi.org/10.3390/w12092337>.
- Bahar, T., F. Golfier, C. Oltéan, E. Lefevre, et C. Lorgeoux. 2018. « Comparison of Theory and Experiment for NAPL Dissolution in Porous Media ». *Journal of Contaminant Hydrology* 211 (avril): 49-64. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.03.004>.
- Baker, Ralph, Dan Groher, et D Becker. 1999. « Minimal Desaturation Found during Multi-Phase Extraction of Low Permeability Soils ». *Ground Water Currents* 33: 1-2.
- Bear, J. 1972. « Dynamics of Fluids in Porous Media ». <https://doi.org/10.1097/00010694-197508000-00022>.

-
- Beauchamp. 2005. « Les argiles ». 2005. <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>.
- Bégin, Rock, Québec (Province), Ministère de l'environnement et de la faune, et Québec (Province). Service des lieux contaminés. 1995. *Lignes directrices pour le traitement de sols par biodégradation, bioventilation ou volatilisation*. Québec: Ministère de l'environnement et de la faune.
- Beller, Harry R., Staci R. Kane, Tina C. Legler, et Pedro J. J. Alvarez. 2002. « A Real-Time Polymerase Chain Reaction Method for Monitoring Anaerobic, Hydrocarbon-Degrading Bacteria Based on a Catabolic Gene ». *Environmental Science & Technology* 36 (18): 3977-84. <https://doi.org/10.1021/es025556w>.
- Benremita, Hocine. 2002. « Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé ». <http://www.theses.fr/2002STR13028/document>.
- Blondel, Amélie. 2014. « Développement des méthodes géophysiques électriques pour la caractérisation des sites et sols pollués aux hydrocarbures ». <http://www.theses.fr/2014BOR30001/document>.
- Bob, Mustafa M., Michael C. Brooks, Susan C. Mravik, et A. Lynn Wood. 2008. « A Modified Light Transmission Visualization Method for DNAPL Saturation Measurements in 2-D Models ». *Advances in Water Resources* 31 (5): 727-42. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2008.01.016>.
- Bocard, Christian. 2006. *Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures: enjeux environnementaux et traitement des pollutions*. Paris: Technip.
- Bortoni, Schlosser, et Barbosa. 2019. « Numerical Modeling of Multiphase Extraction (MPE) Aiming at LNAPL Recovery in Tropical Soils ». *Water* 11 (11): 2248. <https://doi.org/10.3390/w11112248>.
- Boudouch, Otmane. 2009. « Étude de la dépollution des sols par extraction sous pression réduite : application au traitement des COV ». <http://www.theses.fr/2009ISAL0107/document>.
- Boudouch, Otmane, Daoud Esrael, Mariem Kacem, Belkacem Benadda, et Rémy Gourdon. 2016. « Validity of the Use of the Mass Transfer Parameters Obtained with 1D Column in 3D Systems during Soil Vapor Extraction ». *Journal of Environmental Engineering* 142 (6): 04016018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001040](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001040).
- Bradford, Scott A, Klaus M Rathfelder, John Lang, et Linda M Abriola. 2003. « Entrapment and Dissolution of DNAPLs in Heterogeneous Porous Media ». *Journal of Contaminant Hydrology* 67 (1-4): 133-57. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(03\)00071-8](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00071-8).
- BRGM. 2010. « Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices | SSP-Infoterre ». 2010. <http://ssp-infoterre.brgm.fr/quelles-techniques-quels-traitements>.
- Brooks, Royal Harvard, A. T Corey, Colorado State University, et Hydrology and Water Resources Program. 1964. *Hydraulic Properties of Porous Media*. Fort Collins: Colorado State University, [Hydrology and Water Resources Program].
- Brusseau, M.L., R.E. Jessup, et P.S.C. Rao. 1991. « Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes ». *Environ. Sci. Technol* 25: 134-42.
- Burdine, NeT. 1953. « Relative permeability calculations from pore size distribution data ». *Journal of Petroleum Technology* 5 (03): 71-78.
- Callier, L., et J. Y. Koch-Mathian. 2010. « Inventaire Historique de sites industriels (IHR/IHU) et BASIAS: Bilan des actions 2010 ». BRGM/RP-59335-FR, BRGM, Orléans, 1–88.
- Campos Silva, Claudia, Eric Alvarado Martinez, et José Elías Becerril Bravo. 2017. « determinación de fármacos y metabolitos en muestras de agua, suelo y sedimento de la zona lacustre de la ciudad de méxico, por extracción acelerada con disolventes y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas ». *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica* 10 (3): 285-302-302. <http://dx.doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2017.10.3.56229>.
- Cápiro, Natalie L., Brent P. Stafford, William G. Rixey, Philip B. Bedient, et Pedro J. J. Alvarez. 2007. « Fuel-Grade Ethanol Transport and Impacts to Groundwater in a Pilot-Scale Aquifer Tank ». *Water Research* 41 (3): 656-64. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.024>.

- Chai, J. -C, et N Miura. 2004. « Field vapor extraction test and long-term monitoring at a PCE contaminated site ». *Journal of Hazardous Materials* 110 (1): 85-92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.041>.
- Chaillan, Frédéric, Anne Le Flèche, Edith Bury, Y.-Hui Phantavong, Patrick Grimont, Alain Saliot, et Jean Oudot. 2004. « Identification and Biodegradation Potential of Tropical Aerobic Hydrocarbon-Degrading Microorganisms ». *Research in Microbiology* 155 (7): 587-95. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2004.04.006>.
- Charbeneau, Randall J., Russell T. Johns, Larry W. Lake, et Michael J. McAdams. 2000. « Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids ». *Groundwater Monitoring & Remediation* 20 (3): 147-58. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2000.tb00280.x>.
- Charles, Nicolas, Sébastien Colin, Thomas Gutierrez, et Gaetan Lefebvre. 2018. *Kaolin et argiles kaoliniques - Mémento*.
- Chen, P. H., W. S. Keeran, W. A. Van Ausdale, D. R. Schindler, et D. W. Roberts. 2002. « Application of Lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from GC/MS analysis of environmental samples », 11.
- Chevalier, Lizette R., et Jason Petersen. 1999. « Literature Review of 2-D Laboratory Experiments in NAPL Flow, Transport, and Remediation ». *Journal of Soil Contamination* 8 (1): 149-67. <https://doi.org/10.1080/10588339991339289>.
- Chitour Chems Eddine. 1992. *Physico-chimie des surfaces. 2. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide / Chems Eddine Chitour*. Alger: Alger : Office des publications universitaires.
- Cho, H. Jean, Peter R. Jaffe, et James A. Smith. 1993. « Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments ». *Water Resources Research*. <https://doi.org/10.1029/93WR01414>.
- Cohen, Grégory J.V., Florie Jousse, Nicolas Luze, Patrick Höhener, et Olivier Atteia. 2016. « LNAPL Source Zone Delineation Using Soil Gases in a Heterogeneous Silty-Sand Aquifer ». *Journal of Contaminant Hydrology* 192 (septembre): 20-34. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.06.001>.
- Cohen, Robert, et James Mercer. 1993. *DNAPL site evaluation. Research report*.
- Conley, Denis M., J. G. Savarese, S. Gupta, et R. S. Baker. 2003. « Field demonstration of thermally enhanced multiphase extraction on chlorinated solvent-impacted soil and groundwater. » In *Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, 2002.
- Cortes, J. E., A. Suspes, S. Roa, C. González, et H. E. Castro. 2012. « Total petroleum hydrocarbons by gas chromatography in Colombian waters and soils ». *American Journal of Environmental Sciences* 8 (4): 396.
- Crawford, Richard, Cristiane Q. Surbeck, Steven B. Worley, et H. Q. Parker Capps. 2012. « Multiphase extraction radius of influence: Evaluation of design and operational parameters ». *Remediation Journal* 22 (4): 37-48. <https://doi.org/10.1002/rem.21329>.
- Cresap, Gerald H Jr. 1999. « Case study: Application of short-duration, periodic bioslurping at a petroleum hydrocarbon release site ». In , 159-68.
- Culligan, Patricia J., Vladimir Ivanov, et John T. Germaine. 2005. « Sorptivity and Liquid Infiltration into Dry Soil ». *Advances in Water Resources* 28 (10): 1010-20. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.04.003>.
- Daoud, Farid. 1996. « La perméabilité des sols fins compactés ». <http://www.theses.fr/1996INPL056N>
- Darcy, Henry. 1857. *Recherches expérimentales relatives au mouvement de l'eau dans les tuyaux*. Vol. 1. Mallet-Bachelier.
- David, Ioan. 2009. *Analytical solution for design of large free-LNAPL pancake-like lens recovery using a well network*.
- Davis, G. B., B. M. Patterson, et M. G. Trefry. 2009. « Evidence for Instantaneous Oxygen-Limited Biodegradation of Petroleum Hydrocarbon Vapors in the Subsurface ». *Groundwater Monitoring & Remediation* 29 (1): 126-37. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2008.01221.x>.
- Delalande, Magalie, André Gavaland, Marie Noël Mistou, Florence Meunier, Rémy Marandel, Guillaume Miglionico, Sébastien Fargier, et Claude Doussan. 2017. « Mesure de l'eau du sol :

- questions, méthodes et outils Exemples d'application sur deux plateformes champs du réseau « PHENOME » », 32.
- DiFilippo, Erica L., et Mark L. Brusseau. 2011. « Application of Light Reflection Visualization for Measuring Organic-Liquid Saturation for Two-Phase Systems in Two-Dimensional Flow Cells ». *Environmental Engineering Science* 28 (11): 803-9. <https://doi.org/10.1089/ees.2010.0471>.
- Don W. Green et Robert H. Perry. 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 8th ed. /. New York: McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071422949>.
- Dressler, M., et M. Cigánek. 1994. « Effect of Detector Temperature on the Flame Ionization Detector Response ». *Journal of Chromatography A* 679 (2): 299-305. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80572-5](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80572-5).
- Ernst, et Young. 2012. « Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitem... » ADEME. 2012. <https://www.ademe.fr/taux-dutilisation-couts-differentes-techniques-filieres-traitement-sols-eaux-souterraines-polluees-france>.
- Esrael, Daoud. 2015. « Dépollution des sols par l'extraction multiphasique : Développement d'un modèle numérique ».
- Fagerlund, Fritjof, Auli Niemi, et Tissa Illangasekare. 2006. « MODELLING NAPL SOURCE ZONE FORMATION IN STOCHASTICALLY HETEROGENEOUS LAYERED MEDIA – A COMPARISON WITH EXPERIMENTAL RESULTS », 9.
- Faisal, Ayad A. H., Waleed M. S. Kassim, et Tamara K. Hussein. 2011. « Influence of Clay Lens on Migration of Light Nonaqueous Phase Liquid in Unsaturated Zone ». *Journal of Environmental Engineering* 137 (1): 9-14. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000297](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000297).
- Feia, Sadok. 2015. « Effet de l'injection d'eau de production sur la perméabilité des réservoirs pétroliers non cimentés ». Phdthesis, Université Paris-Est. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01214585>.
- Foth, Henry D. 1978. « Fundamentals of Soil Science ». *Soil Science* 125 (4). https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1978/04000/Fundamentals_of_Soil_Science.21.aspx.
- Freundlich, H. M. F. 1906. « Over the adsorption in solution ». *J. Phys. chem* 57 (385471): 1100-1107.
- Gatsios, Evangelos, Jonás García-Rincón, John L. Rayner, Robert G. McLaughlan, et Greg B. Davis. 2018. « LNAPL Transmissivity as a Remediation Metric in Complex Sites under Water Table Fluctuations ». *Journal of Environmental Management* 215 (juin): 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.026>.
- Genuchten, M. Th. van. 1980. « A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 44 (5): 892-98. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>.
- Genuchten, M.T. van, F.J. Leij, et S.R. Yates. 1991. « The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. » Riverside, California, USA.
- George, Guillaume. 2017. « La chromatographie en phase gazeuse: principe et exemples d'applications (1/2) ». 2017. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe-et-exemples-dapplications-12>.
- Gharedaghloo, Behrad, et Jonathan S. Price. 2019. « Characterizing the Immiscible Transport Properties of Diesel and Water in Peat Soil ». *Journal of Contaminant Hydrology* 221 (février): 11-25. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.12.005>.
- Gidaracos, E., et M. Aivalioti. 2007. « Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site ». *Pollution Prevention and Restoration of the Environment* 149 (3): 574-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.110>.
- Gourdon, R. 1997. « Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques », 224.
- Govindarajan, Dhivakar, Abhijit P. Deshpande, et Ravikrishna Raghunathan. 2018. « Enhanced Mobility of Non Aqueous Phase Liquid (NAPL) during Drying of Wet Sand ». *Journal of Contaminant Hydrology* 209 (février): 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.12.005>.

- Gupta, Pankaj Kumar, et Brijesh Kumar Yadav. 2020. « Three-Dimensional Laboratory Experiments on Fate and Transport of LNAPL under Varying Groundwater Flow Conditions ». *Journal of Environmental Engineering* 146 (4): 04020010. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001672](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001672).
- Halihan, Todd, Valina Sefa, Tom Sale, et Mark Lyverse. 2017. « Mechanism for Detecting NAPL Using Electrical Resistivity Imaging ». *Journal of Contaminant Hydrology* 205 (octobre): 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.08.007>.
- Hansen, Matthew W, T MacHarg, J Specht, et M Pehlivan. 2004. « Results from a Two-phase Extraction Pilot Study with Low-level Chlorinated Hydrocarbons and Aromatics ». In , 24-27.
- Henrion, Patrick. 1999. « Contribution à l'étude et à la mise au point de techniques analytiques permettant de doser les hydrocarbures totaux dans des matrices solides ou liquides ». Thesis, Metz. <http://www.theses.fr/1999METZ015S>.
- Hird, Robert, et Malcolm D. Bolton. 2017. « Clarification of Capillary Rise in Dry Sand ». *Engineering Geology* 230 (novembre): 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2017.09.023>.
- Holden, P. A., et N. Fierer. 2005. « VADOSE ZONE | Microbial Ecology ». In *Encyclopedia of Soils in the Environment*, édité par Daniel Hillel, 216-24. Oxford: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00172-7>.
- Hu, Yingxue, Chunwei Zhang, Anindityo Patmonoaji, Yun She, Shintaro Matsushita, et Tetsuya Suekane. 2021. « Pore-Scale Investigation of Wettability Impact on Residual Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Natural Porous Media ». *Science of The Total Environment* 787 (septembre): 147406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147406>.
- Huntley, David, et G.D Beckett. 2002. « Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery ». *The 2000 Contaminated Site Remediation Conference: From Source Zones to Ecosystems* 59 (1): 3-26. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00073-6).
- ISSEP. 2014. « S-liv-7v3 Fractionnement Des Hydrocarbures Aromatiques Et Aliphatiques Semi-Volatils Et Quantification Par Chromatographie En Phase Gazeuse ». ISSEP. 2014. <https://www.issep.be/cwea-table-des-matieres-2/>.
- Iwahashi, Hideo, Carol E. Parker, Ronald P. Mason, et Kenneth B. Tomer. 1990. « Radical Identification by Liquid Chromatography/Thermospray Mass Spectrometry ». *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 4 (9): 352-54. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290040912>.
- Johnson, R. L., P. C. Johnson, D. B. McWhorter, R. E. Hinchee, et I. Goodman. 1993a. « An Overview of In Situ Air Sparging ». *Groundwater Monitoring & Remediation* 13 (4): 127-35. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1993.tb00456.x>.
- Johnson, R.L., P.C. Johnson, D.B. McWhorter, R.E. Hinchee, et I. Goodman. 1993b. « An Overview of In Situ Air Sparging ». *Groundwater Monitoring & Remediation* 13 (4): 127-35. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1993.tb00456.x>.
- Jourda, Gisèle. 2020. « Pollutions industrielles et minières des sols : assumer ses responsabilités, réparer les erreurs du passé et penser durablement l'avenir Tome I : Rapport ». 2020. https://www.senat.fr/rap/r19-700-1/r19-700-1_mono.html.
- Jurin, James. 1719. « An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes. » *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 30 (355): 739-47. <https://doi.org/10.1098/rstl.1717.0026>.
- Kabelitz, Nadja, Jirina Machackova, Gwenaël Imfeld, Maria Brennerova, Dietmar H. Pieper, Hermann J. Heipieper, et Howard Junca. 2009. « Enhancement of the Microbial Community Biomass and Diversity during Air Sparging Bioremediation of a Soil Highly Contaminated with Kerosene and BTEX ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 82 (3): 565-77. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1868-0>.
- Kacem, Esraël Daoud, Boeije Christian S., et Benadda Belkacem. 2019. « Multiphase Flow Model for NAPL Infiltration in Both the Unsaturated and Saturated Zones ». *Journal of Environmental Engineering* 145 (11): 04019072. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001586](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001586).
- Kamaruddin, Samira Albati, Wan Nor Azmin Sulaiman, Mohamad Pauzi Zakaria, Rosmawati Othman, et Norhan Abd. Rahman. 2011. « Laboratory simulation of LNAPL spills and remediation in

- unsaturated porous media using the image analysis technique: A review ». In *2011 National Postgraduate Conference*, 1-7. <https://doi.org/10.1109/NatPC.2011.6136348>.
- Kamon, Masashi, Kazuto Endo, et Takeshi Katsumi. 2003. « Measuring the k-S-p Relations on DNAPLs Migration ». *Engineering Geology*, Third British Geotechnical Society Geoenvironmental Engineering Conference, 70 (3): 351-63. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(03\)00103-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(03)00103-0).
- Kamon, Masashi, Kazuto Endo, Junichi Kawabata, Toru Inui, et Takeshi Katsumi. 2004. « Two-dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer ». *Journal of Hazardous Materials* 110 (1): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.033>.
- Kang, Xueyuan, Xiaoqing Shi, Yaping Deng, André Revil, Hongxia Xu, et Jichun Wu. 2018. « Coupled Hydrogeophysical Inversion of DNAPL Source Zone Architecture and Permeability Field in a 3D Heterogeneous Sandbox by Assimilation Time-Lapse Cross-Borehole Electrical Resistivity Data via Ensemble Kalman Filtering ». *Journal of Hydrology* 567 (décembre): 149-64. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.10.019>.
- Kazanjian, A. R. 1973. « Review of Properties of Polycarbonate Resins ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2 (2): 123-60. <https://doi.org/10.1080/03602557308545017>.
- Kechavarzi, C., K. Soga, et T.H. Illangasekare. 2005a. « Two-Dimensional Laboratory Simulation of LNAPL Infiltration and Redistribution in the Vadose Zone ». *Journal of Contaminant Hydrology* 76 (3-4): 211-33. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2004.09.001>.
- . 2005b. « Two-dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in the vadose zone ». *Journal of Contaminant Hydrology* 76 (3): 211-33. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2004.09.001>.
- Kererat, Chusak, Suttisak Sorulump, et Inthuorn Sasanakul. 2013. « Centrifuge simulation of LNAPL transportation in sand deposits with containment under flow and no-flow conditions ». *ScienceAsia* 39 (octobre): 527. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.527>.
- Khan, Faisal I., Tahir Husain, et Ramzi F. Hejazi. 2004. « An overview and analysis of site remediation technologies. » *Journal of environmental management* 71 (2): 95-122.
- Kittel, J A, Andrea Leeson, R E Hinchee, R E Miller, et P E Haas. 1995. « Results of a Multi-Site Field Treatability Test for Bioslurping », 17.
- Kuppusamy, Saranya, Thavamani Palanisami, Mallavarapu Megharaj, Kadiyala Venkateswarlu, et Ravi Naidu. 2016. « In-Situ Remediation Approaches for the Management of Contaminated Sites: A Comprehensive Overview ». In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 236*, édité par Pim de Voogt, 236:1-115. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20013-2_1.
- Lago, Marcelo, et Mariela Araujo. 2001. « Capillary Rise in Porous Media ». *Journal of Colloid and Interface Science* 234 (1): 35-43. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7241>.
- Langmuir, Irving. 1918. « THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. » *Journal of the American Chemical Society* 40 (9): 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- Lecomte, Paul. 1998. *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*. Tec & Doc Lavoisier.
- Lee, Hwan, et Yoon-Jin Lee. 2010. « A Field Scale Study of Serial Treatment Using Slurping and in Situ Soil Flushing to Remediate an Oil Contaminated Site ». *Asian J. Chem.* 22 (2): 15.
- Lee, Jun-Ho, Han Jun Woo, et Kap-Sik Jeong. 2018a. « Removal of non-aqueous phase liquids (NAPLs) from TPH-saturated sandy aquifer sediments using in situ air sparging combined with soil vapor extraction ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 53 (14): 1253-66. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1528040>.
- . 2018b. « Removal of non-aqueous phase liquids (NAPLs) from TPH-saturated sandy aquifer sediments using in situ air sparging combined with soil vapor extraction ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 53 (14): 1253-66. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1528040>.
- Leeson, Andrea, Robert E Hinchee, et Columbus Oh. 1996. « Principles and Practices of Bioventing Volume II: Bioventing Design », 189.

- Lekmine, Greg, Kaveh Sookhak Lari, Colin D. Johnston, Trevor P. Bastow, John L. Rayner, et Greg B. Davis. 2017. « Evaluating the Reliability of Equilibrium Dissolution Assumption from Residual Gasoline in Contact with Water Saturated Sands ». *Journal of Contaminant Hydrology* 196 (janvier): 30-42. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.12.003>.
- Lemière, B., J. J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, Ph Baranger, A. Saada, D. Darmendrail, P. Conil, F. Bodénan, et D. Fauconnier. 2001. « Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes ». *BRGM éditions* 300: 132p.
- Lemière, Bruno. 2001. *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau*.
- Lenhard, R. J., et J. C. Parker. 1987. « Measurement and Prediction of Saturation-Pressure Relationships in Three-Phase Porous Media Systems ». *Journal of Contaminant Hydrology* 1 (4): 407-24. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(87\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0169-7722(87)90017-9).
- . 1988. « Experimental Validation of the Theory of Extending Two-Phase Saturation-Pressure Relations to Three-Fluid Phase Systems for Monotonic Drainage Paths ». *Water Resources Research* 24 (3): 373-80. <https://doi.org/10.1029/WR024i003p00373>.
- Leverett, MoC. 1941. « Capillary behavior in porous solids ». *Transactions of the AIME* 142 (01): 152-69.
- Li, Yuhan, Chen Zhang, Chenghao Chen, et Hao Chen. 2018. « Calculation of Capillary Rise Height of Soils by SWCC Model ». Édité par Annan Zhou. *Advances in Civil Engineering* 2018 (août): 5190354. <https://doi.org/10.1155/2018/5190354>.
- Liu, Qiang, Noriyuki Yasufuku, Jiali Miao, et Jiaguo Ren. 2014. « An Approach for Quick Estimation of Maximum Height of Capillary Rise ». *Soils and Foundations* 54 (6): 1241-45. <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2014.11.017>.
- Lo, Irene, Hu, et Meegoda. 2004. « Centrifuge Modeling of Light Nonaqueous Phase Liquids Transport in Unsaturated Soils ». *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 130 (5): 535-39. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2004\)130:5\(535\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:5(535)).
- Lohman, Stanley William. 1972. « Ground-Water Hydraulics ». 708. *Professional Paper*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp708>.
- Luciano, Antonella, Paolo Viotti, et Marco Petrangeli Papini. 2010. « Laboratory investigation of DNAPL migration in porous media ». *Journal of Hazardous Materials* 176 (1): 1006-17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.141>.
- Ma, Jie, Yongqi Yang, Xiaoli Dai, Changgang Li, Qinghong Wang, Chunmao Chen, Guangxu Yan, et Shaohui Guo. 2016. « Bioremediation Enhances the Pollutant Removal Efficiency of Soil Vapor Extraction (SVE) in Treating Petroleum Drilling Waste ». *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (novembre). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3109-3>.
- Malik, R. S., S. Kumar, et I. S. Dahiya. 1984. « AN APPROACH TO QUICK DETERMINATION OF SOME WATER TRANSMISSION CHARACTERISTICS OF POROUS MEDIA ». *Soil Science* 137 (6): 395-400.
- Malina, G., J.T. C. Grotenhuis, W. H. Rulkens, S.L. J. Mous, et J.C. M. de Wit. 1998. « Soil Vapour Extraction Versus Bioventing of Toluene and Decane in Bench-Scale Soil Columns ». *Environmental Technology* 19 (10): 977-91. <https://doi.org/10.1080/09593331908616756>.
- Mao, Bai-Yang, Zhi-bin Liu, Song-Yu Liu, et Qi-Bing Wei. 2019. « Experimental Study on Influencing Factors of Soil Vapor Extraction in Toluene-Contaminated Sandy Soils ». In *Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics Volume 1*, édité par Liangtong Zhan, Yunmin Chen, et Abdelmalek Bouazza, 874-81. Environmental Science and Engineering. Singapore: Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2221-1_100.
- Marley, Michael C., David J. Hazebrouck, et Matthew T. Walsh. 1992. « The Application of In Situ Air Sparging as an Innovative Soils and Ground Water Remediation Technology ». *Groundwater Monitoring & Remediation* 12 (2): 137-45. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1992.tb00044.x>.
- Masse, Andre Michael, Patrick Moss Hicks, et Brett Charles Davidson. 2011. Method and apparatus for enhancing multiphase extraction of contaminants. United States US20110211911A1, filed 1 mars 2011, et issued 1 septembre 2011. <https://patents.google.com/patent/US20110211911A1/en>.

- Mateas, Douglas J., Geoffrey R. Tick, et Kenneth C. Carroll. 2017. « In Situ Stabilization of NAPL Contaminant Source-Zones as a Remediation Technique to Reduce Mass Discharge and Flux to Groundwater ». *Journal of Contaminant Hydrology* 204 (septembre): 40-56. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.07.007>.
- McDowell, et Lalli. 2004. « (3) Maximizing Efficiency of Dual Phase Extraction ». ResearchGate. mars 2004. https://www.researchgate.net/publication/298543533_Maximizing_efficiency_of_dual_phase_extraction/citations.
- Mercer, James W., et Robert M. Cohen. 1990a. « A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation ». *Journal of Contaminant Hydrology* 6 (2): 107-63. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90043-G](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90043-G).
- . 1990b. « A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation ». *Journal of Contaminant Hydrology* 6 (2): 107-63. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90043-G](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90043-G).
- Mikesell, M. D., J. J. Kukor, et R. H. Olsen. 1993. « Metabolic Diversity of Aromatic Hydrocarbon-Degrading Bacteria from a Petroleum-Contaminated Aquifer ». *Biodegradation* 4 (4): 249-59.
- Millette, D., R. Thibault, S. Charlebois, R. Samson, et H.J. Orban. 1997. « Bioslurping pilot test in a silty low-permeability soil ». In , 684. Canada: Association quebecoise des techniques de l'environnement and Association des entrepreneurs de services en environnement du Quebec. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:29026472; AQTE/ASEQ, 911, rue Jean-Talon Est, Montreal, Quebec, H2R 1V5.
- Ministère de la transition écologique et solidaire, Commissariat général au développement durable. 2019. « Les sites et sols pollués ». L'environnement en France - Rapport sur l'état de l'environnement. 2019. <https://ree.developpement-durable.gouv.fr//themes/risques-nuisances-pollutions/pollution-des-sols/sites-et-sols-pollues/article/les-sites-et-sols-pollues>.
- MTES. 2019. « Guide méthodologique relatif au Plan de Conception des Travaux (PCT) | SSP-Infoterre ». 2019. <http://ssp-infoterre.brgm.fr/guide-methodologique-plan-conception-travaux-pct>.
- Mualem, Yechezkel. 1976. « A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media ». *Water resources research* 12 (3): 513-22.
- Nelson, Leif, James Barker, Tom Li, Neil Thomson, Mario Ioannidis, et John Chatzis. 2009. « A Field Trial to Assess the Performance of CO₂-Supersaturated Water Injection for Residual Volatile LNAPL Recovery ». *Journal of Contaminant Hydrology* 109 (1-4): 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.08.002>.
- Nematollahi, Hossein, Nasim Moradi, Morteza RiyaziNejad, et Hossein Vahidi. 2018. « Removal of Aliphatic Hydrocarbons from Gas Oil Contaminated Clay Soil via Soil Vapor Extraction ». *Civil Engineering Journal* 4 (août): 1858. <https://doi.org/10.28991/cej-03091120>.
- Neumann, T. 1997. « Physical modelling of LNAPL infiltration in the unsaturated zone of a sand », janvier.
- Neumann, Terrance C., Arun J. Valsangkar, et Kerry T.B. MacQuarrie. 2000. « Physical Modelling Of Lnapl Infiltration In A Variably-Saturated Sand ». In *ISRM-IS-2000-079*, 6. ISRM: International Society for Rock Mechanics and Rock Engineering. <https://doi.org/>.
- Nimmo, J.R. 2013. « Porosity and Pore Size Distribution ». In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, B9780124095489053000. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.05265-9>.
- Oostrom, M., J. H. Dane, et T. W. Wietsma. 2005. « Removal of Carbon Tetrachloride from a Layered Porous Medium by Means of Soil Vapor Extraction Enhanced by Desiccation and Water Table Reduction ». *Vadose Zone Journal* 4 (4): 1170-82. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0173>.
- Oostrom, Mart, Cor Hofstee, et Thomas Wietsma. 2006. « LNAPLs do not Always Float: An Example Case of a Viscous LNAPL under Variable Water Table Conditions ».
- Padgett, Parminder K, et Nancy J Hayden. 1999. « Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Alcohol Flushing of Clay-Containing Porous Media ». *Journal of Contaminant Hydrology* 40 (3): 285-96. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00046-7).

- Page, John W. E., Kenichi Soga, et Tissa Illangasekare. 2007. « The significance of heterogeneity on mass flux from DNAPL source zones: An experimental investigation ». *Journal of Contaminant Hydrology* 94 (3): 215-34. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.06.004>.
- Pan, Yue, Xiankui Zeng, Hongxia Xu, Yuanyuan Sun, Dong Wang, et Jichun Wu. 2020. « Assessing Human Health Risk of Groundwater DNAPL Contamination by Quantifying the Model Structure Uncertainty ». *Journal of Hydrology* 584 (mai): 124690. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124690>.
- Pan, Yuying, Jinsheng Yang, Yonggang Jia, et Zhongshuo Xu. 2016. « Experimental Study on Non-Aqueous Phase Liquid Multiphase Flow Characteristics and Controlling Factors in Heterogeneous Porous Media ». *Environmental Earth Sciences* 75 (1): 75. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4888-3>.
- Park, Giho, Hang-Sik Shin, et Seok-Oh Ko. 2005. « A Laboratory and Pilot Study of Thermally Enhanced Soil Vapor Extraction Method for the Removal of Semi-Volatile Organic Contaminants ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40 (4): 881-97. <https://doi.org/10.1081/ESE-200048294>.
- Pasha, Amin Y., Liming Hu, et Jay N. Meegoda. 2014. « Numerical simulations of a light nonaqueous phase liquid (LNAPL) movement in variably saturated soils with capillary hysteresis ». *Canadian Geotechnical Journal* 51 (9): 1046-62. <https://doi.org/10.1139/cgj-2012-0165>.
- Pede, Marco Aurelio Zequim [UNESP. 2009. « Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso ». *Aleph*, mars, 126 f. : il., tabs.fots.
- Pokrajac, Dubravka, et Ana Deletic. 2006. « Experimental Study of LNAPL Migration in the Vicinity of a Steep Groundwater Table ». *Soils and Foundations* 46 (3): 271-80. <https://doi.org/10.3208/sandf.46.271>.
- Poster, Dianne L., Michele M. Schantz, Lane C. Sander, et Stephen A. Wise. 2006. « Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Environmental Samples: A Critical Review of Gas Chromatographic (GC) Methods ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (4): 859-81. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>.
- Poulsen, Tjalfe G., Per Moldrup, Toshiko Yamaguchi, Per Schjønning, et Jens Aage Hansen. 1999. « Predicting Soil-Water and Soil-Air Transport Properties and Their Effects on Soil-Vapor Extraction Efficiency ». *Ground Water Monitoring and Remediation* 19 (3): 61-70. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1999.tb00225.x>.
- Qi, Shengqi, Jian Luo, David O'Connor, Yidong Wang, et Deyi Hou. 2020. « A Numerical Model to Optimize LNAPL Remediation by Multi-Phase Extraction ». *Science of The Total Environment* 718 (mai): 137309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137309>.
- R. Reddy, Krishna, et Luesgald Tekola. 2004. *Remediation of DNAPL source zones in groundwater using air sparging*. Vol. 12. <https://doi.org/10.2462/09670513.641>.
- Radisson, Laurent. 2019. « Le marché de la dépollution des sols accuse un ralentissement ». *Actu-Environnement*. Actu-environnement. 2019. <https://www.actu-environnement.com/ae/news/marche-depollution-sols-ralentissement-33186.php4>.
- Richter, Bruce E., Brian A. Jones, John L. Ezzell, Nathan L. Porter, Nebojsa Avdalovic, et Chris Pohl. 1996. « Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation ». *Analytical Chemistry* 68 (6): 1033-39. <https://doi.org/10.1021/ac9508199>.
- Robert, Dilan, et Kenichi Soga. 2013. « Soil–Pipeline Interaction in Unsaturated Soils ». In *Mechanics of Unsaturated Geomaterials*, 303-25. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118616871.ch13>.
- Robert, T., R. Martel, R. Lefebvre, J.-M. Lauzon, et A. Morin. 2017. « Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation ». *Journal of Contaminant Hydrology* 204: 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.07.006>.
- Robert, Thomas, Richard Martel, et René Lefebvre. 2011. « Use of an Intermediate Scale Physical Model for 3D in Situ Trials of LNAPL Remediation Technology Trains », 8.
- Roudier, Pascal. 2004. « Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués. Fiches de synthèse ». Text. Ref : TIP800WEB - « Environnement ». 10 janvier 2004. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-des-sites-et-sols->

- pollues-42440210/techniques-de-rehabilitation-des-sites-et-sols-pollues-fiches-de-synthese-g2670/.
- Salim, Kouloughèi. 2017. « Etude expérimentale des mélanges sable bentonite-Leurs performances comme barrières de confinement dans les CET », janvier. <http://archives.umc.edu.dz/handle/123456789/7155>.
- Sauck, William A. 2000. « A Model for the Resistivity Structure of LNAPL Plumes and Their Environs in Sandy Sediments ». *Journal of Applied Geophysics* 44 (2-3): 151-65. [https://doi.org/10.1016/S0926-9851\(99\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S0926-9851(99)00021-X).
- Schlosser, Rodrigo, Samanta Bortoni, et Maria Barbosa. 2019. *Multiphase Extraction (MPE) modelling in Brazilian soils contaminated by diesel. (In portuguese)*.
- Schwille, F, et J.F. Pankow. 1988. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*. Vol. 19.
- Shi, Junxiang, Yang Yang, Haojie Lu, Beidou Xi, Juan Li, Chao Xiao, Yang Wang, et Jun Tang. 2021. « Effect of Water-Level Fluctuation on the Removal of Benzene from Soil by SVE ». *Chemosphere* 274 (juillet): 129796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129796>.
- Singhal †, B. B. S., et R. P. Gupta. 2010. *Applied Hydrogeology of Fractured Rocks: Second Edition*. 2^e éd. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8799-7>.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, et Timothy A. Nieman. 2008. « Principios de análisis instrumental ».
- Sleep, Brent E. 1998. « Modeling transient organic vapor transport in porous media with the dusty gas model ». *Adv. Water Resources* 22 (3): 247-56.
- Sookhak Lari, Kaveh, Colin D. Johnston, John L. Rayner, et Greg B. Davis. 2018. « Field-Scale Multi-Phase LNAPL Remediation: Validating a New Computational Framework against Sequential Field Pilot Trials ». *Journal of Hazardous Materials* 345 (mars): 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.006>.
- Souza, Michelle Matos de, Mart Oostrom, Mark D. White, Gerson Cardoso da Silva, et Maria Claudia Barbosa. 2016. « Simulation of subsurface multiphase contaminant extraction using a bioslurping well model ». *Transport in Porous Media* 114 (3): 649-73.
- Suthersan, S.S., et F.C. Payne. 2004. *In situ remediation engineering*. In *Situ Remediation Engineering*. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85056954193&partnerID=40&md5=69cea1eb5e392afc17367b22269675fe>.
- Suthersan, Suthan S. 1997. *Remediation engineering design concepts*. Boca Raton, FL CRC-Lewis Publishers. <https://trove.nla.gov.au/work/10690700>.
- Tendero, Marjorie. 2018. « Reconversion et aménagement durable des friches urbaines polluées : élaboration d'une méthode participative d'évaluation et d'aide multicritère à la décision ». These de doctorat, Rennes, Agrocampus Ouest. <http://www.theses.fr/fr/2018NSARE049>.
- Teramoto, Elias Hideo, Elias Isler, Luciana Polese, Marcus Paulus Martins Baessa, et Hung Kiang Chang. 2019. « LNAPL Saturation Derived from Laser Induced Fluorescence Method ». *Science of The Total Environment* 683 (septembre): 762-72. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.262>.
- Terzaghi, Karl. 1942. « Soil moisture and capillary phenomena in soils ». *Hydrology. McGraw Hill Book Co., New York*, 331-63.
- Terzaghi, Karl, et Ralph B Peck. 1964. « Soil Mechanics in Engineering Practice », 26.
———. 1967. *Soil Mechanics in Engineering Practice*. New York: Wiley.
- Tombácz, Etelka, et Márta Szekeres. 2004. « Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes ». *Applied Clay Science* 27 (1): 75-94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.001>.
- Tomlinson, Derek, Steven Thornton, Alan Thomas, Stephen Leharne, et Gary Wealthall. 2014. *Illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface*.
- Tomlinson, Derek W., Michael O. Rivett, Gary P. Wealthall, et Rob E. H. Sweeney. 2017. « Understanding Complex LNAPL Sites: Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface ». *Journal of Environmental Management, Global Trends in the Environmental Remediation Industry*, 204 (décembre): 748-56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.015>.

- U.S. Army Corps Of Engineers Washington Dc. 1999. « Multi-Phase Extraction »: Fort Belvoir, VA: Defense Technical Information Center. <https://doi.org/10.21236/ADA402341>.
- US EPA. 2005. « Cost and Performance Report for LNAPL Characterization and Remediation: Partition Interwell Tracer Testing (PITT) and Rapid Optical Screening Tool (ROST™) Characterization and Evaluation of the Feasibility of Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) at the Chevron Cincinnati Facility, Hooven, OH », 42.
- US EPA, OLEM. 1997. « Analysis of Selected Enhancements for Soil Vapor Extraction ». Reports and Assessments. US EPA. 1997. <https://www.epa.gov/remedytech/analysis-selected-enhancements-soil-vapor-extraction>.
- Usda, NRCS. 2011. « The PLANTS database ». <http://plants.usda.gov>.
- US.EPA. 1999. « Multi-phase extraction : state-of-the-art-practice. » EPA 542-R-99-004; EPA-68-W-99/003. Region 1 Library/Boston,MA, Region 2 Library/New York,NY, Region 4 Library/Atlanta,GA. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=100031ZR.txt>.
- Versluys, Jan. 1917. *Die kapillarität der boden*. Verlag f. Fachliteratur.
- White, Lee R. 1982. « Capillary Rise in Powders ». *Journal of Colloid and Interface Science* 90 (2): 536-38. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90319-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90319-8).
- White, Todd, P Geol, Douglas A Sweeney, et P Eng. 2004. « DESIGN PARAMETERS FOR MULTI-PHASE EXTRACTION SYSTEMS USING UNSATURATED AND SATURATED SOIL PROPERTIES », 9.
- Wilkins, Mark D., Linda M. Abriola, et Kurt D. Pennell. 1995. « An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Steady state mass transfer ». *Water resources research* 31 (9): 2159-72.
- Wipfler, E. L., M. Ness, G. D. Breedveld, A. Marsman, et S. E. A. T. M. van der Zee. 2004. « Infiltration and Redistribution of LNAPL into Unsaturated Layered Porous Media ». *Journal of Contaminant Hydrology* 71 (1): 47-66. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.09.004>.
- Yen, Hung-Kl, Ni-Bin Chang, et Tsair-Fuh Lin. 2003. « Bioslurping Model for Assessing Light Hydrocarbon Recovery in Contaminated Unconfined Aquifer. I: Simulation Analysis ». *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 7 (2): 114-30. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2003\)7:2\(114\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2003)7:2(114)).
- Yoon, Hongkyu, Joong Hoon Kim, Howard M. Liljestrand, et Jeehyeong Khim. 2002. « Effect of Water Content on Transient Nonequilibrium NAPL-Gas Mass Transfer during Soil Vapor Extraction ». *Journal of Contaminant Hydrology* 54 (1-2): 1-18. [https://doi.org/10.1016/s0169-7722\(01\)00164-4](https://doi.org/10.1016/s0169-7722(01)00164-4).
- Yoon, Hongkyu, Katherine A Klise, Albert J Valocchi, et Charles J Werth. 2015. « Impact of Chemical Properties on DNAPL Finger Formation in Layered Unsaturated Porous Media », 22.
- Zhang, Qixiang, Qiyan Feng, Xueqiang Zhu, Mei Zhang, Yanjun Wang, et Liu Yang. 2021. « Box Experiment Study of Thermally Enhanced SVE for Benzene ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18 (8). <https://doi.org/10.3390/ijerph18084062>.
- Zhang, Yanhong, Jichun Wu, et Shujun Ye. 2020. « Quantification of the Fluid Saturation of Three Phases of NAPL/Water/Gas in 2D Porous Media Systems Using a Light Transmission Technique ». *Journal of Hydrology*, novembre, 125718. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125718>.
- . 2021. « Quantification of the Fluid Saturation of Three Phases of NAPL/Water/Gas in 2D Porous Media Systems Using a Light Transmission Technique ». *Journal of Hydrology* 597 (juin): 125718. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125718>.
- Zuloaga, O., Nestor Etxebarria, Luis A. Fernández, et Juan M. Madariaga. 2000. « Optimization and Comparison of MAE, ASE and Soxhlet Extraction for the Determination of HCH Isomers in Soil Samples ». *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 367 (8): 733-37. <https://doi.org/10.1007/s002160000459>.

ANNEXES

ANNEXE III-1 : Résultats de test de colorants



(a)



(b)

Gamme étalon du (a) β -Carotène dans l'Hexane et (b) Sudan III dans l'hexane



Hexane non
coloré

Propagation de la phase organique coloré non homogène



b) Adsorption du colorant sur le sol et formation d'un précipité

ANNEXE IV-1 : Expériences MPE sur sol initialement saturé puis drainé

Préparation du milieu poreux et contamination

Deux essais MPE ont été effectués dans une condition de sols drainés au préalable. Il s'agit dans ce cas de saturer le sable en eau puis effectuer un drainage. Le degré de saturation d'eau dans le sable est alors plus important que dans le cas du sol sec. Une injection gravitaire du contaminant est ensuite réalisée selon le même protocole que pour le sol non drainé. La MPE est ensuite appliquée.

Le premier essai MPE a été réalisé sur un sol composé de sable HN31 drainé où seulement la phase gaz a été analysée. La PLNA a été extraite selon un programme d'ouverture de vanne à deux niveaux, (1) niveau haut dans la phase gaz et (2) niveau bas dans la phase liquide allant de V3 à V5. L'ouverture des vannes s'est réalisée de sorte à suivre le niveau de la phase organique liquide. L'objectif étant de cibler uniquement la phase flottante.

La préparation du milieu poreux a été effectuée de la manière suivante :

- du sable HN31 est placé par couches successives de 20 cm, mélangé et tassé avec une masse de 2 kg sur une hauteur de 30 cm,
- le sol est saturé en eau en remplissant le pilote par le bas afin de chasser l'air présent dans la porosité,
- le sol est drainé jusqu'à un niveau de nappe fixé constant à 44,5 cm,
- 0,9 L de polluant (10 g.L^{-1} de n-décane) coloré au β -Carotène est injecté par gravimétrie au moyen d'un entonnoir placé au milieu haut du pilote (figure 1).

Le deuxième essai est préparé de la même manière que précédemment à la différence que le sol est saturé en eau puis drainé jusqu'à un niveau de nappe constant à 39,5 cm. 1 L de polluant (10 g.L^{-1} de n-décane) coloré au β -Carotène est injecté par gravimétrie au moyen d'un entonnoir placé au milieu haut du pilote (figure 1).

La mise en place d'un drainage montre un niveau de zone capillaire quasi-saturée discontinue. L'infiltration du polluant est plus lente et la phase organique est bien visible. Ceci peut être dû à la teneur en eau résiduelle présente dans la frange capillaire.

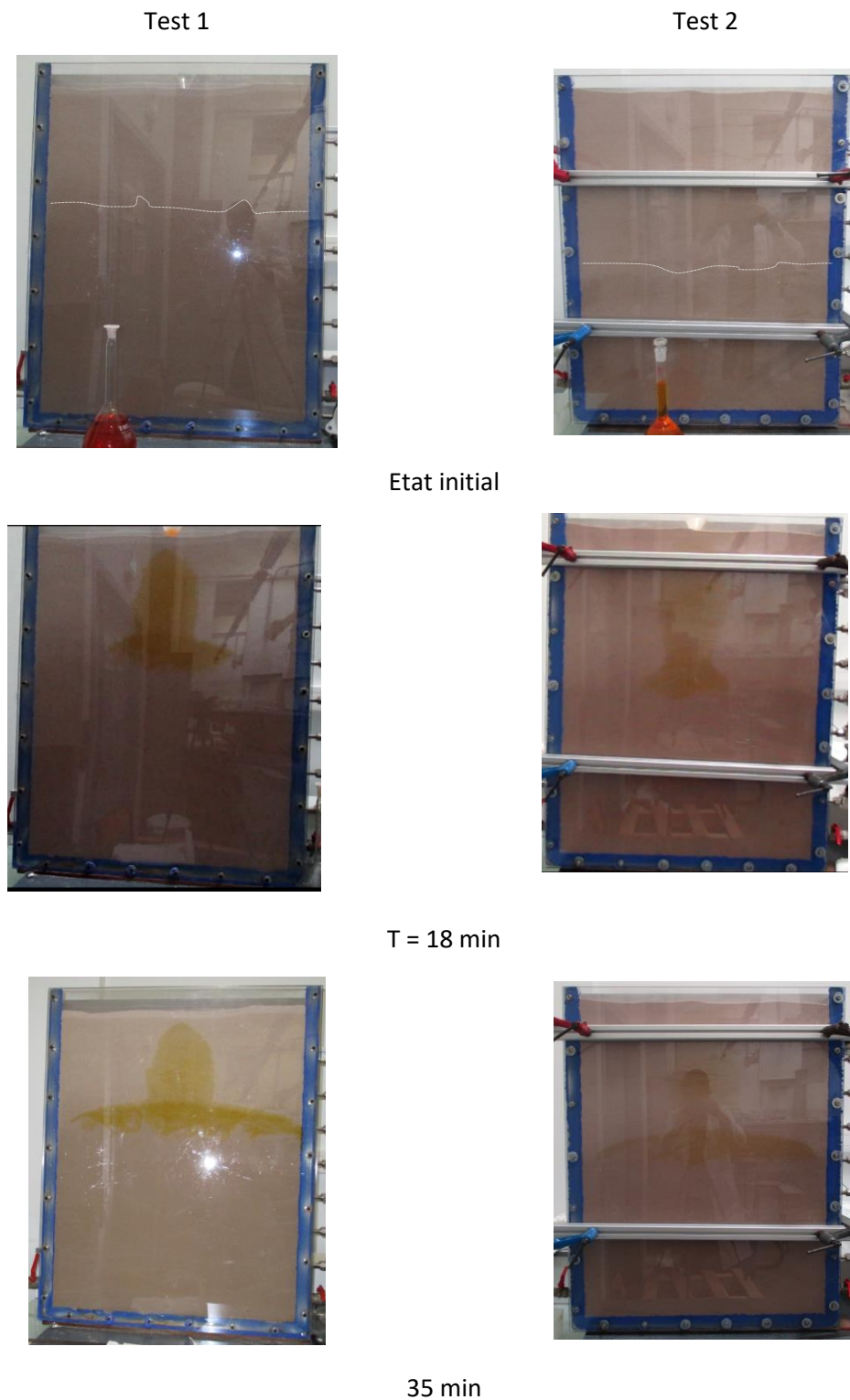


Figure 1. Suivi d'infiltration de polluant dans le milieu drainé

Le niveau de drainage n'est pas identique sur les deux essais, l'objectif était de placer la phase organique au niveau d'une vanne d'extraction. Les caractéristiques hydrodynamiques selon les conditions expérimentales appliquées sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Etat hydrodynamique du sable après drainage

Caractéristique	Test 1	Test 2
Débit d'injection de la PLNA en mL.s ⁻¹	0,88	0,95
Niveau de nappe en cm (mesure à t=0 min, juste avant injection du polluant)	44,5	39,5
Capillarité quasi saturée (en cm)	57	52
Zone capillaire (cm)	12,5	12,5
Mise en place du niveau de nappe	Niveau d'eau constant repos de 72h	Niveau d'eau constant repos de 24h
ZNS en cm (mesurée)	91	94
Zone partiellement saturée (cm)	34	42

Application de la MPE

L'extraction s'est déroulée de manière à extraire en continue la phase organique liquide. Lorsqu'il n'y a plus de liquide en sortie, un changement de vanne s'opère. Le programme de changement d'ouverture des vannes ainsi que les valeurs obtenues sont présentés dans le tableau 2.

Dans le cas du test 1, les résultats montrent que les ouvertures de chaque vanne coïncident avec les hausses de concentrations de polluant en phase gaz extraite (figure 2). L'étape de MPE lors de cet essai dure longtemps (185 min) car le sable contient initialement un degré de saturation significatif. La quantité d'eau extraite est plus importante que dans le cas d'un sable sec.

Dans le cas du test 2, une surpression lors de changement d'ouverture de vanne a engendré le colmatage du filtre anti-humidité protégeant le GC-FID. La phase gaz n'a donc pas pu être analysée pendant la manipulation. Un volume de 2,34 L a été extrait au total, 12 échantillons ont été prélevés durant l'essai.

Tableau 2. Conditions d’MPE appliquées et résultats des extractions

	Test 1	Test 2
Programme d’ouverture des vannes	V1-V3 à 5 min V2-V3 à 50 min V3 à 120 min V5 à 185 min	V1-V4 à 0 min V2-V4 à 4 min V3-V4 à 8 min V4 à 10 min V4-V5 à 15 min
Masse extraite phase gaz pendant MPE (mg)	1305,78	Non réalisé (Problème technique)
Masse cumulée MPE phase liquide (mg)	Non analysé	178,77
Masse cumulée MPE phase gaz (mg)	Arrêt à 265 min (4500)	Arrêt à 33 min
Volume total du liquide extrait (L)	Non mesuré	2,65

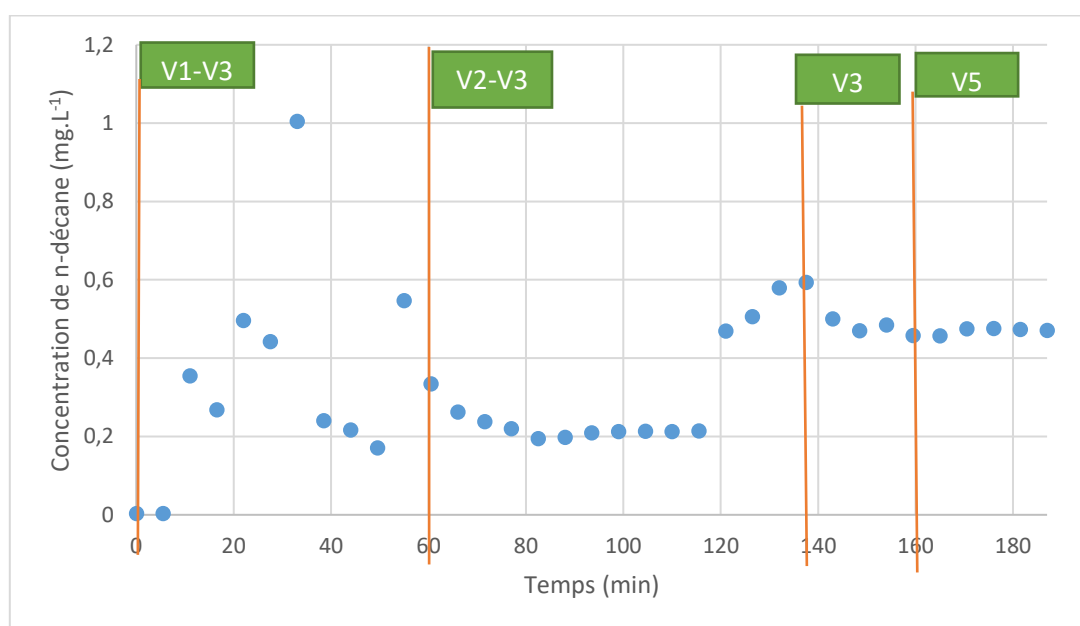


Figure 2. Concentration de n-décane dans la phase gaz extraite en fonction du temps (test 1)

La présence de n-décane en phase liquide est principalement observée lors des premières minutes de l’extraction (figure 3). Les teneurs mesurées correspondent à une somme totale de 264 mg de polluant extrait durant la MPE. La quantité extraite en phase liquide est supérieure à l’ensemble des essais effectués et cela même avec des concentrations en phase organique plus élevées (50 g.L⁻¹ et 100 g.L⁻¹).

Il a été observé que la phase liquide extraite lors de l'étape MPE demeure majoritairement de l'eau issue de la nappe et de la frange capillaire après les 10 minutes d'extraction. Une teneur non nulle a été observée au bout de 25 min d'extraction (figure 3). Cela pourrait s'expliquer par l'arrivée tardive d'une quantité de PLNA provenant de l'extrémité opposée du puits d'aspiration.

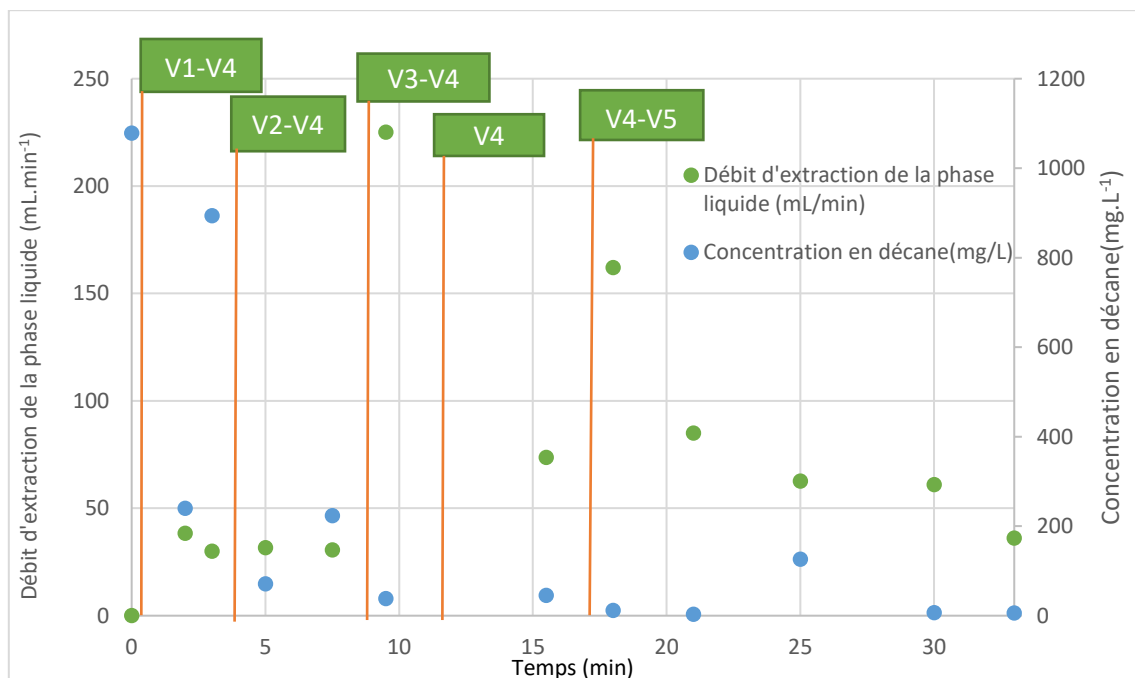


Figure 3. Concentration de n-décane dans la phase liquide extraite en fonction du temps (test 2)

Les essais avec drainage ont entraîné des complications techniques ne permettant pas de tirer pleinement des informations sur ces essais et ne permettent pas leur comparaison. Il est à noter cependant que lors de ces essais, des teneurs très élevées en contaminant ont été extraites durant l'étape de la MPE à la fois en phase gaz et en phase liquide.

La quantité de polluant extraite sur sable drainé pour un essai à concentration initiale de polluant à 10 g.L⁻¹ montre des teneurs plus élevées que les essais 50 g.L⁻¹ et 100 g.L⁻¹ réalisés sur sable sec. Une hypothèse pouvant être avancée est que le sable drainé du fait de sa teneur en eau résiduelle réduirait la volatilisation du contaminant. Du fait du manque d'essais et des problèmes techniques, cette hypothèse ne peut être confirmée et fera donc partie des perspectives à explorer.

ANNEXE V-I : Résultats argile barrière –configuration 0.

Conditions expérimentales

La configuration barrière 100% argile

La configuration 0 est constituée d'une barrière d'argile composée de 100% de kaolinite placée à 33 cm du bas du pilote côté gauche. Elle mesure 40 cm de largeur, 10 cm de profondeur et 5 cm d'épaisseur (figure 1).

Les barrières ne sont pas placées sur le côté droit du pilote (côté des vannes d'extraction) pour éviter le colmatage des filtres du pilote par les particules d'argile durant l'extraction. Dans le cas de la configuration 0, la barrière permet de voir la modification de l'écoulement du contaminant et de voir l'influence des zones d'accumulation du procédé MPE. La barrière argileuse étant placée dans la zone capillaire non saturée, le contaminant peut s'accumuler sur le dessus de la barrière et également en dessous par écoulement gravitaire. L'eau présente dans cette zone ralentit l'écoulement et réduit la mobilité du contaminant en phase gaz et liquide.



Figure 1. Position de la barrière imperméable de la configuration 0

Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que l'expérience de référence avec uniquement du sable. La concentration de la pollution injectée est de 50 g.L^{-1} . Le programme de changement d'ouverture de vannes est le même.

Préparation du Pilote

Lors de la mise en place de la nappe phréatique et de la remontée capillaire, il a été observé une rétractation de l'argile et une apparition de fissures. Ce phénomène est dû au comportement de l'argile au contact de l'eau. Le kaolin étant un matériau qui absorbe de l'eau, ce qui influence l'organisation des feuilletés du kaolin. Ces fractures sont verticales dans la masse de l'argile et visibles à l'œil nu (figure 2.a). Un espace vide s'est aussi formé entre la barrière et la paroi du dispositif. Ces vides créés

permettent au sable de s'écouler et font apparaître des formations triangulaires de sable en fin d'expérience sous l'effet de la dépression appliquée par la MPE (figure 2.b).



a. Mise en place de de la nappe

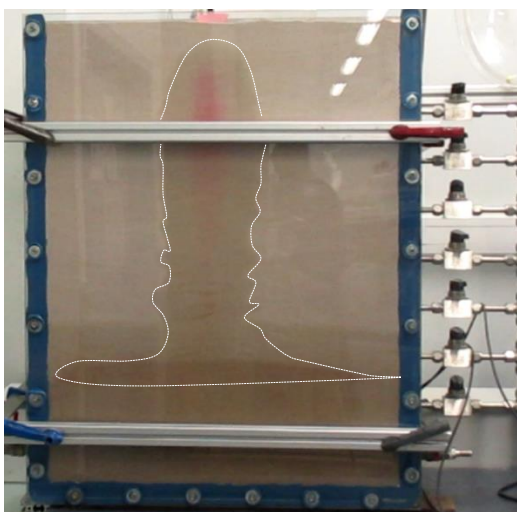


b. Etat de la barrière après 28 h d'extraction

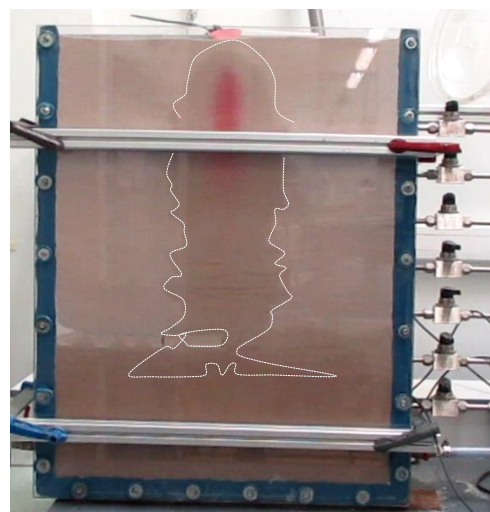
Figure 2. Mise en place de la nappe et observations après la fin de l'extraction

Infiltration du polluant

Alors que dans un milieu à 100% de sable l'écoulement est presque finalisé avec la création de lentille de PLNA au-dessus de la nappe (figure 3.a), la présence de barrière retarde cette apparition de lentille. La configuration 0 présente une infiltration qui suit un chemin similaire à celui observé dans le cas du sable jusqu'à atteindre la barrière où on observe l'influence de cette dernière. (figure 3 et figure 4).



a. Sable,



b. Barrière, configuration 0

Figure 3. Propagation de la pollution à 85 min

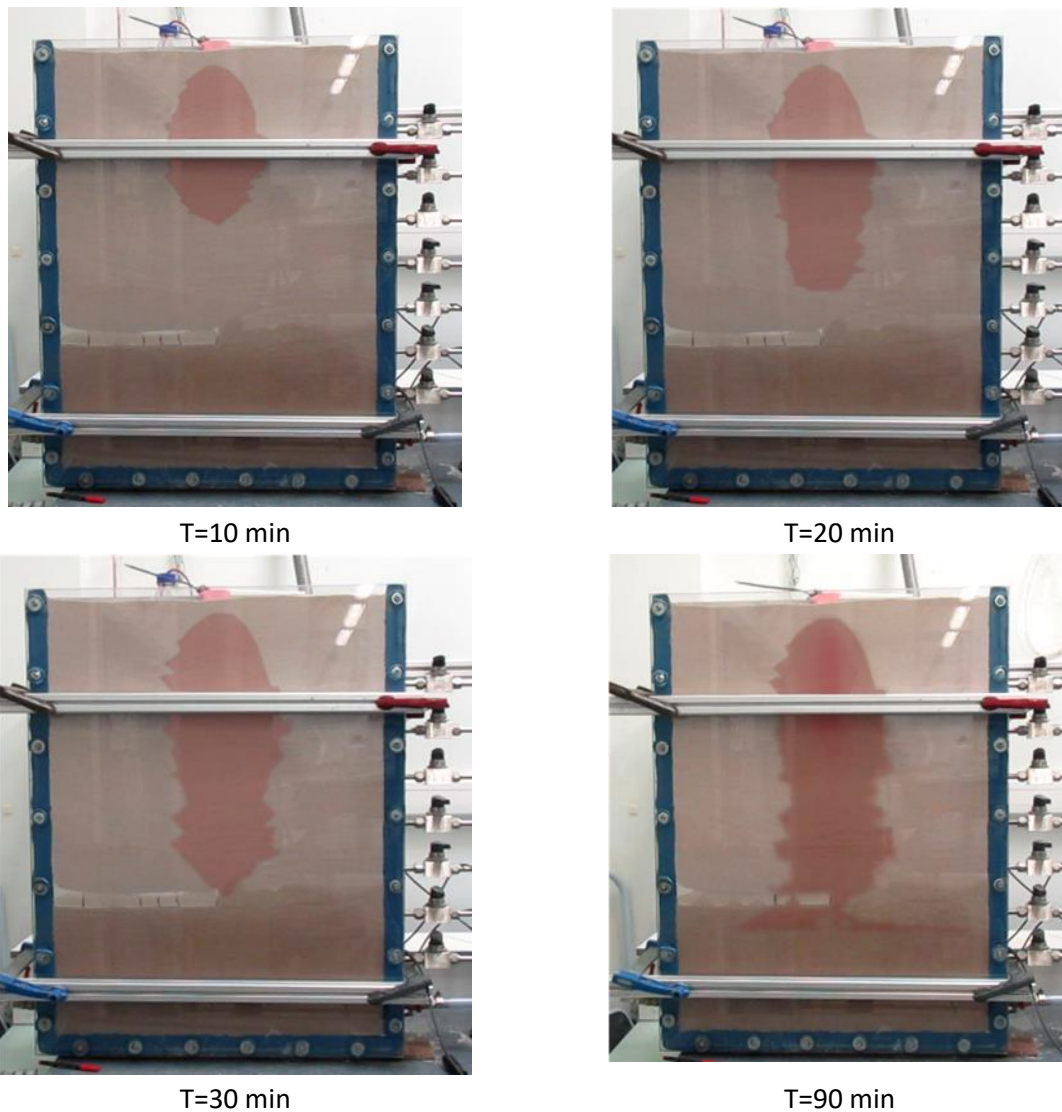


Figure 4. Infiltration avec la configuration 0

Application de la MPE

Potentiel de l'eau dans le pilote

Le potentiel hydrique mesuré lors des essais avec la configuration 0 est dans le même ordre de grandeur que celui obtenu avec la configuration de référence (figure 5). Ce résultat est attendu les T5 n'étant pas placés entre la barrière et le point d'extraction. En comparant ces courbes à celles du milieu sable seul, la tendance ainsi que les valeurs sont quasi identiques (figure 5).

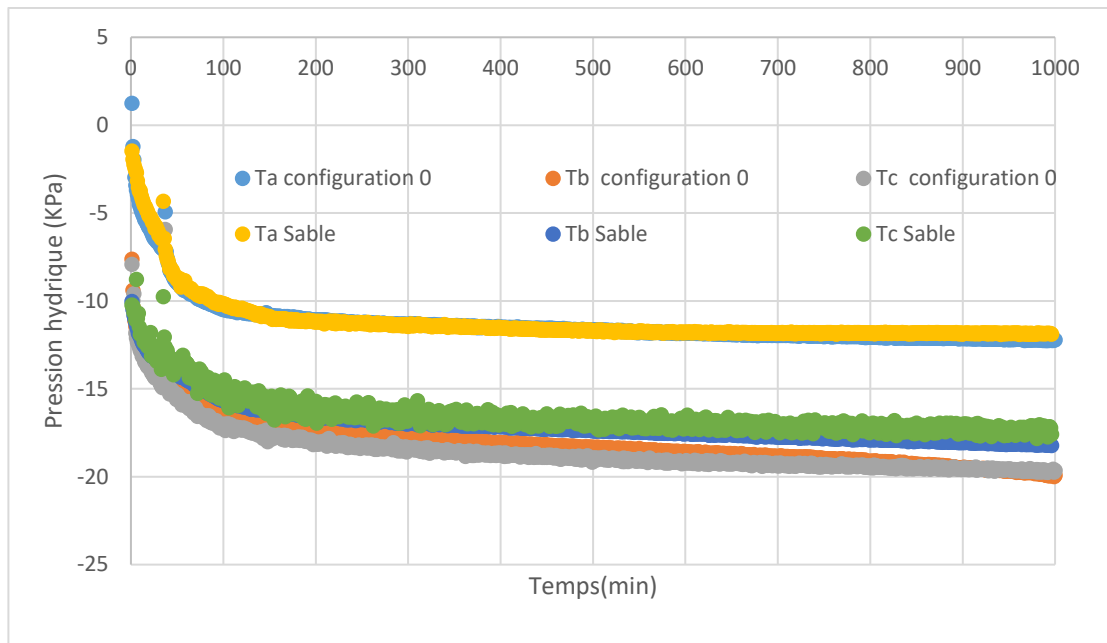


Figure 5. Potentiel de l'eau dans le pilote avec et sans barrière imperméable

Dépression et débit appliqués

Lors de l'application de la dépression pour l'extraction, les différentes courbes retrouvées sont équivalentes en termes d'évolution en fonction du temps (figure 6). Par ailleurs, la présence de barrière imperméable nécessite une dépression de 30 mbar supplémentaire en moyenne. En effet la pompe fonctionne en maintenant un débit constant. Elle modifie la pression pour essayer de maintenir son débit, cette pression étant fonction de la résistance qu'elle va rencontrer dans le sol.

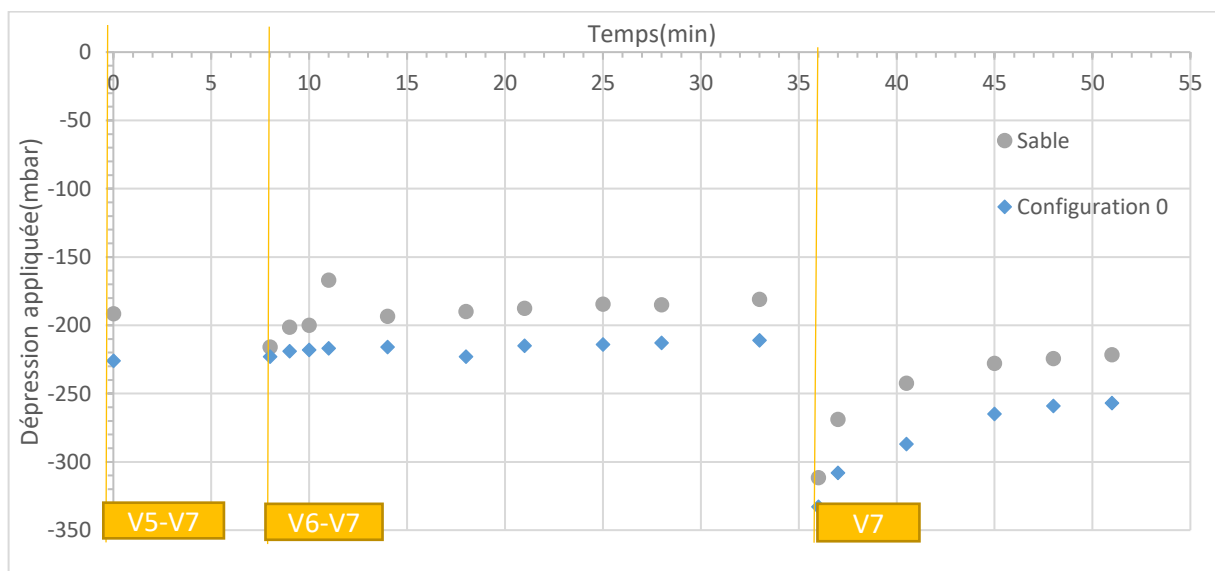


Figure 6. Dépression appliquée lors de l'extraction

Les débits de phases liquide ont une allure équivalente selon les différentes configurations (figure 7). L'influence des changements d'ouverture des vannes est observée avec les mêmes allures et une augmentation du débit liquide à chaque évènement.

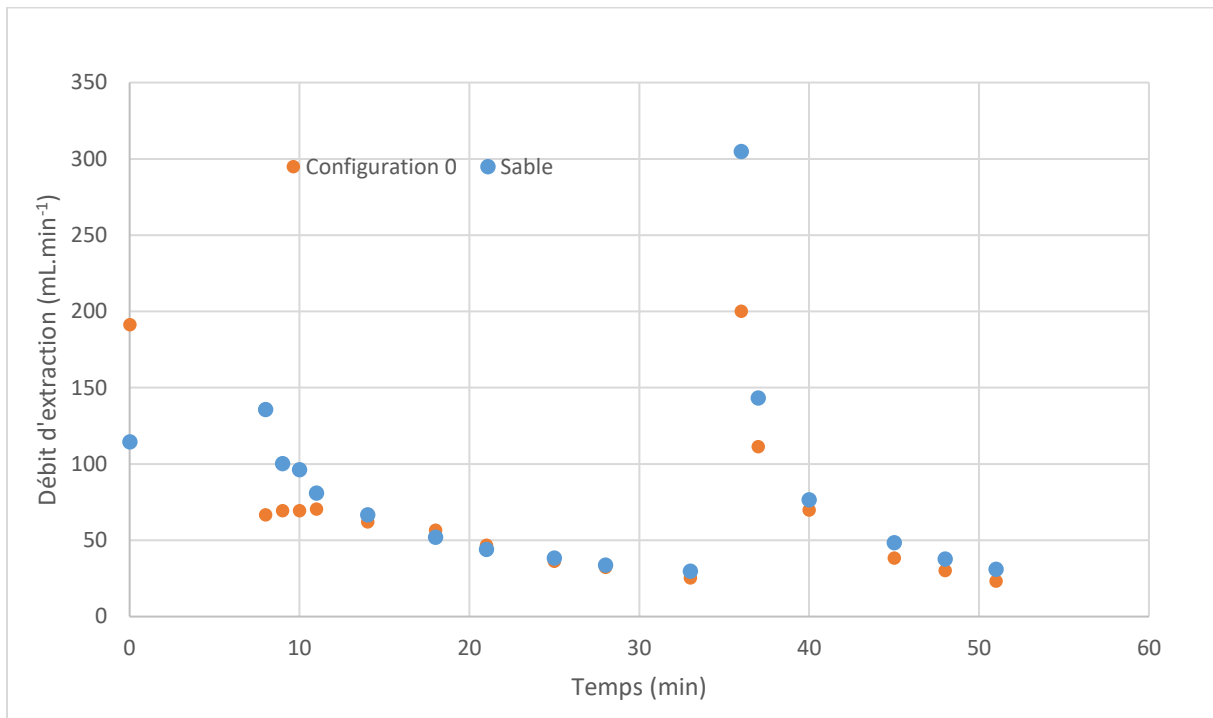


Figure 7. Les débits d'extraction en phase liquide

Formation du demi-cône de dépression

La formation d'un demi-cône de dépression suit les mêmes étapes que dans le cas du sable seul avec un temps total plus important. Dans le cas de la configuration 0 on peut observer que la ligne d'eau contourne la barrière (figure 8). La perméabilité dans les deux milieux n'étant pas la même, le niveau de l'eau diminue dans le milieu sable avec une vitesse plus importante que dans le milieu avec barrière.

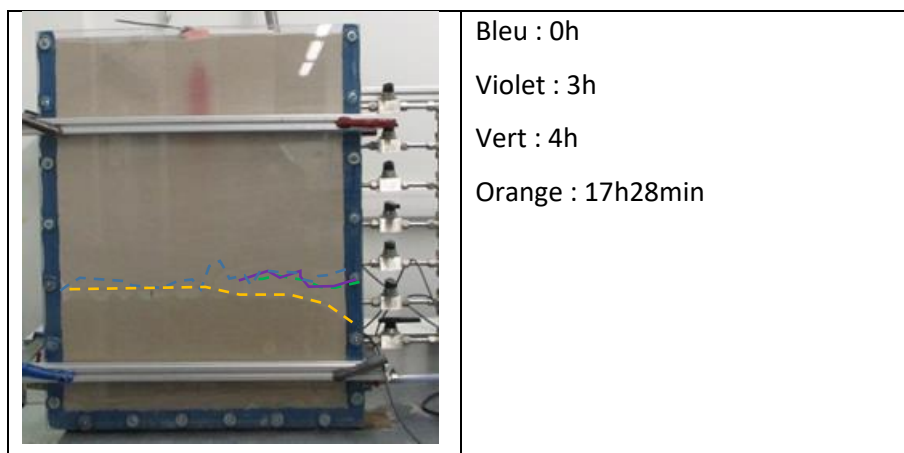


Figure 8. Formation de demi-cône de dépression lors de l'extraction

Extraction de polluant (observation visuelle)

Le suivi visuel de l'extraction de la pollution à travers les 2 configurations montre l'impact de la présence de la barrière sur le chemin de l'écoulement de la phase organique. La configuration 0 présente une diminution de la zone saturée équivalente à celle observée dans le cas du sable (figure 9). Il n'est pas possible de visualiser la diminution de saturation de la barrière avec ces observations. La barrière retient de la matière organique notamment par adsorption et rend son extraction plus difficile par rapport à un milieu sableux.

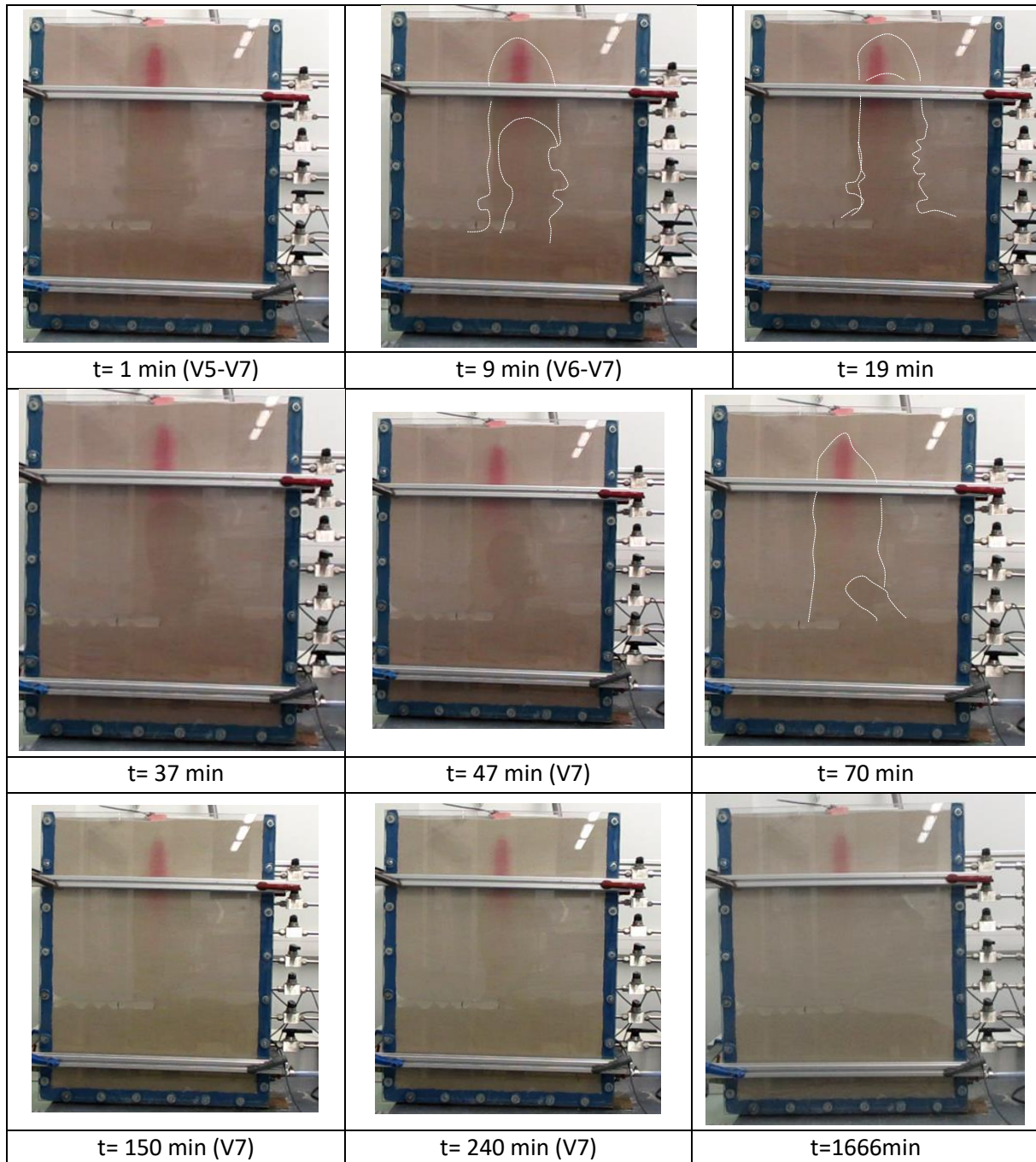


Figure 9. Extraction de la pollution

Extraction de polluant (concentration)

La concentration dans la phase liquide est plus faible dans la configuration 0 par rapport à un sol sableux homogène, ceci est observé dès les premiers points analysés (figure 10).

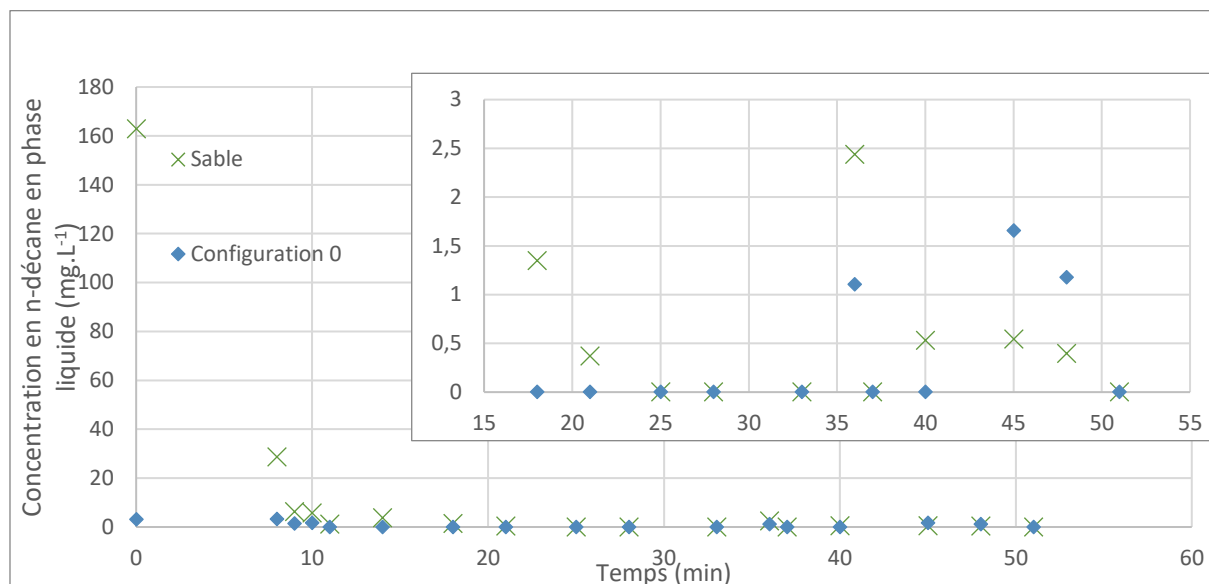
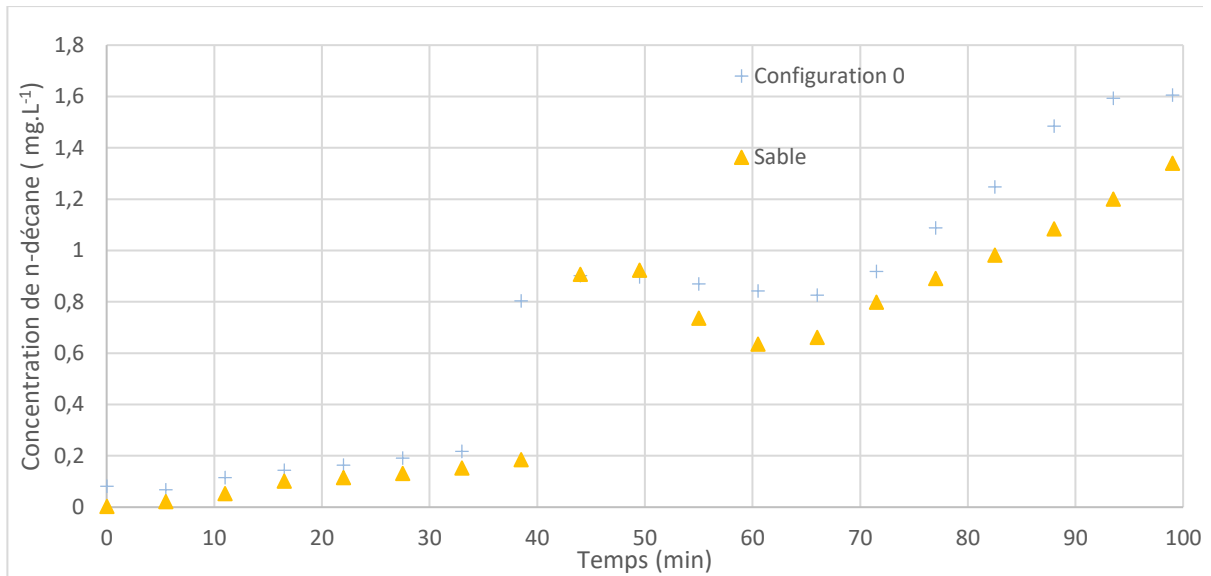


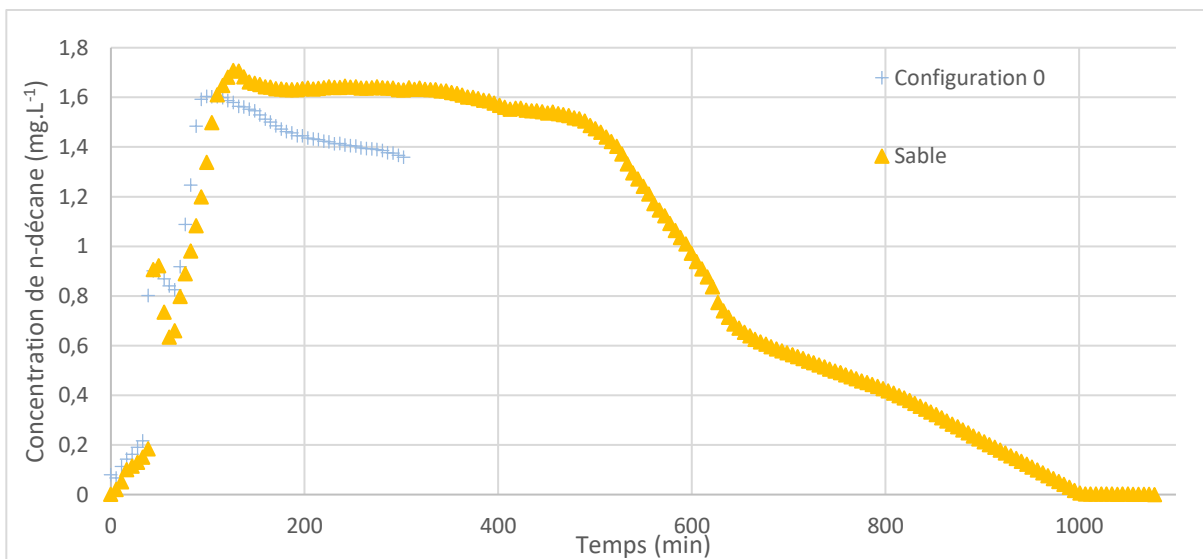
Figure 11. Concentration de n-décane dans la phase liquide extraite

La courbe de concentration du n-décane dans la phase gaz (bien qu'elle ne soit pas complète dans le cas de la configuration 0), peut être comparée avec les autres courbes durant l'étape MPE. La configuration 0 n'influence pas d'une manière importante sur l'extraction dans l'étape MPE. Ce résultat est attendu vu que dans cette configuration la barrière imperméable est positionnée au-dessus de la nappe à gauche. Il a déjà été remarqué que pendant l'infiltration du polluant cette configuration retarde peu l'avancement de la pollution.

L'extraction étant du côté droit du pilote, les chemins d'extractions sont équivalents à ce stade pour les deux sols testés. La différence pourra être observée sur l'étape SVE. L'extraction n'étant pas complète, on n'a pas pu observer l'influence de la barrière sur la volatilisation du polluant (figure 12).



c. Etape MPE



d. Totalité de l'extraction

Figure 12. Concentration de n-décane dans la phase gaz extraite

Polluant retenu par la barrière

Des échantillons de sol extraits de la barrière imperméable sont analysés afin d'identifier la quantité de polluant retenue par la fraction argileuse. Ce test n'a pas été réalisé pour les expériences contenant uniquement du sable, ce dernier n'étant pas un matériau où le polluant peut s'y fixer par adsorption. La figure 13 et le tableau 3 résument les positions de ces échantillons et les résultats des analyses.

Dans le cas de la configuration 0, seuls les échantillons de la partie inférieure de la barrière montrent des teneurs en décane. Ceci peut être dû au fait que la partie haute a pu avoir une désorption totale comme elle est en contact avec la zone sèche, alors que la partie basse a subi l'influence de la présence de l'eau pour la stabilisation de la quantité adsorbée. Il a déjà été démontré dans plusieurs études que la présence de l'eau diminue l'efficacité d'une extraction sous pression réduite (Albergaria et al., 2006).

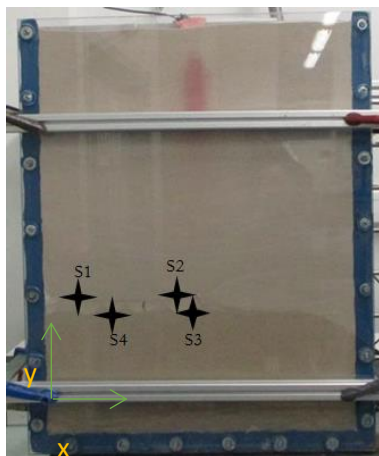


Figure 13. Position des échantillons de sol extrait du pilote pour la configuration 0

Une teneur plus élevée est observée sur la partie la plus éloignée du point d'extraction. Ce qui peut montrer l'effet de la distance sur l'extraction et l'importance de la notion du rayon d'influence. Les valeurs mesurées pour cette configuration sont plus importantes que celles des autres configurations (chapitre V), ce qui peut être dû à la composition de 100% argile impliquant une adsorption de quantités plus importantes de polluant organique.

Tableau 3. Résultat des concentrations de n-décane à différents points de la barrière argileuse

Configuration 0		
Echantillon	Position du prélèvement (X/Y) en cm	Concentration en n-décane (ng.g ⁻¹)
S1	(13/37)	0
S2	(35/37)	0
S3	(40/33)	7,91
S4	(20/33)	18,1

Bilan des extractions

Le bilan des extractions pour la configuration 0 et le milieu sable seul est résumé dans le tableau 4. Ce bilan concerne uniquement l'étape MPE, puisqu'il n'était pas possible de mesurer les concentrations complètes en phase gaz pour la configuration 0. Au niveau de l'étape MPE l'extraction en phase liquide est très diminuée lors de la présence de la barrière par rapport à un sol sableux. Cette constatation

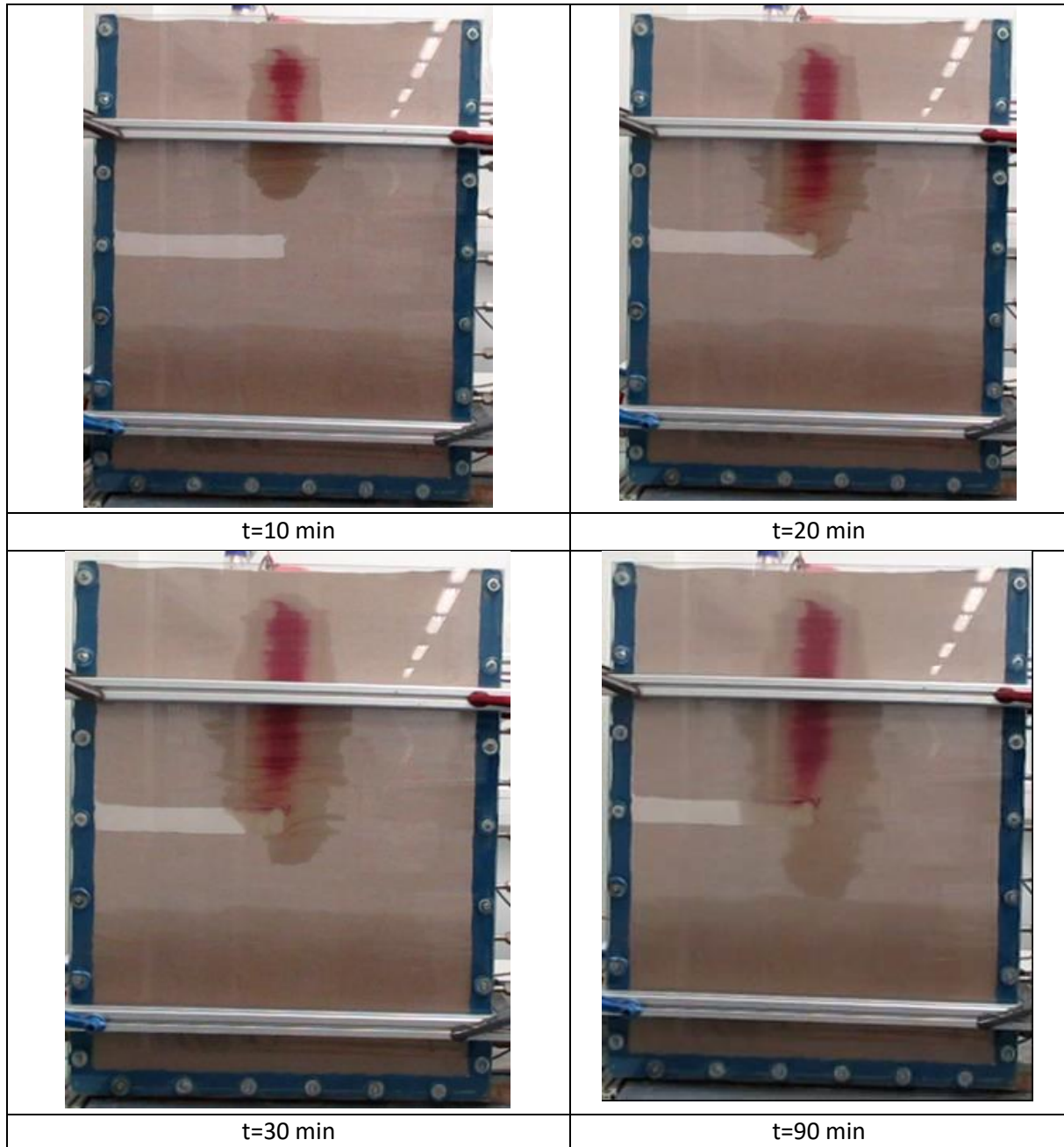
peut être due à l'adsorption du PLNA sur la barrière diminuant ainsi la quantité disponible à extraire au-dessus de la zone saturée.

Tableau 4. Bilan des rendments des extractions

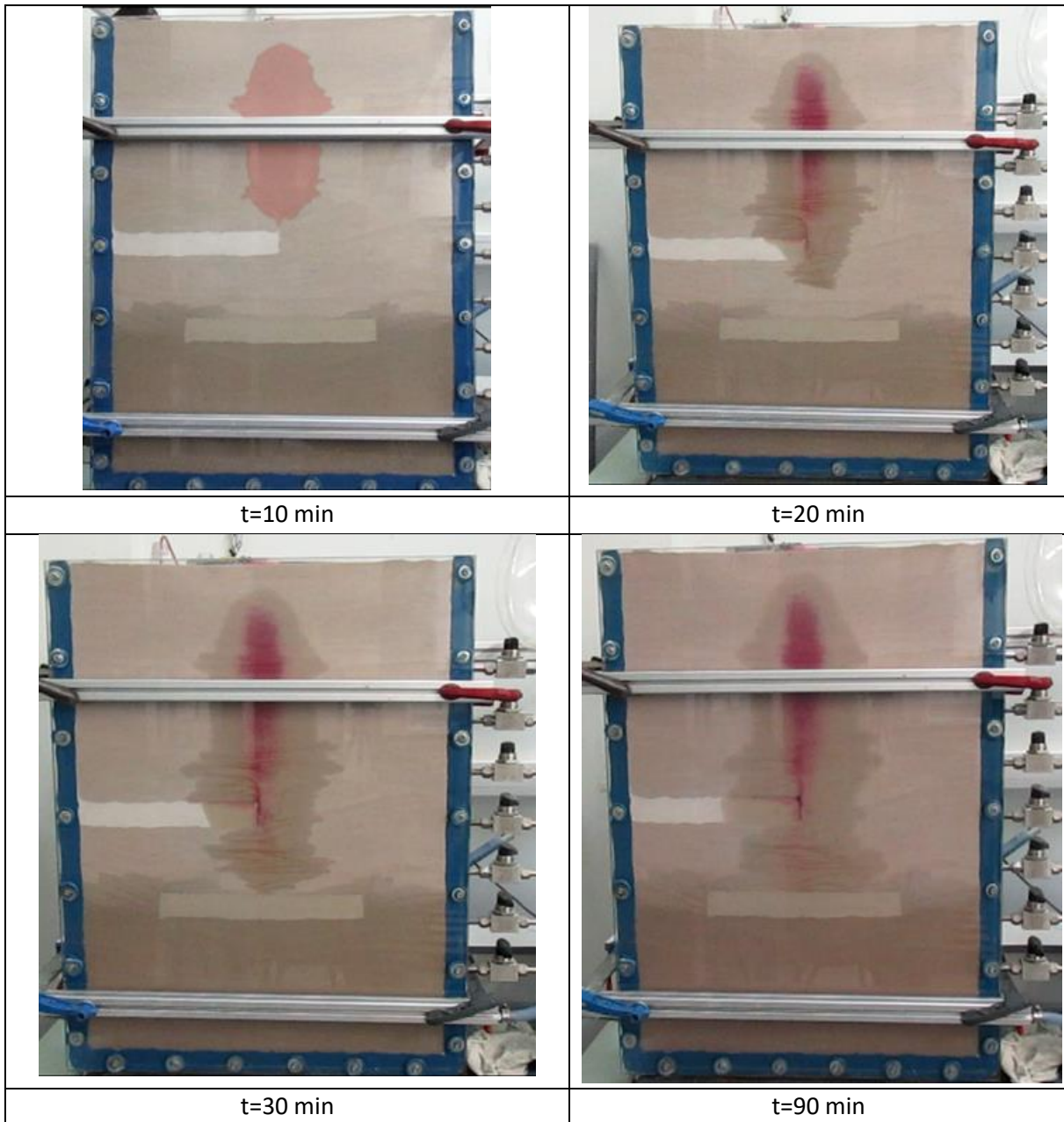
		Configuration 0	Sable seul
Masse extraite pendant l'étape MPE (mg)	Gaz	364,6	512,5
	Liquide	4,9	110
	Total	369,5	622,5

ANNEXE V-II : Autres photos sol hétérogène

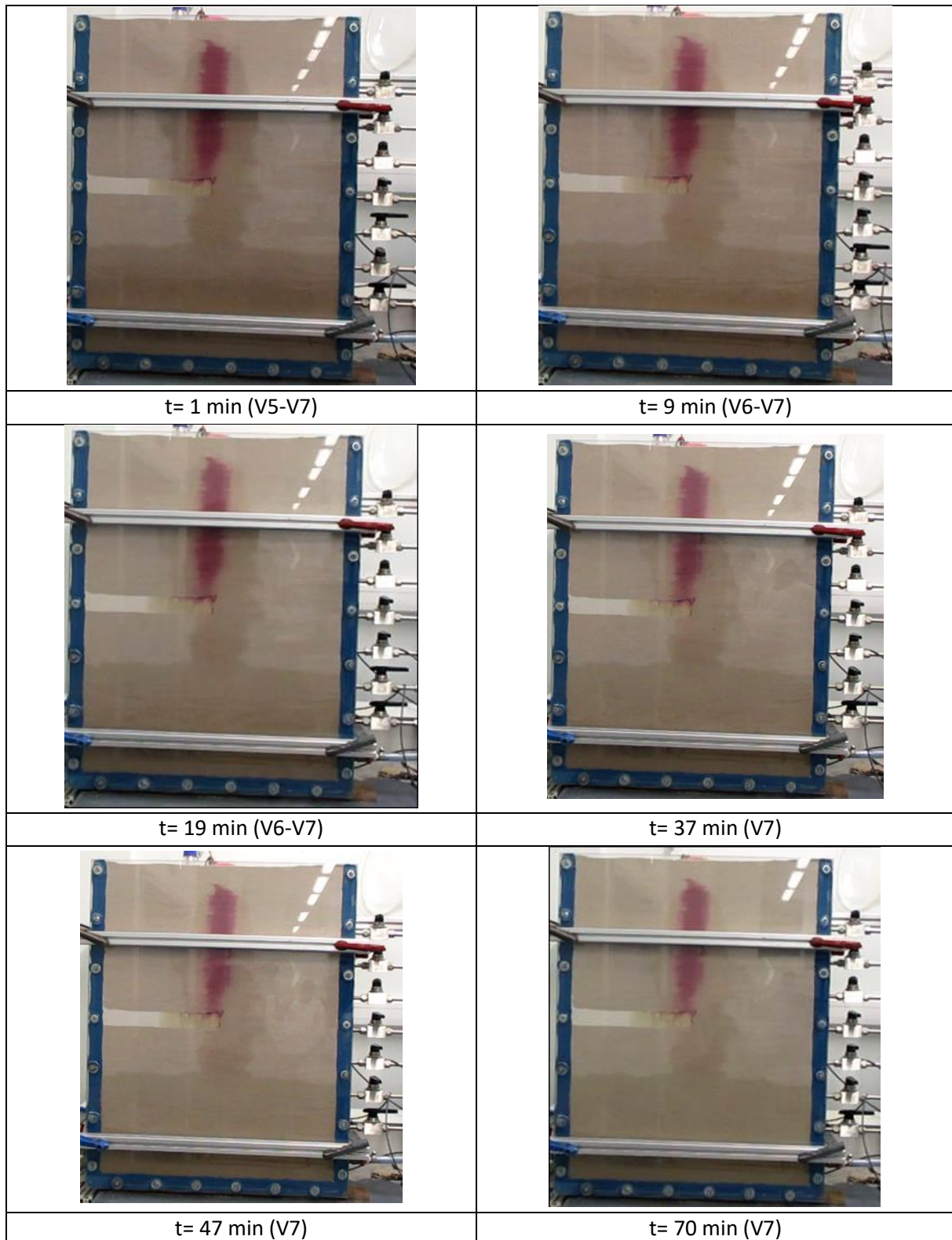
1. Configuration 1- infiltration

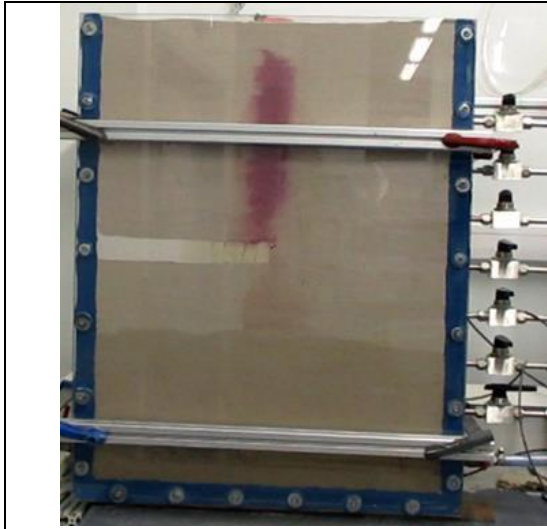


2. Configuration 2-infiltration

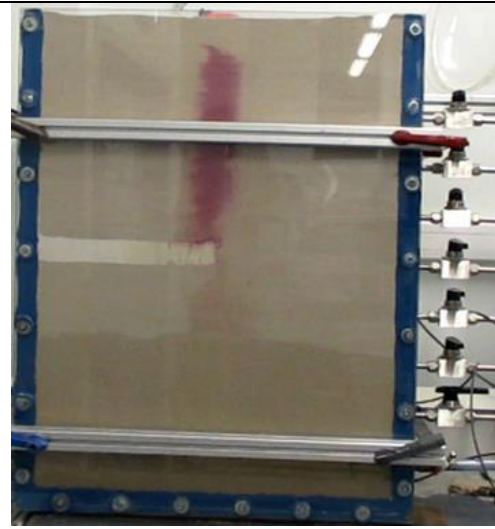


3. Configuration 1-extraction





t= 150 min (V7)

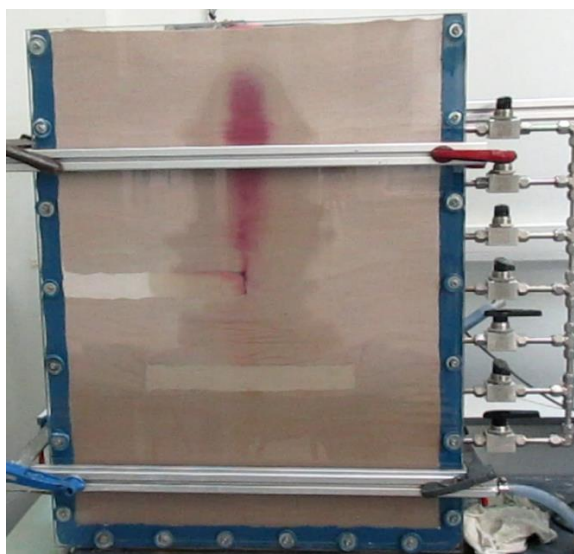


t= 210 min (V7)

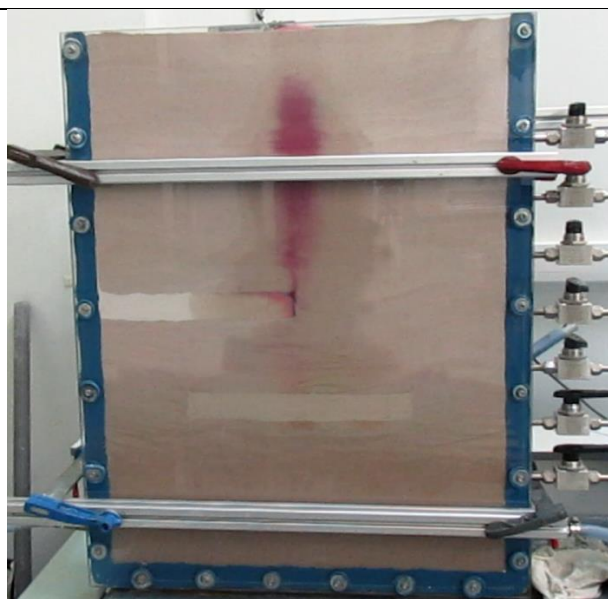


t= 27h

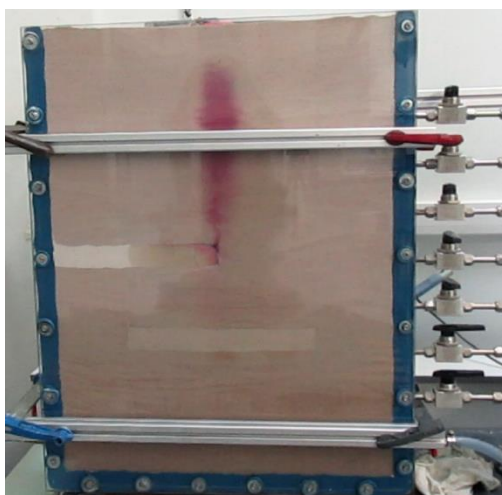
4. Configuration 2- extraction



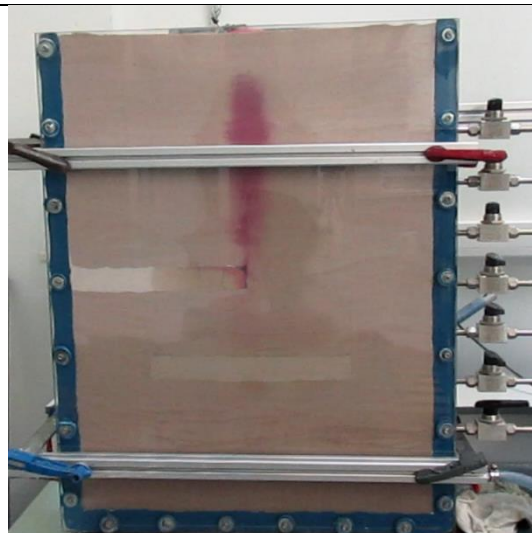
t= 1 min (V5-V7)



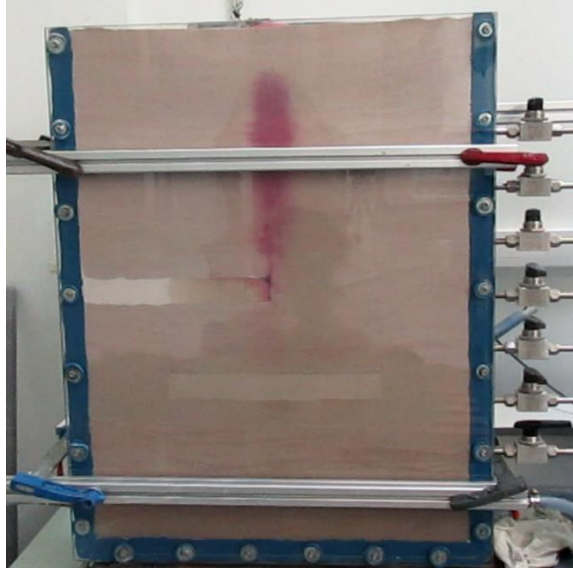
t= 9 min (V6-V7)



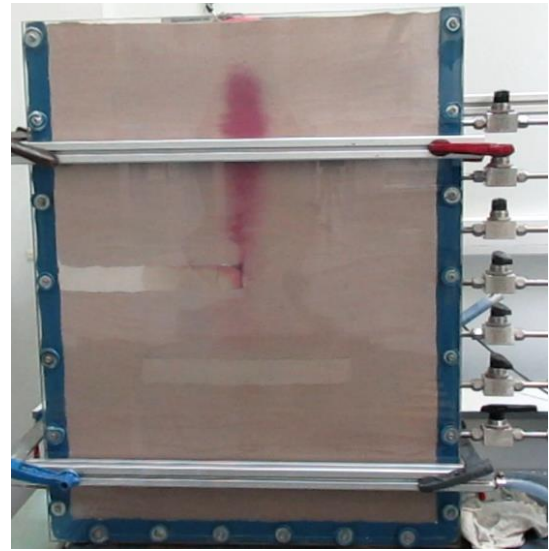
t= 19 min (V6-V7)



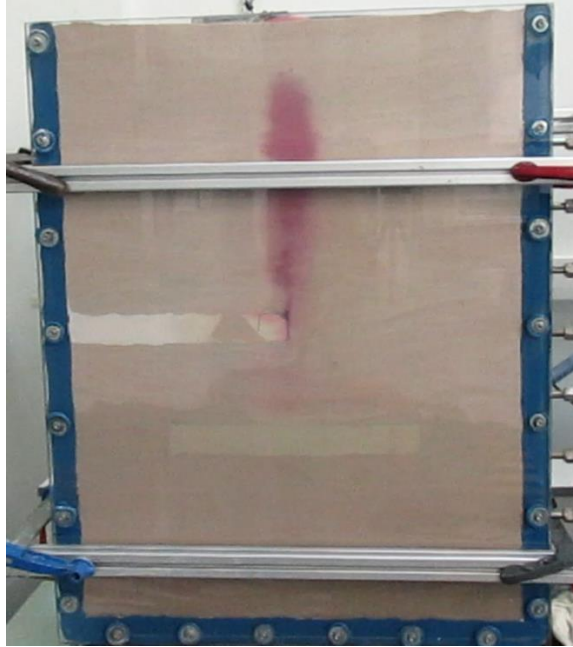
t= 37 min (V7)



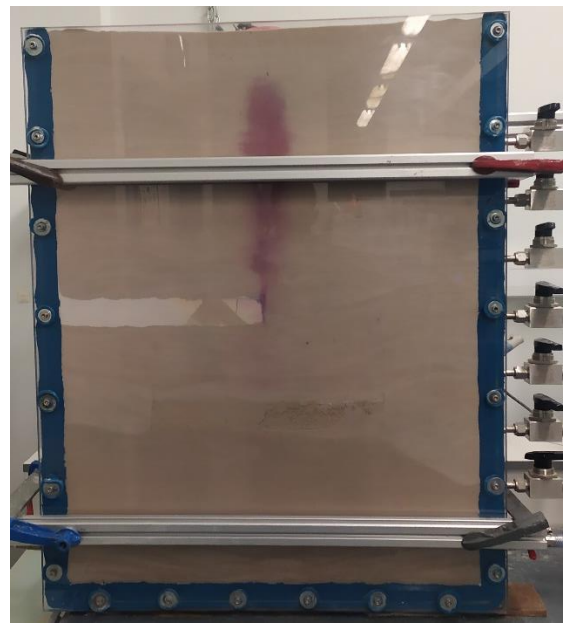
t= 47 min (V7)



t= 70 min (V7)



t= 210 min (V7)



t= 57H (V7)



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : Laafar

DATE de SOUTENANCE : 15/06/2022

Prénoms : Amin

TITRE : Etude de la dépollution des sols par extraction multiphasique (MPE) sur Pilote 2D

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2022LYSEI052

Ecole doctorale : Chimie de Lyon

Spécialité : Procédés

RESUME :

Les activités anthropiques telles que les industries chimiques et pétrochimiques, l'extraction et le traitement des ressources naturelles, le transport et le stockage de carburants et de substances chimiques, ont contribué au cours des dernières décennies à la contamination des sols et des sous-sols. Les rejets d'hydrocarbures pétroliers génèrent localement la formation de liquides en phase non aqueuse (PLNA). En France, les hydrocarbures (toutes catégories confondues) représentent environ 70% des contaminations des sols et des nappes phréatiques. Les phases liquides non aqueuses légères (PLNAL) ne se mélangent pas avec les eaux souterraines mais forment une lentille au-dessus de l'eau. Cette situation nécessite le recours à des techniques de réhabilitation in situ pour restaurer les sites (sol et eau) et limiter le risque de dispersion dans les nappes phréatiques. L'Extraction MultiPhase (MPE) est un procédé générique qui s'applique aux situations de pollution des sols et des eaux souterraines par les PLNAL. La MPE est une technique de remédiation physique in situ qui extrait simultanément la phase gazeuse (air et matières organiques volatiles), l'eau (phase organique dissoute) et la PLNA. L'ADEME (Agence de la transition écologique) a estimé que la technique était utilisée en France pour traiter 13 % des eaux souterraines contaminées en 2012. Afin d'inciter à une utilisation plus importante des procédés in-situ telle que la MPE, une meilleure connaissance et optimisation du procédé est nécessaire. Une des étapes importantes dans ce sens est l'étude en laboratoire. Pour simuler la MPE, un pilote 2D à l'échelle laboratoire a été conçu. Un système d'extraction avec changement de vannes a été utilisé pour simuler la variation de la profondeur du puits d'extraction utilisée sur le terrain. Les phases gazeuse et liquide extraites ont été analysées en fonction du temps, et l'extraction du polluant par MPE a été observée et quantifiée. Les expérimentations ont été réalisées sur un milieu poreux modèle, constitué de sable et choisi pour obtenir la perméabilité adéquate pour la MPE. L'étude hydrodynamique montre la cinétique d'assèchement du sol par le procédé appliqué. Un demi-cône de dépression a été observé. Les résultats d'extraction des polluants ont montré que chaque augmentation de la dépression générerait une augmentation de la concentration extraite en phase gazeuse. L'abaissement du niveau du puits d'extraction pendant la MPE a permis de récupérer plus de contaminants dans la phase liquide. L'extraction dynamique, en suivant la phase organique, permet une extraction plus efficace des phases liquides (en volume et en concentration), néanmoins le rendement demeure très faible par rapport un protocole d'extraction ciblé. La hausse de concentration en polluant (multipliée par 10) augmente significativement le temps de traitement (environ 2,5 fois supérieur) à volume équivalent de polluant. Enfin, dans le cas du n-décane, l'efficacité de la MPE est avérée et vérifiée. Toutefois on note que la quasi-totalité du contaminant est extraite en phase gaz. L'impact de barrière imperméable a aussi été étudié en utilisant de l'argile kaolin. En milieu hétérogène, en présence de barrière argileuse, les temps d'extraction de la MPE sont nettement plus importants, les barrières imperméables réduisant la volatilisation du polluant et les teneurs extraites, que ce soit en zone sèche ou en zone capillaire.

MOTS-CLÉS : Extraction multiphase, Dépollution in situ des sols, étude sur pilote 2D, n-décane, écoulement de phase liquide non aqueuse, barrière argileuse,

Laboratoire (s) de recherche : DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions)

Directeur de thèse : Belkacem BENADDA

Président de jury : Marc AUROUSSEAU

Composition du jury :

Directeur de thèse, Belkacem BENADDA, Professeur, INSA Lyon

Co-directeur de thèse, KACEM-BOUREAU Mariem, Maître de conférences, ENISE

Rapporteuse, TROUVE Gwenaëlle, Professeure, UHA

Rapporteur, BOUDOUCHE Otmane, Professeur Habilité FST, Université Béni Mellal

Examineur, Pierre BUFFIERE, Professeur, INP – UGA