



HAL
open science

**Etude des transferts sol/nappe/atmosphère/bâtiments ;
Application aux sols pollués par des Composés
Organiques Volatils**

Solenn Cotel

► **To cite this version:**

Solenn Cotel. Etude des transferts sol/nappe/atmosphère/bâtiments ; Application aux sols pollués par des Composés Organiques Volatils. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00377724

HAL Id: tel-00377724

<https://theses.hal.science/tel-00377724>

Submitted on 22 Apr 2009

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.



Commissariat à l'Energie Atomique
Direction de la Recherche Technologique
Laboratoire de Technologies des Traceurs

THÈSE

présentée par

Solenn COTEL

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Ecole doctorale : Terre, Univers, Environnement

Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Etude des transferts sol/nappe/atmosphère/bâtiments Application aux sols pollués par des Composés Organiques Volatils

Date de soutenance : 27 Octobre 2008

Directeurs de thèse :

Gerhard SCHÄFER, IMFS/IFARE - Strasbourg

Patrick BAUSSAND, GRECA - Grenoble

Membres du jury :

Rapporteurs : Marie-Odile SIMONNOT, LSGC - Nancy

Henri BERTIN, ENSAM - Bordeaux

Examineurs : Véronique BARTHES, CEA - Grenoble

Jean Paul GAUDET, LTHE - Grenoble

Membres invités : Sylvie TRAVERSE, BURGEAP - Lyon

Franck MAROT, ADEME - Angers



AVANT-PROPOS

Débutée en décembre 2004, cette étude a été principalement réalisée au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble au sein du Laboratoire de Technologie des Traceurs. Ce laboratoire a été créé il y a plus de trente ans avec comme objectif la valorisation de la radioactivité sous forme de radio-traceurs pour des applications environnementales et industrielles. Aujourd'hui, c'est un laboratoire pluridisciplinaire ayant pour mission le développement et l'exploitation de méthodes de traçages innovantes dans les domaines de l'environnement, des procédés énergétiques et plus récemment de l'anti-contrefaçon. Son champ d'investigation s'étend du terrain au laboratoire, en passant par la modélisation. Le laboratoire se compose d'une quinzaine d'ingénieurs et d'une demi-douzaine de techniciens répartis en trois équipes : une équipe "colloïde, traçabilité & sûreté des nano", une équipe "traceurs pour les nouveaux procédés énergétiques" et une équipe "sols pollués & hydrologie" concernée par ce travail de thèse. Cette dernière travaille essentiellement sur des études de transfert de pollution :

- ▶ dans les sols, appliquées aux friches industrielles et au stockage des déchets,
- ▶ dans l'eau pour la préservation des ressources naturelles,
- ▶ dans l'air pour les gaz anthropiques et les nanomatériaux.

Ce travail a été réalisé en partenariat avec un bureau d'étude spécialisé en environnement : Burgéap, trois laboratoires universitaires : l'IMFS/IFARE, le GRECA et le LTHE, un établissement public à caractère industriel et commercial : l'ADEME. Le Tableau 1 les présente rapidement en insistant sur leur rôle et leurs compétences en lien avec ce travail.

Tableau 1 - Présentation générale des partenaires de l'étude

Laboratoire ou Département	Organisme / Université de rattachement	Implantation	Domaine(s) de compétence en relation avec l'étude
<i>L2T (Laboratoire de Technologies des Traceurs)</i> Laboratoire d'accueil	CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) Cofinancier	Grenoble	⇒ Expérimentation en laboratoire : Caractérisation des transferts de polluants minéraux par traçages
<i>DSSP (Département des Sites et Sols Pollués)</i>	ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) Cofinancier	Angers	⇒ Expertise/évaluation de l'étude
<i>IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche en Environnement), Groupe d'Animation de la Recherche de l'IMFS (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides)</i>	ULP (Université Louis Pasteur) Directeur de thèse	Strasbourg	⇒ Expérimentation in-situ/modélisation : Essais sur plate-forme expérimentale SCERES et en colonnes de laboratoire Modélisation numérique du transport multiphasique et multicomposant en milieux poreux
<i>GRECA (Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique)</i>	UJF (Université Joseph Fournier) Directeur de thèse	Grenoble	⇒ Chimie organique : Analyse, métrologie et réactivité des composés organiques volatils
Burgéap Partenaire industriel	Bureau d'étude spécialisé en environnement	Nantes / Lyon Avignon	⇒ Témoin du besoin des industriels dans le domaine des sites et sols pollués
<i>LTHE (Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement)</i> Partenaire scientifique	UJF (Université Joseph Fournier)	Grenoble	⇒ Connaissances théoriques des transferts polyphasiques de masse et de chaleur dans les milieux poreux et des échanges avec leur environnement

Le jury de thèse comprend huit membres désignés par l'Université Joseph Fournier de Grenoble :

- ▶ **Henry Bertin**
Rapporteur
Président du jury
Directeur de recherche à l'ENSAM (CNRS) - Bordeaux
Laboratoire : TREFLE (Transferts Écoulements FLuides Énergétique)
Spécialité : transferts en milieux poreux, transfert de masse
écoulements mono et multi phasiques

- ▶ **Marie Odile Simonnot**
Rapporteur
Professeur à l'INPL - Nancy
Laboratoire : LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique)
Spécialité : couplage chimie-transport en milieux poreux
procédés de dépollution des sols.

- ▶ **Patrick Baussand**
Directeur de thèse
Professeur à l'UJF - Grenoble
Laboratoire : GRECA
Spécialité : chimie organique : analyse, métrologie et réactivité
des composés organiques volatils

- ▶ **Gerhard Schafer**
Co-directeur de thèse
Professeur à l'ULP - Strasbourg
Laboratoire : IMFS/IFARE
Spécialité : essais sur plate-forme expérimentale SCERES et en
colonnes de laboratoire et modélisation numérique du
transport multiphasique multicomposant en milieu poreux

- ▶ **Véronique Barthes**
Encadrante
Ingénieur de recherche au CEA - Grenoble
Laboratoire : L2T
Spécialité : expérimentation en laboratoire : caractérisation des
transferts de polluants minéraux par traçages

- ▶ **Jean Paul Gaudet**
Examineur
Ingénieur de recherche à l'UJF - Grenoble
Laboratoire : LTHE
Spécialité : connaissance théorique des transferts polyphasiques en
milieux poreux et des échanges avec leur environnement

- ▶ **Sylvie Traverse**
Membre invité
Ingénieur R&D - Lyon
Entreprise : Burgeap
Spécialité : estimation des flux de vapeur à l'interface entre le sol,
l'atmosphère et les bâtiments

- ▶ **Franck Marot**
Membre invité
Ingénieur ADEME - Angers
Département : Sites et sols pollués
Spécialité : réhabilitation des sites pollués, risques sanitaires

REMERCIEMENTS

Je remercie l'ADEME et le CEA pour avoir financé ce travail de thèse sur un sujet de recherche appliqué s'inscrivant dans les problématiques actuelles des bureaux d'études.

J'exprime tout d'abord ma vive gratitude à mon directeur de thèse, Patrick Baussand pour m'avoir accueillie, avoir mis à ma disposition les moyens analytiques et expérimentaux du laboratoire, un financement complémentaire et un bureau à la fin de mon contrat CEA. Merci pour ta sympathie et ta gentillesse. Au même titre, je tiens à remercier Gerhard Schäfer, pour avoir accepté la codirection de cette thèse, pour son appui scientifique, ses conseils avisés, ses bonnes idées et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée tout au long de ce travail (promis, ces articles, je vais les écrire ☺). Merci d'être venu à plusieurs reprises sur Grenoble pour travailler avec nous lorsque nous restions bloqués au CEA sur des problèmes expérimentaux ou numériques... J'espère que nous aurons de nouvelles occasions de travailler ensemble... Ma reconnaissance s'adresse également à Véronique Barthes, mon encadrante CEA, pour sa disponibilité, son soutien entre autres lors de la rédaction de ce mémoire de thèse et son aide très précieuse au niveau des simulations numériques. Merci également de t'être toujours démenée pour les doctorants que tu as encadrés...

J'adresse évidemment mes sincères remerciements à l'ensemble du jury : le président et également rapporteur Henry Bertin, l'autre rapporteur Marie Odile Simonnot, Jean Paul Gaudet, Sylvie Traverse, Franck Marot et mes encadrants pour avoir jugé ce travail de thèse.

Tous mes remerciements vont également au personnel du L2T, un laboratoire où j'ai passé l'essentiel de mes 3 ans de thèse : tout d'abord François Tardif, le directeur du laboratoire pour m'avoir accueillie au sein de son unité et avoir accepté l'achat des équipements nécessaires à ce travail, Stéphanie Szenknect pour son appui scientifique, ses excellentes suggestions et aussi sa sympathie, Christophe Brouard, partager un bureau avec toi était un vrai plaisir (bonjour à Nathalie, j'espère que l'on restera en contact), Daniel Getto pour sa disponibilité sans faille, sa précieuse aide technique et pour avoir partagé avec moi toutes les galères expérimentales et analytiques (dans les moments difficiles, travailler ensemble à vraiment été une grande source de motivation!) et puis David Alincant, Dominique Baguet, Philippe Berne, Patrick Burghoffer, Barbara Caniffi, Luana Golanski, Georges Gousseau, Arnaud Guiot, Thierry Melkior, Sylvie Motellier, Stéphanie Bernard, Bertrant Morel, Jacques Pocachard, Olivier Raccurt, Olivier Renard, Florence Rouillon, Olivier Poncelet, Pierre Saint-Bonnet, François Saint-Antonin, Yves Sicard, Dominique Thoby, Sakina Yahiaoui... Toutes ces personnes permettent au L2T d'être ce qu'il est, un labo où si l'on demande de l'aide, on en obtient, où les pauses cafés sont toujours bien sympa et où il existe vraiment une "vie de labo", de part les activités extra-professionnelles proposées par certains (ski, kart, repas de Noël...). Bref je suis bien contente d'avoir eu l'opportunité de faire une thèse dans un tel labo...

Je n'oublie pas non plus les doctorants du L2T sans lesquels les moments gais auraient été plus rares et les moments difficiles plus durs encore. Tout d'abord, Pierre Boulin que dire à part que ton arrivée au labo a changé ma vie : souvent partant pour m'aider dans le boulot - merci d'avoir trouvé ce qui clochait dans une certaine simulation au cours d'un superbe week-end que tu as passé à bosser avec moi il n'y a pas si longtemps ☺, mais surtout pour être toujours partant pour les soirées, les voyages, les randos, même les week-end "cidre" et encore je dois en oublier, que demander de plus ! Je regretterai le temps où nous étions dans la même ville... Et puis Jorice Samuel, ça me manquera de ne plus pouvoir venir discuter avec toi dans ton bureau, c'était bien sympa, Myriam Protiere, merci de ne pas m'en avoir voulu de t'avoir prévenue au dernier moment de ma date de soutenance et d'être venue, Elsa Vitorge et ses colonnes congelées, Pierre Bachaud et son CO₂, Guillaume Limousin et son lysimètre mais également les stagiaires : Hélène, Clémentine, Nicoletta, Anne, Jimmy, Nicolas, Laura... Je me souviendrai longtemps des soirées que nous avons pu faire tous ensemble... Je n'oublie pas également les doctorants du GRECA, Aurélie Rouvière, Pierre Alexandre Deveau et surtout Emmanuel Gauthier et Julien Contes, contente d'avoir pu partager avec vous plus de choses ces derniers temps et merci d'avoir si bien accueilli une SLF (Sans Labo Fixe) en Mars dernier ! La thèse c'est (enfin) FINI ! Bonne chance à vous 2 pour le capes ! Spéciale dédicace pour Julien, non ta thèse n'est pas moins bonne que la mienne même si tu n'as pas fait 3 pages et 37 lignes de conclusion

☺, c'était bien sympa d'avoir partagé ce bureau pendant ces 6 derniers mois ! Je vous souhaite tout plein de bonnes choses pour l'avenir...

Et puis je voulais également remercier tous mes autres amis grenoblois pour avoir fait de ces 4 ans, les meilleures années de ma vie, que ce soit les doctorants du LGIT (merci Yvi de m'avoir fait connaître tout ce petit monde), Stéphanie et ses petites plantes, géniales ces soirées, ces vacances où j'ai pu te faire découvrir la Bretagne et surtout ces petites discussions (je fais un malheur si on ne reste pas en contact ☺), Laurent, Antony, Joël, Benoit, Shasa, Lucille, Yvi, Jean-Philippe, Nadège... pour les soirées, pour m'avoir fait découvrir tout plein de choses et pour tout le reste..., ceux d'Aitap, l'association des doctorants du CEA, Béatrice, Caroline, Sébastien, Simon, Cécile, Anne-laure, Cyril, Khaled, Julia, Sylvain... et puis aussi, Rodolphe, Xavier, Juliette, Florence, Yvan, Valentine, Maher, Cécile et Pat, Aurélie, Amélie, Pablo et Coralie, jamais à court d'idées pour proposer des sorties, sans oublier les membres du club de géologie de Grenoble... C'est chouette de vous avoir tous connu et d'avoir pu partager de nombreux moments avec vous...

Je tiens également à remercier ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix, particulièrement dans celui de faire des études et puis une thèse. Merci à mes parents de m'avoir permis d'en arriver là, merci à mon oncle de m'avoir donné l'envie de faire une thèse de part son approche scientifique de toute chose, merci à ma grand mère d'être toujours là pour m'écouter sans me juger quelle que soit l'heure, merci à mes frères pour notre complicité, merci à vous tous famille et amis de la famille d'exister tout simplement... Merci à tous ceux qui ont eu la gentillesse de venir à ma soutenance quelques fois de bien loin...



*Avec force et puissance la terre jaillit de la terre ;
La terre bouge sur toute la surface du monde avec dignité et fierté ;
Et la terre avec dignité construit des palais pour les rois,
De hautes tours et des temples d'or pour tout le monde,
Et tisse d'étranges mythes, des lois strictes et des dogmes subtils.*

*Quand toutes ces choses sont terminées, la terre se lasse du travail de la terre,
Et avec sa lumière et son obscurité elle crée des ombres grises, de molles chimères indolentes et des rêves
enchanteurs.*

*Le sommeil de la terre enjôle alors les lourdes paupières de la terre
Et elles se ferment sur toutes choses dans un sommeil profond et paisible
Et la terre appelle la terre :*

*"Ecoute je suis une matrice et une tombe pour toujours ;
Je resterais une matrice et une tombe pour toujours,
Même quand les étoiles ne seront plus
Et que les soleils seront devenus cendres mortes."*

Gibran

*"Bretagne,
Terre de légende,
Qui puise sa force, dans la richesse d'une tradition orale vivante,
S'inspire de la matière pour s'y inscrire..."*

*Matière,
Matière vivante de son granite,
Qui se déverse en chaos, s'érode au fil de l'eau,
S'habille de mousse et de lichens acrobates,
Accroche les fils du soleil et ceux du vent,
Se dresse, puis se couche dans l'oubli,
Pour habiter notre imaginaire,
Enrichir nos émotions et tisser notre avenir..."*

Agnès

RESUME

Une synthèse bibliographique a permis de faire un bilan sur les mécanismes d'échanges entre phases et de transport d'un composé organo-volatile présent en zone non saturée, de mettre en équations son transfert et de définir les dispositifs expérimentaux d'étude ainsi que les essais pertinents.

Le polluant considéré est le trichloréthylène, le milieu poreux est un sable moyen et les expériences ont été réalisées en colonne.

Après la mise au point d'une méthode d'analyse du TCE aqueux, gazeux et sorbé, les mécanismes prédominants des transferts ont été quantifiés isolément essentiellement par le biais d'essais de diffusion en sable sec, à saturation résiduelle en eau et saturé. Puis, ces mécanismes ont été couplés au sein d'une expérience de transfert de TCE en sable avec un profil de teneur en eau réel (hydrostatique). Chaque type d'essai a été dimensionné, si possible dupliqué et interprété grâce au code multiphasique Comsol dont l'équation de l'écoulement a été modifiée afin de considérer la convection gravitaire.

En contrôlant rigoureusement les facteurs externes influents ainsi que les conditions aux limites, il a été possible de réaliser des expériences reproductibles et interprétables de transfert de TCE, un composé volatil et réactif en milieu poreux très perméable. Une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux par la simulation a été obtenue moyennant de légères modifications des paramètres de base : rapport perméabilité sur viscosité, tortuosité (Millington, 1959) et paramètre de calage de la courbe de conductivité aéraulique (Thomson et al., 1997). Ce travail a permis une compréhension fine des transferts gazeux en ZNS, en particulier en frange capillaire.

Mots clés : pollution organique, trichloréthylène, milieu poreux avec profil de teneur en eau hydrostatique, expériences en colonnes, modélisation multiphasique, diffusion, transferts, convection gravitaire

SUMMARY

Title: mass transfer study between soil, atmosphere, groundwater and building in a contaminated area; volatile organic compounds (VOC)

A bibliography review led to detail the mechanisms of exchange between phases and transport of volatile organic compounds in the vadose zone, to put in equations their transfer, to set experimental devices and to define relevant tests.

The pollutant in question is trichloroethylene, the porous media is a medium sand and the experiments were implemented in column.

Once, an analytical method was available to quantify aqueous, gaseous and sorbe TCE, predominant transfers mechanisms were quantified separately especially with diffusion experiments through a sand at three different water contents (dry, residual saturation and saturated). Then, these mechanisms have been coupled in a TCE transfer experiment in sand with a hydrostatic water content profile. Each type of test was dimensioned, if it's possible duplicated and interpreted with the multiphasic software Comsol whose flow equation was changed to consider the gravity driven convection.

By strictly controlling external factors and boundary conditions, it was possible to carry out transfer experiments reproducible and interpretable with a volatile and reactive compound in a very permeable porous medium. A good reproducibility of experimental results by simulation was achieved with minor changes in basic parameters: report permeability on viscosity, tortuosity (Millington, 1959) and aerodynamics conductivity curve setting parameter (Thomson et al., 1997). This work has resulted in a fine understanding of gas transfers in the vadose zone, especially in the capillarity fringe.

Key-words: organic pollution, trichloroethylene, porous media with variably water content profile, column experiments, multiphasic modelisation, diffusion, density driven convection

SOMMAIRE

1 DE LA PROBLEMATIQUE DES POLLUTIONS AU TRICHLORETHYLENE AUX CHOIX DE L'ETUDE	23
1.1 Généralités sur les pollutions organiques et prédominance des cas de contamination au TCE	23
1.1.1 Contexte général des pollutions industrielles.....	23
1.1.2 Typologie des pollutions industrielles	24
1.1.3 Importance des contaminations par le TCE.....	25
1.2 Comportement du TCE dans l'environnement.....	28
1.2.1 Infiltration d'un DNAPL	29
1.2.2 Comportement d'un DNAPL dans la zone non saturée	29
1.2.3 Comportement d'un DNAPL dans la zone saturée	31
1.3 Dispositifs expérimentaux et moyens analytiques d'étude du TCE	34
1.3.1 Dispositifs expérimentaux d'étude du TCE en colonne de sol.....	34
1.3.2 Moyens analytiques associés aux dispositifs d'étude du transfert du TCE.....	38
2 MECANISMES DE TRANSPORT ET D'ECHANGES ENTRE PHASES DU TCE DANS LE MILIEU SOUTERRAIN	47
2.1 Equations traduisant le transfert d'un composé en système multiphasique	47
2.1.1 Equation générale du transport (1D).....	47
2.1.2 Equation générale de l'écoulement (1D).....	53
2.2 Simplification et paramétrage des équations pour la phase aqueuse	57
2.2.1 Diffusion aqueuse.....	57
2.2.2 Facteur de retard et terme puits/source.....	58
2.2.3 Equation du transport adaptée au transfert de la phase aqueuse	60
2.3 Simplification et paramétrage des équations pour la phase gazeuse.....	60
2.3.1 Convection induite par effet de densité.....	60
2.3.2 Tortuosité, diffusion et dispersion gazeuse.....	62
2.3.3 Facteur de retard, importance relative et terme puits/source.....	64
2.3.4 Equation du transport adaptée au transfert de la phase gazeuse.....	67
2.3.5 Equation de l'écoulement adaptée au transfert de la phase gazeuse.....	67
2.3.6 Autres modèles de transfert de gaz en milieu poreux.....	69
2.4 Mécanismes d'échanges entre phases annexes à cette étude	71
2.4.1 Volatilisation du composé en phase huile.....	71
2.4.2 Dissolution du composé en phase huile	72
3 MATERIEL ET METHODES	77
3.1 Objets de l'étude - polluant et milieu poreux.....	77
3.1.1 Trichloréthylène et autres produits chimiques utilisés.....	77
3.1.2 Sable H2F.....	77
3.2 Moyens physiques - dispositifs expérimentaux instrumentés	81
3.2.1 Cellule de diffusion et colonne.....	81
3.2.2 Banc gammamétrique et mesure de la teneur en eau	83
3.2.3 Sondes et capteurs.....	85
3.3 Moyens analytiques - méthode d'extraction et d'analyse du TCE	86
3.3.1 Appareil d'analyse - GC/ECD	86
3.3.2 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE dans l'hexane.....	87
3.3.3 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE aqueux.....	91
3.3.4 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE gazeux.....	94
3.3.5 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE sorbé sur le milieu poreux.....	97
3.4 Moyens numériques - code de calcul Comsol	97
4 ESSAIS DE DIFFUSION EN SABLE A DIVERSES TENEURS EN EAU	101
4.1 Mise au point et dimensionnement des essais	101
4.1.1 Mise au point des essais de diffusion de TCE aqueux	101
4.1.2 Dimensionnement des essais de diffusion par modélisation Comsol	105

4.2 Essai de diffusion du TCE dans l'eau en sable saturé.....	109
4.2.1 Déroulement de l'essai.....	109
4.2.2 Résultats de l'essai.....	110
4.2.3 Simulation avec Comsol et interprétation de l'essai.....	111
4.3 Essais de diffusion du TCE dans l'air dans un sable sec ou à saturation résiduelle en eau	116
4.3.1 Déroulement des essais.....	117
4.3.2 Résultats des essais.....	119
4.3.3 Simulation avec Comsol et interprétation des essais.....	121
5 EXPERIENCE DE TRANSFERT EN SABLE AVEC UN PROFIL DE TENEUR EN EAU NON-UNIFORME	131
5.1 Dimensionnement de l'essai par modélisation Comsol.....	132
5.1.1 Généralités sur le dispositif expérimental et les conditions de l'essai.....	132
5.1.2 Paramètres du modèle de dimensionnement	132
5.1.3 Résultats du dimensionnement.....	133
5.2 Expérience de transfert de TCE dans un sable avec une saturation variable en eau	134
5.2.1 Déroulement de l'essai.....	135
5.2.2 Résultats de l'essai.....	137
5.3 Simulation avec Comsol et interprétation des essais.....	140
5.3.1 Paramètres du modèle	140
5.3.2 Vérification de la programmation du modèle	142
5.3.3 Résultats des simulations de base de l'essai de transfert de TCE	143
5.3.4 Recentrage du modèle sur la ZNS.....	144
5.3.5 Etude de sensibilité du modèle numérique traduisant les transferts en ZNS.....	145
5.3.6 Cas des transferts en ZS	147
CONCLUSION	153
BIBLIOGRAPHIE	160
ANNEXES	175
Annexe 1 Méthode de détermination des paramètres de la courbe de rétention d'eau	175
Annexe 2 Incertitudes de mesures	176
Annexe 3 Protocole des essais de sorption de TCE gazeux sur le sable sec	179
Annexe 4 Plan détaillé des dispositifs expérimentaux colonne	180
Annexe 5 Analyse du TCE sous ses différentes formes en GC/ECD.....	183
Annexe 6 Expériences annexes à celles de diffusion de TCE aqueux en sable saturé	191
Annexe 7 Choix des modalités de mise en place du TCE en phase huile en cavité amont	193
Annexe 8 Résultats expérimentaux des essais de diffusion et de transfert avec intervalles de confiance à 95%	195
Annexe 9 Résultats annexes des simulations des essais de diffusion	197
Annexe 10 Simulation annexe liée à l'essai de diffusion aqueuse	201
Annexe 11 Résultats annexes des simulations de l'essai de transfert	202

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure 1 - Représentation schématique d'une pollution par un composé organique plus dense que l'eau (DNAPL).....	17
Figure 2 - Friche industrielle de la région rennais - 1905.....	23
Figure 3 - Principaux impacts constatés en termes d'occurrence (BASOL, 2005).....	23
Figure 4 - Principaux polluants constatés (monoconstituant ou en mélange) en terme d'occurrence (BASOL, 2005).....	24
Figure 5 - Milieux contaminés par du TCE dans les principaux sites pollués américains (US EPA, 2005).....	25
Figure 6 - Production de TCE aux USA (Doherty, 2000 et HSIA, 2001).....	26
Figure 7 - Principales utilisations du TCE en terme de fréquence - chiffres de 1999 (HSIA, 2001).....	27
Figure 8 - Coupe schématique de pores situés en ZNS ou en ZS.....	29
Figure 9 - Coupe longitudinale d'un sol pollué par un DNAPL (modifié d'après Cohen et al., 1993).....	30
Figure 10 - Répartition de composés organiques dans un écosystème (Hounslow, 1995).....	31
Figure 11 - Distribution de perchloréthylène en milieu hétérogène (Kueper et al., 1989).....	32
Figure 12 - Principaux mécanismes intervenant lors du transfert du TCE.....	33
Figure 13 - Dispositif expérimental de Cho et al., 1993.....	36
Figure 14 - Dispositif expérimental de Batterman et al., 1996.....	36
Figure 15 - Instrumentation du dispositif expérimental d'Emonet, 2003.....	37
Figure 16 - Schéma d'un point de prélèvement (Emonet, 2003).....	40
Figure 17 - Dispositif expérimental d'Imhoff et al., 1993.....	42
Figure 18 - Mesures du coefficient de diffusion de pore du TCE _a en sable à diverses saturations en eau (Batterman et al., 1996).....	43
Figure 19 - Concept de VER (Boulin, 2008).....	48
Figure 20 - Facteurs à l'origine de la dispersion cinématique longitudinale dans les pores (modifié d'après Fetter, 1988).....	49
Figure 21 - Tortuosité du milieu poreux.....	50
Figure 22 - Différents mécanismes de sorption (Appelo et Postma, 1996).....	52
Figure 23 - Différents isothermes de sorption.....	52
Figure 24 - Allure des courbes de rétention de Brooks et Corey (1964) et de Van Genuchten (1980).....	54
Figure 25 - Sensibilité du coefficient de diffusion du TCE _w dans l'eau libre à une variation de température.....	57
Figure 26 - Oxydation directe cométabolique du TCE (Nex, 2004).....	59
Figure 27 - Déchloration anaérobie du PCE et du TCE (Nex, 2004).....	59
Figure 28 - Impact de la convection sur le panache de polluant pour divers rapports, masse volumique de mélange sur celle de l'air.....	61
Figure 29 - Sensibilité de la "constante" de Henry du TCE à une variation de température.....	64
Figure 30 - Parts relatives des facteurs de retards β_i , β_w , et β_s dans le retard total du transfert de TCE _a en milieu non saturé.....	66
Figure 31 - Modèles de viscosité dynamique d'un mélange - comparaison entre celui de Wilke (1950) et un modèle linéaire.....	68
Figure 32 - Différences entre les résultats de simulations avec un DGM et ceux avec divers types de CDM (Fen et Abriola, 2004).....	71
Figure 33 - Sensibilité de la pression de vapeur saturante du TCE à une variation de température.....	72
Figure 34 - Courbe granulométrique du sable (Van Drope, 1997).....	78
Figure 35 - Isotherme de sorption du TCE _w sur le sable H2F à 20°C.....	78
Figure 36 - Courbes de rétention d'eau et de perméabilités relatives modélisées à l'aide de la formule de Van Genuchten (1980).....	79
Figure 37 - Cellule et mesures permettant de connaître un point de l'isotherme de sorption à 23°C du TCE _a sur le sable H2F.....	80
Figure 38 - Dispositifs expérimentaux de l'étude - schéma et réalisation.....	82
Figure 39 - Instrumentation du dispositif expérimental.....	84
Figure 40 - Incertitudes sur la mesure de teneur en eau théoriquement donnée par une source d' ²⁴¹ Am placée dans le dispositif.....	85
Figure 41 - Thermo-hygromètre.....	85
Figure 42 - Capteur de pression.....	85
Figure 43 - Système chromatographique schématisé et GC/ECD du CEA.....	86
Figure 44 - Détecteur ECD (Tranchant, 1996).....	87
Figure 45 - Superposition de chromatogrammes d'analyse de solutions de 10mg.l ⁻¹ de TCE, 11DCE et 12DCE (deux stéréoisomères) ..	89
Figure 46 - Etapes à mettre au point pour l'analyse d'échantillons de TCE _w	92
Figure 47 - Séries d'extraction d'échantillons subissant exactement le même traitement que ceux issus des essais.....	93
Figure 48 - Séries d'extraction avec un volume de TCE _w différent de celui de l'hexane.....	94

Figure 49 - Etapes à mettre au point pour l'analyse d'échantillons de TCE _a	95
Figure 50 - Enceinte thermostatée du GRECA.....	95
Figure 51 - Ratio de dissolution pour des échantillons de teneurs en TCE _a variables.....	96
Figure 52 - Photo d'une fibre SPME seule et en cours d'utilisation	96
Figure 53 - Premier montage test du dispositif expérimental de mesure du coefficient de diffusion du TCE _w dans le sable H2F	103
Figure 54 - Résultats des essais de diffusion avec le premier montage	103
Figure 55 - Second montage test du dispositif expérimental de mesure du coefficient de diffusion du TCE _w dans le sable H2F	104
Figure 56 - Résultats d'un essai de diffusion avec le second montage.....	104
Figure 57 - Schématisation du montage expérimental retenu pour la mesure du coefficient de diffusion du TCE _w dans un sable	105
Figure 58 - Géométrie et conditions aux limites du modèle de dimensionnement sous Comsol	106
Figure 59 - Evolution temporelle du profil de teneurs en TCE _a selon z.....	107
Figure 60 - Evolution temporelle des concentrations en TCE _a et TCE _w en cavité aval.....	108
Figure 61 - Photo du montage effectif de l'essai de diffusion aqueuse	109
Figure 62 - Comptage en milieu poreux sec en fonction de la cote z - essai de diffusion aqueuse	110
Figure 63 - Suivi de la température et des concentrations en cavité aval - essai de diffusion aqueuse	111
Figure 64 - Géométrie.....	112
Figure 65 - Comparaison des résultats de l'essai de diffusion aqueuse avec sa simulation sous Comsol	113
Figure 66 - Etude de sensibilité du modèle simulant l'essai de diffusion aqueuse en milieu saturé (t≤ 100j)	114
Figure 67 - Etude de sensibilité du modèle simulant l'essai de diffusion aqueuse en milieu saturé (t>100j)	115
Figure 68 - Schématisation et photo du montage des essais de diffusion gazeuse	118
Figure 69 - Comptage en milieu poreux sec et à saturation résiduelle en eau - essais de diffusion gazeuse	118
Figure 70 - Suivi de la pression - essai abandonné du 19 Mars 2007	119
Figure 71 - Suivi de la température - essais de diffusion gazeuse.....	120
Figure 72 - Courbe des concentrations en cavité amont et aval - essais de diffusion gazeuse.....	120
Figure 73 - Géométrie.....	122
Figure 74 - Comparaison des résultats des expériences de diffusion gazeuse avec leur simulation sous Comsol	124
Figure 75 - Etude de sensibilité du modèle simulant les expériences de diffusion gazeuse en milieu sec (Cotel et al., 2007)	125
Figure 76 - Etude de sensibilité du modèle simulant les expériences de diffusion gazeuse en milieu à Sr (Cotel et al., 2007)	126
Figure 77 - Simulation des essais de diffusion gazeuse en sable sec et à Sr avec les paramètres issus des études de sensibilité	126
Figure 78 - Impact de la saturation en eau du sable sur les transferts gazeux	128
Figure 79 - Schématisation du dispositif utilisé lors de l'expérience de transfert.....	131
Figure 80 - Géométrie du modèle de dimensionnement sous Comsol	132
Figure 81 - Evolution temporelle simulée des concentrations en TCE _a ou en TCE _w aux points de prélèvements	134
Figure 82 - Schématisation et photo du montage de l'essai de transfert de TCE.....	135
Figure 83 - Profils de saturation en eau enregistrés lors de la phase d'imbibition de la colonne.....	136
Figure 84 - Profils de saturation en eau enregistrés lors de la phase de drainage de la colonne.....	137
Figure 85 - Suivi de la température - essai de transfert de TCE	137
Figure 86 - Suivi de la pression - essai de transfert de TCE.....	137
Figure 87 - Suivi de la teneur en eau et profil moyen - essai de transfert de TCE	138
Figure 88 - Courbe des concentrations aux points P1 à P9 - essai de transfert de TCE.....	139
Figure 89 - Géométrie.....	140
Figure 90 - Comparaison des résultats du nouveau modèle avec ceux du modèle de dimensionnement.....	143
Figure 91 - Comparaison des résultats de l'essai de transfert avec ceux de la simulation (sable saturé et non saturé).....	144
Figure 92 - Comparaison des résultats de l'essai de transfert avec ceux de la simulation (sable non saturé uniquement)	145
Figure 93 - Sensibilité des transferts en sable non saturé modélisés aux formules décrivant la tortuosité.....	146
Figure 94 - Sensibilité des transferts en sable non saturé modélisés au profil de teneur en eau	147
Figure 95 - Simulation des essais de diffusion gazeuse en sable à Sr - tortuosité décrite par le modèle de Millington (1959)	149
Figure 96 - Impact du profil de teneur en eau sur une colonne ayant une ZNS de 2m (simulations numériques uniquement).....	149
Figure 97 - Résultat du calage du modèle sur la courbe granulométrique (transformée) permettant d'obtenir N et M	175
Figure 98 - Dispositif expérimental de mesure de sorption du TCE _a sur le sable.....	179
Figure 99 - Vue de face : cavité amont + colonne + cavité aval correspondant à un terme source de TCE _w	180
Figure 100 - Vue de coté : cavité amont + cavité aval correspondant à un terme source de TCE _w	181

Figure 101 - Vue de face : cavité amont correspondant à un terme source de TCE_a	182
Figure 102 - Vue de coté : cavité amont correspondant à un terme source de TCE_a	182
Figure 103 - Superposition des spectres d'analyse d'une solution de $1\mu g.l^{-1}$ de TCE_n avec trois températures d'injecteur.....	183
Figure 104 - Programmations isothermes du four testées en relation avec les résultats d'analyse.....	184
Figure 105 - Programmations non isothermes 50/70 du four testées en relation avec les résultats d'analyse.....	184
Figure 106 - Programmations non isothermes 40/80 ou 90 du four testées en relation avec les résultats d'analyse.....	185
Figure 107 - Programmation choisie pour le four.....	185
Figure 108 - Protocole d'élaboration des échantillons tests de teneurs proches de celles attendues dans les essais.....	187
Figure 109 - Séries d'extraction d'échantillons de teneurs proches de celles attendues dans les essais.....	188
Figure 110 - Séries d'extraction réussies d'échantillons de teneurs proches de celles attendues dans les essais.....	189
Figure 111 - Tests de différentes méthodes de prélèvement et de conditionnement de TCE_a	189
Figure 112 - Descriptif du test.....	190
Figure 113 - Cinétique d'adsorption du TCE_a sur une fibre SPME (PDMS/Carboxen $85\mu m$).....	190
Figure 114 - Test des différentes causes de pollution initiale des essais de diffusion aqueuse.....	191
Figure 115 - Courbe de conductivité des essais de traçage.....	192
Figure 116 - Dispositif permettant le choix des modalités de mise en place du TCE_p en cavité amont.....	193
Figure 117 - Schématisation de la cavité amont créée pour les expériences de diffusion de TCE_a et des lieux de prélèvement.....	193
Figure 118 - Résultats des prélèvements en haut de cavité amont pour le choix du mode de mise en place du TCE_p	194
Figure 119 - Courbe des concentrations en cavité aval avec incertitudes de mesure - essai de diffusion aqueuse.....	195
Figure 120 - Courbe des concentrations en cavité aval avec incertitudes de mesure - essais de diffusion gazeuse.....	195
Figure 121 - Courbe des concentrations en cavité aval avec incertitudes de mesure - essai de transfert de TCE	196
Figure 122 - Flux diffusif simulé - essai de diffusion aqueuse.....	197
Figure 123 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	197
Figure 124 - Flux diffusifs au régime permanent (équation du transport seule) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	198
Figure 125 - Vitesse au régime permanent (couplage des deux équations) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	198
Figure 126 - Divers flux au régime permanent (couplage des deux équations) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	198
Figure 127 - Evolution du profil de flux total en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	199
Figure 128 - Evolution du profil de flux convectif en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	199
Figure 129 - Evolution du profil de flux dispersif en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	199
Figure 130 - Evolution du profil de vitesse en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	200
Figure 131 - Comparaison des différents flux d'équilibre entre les essais de diffusion en sable sec et ceux en sable à Sr	200
Figure 132 - Evolution du profil de pression relative en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr	200
Figure 133 - Calage par ajustement du coefficient de diffusion sur les résultats expérimentaux - essai de diffusion aqueuse.....	201
Figure 134 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a	202
Figure 135 - Flux diffusifs au régime permanent (équation du transport seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a	202
Figure 136 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a	203
Figure 137 - Evolution du profil de pression relative en fonction du temps - essai de transfert de TCE_w et TCE_a	203
Figure 138 - Evolution du profil des concentrations selon z - essai de transfert de TCE_w et TCE_a	203

Tableaux

Tableau 1 - Présentation générale des partenaires de l'étude	1
Tableau 2 - Composés organiques les plus souvent présents dans les eaux souterraines circulant en aval de sites pollués	26
Tableau 3 - Principales propriétés physico-chimiques du TCE à 20 °C (sauf mention contraire)	28
Tableau 4 - Synthèse des principaux dispositifs colonne d'études du TCE hors essais de remédiation (d'après Emonet, 2003).....	35
Tableau 5 - Synthèse des principaux moyens analytiques nécessitant un prélèvement associés aux expériences d'études du TCE.....	38
Tableau 6 - Principaux paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/FID mise au point par Emonet (2003)	40
Tableau 7 - Synthèse des principaux moyens analytiques non destructifs in-situ associés aux expériences d'étude du TCE	41
Tableau 8 - Modèles de diffusivité des gaz en milieux poreux non saturés (inspiré de Lefebvre, 2003 et Wang et al., 2003)	63
Tableau 9 - Principaux modèles d'écoulement multiphasique et de transport des COV _a	70
Tableau 10 - Valeurs retenues pour les propriétés physico-chimiques du TCE à 20 °C et impact de la température sur celles-ci	74
Tableau 11 - Composition chimique du sable H2F (Jellali, 2000)	77
Tableau 12 - Propriétés du sable H2F à 20 °C (sauf mention contraire).....	81
Tableau 13 - Configuration du GC/ECD utilisé	87
Tableau 14 - Principaux paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD à optimiser.....	88
Tableau 15 - Paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD retenus	89
Tableau 16 - Critères de validation de la méthode d'analyse en GC/ECD et du mode de fabrication des étalons	90
Tableau 17 - Liste des étalons retenus avec leur concentration respective en TCE et 11DCE et exemple d'étalonnage.....	91
Tableau 18 - Variable de couplage Comsol entre l'équation du transport et celle de Darcy.....	97
Tableau 19 - Méthodes d'analyse du TCE sous ses différentes phases retenues et paramètres de ces méthodes.....	98
Tableau 20 - Paramètres, conditions aux limites et état initial du modèle de dimensionnement des trois cas de diffusion.....	107
Tableau 21 - Résultats du dimensionnement des trois cas de diffusion sous Comsol	108
Tableau 22 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation de l'essai de diffusion de TCE _w	112
Tableau 23 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation des essais de diffusion de TCE _a	122
Tableau 24 - Coordonnées des points de prélèvement	133
Tableau 25 - Paramètres, conditions aux limites et état initial du modèle de dimensionnement de l'essai de transfert de TCE	133
Tableau 26 - Résultats du dimensionnement de l'essai de transfert sous Comsol	134
Tableau 27 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial du modèle simulant l'essai de transfert de TCE.....	141
Tableau 28 - Coefficients de Student (permettant de calculer un intervalle de confiance à 95%)	176
Tableau 29 - Intervalle de confiance de la concentration en TCE _x des échantillons prélevés par domaine de concentration.....	177
Tableau 30 - Résultats des tests de sorption du TCE _a sur le sable à 23 °C et à la pression de vapeur saturante	179
Tableau 31 - Répétabilité et reproductibilité de notre méthode d'analyse.....	187
Tableau 32 - Résultats de l'expérience de recherche des causes de pollution des essais de diffusion aqueuse	192

NOTATIONS ET SYMBOLES

Notations

- a_i = Surface spécifique de l'interface air/eau en $\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$
 C_h = Concentration de composé dans l'hexane en $\mu\text{g}.\text{l}^{-1}$
 C_s = Concentration de composé sorbé en $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$
 $C_{s,\text{sat}}$ = Capacité maximale d'adsorption en $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$
 $C_{\text{TCEa},\text{sat}}$ = Concentration maximale de TCE dans l'air en $\text{g}.\text{m}^{-3}$
 $C_{w,\text{sat}}$ = Solubilité d'un composé dans l'eau en $\text{g}.\text{m}^{-3}$
 C_x = Concentration du composé dans la phase x en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$
 d = Diamètre intérieur de la colonne en cm
 D_i^K = Coefficient de diffusion de Knudsen pour un composé i en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 D_i = Coefficient de diffusion moléculaire d'un composé situé à l'interface entre les fluides en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 D_x^o = Coefficient de diffusion du composé à l'air / à l'eau libre en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 D_x^p = Coefficient de diffusion de pore du composé dans la phase x en présence de milieu poreux en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 D'_x = Coefficient de dispersion hydrodynamique de la phase x en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 f = Fonction caractérisant l'isotherme de sorption à une température donnée
 F = Fraction de l'espèce sorbée dont la sorption est instantanée
 f_x = Fraction massique de la phase x
 g = Accélération de la pesanteur en $\text{m}.\text{s}^{-2}$
 h = Tension ou succion en m
 H = Constante de Henry adimensionnelle
 H_x = Charge hydraulique ou pneumatique de la phase x en m
 I_x = Terme d'échange entre phases
 J_x = Flux dispersif en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 J'_x = Flux convectif en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 J_i'' = Flux diffusif total du composé i en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 J_i''' = Flux diffusif non équimolaire du composé i en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 k_1 et k_2 = Constante de sorption et de désorption du premier ordre en s^{-1}
 k_f = Coefficient de transfert de masse cinétique en $\text{m}.\text{s}^{-1}$
 K_i = Coefficient d'adsorption de l'interface air/eau en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
 K'_w = Conductivité hydraulique du milieu poreux (ou perméabilité des hydrogéologues) en $\text{m}.\text{s}^{-1}$
 k_{rx} = Perméabilité relative de la phase x contenant le composé sans dimension
 k^* = Perméabilité intrinsèque du milieu en m^2
 Kd_x = Coefficient de partage du composé entre les phases eau ou air et solide en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
 Kd'_x = Constante d'affinité de Langmuir en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
 l_c = Epaisseur de la couche limite fluide en m
 L = Epaisseur de l'échantillon en m
 $M_a, M_{a0}, M_{\text{TCE}}$ = Masse molaire du mélange gazeux, de l'air et du TCE en $\text{g}.\text{mol}^{-1}$
 N_s, N = Comptages à travers la colonne sèche et "humide" en nombre de coups
 p_{TCE} = Pression partielle de TCE dans le mélange en Pa
 $P_{a,\text{sat}}$ = Pression de vapeur saturante du composé dans l'air en Pa définie par la loi d'Antoine (Equation 47)
 P_x = Pression absolue de la phase x contenant le composé en Pa
 $Q_{x,\text{aval}}$ = Quantité cumulée en cavité aval en mol
 q_x = Vitesse de Darcy de la phase x dans la direction principale de l'écoulement en $\text{m}.\text{s}^{-1}$
 Q_x = Terme d'apport ou de perte externe du composé en phase x (Equation du transport) en $\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$

Q'_x = Terme d'apport ou de perte externe du composé en phase x (Equation du l'écoulement) en s^{-1}
 R = Constante des gaz parfaits ; $R=8,314.10^3 Pa.l.mol^{-1}.K^{-1}$ ou $R=8,314 Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$
 Re = Nombre de Reynolds
 R_x = Terme d'échange entre phases encore appelé facteur de retard
 S = Amplitude du signal enregistré au niveau du détecteur du GC/ECD
 S' = Section de l'échantillon en m^2
 S_c = Nombre de Schmidt
 S_h = Nombre de Sherwood
 S_{rw} = Saturation résiduelle en eau ; $S_{rw} = 0,13$
 S_{iw} = Saturation en eau minimum encore appelée saturation irréductible ; $S_{iw} \approx 0$
 S_x = Saturation de la phase x sans dimension = Volume de la phase / Volume des vides
 t = Temps en s
 T = Température absolue en K
 u_a = Vitesse de convection verticale des vapeurs sous l'effet de la densité en $m.s^{-1}$
 V_{ao}, V_{TCE} = Volume de diffusion des composés en $cm^3.mol^{-1}$
 v_x = Vitesse moyenne porale de la phase x contenant le composé en $m.s^{-1}$
 x, x_0 = Indice des paramètres se référant réciproquement à la phase fluide pur et au mélange phase fluide/TCE
 X_{TCE} = Fraction molaire du TCE dans le mélange gazeux sans dimension

Constantes, Paramètres de calage

a, b, n, m et q = Constantes empiriques de la loi de dissolution (Equation 48)
 A, B et C = Constantes de la loi d'Antoine (Equation 47)
 A, B, C, D, E et F = Constantes de la loi de Henry (Equation 33)
 a_x et b_x = Paramètres de calage de la courbe de perméabilité relative de la phase x (Equation 15)
 h', λ, α, n et m = Paramètres de calage des modèles de Brooks et Corey et de Van Genuchten (Equation 13)
 n = Degré de non linéarité de l'isotherme de Freundlich (Equation 9)

Symboles

α_L = Dispersivité longitudinale du milieu en m
 $\beta_{a/w}, \beta_a, \beta_w$ = Terme du facteur de retard correspondant aux échanges entre la phase dissoute et la phase gazeuse
 β_i = Terme du facteur de retard correspondant à la rétention sur l'interface air/eau
 β_s = Terme du facteur de retard correspondant à la rétention sur le milieu poreux
 β'_a = Coefficient de compressibilité du fluide en Pa^{-1}
 ϵ = Porosité du milieu poreux en $m^3.m^{-3}$
 ϵ_p = Fraction volumique de la phase pure en $m^3.m^{-3}$
 ρ_b = Masse volumique apparente du milieu poreux sec en $kg.m^{-3}$
 ρ_x = Masse volumique du mélange (phase x - composé) en $kg.m^{-3}$
 τ_x = Tortuosité du milieu vis à vis de la phase x
 μ_a = Viscosité dynamique du mélange (air/TCE) en $Pa.s$
 μ_{TCEsat} = Viscosité dynamique du mélange (air/TCE à la pression de vapeur saturante) en $Pa.s$
 μ_{wo} = Viscosité dynamique de l'eau en $Pa.s$
 μ'_w = Coefficient moyen d'atténuation massique de l'eau en $cm^2.g^{-1}$
 μ_x = Viscosité dynamique du mélange (phase x - composé) en $kg.m^{-1}.s^{-1}$



Introduction



INTRODUCTION

L'industrialisation et l'essor technologique du 19^{ème} et du 20^{ème} siècle, ont provoqué une utilisation grandissante de produits chimiques et d'hydrocarbures. Renversés accidentellement sur le sol lors de leur transport, ou s'y infiltrant continuellement depuis leurs lieux d'utilisation ou de stockage, ces composés organiques ont pu migrer par gravité et atteindre la nappe phréatique sous-jacente tout en laissant derrière eux une fraction piégée. Cette phase organique va par la suite se volatiliser dans la fraction gazeuse présente dans le sol ou se dissoudre dans l'eau de la nappe (Figure 1).

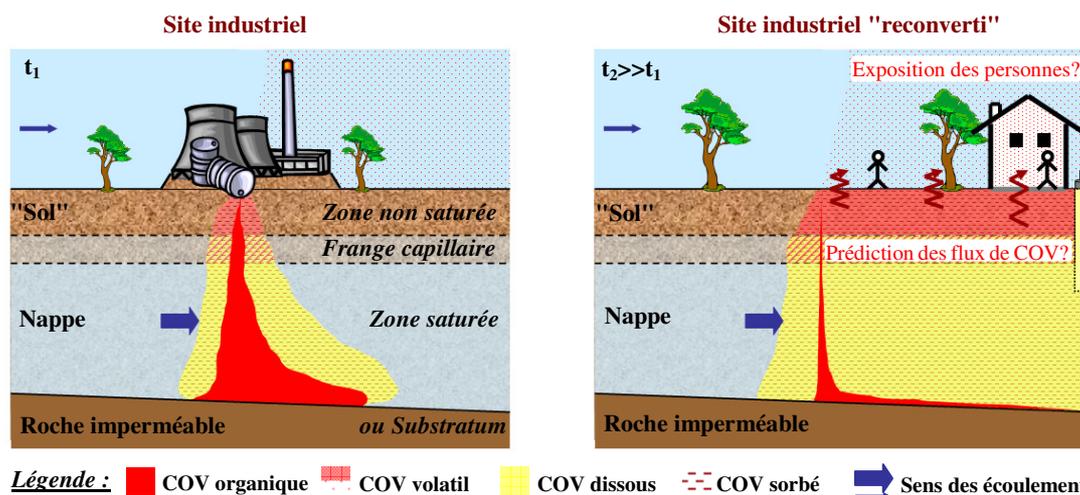


Figure 1 - Représentation schématique d'une pollution par un composé organique plus dense que l'eau (DNAPL)

Une saturation résiduelle dans un sol non négligeable, une faible solubilité et une forte volatilité, caractéristiques de certains de ces produits appelés Composés Organiques Volatils (COV), provoquent une persistance à long terme et une importante dissémination des pollutions qu'ils ont occasionnées aussi bien en phase organique, que sous forme volatile ou en phase dissoute (cf. Figure 1). La progression de la prise de conscience des risques environnementaux (de nombreuses études ayant démontré la forte toxicité de ces produits) associés aux caractéristiques physico-chimiques des COV expliquent l'enjeu actuel d'étude de telles contaminations. Dans un contexte plus appliqué, répondre aux questions "quand, dans quelles proportions et pour combien de temps, de tels polluants seront présents dans le sol, la nappe, l'air atmosphérique et l'intérieur des bâtiments", est essentiel à la réalisation des études d'impacts, des évaluations des risques (Interprétation de l'Etat des Milieux ou Analyse des Risques Résiduels) et au dimensionnement de certains procédés de dépollution.

La partie superficielle du sous-sol, appelée par la suite Zone Non Saturée (ZNS), est exposée en première ligne aux pollutions de tous types et joue un rôle central dans leur redistribution vers l'atmosphère, l'hydrosphère ou la biosphère (cf. Figure 1). Cette partie du sol non saturée en eau, communément assimilée à un milieu poreux est également très complexe. En effet, un polluant organique peut s'y retrouver sous quatre formes : en phase huile, en phase gazeuse, en phase aqueuse ou encore sorbé sur la phase solide. Ces diverses formes peuvent interagir entre elles, se dégrader et/ou se déplacer. La multiplicité des mécanismes physiques, chimiques et biologiques gouvernant le devenir d'une pollution ainsi que la variabilité spatiale et temporelle de leurs paramètres expliquent la difficulté de travailler sur la ZNS. Des études expérimentales de migration

de COV existent aussi bien sur sites réels qu'en laboratoire cependant leurs résultats se sont souvent révélés difficiles à interpréter faute de maîtrise des conditions aux limites et de connaissance précise de la valeur des paramètres des mécanismes.

S'inscrivant dans ce cadre, un projet de thèse cofinancé CEA / ADEME a été proposé par le L2T du CEA de Grenoble en partenariat avec un bureau d'études, Burgéap. Ce travail vise à apporter des éléments de réponse à des questions telles que :

- ▶ Comment estimer les flux de COV à la surface d'une zone polluée ?
- ▶ Quels mécanismes du transport gazeux et des échanges entre phases doit on prendre en compte? Sont ils les mêmes à proximité ou à distance d'une zone source ?
- ▶ Quels sont les autres facteurs externes influençant ces mécanismes ? Avec quels effets ?
- ▶ Quel est l'impact de la frange capillaire (seul endroit où les mécanismes sont réellement diphasiques) sur la migration d'un COV particulier ? Autrement dit, quel est l'effet de la teneur en eau sur la diffusion et plus généralement sur les flux gazeux ?
- ▶ Pour la modélisation, peut-on se contenter de données bibliographiques pour la définition des paramètres gouvernant ces mécanismes et des équations simplifiées pour modéliser les transferts?
- ▶ Jusqu'à quel point, le modèle résolu grâce au code de calcul multiphasique "Comsol" (Multiphysics, 2005) permet-il de reproduire les résultats expérimentaux ?

Pour répondre à ces questions, une connaissance fine des mécanismes de transport et d'échanges entre phases du COV sélectionné est nécessaire. A ces fins, les essais ont été réalisés avec une rigueur toute particulière, les paramètres externes d'influence ont été contrôlés avec précision et une quantification fine du polluant a été recherchée. La démarche suivie dans le cadre de cette étude est la suivante :

- ▶ 1 - hiérarchiser les mécanismes d'échanges entre phases et de transport d'un COV à travers la ZNS,
- ▶ 2 - quantifier isolément les plus importants d'entre eux au sein d'expériences simples dans lesquelles les conditions aux limites sont maîtrisables,
- ▶ 3 - coupler les mécanismes de transfert au sein d'une expérience représentative de conditions régnant dans le milieu naturel.

L'objectif final est la prévision du comportement d'une source de pollution réelle in-situ.

Un couplage entre expériences et simulations est un moyen incontournable de validation des mécanismes physiques considérés, de connaissance de la valeur de leurs paramètres donc de compréhension fine des transferts gazeux de COV en ZNS. Pour chaque type d'essais :

- ▶ dans un premier temps, un modèle numérique simplifié a servi à dimensionner les expériences,
- ▶ dans un deuxième temps, les résultats d'un second modèle, plus élaboré prenant en compte l'ensemble des mécanismes de transport et d'échanges entre phases a été comparés aux résultats expérimentaux,
- ▶ dans un dernier temps, une étude de sensibilité aux paramètres a permis de déterminer leur valeur dans nos conditions expérimentales.

Le travail de thèse s'intègre dans une démarche plus globale dont l'objectif est de comprendre les transferts gazeux à travers la ZNS et les bâtiments situés au dessus. Il constitue un prérequis

nécessaire à la réalisation d'essais significatifs prenant en compte une couche de béton représentative de bâtiments. Pour ces expériences, qui pourraient être l'objet d'un travail de thèse à part entière, des développements restent à faire.

Le corps de ce mémoire est structuré en cinq chapitres (deux bibliographiques, un analytique et deux alliant expériences et simulations).

La première partie présente la problématique des contaminations par les COV par la description du devenir d'une telle pollution ainsi que le contexte de leur étude par une synthèse des essais déjà réalisés, des dispositifs expérimentaux, de leurs instrumentations et des moyens analytiques associés. Elle rassemble les éléments nécessaires à la mise au point des expériences et à la justification des principaux choix faits dans cette étude.

Le second chapitre détaille les mécanismes de transport et d'échanges entre phases d'un COV particulier dans le milieu souterrain (équations, valeur des paramètres, facteurs externes d'influence...) avec comme principal but la mise en équations du modèle conceptuel retenu pour décrire le transfert de ce composé multiphasique. Les équations sont dans un premier temps écrites et détaillées dans le cas général, puis elles ont été simplifiées pour chacune des phases d'intérêt (l'eau et l'air).

La troisième partie décrit les objets de cette étude (milieu poreux et polluant), les moyens mis en œuvre pour la mener à bien (méthode analytique, dispositifs physiques et code numérique) et un certain nombre de mesures ou tests préliminaires. Afin de répondre au mieux aux interrogations posées tout en restant compatible avec la durée de l'étude :

- ▶ le milieu poreux étudié, un sol modèle est un sable moyen, dépourvu de matière organique,
- ▶ le trichloréthylène (TCE) a été choisi comme polluant de référence (sans mélange) pour son importante utilisation dans les procédés industriels et donc sa fréquente présence dans le milieu naturel en cas de pollution et pour son comportement bien représentatif de l'ensemble des composés organiques plus denses que l'eau (ou DNAPL),
- ▶ les mécanismes de transport d'une phase gazeuse sélectionnés pour être étudiés sont monodirectionnels selon la verticale. Des expériences en colonne ont donc été retenues.

Le quatrième chapitre traite des essais de diffusion aqueuse en milieu poreux saturé et de diffusion gazeuse dans un milieu poreux à différentes saturations en eau. Les résultats de ces expériences ont été simulés grâce au code multiphasique Comsol. Les paramètres des simulations ont dans un premier temps été tirés de la bibliographie puis des études de sensibilité ont été réalisées afin d'affiner la connaissance de ceux-ci dans nos conditions expérimentales.

Le cinquième chapitre aborde l'essai de transfert en colonne de sol avec un profil de teneur en eau "réel" reproduisant une pollution ayant atteint la nappe et migrant depuis cette zone source à travers la zone saturée, la frange capillaire et la ZNS pour se retrouver dans l'air atmosphérique. Comme précédemment des simulations ont été réalisées. Leurs paramètres ont en majorité été affinés lors des études de sensibilité des expériences de diffusion aqueuse et gazeuse. Quant aux autres, ils ont été l'objet d'une nouvelle étude de sensibilité.

Une dernière partie permet de présenter les conclusions générales du travail de recherche mené.



Chapitre 1

***De la problématique
des pollutions
au trichloréthylène
aux choix de l'étude***



1 DE LA PROBLEMATIQUE DES POLLUTIONS AU TRICHOLORETHYLENE AUX CHOIX DE L'ETUDE

1.1 Généralités sur les pollutions organiques et prédominance des cas de contamination au TCE

1.1.1 Contexte général des pollutions industrielles

L'industrialisation grandissante et l'essor technologique du 19^{ème} et du 20^{ème} siècle, ont généré une utilisation de produits chimiques et d'hydrocarbures de plus en plus importante. Cependant, la présence de polluants organiques n'a été reconnue dans les eaux souterraines qu'à partir de 1950 et il faut attendre le début des années 80 pour que la nature et le comportement des contaminants soient assez bien connus pour que les implications de ce type de pollution soient prises au sérieux et que le lien soit établi entre cas de pollution avéré et activités industrielles (Lefebvre, 2003).

En 1970, les dispositions relatives à l'élimination des solvants chlorés usagés des manufacturiers indiquaient encore que ces produits pouvaient être éliminés "en les épandant à la surface du sol et en les laissant s'évaporer dans l'atmosphère"... Cette prise de conscience tardive associée à l'utilisation croissante de composés organiques est à l'origine de la multitude de sites contaminés dans le monde (Figure 2).



Figure 2 - Friche industrielle de la région rennaise - 1905

La gestion de ces sites préoccupe de plus en plus notre société car ils sont une source potentielle d'impacts sur la santé humaine et l'environnement sans parler des conséquences économiques et financières qui en découlent - perte de l'usage et/ou de la valeur des biens (Figure 3).

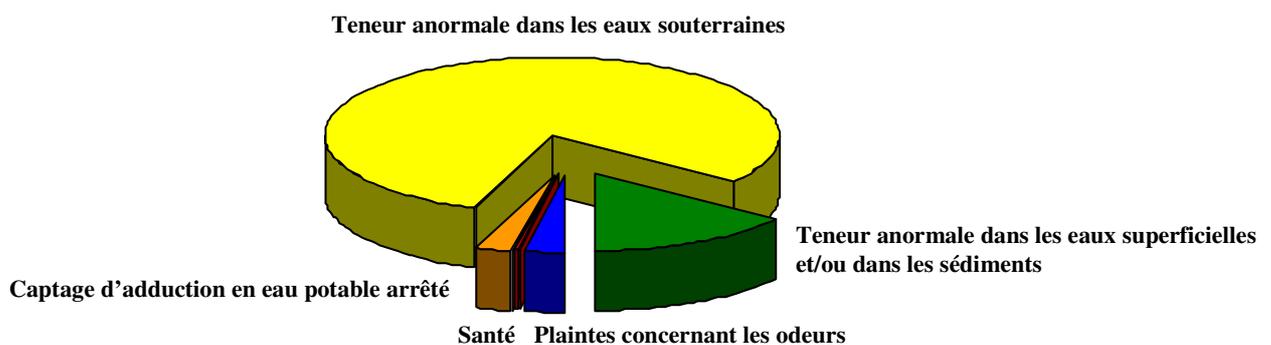


Figure 3 - Principaux impacts constatés en termes d'occurrence (BASOL, 2005)

De plus, ces sites présentent des caractéristiques désavantageuses en termes de gestion (Colin, 2000) :

- ▶ la visibilité des pollutions est quasiment nulle puisqu'elle se limite au maximum à quelques affleurements que le transfert des polluants ou des remblais peuvent faire disparaître,
- ▶ l'origine des pollutions peut être très ancienne ce qui n'aide pas à connaître l'ampleur des sources initiales,
- ▶ l'hétérogénéité des matériaux des sols et des sous-sols est naturellement importante mais celle-ci est encore accrue par leur remaniement et l'apport de matériaux extérieurs fréquent dans le cas d'anciens sites industriels,
- ▶ l'importance de la masse de matériaux à traiter complique encore le problème.

De nos jours, notamment en France, des politiques gouvernementales sont établies en vue de répertorier l'ensemble des sites pollués afin d'évaluer l'ampleur des dommages causés aux milieux naturels et de préconiser des actions de dépollution. Ainsi un contexte méthodologique et réglementaire a été mis en place, ayant abouti entre autres à la réalisation de deux inventaires :

- ▶ l'inventaire régional historique des anciens sites industriels, sans présumer de leur état de pollution : base de données réalisée par le BRGM ⇒ Base des Anciens Sites Industriels et Activités de Service (BASIAS, 2005),
- ▶ l'inventaire national des sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif : base de données réalisée par le ministère de l'écologie et du développement durable ⇒ BASOL (BASOL, 2005).

Dans ce domaine les textes de loi les plus importants sont les suivants :

- ▶ la loi du 19 Juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) donnant aux préfets les moyens juridiques d'imposer aux responsables de sites et sols pollués leur traitement et leur réhabilitation,
- ▶ les circulaires du 8 Février 2007 relatives aux sites et sols pollués et aux ICPE en activités et lors de la cessation de leur activité traitant des modalités d'application de la procédure de consignation, de chaîne de responsabilité, de la recherche de la meilleure technologie possible, des établissements sensibles....

1.1.2 Typologie des pollutions industrielles

Dans le cadre de la réalisation de la base de données BASOL, 3400 sites ont été répertoriés comme susceptibles d'être pollués du fait des anciennes activités pratiquées sur place. Les études réalisées sur ces sites ont permis d'identifier et de hiérarchiser les principaux polluants présents dans les eaux et les sols (Figure 4).

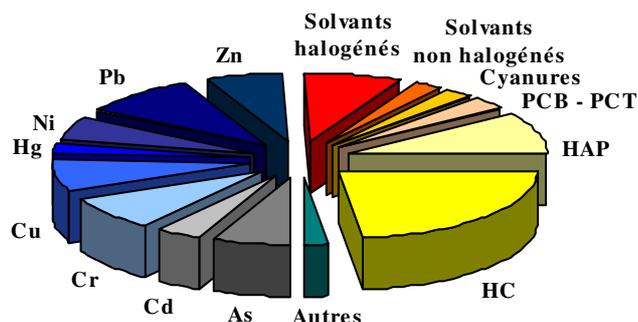


Figure 4 - Principaux polluants constatés (monoconstituant ou en mélange) en terme d'occurrence (BASOL, 2005)

Ces statistiques montrent l'enjeu majeur pour l'environnement que revêt l'étude des pollutions organiques ; ces dernières ne concernent pas moins d'un site pollué français sur deux. Parmi les contaminants organiques les plus présents on peut citer les hydrocarbures aromatiques (principalement des HAP) ou non (HC), les solvants (halogénés ou non) et les polychlorophényles (PCB et PCT). Malgré la diversité des 1500 cas de pollutions organiques rencontrés, on peut déduire quelques généralités sur les pollutions organiques et leurs causes :

- ▶ au niveau spatial, ce sont en très grande majorité des cas de pollutions ponctuelles c'est-à-dire qu'à l'origine de la contamination les surfaces concernées sont faibles. Cependant, leurs étendues peuvent être amplifiées par migration et dispersion de la pollution,
- ▶ au niveau temporel, deux grands types de pollution peuvent expliquer une contamination organique : les pollutions accidentelles provenant d'un déversement ponctuel dans le temps de substances polluantes survenant majoritairement lors de leur chargement, de leur transport ou de leur manipulation et les pollutions chroniques correspondant à des apports de substances sur de longues périodes le plus souvent localisés dans les zones d'utilisation ou de stockage des produits.

1.1.3 Importance des contaminations par le TCE

∞ Constat de pollution

Aux Etats-Unis, une liste de sites pollués devant être prioritairement étudiés et traités, car présentant d'importants risques pour l'environnement, a été définie. Il ressort de l'étude que du trichloréthylène (TCE) est présent sur 137 des 1238 sites pollués visités. On le retrouve fréquemment dans les eaux souterraines et/ou de surface, dans le sol et dans l'atmosphère. Plus rarement, il est détecté dans des déchets solides et/ou liquides et dans des sédiments de rivière (Figure 5).

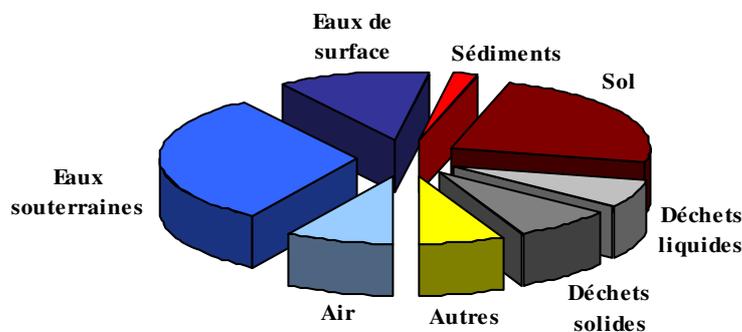


Figure 5 - Milieux contaminés par du TCE dans les principaux sites pollués américains (US EPA, 2005)

Sur ces sites, où la pollution est généralement ancienne, les teneurs en TCE dans l'eau peuvent aller jusqu'à plusieurs mg.l^{-1} mais sont le plus souvent de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.l}^{-1}$. Plus difficile à étudier et donc plus rarement analysé lors des recherches de pollution, l'air contient souvent presque autant de TCE que l'eau. Dans le sol, les teneurs sont classiquement de quelques mg.kg^{-1} .

A titre de comparaison, en Europe la directive 98/83/CE de 1998 relative à la qualité de l'eau potable indique un seuil de $10\mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme des teneurs en perchloréthylène et en trichloréthylène. En France, pour le TCE, la norme de potabilité de l'eau pour un usage sensible est de $10\mu\text{g.l}^{-1}$. Pour les sols en 2008, il n'existe plus de valeurs guides. Le caractère pollué ou non pollué de ceux-ci s'évalue via un calcul de l'exposition des personnes vivant ou travaillant sur site. Pour cela, le ministère met à disposition une grille de calcul spécifique (MEEDA, 2008).

Au niveau mondial, une étude sur la fréquence de rencontre des composés organiques dans les eaux souterraines indique que le TCE est le solvant chloré le plus fréquemment présent (Lerner et al, 1991). Aux Etats-Unis, un bilan de diverses campagnes de prélèvements dans les eaux souterraines captées et de surface, l'indique comme premier ou second composé organique le plus fréquemment rencontré (Westrick, 1990). Le même constat a été fait dans les eaux souterraines circulant en aval de sites pollués aux Etats-Unis et en Allemagne (Schiedek et al., 1997 rappelés par Benremita, 2002 - Tableau 2).

Tableau 2 - Composés organiques les plus souvent présents dans les eaux souterraines circulant en aval de sites pollués

Etats-Unis (données de 1985)	Allemagne (données de 1989)
<i>Trichloréthylène</i>	Tétrachloréthylène
Tétrachloréthylène	<i>Trichloréthylène</i>
Trans-dichloroéthylène	Cis-dichloroéthylène
Trichlorométhane	Benzène
Cis-dichloroéthylène	Chlorure de vinyle
Dichlorométhane	Trichlorométhane
Trichloroéthane	Trichloroéthane

Ce constat de pollutions fréquentes par du TCE est à relier avec l'importance et la variété de ses utilisations industrielles.

∞ Production du TCE

Sa découverte, datée de 1864 est attribuée à E. Fischer mais la prise de conscience de l'intérêt de son utilisation n'a lieu qu'au début du 20^{ème} siècle (HSIA, 2001). Les quantités produites (Figure 6) sont directement influencées par le niveau d'industrialisation et l'évolution des techniques de production mais elles dépendent également du contexte réglementaire mondial. Ainsi jusqu'en 1970, la diversification et la généralisation des utilisations du TCE dans l'industrie et l'armement, expliquent l'important accroissement des quantités produites (Wolf et Chesnutt, 1987). La baisse qui a suivi, a des causes économiques et environnementales : un coût de production doublant en dix ans, des suspicions d'impacts néfastes sur l'environnement et sur la santé provoquant la modification des techniques de production et son remplacement progressif dans beaucoup d'applications (Doherty, 2000). Depuis 1985, la décroissance plus lente des quantités produites s'explique par l'émission de textes réglementaires limitant son utilisation mais interdisant en parallèle l'emploi de certains solvants pour lesquels le TCE se révèle être un bon produit de substitution.

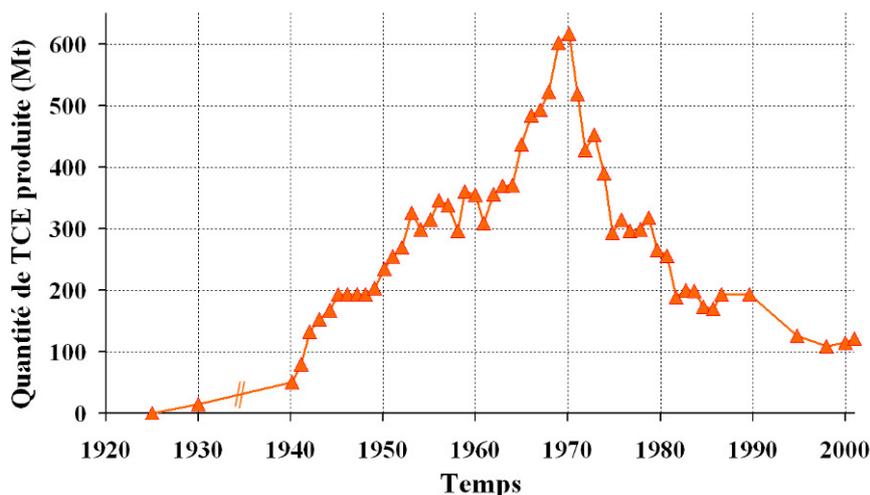


Figure 6 - Production de TCE aux USA (Doherty, 2000 et HSIA, 2001)

Les principaux textes ou décisions relatifs à l'utilisation des solvants chlorés sont les suivants :

- ▶ le protocole de Genève en vigueur depuis le 29 Septembre 1997 dont le principal objectif est une réduction de 30% des émissions de Composés Organo-Volatils (COV) non méthaniques entre 1988 et 1999,
- ▶ la classification cancérigène plus restrictive du TCE, par la communauté européenne, qui depuis Juillet 2002 l'a classé à phrase de risque R45 "peut causer le cancer" (ADEME, 2003),
- ▶ la directive européenne sur les émissions de solvants (1999/13/EC) en vigueur depuis le 30 Octobre 2007. Celle-ci impose de nouvelles règles de rejets atmosphériques en fonction des risques associés à chaque solvant. Ainsi le TCE classé cancérigène, devra être remplacé par d'autres produits moins nocifs à moins que leur coût ou leur efficacité soit jugé inacceptable.

Utilisations industrielles du TCE

Lors de son introduction sur le marché, l'emploi du TCE était recommandé dans l'industrie textile en blanchisserie pour son pouvoir détachant et dans l'industrie des vernis pour une utilisation en tant que solvant. Très vite l'excellent pouvoir dégraissant du TCE est connu, il sera alors principalement employé par l'industrie des métaux au sens large où il supplantera rapidement tous les autres solvants. A partir de 1920, ses domaines d'utilisation vont beaucoup se diversifier.

Aujourd'hui, son emploi répondant à des normes strictes, se limite aux seuls secteurs dans lesquels il n'est pas raisonnablement remplaçable. Cependant, pour des raisons économiques ou techniques, sa substitution dans de nombreuses utilisations est souvent délicate. Il reste avec le dichlorométhane le solvant chloré le plus employé essentiellement en tant qu'agent dégraissant des métaux ou intermédiaire chimique (Figure 7).

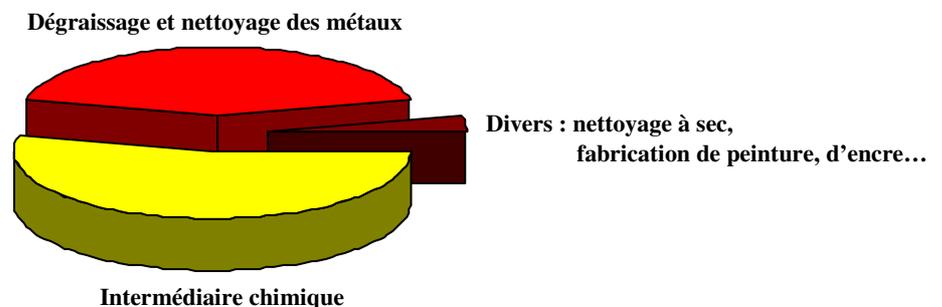


Figure 7 - Principales utilisations du TCE en terme de fréquence - chiffres de 1999 (HSIA, 2001)

En tant qu'intermédiaire chimique le TCE est employé dans la synthèse d'agents chimiques ignifuges et réfrigérants, de produits pharmaceutiques et d'insecticides.

En tant qu'agent dégraissant et nettoyant des métaux, le TCE est utilisé sous forme de vapeur essentiellement dans les industries de l'automobile, de l'électronique et des métaux au sens large.

Le TCE sert aussi de composant dans les adhésifs et de solvant dans les décapants, les lubrifiants, les peintures, les vernis, l'encre, les caoutchoucs et les élastomères. Il est également utilisé dans la phosphatation des métaux, le nettoyage à sec, l'impression des textiles...

Ce constat de pollutions fréquentes par du TCE est à relier avec la variété de ses utilisations (et donc les importantes quantités produites) mais également avec son comportement une fois qu'il se retrouve dans l'environnement (Mercer et Cohen, 1990).

1.2 Comportement du TCE dans l'environnement

Comme la plupart des **solvants chlorés**, le TCE est très dense et peu visqueux, très volatil et assez peu soluble. Il se dégrade et s'adsorbe en faible quantité. Il appartient aux familles :

- ▶ des **DNAPL** "Dense Non Aqueous Phase Liquid" (masse volumique supérieure à celle de l'eau),
- ▶ des **COV** (pression de vapeur saturante > 10 Pa à 20 °C - arrêté du 2 Février 1998),
- ▶ des **halogénés** (hydrocarbures auxquels un ou plusieurs atomes d'H sont substitué(s) par des atomes de Cl, F ou Br).

Les principales caractéristiques physico-chimiques du TCE sont aujourd'hui bien connues. Cependant, on note une grande variabilité des valeurs retenues ou mesurées dans la bibliographie (Tableau 3).

Tableau 3 - Principales propriétés physico-chimiques du TCE à 20°C (sauf mention contraire)

Trichloréthylène / Formule développée  / N° CAS 79-01-6 / N° EINECS 201-167-4		
Propriété chimique	Intervalle de valeur	Unité
Masse moléculaire	131,39	g.mol ⁻¹
Densité de la phase huile (TCE seul)	1,45 ⇔ 1,4679 Nambi et al., 2000 - Mercer et al., 1990	-
Viscosité dynamique de la phase huile (TCE seul)	5,37.10 ⁻⁴ ⇔ 5,9.10 ⁻⁴ Benremita, 2002 - Sitar et al., 1987	Pa.s
Température d'ébullition à la pression atmosphérique	86,7 ⇔ 87,2 Windholz et al., 1976 - HSDB, 2003	°C
Tension interfaciale air/TCE	26,4 ⇔ 29,5 Imhoff et al., 1993 - Mercer et al., 1990	Pa.m
Masse volumique de la phase gazeuse (mélange air/TCE)	1,52 ⇔ 1,58 Jellali et al., 2003 - Mercer et al., 1990	kg.m ⁻³
Concentration de la phase gazeuse à la pression de vapeur saturante	0,415 ⇔ 0,436 Jellali et al., 2001 - Fetter, 1993	g.l ⁻¹
Coefficient de diffusion dans l'air	7,6.10 ⁻⁶ ⇔ 8,3.10 ⁻⁶ Mendoza et al., 1990 - Mc Carthy et al., 1993	m ² .s ⁻¹
Constante de Henry	0,298 ⇔ 0,38 Gosset et al., 1987 - Mc Carthy et al., 1993	-
Tension interfaciale eau/TCE	30 ⇔ 35 Powers et al., 1994 - Hunt et al., 1988	Pa.m
Teneur maximale de l'eau en TCE (Solubilité)	0,7 ⇔ 1,483 Pankow et Cherry, 1996 (25°C) - Tse et al., 1992 (20°C)	g.l ⁻¹
Coefficient de diffusion dans l'eau	6,28.10 ⁻¹⁰ ⇔ 1.10 ⁻⁹ Atkins, 1985 - Pankow et al., 1996	m ² .s ⁻¹
Coefficient de partage octanol / eau (K _{ow})	10 ^{-2,29} ⇔ 10 ^{-2,98} INERIS, 2005	l.kg ⁻¹
Coefficient de partage carbone organique / eau (K _{oc})	10 ^{-1,84} ⇔ 10 ^{-2,28} INERIS, 2005	l.kg ⁻¹
Demi-vie estimée dans l'eau (in-situ)	180 ⇔ 360 Burgéap	jour
Demi-vie estimée dans le sol (in-situ)	33 ⇔ 230 Barbee, 1994	jour

Le comportement physico-chimique du TCE étant globalement le même que celui de tout composé organique de densité supérieure à celle de l'eau, la partie suivante traitera du cas général d'un DNAPL, tout en explicitant les spécificités du TCE.

Afin de comprendre le comportement d'un DNAPL dans le sol (un milieu poreux), il est indispensable d'y distinguer différentes zones en fonction de leur teneur en eau. On rencontre à partir de la surface :

► la **Zone Non Saturée** (ou ZNS), interface entre l'atmosphère et l'hydrosphère où les pores ne sont que partiellement remplis d'eau. Dans le milieu naturel, la teneur en eau y est variable (profil détaillé en Figure 24) mais le sol et le sous-sol ne sont jamais complètement secs. Cette zone comprend donc trois phases : solide (les grains de milieu poreux), liquide et gazeuse.

*Remarque : on peut distinguer dans la ZNS, une zone de transition où la teneur en eau varie beaucoup, appelée **frange capillaire**.*

► la **Zone Saturée** (ou ZS) où l'ensemble des pores est rempli d'eau. In-situ, elle correspond à la nappe d'eau souterraine. Cette zone ne comprend donc que deux phases : solide et liquide.

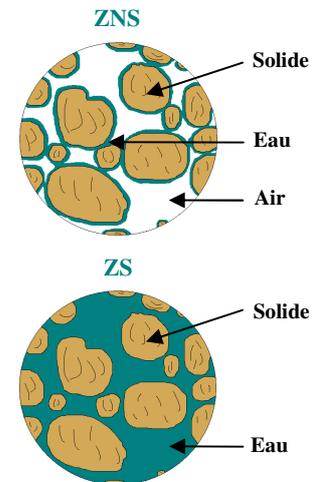


Figure 8 - Coupe schématique de pores situés en ZNS ou en ZS

1.2.1 Infiltration d'un DNAPL

Que l'on se place dans le cas d'une pollution accidentelle ponctuelle, ou dans celui d'une pollution chronique, la source d'une contamination organique se situe généralement proche de la surface du sol. Une fois celle-ci présente dans l'environnement, le polluant va rapidement s'infiltrer dans le milieu souterrain majoritairement sous l'action des forces de gravité et d'autres vecteurs tels que (Lemière et al., 2001) :

- le ruissellement des eaux de pluie ou de surface sur la zone contaminée, la pollution est alors convoyée par l'eau jusqu'à infiltration dans le sol,
- l'infiltration des eaux de pluie ou de surface à travers la zone contaminée, les polluants sont alors convoyés par l'eau percolant vers les nappes,
- la dispersion aérienne des polluants (poussière au vent, volatilisation depuis la surface du sol...) suivie de retombées sur les sols environnants sous forme de pollution diffuse.

1.2.2 Comportement d'un DNAPL dans la zone non saturée

∞ Formation d'un corps d'imprégnation

Une fois dans le milieu poreux, le polluant organique en phase huile va migrer verticalement sous l'action de la gravité. Ce mouvement est contrôlé par :

- la nature du déversement : quantité de polluant, débit d'infiltration...,
- certaines de ses propriétés physico-chimiques, principalement : densité de la phase huile, tension interfaciale et viscosité (Schwille, 1988 ; Cohen et Mercer, 1993),
- certaines caractéristiques du milieu poreux responsables des forces capillaires : porosité, texture, composition minéralogique, acidité, potentiel d'oxydo-réduction et teneur en matière organique (Lemière et al., 2001).

Sa migration verticale est accompagnée d'un étalement latéral du fait des forces capillaires, des instabilités au niveau du front d'infiltration (différence de densité ou de viscosité entre le DNAPL et l'eau ou l'air) et de la variabilité spatiale du milieu poreux. En effet, des hétérogénéités structurales

ou texturales du sol telles que la présence de macropores, de racines, de fractures ou l'existence d'horizons de natures différentes provoquent des variations de perméabilité, favorisant un étalement latéral du panache de pollution (Figure 9). Les polluants organiques s'accumulent sous forme de flaques au dessus des zones moins perméables et migrent latéralement jusqu'à atteindre les bords de la couche où une pression d'entrée suffisante leur permet de vaincre les forces capillaires qui s'opposent à leur migration verticale.

Lors de sa migration en ZNS, une certaine quantité reste piégée dans le sol (cf. Figure 9) sous l'action des forces capillaires. Le volume immobilisé dans les pores, correspond à la saturation résiduelle du sol vis-à-vis du composé considéré (Schwille, 1988).

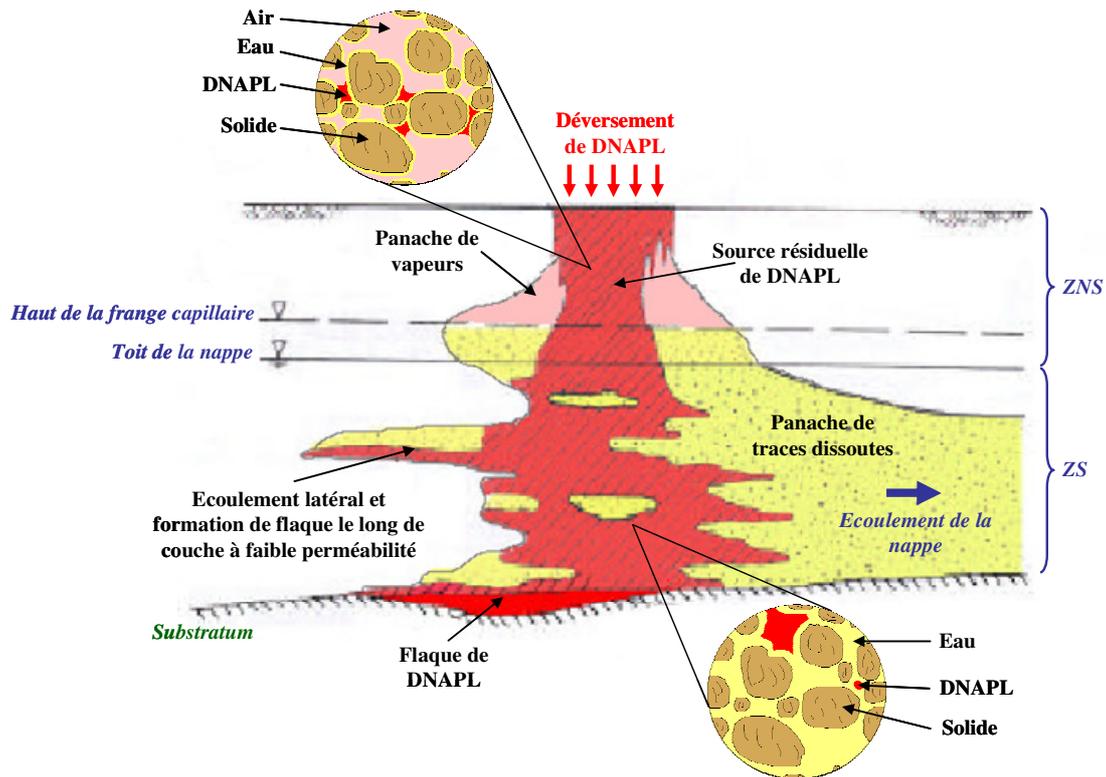


Figure 9 - Coupe longitudinale d'un sol pollué par un DNAPL (modifié d'après Cohen et al., 1993)

A cause de sa densité élevée et de sa faible viscosité, le TCE migre rapidement verticalement dans la ZNS. L'extension latérale du corps d'imprégnation y est généralement faible. La relativement faible saturation résiduelle des sols en général vis-à-vis du TCE (faible tension interfaciale), le rend peu retenu par ceux-ci et donc d'autant plus mobile. A titre d'illustrations, la saturation résiduelle d'un milieu sableux non saturé est comprise entre 2% et 15%. Plus précisément, celle d'un sable moyen (Sable H2F du bassin expérimental SCERES) est de l'ordre de 3% à 4% (Jellali, 2000).

∞ Création et devenir d'une phase gazeuse

La phase huile piégée dans le milieu poreux va en grande majorité à plus ou moins long terme se volatiliser dans l'air du sol. La phase gazeuse ainsi créée va principalement migrer loin de la zone source par diffusion (transport de molécules dû à leur agitation naturelle). Bien qu'il n'y ait pas de mouvement d'air en ZNS, la convection (entraînement des particules dans le mouvement du fluide qui se déplace) peut jouer un rôle dans le processus de transport des vapeurs ; elle est alors due à des gradients de pression ou de densité. Au niveau de la surface du sol, les vapeurs peuvent quitter la ZNS vers l'atmosphère, néanmoins la présence de surfaces imperméables (sol industriel,

route...) ou peu perméables (végétation, couche à grains plus fins...) limite ce transfert et augmente l'extension des panaches de polluants gazeux dans le sol.

La partie de la phase huile piégée (ou de la phase gazeuse préalablement créée) est soumise à différents changements de phases tels que :

- ▶ de la **dissolution** dans l'eau résiduelle de la ZNS, dans de l'eau météoritique s'infiltrant lors d'épisodes pluvieux ou encore dans l'eau de la ZS après transfert à travers la frange capillaire,
- ▶ de la sorption sur le sol.

Le DNAPL peut également disparaître par biodégradation.

Bien qu'induisant un retard certain au transfert du panache de vapeur, les mécanismes de dissolution, sorption et biodégradation sont considérés comme secondaires dans l'évolution du corps d'imprégnation en ZNS.

Dans le cas du TCE, sa forte pression de vapeur saturante, son faible coefficient de partage avec le milieu poreux, sa faible solubilité dans l'eau ainsi que sa biodégradation très lente, impliquent la formation de panaches de pollution gazeuse étendus et persistants en ZNS en comparaison de ceux générés par d'autres polluants. Le TCE se retrouve logiquement majoritairement en phase gazeuse dans les écosystèmes (Figure 10) et c'est sous cette forme qu'il migre principalement dans l'environnement.

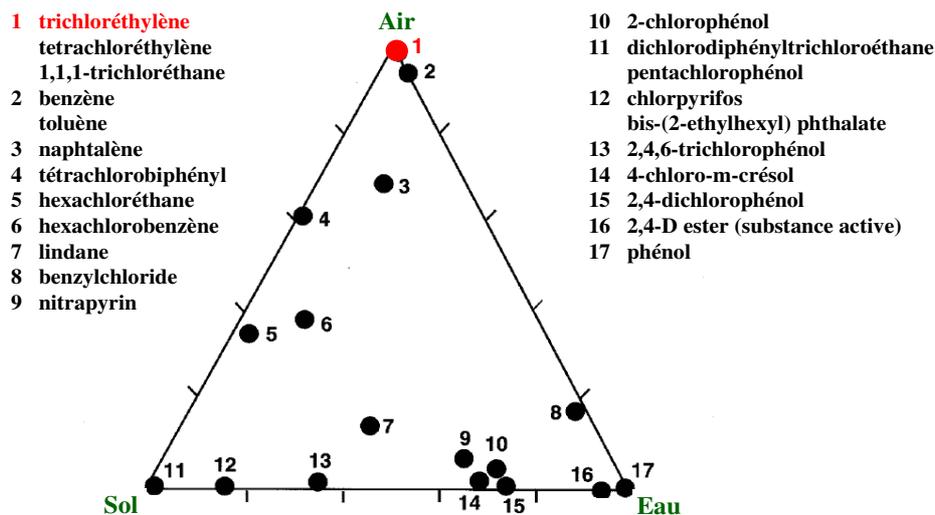


Figure 10 - Répartition de composés organiques dans un écosystème (Hounslow, 1995)

1.2.3 Comportement d'un DNAPL dans la zone saturée

↻ Extension du corps d'imprégnation

Si la quantité de polluant en phase huile est suffisante pour traverser la ZNS, il atteint la frange capillaire et s'y accumule de manière transitoire du fait de l'augmentation de la teneur en eau et donc de la pression d'entrée dans le milieu sous jacent (Schwille, 1988 ; Pankow et Cherry, 1996). Une fois que la pression hydrostatique développée par le DNAPL dépasse cette pression d'entrée, il déplace l'eau et continue à migrer verticalement dans la ZS tant que sa capacité de rétention est dépassée. A titre d'illustration, la saturation résiduelle d'un sable moyen saturé (Sable H₂F) est de l'ordre de 11%-12% (Jellali, 2000). Cette saturation résiduelle nettement plus importante en milieu saturé qu'en zone non saturée peut s'expliquer par :

- ▶ le rapport de masse volumique entre le DNAPL et l'air de la ZNS et entre le DNAPL et l'eau de la ZS favorisant le drainage en ZNS,
- ▶ le comportement mouillant du polluant (vis-à-vis de l'air) en ZNS provoquant son étalement vers les pores adjacents et donc une diminution de la saturation résiduelle du milieu,
- ▶ le comportement non mouillant du polluant (vis-à-vis de l'eau) en ZS favorisant l'occupation des pores les plus larges et donc une augmentation de la saturation résiduelle du milieu.

Comme dans la zone non saturée des cheminements préférentiels apparaissent à chaque fois que le polluant rencontre des zones de perméabilité différente témoins des hétérogénéités du sol : couches, fractures... (Figure 11).

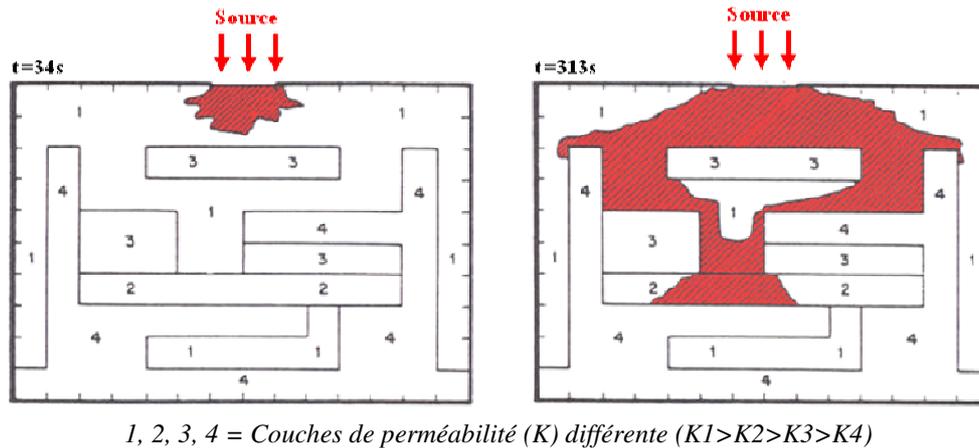


Figure 11 - Distribution de perchloréthylène en milieu hétérogène (Kueper et al., 1989)

Une fois le substratum (couche imperméable) atteint le polluant va migrer dans le sens du pendage et s'y épanche sous forme de flaques. L'écoulement du polluant en phase huile est alors dépendant de la configuration du substratum tandis que l'écoulement de la nappe aquifère n'a pas d'effet significatif sur cette migration (Schwille, 1988).

Dans le cas de la phase huile du TCE, comme mentionné précédemment pour la ZNS, sa forte densité, sa faible viscosité et sa faible saturation résiduelle le rendent particulièrement mobile et expliquent sa tendance à former rapidement des phases huiles persistantes migrant le long du substratum.

∞ Création et devenir d'une phase aqueuse

La phase huile piégée dans le milieu poreux va en grande majorité à plus ou moins long terme se **dissoudre** dans l'eau. Dans le milieu naturel, cette phase dissoute est immédiatement entraînée par l'écoulement de l'eau souterraine formant un panache de polluant bien plus étendu qu'en ZNS (Figure 9).

Les autres devenirs de la phase huile piégée (ou de la phase aqueuse préalablement créée) sont : la **sorption** sur le sol, la **biodégradation** ou encore la **volatilisation** après transfert à travers la frange capillaire dans l'air de la ZNS. Comme noté précédemment, ces paramètres induisent un retard faible dans le transfert du panache de traces dissoutes.

Dans le cas du TCE, sa faible solubilité, son faible coefficient de partage avec le milieu poreux ainsi que sa biodégradation très lente impliquent la formation de panaches de traces dissoutes très étendus et persistants en ZS en comparaison de ceux générés par d'autres polluants.

Bilan sur le choix du polluant et de ses phases d'intérêt

Parmi les polluants organiques potentiels, le contaminant sélectionné pour cette étude est le **trichloréthylène**. Les raisons de ce choix sont les suivantes :

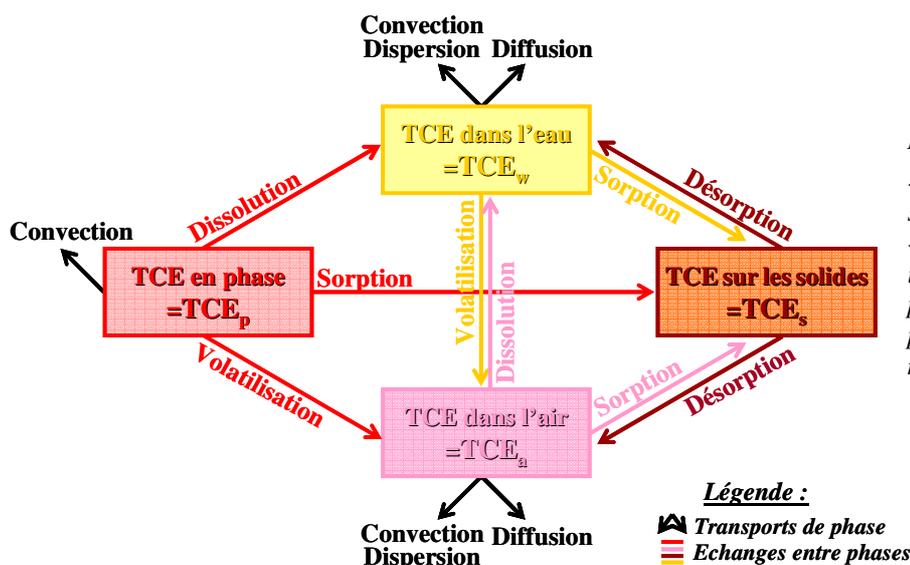
- ▶ la fréquence des cas de pollution au TCE. La très forte mobilité de ce composé en phase huile, son importante volatilité associées à sa faible affinité pour le milieu poreux, sa faible biodégradation et sa faible solubilité, expliquent sa tendance à former des panaches étendus et persistants. Ces éléments font du TCE et des solvants chlorés en général des contaminants très complexes à gérer une fois qu'ils se retrouvent dans l'environnement,
- ▶ l'universalité de ses utilisations domestiques mais surtout industrielles en tant que dégraissant ou intermédiaire chimique,
- ▶ ses caractéristiques physico-chimiques moyennes pour un DNAPL lui conférant un comportement bien représentatif de l'ensemble des DNAPL,
- ▶ une toxicité relativement faible, comparée à certains autres COV, rendant sa manipulation possible moyennant quelques précautions faciles à mettre en place.

Cependant, certaines propriétés du TCE telles que sa forte affinité ou surtout sa grande agressivité vis à vis de nombreux matériaux (caoutchouc, plastiques...) ainsi que sa forte volatilité en font une molécule délicate à manipuler et donc à étudier.

Comme il a été vu précédemment, in-situ, le TCE peut exister sous **quatre formes** :

- ▶ en phase huile aussi appelée phase organique (TCE en phase noté TCE_p),
- ▶ en phase solide (TCE sorbé sur le solide noté TCE_s),
- ▶ en phase aqueuse (TCE dissous dans l'eau noté TCE_w),
- ▶ en phase gazeuse (TCE volatilisé dans l'air noté TCE_a).

Les mécanismes physico-chimiques générant les échanges entre ces différentes phases sont la volatilisation, la dissolution, la sorption (ou désorption) et la dégradation (biologique ou physique). De plus, la plupart de ces phases ne sont pas immobiles et peuvent migrer sous l'effet des phénomènes de convection et de diffusion (Figure 12).



Remarques :

- ces notations seront utilisées dans la suite de ce mémoire,
- d'autres mécanismes nettement moins importants tels que la dégradation physico-chimique ou biologique ne sont pas représentés sur cette figure afin de ne pas la complexifier inutilement.

Figure 12 - Principaux mécanismes intervenant lors du transfert du TCE

La prédominance de la **phase gazeuse** du TCE dans l'environnement nous a poussé à concentrer notre étude sur cette phase.

1.3 Dispositifs expérimentaux et moyens analytiques d'étude du TCE

De nombreuses expériences ayant comme objectif l'étude du comportement du TCE en présence de milieu poreux ont été réalisées depuis une vingtaine d'année. Celles-ci se divisent principalement en quatre catégories en fonction de l'échelle d'observation recherchée :

- ▶ les expériences in-situ en 3D (site expérimental SCERES : Jellali, 2000 ; Benremita, 2002 ; Jellali et al., 2003 ; Bohy, 2003 ; Bohy et al., 2006 ; Dridi, 2006 ; Dridi et al., 2006),
- ▶ les expériences de laboratoire en cuve en 2D (synthèse des essais réalisés : Chevalier et al., 1999 ; Oostrom et al., 2006),
- ▶ les expériences de laboratoire en colonne en 1D (synthèse des essais réalisés : Emonet, 2003),
- ▶ les expériences en tube à essai.

Chaque échelle d'observation possède des avantages et des inconvénients spécifiques ainsi qu'un usage adapté à des objectifs distincts. Plus l'échelle d'observation est importante, plus les expériences sont représentatives de la réalité du terrain mais plus elles sont difficiles à mettre en œuvre, à contrôler et à interpréter dans le détail.

Les questions posées dans cette étude portent sur les mécanismes de transport et d'échanges entre phases que l'on souhaite quantifier précisément au sein d'une expérience représentative de conditions régnant dans le milieu naturel. Globalement ces mécanismes (cf. Figure 12), sont unidirectionnels selon la verticale où en tous cas on ne perd pas beaucoup d'information en les étudiant comme tels, exceptions faites de la convection et de la dispersion liquide, processus liés à l'écoulement transversal de l'eau dans la nappe. Cependant, ceux-ci furent beaucoup étudiés (McCarthy et al., 1993 ; Jellali, 2000 ; Benremita, 2002 ; Bohy, 2003) et sont aujourd'hui bien connus ; ils n'ont donc pas été évalués dans ce travail. L'utilisation de dispositifs expérimentaux colonne semble donc adaptée à notre étude.

1.3.1 Dispositifs expérimentaux d'étude du TCE en colonne de sol

∞ Inventaire

Afin de nous aider dans la conception de notre dispositif d'étude, un inventaire des expériences colonnes répertoriées dans la bibliographie (Tableau 4) a été fait. Les matériaux constitutifs des colonnes ainsi que leurs dimensions, le type de milieu poreux ainsi que son état hydrique au cours des essais et l'objectif des études, ont été recensés. Cet inventaire s'inspire de celui d'Emonet (2003). Trois de ces expériences (décrites en bleu dans le Tableau 4) se rapprochant beaucoup de la ligne directrice choisie pour les expérimentations de cette thèse, seront détaillées par la suite.

Cet inventaire montre que la plupart des dispositifs expérimentaux sont en **aluminium**, en **inox** ou en **verre** avec des joints en **téflon**, pour leur relative inertie chimique aux composés organiques. Les dimensions des colonnes sont très variées avec des hauteurs allant de la dizaine de centimètres au mètre en fonction du ou des mécanismes étudiés. Les milieux poreux utilisés sont le plus souvent **sableux** et **dépourvus de matière organique** afin de limiter le nombre de paramètres à étudier. Dans la majorité des cas, le sol a une **teneur en eau constante** ou **considérée comme telle** tout au long des essais. Le très grand nombre d'expériences en colonne consacrées aux **mécanismes de diffusion, de dispersion, de dissolution** ou **de sorption**, confirme l'adaptation de ce type de dispositif à l'étude que nous souhaitons mener. Cependant, les processus sont souvent étudiés **séparément**

ou plus rarement de façon très générale mais sans couplage avec une simulation numérique globale.

Tableau 4 - Synthèse des principaux dispositifs colonne d'études du TCE hors essais de remédiation (d'après Emonet, 2003)

Auteurs Polluant(s) d'étude	Colonne		Milieu(s) poreux		Phénomène(s) étudié(s)
	Dimensions (cm)	Matériaux	Type(s)	Etat(s) hydrique(s)	
<i>Hunt et al., 1988</i> TCE	Ø = 5,1 H = 91	Verre pyrex	Sable fin	Non saturé en eau à S_w variable le long de la colonne et dans le temps	Dissolution de TCE_a en présence d'un flux d'eau puis de vapeur d'eau
<i>Gierke et al., 1990</i> TCE / bromure	Ø = 5,4 H = 30 ou 20	-	Sable uniforme, argile en agrégats	Non saturé en eau à S_w constante (33% ou 64%)	Dispersion, échange entre les phases liquide et gazeuse, impact de l'eau immobile
<i>Brusseau et al., 1991</i> TCE en mélange	Ø = 10 H = 30	Acier inoxydable	3 sables d'aquifères différent	Saturé en eau	Sorption
<i>Cho et al., 1993</i> TCE seul	Ø = 30 H = 70	Aluminium	Sable grossier	Saturé et non saturé en eau Profil réel de S_w évoluant dans le temps	Volatilisation, diffusion et dissolution du TCE_a sous infiltration d'eau
<i>Imhoff et al., 1993</i> TCE seul	Ø = 8,25 H = 3 ou 7	Aluminium et téflon	Sable moyen (0,3-0,42 mm)	Saturé en eau	Dissolution de TCE_p à saturation résiduelle
<i>Batterman et al., 1995</i> TCE / toluène / méthane	Ø = 2,54 H = 12	Verre et téflon	4 sols ≠ (billes de verre, sable, terreau...)	Non saturé en eau à différentes très faibles S_w constantes (0,0005%-10%)	Transfert de TCE_a (convection ou diffusion et adsorption - impact de la teneur en eau)
<i>Batterman et al., 1996</i> TCE	Ø = 5 H = 13	Verre et téflon	Sable fin	Non saturé en eau à S_w constante (0% - 80%)	Diffusion de TCE_a
<i>Brusseau et al., 1997</i> TCE / benzène	Ø = 8 ou 2,5 ou 5 H = 15 ou 10	Acier et verre	3 sols ≠ (billes de verre, sable purifié et sol naturel)	Non saturé en eau à S_w constante (12%, 9% ou 16%)	Importance de la rétention de TCE_a à l'interface air/eau
<i>Arands et al., 1997</i> TCE / toluène	Ø = 7,62 H = 21,3	Verre	Sol (20% sable, 60% silt, 20% argile)	Non saturé en eau à S_w constante (1,6%, 3,8% ou 13%)	Etude de la diffusion de TCE_a en tenant compte de la sorption et de la désorption
<i>El-Farhan et al., 1998</i> TCE / toluène	Ø = 7,6 H = 20	Métal inoxydable	Limon argileux	Non saturé en eau à S_w constante de 50%	Couplage biodégradation / transport
<i>Willson et al., 2000</i> TCE seul ou en présence d'un alcool	Ø = 2,5 H = 3,9	Verre et téflon	Hétérogène : 3 couches de 2 sables différents	Saturé en eau	Transport de traceurs partitionable (alcool) à travers un milieu poreux contenant une phase stationnaire de TCE_p
<i>Jellali, 2000</i> TCE	Ø = 9 H = 100	Verre et aluminium	Sable moyen appelé H_2F (bassin expérimental SCERES)	Non saturé à saturé en eau à S_w constante (15%, 75% ou 100%)	Détermination de saturations résiduelles en TCE_p
	Ø = 9 ou 8 ou 5 H = 100 ou 40			Saturé et non saturé en eau Profil réel de S_w	Etude de la dissolution de TCE_p et de TCE_a
<i>Emonet, 2003</i> TCE	Ø = 20 H = 100	Verre (inox et téflon)	Sable moyen homogène de la Moselle et du Rhin	Saturé et non saturé en eau Profil réel de S_w	Suivi de la formation de TCE_a et de TCE_w et de leur migration à partir d'une source de TCE_p migrant (+battements de nappe)
<i>Avila et al., 2007</i> TCE / dichloroéthylène	Ø = 5,3 H = 29,8	Acier inoxydable	Sol non remanié (Pegnitz)	Saturé en eau	Transport de TCE_w à une concentration faible

☞ Expérience de Cho et al., 1993

L'objectif principal de cette expérience est d'étudier la volatilisation de TCE_p à partir d'une eau souterraine contaminée et sa diffusion à travers la ZNS en présence d'une infiltration d'eau d'origine superficielle. Pour cela du TCE_w maintenu à saturation circule en continu en pied de colonne. Au cours du temps il se volatilise mais une infiltration d'eau continue depuis le haut de la colonne implique un retour d'une partie du TCE_a nouvellement créé vers la phase aqueuse.

Le dispositif de suivi des vapeurs et des traces dissoutes dans le sable ainsi que les moyens de maintien dans le temps du terme source et de l'humidité de l'air sont intéressants.

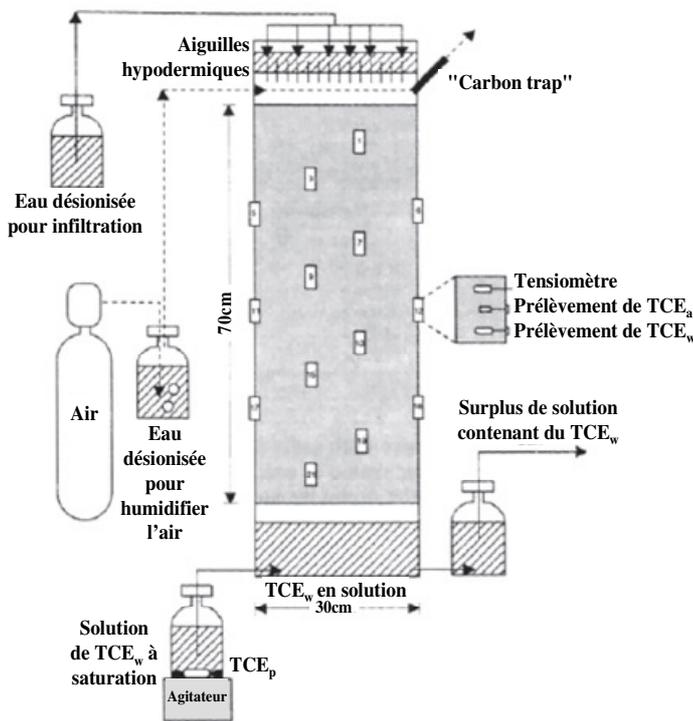


Figure 13 - Dispositif expérimental de Cho et al., 1993

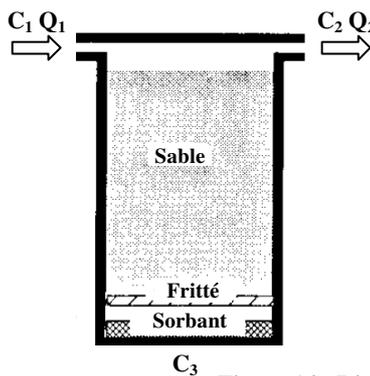
Le dispositif expérimental est une colonne en aluminium (Figure 13). Celle-ci est perforée d'ouvertures disposées en hélice tous les 6cm permettant de prélever de l'air ou de l'eau à une profondeur de 8cm et d'y positionner un tensiomètre pour le suivi de la teneur en eau.

Le terme source est représenté par une solution de TCE_w placée sous la colonne afin de permettre aux vapeurs de TCE de se diriger directement dans le milieu poreux. Cette solution est maintenue à saturation tout au long de l'expérience grâce à une circulation de TCE_w en provenance d'un réservoir où du TCE_p est présent en large excès. Un espace est aménagé en tête de colonne afin de permettre une humidification de l'air et d'éviter tout dessèchement du milieu poreux au contact de celui-ci.

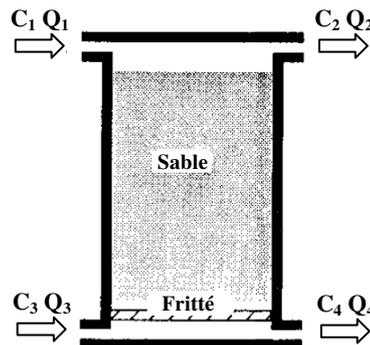
Expérience de Batterman et al., 1996

L'objectif de cette étude est d'étudier la diffusion de TCE_a dans un sable à différentes teneurs en eau allant de 0% à 80%. Les résultats obtenus grâce aux deux types de cellule de diffusion suivants sont comparés :

Type 1 - "Cellule à un seul flux avec sorbant" :



Type 2 - "Cellule à double flux" :



Remarque : les débits et les concentrations, Q_x et C_x sont mesurés au cours du temps.

Figure 14 - Dispositif expérimental de Batterman et al., 1996

Ces cellules de 13cm de haut et de 5cm de diamètre intérieur sont entièrement en verre avec des septums en téflon au niveau des points de prélèvement situés en amont et en aval de la colonne sur les circuits d'alimentation en gaz. Ces cellules sont toutes deux constituées de trois parties : une cavité "basse", l'échantillon de milieu poreux à étudier et une cavité "haute".

Le principe des cellules de type 1 est d'imposer un flux de gaz humidifié à une concentration en polluant constante dans la cavité du haut et de placer un sorbant (ici des charbons actifs) dans la cavité basse afin d'y maintenir une teneur nulle en contaminant. Par différence entre le flux entrant

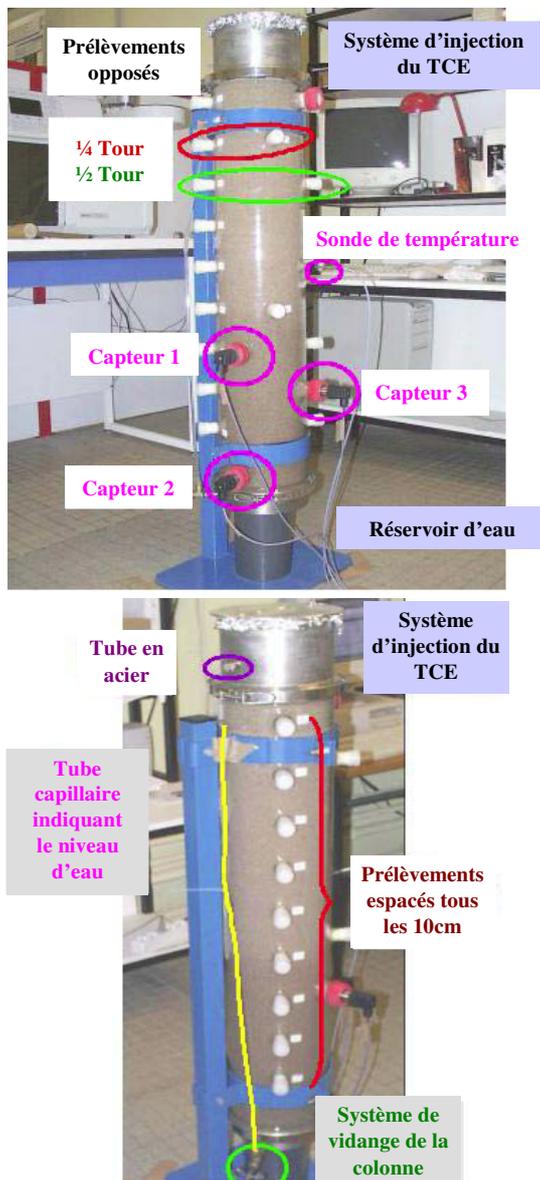
et le flux sortant en cavité haute, on peut connaître la part du polluant ayant diffusé. Le principe des cellules de type 2 est d'imposer un flux de gaz à une concentration en polluant constante dans la cavité du haut et un flux d'air non chargé dans la cavité du bas et de mesurer les teneurs en polluant aux deux points de sortie des gaz de la colonne.

Remarque : un autre type de cellule de diffusion basé sur le même principe que celles de type 1 existent. Dans celles-ci, du TCE en phase huile est injecté au moyen d'une seringue dans la cavité basse tandis que de l'air "pur" alimente en permanence la cavité haute (Batterman et al., 1995).

Pour ces trois dispositifs d'étude, des expressions analytiques existent afin de déterminer, en régime permanent, le coefficient de diffusion du polluant en présence de milieu poreux.

☞ Expérience d'Emonet, 2003

L'objectif de cette étude est de reproduire le plus fidèlement possible les effets d'une pollution due à un déversement ponctuel de TCE_p . Pour cela, Emonet s'est intéressée d'une façon très globale à la volatilisation, à la dissolution et au transfert de TCE_w , de TCE_a et de TCE_p à partir d'un terme source de TCE_p . Les moyens mis en œuvre pour suivre les vapeurs et la phase aqueuse le long de la colonne sont pertinents.



Le dispositif expérimental proprement dit est une colonne en verre mesurant 1m de haut pour un diamètre de 20cm, perforée d'ouvertures (tubes bouchés) disposées tous les 10cm (Figure 15) afin de permettre des prélèvements de gaz et de liquide.

Deux points de prélèvement sont disponibles pour une même cote et chaque tube est bouché par du coton de verre et un septum en caoutchouc ou en silicone (Figure 16).

De même, des entrées supplémentaires sont prévues dans la colonne pour placer les sondes et les capteurs.

Un système d'injection d'eau (tuyau relié à une pompe péristaltique) est placé en bas de colonne et un tube capillaire permet de suivre les variations du niveau hydrostatique de l'eau dans la colonne.

Figure 15 - Instrumentation du dispositif expérimental d'Emonet, 2003

1.3.2 Moyens analytiques associés aux dispositifs d'étude du transfert du TCE

Quel que soit le dispositif expérimental (colonne ou cuve), l'étude du comportement d'un polluant passe par une étape d'analyse des phases fluides (eau, air, organique) et solide (milieu poreux) et de quantification de la part des contaminants s'y trouvant. La plupart des techniques répertoriées repose sur l'analyse d'échantillons prélevés en chromatographie en phase gazeuse (GC) en ce qui concerne le TCE_a, TCE_w et TCE_s (Tableau 5) et sur l'analyse in-situ par gammamétrie pour le TCE_p, les milieux poreux et l'eau (Tableau 7).

∞ Techniques analytiques nécessitant un prélèvement

Celles-ci ont des modalités de mise en place très variées (Tableau 5) en fonction de la phase analysée, du type d'appareil, de la quantité prélevée, du degré de précision souhaitée. Mais elles intègrent presque toutes une quantification du TCE en **chromatographie en phase gazeuse**. Cette technique présente l'avantage d'être adaptée, moyennant un minimum de préparation des échantillons, à l'analyse du TCE dans ses diverses formes.

Généralement le TCE_w est analysé après **dilution** ou **extraction** dans des solvants organiques, le TCE_s seulement après **extraction**, tandis que le TCE_a est analysé **directement en phase gazeuse** après prélèvement. Dans le cas d'une dilution, la phase dans laquelle se trouvait préalablement le TCE (l'eau ou l'air) ainsi que le solvant organique (contenant au final le polluant) sont injectés dans l'appareil d'analyse, alors qu'en cas d'extraction seul ce dernier l'est. Un bon solvant de dilution doit être parfaitement miscible avec l'eau tandis que du TCE doit être infiniment soluble dans un bon produit d'extraction. Les plus utilisés de ces solvants sont le **méthanol** (souvent en dilution), le **pentane** ou l'**hexane** (uniquement en extraction).

S'il n'est pas possible d'analyser les échantillons liquides directement après extraction, il est recommandé de les stocker tête en bas à basse température pour limiter les risques d'évaporation du solvant. Par ailleurs, il est très difficile de conserver les échantillons gazeux, ceux-ci sont donc analysés immédiatement après prélèvement.

Le détecteur est souvent à **ionisation de flamme**, qui bien que moins performant que d'autres détecteurs, en terme de limite de détection des halogénés, permet l'analyse d'un très grand nombre de composés. Les phases d'intérêt peuvent être prélevées en continu et analysées en ligne mais le plus souvent, l'échantillonnage est ponctuel afin de ne pas risquer de perturber les essais.

Les analyseurs multigaz permettent de quantifier de façon continue le TCE_a mais cette technique nécessitant un flux d'air important lors de chaque mesure, est uniquement utilisée dans des expériences de grandes dimensions.

Tableau 5 - Synthèse des principaux moyens analytiques nécessitant un prélèvement associés aux expériences d'études du TCE

Auteurs Polluant(s) d'étude	Type de dispositif	Phase(s) analysée(s) et conditionnement des échantillons	Technique(s) analytique(s)	Conditions analytiques
<i>Hunt et al., 1988</i> TCE / benzène+toluène	Colonne	TCE _w : injection directe TCE _p : dilution dans pentane puis injection	Ponctuelle : GC	Détecteur FID Injection manuelle
<i>Gierke et al., 1990</i> TCE / bromure	Colonne	TCE _w : prél, extraction 1:1 à l'isooctane, stockage flacons retournés à 4°C (<i>Hutzler et al., 1986</i>)	Ponctuelle : GC (HP 5840 ou 5880)	Détecteur ECD Passeur automatique
<i>Brusseau et al., 1991</i> TCE en mélange	Colonne	TCE _w : extraction dans du pentane	Ponctuelle : GC (Perkin Elmer)	Détecteur ECD Colonne capillaire de 35m

Cho et al., 1993 TCE seul	Colonne	TCE _a (sol) et TCE _w (sol) : prél seringue TCE _a (sol) : 5 à 30ml injection pendant la purge TCE _w (sol) : 1 à 4ml injection dans un concentrateur	Ponctuelle : GC	Détecteur ECD Utilisation de la méthode purge and trap
		TCE _a (hors sol) et TCE _w (hors sol) : prél seringue TCE _a (hors sol) : accumulation sur charbons actifs	Ponctuelle : GC	Détecteur FID
Imhoff et al., 1993 TCE seul	Colonne	TCE _w : 1ml prél seringue puis centrifugation, prél 0,2ml de surnageant, dilution immédiate dans 0,5ml de méthanol, stockage flacons retournés à -5°C	Ponctuelle : GC (Perkin Elmer 2000)	Détecteur FID Passeur automatique
Mc Carthy et al., 1993 TCE seul	Cuve	TCE _a : 2ml prél seringue, injection directe TCE _w : 2ml prél seringue, réinjecté dans un flacon, agité, laissé reposé 1h, prél de 0,75ml de la phase gazeuse en tête de flacon, injection directe	Ponctuelle : GC (HP 5890)	Détecteur FID
Whelan et al., 1994 TCA et TCE / TCA	Cuve	TCE _w : 1ml prél seringue, analyse après passage dans un concentrateur d'échantillons	Ponctuelle : GC (HP 5710A)	Utilisation de la méthode purge and trap
Batterman et al., 1995 TCE / toluène / méthane	Colonne	TCE _a : pas de prél	En continu : analyseur (Horiba)	Détecteur FID (FIA23A)
Batterman et al., 1996 TCE	Colonne	TCE _a : 50µL ou 100µl prél seringue, injection directe	Ponctuelle : GC (Varian 3700)	Détecteur FID
Fischer et al., 1996 TCE seul	Cuve	TCE _a : 100µl prél seringue, injection directe	Ponctuelle : GC (HP 5890 II)	Détecteur ECD Colonne capillaire DB1
Arands et al., 1997 TCE / toluène	Colonne	TCE _a : piège absorbant (billes de verre+charbons actifs)	Ponctuelle : GC (HP 5890)	Détecteur MSD Colonne capillaire RTX
Brusseau et al., 1997 TCE / benzène	Colonne	TCE _a : pas de prél	En continu : GC (Varian 3700)	Détecteur FID
Powers et al., 1998 o-toluidine / TCE / DCA	Cuve	TCE _w : 1µl prél, injection directe	Ponctuelle : GC (HP 5890)	Détecteur FID Colonne capillaire
El Farhan et al., 1998 TCE / toluène	Colonne	TCE _a : 50µl ou 100µl (selon le GC utilisé) prél seringue	Ponctuelle : GC (HP 5890) ou autre	Détecteur FID, Colonne capillaire ou remplie
Oostrom, 1999 TCE seul	Cuve	TCE _w : prél dans des sondes percées d'une dizaine de trous	Ponctuelle : GC (Shimadzu 14)	Détecteur FID, Colonne capillaire RTX-1
Willson et al., 2000 TCE seul ou en présence d'un alcool	Colonne	TCE _w : 1ml prél au moyen d'un échantillonneur automatique d'effluent, dilution dans 0,5ml de méthanol, agitation	Ponctuelle : GC (HP 5890 II)	Détecteur FID Colonne capillaire (HP Wax)
Jellali, 2000 TCE seul	Cuve (et colonne)	TCE _s : prél spatule, extraction dans 10ml de méthanol TCE _w : 120ml prél dans une canne ou dans une bougie poreuse par pompage puis extraction dans 1ml d'hexane pendant 25min	Ponctuelle : GC	Détecteur FID Colonne capillaire Injection "on colonne" Étalonnage interne
		TCE _a : 10-15ml échantillonné	En continu : Photovac 2220	Détecteur PID
Benremita, 2002 Bohy, 2003 TCE + PCE	Cuve	TCE _a : volume prélevé fonction du volume de purge choisi mais évalué par le constructeur à 140-200ml	En continu : Multigaz (Innova)	Prélèvement à 0,31.min ⁻¹ puis rinçage à 31.min ⁻¹
		TCE _w et TCE _s : idem Jellali, 2000	idem Jellali, 2000	
Emonet, 2003 TCE seul	Colonne	TCE _w : 250µl prél seringue, dilution dans du méthanol TCE _a : 100µl prél seringue, dissolution au méthanol TCE _s : 5g prél à la spatule, extraction dans du méthanol	Ponctuelle : GC (Varian 3800)	Détecteur FID Colonne semi-capillaire Limite de détection 5µg.l ⁻¹
Avila et al., 2007 TCE / dichloroéthylène	Colonne	TCE _w : branchement d'un flacon fermé par une vanne sur un point d'échantillonnage délivrant 4ml de solution, introduction de la SPME dans ce flacon pendant 5min, limite de détection inférieure à 5µg.l ⁻¹	Ponctuelle GC (Agilent 6890)	Détecteur FID Colonne capillaire de 60m
Autres TCE et mélanges	Réacteurs	Nakano et al., 2000 - TCE _s : analyse en GC/ECD, limite de détection 0,3µg.l ⁻¹ Hwang et al., 2005 - TCE _w : extraction à l'hexane, analyse en GC/ECD (Shimadzu 17A, colonne DB5) Uryniewicz et Siegrist, 2005 - TCE _w : extraction à l'hexane, analyse en GC/ECD, limite de détection 20µg.l ⁻¹ Yaron-Marcovich et al., 2007 - TCE _w : analyse en GC/FID (HP 5890), limite de détection de 1mg.l ⁻¹		

(prél = prélèvements, FID = détecteur à ionisation de flamme, ECD = détecteur à capture d'électrons, MSD = détecteur à spectrométrie de masse, TCA = trichloréthane, DCA = dichloréthane, PCE = perchloréthylène, SPME = microextraction en phase solide)

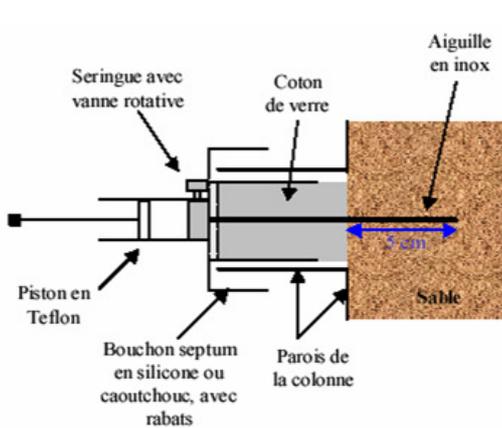
La technique analytique utilisée par Emonet (2003) est tout particulièrement adaptée à notre problématique car pour traiter un grand nombre d'échantillons de diverses phases, elle a développé une méthode permettant de les stocker et de tous les analyser de façon similaire. En voici le détail :

L'injection de TCE en phase huile dans un milieu à teneur en eau variable implique la quantification du polluant dans les trois autres phases existantes : air, eau et milieu poreux. La technique analytique est globalement la même pour toutes les phases : un prélèvement initial suivi d'une dilution, d'une dissolution ou d'une extraction dans du méthanol puis d'une quantification en chromatographie en phase gazeuse ; l'appareil étant équipé d'un détecteur FID et d'un passeur d'échantillons. Les paramètres de la **méthode chromatographique** d'analyse (Tableau 6) employée par Emonet (2003), sont issus d'une importante étude d'optimisation. Ils ont été définis pour une analyse de TCE en GC/FID mais peuvent servir de base à la définition d'une méthode de quantification sur d'autres types de chromatographe (GC/MS, GC/ECD...).

Tableau 6 - Principaux paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/FID mise au point par Emonet (2003)

Paramètres	Réglage
<i>Température colonne chromatographique</i>	Isotherme à 90°C ou 70°C
<i>Température injecteur / Température détecteur</i>	200°C / 250°C
<i>Technique d'injection / Ratio de division (Split)</i>	Standard split-splitless / 20
<i>Débit d'azote dans la colonne</i>	5ml.min ⁻¹
<i>Volume d'échantillon injecté</i>	1µl
<i>Solvant d'analyse</i>	Méthanol
<i>Durée d'une analyse / Temps entre deux injections</i>	5min / 7min

Cependant, certains éléments tels que les modalités de prélèvement et la technique de dilution/extraction/dissolution sont spécifiques de la phase analysée.



Des **prélèvements** à la seringue d'échantillons de TCE_w et TCE_a se font pendant toute l'expérience par les ouvertures de la colonne mentionnées en Figure 15. Au niveau de la frange capillaire, des prélèvements de part et d'autre d'un coton de verre permettent théoriquement d'obtenir des échantillons liquides et des échantillons gazeux (Figure 16).

Le TCE_s est quantifié par une technique nécessitant des prélèvements et non par une méthode in-situ. Destructive, celle-ci ne peut être mise en place qu'en fin d'expérience où 5g de sable sont prélevés à la spatule à différents niveaux.

Figure 16 - Schéma d'un point de prélèvement (Emonet, 2003)

La technique de chromatographie en phase gazeuse utilisée pour ces expériences ne permet pas d'analyser des échantillons contenant une grande quantité d'eau sous peine de risquer d'éteindre la flamme du FID. Cette quantité d'eau ne doit pas dépasser ¼ du volume de solvant (Jellali, 2000). Une phase de **dilution**, de **dissolution** ou d'**extraction**, plus ou moins complexe a donc été envisagée pour tous types de prélèvements ; à savoir :

- ▶ pour la phase aqueuse : les 250µl d'eau sont introduits dans 1ml de méthanol,
- ▶ pour la phase gazeuse : les 100µl d'air, prélevés en 15s sont injectés en 1min 25s dans un flacon contenant 1ml de méthanol,

► pour la phase sorbée : les échantillons de sable prélevés en fin d'expérience contiennent toutes les formes de TCE possibles. S'ils sont analysés tels quels, le chromatographe mesurera sans distinction, une quantité globale de TCE présent dans l'échantillon. La première idée a été de tenter de quantifier uniquement le TCE_s. Pour cela, l'échantillon de sable subit une première extraction dans 15ml de méthanol avant d'être porté sous hotte à une température de 40°C pendant 48h afin de dissoudre le TCE_w et de volatiliser le TCE_a présents entre et sur les grains. 1g de sable est ensuite prélevé et introduit dans un tube en verre placé à 300°C-400°C dans un appareil de désorption thermique. Les quantités de TCE_s mesurées de cette façon sont tellement faibles que cette technique a été invalidée. Les analyses de TCE_s ont donc finalement été réalisées après une simple extraction au méthanol des échantillons de sable (5g dans 15ml) et ont permis d'affiner globalement la localisation du polluant mais pas de définir précisément la nature du TCE présent.

Remarque : la phase huile pourtant migrante lors des expériences n'est pas suivie analytiquement, le terme source est donc mal contrôlé.

Techniques analytiques non destructives in-situ

Assez peu d'études y font référence. Ces techniques, ne risquant pas de perturber le déroulement des expériences sont le plus souvent utilisées en continu et permettent de quantifier l'importante d'une phase (eau, milieu poreux ou TCE_p) par contraste avec les autres phases présentes dans le milieu. Dans le cas des expériences étudiant le comportement du TCE (Tableau 7), elles sont de deux principaux types :

- interprétation d'images - donnant une image du premier plan et donc adaptée aux essais en cuve,
- atténuation gammamétrique (ou de rayons X) mono ou bi sources - donnant une image moyenne de tous les plans et donc adaptée aux expériences en colonne. Le nombre de source(s) dépend du nombre de phases que l'on souhaite quantifier en un seul passage.

L'**atténuation gammamétrique**, technique analytique in-situ adaptée au suivi de fluides en expériences colonne, présente l'avantage de pouvoir obtenir des mesures assez précises sans perturber le milieu mais elle nécessite l'utilisation d'une source radioactive (ou à rayons X), c'est pourquoi elle est rarement mise en place.

Cette technique analytique, particulièrement détaillée dans l'étude d'Imhoff et al. (1993) sera précisée par la suite.

Tableau 7 - Synthèse des principaux moyens analytiques non destructifs in-situ associés aux expériences d'étude du TCE

Auteurs Polluant(s) d'étude	Type de dispositif	Phase(s) ou milieu(x) étudié(s)	Technique analytique
<i>Imhoff et al., 1993</i> TCE seul	Colonne	Sable : porosité TCE _p : saturation	Gammamétrie monosource (source d' ²⁴¹ Am de 450mCi et détecteur à scintillation "NaI")
<i>Ostrom, 1999</i> TCE seul	Cuve	Eau : saturation TCE _p : saturation	Gammamétrie double source
<i>Glass, 2000</i> TCE / CO ₂	Cuve	TCE _p coloré : saturation	Optique Caméra digitale
<i>Willson et al., 2000</i> TCE seul ou en présence d'un alcool	Colonne	Sable : porosité TCE _p : saturation	Rayons X (lampe de 160kV, cible en tungstène et fenêtre en béryllium d'1mm)
<i>Zhong et al., 2001</i> TCE et surfactant	Cuve	Grain : géométrie des pores TCE _p coloré et surfactant : saturation	Optique Caméra digitale (Photométries)

L'objectif de l'expérience d'Imhoff et al. (1993) est d'étudier la dissolution de TCE_p présent à saturation résiduelle dans un milieu poreux saturé en eau (Figure 17). Pour cela, préalablement au lancement de l'expérience des circulations successives de fluides sont établies dans le dispositif : CO_2 , eau et TCE depuis la base puis eau depuis le sommet, permettant d'obtenir un milieu poreux saturé en eau et à saturation résiduelle en polluant. L'expérience débute simultanément à la mise en place d'une circulation continue d'eau depuis le sommet.

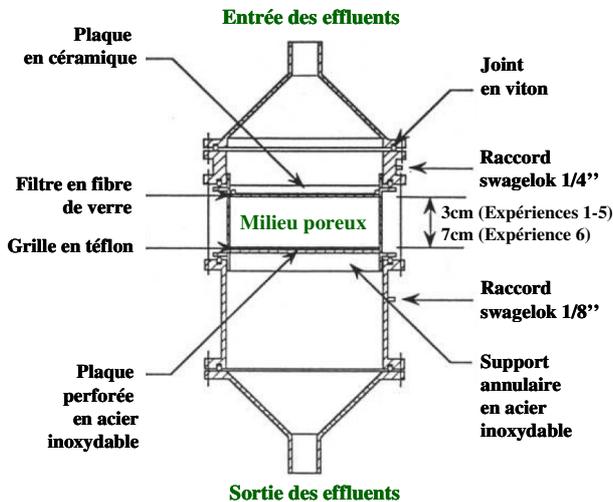


Figure 17 - Dispositif expérimental d'Imhoff et al., 1993

Au cours de cette expérience le TCE est présent sous trois formes : TCE_p , TCE_s et TCE_w qui sont analysées de façon spécifique.

Pour suivre la dissolution de TCE_p , Imhoff et al. (1993) utilise la technique d'atténuation des rayons gamma entre une source radioactive d' ^{241}Am et un détecteur à scintillation "NaI". En début d'expérience, la porosité est elle aussi déterminée par gammamétrie.

Remarque : le TCE_w est analysé en GC/FID.

Bilan : apport de la bibliographie pour le choix du dispositif et des moyens analytiques

De cette recherche menée sur l'ensemble des dispositifs expérimentaux colonnes d'étude du comportement du TCE et sur les moyens analytiques associés, ont été retenus les points suivants :

- ▶ un **dispositif colonne** est bien adapté à une quantification fine et efficace de la plupart des mécanismes de transport et d'échange entre phases d'un polluant organique,
- ▶ beaucoup d'études sont consacrées à la compréhension des mécanismes de diffusion, de dispersion, de dissolution et de sorption grâce à un couplage entre expériences colonnes et simulations mais les processus sont souvent étudiés séparément. Peu d'expériences sont réalisées avec un profil de teneur en eau réel. Emonet (2003) a réalisé un essai très général où tous ces processus coexistaient au sein d'un milieu avec une teneur en eau variable, mais elle n'a pas réalisé de simulation prenant en compte l'ensemble des mécanismes. De plus, le mécanisme de volatilisation, suivi du transport des vapeurs semble moins étudié, alors qu'in-situ, il joue un rôle central dans le transfert de TCE depuis la zone source jusque l'atmosphère. Il paraît donc intéressant de réaliser une **expérience colonne permettant de comprendre le comportement du TCE en présence de milieu poreux ; cette expérience devant être aussi générale que possible en conditions rigoureusement contrôlées, avec un profil de teneur en eau réel et centrée autour du processus de transport des vapeurs,**
- ▶ le processus de diffusion, bien qu'ayant fait spécifiquement l'objet de quelques études, semble délicat à étudier. En effet, les expériences sont difficilement reproductibles (Figure 18) même en essayant de contrôler rigoureusement les conditions expérimentales (Batterman et al., 1995 ; Batterman et al., 1996). **La diffusion en milieu poreux paraît donc être un mécanisme tout particulièrement intéressant à étudier.**

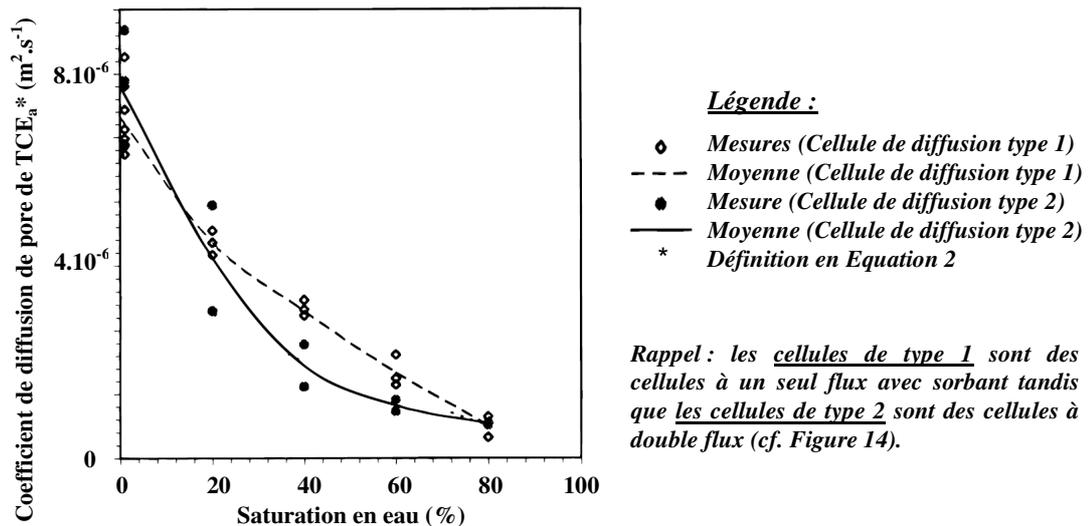


Figure 18 - Mesures du coefficient de diffusion de pore du TCE_a en sable à diverses saturations en eau (Batterman et al., 1996)

Remarque : les essais réalisés avec des cellules à simple flux semblent très légèrement plus reproductibles que ceux menés avec des cellules à double flux.

En faisant le lien avec l'expérience colonne précédemment mentionnée et le choix de se concentrer sur le transfert des vapeurs, l'impact de la teneur en eau sur cette diffusion gazeuse en milieu poreux paraît être un point incontournable de cette étude. La réalisation de duplicats des essais est un bon moyen de vérifier la maîtrise des conditions expérimentales,

- ▶ les principaux matériaux utilisés pour le dispositif expérimental sont le verre, l'aluminium et l'inox avec des joints en téflon afin de garantir la pérennité des dispositifs dans le temps et un minimum de réactivité de ceux-ci vis à vis du TCE. Afin de permettre un contrôle visuel de la mise en place des expériences et de leur évolution dans le temps, l'ensemble du dispositif a été réalisé en verre,

- ▶ les milieux poreux utilisés sont le plus souvent homogènes, sableux et dépourvus de matière organique. Comme nous ne souhaitons pas centrer notre étude sur la sorption tout en restant représentatif du terrain, nous avons choisi de travailler sur un sable moyen contenant peu de matière organique,

- ▶ la technique analytique de quantification du TCE sous ses différentes formes (TCE_p, TCE_w, TCE_a et TCE_s) la plus utilisée est l'analyse ponctuelle d'échantillons par chromatographie phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Cependant, pour des raisons de sensibilité bien supérieure dans le cas des composés halogénés et de possibilité d'obtention rapide au CEA, nous avons utilisé un détecteur à capture d'électrons ou ECD (les constructeurs annoncent dans le cas du TCE une limite de détection 100 fois plus faible),

- ▶ les prélèvements d'échantillons contenant du TCE_w et du TCE_a sont généralement effectués par des seringues tout au long de l'expérience. Les échantillons de TCE_w et de TCE_s sont souvent extraits ou dilués dans un solvant organique avant analyse tandis que les échantillons de TCE_a sont quantifiés directement en phase gazeuse. Cependant, Emonet (2003) a montré qu'il est possible de les dissoudre efficacement dans du méthanol avant analyse. Cette méthode offre une plus grande souplesse et une plus grande simplicité des analyses (possibilité de stocker les échantillons et d'analyser toutes les phases de la même

façon). Les solvants de dilution et/ou d'extraction et/ou de dissolution les plus couramment employés sont le méthanol, le pentane ou l'hexane. Afin de **ne pas encrasser prématurément le détecteur (et la colonne)** du GC/ECD, il a été décidé d'avoir le **minimum d'eau** dans les échantillons à analyser et donc de pratiquer des **extractions** pour les prélèvements de TCE_w. Par ailleurs, il nous a semblé pertinent d'avoir une **méthode de quantification du TCE, proche** (identique si possible) quelle que soit la phase à analyser. L'**hexane (C₆H₁₄) non miscible avec l'eau**, dans lequel le TCE a une **solubilité infinie**, a donc été choisi comme principal **solvant d'extraction et d'analyse** dans nos expériences. Disposer d'un **passeur d'échantillons** est particulièrement intéressant si le nombre de prélèvements à analyser est important. Si les échantillons ne peuvent pas être analysés directement après extraction, il est préférable de stocker les flacons à basse température, bouchons vers le bas,

► très peu d'expériences font référence à des techniques d'analyse in-situ mais lorsqu'elles sont mises en place, elles apportent beaucoup à la compréhension fine des mécanismes sans perturber des essais. Les mesures d'**atténuation gammamétrique** sont particulièrement adaptées au suivi de la saturation en eau ou en TCE_p dans les expériences colonnes. Nous avons retenu cette technique pour la mesure du profil de teneur en eau et le suivi de son évolution temporelle.



Chapitre 2

***Mécanismes de transport
et d'échanges entre phases
du trichloréthylène dans le
milieu souterrain***



2 MECANISMES DE TRANSPORT ET D'ECHANGES ENTRE PHASES DU TCE DANS LE MILIEU SOUTERRAIN

Comme expliqué en partie précédente, le transport d'un composé multiphasique initialement présent en phase huile dans le milieu souterrain, s'accompagne de transformations physico-chimiques principalement des échanges entre phases, aboutissant à l'apparition du composé dans d'autres phases dans lesquelles il peut également se déplacer et évoluer (cf. Figure 12).

L'objectif de cette partie est de définir un modèle conceptuel pour décrire le transfert d'un composé multiphasique. Ce modèle doit tenir compte des mécanismes de transport et des processus d'échanges entre phases afin d'aider au dimensionnement des essais et de permettre la compréhension des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse. De part le nombre d'inconnus, ce modèle contient deux équations principales qui sont résolues de façon couplée. Ces équations sont dans un premier temps écrites et détaillées dans le cas général, puis elles sont simplifiées pour chacune des phases d'intérêt afin de servir de base au modèle de simulation chargé de décrire les résultats acquis lors de nos expériences. Cette dernière étape passe par une hiérarchisation des mécanismes de transport et d'échanges entre phases afin de pouvoir négliger les phénomènes minoritaires. La définition du problème sous forme d'équations permet également une mise en relief des facteurs externes ayant une influence sur ces mécanismes ; facteurs dont il est important de contrôler l'évolution temporelle dans nos essais.

Toutes les expériences sont réalisées en colonne, ces équations sont donc écrites pour des cas de transfert monodirectionnel. Le milieu poreux n'est pas mobile tandis que par choix dans nos expériences, la phase huile n'est pas en contact direct avec la phase solide. Ainsi, les phases fluides d'intérêt pour lesquelles ces équations sont simplifiées, sont l'air et l'eau.

2.1 Equations traduisant le transfert d'un composé en système multiphasique

2.1.1 Equation générale du transport (1D)

∞ Généralités

Pour mettre en équation le transfert monodirectionnel (selon z) d'un composé donné, on peut partir d'un bilan de masse et de l'expression des flux de produit transporté qui à l'échelle macroscopique pour la part du composé présent dans la phase x se traduisent par l'équation 1 dite de convection/dispersion (adaptée d'après Mendoza et Frind, 1990 ; Pankow et Cherry, 1996). Les flux convectifs et dispersifs sont considérés comme s'additionnant linéairement.

$$\overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(S_x \cdot \varepsilon \cdot D'_x \cdot \frac{\partial C_x}{\partial z} - S_x \cdot \varepsilon \cdot v_x \cdot C_x \right)}^{\mathbf{A}} + \overbrace{Q_x + I_x}^{\mathbf{B}} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial t} (S_x \cdot \varepsilon \cdot C_x)}^{\mathbf{C}} \quad (1)$$

Avec : S_x = Saturation de la phase x sans dimension = Volume de la phase / Volume des vides

ε = Porosité du milieu poreux en $m^3 \cdot m^{-3}$

D'_x = Coefficient de dispersion hydrodynamique de la phase x contenant le composé en $m^2 \cdot s^{-1}$

C_x = Concentration du composé dans la phase x en $mol \cdot m^{-3}$

v_x = Vitesse moyenne porale de la phase x contenant le composé en $m \cdot s^{-1}$

Q_x = Terme d'apport ou de perte externe du composé en phase x en $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

I_x = Terme d'échange entre phases

Le terme **A** correspond aux flux de masse convectif et dispersif par unité de volume, le terme **B** représente les flux liés aux apports ou perte de masse (échanges interphases, dégradations biologiques/chimiques, fuites...) et le terme **C** correspond à la variation temporelle de la masse par unité de volume de milieu considéré.

Pour obtenir l'équation globale du transport multiphasique, l'équation 1 est à écrire pour chaque phase mobile dans laquelle le composé est présent.

Dans l'équation 1, la variable principale est la concentration molaire du composé. Comme nous le verrons de façon plus détaillée par la suite (partie 2.3.6) d'autres formulations existent où la concentration est exprimée en fraction molaire, en fraction massique ou encore en concentration massique. Fen et Abriola (2004) en comparant les simulations réalisées avec ces différentes formulations et celles obtenues avec un modèle général plus complexe, ont trouvé une meilleure adéquation des résultats lorsque l'inconnue est la concentration molaire.

∞ Généralités sur les mécanismes de transport

Ces processus sont très dépendants de l'échelle d'observation considérée. Si l'on se place à l'échelle d'un élément de volume petit par rapport aux pores individuels, seulement deux mécanismes de transport existent : la diffusion et la convection.

La **diffusion** provient de l'agitation naturelle des molécules indépendamment de tout mouvement global du fluide les contenant et est gouvernée par le gradient de concentration. En effet, dans un fluide au repos, le mouvement brownien "agite" les particules dans toutes les directions de l'espace. Si la répartition d'une substance présente dans ce fluide n'est pas spatialement homogène, les points ayant une concentration élevée "envoient" en moyenne plus de particules dans toutes les directions que les points ayant une concentration faible. Il en résulte un transport de particules des zones où elles sont concentrées vers celles où elles le sont moins, tendant à terme à homogénéiser la concentration.

La **convection** est définie comme l'entraînement des particules dans le mouvement global du fluide qui se déplace. Elle est donc liée à la vitesse locale et est gouvernée par la gravité, les forces capillaires et les gradients de pression.

Pour pouvoir décrire le transport à une échelle plus importante, il convient de définir un volume élémentaire représentatif du milieu poreux ou VER (Figure 19) dans lequel les grandeurs physiques définies localement (température, pression, vitesse, concentration...) sont moyennées spatialement. Sa taille doit être suffisamment importante pour éliminer les fluctuations locales de ces paramètres mais assez petite pour permettre une séparation d'échelle (avec le massif, le système entier).

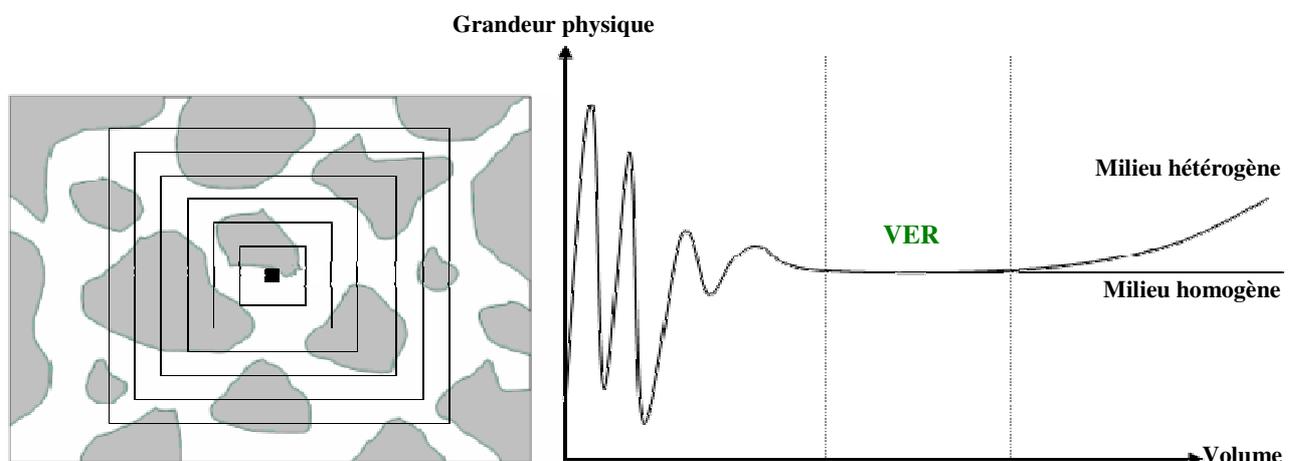


Figure 19 - Concept de VER (Boulin, 2008)

Cependant, il reste intéressant de décomposer la vitesse macroscopique et la concentration en deux termes : une valeur moyenne et sa déviation locale. La convection est fonction des valeurs moyennes tandis que ces déviations locales génèrent un nouveau type de transport appelé **dispersion cinématique**. Les raisons expliquant l'hétérogénéité locale des vitesses d'un fluide sont multiples. Un pore cylindrique soumis à un écoulement présente, une fois le régime permanent atteint, un profil de vitesse parabolique à cause de mécanismes de friction existant sur les bords du conduit. De plus, à l'échelle d'un réseau poral, la diversité de taille des pores augmente encore l'hétérogénéité spatiale des vitesses et la variété de leurs formes entraîne une diversité des chemins d'écoulement (Figure 20 - Fetter, 1988 ; Jury et Flüher, 1992 ; Wiedemeier, 1996).

La dispersion cinématique est la conséquence de l'hétérogénéité des directions et des vitesses locales d'écoulement au sein d'un milieu poreux. Comme le mécanisme de convection, cette dispersion cinématique n'existe pas en l'absence de mouvement du fluide à l'échelle macroscopique (cet élément nous a poussé à les associer dans certaines figures).

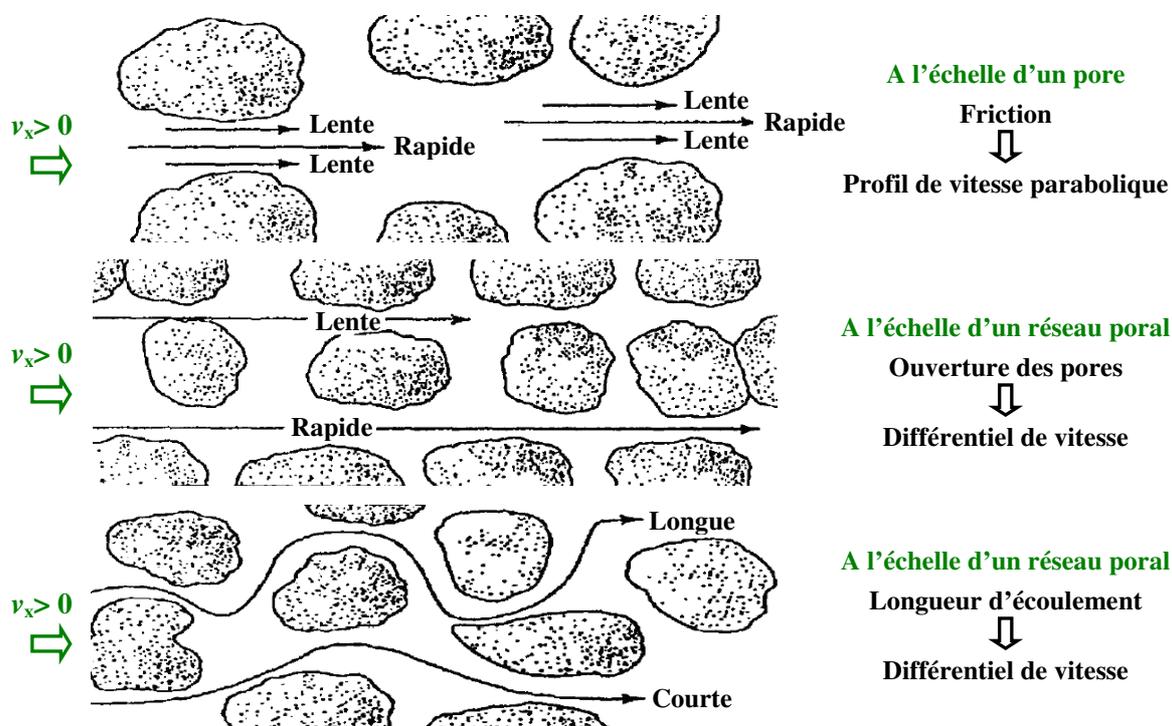


Figure 20 - Facteurs à l'origine de la dispersion cinématique longitudinale dans les pores (modifié d'après Fetter, 1988)

Pour en revenir à la **diffusion**, en présence de milieu poreux et/ou d'autres phases, tout le volume d'étude n'est pas disponible pour le transport, le flux diffusif est donc proportionnel au gradient de concentration multiplié par la fraction de volume disponible (ici $S_x \cdot \epsilon$). De plus, les chemins pris par les molécules ne sont pas des lignes droites, comme ce serait le cas si l'on représentait les pores d'un milieu comme un ensemble de capillaires rectilignes ; un second terme multiplicatif appelé facteur de tortuosité (noté τ) tient compte de cet état de fait (Figure 21).

Ce facteur de tortuosité est toujours inférieur à 1 et dépend de la géométrie de chaque pore mais également de leur organisation autrement dit de l'idée que l'on se fait du réseau poral (Grathwohl, 1998). Généralement pour un milieu poreux saturé binaire (c'est-à-dire ne contenant qu'une phase en plus des solides), il est compris entre 0,1 (argiles) et 0,7 (sables grossiers).

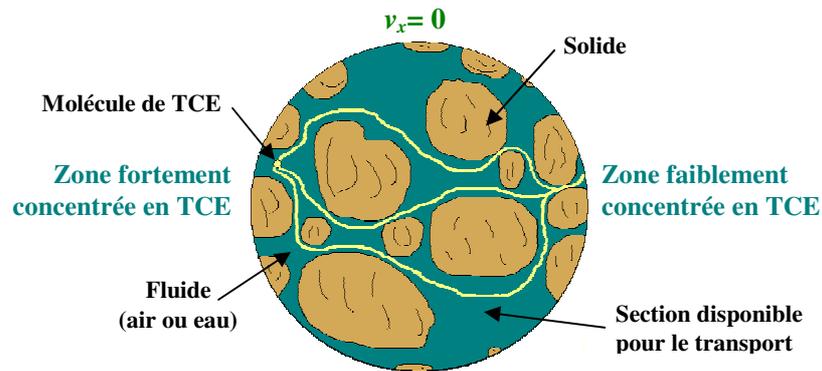


Figure 21 - Tortuosité du milieu poreux

Différents modèles conceptuels permettent d'expliciter le mécanisme de diffusion :

- ▶ le modèle de Fick traduisant la diffusion due aux chocs interparticulaires (ou diffusion moléculaire). Il est basé sur la loi de Fick établie dans le cas d'un mélange binaire dont l'espèce étudiée est infiniment diluée et en l'absence de milieu poreux. Cette loi indique que "le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration". Ainsi, à tout instant le flux diffusif d'une espèce est strictement l'inverse de celui de l'autre,
- ▶ le modèle de Knudsen, traduisant la diffusion due à des chocs entre les composants et les parois du milieu poreux.

La diffusion de Knudsen est négligeable si le libre parcours moyen des molécules est plus de 20 fois inférieur au diamètre moyen des pores (Moulin et al., 1988). Un libre parcours moyen d'une molécule quelconque dans l'air est de l'ordre du dixième de μm tandis que dans l'eau il est encore plus faible. Dans le cas d'un sable moyen (diamètre moyen de l'ordre du dixième de mm), la diffusion de Knudsen est donc toujours négligée (Conant et al., 1996 ; Wang et al., 2003).

Bear (1972) a établi de manière théorique que la dispersion cinématique en milieu poreux était analogue à la diffusion en considérant une distribution aléatoire dans l'espace de canules représentant les pores du milieu poreux. Ainsi, les mécanismes de diffusion et de dispersion cinématique ont été regroupés sous le terme : dispersion hydrodynamique (ou tout simplement dispersion). En supposant que le transport par dispersion cinématique représente des phénomènes de mélange analogues à la loi de Fick, la dispersion peut être décrite par un tenseur (Bear, 1972). Dans le cas d'un milieu isotrope et d'un écoulement monodimensionnel, l'écriture du tenseur de dispersion se simplifie en :

$$D'_x = \overbrace{\tau_x \cdot D_x^0}^D + \overbrace{\alpha_L \cdot v_x}^E \tag{2}$$

Avec : τ_x = Tortuosité du milieu vis à vis de la phase x sans dimension
 D_x^0 = Coefficient de diffusion du composé à l'air / à l'eau libre en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 α_L = Dispersivité longitudinale du milieu en m

Le terme **D** correspond au coefficient de diffusion de pore noté D_x^P et le terme **E** au coefficient de dispersion cinématique.

En milieu poreux homogène et à l'échelle d'une colonne, la dispersivité longitudinale est de l'ordre du diamètre moyen de grain (Klotz, 1973 ; Spitz, 1985 ; Schäfer, 1991).

En fonction de la vitesse du fluide, de la taille moyenne des grains ainsi que des coefficients de dispersion cinématique et de diffusion de pore, il est possible de connaître le régime d'écoulement et de hiérarchiser ces deux derniers mécanismes (Pfannkuch, 1963 ; Bear, 1979). Pour de faibles

vitesse d'écoulement, la diffusion de pore domine et la dispersion cinématique est négligeable. Si l'on augmente la vitesse d'écoulement, l'effet de la dispersion cinématique augmente jusqu'à rendre le mécanisme de diffusion négligeable.

Comme pour la diffusion, que ce soit dans le cas de la convection ou de la dispersion, en présence de milieu poreux et/ou d'autres phases, la totalité du volume n'est pas disponible pour l'écoulement, les paramètres de ces mécanismes sont donc multipliés par la fraction de volume disponible (cf. Equation 1).

Le flux **dispersif** total (en mol.m⁻².s⁻¹) est donné par une formule analogue à la première loi de Fick :

$$J_x = -S_x \cdot \varepsilon \cdot (\tau_x \cdot D_x^0 + \alpha_L \cdot v_x) \cdot \frac{\partial C_x}{\partial z} \quad (3)$$

Le flux **convectif** (en mol.m⁻².s⁻¹) est quant à lui donné par l'expression :

$$J'_x = S_x \cdot \varepsilon \cdot v_x \cdot C_x \quad (4)$$

⚡ Généralités sur les échanges interphases, plus particulièrement sur la sorption

Le terme d'échange (I_x de l'Equation 1) tient compte des échanges de composés entre la phase x et les autres phases en présence ainsi qu'avec l'interface air/eau (Hoff et al., 1993). A long terme, chacun de ces mécanismes d'échanges aboutit localement à un état d'équilibre entre les concentrations dans les deux phases concernées. Cet équilibre thermodynamique peut être considéré comme instantané ou pas. Comme nous le verrons pas la suite, mécanisme par mécanisme, les échanges entre phases seront tous considérés comme instantanés, hypothèse communément admise dans la bibliographie (et réversibles). Ainsi, le terme d'échanges, I_x induit un simple retard sur le transfert du polluant et l'équation 1 devient :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(S_x \cdot \varepsilon \cdot D'_x \cdot \frac{\partial C_x}{\partial z} - S_x \cdot \varepsilon \cdot v_x \cdot C_x \right) + Q_x = S_x \cdot \varepsilon \cdot R_x \cdot \frac{\partial C_x}{\partial t} \quad (5)$$

Avec : $R_x =$ Terme d'échange entre phases encore appelé facteur de retard

Le facteur de retard peut alors se scinder en quatre termes liés aux différentes phases en présence (Conklin et al., 1995 ; Brusseau et al., 1997 ; Grathwohl, 1998 ; Kim et al., 2001 et 2005) :

$$R_x = 1 + \beta_{a/w} + \beta_s + \beta_i \quad (6)$$

Le terme $\beta_{a/w}$ correspond aux échanges entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, β_s à la rétention sur le milieu poreux et β_i à la rétention sur l'interface air/eau.

La rétention sur le milieu poreux encore appelée sorption, seul mécanisme générant un retard n'étant pas strictement dépendant de la phase pour laquelle le bilan de masse est écrit, est détaillée dans cette partie. Sous ce terme générique est regroupé l'ensemble des mécanismes réversibles qui engendrent le transfert d'une espèce quelle que soit sa phase vers la matrice solide. On distingue parmi ces mécanismes (Szenknect, 2003) :

- ▶ l'adsorption de l'espèce à la surface des particules solides (immobilisation d'un ion ou d'une molécule à l'interface) ; l'échange ou remplacement d'une espèce fixée par une autre est un cas particulier d'adsorption (Figure 22),
- ▶ l'absorption de l'espèce à l'intérieur des particules solides (mécanisme de diffusion dans un solide, accumulation à l'intérieur de microorganismes...). L'absorption nécessite donc la fixation mais aussi la transformation physico-chimique de ces molécules ; l'échange ou

remplacement d'une espèce présente à l'intérieur des particules solides est un cas particulier d'absorption (cf. Figure 22),

► la précipitation de surface. Le principe est le suivant : l'attraction des ions ou des molécules vers la phase solide entraîne une augmentation locale de la concentration au-delà de la teneur maximale possible dans le fluide, menant alors à une précipitation des composés à la surface des grains, alors même que la teneur maximale n'est pas globalement atteinte dans l'ensemble de la solution.

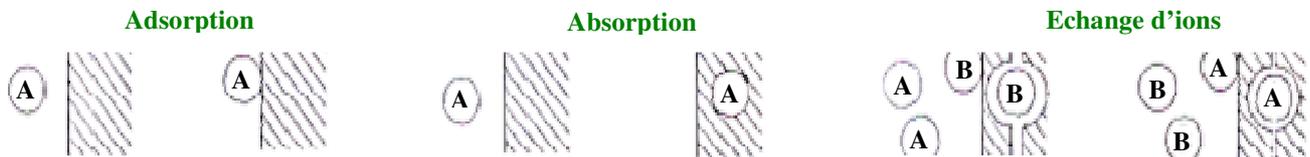


Figure 22 - Différents mécanismes de sorption (Appelo et Postma, 1996)

L'importance de la rétention sur un milieu poreux dépend principalement de trois paramètres :

- les caractéristiques chimiques du composé,
- la surface spécifique de la matrice solide : l'échange est d'autant plus important que la surface spécifique est grande (importance de la fraction fine d'un milieu granulaire),
- la nature minéralogique de la phase solide : les argiles, les oxydes de fer, le manganèse, les carbonates et surtout la matière organique (Schwarzenbach et Westall, 1981 ; Rutherford et al., 1992 ; Allen-King et al., 1997) sont les plus cités comme responsables de la rétention des COV sur la matrice solide.

Deux grandes familles de modèles de sorption existent selon que l'on considère ou pas, l'équilibre thermodynamique local comme immédiat.

Si cette hypothèse est retenue, la rétention sur les grains de milieu poreux est connue par l'intermédiaire d'une fonction dépendante de la température, reliant la teneur dans la phase x à la concentration sorbée, appelée "isotherme de sorption" :

$$C_s = f(C_x) \quad (7)$$

Avec : f = Fonction caractérisant l'isotherme de sorption à une température donnée
 C_s = Concentration de composé sorbé en mol.kg^{-1}

Les isothermes les plus utilisées dans la bibliographie prennent les formes suivantes :

❖ isotherme linéaire :

$$C_s = Kd_x \cdot C_x \quad (8)$$

❖ isotherme non linéaire de Freundlich :

$$C_s = Kd_x \cdot C_x^{1/n} \quad (9)$$

❖ isotherme non linéaire de Langmuir :

$$C_s = C_{s,sat} \cdot \frac{Kd'_x \cdot C_x}{1 + Kd'_x \cdot C_x} \quad (10)$$

Avec : Kd_x = Coefficient de partage du composé en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$
 n = Degré de non linéarité ; $n > 0$
 $C_{s,sat}$ = Capacité maximale d'adsorption en mol.kg^{-1}
 Kd'_x = Constante d'affinité de Langmuir en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

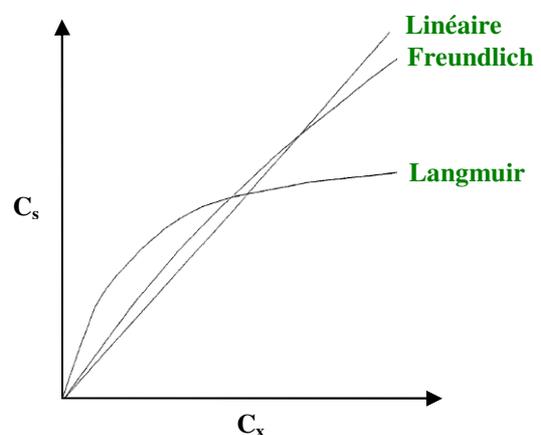


Figure 23 - Différents isothermes de sorption

Si cette hypothèse n'est pas retenue, c'est-à-dire si le transfert par sorption a une cinétique lente, ce processus est souvent décrit comme se déroulant en deux temps (Karickhoff et Morris, 1985) : une sorption rapide (minutes ou heures), suivie d'une sorption lente (jours, semaines voire des mois). La sorption rapide serait due à une rétention à la surface des phases solides au contact de macropores tandis que la sorption lente concernerait la rétention sur des surfaces accessibles uniquement par diffusion du composé dans les micropores (Arocha et al., 1996 ; Morrissey et Grismer, 1999). Les modèles numériques de sorption utilisent une approche dans laquelle celle-ci est supposée se produire sur deux compartiments distincts :

- ▶ dans le premier, la sorption est instantanée et donne une concentration sur le milieu poreux C_{s1} ,
- ▶ dans le second, en raison du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, la sorption est régie par une cinétique réversible du premier ordre et donne une concentration en espèce sorbée C_{s2} .

Le processus peut être schématisé par (Brusseau et al., 1991 ; Adeel et al., 1995) :



Les équations utilisées dans chaque domaine sont :

$$\begin{aligned} \text{▶ premier domaine : } & \left\{ \begin{aligned} C_{s1} &= F \cdot f(C_x) = F \cdot K \cdot C_x \Rightarrow \frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = F \cdot K \cdot \frac{\partial C_x}{\partial t} \\ \text{▶ second domaine : } & \left\{ \begin{aligned} C_{s2}^{eq} &= (1-F) \cdot f(C_x) = (1-F) \cdot K \cdot C_x \text{ et } \frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = k_1 \cdot C_{s1} - k_2 \cdot C_{s2} = k_2 \cdot [(1-F) \cdot K \cdot C_x - C_{s2}] \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \quad (12) \end{aligned}$$

Avec : F = Fraction de l'espèce sorbée dont la sorption est instantanée
 k_1 et k_2 = Constante de sorption et de désorption du premier ordre en s^{-1}

2.1.2 Equation générale de l'écoulement (1D)

∞ Généralités sur les notions de charge, saturation et perméabilité relative

La charge hydraulique, hauteur de liquide en un point donné du milieu poreux, est étroitement liée à la pression y régnant (cf. Equation 18).

Des relations reliant deux à deux, les grandeurs de charges, saturation et perméabilité relative, appelée relations constitutives, peuvent être déterminées avec plus ou moins de facilité par des expériences de laboratoire pour un milieu donné dans des conditions particulières. Deux types de relations doivent être caractérisés :

- ▶ les modèles charge (ou pression) / saturation, hystérétiques ou pas,
- ▶ les modèles perméabilité relative / saturation, hystérétiques ou pas.

Les expressions mathématiques de ces relations font intervenir des paramètres (dits de calage) caractéristiques du milieu poreux ; certains sont communs aux deux types de relations.

∞ Formulations charge / saturation traduisant la courbe de rétention d'eau

Les relations reliant ces variables les plus fréquemment employées pour caractériser un système diphasique constitué d'une phase mouillante et d'une phase non mouillante (dans notre cas un ensemble eau/air) sont fondées sur les modèles de Brooks et Corey (1964) (Mendoza et Frind, 1990 ; Sleep et Sykes, 1993 ; Conant et al., 1996) et de Van Genuchten (1980) (Sleep et Sykes, 1989 ; Falta et al., 1992 ; Lenhard et al., 1995 ; Benremita, 2002 ; Emonet, 2003 ; Quintard et al., 2006).

❖ Brooks et Corey (1964) :

$$\begin{cases} \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} = \left(\frac{h'}{h}\right)^\lambda & \text{pour } h < h' < 0 \\ \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} = 1 & \text{pour } h' \leq h \leq 0 \end{cases}$$

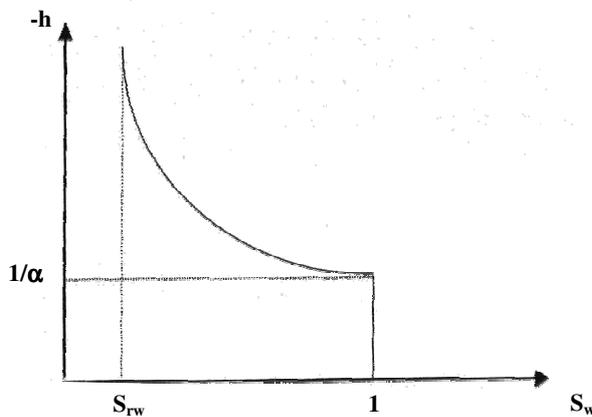
❖ Van Genuchten (1980) :

$$\begin{cases} \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} = \left[1 + \left(\frac{h'}{h}\right)^n\right]^{-m} & \text{pour } h < 0 \\ \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} = 1 & \text{pour } h > 0 \end{cases} \quad (13)$$

Avec : S_{rw} = Saturation résiduelle en eau
 h = Tension ou succion en m
 h' , λ , α , n et m = Paramètres de calage

Les modèles de Brooks et Corey (1964) et de Van Genuchten (1980) traduisent des allures de courbes de rétention d'eau très proches (Figure 24). Dans cette idée, Lenhard et al. (1989) proposent une relation de conversion entre les paramètres de ces deux modèles. Pour des raisons de plus grande disponibilité de valeurs des paramètres de Van Genuchten dans notre cas, c'est ce modèle que l'on retiendra pour la suite de l'étude.

❖ Brooks et Corey (1964) :



❖ Van Genuchten (1980) :

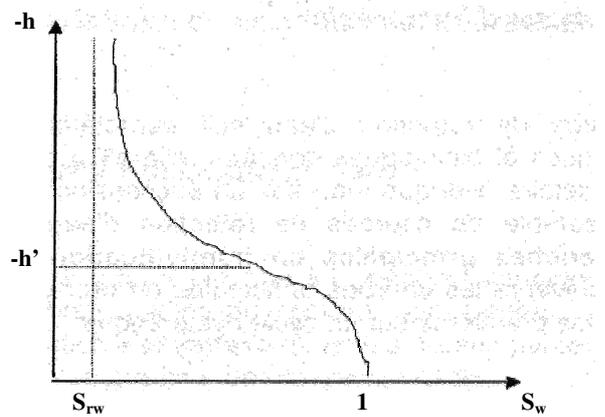


Figure 24 - Allure des courbes de rétention de Brooks et Corey (1964) et de Van Genuchten (1980)

Remarque : ces courbes traduisent l'évolution de la saturation en eau en ZNS entre une saturation totale (à l'interface ZS/ZNS) et une saturation résiduelle (dans la partie supérieure de la ZNS).

La courbe de rétention d'eau d'un sol est décrite par deux types de paramètres (Haverkamp et al., 1998) :

- ▶ des paramètres de forme : n , m et λ , liés à l'allure de la courbe de rétention d'eau dépendant principalement de propriétés texturales du sol,
- ▶ des paramètres de normalisation : S_{rw} , h' et α , liés à "l'échelle" de la courbe de rétention d'eau dépendant principalement de la géométrie du réseau poral et de sa structure.

Les paramètres m et n de Van Genuchten (1980) sont reliés par différentes expressions analytiques dont les plus connues sont celles de Burdine (1953) et de Mualem (1976). Cette dernière, plus fréquemment utilisée a été retenue pour cette étude.

❖ Burdine (1953) :

$$m = 1 - \frac{2}{n}$$

❖ Mualem (1976) :

$$m = 1 - \frac{1}{n}$$

(14)

La courbe de rétention d'eau d'un sol est facilement mesurable et donc souvent connue. Ses paramètres sont donc très souvent issus de calage sur des données expérimentales. Cependant in-

situ ou dans certains cas particuliers, son obtention est coûteuse et les paramètres de forme sont estimés grâce à la granulométrie selon une méthode semi-empirique (décrite en Annexe 1).

Bien que la courbe de rétention d'eau soit caractéristique d'un sol, elle n'est généralement pas unique. Cette non unicité est liée à l'histoire hydrique du milieu. In-situ, la succession des épisodes d'infiltration et de drainage d'intensités variables génère un ensemble de courbes de rétention d'eau contenu entre deux courbes limites (Szenknect, 2003). Cependant, il n'est pas prévu d'étudier ce type d'événement dans ce travail, les caractéristiques de ces courbes de rétention hystérétiques ne sont donc pas détaillées.

∞ Formulations perméabilité relative / saturation traduisant la conductivité

De nombreux modèles basés sur une représentation physique de la structure du réseau des pores, permettent de relier ces deux grandeurs. Le réseau poral est généralement assimilé à un ensemble de tubes capillaires plus ou moins interconnectés entre eux. Mualem et Dagan (1978) ont montré que l'ensemble des modèles capillaires proposés peuvent être traduit par l'équation suivante faisant apparaître deux paramètres supplémentaires a_x et b_x :

$$k_{rx} = \Theta_x^{a_x} \cdot \left[\frac{\int_0^{\Theta_x} h^{-(1+b_x)} d\Theta_x}{\int_0^1 h^{-(1+b_x)} d\Theta_x} \right]^2 \quad \text{Avec} \quad \Theta_x = \frac{S_x - S_{ix}}{1 - S_{ix}} \quad (15)$$

Avec : k_{rx} = Perméabilité relative de la phase x contenant le composé sans dimension
 a_x et b_x = Paramètres de calage

Le paramètre b_x , propre au modèle capillaire est généralement admis comme étant nul (Mualem, 1976). En retenant cette valeur de b_x , et la relation charge / saturation de Van Genuchten (1980), l'expression précédente devient :

❖ Perméabilité relative de la phase gazeuse :

❖ Perméabilité relative de la phase liquide :

$$k_{ra} = \left(\frac{S_a}{1 - S_{iw}} \right)^{a_a} \left[1 - \left(\frac{S_w - S_{iw}}{1 - S_{iw}} \right)^{1/m} \right]^{2m} \quad k_{rw} = \left(\frac{S_w - S_{iw}}{1 - S_{iw}} \right)^{a_w} \left\langle 1 - \left[1 - \left(\frac{S_w - S_{iw}}{1 - S_{iw}} \right)^{1/m} \right]^m \right\rangle^2 \quad (16)$$

Avec : S_{iw} = Saturation en eau minimum encore appelée saturation irréductible ; $S_{iw} \approx 0$

Les courbes de conductivité hydraulique ou aéraulique, moins aisées à déterminer que la courbe de rétention d'eau sont plus rarement mesurées. Le paramètre de forme m est connu grâce à cette dernière tandis que le paramètre a_x , généralement associé à la tortuosité du milieu poreux est souvent tiré de la bibliographie. Les approximations de ce paramètre sont variées et diffèrent par la représentation de la connectivité des tubes capillaires censés reproduire le réseau poral :

- ▶ totalement interconnectés pour Childs et Collis-Gorges (1950) avec $a_w=0$,
- ▶ non connectés pour Burdine (1953) avec $a_w=1$ ou pour Millington et Quirk (1961) avec $a_w=1,33$,
- ▶ intermédiaires pour Mualem (1976) avec $a_w=0,5$. Cette dernière valeur issue d'une étude statistique sur une quarantaine de sols différents est la plus utilisée (Parker et al., 1987 ; Sleep et Sykes, 1989 ; Thomson et al., 1997 ; Jellali, 2000 ; Benremita, 2002 ; Emonet, 2003) et sera retenue pour la suite de l'étude.

Quant à a_a , dans les études, il est quelques fois pris, égal à 2 (Thomson et al., 1997 ; Jellali, 2000) mais plus fréquemment égal à 0,5 (Parker et al., 1987 ; Monlouis-Bonnaire et al., 2003 ; Emonet, 2003 ; Bohy et al., 2006) ; valeur qui sera retenue pour la suite de l'étude.

Suivant la même explication que pour le rapport entre la charge et la saturation, in-situ, la relation saturation / perméabilité relative est légèrement hystérétique.

∞ Détails de l'équation générale de l'écoulement

La vitesse de Darcy ou de filtration de la phase x selon z (q_x) s'exprime par l'équation 17 dite de Darcy généralisée :

$$q_x = \frac{-k_{rx} \cdot k^* \cdot \rho_x \cdot g}{\mu_x} \cdot \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (17)$$

Avec : k^* = Perméabilité intrinsèque du milieu en m^2

ρ_x = Masse volumique du mélange (phase x - composé) en $kg \cdot m^{-3}$

g = Accélération de la pesanteur en $m \cdot s^{-2}$

μ_x = Viscosité dynamique du mélange (phase x - composé) en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

H_x = Charge hydraulique ou pneumatique de la phase x en m

en admettant comme expression de la charge (De Marsily, 2002) :

$$H_x = z + \int_{P_{x0}}^{P_x} \frac{\partial P_x}{\rho_x(P_x) \cdot g} \quad \text{Remarque : l'axe } z \text{ est orienté positivement vers le haut} \quad (18)$$

Avec : P_x = Pression absolue de la phase x contenant le composé en Pa

La vitesse de Darcy est également reliée à la vitesse de pore par la teneur en phase x :

$$q_x = S_x \cdot \mathcal{E} \cdot v_x \quad (19)$$

Dans notre cas, la masse volumique du mélange dépend de la concentration en TCE gazeux (cf. Equation 29), elle-même fonction de la cote. L'expression précédente devient donc :

$$H_x = z + \int_0^z \frac{\partial P_x}{\partial z} \cdot \frac{1}{\rho_x(z) \cdot g} dz \quad (20)$$

La vitesse de darcy peut donc s'écrire sous la forme :

$$q_x = \frac{-k_{rx} \cdot k^*}{\mu_x} \cdot \left(\rho_x \cdot g + \frac{\partial P_x}{\partial z} \right) \quad (21)$$

Cette expression est connue dans le cas de fluide incompressible pour lequel la variation de masse volumique (selon z) est négligeable sous la forme :

$$q_x = \frac{-k_{rx} \cdot k^*}{\mu_x} \cdot \frac{\partial (\rho_x \cdot g \cdot z + P_x)}{\partial z} \quad (22)$$

Pour un composé donné, quel que soit l'ensemble des processus de transport ou d'échanges entre phases qu'il faudra considérer pour étudier son transfert en système multiphasique, la quantité globale de produit reste la même. En écrivant le bilan de masse pour l'ensemble des constituants d'une phase fluide x et en exprimant les flux de matière, on aboutit à l'équation 23 dite de l'écoulement :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k_{rx} \cdot k^* \cdot \rho_x}{\mu_x} \cdot \left(\rho_x \cdot g + \frac{\partial P_x}{\partial z} \right) \right) + Q'_x = \frac{\partial (S_x \cdot \mathcal{E} \cdot \rho_x)}{\partial t} \quad (23)$$

Avec : Q'_x = Terme d'apport ou de perte externe du composé en phase x en s^{-1}

Remarque : l'axe z est orienté positivement vers le haut

Dans ce bilan de masse, les échanges entre phases et les dégradations ne sont pas considérés car ils sont négligeables dans ce contexte. Le fluide x est supposé suivre la loi de Darcy (Equation 17). La diffusion est considérée comme uniquement fickienne. Les termes de dispersion s'annulent parce qu'ils décrivent le mouvement relatif des constituants au sein d'une même phase. De plus, le terme Q_x' est défini comme somme des apports et des pertes externes de tous les constituants d'une phase x . Dans ce bilan, les flux considérés sont molaires puisque la loi de Darcy traduit mieux la vitesse moyenne molaire d'un fluide que sa vitesse moyenne massique (Mason et Malinauskas, 1983 ; Thorstenson et Pollock, 1989 ; Sleep et Sykes, 1993 ; Fen et Abriola, 2004).

En fonction de la phase, pour laquelle ces deux principales équations : équation du transport avec prise en compte des échanges entre phases (Equation 1) et équation de l'écoulement (Equation 23) sont écrites, certains mécanismes peuvent être considérés comme négligeables, ce qui permet un certain nombre de simplification de ces équations. Les deux parties suivantes les explicitent.

2.2 Simplification et paramétrage des équations pour la phase aqueuse

Le contexte général de cette partie est celui des pollutions en zone saturée ; le cas zone non saturée sera traité en partie 2.3. Cependant, nous n'avons pas mis en équations ce cas général mais celui plus restrictif de nos expériences de diffusion. En effet, certains mécanismes liés à l'écoulement ou aux battements de nappes (tels que la convection et la dispersion), pourtant très importants dans le milieu naturel, sont volontairement absents de ces essais. L'équation de l'écoulement ainsi que le terme de convection/dispersion de la phase aqueuse n'ont donc plus lieu d'être ; seule la diffusion est à considérer. Cette partie traite donc uniquement de la simplification de l'équation du transport dans le cas de la phase aqueuse ; l'eau est ici la seule phase fluide. Chacun des paramètres de cette équation est explicité séparément puis hiérarchisé par rapport aux autres dans le cas du TCE.

2.2.1 Diffusion aqueuse

Le coefficient de diffusion moléculaire est très dépendant de la température. De nombreuses formulations empiriques de celui-ci existent (Grathwohl, 1998 ; Schramke et al., 1999) et donnent des résultats proches (Figure 25).

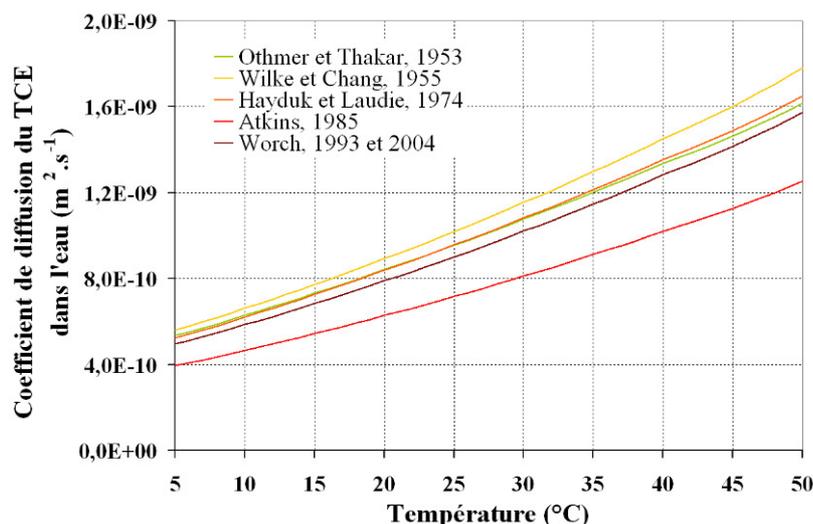


Figure 25 - Sensibilité du coefficient de diffusion du TCE_w dans l'eau libre à une variation de température (inspirée de Grathwohl, 1998)

L'expression de Worch (1993 ; 2004), valable pour des molécules non chargées donne des valeurs de coefficient de diffusion moléculaire intermédiaires, c'est donc cette formulation empirique qui sera choisie pour notre étude.

$$D_w^0 = \frac{3,595 \cdot 10^{-14} \cdot T}{M_{TCE}^{0,53} \cdot \mu_{wo}} \quad (24)$$

Avec : T = Température absolue en K

M_{TCE} = Masse molaire du TCE en $g \cdot mol^{-1}$; $M_{TCE} = 131,4 g \cdot mol^{-1}$

μ_{wo} = Viscosité dynamique de l'eau en Pa.s, dépend de la température ; $\mu_{wo} = 1,002 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$ à $20^\circ C$

A $20^\circ C$, l'application de l'équation 24 donne un coefficient de diffusion à l'eau libre de $7,9 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$; valeur qui sera retenue pour cette étude. L'impact d'une variation de température sur ce coefficient est important : à titre d'illustration, entre $20^\circ C$ et $30^\circ C$, il augmente de 23%.

La tortuosité d'un milieu poreux saturé en eau est donnée par la formule de Millington et Quirk (1961) définie dans le cas d'un milieu insaturé (partie 2.3.2 - Tableau 8) en inversant les rôles joués par l'eau et l'air et en prenant une saturation en gaz nulle. Avec une porosité de 40%, on obtient une tortuosité de 0,74 et un coefficient de diffusion de pore théorique de $5,8 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ (cf. Equation 2).

2.2.2 Facteur de retard et terme puits/source

Lorsqu'il est écrit dans le cas du transfert du TCE aqueux, le facteur de retard se décompose en quatre termes (cf. Equation 6) correspondant à l'eau, aux échanges avec l'air, à la rétention sur le milieu poreux et à la rétention sur l'interface eau/air.

∞ Sorption et facteur de retard

Il n'y a pas de gaz donc pas d'échange avec celui-ci ($\beta_a = 0$) et pas d'interface eau/air ($\beta_i = 0$). Le retard est donc uniquement induit par la sorption sur le milieu poreux.

La sorption de composés aqueux est presque toujours considérée comme instantanée. Dans le cas de molécules organiques, des isothermes de sorption linéaires sont souvent utilisées (Jury et al., 1990 ; Mendoza et Frind, 1990 ; Falta et al., 1989 et 1992 ; Sleep, 1998 ; Kim et al., 2001 et 2005). Ils sont particulièrement adaptés aux cas suivants :

- ▶ systèmes où des solutés hydrophobes et non ioniques sont sorbés par des sols naturellement riches en matière organique (Benremita, 2002),
- ▶ systèmes où les concentrations en polluant sont faibles comme c'est généralement le cas des milieux naturels pollués (Schwarzenbach et Westall, 1981 ; Ball et Roberts, 1991) ; ces teneurs doivent être inférieures à $10^{-5} mol \cdot l^{-1}$, à la solubilité divisée par deux (Karickhoff et Morris, 1985) ou à $10 mg \cdot l^{-1}$ (Benremita, 2002),
- ▶ gamme de teneur en polluant étudiée peu étendue (Allen-King et al., 1997).

Mais, l'utilisation d'isothermes de sorption non linéaires se rencontrent également dans la bibliographie (Gierke et al., 1990 ; Brusseau et al., 1991 ; Wise, 1995 ; Unger et al., 1996 ; Benremita, 2002 ; Altevogt et al., 2003) ; la bonne adéquation de ce choix avec la réalité a été testée sur des teneurs différant de six ordres de grandeur (Ball et al., 1991).

Cependant, des modèles de sorption ne considérant pas l'équilibre local comme instantané existent dans la bibliographie (Brusseau et al., 1991 ; Adeel et al., 1995). Assez logiquement, en cas de faibles vitesses d'écoulement, la sorption est bien représentée par un mécanisme instantané, en cas de fortes vitesses, il faut tenir compte d'une cinétique. A titre d'illustration, pour une vitesse de $0,2 cm \cdot h^{-1}$, on se retrouve dans la première configuration, tandis que pour une vitesse de $1 cm \cdot h^{-1}$, on est dans la seconde (Brusseau et al., 1991). Il n'est pas prévu d'écoulement

d'eau dans nos expériences, le mécanisme de sorption a donc été considéré comme instantané. Le facteur de retard global dans le cas du transfert d'une phase aqueuse s'écrit de la façon suivante :

$$R_w = 1 + \frac{\rho_b \cdot Kd_w}{\epsilon} \quad (25)$$

Avec : ρ_b = Masse volumique apparente du milieu poreux sec en kg.m^{-3}

œ Dégradations biologiques et chimiques et terme puits/source

Le TCE peut subir différents types de dégradation (Pankow et Cherry, 1996 ; Quintard et al., 2006 ; Nex, 2004) :

► une **biodégradation aérobie** (en présence d'oxygène) par des réactions d'oxydation cométabolique (Figure 26) avec comme substrat primaire des alcanes (méthane, propane et butane), des composés aromatiques (phénol, toluène...) ou encore de l'ammoniaque. L'oxydation directe du TCE n'est pas possible,

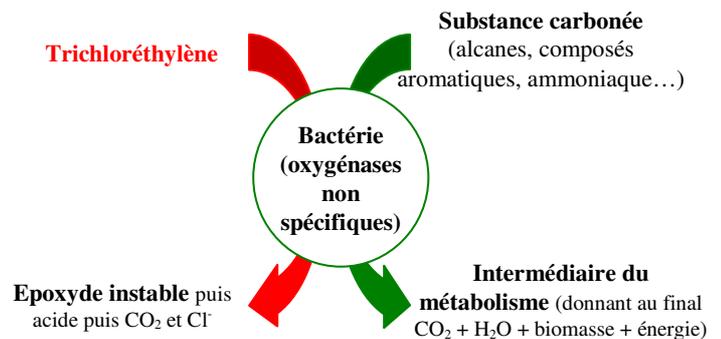


Figure 26 - Oxydation directe cométabolique du TCE (Nex, 2004)

► une **biodégradation anaérobie** (en l'absence totale d'oxygène ou à une teneur très faible) essentiellement par des réactions de déchloration réductrice directe ou cométabolique qui peuvent dégrader le TCE en éthylène par substitutions successives d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène (Figure 27). Il s'agit du procédé de biodégradation le plus impliqué dans l'atténuation naturelle (les aquifères sont le plus souvent anaérobies à proximité des zones sources). Des études ont montré que la réduction pouvait s'opérer dans tous les milieux anaérobies mais c'est en conditions méthanogéniques et sulfato-réductrices que celle-ci est la plus complète et la plus rapide,

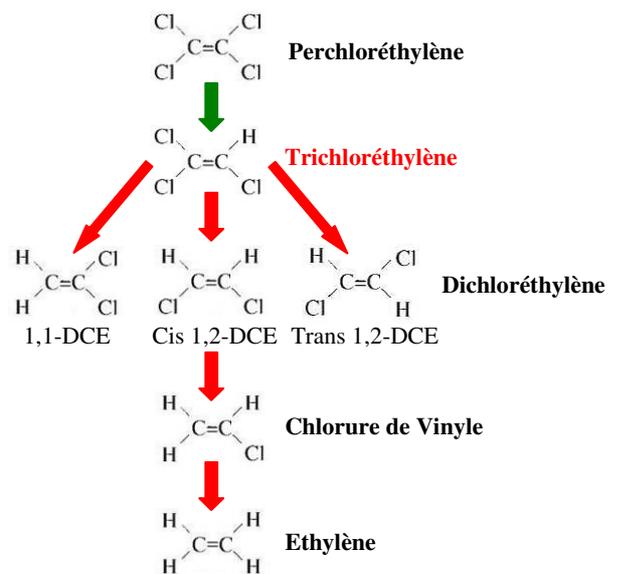


Figure 27 - Déchloration anaérobie du PCE et du TCE (Nex, 2004)

► dans le milieu naturel, des **dégradations abiotiques** de TCE n'ont jamais été observées.

La prépondérance d'un type de réaction de dégradation du TCE sur les autres dépend de la quantité d'oxygène disponible dans le milieu (Quintard et al., 2006) :

- si $[\text{O}_2] > 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, l'oxydation cométabolique est favorisée,
- si $0 < [\text{O}_2] < 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ et que $[\text{NO}_3] > 1 \text{ mg.l}^{-1}$, l'oxydation cométabolique et la réduction en conditions dénitrifiantes sont favorisées,
- si $[\text{O}_2] = 0$, la déchloration réductrice est favorisée.

La biodégradation est un phénomène très lent comparé aux autres mécanismes de transport et d'échanges entre phases, elle a donc été donc négligée dans les équations. Il n'y a également ni fuite ni apport de TCE depuis l'extérieur du système dans nos expériences ($Q_w = 0$).

2.2.3 Equation du transport adaptée au transfert de la phase aqueuse

Lors du bilan de masse, seul le flux de diffusion aqueuse est à considérer tandis que la sorption est l'unique mécanisme impliquant un retard dans le transport de TCE aqueux.

On se place dans le cas :

- ▶ d'un milieu homogène incompressible saturé, en conditions isothermes,
- ▶ ne subissant pas de mouvement convectif volontaire,
- ▶ sans apport ni perte de matière.

On considère :

- ▶ la diffusion comme uniquement fickienne et les dégradations négligeables,
- ▶ l'équilibre thermodynamique local instantané comme valable dans le cas de la sorption.

La tortuosité et le coefficient de diffusion moléculaire ne dépendent pas de la cote z . L'équation de convection/dispersion adaptée au transfert, en système multiphasique, de la phase aqueuse d'un composé, dans un milieu saturé donne donc :

$$\tau_w \cdot D_w^0 \cdot \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} = \left(1 + \frac{\rho_b \cdot Kd_w}{\varepsilon}\right) \cdot \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (26)$$

2.3 Simplification et paramétrage des équations pour la phase gazeuse

Dans ce paragraphe, on cherche à mettre en équations le comportement d'une pollution par un COV située en zone non saturée. Le milieu poreux a donc un profil de teneur en eau réel : à la surface, le sol est à saturation résiduelle en eau et au toit de la nappe, il est saturé (cf. Figure 8). Il existe donc deux phases fluides d'intérêt l'air et l'eau. Dans un premier temps, on a cherché à adapter l'équation du transport (cf. Equation 1) puis dans un second temps, on s'est occupé de celle de l'écoulement (cf. Equation 23). Chacun des paramètres de ces équations est expliqué et détaillé isolément puis hiérarchisé par rapport aux autres dans le cas du TCE.

Remarque : des essais ayant été réalisés en milieu sec, nous traiterons également ce cas.

2.3.1 Convection induite par effet de densité

∞ Expressions

En considérant les gaz comme parfaits, la masse volumique d'un composé pur (ρ_{ao}) est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{ao} = \frac{P_{ao} \cdot M_{ao}}{R \cdot T} \quad (27)$$

Avec : M_{ao} = Masse molaire de l'air ; $M_{ao} = 29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

R = Constante des gaz parfaits en $\text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Remarque : par la suite, on notera "ao" et "a" les paramètres se référant respectivement à l'air pur et au mélange air/TCE.

Lorsque du liquide s'évapore dans l'air, la masse volumique du mélange gazeux en équilibre avec ce liquide, est plus importante que celle de l'air seul. Sa détermination passe par la connaissance de la masse molaire d'un mélange gazeux (M_a) dont l'équation est la suivante dans le cas d'un mélange binaire air/TCE :

$$M_a = X_{TCE} \cdot M_{TCE} + (1 - X_{TCE}) \cdot M_{ao} \quad (28)$$

Avec : M_a = Masse molaire du mélange gazeux

X_{TCE} = Fraction molaire du TCE dans le mélange gazeux sans dimension

A partir de cette dernière expression, deux formulations de la masse volumique existent :

- ❖ fonction de la pression du fluide (Falta et al., 1989) : en supposant que le système obéit à la loi de Dalton
- ❖ fonction de la teneur en TCE gazeux (Thomson et al., 1997) : en négligeant le terme de compressibilité " $\beta_a \cdot (P_a - P_{atm})$ "

$$\rho_a = \frac{P_{TCE} \cdot (M_{TCE} - M_{ao}) + P_a \cdot M_{ao}}{R \cdot T} \qquad \rho_a = C_a \cdot \left(1 - \frac{M_{ao}}{M_{TCE}}\right) + \rho_{ao} \qquad (29)$$

Avec : P_{TCE} = Pression partielle de TCE dans le mélange en Pa et C_a en $kg \cdot m^{-3}$

A 20°C, en l'absence d'humidité, on trouve une masse volumique de $5,46 kg \cdot m^{-3}$ pour le TCE seul, de $1,2 kg \cdot m^{-3}$ pour l'air pur et de $1,53 kg \cdot m^{-3}$ pour le mélange air/TCE à la pression de vapeur saturante. L'effet d'une variation de température sur ce dernier est sensible : entre 20°C et 30°C, il croit de 8%.

∞ Importance de la convection dans le transfert de la phase gazeuse

Dans le milieu naturel, lors du transfert de COV, des phénomènes convectifs non négligeables au regard des flux diffusifs existent. Ils peuvent être engendrés par :

- ▶ les gradients de masse volumique régnant au sein du panache de composés volatils et entre celui-ci et l'air (Sleep et Sykes, 1989 ; Pankow et Cherry, 1996 ; Arands et al., 1997),
- ▶ des gradients de pression dus : à des modifications de pression atmosphérique (Massman et Farrier, 1992 ; Pasteris et al., 2002), à de la volatilisation de produit pur (Baehr et Bruell, 1990 ; Altevogt et al., 2003) ou à des infiltrations d'eau (Celia et Binning, 1992).

Ces phénomènes sont aidés par la faible viscosité de ces gaz qui provoquent leur grande mobilité (Pankow et Cherry, 1996). Des études ont permis de définir les limites à partir desquelles ces processus n'étaient plus négligeables. Ainsi, des modélisations réalisées par Thorstenson et Pollock (1989) indiquent qu'une simple variation de pression d'1Pa peut générer des flux convectifs importants. De même, en se basant sur une étude de sensibilité d'un modèle numérique développé pour prédire la propagation des DNAPL en ZNS, Mendoza et Frind (1990) ont montré qu'à partir d'une masse volumique de mélange 1,15 fois supérieure à celle de l'air non chargé, le phénomène de convection gravitaire n'est plus négligeable (Figure 28).

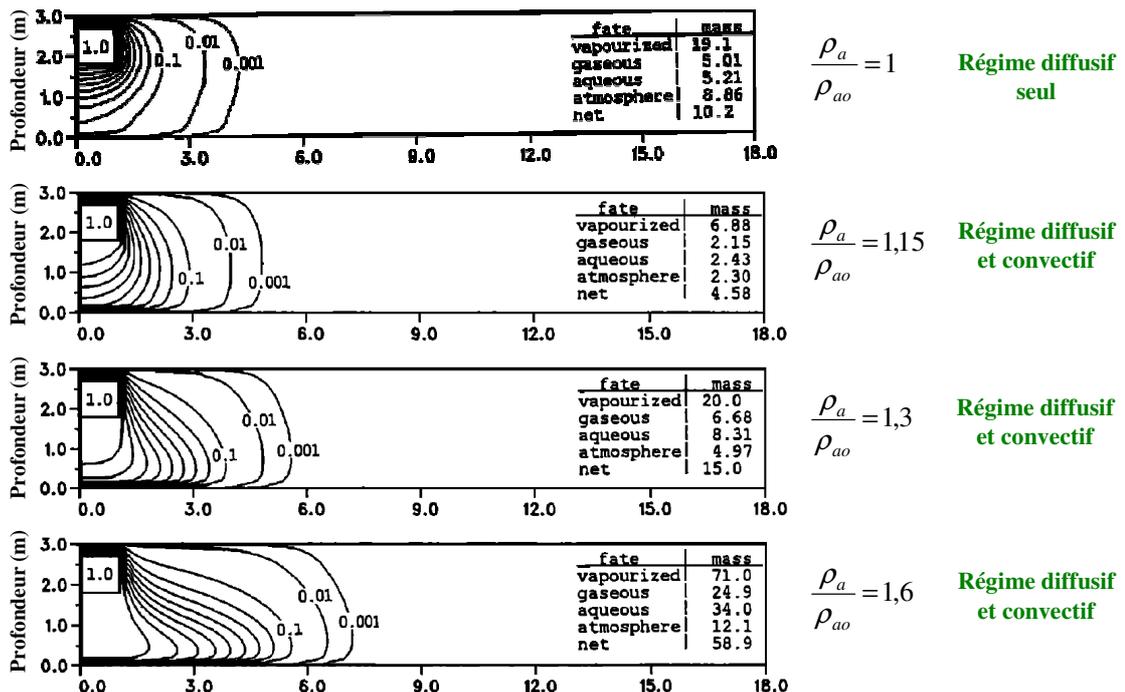


Figure 28 - Impact de la convection sur le panache de polluant pour divers rapports, masse volumique de mélange sur celle de l'air (Mendoza et Frind, 1990)

D'après Johnson et Kreamer (1994), le phénomène de convection gravitaire n'est plus négligeable à partir d'une masse volumique de mélange 1,2 fois supérieure à celle de l'air. Dans le cas de TCE à saturation dans l'air, ce rapport vaut 1,27 ; la convection générée par des différences de densité encore appelée convection gravitaire ne pourra donc pas être négligée dans notre cas.

Les facteurs influençant la génération de mouvements liés au poids des vapeurs sont la masse molaire des composés (cf. Equation 29) mais aussi leur volatilité (Lenhard et al., 1995), ainsi que la perméabilité du milieu poreux. Pour tout COV migrant dans un milieu de perméabilité égale ou supérieure à celle d'un sable moyen (quelques 10^{-11}m^2), il est indispensable de tenir compte de cette convection (Mendoza et Frind, 1990 ; Conant et al., 1996). Falta et al. (1989) ont développé une expression analytique donnant une estimation de la vitesse de convection verticale (u_a) des vapeurs sous l'effet de leur densité :

$$u_a = \frac{k_{ra} \cdot k^* \cdot g \cdot P_{a \text{ sat}}}{\mu_a \cdot R \cdot T} \cdot (M_{TCE} - M_{ao}) \quad (30)$$

Avec : $P_{a \text{ sat}}$ = Pression de vapeur saturante du composé dans l'air en Pa définie par la loi d'Antoine (Equation 47)
 R = Constante des gaz parfaits en $\text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,314 \cdot 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Bien que la convection gravitaire soit un mécanisme non négligeable du transfert des vapeurs en ZNS, la diffusion reste le processus prédominant (Jury et al., 1984 ; Silka, 1988 ; Pankow et Cherry, 1996 ; Conant et al., 1996 ; Choi et al., 2002 ; Jellali et al., 2003 ; Wang et al., 2003). Une exception à cette règle doit être faite : à proximité immédiate de la zone source, l'augmentation locale de pression due à la volatilisation de la phase organique génère d'importants flux convectifs sans aucune mesure avec les flux diffusifs. En s'en éloignant, le transport devient très vite majoritairement diffusif même si la convection gravitaire joue un rôle important. Lorsque les concentrations en polluants deviennent faibles, il est légitime de négliger cette dernière.

Même si aucun mouvement volontaire n'est imposé à la phase gazeuse dans nos expériences, la vitesse de Darcy ainsi que les termes de dispersion cinématique et de convection de l'équation de transport n'ont aucune raison d'être négligés a priori.

2.3.2 Tortuosité, diffusion et dispersion gazeuse

De nombreux modèles de diffusivité gazeuse en milieu poreux non saturé en eau existent. Ils sont régis par des équations permettant de calculer la tortuosité (Tableau 8). Le modèle retenu dans cette étude, celui de Millington et Quirk (1961) est d'usage courant (Falta et al., 1989 ; Jury et al., 1990 ; Mendoza et Frind, 1990 ; Batterman et al., 1995 ; Conant et al., 1996 ; Sleep, 1989 et 1998 ; Bohy et al., 2006) et donne des tortuosités moyennes par rapport à l'ensemble des autres modèles. De plus, ce dernier modèle est bien adapté au cas de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux sableux non saturés (Weeks et al., 1982).

A titre d'exemple, pour un milieu sec de 40% de porosité, on obtient des tortuosités entre 0,54 (modèle de Lai et al., 1976) et 0,91 (modèle de Sallam et al., 1984) avec une valeur de 0,74 donnée par le modèle de Millington et Quirk (1961).

Une comparaison entre des résultats expérimentaux et la plupart de ces modèles (Batterman et al., 1996 ; Bartelt-Hunt et Smith, 2002) montrent qu'il est très difficile d'en trouver un reproduisant correctement l'évolution du coefficient de diffusion de pore sur toute la gamme de saturations en gaz possibles pour un milieu poreux donné.

Tableau 8 - Modèles de diffusivité des gaz en milieux poreux non saturés (inspiré de Lefebvre, 2003 et Wang et al., 2003)

Modèle de diffusivité	Equation	Représentation graphique (pour $\varepsilon=0,4$)
Penman, 1940	$\tau_a = 0,66$	$\tau_x = \frac{D_x^P}{D_x^0}$
Millington, 1959	$\tau_a = (S_a \cdot \varepsilon)^{1/3}$	
Marshall, 1959	$\tau_a = (S_a \cdot \varepsilon)^{1/2}$	
Millington et Quirk, 1960	$\tau_a = S_a \cdot \varepsilon^{1/3}$	
Currie, 1960	$\tau_a = S_a^3 \cdot \varepsilon^{1/2}$	
Millington et Quirk, 1961	$\tau_a = S_a^{7/3} \cdot \varepsilon^{1/3}$	
Millington et Shearer, 1971*	$\tau_a = \frac{S_a}{\varepsilon} \cdot (S_a \cdot \varepsilon)^{2x}$ <p>x est obtenu par la relation : $(S_a \cdot \varepsilon)^{2x} + (1 - S_a \cdot \varepsilon)^x = 1$</p>	
Lai et al., 1976	$\tau_a = (S_a \cdot \varepsilon)^{2/3}$	
Sallam et al., 1984	$\tau_a = S_a^{2,1} \cdot \varepsilon^{0,1}$	
Moldrup et al., 1997	$\tau_a = 0,66 \cdot S_a^{-1} \cdot (S_a)^{\frac{12-m}{3}}$ <p>m=6 valable pour un sable ou un sol remanié et tamisé</p>	
Moldrup et al., 2000	$\tau_a = S_a^{1,5} \cdot \varepsilon^{0,5}$ <p>adaptée aux sols remaniés et tamisés</p>	

* Modèle adapté à la diffusion à travers des résidus miniers et donc des milieux poreux à très fortes teneurs en eau. Pour ce type d'application, deux autres modèles existent : celui de Collin (1987) et celui de Reardon et Moddle (1985).

Le coefficient de diffusion à l'air libre pour un composé gazeux non polaire (ici le TCE) s'estime habituellement à partir de la formule suivante (Grathwohl, 1998 d'après Lyman et al., 1990) :

$$D_a^0 = \frac{10^{-12} \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{(1/M_{ao} + 1/M_{TCE})}}{P_a \cdot (V_{ao}^{1/3} + V_{TCE}^{1/3})^2} \tag{31}$$

Avec : V_{ao}, V_{TCE} = Volume molaire des composés ; $V_{ao}=20,1\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_{TCE} = 93,5\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Reid et al., 1977)

Pour le TCE, à 20°C et à la pression atmosphérique, on obtient un coefficient de diffusion à l'air libre de $8,1 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'impact d'une variation de température sur ce coefficient est faible : à titre d'illustration, entre 20°C et 30°C, il augmente de 6%.

En appliquant l'équation 2 et le modèle de Millington et Quirk (1961) pour l'expression de la tortuosité, on obtient pour un milieu sec de 40% de porosité, un coefficient de diffusion de pore théorique de $6,0 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (toujours à 20°C). Certains auteurs ont démontré expérimentalement la dépendance de ce coefficient de diffusion de pore vis-à-vis de l'humidité d'un sol (Batterman et al., 1996 ; Cabbar et Bostanci, 2001 ; Bartelt-Hunt et Smith, 2002).

Comme mentionné en partie 2.1.1, connaissant la vitesse d'écoulement du gaz, il est possible de hiérarchiser les mécanismes de diffusion et de dispersion cinématique. Pour du TCE se déplaçant dans un sable moyen, le modèle de Pfannkuch (1963) indique que pour des vitesses inférieures à quelques $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, le polluant se déplace presque exclusivement par diffusion (cette hiérarchisation ne tient pas compte du mécanisme de convection). Il paraît peu réaliste d'envisager de telles vitesses convectives, la dispersion est donc un mécanisme secondaire du transfert des vapeurs de TCE dans notre cas.

2.3.3 Facteur de retard, importance relative et terme puits/source

Lorsqu'il est écrit dans le cas du transfert du TCE gazeux, le facteur de retard se décompose en quatre termes (cf. Equation 6) correspondant à l'air, aux échanges avec l'eau, à la rétention sur le milieu poreux et à la rétention sur l'interface air/eau.

∞ Rétention dans l'eau en phase aqueuse

En l'absence de convection forcée (de l'air ou de l'eau) ou si celle-ci est très faible, un équilibre quasi-instantané entre les concentrations de polluant dans l'air et dans l'eau a souvent été constaté (Johnson et al., 1987 ; Gierke et al., 1990 ; Cho et al., 1993 ; Bohy, 2003 ; Kim et al., 2005). Cet état d'équilibre est décrit par la loi de Henry (Equation 32). Sur le terrain ou en laboratoire, si des mouvements d'air ou des infiltrations d'eau rapides ont lieu, l'hypothèse d'équilibre local instantané entre les phases gazeuse et aqueuse a été invalidée (Cho et Jaffé, 1990 ; Cho et al., 1993 ; Donalson et al., 1998) et des cinétiques de dissolution ont été utilisées dans les modèles numériques (Sleep et Sykes, 1989 ; Thomson et al., 1997).

$$C_w = \frac{C_a}{H} \tag{32}$$

Avec : H = Constante de Henry adimensionnelle

De nombreux chercheurs ont établi des formules empiriques différentes, fonction de la température, permettant de calculer la constante de Henry. On a retenu les expressions suivantes dont la représentation graphique est donnée en Figure 29 :

❖ Mackay et al., 1979 : ❖ Gosset et al., 1987 : ❖ Munz et Roberts, 1987 : ❖ Heron et al., 1998 :

$$H = \frac{P_a^{sat}}{C_w^{sat}} \cdot \frac{M_{TCE}}{RT} \quad H = \frac{P_a}{RT} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad H = 10^{\left(\frac{C-D}{T}\right)} \quad H = \frac{P_a}{RT} \cdot \exp\left(E - \frac{F}{T}\right) \tag{33}$$

Valable pour des composés faiblement solubles

Valable dans la gamme 10 - 35°C

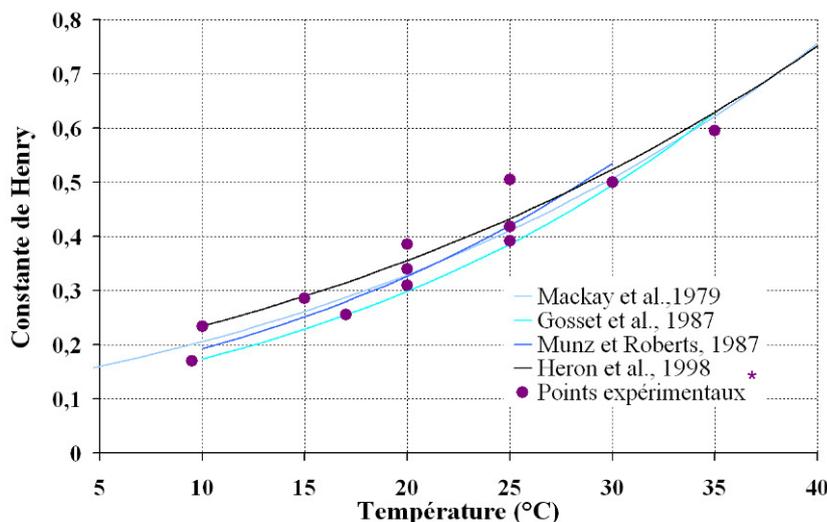
Valable dans la gamme 10 - 30°C

Valable dans la gamme 10 - 95°C

Avec : C_w^{sat} = Solubilité d'un composé dans l'eau en $g.m^{-3}$; pour le TCE à 20°C, la solubilité vaut 1270 $g.m^{-3}$

R = Constante des gaz parfaits en $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$; $R=8,314Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$

A, B, C, D, E et F constants pour un composé donné ; pour le TCE : $A=11,37$ et $B=4780$ (Gosset et al., 1987), $C=6,026$ et $D=1909$ (Munz et Roberts, 1987) et $E=7,99$ et $F=3738$ (Heron et al., 1998)



* rassemblés par Conant et al., 1996

Figure 29 - Sensibilité de la "constante" de Henry du TCE à une variation de température

Pour le TCE, à 20°C, on obtient une constante de Henry adimensionnelle de 0,36 avec la formule d'Heron et al. (1998), de 0,30 avec la formule de Gosset et al. (1987) et de 0,33 avec les

deux autres (cf. Equation 33). Nous avons retenu celle de Munz et Roberts (1987) pour son adaptation au cas des solvants chlorés et donc une constante de Henry de 0,33. L'impact d'une variation de température sur cette constante est important : à titre d'illustration, entre 20°C et 30°C, elle augmente de 39%.

La concentration maximale d'un composé dans l'eau dépend de sa constante de Henry et de sa pression de vapeur saturante (définies par l'Equation 47). A 20°C, pour le TCE, on obtient une concentration maximale dans l'eau de 1,27g.l⁻¹. L'impact d'une variation de température sur cette teneur est faible : entre 20°C et 30°C, elle diminue de 5%.

Dans notre étude, dépourvue de mouvement d'eau ou d'air volontaire, le mécanisme de dissolution du TCE gazeux dans l'eau est considéré comme instantané et le facteur de retard associé à cet échange s'écrit :

$$\beta_w = \frac{S_w}{H.S_a} \quad (34)$$

∝ Rétention sur le milieu poreux

La sorption de vapeurs directement sur un milieu poreux a été observée et quantifiée (Batterman et al., 1995). Cependant, ce mode de transfert ne peut être important qu'en présence de sol de très faible humidité ; il se produit alors une sorption compétitive entre les vapeurs de TCE et l'eau (Acher et al., 1989 ; Shoemaker et al., 1990 ; Li et Voudrias, 1994 ; Ruiz et al., 1998).

Kim et al. (2001) ont montré qu'une saturation en eau de 3% était suffisante pour que toute la surface des grains d'un sable soit recouverte d'une couche d'eau continue empêchant tout contact entre le TCE gazeux et les grains eux-mêmes. Or, quel que soit le milieu poreux, en conditions naturelles, la saturation résiduelle en eau d'un sol quelconque est toujours supérieure à 3% (hors sols soumis à une évaporation très importante). Dans un cas de pollution réelle du milieu naturel (et donc dans les essais en milieu non saturé chargés de le représenter), il n'y a donc pas de possibilité de sorption directe de la phase gazeuse sur le milieu poreux (Dorris et Gray, 1981 ; Ong et Lion, 1991 ; Goss et Schwarzenbach, 2002 ; Unger et al., 1996 ; Roth et al., 2002), celle-ci a lieu par l'intermédiaire de la phase aqueuse (type de sorption déjà décrit en partie 2.2.2). En milieu non saturé, la formulation du facteur de retard lié à cette rétention sur le milieu poreux, nécessite la prise en compte de ce transfert supplémentaire ; celle-ci se fait via la constante de Henry.

Comme vu en partie 2.2.2, le mécanisme de sorption est considéré comme instantané et le facteur de retard associé à cet échange donne les expressions suivantes qui sont fonction de l'état hydrique du milieu poreux :

$$\text{Milieu sec : } \beta_s = \frac{\rho_b \cdot Kd_a}{S_a \cdot \varepsilon} \quad \text{Milieu non saturé : } \beta_s = \frac{\rho_b \cdot Kd_w}{H.S_a \cdot \varepsilon} \quad (35)$$

∝ Rétention sur l'interface air/eau

L'introduction d'un terme de rétention au niveau de l'interface air/eau est essentielle dans l'étude du transfert de composés apolaires (c'est-à-dire sans affinité avec l'eau) dans un sol à une humidité relative importante (Pennell et al., 1992). Ce mécanisme est considéré comme instantané. Le facteur de retard lié à la rétention sur cette interface s'écrit de la façon suivante (Kim et al., 2001 ; Brusseau et al., 1997) :

$$\beta_i = \frac{a_i \cdot K_i}{S_a \cdot \varepsilon} \quad (36)$$

Avec : a_i = Surface spécifique de l'interface air/eau en cm².cm⁻³ et K_i = Coefficient de sorption sur l'interface en cm³.g⁻¹

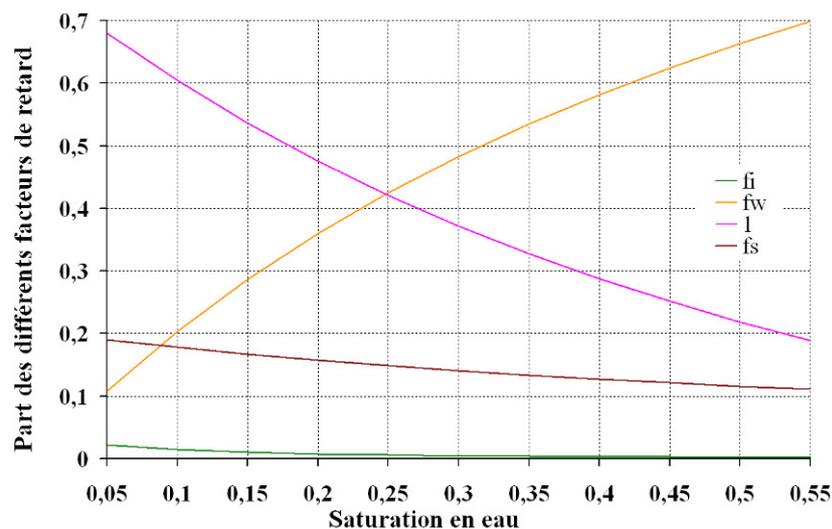
En ce qui concerne le transport de composés polaires, Kim et al. (2001 et 2005) ont montré que l'importance du retard lié à cette interface diminue très nettement lorsque la saturation en eau augmente et qu'il est uniquement nécessaire d'en tenir compte dans le cas de milieux poreux très peu saturés en eau (ou à très faible humidité relative) et développant une grande surface spécifique.

∞ Bilan et simplification du facteur de retard

En fonction de l'état hydrique du milieu poreux considéré, deux équations différentes traduisent le retard global pris par la phase gazeuse d'un composé organique multiphasique lors de son transfert :

$$\text{Milieu sec : } R_a = 1 + \frac{\rho_b \cdot Kd_a}{S_a \cdot \varepsilon} \quad \text{Milieu non saturé : } R_a = 1 + \frac{S_w}{H \cdot S_a} + \frac{\rho_b \cdot Kd_w}{H \cdot S_a \cdot \varepsilon} + \frac{a_i \cdot K_i}{S_a \cdot \varepsilon} \quad (37)$$

En utilisant les valeurs expérimentales de surfaces spécifiques de l'interface air/eau en fonction de la saturation en eau, obtenues pour un sable équivalent au notre (Kim et al., 2001), la valeur du coefficient d'adsorption du TCE gazeux sur l'interface air/eau donnée par Hoff et al. (1993) et les caractéristiques d'un sable moyen, on peut déterminer la part de chacun des termes d'échanges entre phases (cf. Equation 6) dans le retard total du transport de TCE gazeux en milieu non saturé (Figure 30).



Pour $j = i, w$ ou s :

$$f_j = \frac{\beta_j}{R_a}$$

Figure 30 - Parts relatives des facteurs de retards β_i , β_w , et β_s dans le retard total du transfert de TCE_a en milieu non saturé

Pour un sable moyen, la valeur de sa capacité au champ (correspondant au minimum d'eau présent dans un milieu poreux après drainage gravitaire) est de l'ordre de 15%. Dans ces conditions, la contribution de la rétention sur l'interface air/eau au retard total est de 1%. Sachant que cette proportion diminue si l'on augmente la saturation en eau (cf. Figure 30), la rétention sur cette interface sera toujours négligée par la suite ($\beta_i = 0$).

∞ Terme de dégradations et terme puits/source

Le TCE est une molécule stable chimiquement et physiquement : ses dégradations biologiques et physiques dans l'air sont donc extrêmement lentes et toujours négligées dans la bibliographie tandis qu'il n'y a pas de perte ni d'apport de TCE en provenance de l'extérieur du système dans nos expériences ($Q_a=0$).

2.3.4 Equation du transport adaptée au transfert de la phase gazeuse

Dans les conditions d'essai considérées ici, lors du bilan de masse trois flux différents sont à considérer : le flux diffusif gazeux, le flux diffusif aqueux et le flux convectif gazeux. Seules la sorption et la dissolution (dans l'eau) impliquent un retard non négligeable au transport de TCE gazeux.

En se plaçant :

- ▶ dans le cas d'un milieu homogène incompressible sec ou insaturé mais dont le degré de saturation n'évolue pas au cours du temps. Autrement dit la teneur en air n'est pas une fonction du temps (mais elle peut dépendre de la cote z),
- ▶ en conditions isothermes,
- ▶ sans apport ni perte de matière.

En considérant :

- ▶ les composés gazeux idéaux c'est-à-dire suivant la loi des gaz parfaits,
- ▶ les écoulements suivant la loi de Darcy,
- ▶ les flux diffusifs gazeux et aqueux comme uniquement fickiens,
- ▶ l'addition linéaire des flux convectifs et diffusifs,
- ▶ l'équilibre thermodynamique local instantané valable pour tous les mécanismes d'échanges entre phases.

En considérant ces hypothèses, l'équation de convection/dispersion adaptée au transfert, en système multiphasique, de la phase gazeuse d'un composé présente deux formulations suivant l'état hydrique du milieu poreux étudié :

$$\begin{aligned}
 \text{Milieu non saturé} \quad & \frac{\partial}{\partial z} \left(S_a \cdot \varepsilon \left(\tau_a \cdot D_a^0 + \alpha_L \cdot v_a \right) \cdot \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) - v_a \cdot C_a + \frac{\partial}{\partial z} \left(S_w \cdot \varepsilon \left(\frac{\tau_w \cdot D_w^0}{H} \cdot \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) \right) = S_a \cdot \varepsilon \cdot \left(1 + \frac{S_w}{H \cdot S_a} + \frac{\rho_b \cdot K d_w}{H \cdot S_a \cdot \varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial C_a}{\partial t} \\
 \text{Milieu sec} \quad & \frac{\partial}{\partial z} \left(S_a \cdot \varepsilon \left(\tau_a \cdot D_a^0 + \alpha_L \cdot v_a \right) \cdot \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) - v_a \cdot C_a = S_a \cdot \varepsilon \cdot \left(1 + \frac{\rho_b \cdot K d_a}{S_a \cdot \varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial C_a}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{38}$$

2.3.5 Equation de l'écoulement adaptée au transfert de la phase gazeuse

En se plaçant dans le cas :

- ▶ d'un milieu homogène incompressible sec ou insaturé mais n'évoluant pas au cours du temps dans son degré de saturation en eau. Autrement dit la teneur en air n'est pas une fonction du temps (mais elle peut dépendre de la cote z),
- ▶ sans apport ni perte de matière.

En considérant :

- ▶ les composés gazeux idéaux c'est-à-dire suivant la loi des gaz parfaits,
- ▶ les écoulements suivant la loi de Darcy,
- ▶ la diffusion gazeuse comme uniquement fickienne (flux diffusifs non équimolaires air/TCE et de Knudsen négligés - définitions en partie 2.3.6),
- ▶ l'addition linéaire des flux convectifs et diffusifs.

En considérant ces hypothèses, l'équation de l'écoulement adaptée au transfert, en système multiphasique, de la phase gazeuse d'un composé dans un milieu non saturé ou sec devient :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k_{ra} \cdot k^* \cdot P_a}{\mu_a} \cdot \left(\frac{\partial P_a}{\partial z} + \rho_a \cdot g \right) \right) = S_a \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial P_a}{\partial t} \quad (39)$$

Remarque : P et ρ sont variables ; $P_a(z,t)$ et $\rho_a(z)$.

L'équation 39 a été utilisée dans la suite de cette étude. L'expression de la viscosité dynamique d'un gaz, fonction de celle de chacun de ses constituants, est assez complexe. La plus utilisée, celle de Wilke (1950), dépend de leur fraction molaire. Dans le cas d'un mélange binaire air/TCE, elle s'écrit :

$$\mu_a = \frac{\mu_{TCE}}{\left(1 + \frac{\left(\frac{X_{air}}{X_{TCE}} \right) \left[1 + \left(\frac{\mu_{TCE}}{\mu_{air}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_{air}}{M_{TCE}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} \right) \left[1 + \frac{M_{TCE}}{M_{air}} \right]^{1/2}} \right)} + \frac{\mu_{air}}{\left(1 + \frac{\left(\frac{X_{TCE}}{X_{air}} \right) \left[1 + \left(\frac{\mu_{air}}{\mu_{TCE}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_{TCE}}{M_{air}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} \right) \left[1 + \frac{M_{air}}{M_{TCE}} \right]^{1/2}} \right)} \quad (40)$$

Avec μ_a = Viscosité dynamique du mélange (air/TCE) en Pa.s ; $\mu_{air}=1,81 \cdot 10^{-5}$ Pa.s, $\mu_{TCE}=9,5 \cdot 10^{-6}$ Pa.s (Fen et al., 2004)

Une viscosité de mélange air/TCE, à la pression de vapeur saturante, de $1,65 \cdot 10^{-5}$ Pa.s est obtenue. Les viscosités dynamiques de l'air et du TCE étant peu différentes, l'écart entre cette expression et une relation de type linéaire est très faible (Figure 31). Pour des questions de simplicité, on a retenu cette dernière expression :

$$\mu_a = \frac{\mu_{TCE}^{sat} - \mu_{air}}{C_{TCEa}^{sat}} \cdot C_a + \mu_{air} \quad (41)$$

Avec : C_{TCEa}^{sat} = Concentration maximale de TCE dans l'air en $g \cdot m^{-3}$
 μ_{TCEa}^{sat} = Viscosité dynamique du mélange (air/TCE à saturation) en Pa.s

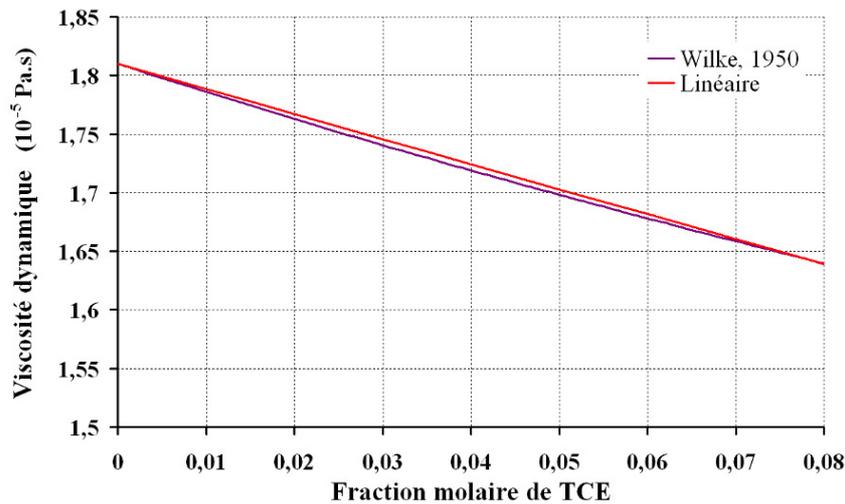


Figure 31 - Modèles de viscosité dynamique d'un mélange - comparaison entre celui de Wilke (1950) et un modèle linéaire

Dans l'équation 39, la pression et la masse volumique sont variables, il est donc commode de faire apparaître une charge équivalente H_a^* (Mendoza et Frind, 1990), correspondant à la charge générée par la même pression sur un milieu de densité uniforme ρ_{ao} .

$$H_a^* = z + \frac{\partial P_a}{\rho_{ao} \cdot g} \quad (42)$$

En introduisant H_a^* dans l'équation 39, on obtient une autre formulation de l'équation de l'écoulement (Mendoza et Frind, 1990 repris par Bohy, 2003) :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k_{ra} \cdot k^*}{\mu_a} \cdot \left(\frac{\partial H_a^*}{\partial z} + \frac{\rho_a - \rho_{ao}}{\rho_{ao}} \right) \right) = S_a \cdot \varepsilon \cdot \beta'_a \cdot \frac{\partial H_a^*}{\partial t} \quad (43)$$

Avec : $\beta'_a =$ Coefficient de compressibilité du fluide en Pa^{-1}

Le rôle joué dans l'écoulement, par la différence de densité et donc indirectement par la concentration en TCE gazeux est bien visible dans cette formulation.

2.3.6 Autres modèles de transfert de gaz en milieu poreux

Dans les études sur le transfert de COV en zone non saturée, deux grands types de modèle conceptuel sont utilisés. Ils sont tous deux basés sur des couplages entre un bilan de masse réalisé pour un composé donné et un bilan de masse mis en équation pour l'ensemble des composés présents dans une phase x. Les flux convectifs sont toujours calculés au moyen de la loi de Darcy (Equation 17) et sont considérés comme s'additionnant linéairement aux flux diffusifs. Ces deux grandes familles de modèle sont :

► les modèles multiphasiques classiques notés CDM basés sur un couplage entre les équations de convection/dispersion (Equation 38) et de l'écoulement (Equation 39) tels que décrits depuis le début de ce chapitre. Ces équations sont issues de bilans de masse écrits en molarité ou en molalité ; les variables sont donc souvent la fraction ou la concentration, molaire ou massique et la pression, associées à une vitesse moyenne molaire ou massique (Tableau 9). Les flux diffusifs sont généralement tous calculés en utilisant la loi de Fick,

► le Dusty Gas Model ou DGM (Mason et Malinauskas, 1983), modèle plus général, nécessitant moins d'hypothèses simplificatrices (que le CDM). Celui-ci est basé sur les équations de diffusion de Maxwell Stefan et considère le milieu poreux comme un composant supplémentaire du système. La relation constitutive pour un composé i en présence de n autres composés j, est la suivante :

$$\underbrace{\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{X_i \cdot J_j'' - X_j \cdot J_i''}{S_a \cdot \varepsilon \cdot \tau \cdot D_{ij}^0}}_F - \underbrace{\frac{J_i''}{S_a \cdot \varepsilon \cdot \tau \cdot D_i^K}}_G = \frac{1}{RT} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial p_i}{\partial z} + \rho_i \cdot g \right)}_H \quad (44)$$

Avec : $J_i'' =$ Flux diffusif total du composé i en $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
 $D_i^K =$ Coefficient de diffusion de Knudsen en $m^2 \cdot s^{-1}$

F est le terme de friction entre les molécules de gaz elles-mêmes (**diffusion moléculaire**), **G** est le terme de friction entre les molécules de gaz et la paroi des pores (**diffusion de Knudsen**) et le terme **H** correspond aux **forces motrices**.

Les flux diffusifs des composés présents sont dépendants de la gravité, du gradient de pression et de la concentration, mais également de leur différence de masse molaire. En effet, les molécules légères diffusent sensiblement plus vite que les molécules lourdes. La loi de Graham (1833) traduit cet état de fait :

$$J_{TCE}'' = - \sqrt{\frac{M_{ao}}{M_{TCE}}} \cdot J_{ao}'' \quad (45)$$

Remarque : cette équation peut être directement déduite du DGM (Boulin, 2008).

Ainsi, la somme du flux diffusif (total) de TCE et du flux diffusif (total) de l'air n'est pas nulle, impliquant l'existence d'un autre flux diffusif appelé flux "non équimolaire" en plus des flux équimolaires fickiens. Chacun de ces flux à une composante liée à l'interaction entre les molécules et les parois et donc à la diffusion de Knudsen.

Considérer un flux non équimolaire n'a vraiment d'intérêt qu'en présence de composés de masses molaires très différentes ; conditions satisfaites par le mélange air/TCE. En conditions isobares et en négligeant les effets de la gravité, ce flux non équimolaire s'écrit :

$$J_a''' = S_a \cdot \varepsilon \cdot \tau \cdot \frac{M_{TCE}^{1/2} - M_{ao}^{1/2}}{M_{TCE}^{1/2} \cdot X_{TCE} + M_{ao}^{1/2} \cdot X_{ao}} \cdot D_a^0 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial z} \quad \text{pour un mélange binaire} \quad (46)$$

Dans le tableau suivant, les caractéristiques des principales formulations mathématiques des modèles trouvés dans la bibliographie ont été résumées :

Tableau 9 - Principaux modèles d'écoulement multiphasique et de transport des COV_a

Références	Inconnues	Mécanismes du transport	Mécanismes d'échanges entre phases
CDM Convection/Dispersion (et Ecoulement) ⇒ Formulation massique			
Abriola et Pinder, 1985	Fraction et pression	Diff fick	C _p /C _w et C _w /C _a - Equilibre local
Sleep et Sykes, 1989	Concentration et charge éq	Diff fick et conv/disp	C _p /C _w , C _p /C _a et C _w /C _a - Cinétique du 1 ^{er} ordre
Falta et al., 1989 et 1992	Fraction et pression	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local (nonisotherme)
Mendoza et McAlary, 1990	Densité et charge éq	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Jury et al., 1990	Concentration	Diff fick	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local (+ dégr)
Gierke et al., 1990	Concentration	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Lenhard et al., 1995	Fraction et pression	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _p /C _a - Equilibre local
Altevogt et al., 2003	Fraction et pression	Diff fick/non équim et conv	C _a /C _s - Equilibre local
CDM Convection/Dispersion et Ecoulement ⇒ Formulation molaire			
Metcalfé et Farquhar, 1987	Concentration et pression	Diff fick et conv/disp	Aucun
Corapcioglu et Baehr, 1987	Concentration et pression	Diff fick et conv/disp	C _p /C _a , C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Sleep et Sykes, 1993	Fraction et pression	Diff fick et conv/disp	C _w /C _a et C _a /C _p - Equilibre local
CDM Convection/Dispersion ⇒ Formulation molaire, Ecoulement ⇒ Formulation massique			
Mendoza et Frind, 1990	Concentration et charge éq	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Conant et al., 1996	Concentration et charge éq	Diff fick et conv/disp	C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Benremita, 2002 ; Bohy, 2003	Fraction et pression	Diff fick et conv/disp	C _p /C _w , C _p /C _a , C _w /C _a et C _w /C _s - Equilibre local
DGM Dusty Gas Model			
Thorstenson et Pollock, 1989	Fraction et pression	Diff fick/non équim et conv (permanent)	Aucun
Baehr et Bruell, 1990	Fraction et pression	Diff fick/non équim	Aucun
Massmann et Farrier, 1992	Fraction et pression	Diff fick/non équim	Aucun
Sleep, 1998	Fraction et pression	Diff fick/non équim et conv	C _p /C _a , C _a /C _w et C _w /C _s - Equilibre local
Fen et Abriola, 2004	Fraction	Diff fick/non équim	Aucun

(Diff = Diffusion ; fick = fickienne ; eq = équivalente ; conv = convection ; disp = dispersion, degr = dégradations)

Fen et Abriola (2004) ont conduit une comparaison des résultats de chacun des types de CDM, avec ceux du DGM, dans le cas d'un transfert de phases gazeuses de différents COV. Il en ressort qu'en milieu perméable ($k^* \geq 10^{-14} \text{m}^2$ selon Massmann et Farrier, 1992 ; $k^* \geq 10^{-11} \text{m}^2$ selon Sleep, 1998 ; $k^* \geq 10^{-13} \text{m}^2$ selon Webb et Pruess, 2003), un CDM avec une formulation molaire donne des résultats de simulations proches du DGM ; les différences entre les résultats de ce dernier et ceux de CDM basés sur les autres formulations sont sensiblement plus importantes (Figure 32). En

milieu moins perméable, une définition modifiée de la tortuosité permet d'obtenir les mêmes conclusions (Baehr et Bruell, 1990 ; Webb et Pruess, 2003).

Puisque dans le cas du TCE, la différence entre des simulations réalisées avec un DGM et celles menées avec un CDM basé sur une formulation molaire, est faible (écart en régime permanent de 2,5% - cf. Figure 32) et puisque ce dernier est plus facilement mis œuvre au sein de codes numériques, nous avons choisi d'utiliser un CDM dans notre travail. Le modèle retenu pour représenter le mécanisme de diffusion est donc celui de Fick.

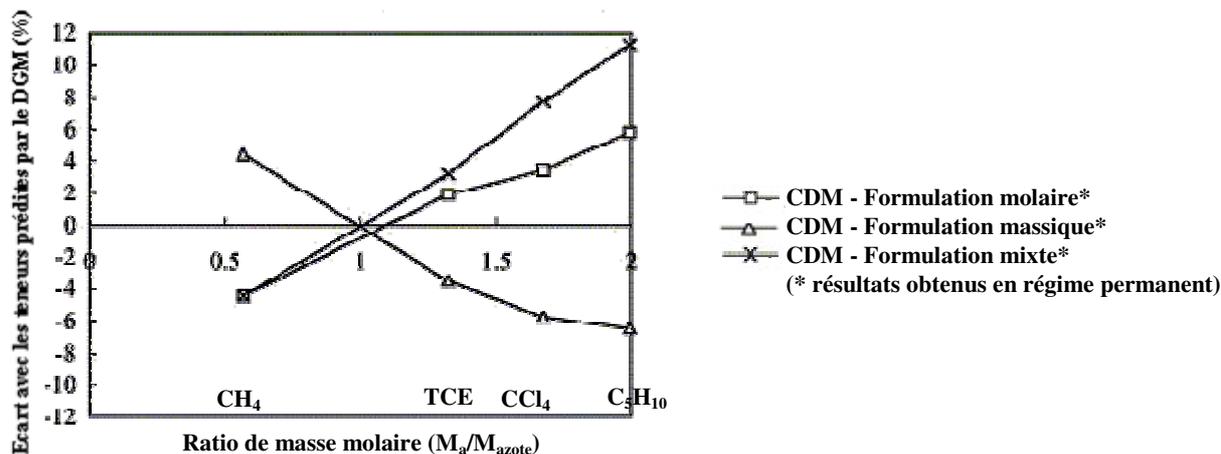


Figure 32 - Différences entre les résultats de simulations avec un DGM et ceux avec divers types de CDM (Fen et Abriola, 2004)

2.4 Mécanismes d'échanges entre phases annexes à cette étude

La connaissance de certains mécanismes d'échanges entre phases non visibles dans les équations du modèle, pourront être nécessaires dans la définition des conditions aux limites de nos problèmes : il s'agit des processus de volatilisation et de dissolution.

2.4.1 Volatilisation du composé en phase huile

Le potentiel d'un composé à passer d'une phase organique à l'air est uniquement fonction de sa pression de vapeur saturante, s'il est seul, mais également de sa fraction molaire, si d'autres éléments sont présents (loi de Raoult). Cette pression de vapeur saturante est donnée par la loi d'Antoine (Equation 47) dont les coefficients sont tabulés dans des références de chimie (Lange et Forker, 1967 ; Dean, 1985 ; Stephenson et Malanowski, 1987) :

$$\log_{10}\left(\frac{P_a \text{ sat}}{1000}\right) = A - \frac{B}{C + T} \quad (47)$$

Avec : A, B et C constants pour un composé donné ; pour le TCE : $A=6,15, B=1315$ et $C=-43,15$ (Stephenson et al., 1987)

Dans le cas d'un composé unique et dans des conditions idéales, le processus de volatilisation est exclusivement dépendant de la température. Quels que soient les coefficients de la loi d'Antoine choisis par les différents auteurs, les pressions de vapeur saturante obtenues sont très peu différentes (Figure 33). Les approximations de Lange et Forker (1967) et de Stephenson et Malanowski (1987) donnent quasiment les mêmes résultats, nous les retiendrons pour la suite.

A 20 °C, pour le TCE, la pression de vapeur saturante est de 7,76kPa, ce qui en appliquant la loi des gaz parfaits donne une concentration maximale dans l'air de 0,419g.l⁻¹. L'impact d'une variation de température sur cette teneur est important : à titre d'illustration, entre 20 °C et 30 °C, elle augmente de 35%.

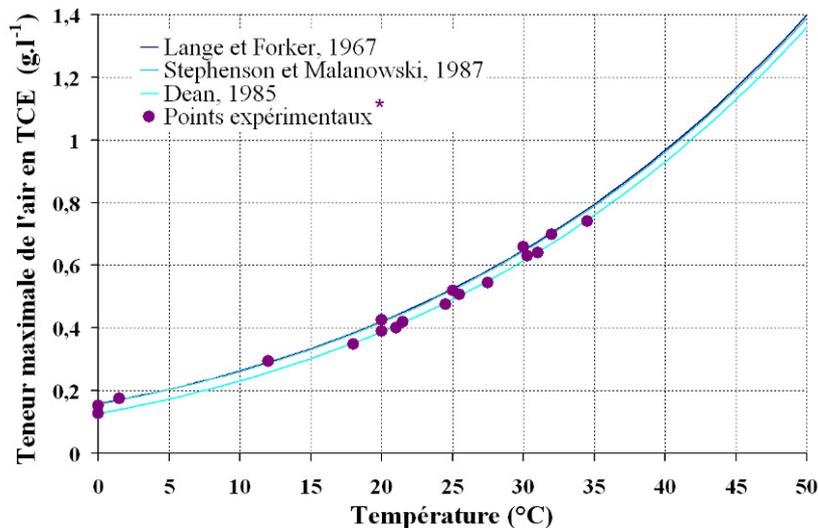


Figure 33 - Sensibilité de la pression de vapeur saturante du TCE à une variation de température (inspiré de Mendoza et al., 1990)

Dans le milieu naturel, des études ont montré que la volatilisation est aussi dépendante d'autres paramètres statiques ou dynamiques :

- ▶ la teneur en eau du milieu poreux : une saturation en eau importante empêche la volatilisation et ralentit les mouvements de vapeurs (Yoon et al., 2002 ; Acher et al., 1989),
- ▶ la saturation en phase huile : une très faible saturation réduit la volatilisation (McCarthy et Johnson, 1993 ; Wilkins et al., 1995 ; Gidda et al., 1999),
- ▶ les caractéristiques du milieu poreux : les hétérogénéités, la taille des grains ainsi que leur distribution influencent la volatilisation (Cho et al., 1993 ; Wilkins et al., 1995 ; Popovicova et Brusseau, 1998 ; Gidda et al., 1999 ; Yoon et al., 2002),
- ▶ la présence d'une couverture imperméable (Falta et al., 1989 ; Mendoza et McAlary, 1990),
- ▶ les fluctuations de la nappe : une baisse du niveau augmente temporairement les concentrations en TCE gazeux tandis qu'une hausse leur fait retrouver leurs valeurs initiales (McCarthy et Johnson, 1993),
- ▶ les infiltrations d'eau : elles provoquent un déséquilibre des concentrations dans toutes les phases (Cho et al., 1993 ; Jellali, 2000).

Dans le cas de transferts passifs de vapeurs, un équilibre local a été expérimentalement constaté entre le polluant en phase huile et l'air (Johnson et al., 1987 ; McClellan et Gillham, 1992 ; Bloes et al., 1992 ; Benremita, 2002). La grande volatilité du TCE explique cet état de faits (Mendoza et Frind, 1990 ; Schaefer et al., 1998). L'hypothèse d'équilibre local instantané semble donc bien adaptée au mécanisme de volatilisation.

2.4.2 Dissolution du composé en phase huile

A l'identique de la volatilisation, le potentiel d'un composé à passer d'une phase organique à l'eau est uniquement fonction de sa solubilité, s'il est seul, mais également de sa fraction molaire, si d'autres éléments sont présents. La solubilité est nettement moins dépendante de la température que la pression de vapeur saturante : entre 10°C et 30°C, elle varie seulement de 10% (Jellali, 2000).

Même si certains modèles utilisent l'hypothèse d'équilibre local instantané (Abriola et Pinder, 1985), de nombreuses études ont montré que ce postulat n'était pas adapté à la description du

processus de dissolution. Ces études ont eu lieu en laboratoire (Powers et al., 1992 et 1994 ; Imhoff et al., 1994) ou sur le terrain (Mackay et al., 1985 ; Mercer et Cohen, 1990 ; Powers et al., 1991) où des concentrations en phase aqueuse sensiblement inférieures à celles attendues ont été observées. D'après certains auteurs (Powers et al., 1992 ; Imhoff et al., 1993), l'hypothèse d'équilibre local est soumise à deux conditions : une forte saturation en polluant et une très faible vitesse d'écoulement. Dans ces circonstances, les équilibres ont souvent le temps d'être atteints. Ces hypothèses sont satisfaites dans notre cas, nous considérerons donc l'équilibre local instantané dans le cas de la dissolution.

Le cas échéant une cinétique de dissolution est considérée dans les modèles (Hunt et al., 1988 ; Sleep et Sykes, 1989 ; Miller et al., 1990 ; Powers et al., 1991). Ces derniers utilisent tous une cinétique du premier ordre similaire à celle permettant de qualifier les transferts de masse entre l'eau et le milieu poreux (Equations 11 et 12) mais différent dans son expression. Les relations empiriques utilisées sont de la forme :

$$S_h = \frac{k_f \cdot l_c}{D_l} = a + b \cdot R_e^m \cdot S_c^n \cdot \varepsilon_p^q \text{ avec } R_e = \frac{L \cdot v_p \cdot \rho_p}{\mu_p} \text{ et } S_c = \frac{\mu_p}{\rho_p \cdot D_l} \quad (48)$$

Avec : S_h = Nombre de Sherwood
 k_f = Coefficient de transfert de masse cinétique en $m \cdot s^{-1}$
 l_c = Epaisseur de la couche limite fluide en m
 D_l = Coefficient de diffusion moléculaire d'un composé situé à l'interface entre les fluides en $m^2 \cdot s^{-1}$
 R_e = Nombre de Reynolds
 S_c = Nombre de Schmidt
 ε_p = Fraction volumique de la phase organique
 a, b, n, m et q = Constantes empiriques
 L = Dimension caractéristique du phénomène en m (diamètre pour une conduite)

Bilan : apport de la bibliographie pour le choix du modèle conceptuel et numérique

Le modèle choisi est basé sur un couplage entre les équations de convection/dispersion et de l'écoulement (cf. Equations 1 et 23). Ces équations sont issues de bilans de masse exprimés en molarité ; les variables seront la concentration molaire et la pression associée à une vitesse moyenne molaire. Les flux dispersifs et convectifs sont calculés respectivement en utilisant la loi de Fick et la loi de Darcy. Les mécanismes d'échanges entre phases, intégrés dans ce modèle sont : la sorption et la volatilisation/dissolution (passage d'un composé de l'eau à l'air et réciproquement), en supposant à chaque fois un équilibre local instantané entre les phases. La volatilisation (entre phase organique et phase gazeuse) et la dissolution (entre phase organique et phase aqueuse) seront prises en compte pour l'application des conditions aux limites, là encore l'équilibre local instantané sera considéré même si cela est plus discutable pour le mécanisme de dissolution.

Les relations phénoménologiques retenues sont :

- ▶ Millington et Quirk (1961) pour la tortuosité,
- ▶ Van Genuchten (1980) et Mualem (1976) pour la courbe de rétention d'eau,
- ▶ Mualem (1976) et Parker et al. (1976) pour les courbes de conductivité hydraulique ou aéraulique.

En l'absence de tout mouvement volontaire de la phase d'intérêt et dans l'étude du transfert unidirectionnel de TCE à travers un sable, la hiérarchisation des mécanismes est la suivante :

► pour l'air, le mécanisme de transport prépondérant est la diffusion gazeuse, suivi par la convection générée par un important gradient de densité entre l'air non chargé et le mélange air/TCE ; en dernier lieu viennent la dispersion cinématique gazeuse qui lui est associée et la diffusion aqueuse. Le mécanisme d'échanges entre phases participant le plus au retard, est la dissolution de TCE gazeux en TCE aqueux. La sorption est un mécanisme secondaire (*Remarque : à proximité immédiate de la zone source, le transport se fait majoritairement par convection*),

► pour l'eau, il n'y a pas de mouvement convectif (la convection liée au poids des traces dissoutes est négligeable), le seul mécanisme de transport est la diffusion, tandis que l'unique mécanisme d'échanges entre phases dans notre cas est la sorption. (*Remarque : si de l'air était présent, la volatilisation serait le mécanisme prédominant d'échanges entre phases.*)

La plupart des paramètres gérant le transport (coefficient de diffusion aqueuse, masse volumique de mélange...) et les échanges entre phases (concentration maximale dans l'air, constante de Henry...) sont très sensibles à une variation de température (cf. Figure 25 ; Figure 29 ; Figure 33), de teneur en eau (la plupart des équations sont fonction de la teneur en fluide) et pour certains à une modification de la pression (cf. Equation 23). Dans nos essais, il a donc fallu limiter au maximum et contrôler rigoureusement les variations de ces trois paramètres.

Un choix dans les valeurs de certaines propriétés physico-chimiques du TCE a pu être fait (Tableau 10). Cependant, les valeurs extrêmes qu'elles peuvent prendre sont également importantes car elles ont servi de base à des études de sensibilité.

Tableau 10 - Valeurs retenues pour les propriétés physico-chimiques du TCE à 20°C et impact de la température sur celles-ci

Trichloréthylène / N° CAS 79-01-6 / N° EINECS 201-167-4		
Propriété chimique	Valeur retenue	Impact de la température
<i>Masse volumique de la phase gazeuse (mélange air/TCE à saturation)</i>	1,53kg.m ⁻³ Equation 29	Intermédiaire
<i>Viscosité dynamique de la phase gazeuse (mélange air/TCE à saturation)</i>	1,63.10 ⁻⁵ Pa.s Equation 40	Faible
<i>Concentration de la phase gazeuse à la pression de vapeur saturante</i>	0,419g.l ⁻¹ Equation 47	Important
<i>Coefficient de diffusion à l'air libre</i>	8,1.10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹ Equation 31	Faible
<i>Constante de Henry</i>	0,33 Equation 33 (Munz et Robert, 1987)	Important
<i>Teneur maximale de l'eau en TCE (solubilité)</i>	1,27g.l ⁻¹ Equations 47, 32 et 33	Faible
<i>Coefficient de diffusion à l'eau libre</i>	7,9.10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹ Equation 24	Important

La prédominance du mécanisme de diffusion dans le transport des vapeurs ou dans celui des traces dissoutes, confirme notre choix (conclusions du chapitre 1) de se concentrer en premier lieu sur l'étude de ce processus avant d'étudier l'ensemble des mécanismes du transfert de TCE de façon plus globale.



Chapitre 3

Matériel et méthodes



3 MATERIEL ET METHODES

L'objectif de cette partie est de décrire les objets de cette étude (milieu poreux et polluant) et les moyens mis en œuvre pour la mener à bien (méthode analytique, dispositifs physiques et code numérique). De plus, un certain nombre de mesures ou tests préliminaires ont dû être réalisés afin de caractériser le sable, de quantifier le polluant sous toutes ses phases ou encore de dimensionner certains équipements ; ils sont également présentés dans ce chapitre.

Remarque : sauf mention contraire toutes les valeurs numériques sont données avec leur intervalle de confiance à 95% (mode de calcul détaillé en Annexe 2) et non avec leur écart-type.

3.1 Objets de l'étude - polluant et milieu poreux

3.1.1 Trichloréthylène et autres produits chimiques utilisés

Les principales caractéristiques physico-chimiques du TCE ont déjà été détaillées en partie 1.2. Dans ce travail, le TCE employé était de marque Sigma-Aldrich d'une pureté supérieure à 99,5%. Par ailleurs, les différents isomères du dichloréthylène : 1,1-dichloroéthylène (noté 11DCE), cis-1,2-dichloroéthylène (noté 12DCECis) et trans-1,2-dichloroéthylène (noté 12DCETrans), ont également été utilisés dans cette étude. Le 11DCE était de marque Fluka (pureté \geq 99,5%), tandis que les 12DCE étaient vendus par Sigma Aldrich (pureté \geq 98%) sous forme d'un mélange cis/trans en proportions 30%/60%.

Deux n-hexanes issus de fabricants différents ont été employés successivement comme solvant d'analyse, de dissolution et d'extraction : un premier synthétisé par Sigma Aldrich (pureté \geq 97%) et un second de marque UniSolv (Merck), conseillé pour les analyses en GC/ECD (pureté \geq 99,5%).

3.1.2 Sable H2F

Certains paramètres des équations de l'écoulement et du transport (Equations 26 ou 38 et 39) tels que la porosité, les coefficients de partage avec le solide, la dispersivité longitudinale, la perméabilité intrinsèque, la perméabilité relative, la courbe de rétention d'eau (et donc les paramètres de Van Genuchten - cf. partie 2.1.2) sont des caractéristiques du milieu poreux étudié. Afin de baser la simulation des essais sur une réalité physique, il est essentiel de connaître ces paramètres avec précision.

∞ Données bibliographiques

Le milieu poreux principal est un sable de dénomination commerciale H2F, aux caractéristiques proches de celles de l'aquifère alsacien, qui a déjà fait l'objet de plusieurs études dont celles portant sur le bassin expérimental SCERES de l'IFARE (Jellali, 2000 ; Benremita, 2002 ; Bohy, 2003). Sa courbe granulométrique est présentée en Figure 34. C'est un sable moyen (diamètre moyen, noté d_{50} de 450 μ m), homogène (coefficient d'uniformité de 2,1), quasi exclusivement constitué de silice (Tableau 11). La surface spécifique de ce milieu poreux est de 0,5m² par gramme de sable, la capacité d'échange cationique de 0,34meq pour 100g de sable et la teneur en carbone organique de 0,09% en masse (analyses IFP).

Tableau 11 - Composition chimique du sable H2F (Jellali, 2000)

Constituant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO
Masse (%)	97,5	1,28	0,90	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01

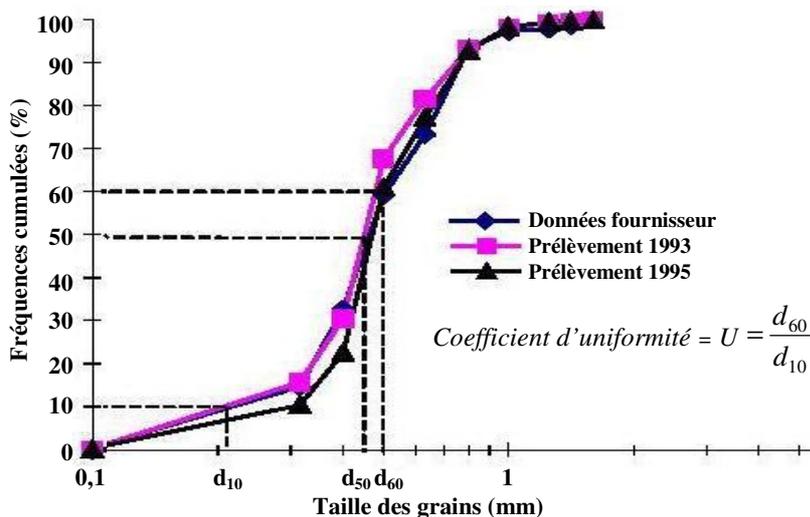


Figure 34 - Courbe granulométrique du sable (Van Drope, 1997)

Ce sable contenant très peu de matière organique et assez peu d'oxydes métalliques (Tableau 11) est donc logiquement, peu sujet à la sorption de composés organiques (cf. partie 2.1.1) ; l'approximation de celle-ci par des isothermes de sorption simples (linéaire ou de Freundlich) ne devrait donc pas poser de problème majeur.

Des mesures de sorption de TCE aqueux sur ce sable ont été réalisées à l'IFARE (Benremita, 2002) au moyen d'expériences de traçage en colonnes lors desquelles des créneaux de différentes concentrations en TCE ont été injectés en pied de colonne, les caractéristiques initiales de la matrice poreuse étant connues (Priddle et Jackson, 1991 ; Wise, 1993). Dans la gamme de concentrations testées, on peut dire que l'utilisation d'un modèle linéaire avec Kd_w de $2,2 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot kg^{-1}$ permet une description satisfaisante des données expérimentales (Figure 35). A titre de comparaison, le modèle de Freundlich a également été ajusté. Avec les paramètres suivants : Kd_w de $1,8 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot kg^{-1}$ et degré de non linéarité de 1,08, on obtient un écart type de 5% au lieu de 8% pour l'isotherme linéaire. Pour des raisons de simplicité et de faible degré de non linéarité, l'approximation linéaire a été retenue.

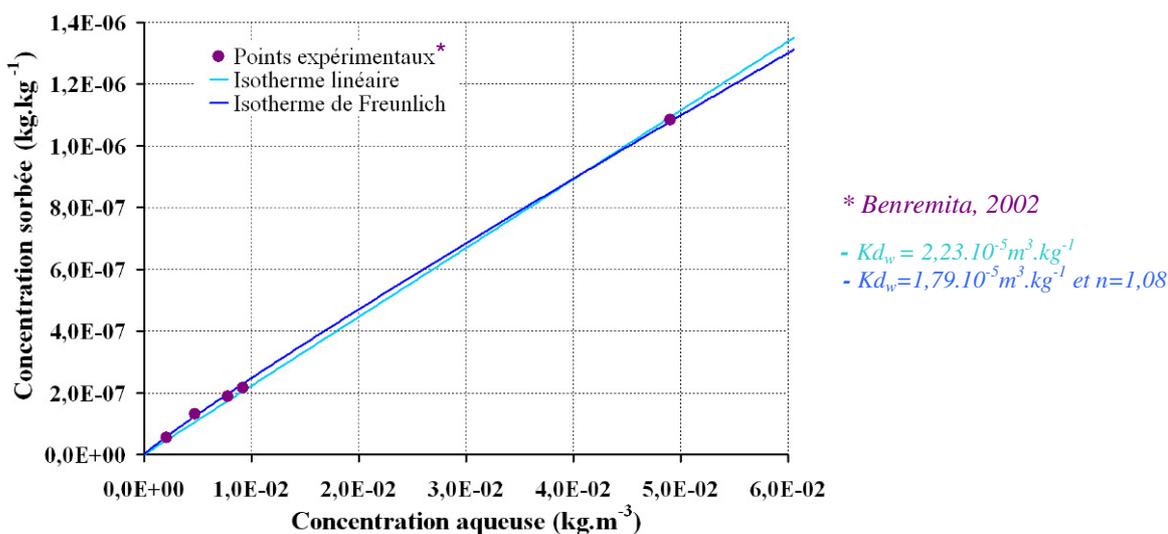


Figure 35 - Isotherme de sorption du TCE_w sur le sable H2F à 20°C

Des mesures réalisées à l'IFARE ont permis en outre de déterminer la porosité, 40%, la masse volumique apparente sèche, $1,59 g \cdot cm^{-3}$, la masse volumique des grains, $2,65 g \cdot cm^{-3}$, la dispersivité

longitudinale mesurée en colonne, 1mm (légèrement supérieur à d_{50} - cf. partie 2.1.1), la courbe de rétention d'eau au moyen de tensiomètres et donc ses paramètres de Van Genuchten n et α (cf. Equation 13). D'après Benremita (2002) S_{rw} , n et α valent respectivement 15%, 4,23 et $0,11\text{cm}^{-1}$, tandis que Bohy (2003) trouve 23,5%, 4,23 et $0,11\text{cm}^{-1}$ et Dridi et Schäfer, (2006) 15%, 2,68 et $0,145\text{cm}^{-1}$. La hauteur de frange capillaire théorique ($1/\alpha$ - cf. Figure 24) est donc de 6,9cm ou de 9,1cm.

Par ailleurs, une méthode semi-physique basée sur l'exploitation de la courbe granulométrique du sable permet également de déterminer ces paramètres de forme et d'échelle. Cette méthode est présentée en détail en Annexe 1 et donne comme résultats $n=4,9$ et $\alpha=5,5\text{cm}$.

L'intérêt de ces paramètres est de disposer d'une expression pour le calcul du profil de teneur en eau en fonction de la profondeur (cf. Equation 13), utile lors de certaines simulations, mais également d'avoir accès aux courbes de perméabilités relatives théoriques du sable à l'air, k_{ra} et à l'eau, k_{rw} (cf. Equations 16). Les différentes approximations des courbes de perméabilités relatives et de rétention d'eau (Benremita, 2002 ; Bohy, 2003 ; Dridi et Schäfer, 2006 et par extrapolation de la granulométrie) sont représentées en Figure 36.

∞ Mesures préliminaires

Lors de nos essais, le tassement du sable, lié à la façon de faire du manipulateur, est susceptible d'être différent de celui pour lequel les paramètres ont été mesurés précédemment. Or une différence de tassement, peut être responsable d'une modification de paramètres tels que la rétention de l'eau, la porosité, la conductivité hydraulique... Ces derniers ont donc été quantifiés dans nos conditions expérimentales.

Au cours des essais de nombreux profils de teneur en eau ont été mesurés grâce à un banc gammamétrique (cf. partie 3.2.3). Par calage des paramètres de Van Genuchten sur un profil moyen (essai de transfert du 11 Septembre 2007 au 5 Juin 2008 - Voir chapitre 5), des valeurs de $S_{rw}=12,8\%$, $n=2,91$ et $\alpha=0,158\text{cm}^{-1}$ ont été obtenues ; celles-ci seront retenues pour la suite de notre étude.

Ce log moyen ainsi que les courbes modélisées de rétention d'eau et de perméabilités relatives sont également représentés sur la Figure 36.

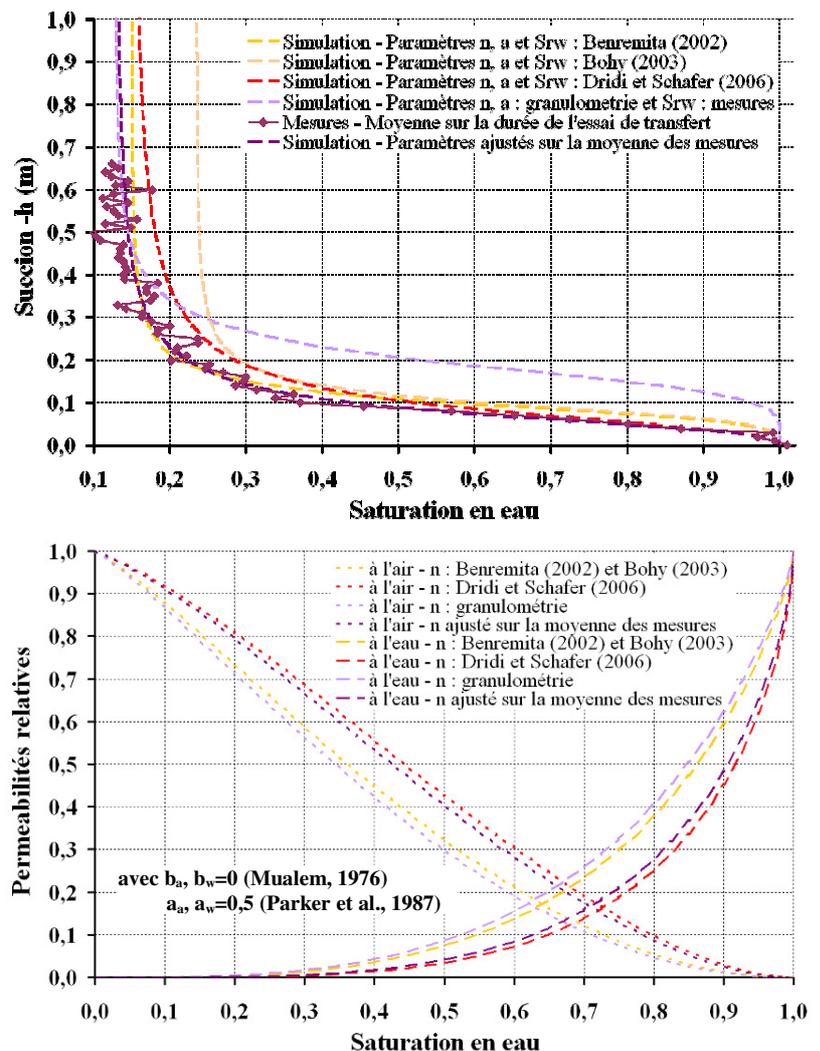


Figure 36 - Courbes de rétention d'eau et de perméabilités relatives modélisées à l'aide de la formule de Van Genuchten (1980)

La perméabilité intrinsèque du sable H2F a également été quantifiée au moyen d'une expérience dans laquelle on impose une charge hydraulique constante sur une colonne de sol remplie de la même façon que pour un essai et préalablement saturée en eau. Concrètement, une lame d'eau de hauteur constante est maintenue en tête de colonne, afin d'avoir accès au débit d'eau percolant à travers le sable en régime permanent. On obtient ainsi la conductivité hydraulique du milieu poreux, K'_w (ou perméabilité des hydrogéologues) reliée à la perméabilité intrinsèque par la formule suivante (rappelée par Bohy, 2003) :

$$K'_w = \frac{\rho_w \cdot g}{\mu_w} k^* \quad (49)$$

Des valeurs de $8,4 \cdot 10^{-4} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \pm 9,9\%$ (sur 4 remplissages) et $8,6 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$ ont été mesurées, pour les conductivité hydraulique et perméabilité intrinsèque. Cette expérience a également permis de déterminer une porosité de $40,1\% \pm 2,2\%$ (sur 4 remplissages) pour ce sable.

Des mesures de sorption de TCE gazeux sur le sable H2F ont été réalisées dans le cadre de ce travail selon un protocole détaillé en Annexe 3 et une méthode analytique décrite en partie 3.3.5. Nous n'avons mesuré qu'un seul point de l'isotherme (imposer une concentration constante, différente de la pression de vapeur saturante dans l'air sur plusieurs jours est difficile avec les moyens dont nous disposons) mais réalisé cinq réplicats. En considérant l'isotherme de sorption du TCE gazeux sur ce sable comme linéaire, nous avons obtenu un K_{d_a} de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Figure 37). La répétabilité de cette mesure n'est pas excellente ($\pm 108\%$ sur 5 mesures). Cependant, devant la très faible valeur de ce coefficient de partage et donc le très faible impact de la sorption gazeuse sur le retard du transport, il n'était pas essentiel d'améliorer le protocole expérimental afin de déterminer plus précisément ce coefficient. On remarque néanmoins que le K_{d_a} mesuré est bien du même ordre de grandeur que le K_{d_w} .

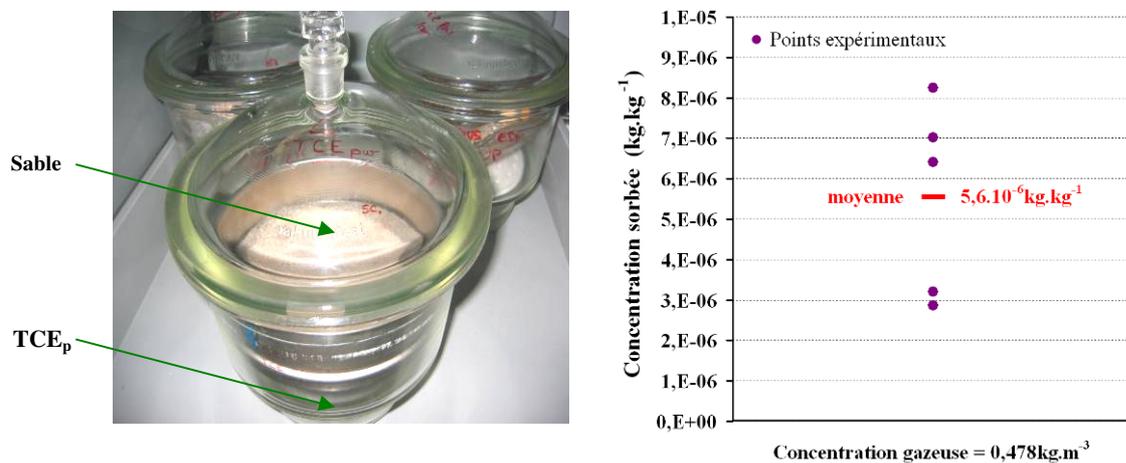


Figure 37 - Cellule et mesures permettant de connaître un point de l'isotherme de sorption à 23°C du TCE_a sur le sable H2F

Des mesures analogues ont été réalisées sur le fritté sur lequel repose le sable en bas de colonne (Figure 38). En effet, c'est également un milieu poreux dont il faudra tenir compte dans nos simulations. Il s'agit d'un fritté de verre de grain 0 et de 6,7mm d'épaisseur. Peu de données "fournisseurs" existent sur celui-ci puisque la norme ISO4793 relative à la fabrication de frittés, impose seulement une relation entre son grain et un domaine de diamètre de pores. Une porosité de $37,3\% \pm 7,3\%$ (sur 15 mesures) et une perméabilité intrinsèque de $1,4 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \pm 12\%$ (sur 4 mesures) ont été déterminées pour ce fritté.

Remarque : la sorption étant un mécanisme secondaire dans la migration des vapeurs de TCE (cf. conclusion du chapitre 2), les essais chargés de la quantifier ont été présentés dans ce chapitre et non dans les parties expérimentales de ce mémoire proprement dites (chapitres 4 et 5).

Les principales caractéristiques du sable de notre étude sont résumées dans le Tableau 12.

Tableau 12 - Propriétés du sable H2F à 20°C (sauf mention contraire)

Propriété physico-chimique	Valeur retenue
Densité apparente - ρ_b	1,59g.cm ⁻³
Porosité - ε	40%
Saturation résiduelle - S_{rw}	13%
Paramètres de Van Genuchten - n et α	2,9 et 0,158cm ⁻¹
Coefficient de sorption de la phase aqueuse et gazeuse sur le sable - Kd_w et Kd_a (23°C)	2,2.10 ⁻⁵ m ³ .kg ⁻¹ et 1,2.10 ⁻⁵ m ³ .kg ⁻¹
Perméabilité intrinsèque - k^*	8,6.10 ⁻¹¹ m ²
Dispersivité longitudinale - α_L	1mm

L'étude bibliographique sur les dispositifs expérimentaux et les moyens analytiques d'étude du TCE (partie 1.3), a permis de faire un certain nombre de choix préliminaires (matériaux du dispositif, technique de prélèvement, types de quantification...) et a ainsi contribué à la définition des moyens mis en place dans cette étude ; ces derniers font l'objet des parties suivantes.

3.2 Moyens physiques - dispositifs expérimentaux instrumentés

A titre de rappel, deux grandes familles d'expériences sont prévues dans le cadre de cette thèse en réponse à des objectifs distincts ; ceux-ci seront détaillés dans les chapitres 4 et 5 traitant de ces essais. Ainsi, nous avons mené :

- ▶ des **expériences de diffusion** en cellule de petite taille avec comme principal but de vérifier la validité des pratiques et/ou de la théorie dans notre cas particulier en ce qui concerne les paramètres physico-chimiques liés à la diffusion (coefficient de diffusion, tortuosité...),
- ▶ des **expériences de transfert** en colonne de sol avec un profil de teneur en eau hydrostatique ; l'objectif premier est ici de comprendre le comportement d'une source de pollution réelle en zone non saturée.

Ainsi deux dispositifs expérimentaux "colonne" adaptés à ces objectifs particuliers ont été conçus.

3.2.1 Cellule de diffusion et colonne

La principale idée suivie lors de la conception de ces dispositifs est la modularité. Ils sont tous deux constitués de trois éléments interchangeables (Figure 38) :

- ▶ une "colonne" dans laquelle est placé l'échantillon de milieu poreux retenu par un fritté ; celle-ci est décimétrique ou métrique,
- ▶ deux réservoirs d'environ 5cm de hauteur chacun : l'un dit "amont" où l'on introduit l'espèce étudiée et l'autre dit "aval" où celle-ci aboutit après avoir traversé l'échantillon de sable ; deux cavités amont différentes ont été conçues pour un seul type de cavité aval afin de s'adapter aux besoins des différentes expériences prévues.

Les plans de la colonne, de la cavité aval et des cavités amont sont détaillés en Annexe 4.

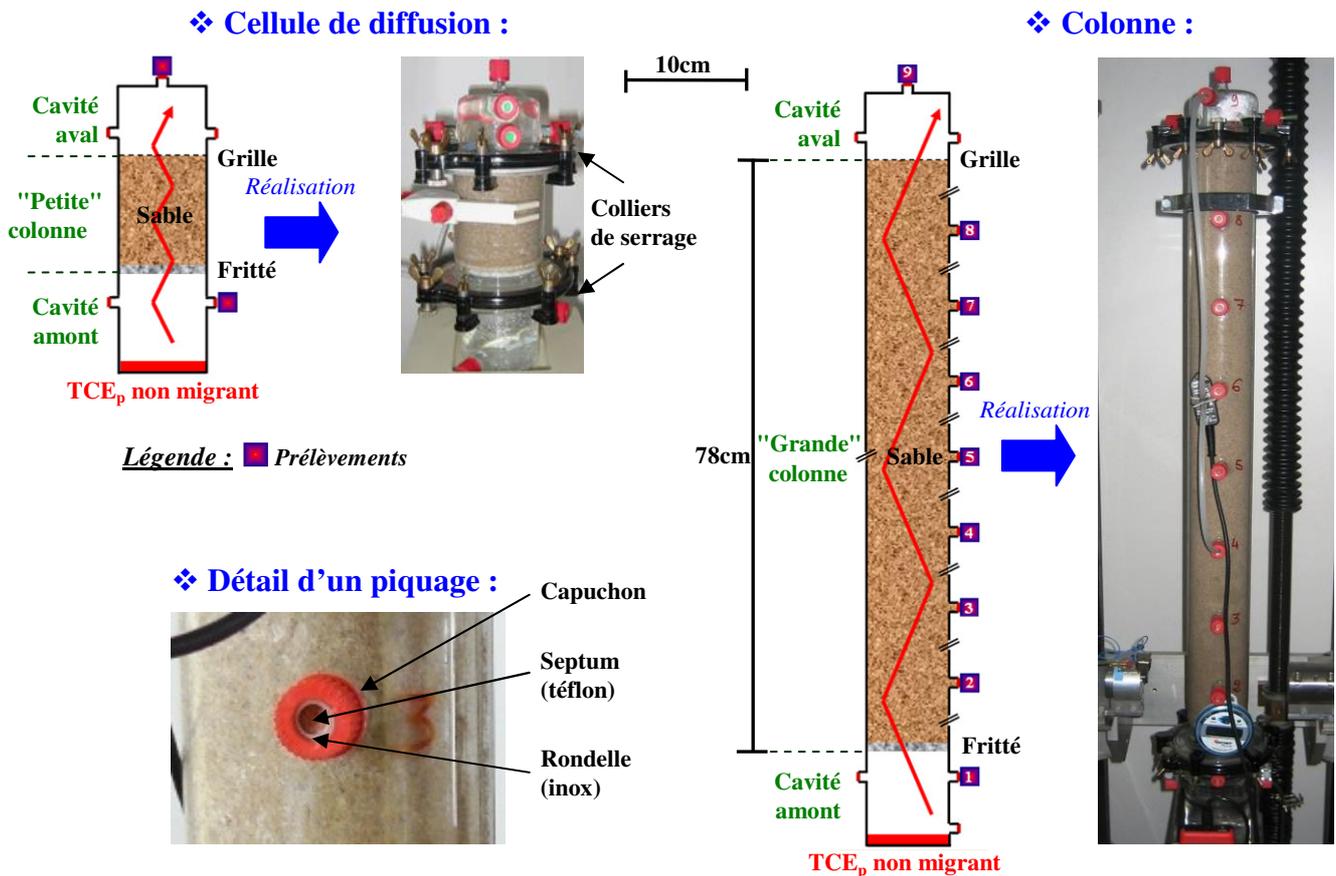


Figure 38 - Dispositifs expérimentaux de l'étude - schéma et réalisation

Ces dispositifs semblables, sont cylindriques et ont été réalisés en verre. Le diamètre du tube constitutif (7cm intérieur) a été choisi afin :

- ▶ d'être un standard de l'industrie (limitation des coûts de réalisation),
- ▶ de permettre au dispositif de contenir assez de fluides (prélèvements ne perturbant pas sensiblement le déroulement des essais),
- ▶ de pouvoir créer une grande colonne d'une taille raisonnable telle que sa hauteur soit supérieure à 10 fois son diamètre (écoulements pouvant être considérés comme unidirectionnels), adaptée aux équipements dont nous disposons (banc gamma...) et aux caractéristiques du sable H2F (ZNS avec une teneur en eau uniforme suffisamment grande au dessus d'une frange capillaire complète).

La hauteur de la petite colonne a été choisie afin d'être raisonnable devant la taille des cavités (on cherche à qualifier le sable) tout en restant relativement petite pour minimiser la durée des expériences. L'idée est donc de créer des cavités d'une hauteur minimale.

Un nombre minimum d'ouvertures a été prévu dans chacun des éléments afin de permettre les prélèvements, le passage des sondes, des tuyaux de recirculation de fluides... A l'origine, quatre piquages sur deux niveaux étaient nécessaires en cavité amont et six en cavité aval (cf. Annexe 4). Ce sont de petits tubes de verre filetés (diamètre 8mm intérieur) fermés par un ensemble septum en téflon (seul composant au contact du milieu intérieur de la colonne), rondelle et capuchon (cf. Figure 38). Des contraintes de façonnage du verre ont imposé une hauteur minimale de cavité de 5cm.

Les surfaces de contact entre les différentes parties du dispositif sont rodées et l'étanchéité du système est assurée par de la graisse à vide et deux colliers de serrage.

L'étude bibliographique sur les mécanismes de transport et d'échanges entre phases du TCE (chapitre 2) a largement montré que l'impact de la teneur en eau, de la température et d'éventuelles variations internes de pression sur ceux-ci était important. Ces paramètres ont donc été suivis en continu lors de nos expériences. Un banc gammamétrique a rendu possible le contrôle de la teneur en eau le long de la colonne (Oostrom et al., 1998 ; Gerard-Marchand, 1998 ; Szenknect, 2003 ; Pires, 2005) tandis que diverses sondes ont permis un suivi de la température et la pression.

3.2.2 Banc gammamétrique et mesure de la teneur en eau

⌘ Présentation

Ce banc, légué par le CSTB (Centre Technique et Scientifique du Béton) de Grenoble au début de cette étude, est constitué (Figure 39) :

- ▶ d'un châssis sur lequel est fixée la colonne,
- ▶ d'un bloc émetteur contenant une source radioactive collimatée,
- ▶ d'un bloc détecteur se composant d'un cristal de scintillation collimaté (en NaI), d'un photomultiplicateur et d'un système de comptage électronique.

L'ensemble émetteur/récepteur est solidaire et peut se déplacer par translation verticale et/ou horizontale au moyen d'un moteur pas à pas. Des butées de fin de courses ont été installées et un point de référence fixé. L'acquisition et le déplacement se pilotent par un programme développé en langage QUICK BASIC.

En fonctionnement, la source radioactive émet des photons gamma qui sont détectés par la sonde collimatée. L'atténuation de ce rayonnement est fonction des milieux traversés et de leurs caractéristiques. Ainsi, en chaque point, par différence entre des mesures réalisées en milieu sec (seule cause d'atténuation : le sable), et d'autres réalisées en cours d'essai (double cause d'atténuation : le sable et l'eau), il est possible de connaître la saturation en eau. Le calcul se fait au moyen de la loi de Beer Lambert adaptée (Gerard-Marchand, 1998) :

$$S_w(z) = \frac{1}{\varepsilon \cdot \mu'_w \cdot \rho_w \cdot d} \ln \left(\frac{N_s(z)}{N(z)} \right) \quad (50)$$

Avec : N_s , N = Comptages à travers la colonne sèche et "humide" en nombre de coups
 μ'_w = Coefficient moyen d'atténuation massique de l'eau en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 d = Diamètre intérieur de la colonne en cm

Les mesures réalisées en milieu sec permettent également de vérifier l'homogénéité du sable de la colonne et donc de valider son remplissage avant tout lancement d'essai.

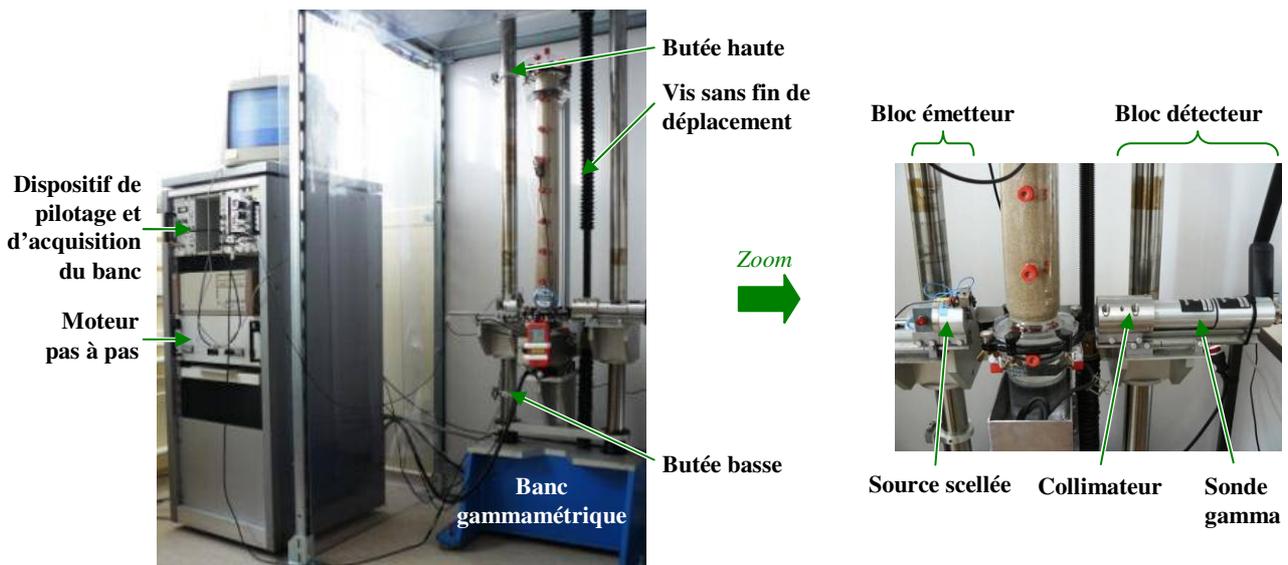


Figure 39 - Instrumentation du dispositif expérimental

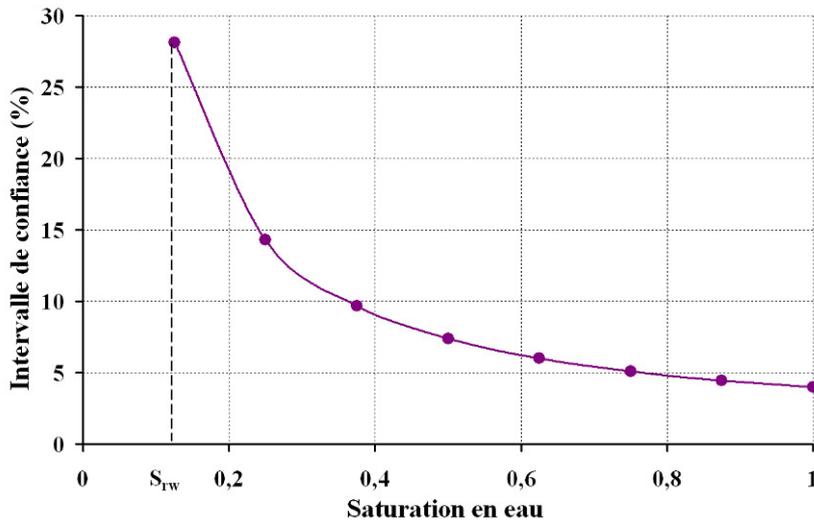
∞ Dimensionnement de la source et mesures préliminaires

Parmi les radionucléides existants, seuls ^{241}Am , le ^{152}Eu , le ^{137}Cs et le ^{133}Ba sont utilisables en tant que source de photons gamma permettant une quantification stable de la teneur en eau pour les raisons suivantes :

- ▶ un temps de demi-vie raisonnable. Des essais de longues durées sont prévus : afin de ne pas compliquer inutilement leur interprétation, la décroissance de la source ne doit pas être sensible pendant leur durée. De plus, une source scellée conforme est réformée au bout de 10ans, il est donc intéressant que la demi-vie de son radionucléide soit supérieure à la dizaine d'années mais il n'est pas nécessaire qu'elle soit de l'ordre du millier d'années,
- ▶ un ou des pic(s) du spectre d'émission gamma de forte intensité.

Pour sa fréquence d'utilisation dans cette application, la bonne atténuation de ses photons lorsqu'ils traversent de l'eau, l'excellente efficacité du détecteur dans ce cas et sa disponibilité auprès du fournisseur, nous avons choisi d'utiliser une source d' ^{241}Am (rayonnement gamma de 26,35keV et 59,54keV). La pièce n'étant pas déclarée ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement), l'activité maximale possible pour cette source est de **370M bq**.

Grace au code de simulation du transport de photons gamma (ou X), Macalu (Tola, 1995), il a été possible de vérifier que cette activité permettrait une mesure suffisamment précise de la teneur en eau dans nos conditions expérimentales (Figure 40). Pour cela, la géométrie des blocs émetteur et détecteur a dû être définie ainsi que celle du milieu traversé par les photons entre ces deux éléments ; à savoir la colonne de verre, le sable et éventuellement l'eau. Diverses conditions hydriques ont été testées allant du sable sec au sable saturé en eau, donnant des intervalles de confiance théoriques entre 32% (sable à saturation résiduelle en eau) et 6% (sable saturé).



Données de la simulation :

- Temps de comptage = 60s,
- $\mu'_w = 0,193\text{g.cm}^{-2}$ (Szenknect, 2003),
- fenêtre d'énergie = 0,1keV/canal.

Figure 40 - Incertitudes sur la mesure de teneur en eau théoriquement donnée par une source $d^{241}\text{Am}$ placée dans le dispositif

Au moyen de deux cuves en plexiglas remplies d'eau différant uniquement par leur épaisseur, il a été possible de mesurer le coefficient moyen d'atténuation massique de l'eau dans nos conditions : $0,195\text{g.cm}^{-2} \pm 1,3\%$ (sur 3 mesures) a été obtenu grâce à la formule suivante :

$$\mu'_w = \frac{\ln(N_1 / N_2)}{x_2 - x_1} \quad (51)$$

Avec : $N_1, N_2 =$ Comptages à travers les cuves 1 et 2
 $x_1, x_2 =$ Dimensions des cuves 1 et 2

3.2.3 Sondes et capteurs

Les sondes de température et de pression ont été choisies pour permettre un suivi en continu de ces paramètres avec une précision raisonnable. Il s'agit :

- d'un **thermo-hygromètre** - Figure 41 (marque : Escort Data Logging Systems ; modèle : Ilog EI-HS-D-32-L) enregistrant simultanément la température dans une gamme de mesure ($-40/+70^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$) et l'humidité de l'air. Une autre sonde de mesures de la température sans enregistrement, a permis le contrôle de cet appareil,



Figure 41 - Thermo-hygromètre



- d'un **capteur de pression différentielle** - Figure 42 (marque Analyt-MTC ; modèle GMH3150) à enregistrement en continu selon un cycle préprogrammé travaillant dans une gamme réglable. Une variation de 1Pa pouvant générer des flux convectifs liés à des gradients de pression (cf. 2.3.1), la gamme la plus précise du capteur ($0,1/10\text{Pa} \pm 0,1\text{Pa}$) a été utilisée. Cette sonde est reliée physiquement au dispositif par deux tuyaux ; une tare initiale permet de s'affranchir de leur géométrie. Pour des raisons de précision souhaitée et de réactivité de la plupart des matériaux avec le TCE, nous n'avons pas choisi un dispositif se plaçant dans la colonne.

Figure 42 - Capteur de pression

3.3 Moyens analytiques - méthode d'extraction et d'analyse du TCE

Nous rappelons que les objectifs de cette étude imposent la quantification du TCE sous trois de ses formes : aqueuse et gazeuse pour les expériences proprement dites et sorbée pour la mesure des coefficients de partage : Kd_w et Kd_a (cf. partie 3.1.2). Les choix analytiques préalables (déjà explicités en conclusion du chapitre 1) sont :

- ▶ une méthode si possible unique de quantification du TCE contenu, quelle que soit la phase à analyser,
- ▶ un prélèvement ponctuel d'échantillons par le biais de seringues, suivi d'une extraction ou d'une dissolution du TCE présent dans de l'hexane (noté TCE_h), et d'une quantification en chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

3.3.1 Appareil d'analyse - GC/ECD

La chromatographie est une méthode de séparation fondée sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser à travers un substrat choisi. La particularité de ce type de chromatographie est d'opérer sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable sans qu'il y ait pour autant volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz.

Un appareil chromatographique comprend plusieurs éléments : un gaz vecteur, un injecteur avec insert, une colonne chromatographique, contenant une phase stationnaire greffée et une phase mobile gazeuse, placée dans un four et un détecteur (Figure 43). Le passage des molécules de l'échantillon dans le détecteur se traduit par un signal électrique qui apparaît sous forme de pics au niveau de l'enregistreur. Pour chaque pic, le temps au bout duquel il apparaît, est spécifique d'un des composés présents dans la solution injectée et du type de colonne utilisé, tandis que son aire est proportionnelle à la quantité de celui-ci.

La chromatographie repose sur plusieurs principes : la rétention d'un soluté par la phase stationnaire de la colonne, la séparation et l'efficacité chromatographique (caractérisation de la dispersion des molécules d'un soluté autour de son temps de rétention).

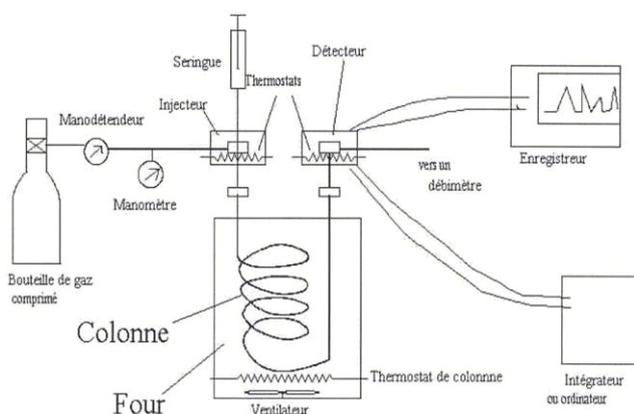
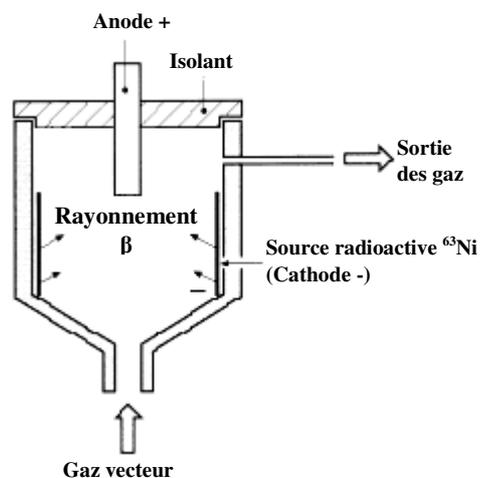


Figure 43 - Système chromatographique schématisé et GC/ECD du CEA

A l'origine, il n'était pas prévu d'acheter d'appareil de chromatographie pour ce travail, mais ceux disponibles au GRECA dès le début de cette étude (GC/MS - détecteur à spectrométrie de masse et GC/FID - détecteur à ionisation de flamme) et seuls pressentis initialement pour être utilisés, n'ont pas permis d'obtenir des résultats d'analyse de TCE exploitables tant en terme de limite de

détection que de stabilité malgré de très nombreux tests entre Septembre 2005 et Janvier 2006. Ainsi début 2006, le CEA a donné son accord pour l'achat d'un GC/ECD avec passeur automatique d'échantillons (cf. Figure 43).



Un détecteur à capture d'électrons contient une source radioactive de ^{63}Ni qui produit en permanence un rayonnement β (électrons). Lors de l'analyse de substances ayant des affinités pour ceux-ci, il y a création d'un courant d'ionisation (Figure 44), responsable du pic au niveau de l'enregistreur.

Ce type de détecteur, non universel est particulièrement adapté à l'analyse des composés halogénés (éléments électronégatifs) tels que le TCE. Sa non-universalité explique en partie qu'il reste nettement moins utilisé pour l'analyse de composés chlorés que ses homologues GC/FID et GC/MS. L'autre frein à son utilisation reste l'obtention souvent complexe d'autorisation de détention d'une source radioactive.

Figure 44 - Détecteur ECD (Tranchant, 1996)

Les caractéristiques du GC/ECD utilisé sont présentées dans le Tableau 13 :

Tableau 13 - Configuration du GC/ECD utilisé

Constituants	Configuration
<i>Appareil de chromatographie</i>	Clarus 500 (Perkin Elmer) avec passeur d'échantillons
<i>Injecteur</i>	Programmable en température / à division (Split)
<i>Colonne Généralités Phase</i>	Capillaire et apolaire / $L=30\text{m}$ / $\Phi_{int}=0,25\text{mm}$ 5% diphenyl - 95% diméthyl polysiloxane (Elite 5)
<i>Gaz Migration dans la colonne Fonctionnement détecteur</i>	Helium Azote
<i>Logiciel</i>	Turbomass

Remarque : la colonne capillaire plutôt courte, légèrement apolaire et contenant une phase stationnaire épaisse permet de retenir sensiblement le TCE et de ne pas réduire encore plus le domaine d'application de cet appareil que le détecteur ne le fait déjà.

3.3.2 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE dans l'hexane

∞ Généralités, objectifs et moyens d'amélioration de la méthode

Dans cette étude, le nombre d'échantillons à traiter est important, ce qui impose de définir une méthode permettant une **très bonne séparation** entre les pics du solvant et celui du composé à analyser ainsi qu'une **bonne résolution** des pics pour un **temps minimum d'analyse**. De plus, afin de perturber le moins possible le système, le **volume prélevé** lors de l'échantillonnage des essais doit être **minimal**. Concrètement, cela signifie qu'il est nécessaire de rechercher une limite de détection la plus basse possible. Par ailleurs, on a cherché à savoir **quantifier un maximum des produits de dégradation directs** du TCE : les différents dichloréthylènes (11DCE, 12DCEcis et 12DCEtrans - cf. Figure 27). En effet, même si les dégradations biologiques de ce COV restent des phénomènes lents comparés aux processus d'échange entre phases (cf. partie 2.2.2), il est important de pouvoir vérifier qu'elles sont bien négligeables dans nos expériences. Ce contrôle est très simple à mettre en place et n'ajoute pas d'étape analytique supplémentaire.

On peut définir deux grands axes d'amélioration d'une méthode GC ; ceux-ci sont à relier avec une optimisation de paramètres de la méthode d'analyse différents (Tableau 14) :

Tableau 14 - Principaux paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD à optimiser

Paramètres chromatographiques optimisés	Objectifs en rapport
▶ Température de l'injecteur	Meilleure séparation et quantification en un temps d'analyse minimum
▶ Température du four (de la colonne chromatographique)	
▶ Température du détecteur	
▶ Ratio de division	Limite de quantification la plus basse possible
▶ Volume de l'échantillon injecté	

∞ Optimisation des paramètres de la méthode

Dans le cadre d'une thèse précédente, l'optimisation des paramètres d'une méthode d'analyse de TCE en GC/FID a déjà été réalisée (cf. Tableau 6 - Emonet, 2003). Bien que l'appareil (détecteur, colonne...) diffère et que l'analyse de DCE n'ait pas été recherchée, ces paramètres constituent une excellente référence initiale pour construire notre méthode d'analyse. L'idée est d'abord d'obtenir une séparation et une quantification correcte du TCE en un temps minimum.

Un changement de température d'injecteur ou de détecteur ne modifie en rien la séparation des composés mais elle peut influencer la forme globale des pics (hauteur, traînée ... et donc limites de détection), tandis qu'une variation de la température du four agit sur ces deux paramètres.

Lors de l'**injection** d'un échantillon en GC, la totalité de celui-ci doit se volatiliser instantanément dans l'insert. L'injecteur doit donc toujours être à une température sensiblement plus élevée que la température d'ébullition des composés potentiellement présents dans les solutions à analyser. Le TCE est ici l'espèce chimique la moins volatile, l'injecteur doit donc se trouver à une température minimale de 87°C. Une **température d'injecteur constante de 150°C** a été retenue d'après des tests réalisés à 100°C, 150°C et 200°C (détails en Annexe 5).

Le **four** peut fonctionner à température constante ou suivre une programmation de celle-ci. Dans ce cas, la séparation des composés est meilleure mais les temps interanalyses sont plus importants ; le four devant descendre à la température initiale avant chaque nouvelle injection. Une dizaine de méthodes autour de 70°C (même ordre de grandeur que la température d'ébullition du TCE) ont été testées (détails en Annexe 5). Il en ressort que certaines programmations non isothermes du four permettent d'améliorer sensiblement la séparation des composés tout en conservant un temps interanalyses raisonnable. Le **four** a donc été programmé **en gradient de température** selon une séquence comprenant un premier **palier à 40°C pendant 3,5min** suivi d'une **montée en température à 20°C/min**, puis d'un **second palier à 80°C pendant 3,5 min**. Les temps d'analyse et d'interanalyses sont respectivement de 8,5min et 3,5min.

Le **détecteur** est vendu par les constructeurs comme fonctionnant de façon optimale entre 100°C et 300°C. Pour éviter les points froids dans le circuit, on le chauffe habituellement 10°C au dessus de la température maximale du four. Des températures de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C et 300°C ont été testées. Il en ressort que le **détecteur est stable uniquement à 300°C**, température choisie.

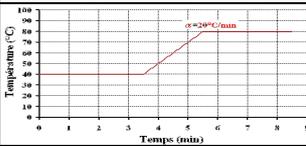
Puis, on a cherché à obtenir la plus faible limite de quantification possible : $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ nous a semblé une teneur raisonnable pour des analyses de TCE en GC/ECD (Nakano et al., 2000). Un GC quelconque est nettement plus reproductible en mode de division des échantillons ou **split** qu'en mode injection direct ou "on column". Une entrée de gaz dans la colonne avec un split de **1/15** de la quantité injectée, est le plus faible rapport de division classique. L'appareil a donc été programmé

ainsi. Il est également possible de régler le volume d'injection. On a choisi d'injecter la totalité d'une seringue de 0,5 μ l.

De nombreux problèmes de pollution lors de l'injection d'un échantillon par les précédentes analyses (forte affinité du TCE avec les matériaux en général), ont nécessité de régler au mieux le programme de rinçage/prélèvement de la seringue du GC. Le nombre de rinçages post injection a été augmenté par rapport aux programmes habituels afin de laisser le moins longtemps possible le TCE en contact avec la seringue (limite son vieillissement et les problèmes d'effet mémoire). Le nombre de rinçages : 4 en post-injection et 2 en pré-injection n'occasionne pas de problème de pollution. Chaque échantillon est pompé plusieurs fois (6 fois) avant analyse afin de limiter les risques de présence de bulles d'air dans la seringue.

Les paramètres optimisés sont résumés dans le Tableau 15 et un exemple de chromatogramme obtenu par cette méthode est présenté en Figure 45. Sur celui-ci, on remarque que les composés (TCE, 11DCE, 12DCECis et 12DCETrans) apparaissent logiquement dans l'ordre des températures d'ébullition croissantes. Bien que le pic du solvant soit assez étalé, le pic du TCE n'interfère pas avec ce dernier, il en est de même pour le 11DCE tandis que les 12DCE et l'hexane sont coélués ; une quantification précise des 12DCE n'est pas possible avec notre méthode analytique.

Tableau 15 - Paramètres de la méthode d'analyse du TCE en GC/ECD retenus

Paramètres	Valeurs retenues
Solvant d'analyse	Hexane
Température de l'injecteur	150°C
Température du four	
Durée d'une analyse / entre deux analyses	8,5min / 12min
Température du détecteur (ECD)	300°C
Mode / Ratio de division	Split / 15
Débit de la colonne	15ml.min ⁻¹
Volume de l'échantillon injecté	0,5 μ l
Rinçage de la seringue / Pompage de l'échantillon	2(pré) et 4(post) / 6(pomp)

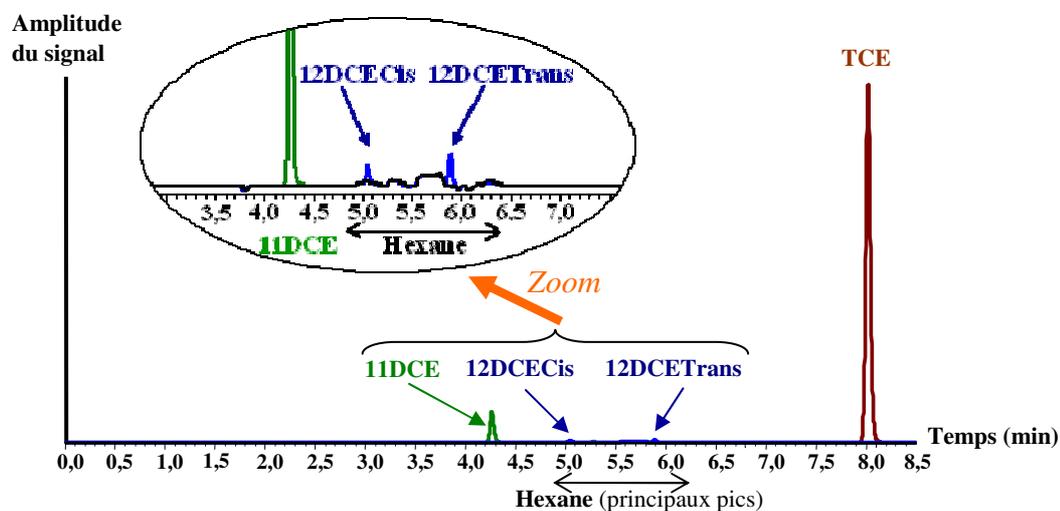


Figure 45 - Superposition de chromatogrammes d'analyse de solutions de 10mg.l⁻¹ de TCE, 11DCE et 12DCE (deux stéréoisomères)

Validation de la méthode d'analyse et étalonnage du GC/ECD

Afin de servir d'étalon, treize solutions contenant à la fois du TCE et des DCE (mélange $1/2$ de 11DCE, $2/6$ de 12DCE_{Trans} et $1/6$ de 12DCE_{Cis}) ont été fabriquées selon un mode opératoire strict détaillé en Annexe 5. Ces solutions ont des teneurs en TCE entre $0,2\mu\text{g.l}^{-1}$ et 70mg.l^{-1} . Les 12DCE n'étant pas quantifiables, leur présence dans les standards servira juste de test en "tout ou rien".

Les critères de validation d'une méthode analytique quelconque sont les suivants (EMEA, 1995) :

- ▶ l'exactitude compare les valeurs obtenues par cette méthode avec des références connues. Dans notre cas, ces données n'existent pas, ce critère n'a donc pas été évalué,
- ▶ la précision : **répétabilité** - exprime la différence entre plusieurs mesures réalisées dans les mêmes conditions de matériel et d'environnement par un seul opérateur sur une période de temps courte, et **reproductibilité** - exprime la différence entre plusieurs mesures réalisées dans des conditions de matériel différentes, par des opérateurs distincts en des temps et des lieux différents. Dans notre cas, l'environnement, le matériel et le manipulateur étant les mêmes, seule la notion de temps différent a été prise en compte,
- ▶ la **limite de détection** est la concentration la plus faible à laquelle le composé est détecté,
- ▶ la **limite de quantification** est la concentration la plus faible à laquelle le composé est quantifiable ; concrètement celle-ci correspond à un rapport : intensité de son pic sur bruit de fond supérieur à 10 (donnée constructeur) ou à la plus petite concentration mesurée avec une précision d'au moins 20% (EMEA, 1995) et la **gamme des concentrations quantifiables**,
- ▶ la **linéarité** exprime l'écart entre la courbe d'étalonnage et les résultats d'analyse des standards.

L'évaluation de ces paramètres dans le cas de notre méthode d'analyse a été conduite à partir des treize solutions précédemment décrites. Le Tableau 16 résume les résultats des différents critères ayant permis la validation de cette méthode et des étalons préparés.

Tableau 16 - Critères de validation de la méthode d'analyse en GC/ECD et du mode de fabrication des étalons

Critères	Limites de détection et "avant saturation"	Répétabilité	Gamme des teneurs quantifiable	Reproductibilité	"Linéarité"
Tests	Série de solutions du 2 Mai 2006	10 analyses de chacune des 12 solutions de TCE _h entre $0,2\mu\text{g.l}^{-1}$ et 15mg.l^{-1} Série du 2 Mai 2006	Série de solutions du 2 Mai 2006	Analyse des 5 réplicats des 11 solutions de TCE _h entre $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ et 15mg.l^{-1} 2 Mai 2006 ⇔ 10 Janvier 2008*	Courbes d'étalonnage du 21 Septembre 2007
Résultats	$0,2\mu\text{g.l}^{-1}$ - 15mg.l^{-1}	$8,8\% > \sigma > 0,7\%$ Détail en Annexe 5 $\sigma_{\text{moy}}=1,9\%$	$0,5\mu\text{g.l}^{-1}$-15mg.l^{-1}	$6,2\% > \sigma > 1,4\%$ Détail en Annexe 5 $\sigma_{\text{moy}}=2,6\%$	Déviations _{moy} = $2,7\%$ Déviations _{max} = $20,8\%$

(* 2006 : 2 Mai et 28 Septembre ; 2007 : 2 Février et 6 Juillet ; 2008 : 10 Janvier ; σ = écart type)

La répétabilité de l'analyse d'une solution de $0,2\mu\text{g.l}^{-1}$ de TCE est de 20,2%, quant à la solution de 70mg.l^{-1} , son injection dans le GC/ECD programmé avec la méthode analytique retenue, cause une saturation du détecteur. Ces deux solutions n'ont donc pas été prises en compte lors de l'évaluation des autres critères (cf. Tableau 16). Dans la pratique, on considère qu'une méthode analytique de ce type (et ses étalons) est exploitable si sa répétitivité moyenne est supérieure à 3%, sa reproductibilité moyenne meilleure que 5% et que les $3/4$ des standards ont une déviation inférieure à 10%. C'est le cas pour la méthode d'analyse du TCE_h présentée ici. Et cela malgré les multiples difficultés rencontrées :

- ▶ la grande volatilité du solvant et du TCE (fabrication et pérennité des étalons - précautions à observer indiquées en Annexe 5, injection dans le GC à température ambiante élevée...),

- ▶ la volonté de quantifier des traces,
- ▶ la mauvaise tenue au TCE de la plupart des septums assurant l'étanchéité des flacons,
- ▶ les appareils d'analyse non adaptés.

Ainsi onze standards, ont été définis dans la gamme 0,5µg.l⁻¹-15mg.l⁻¹ de TCE. La réponse d'un GC/ECD est pseudo linéaire dans une gamme de 10⁴ (donnée constructeur) mais son approximation par une parabole est meilleure. Ce domaine de concentration est trop important pour utiliser une unique courbe d'étalonnage ; nous en avons réalisé deux (Tableau 17) : l'une pour les petites concentrations (étalons de 0,8ppb à 100ppb) et l'autre pour les grandes (étalons de 100ppb à 20ppm).

Tableau 17 - Liste des étalons retenus avec leur concentration respective en TCE et 11DCE et exemple d'étalonnage

Référence	0,8ppb	1ppb	5ppb	10ppb	50ppb	100ppb	500ppb	1ppm	5ppm	10ppm	20ppm	
Unité	µg.l ⁻¹								mg.l ⁻¹			
TCE	0,54	1,01	3,53	7,05	33,9	102	356	712	3,42	10,3	14,4	
11DCE	0,23	0,42	1,47	2,94	14,1	42,4	149	297	1,43	4,29	6,00	
Référence	"Petites concentrations"						"Grandes concentrations"					
Etalonnage du 21 Septembre 2007												
	Avec C _h = Concentration dans l'hexane en µg.l ⁻¹ et S = Amplitude du signal enregistré au niveau du détecteur											

3.3.3 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE aqueux

∞ Généralités

Après la mise au point de la méthode de quantification de TCE dans de l'hexane, on présente ici la partie analytique concernant les échantillons sous forme aqueuse, tels qu'ils ont été lors de certains essais. En effet, peu de données précises existent dans la bibliographie sur le TCE_w : son maximum de solubilité est rapportée entre 0,7g.l⁻¹ et 1,5g.l⁻¹ (cf. Tableau 3), son ratio d'extraction eau/hexane (définition illustrée en Figure 46) entre 86% (écart-type de 3% ; Jellali, 2000) et 100% (Hwang et al., 2005 ; Urynowicz et Siegrist, 2005 ; Yaron-Marcovich et al., 2007). De même, l'absence d'étalon de TCE_w et la spécificité de fonctionnement du GC/ECD nécessitant le transfert de tout échantillon dans un solvant avant analyse sont autant de difficultés qu'il a fallu surmonter.

Mettre au point, la méthode d'analyse du TCE_w passe par la connaissance dans nos conditions expérimentales, de sa solubilité dans l'eau et de son ratio d'extraction dans l'hexane mais également par une maîtrise de toutes les étapes que subit un échantillon de TCE_w avant analyse ; à savoir : un prélèvement, un conditionnement et une extraction (Figure 46). Devant la variété des rapports d'extraction (volume d'eau sur celui d'hexane) cités dans la bibliographie (120:1 pour Jellali, 2000 ; 5:1 pour Yaron-Marcovich et al., 2007 ; 1:20 pour Hwang et al., 2005) nous avons choisi de commencer par une extraction moyenne 1:1 avec un temps d'agitation d'1h au turbulot. Ces conditions ont été optimisées par la suite.

Les prélèvements ont été réalisés avec une seringue de marque SGE (modèle à aiguille interchangeable étanche aux gaz). Dès que le volume prélevé est inférieur à la capacité de la seringue un répéteur d'échantillons est utilisé. Les modalités de prélèvements ont été adaptées aux teneurs attendues dans les essais tout en tenant compte de la gamme des concentrations directement quantifiables en GC/ECD. Pour commencer, nous avons procédé à un prélèvement de TCE_w de 0,5ml dilué dans un flacon préalablement préparé contenant 9,5ml d'eau et 10ml d'hexane (Figure 46), afin de quantifier des teneurs moyennes et d'avoir un volume raisonnable pour l'extraction. Par la suite, la quantité prélevée a été adaptée aux essais. La faible dépendance de la solubilité vis-à-vis de la température (Jellali, 2000) ne nécessite pas de contrôler ce facteur extérieur.

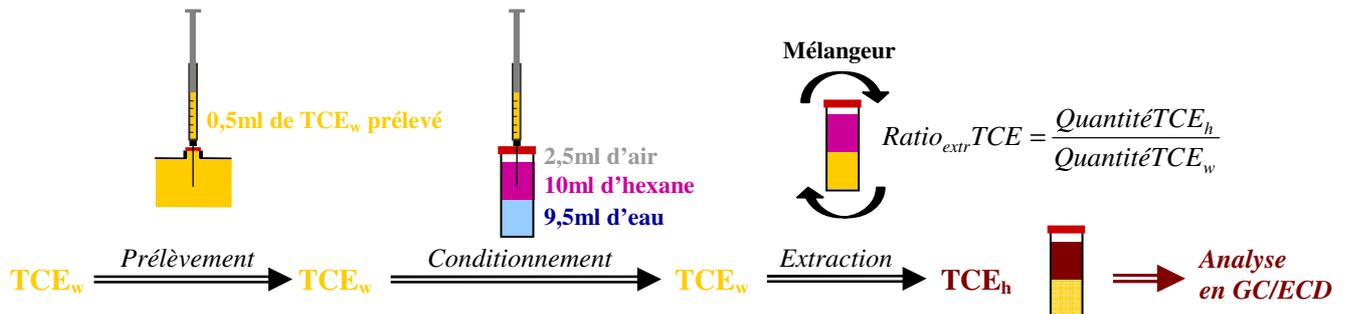


Figure 46 - Etapes à mettre au point pour l'analyse d'échantillons de TCE_w

D'une façon théorique, on peut calculer le ratio d'extraction, à partir des coefficients de partage du TCE avec les trois phases présentes dans les flacons de prélèvement : l'air, l'hexane et l'eau (Equation 52). On a assimilé l'affinité du TCE pour l'hexane à celle pour l'octanol pour laquelle il existe des données bibliographiques (Schwarzenbach, 2003).

$$Ratio_{extr} = f_1 = \frac{1}{1 + \sum_{n=2}^3 K_{n/1} * r_{n/1}} \quad \text{avec } r_{n/1} = \frac{V_n}{V_1} \quad \text{et } K_{n/1} = \frac{C_n}{C_1} \quad (52)$$

Avec 1, 2, 3 = hexane, eau, air

f_x = Fraction massique de la phase x

$$K_{3/2}^{tce} = 10^{-0,31}, K_{2/1}^{tce} = 10^{-2,42} \quad \text{et } K_{3/1}^{tce} = \frac{K_{3/2}^{tce}}{K_{2/1}^{tce}} = 10^{-2,73}$$

Dans nos conditions expérimentales d'extraction, on trouve un ratio d'extraction eau/hexane théorique de 99,4%.

✂ Extraction de solutions de teneurs proches de celles attendues dans les essais

Tous les résultats sont présentés en détail en Annexe 5. Dans un premier temps, nous avons choisi d'extraire des solutions de teneurs proches de celles attendues dans nos essais. Dans la gamme $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ - 15mg.l^{-1} , cinq échantillons tests de concentrations en TCE_w : $1\mu\text{g.l}^{-1}$, $10\mu\text{g.l}^{-1}$, $100\mu\text{g.l}^{-1}$, 1mg.l^{-1} et 10mg.l^{-1} ont été fabriqués. Leur élaboration se fera en deux grandes étapes :

- ▶ la fabrication, à partir d'une solution de TCE_w à saturation, par dilutions successives de 130ml de solutions à 10mg.l^{-1} , $100\mu\text{g.l}^{-1}$ et $1\mu\text{g.l}^{-1}$,
- ▶ les extractions, par ajout de 10ml ou 1ml d'une des trois solutions précédemment citées dans des flacons de 22ml préalablement remplis de 10ml d'hexane ou de ces 10ml et 9ml d'eau.

Ces solutions ont été reproduites et analysées après extraction une dizaine de fois. Les premiers résultats étaient très mauvais avec des ratios d'extraction décroissants en fonction de la

concentration, entre 1000% et 50%. Ainsi, entre chaque série, les conditions de réalisation se sont perfectionnées. Les améliorations ayant eu un réel impact sur les résultats sont les suivantes :

- ▶ adaptation des flacons afin de pouvoir injecter/prélever sans les ouvrir,
- ▶ limitation des manipulations et préparation des échantillons dans de la glace,
- ▶ achat de nombreux flacons de 22ml afin qu'ils soient à utilisation unique.

On a ainsi pu aboutir à un **ratio d'extraction eau/hexane expérimental** (à 20-25°C) réaliste de **78,8%±19%**. Cependant, celui-ci n'est pas reproductible et paraît très dépendant de la concentration en TCE_w et donc du nombre de manipulations qu'a subi l'échantillon ; chacune d'entre elles causant la perte d'un peu de TCE par simple fuite ou par sorption.

∝ Extraction d'échantillons subissant le même traitement que ceux des essais

Cette partie présente les résultats relatifs aux tests d'extraction d'échantillons aqueux subissant le même traitement que ceux prélevés sur les essais (c'est-à-dire une unique manipulation). La seule possibilité de respecter ce principe est d'extraire directement des prélèvements réalisés dans un milieu à saturation en TCE_w selon le protocole décrit en Figure 46. Un choix a également dû être fait quant à la valeur du maximum de solubilité du TCE dans l'eau ; $1,27g.l^{-1}$ a été retenu (Equations 47, 32 et 33 ; Jellali, 2000). Trois séries de tests identiques ont été réalisés à 20-25°C.

Globalement, pour ces solutions à $60mg.l^{-1}$, le **ratio d'extraction expérimental** est de **96,7%±4,0%** (Figure 47) ; valeur retenue pour cette étude. En effet, ce ratio est répétable (intervalle de confiance à peine plus grand que celui d'une analyse en GC/ECD d'une solution de TCE_h de même concentration). De plus, il paraît logique de déterminer un ratio d'extraction dans les conditions de manipulation qui sont effectivement celles des essais, les teneurs étudiées n'étant pas si différentes. Puisqu'il n'a pas été possible de tester l'extraction de solution contenant une quantité connue de TCE, une mesure expérimentale de la solubilité n'a pu être réalisée.

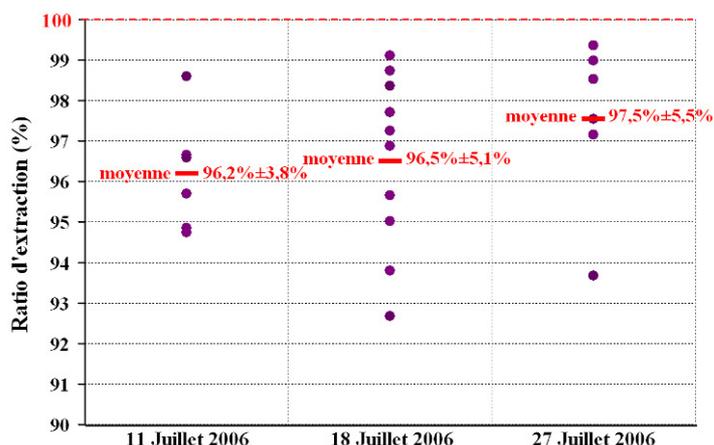
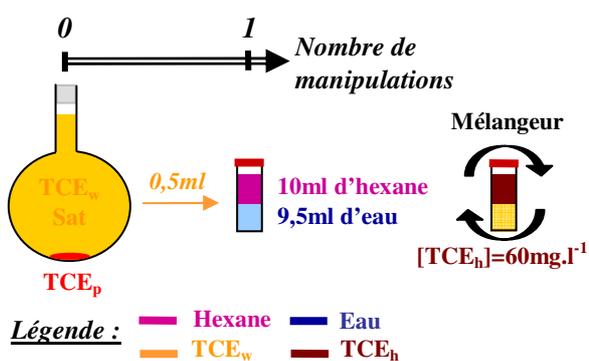


Figure 47 - Séries d'extraction d'échantillons subissant exactement le même traitement que ceux issus des essais

Remarque : la quantité de TCE_h injectée dans le GC/ECD est de $0,1\mu l$ afin de ne pas saturer l'appareil.

∝ Optimisation du volume d'extraction et du temps d'agitation

Toujours dans le souci de limiter le nombre de manipulations, nous avons tenté de placer directement les flacons ayant servi à l'extraction dans le GC/ECD. Pour cela, le rapport volume d'hexane sur volume d'eau a dû être modifié afin d'être suffisamment faible pour qu'il ne puisse en aucun cas être pompé par le GC lors du prélèvement automatique de l'échantillon. Nous avons ainsi testé des rapports d'extraction 1:20 ($90\mu l$ de TCE_w à saturation dans $1,8ml$ d'hexane ou $50\mu l$

dans 1ml). Les ratios d'extraction ainsi obtenus sont respectivement de $90,8\% \pm 30\%$ et $93,2\% \pm 23\%$ (Figure 48). Un si petit volume d'échantillon rend l'extraction peu reproductible et peu efficace.

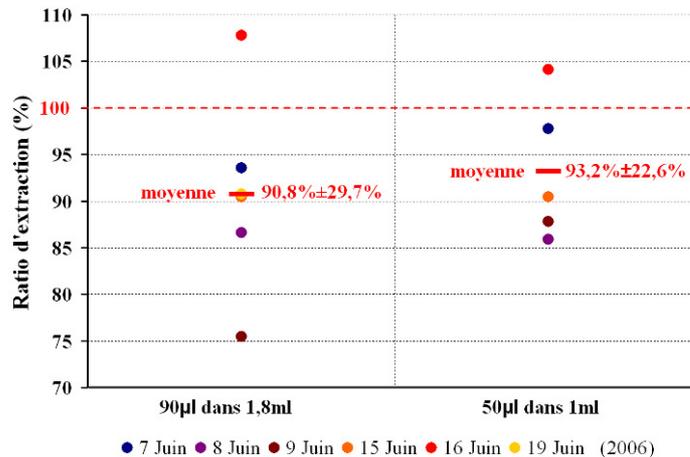


Figure 48 - Séries d'extraction avec un volume de TCE_w différent de celui de l'hexane

De même, différents temps d'agitation ont été testés. Les ratios sont tout aussi répétables à 30min qu'à 1h ou 2h ; pour 15min c'est plus discutable. On retiendra donc un **temps d'agitation minimum de 30min** et une **extraction volume/volume - 1:1**.

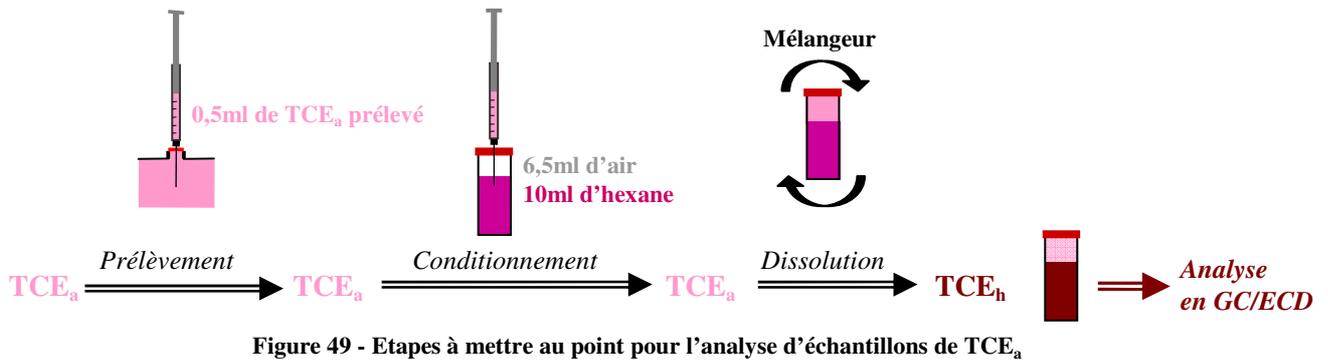
Remarque : il est possible d'utiliser un système de fibres optiques reliées à un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de concentrations de certains composés aqueux (éléments minéraux, naphthalène, phénanthrène...). Même si cette technique analytique n'est pas habituelle pour la quantification du TCE dans l'eau, des tests ont été menés. Cependant, l'importante dérive de l'intensité de la source lumineuse d'excitation (sensible dès la première heure) a rendu l'utilisation de cette technique incompatible avec la durée de nos essais.

3.3.4 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE gazeux

∞ Généralités

Les objectifs de cette partie sont de mettre au point le prélèvement, le conditionnement et la dissolution d'échantillons de TCE gazeux (Figure 49). Comme précédemment, cette dernière a été caractérisée par un ratio et on cherchera à mesurer la pression de vapeur saturante même si expérimentalement, celle-ci semble bien respecter la loi d'Antoine (teneur maximale de TCE_a dans la bibliographie entre 415mg.l^{-1} et 436mg.l^{-1} - cf. Tableau 3). La dissolution de TCE_a dans de l'hexane n'a été mentionnée dans aucune étude. En se basant sur l'affinité du TCE (quelle que soit sa phase) pour ce solvant et l'étude concluante sur la dissolution de ses vapeurs dans du méthanol d'Emonet (2003), nous avons supposé que la dissolution de celles-ci dans de l'hexane pouvait être une méthode valable pour leur quantification.

Les modalités de prélèvement ont été adaptées aux teneurs attendues dans les essais tout en tenant compte de la gamme directement quantifiable en GC/ECD. Un prélèvement de base de **0,5ml immédiatement dissout dans 10ml d'hexane** a été retenu afin de quantifier des teneurs moyennes ; le volume de prélèvement a par la suite été adapté aux essais. L'étape de dissolution s'accompagne d'une agitation de 30min au turbulatur.

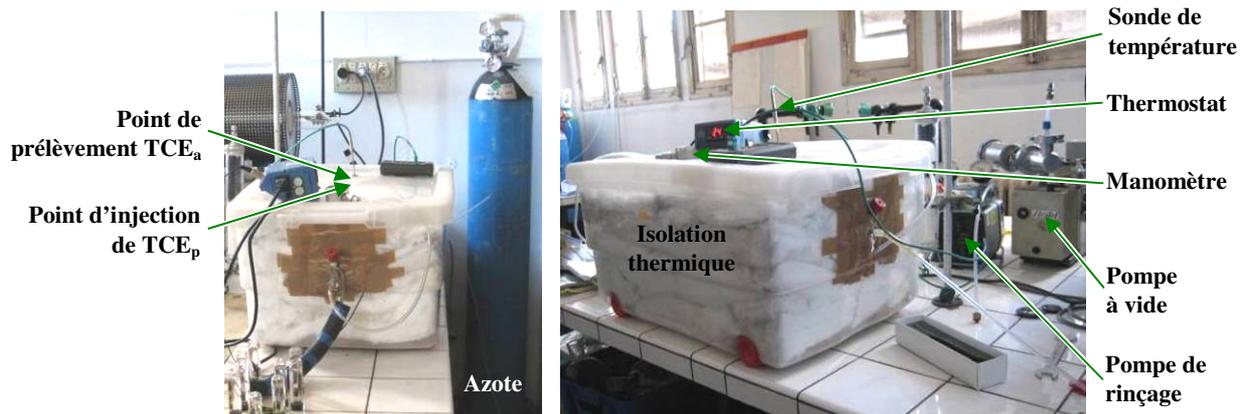


☞ Protocole des tests

Pour ces tests, il est impératif d'utiliser un dispositif satisfaisant aux exigences suivantes :

- ▶ moyen d'obtenir une répartition homogène du TCE_a (représentativité des prélèvements),
- ▶ possibilité d'un contrôle précis de la température (forte dépendance de la pression de vapeur saturante vis-à-vis de la température - partie 2.4.1).

Le GRECA dispose d'une enceinte répondant à ce cahier des charges (Figure 50). Elle est thermostatée et permet une injection sous vide de TCE organique, donc une bonne homogénéité de la répartition du TCE gazeux après rééquilibrage de la pression interne avec l'extérieur par injection d'azote.



La démarche des tests est la suivante : dans un premier temps, on a injecté une unique quantité de TCE_p dans l'enceinte jusqu'à obtenir des résultats cohérents et reproductibles puis dans un second temps, on a fait varier cette quantité dans le but de valider la méthode quelle que soit la teneur de TCE_a prélevée et de mesurer sa concentration maximale dans l'air.

☞ Une seule quantité injectée ⇒ obtenir des résultats cohérents et reproductibles

Ces tests ont été menés en injectant une quantité de 2ml de TCE en phase huile dans l'enceinte. Avant d'obtenir des résultats cohérents, il a fallu résoudre les divers problèmes pratiques suivants :

- ▶ condensation de TCE_a à l'intérieur de l'aiguille de prélèvement ⇒ multiples rinçages dans l'hexane au niveau de l'étape de conditionnement des échantillons,
- ▶ étanchéité au niveau du piston et de la jonction aiguille/corps de la seringue ⇒ utilisation de septums (des flacons d'échantillonnage) plus fins, d'aiguilles et de seringues adaptées,
- ▶ effet de densité des vapeurs dans l'enceinte ⇒ minimiser au maximum le temps d'attente entre l'injection d'azote et l'obtention de la température souhaitée dans l'enceinte.

Les incidences de ces divers ajustements de la méthode d'analyse du TCE_a sur les résultats sont détaillées en Annexe 5.

Finalement, pour ces échantillons de 215mg.l^{-1} d'air, le **ratio de dissolution** obtenu est de $97,9\%\pm 6,9\%$ (Figure 51). Finalement, des seringues SGE identiques à celles utilisées pour les prélèvements liquides (modèle à aiguille interchangeable étanche aux gaz) ont été retenues pour les prélèvements de gaz.

Remarque : le modèle de seringue finalement retenu ne dispose pas de vanne pouvant être fermée afin d'empêcher toute perte de gaz par l'aiguille. Les prélèvements gazeux étant très rapidement dissous dans l'hexane, cet équipement ne s'est pas révélé indispensable.

Autres quantités injectées \Rightarrow validation de la méthode

En injectant une autre quantité de TCE_p dans l'enceinte (0,01ml), on a pu vérifier la robustesse de notre méthode d'analyse du TCE_a avec un **ratio de dissolution** mesuré pour ces échantillons de $1,1\text{mg.l}^{-1}$ de $100,6\%\pm 9,9\%$ (cf. Figure 51).

En injectant une quantité de TCE_p supérieure à celle nécessaire à l'obtention de la pression de vapeur saturante dans l'enceinte (5ml) et en considérant un ratio de dissolution moyen de 99,3%, on a mesuré une **concentration maximale de TCE dans l'air réaliste** de $423\text{mg.l}^{-1}\pm 3,9\%$ à $20\text{°C}\pm 0,5\text{°C}$. On note que logiquement, la répétabilité des mesures est meilleure pour les fortes concentrations que pour les faibles teneurs en TCE_a .

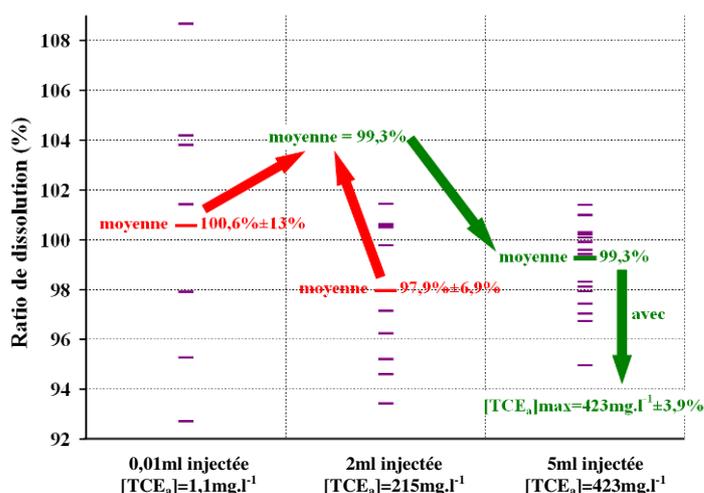


Figure 51 - Ratio de dissolution pour des échantillons de teneurs en TCE_a variables

Remarque sur la quantification d'échantillons de TCE_w ou TCE_a en GC : une autre technique ayant l'avantage de ne pas nécessiter de prélèvement a été testée : la SPME (Micro Extraction en Phase Solide). Les composés sont extraits du milieu étudié par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère. Le revêtement adapté aux mesures de TCE_a est un mélange de carboxen et de polydiméthylsiloxane tandis que celui adapté aux mesures de TCE_w est en polydiméthylsiloxane uniquement (Burgot et al., 2002).



Figure 52 - Photo d'une fibre SPME seule et en cours d'utilisation

Dans un premier temps, cette technique a été testée pour l'analyse de TCE_a . Les résultats se sont révélés concluants en termes de répétabilité et de temps d'équilibre de la fibre avec le milieu d'étude (cf. Annexe 5). Cependant, une saturation du GC/ECD lors de l'analyse d'un échantillon de $10\mu\text{g.l}^{-1}$, la rend inadaptée à cette étude. Mais son utilisation reste très pertinente pour l'analyse de traces (Avila et al., 2007) avec des limites de détection attendues de l'ordre de $0,02\mu\text{g.l}^{-1}$

(Namiesnik et al. 2000 ; Golfopoulos et al., 2001). Quant à l'analyse de TCE_w , l'impossibilité d'enlever l'eau emprisonnée autour de l'adsorbant, rend la quantification du TCE sorbé sur cette fibre SPME impossible avec la configuration du GC/ECD utilisé.

3.3.5 Mise au point de la méthode d'analyse du TCE sorbé sur le milieu poreux

Comme pour l'extraction de TCE_w et la dissolution de TCE_a , dans un premier temps nous avons pensé utiliser l'hexane pour extraire le TCE piégé sur le sable. Cependant, Jellali (2000) a remarqué que le ratio d'extraction était dans ce cas, relativement faible (de l'ordre de 61%) malgré la bonne reproductibilité observée. Il a également montré que le méthanol semblait bien plus adapté avec un ratio d'extraction mesuré expérimentalement entre 97% et 103% (Jellali, 2000) ; l'extraction de TCE sorbé a été considérée comme totale.

L'analyse du TCE sorbé n'est pas une priorité de notre travail, puisqu'elle servira seulement à la mesure des coefficients de partage : Kd_w et Kd_a . La méthode optimisée par Emonet (2003), basée sur la norme ISO 15009, a donc été directement appliquée. Comprenant une double extraction, son principe est le suivant : prélever 5g de sable, les mettre en contact avec 15ml de méthanol, agiter pendant une heure, ôter le surnageant, l'analyser et pratiquer de même une seconde fois.

3.4 Moyens numériques - code de calcul Comsol

Comsol (Multiphysics, 2005), anciennement Femlab, est un logiciel de simulation multiphysique en trois dimensions basé sur la méthode des éléments finis. Il permet de résoudre de façon couplée tous types d'équations aux dérivées partielles (électromagnétisme, thermique, mécanique, électronique, hydraulique...). Le module utilisé dans cette étude est celui des sciences de la terre dans lequel sont préprogrammées :

- ▶ l'équation multiphasique du transport (convection/dispersion),
- ▶ les équations de l'écoulement : en saturé ou en non saturé mais avec une teneur en eau uniforme (appelée équation de Darcy) et en non saturé avec un profil de saturation en eau pouvant évoluer au cours du temps (appelée équation de Richards). Cependant, ces équations préprogrammées ont été simplifiées dans le cas d'écoulements pour lesquels les variations de masse volumique du fluide sont négligeables. Elles ont donc dû être modifiées afin de correspondre aux équations traduisant notre cas.

Dans cette étude, seules les équations du transport multiphasique (*esst* de Comsol) et de Darcy (*esdl après adaptation*) ont été utilisées. Pour la phase aqueuse, la modélisation se base uniquement sur l'équation du transport (Equation 26), tandis que pour la phase gazeuse, ces deux équations (Equations 38 et 39) sont résolues de façon couplée ; le couplage se faisant par l'intermédiaire des vitesses et de la masse volumique selon l'idée présentée en Tableau 18 :

Tableau 18 - Variable de couplage Comsol entre l'équation du transport et celle de Darcy

Equations	Variables	Paramètres
<i>Transport</i>	Concentration en gaz - C_a	Vitesse du gaz - v_a dépendant de P_a
<i>Écoulement</i>	Pression - P_a	Masse volumique du mélange - ρ_a dépendant de C_a

Remarque : le transport convectif/dispersif du gaz n'est pas pris en compte dans la version actuelle de Comsol, tandis que celui du liquide l'est. Or, dans nos essais c'est l'inverse : il n'y a jamais de convection de l'eau mais une fréquente convection de l'air. Nous avons donc permuté gaz et liquide dans les simulations, après s'être assuré de la validité de cette inversion.

Les étapes de la modélisation sont celles de tous logiciels de simulation à savoir :

- ▶ définition de la géométrie et du maillage,
- ▶ choix des équations et des propriétés physiques des différents matériaux,
- ▶ détermination des conditions aux limites et de l'état initial,
- ▶ résolution du problème par le solveur et post-traitements.

Une autre idée aurait été d'utiliser un code de transport multiphasique dédié tel que Simuscopp (Benremita 2002 ; Bohy, 2003 ; Emonet, 2003). Souvent indispensable dans le cas d'études de la migration d'une phase huile, il ne l'est pas si l'on se focalise sur le déplacement de l'eau ou de l'air. De plus, de nombreuses données se rapportant à la phase organique sont nécessaires à son fonctionnement, impliquant une mise en œuvre plus lourde. Enfin, les coefficients de diffusion y sont préprogrammés et ne disposant pas du code source, il est impossible d'en importer de nouveaux. L'utilisation de Comsol semble donc bien mieux adaptée à notre cas particulier.

Bilan : moyens physiques, analytiques et numérique

Les caractéristiques du sable H2F, milieu poreux à étudier, ont été extraites de la bibliographie ou mesurées si ces données étaient indisponibles afin de baser les simulations numériques des expériences sur une réalité physique.

Les facteurs externes influant fortement sur les transferts : la température, la pression et la teneur en eau, ont été contrôlés précisément dans nos essais et mesurés respectivement au moyen d'un thermo-hygromètre (précision $\pm 0,1$ °C), d'un capteur de pression différentielle (précision $\pm 0,1$ Pa) et d'un banc gammamétrique (précision de $\pm 28\%$, sable à Sr à $\pm 4\%$, sable saturé).

Une courbe d'étalonnage unique permet la quantification d'échantillons de TCE aqueux, gazeux et sorbé par l'intermédiaire des ratios d'extraction et de dissolution. Le prélèvement, le conditionnement, l'extraction ou la dissolution puis l'analyse d'échantillons de TCE_w , TCE_a et TCE_s a été validé avec des méthodes similaires permettant une grande souplesse et une grande efficacité dans les analyses (possibilité de stocker les échantillons et d'analyser toutes les phases de la même façon). Les détails des méthodes de traitement des échantillons sont résumés dans le Tableau 19 :

Tableau 19 - Méthodes d'analyse du TCE sous ses différentes phases retenues et paramètres de ces méthodes

Phase	Méthode	Paramètres
<i>Hexane - TCE_h</i>	Injecteur à 150°C / Four non isotherme entre 40°C et 80°C / Détecteur à 300°C / Split d'1/15	Gamme de quantification : 0,5µg.l ⁻¹ - 15mg.l ⁻¹
<i>Eau - TCE_w</i>	Prélèvement seringue de 0,5ml dilué dans 9,5ml d'eau, extrait dans 10ml d'hexane (rapport 1:1), agitation au turbulat pendant 30 minutes minimum	Gamme de quantification : 10µg.l ⁻¹ - 300mg.l ⁻¹ Ratio d'extraction : 96,7% (considérant [TCE _w] _{max} = 1,27g.l ⁻¹)
<i>Air - TCE_a</i>	Prélèvement seringue de 0,5ml immédiatement dissout dans 10ml d'hexane, agitation au turbulat pendant 30 minutes minimum	Gamme de quantification : 10µg.l ⁻¹ - 300mg.l ⁻¹ Ratio de dissolution : 100% (99,3%) (mesure [TCE _a] _{max} = 0,423g.l ⁻¹ à 20°C)
<i>Sable - TCE_s</i>	Double extraction : prélèvement de 5g de sable mis en contact avec 15ml de méthanol (rapport 1:3), agitation au turbulat pendant 1 heure, retrait du surnageant et analyse, seconde extraction sur le même mode	Gamme de quantification : 1,5µg.kg ⁻¹ de sable - 45mg.kg ⁻¹ de sable Ratio d'extraction : 100% (mesure [TCE _s] _{max} = 5,6µg.kg ⁻¹ de sable à P _a sat)
<i>Tous</i>	Flacons stockés tête en bas avant analyse / Volumes de prélèvements adaptés par la suite aux teneurs attendues dans les essais	

Le code de calcul utilisé pour les simulations numériques permettant d'interpréter les essais est Comsol. Les simulations sont basées sur une résolution couplée des équations du transport et de l'écoulement.



Chapitre 4

***Expériences de diffusion
dans un sable à différentes
teneurs en eau et
simulations associées***



4 ESSAIS DE DIFFUSION EN SABLE A DIVERSES TENEURS EN EAU

Comme nous l'avons vu dans la conclusion du chapitre 2, dans le cas du TCE, que ce soit lors du transfert de sa phase aqueuse dans un sable ou lors du déplacement de ses vapeurs, la diffusion est le mécanisme de transport prédominant. Les valeurs du coefficient de diffusion ont donc été essentielles au bon paramétrage du modèle permettant de simuler le transfert de TCE gazeux à travers un sable avec un profil de teneur en eau hydrostatique (cf. chapitre 5). Un tel profil est saturé à la base et à saturation résiduelle dans sa partie supérieure (cf. Figure 8). Des essais de diffusion ont donc été réalisés dans un milieu poreux soumis à trois états hydriques différents :

- ▶ des essais avec un sable saturé en eau - partie 4.2 ($S_a=0$),
- ▶ des essais avec un sable à saturation résiduelle en eau - partie 4.3 ($S_a=0,87$),
- ▶ des essais avec un sable sec - partie 4.3 ($S_a=1$).

Pour interpréter les résultats de ces expériences et optimiser la valeur du coefficient de diffusion dans chacune des conditions mentionnées plus haut, un modèle de diffusion développé à partir du code multiphasique Comsol (Multiphysics, 2005) a finalement été utilisé.

D'une façon pratique, on considère souvent que la diffusion d'un composé inerte dans du sable dont la porosité est occupée par un fluide unique est environ trois fois plus faible que la diffusion libre dans ce fluide. D'une façon théorique, on a vu précédemment les expressions permettant de calculer les coefficients de diffusion par l'intermédiaire de la tortuosité (cf. Tableau 8).

Cependant, le but de ces expériences de diffusion est double :

- ▶ en ce qui concerne les paramètres physico-chimiques (coefficients de diffusion, tortuosité...), vérifier la validité des pratiques et/ou de la théorie dans nos trois cas particuliers,
- ▶ mais aussi maîtriser les expériences en cellule de diffusion, avant de passer aux essais de transfert dans un sol avec un profil de teneur en eau hydrostatique. Ces derniers essais ont été réalisés avec un dispositif conçu sur le même mode mais plus grand et plus complexe à mettre en œuvre.

La réussite d'expérience, garantissant une détermination précise du coefficient de diffusion d'un polluant aussi volatil et réagissant autant avec les matériaux que le TCE, à travers un milieu poreux aussi perméable que le sable H2F, a nécessité une mise au point assez longue. En effet, il a fallu s'affranchir de tous les mécanismes de transport et d'échanges entre phases parasites. Une fois les dispositifs et leurs différents montages mis au point, un modèle de dimensionnement développé sous Comsol a été utilisé afin de prévoir la durée des essais et d'adapter les modalités de prélèvement des échantillons aux teneurs en TCE attendues (partie 4.1).

4.1 Mise au point et dimensionnement des essais

4.1.1 Mise au point des essais de diffusion de TCE aqueux

∞ Généralités

La mise au point des expériences est basée sur l'essai de diffusion de TCE aqueux en sable saturé en eau. Les cellules utilisées pour ces expériences, ont été décrites en partie 3.2.1. A titre de rappel, elles sont constituées d'une colonne contenant le sable et de deux cavités : l'une dite amont et l'autre dite aval dans laquelle le polluant aboutit après avoir diffusé à travers l'échantillon. Ces expériences sont dites de "through-in diffusion" (Melkior, 1999).

Dans un premier temps, on a cherché à **appliquer la méthode graphique d'interprétation, valable en régime permanent, dans le cas où les conditions aux limites sont : concentration nulle en aval et concentration constante en amont**. Une solution analytique nous permet alors d'avoir accès au coefficient de diffusion de pore à partir de l'asymptote à la courbe des concentrations cumulées en cavité aval (Melkior, 1999).

$$Q_{x,aval}(t) = S'.L.C_{x,amont} \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot D_x^p}{L^2} \cdot t - \frac{\varepsilon}{6} \right) \quad (53)$$

Avec : $Q_{x,aval}$ = Quantité cumulée en cavité aval en mol

S' = Section de l'échantillon en m^2

L = Epaisseur de l'échantillon en m

$C_{x,amont}$ = Concentration du composé dans la phase x en cavité amont en $mol \cdot m^{-3}$

ε = Porosité du milieu poreux sans dimension

t = Temps en s

D_x^p = Coefficient de diffusion de pore du composé dans la phase x en présence de milieu poreux en $m^2 \cdot s^{-1}$

Pour pouvoir utiliser cette approximation, en cavité amont, la concentration de l'espèce étudiée est maintenue constante durant l'essai tandis qu'en cavité aval, le composé est maintenu à une teneur suffisamment faible pour pouvoir être considérée comme nulle (hypothèse habituellement considérée comme valable tant que $C_{aval} < 10\% \cdot C_{amont}$). Afin de satisfaire ces conditions, on peut :

- ▶ soit travailler en accumulation et vidanger plusieurs fois la cavité aval en cours d'essai - première possibilité,
- ▶ soit travailler avec un circuit aval ouvert (circulation de fluide dans la cavité assurant son renouvellement permanent) - seconde possibilité.

Avec un composé aussi volatil que le TCE et un milieu aussi perméable que le sable H2F, cette première possibilité est inadaptée. Quant à la seconde, elle est plus compliquée à mettre en place expérimentalement et difficile à contrôler précisément. Nous avons donc décidé dans un premier temps, d'adapter la première possibilité : travailler en accumulation et arrêter l'expérience dès que $C_{aval} = 10\% \cdot C_{amont}$, puis dans un second temps, la deuxième possibilité a été mise en place. Ainsi, deux montages différents des cellules de diffusion ont été successivement réalisés. Afin de maintenir une teneur en TCE constante en amont et d'obtenir des prélèvements représentatifs de la cavité aval, des systèmes d'homogénéisation ont du être installés. Les nombreux problèmes rencontrés lors de ces deux types d'essais, nous ont finalement amené à **simplifier le dispositif expérimental**, ce qui a eu pour conséquence un non respect des hypothèses permettant une détermination graphique du coefficient de diffusion ; à ces fins, **une toute autre méthode a du être employée** (celle-ci sera détaillée par la suite).

œ Premiers tests

Cinq essais ont été effectués avec le montage présenté en Figure 53 entre Août et Octobre 2006. Un problème de bulle d'air se piégeant sous le fritté a rendu la première expérience inexploitable et a nécessité de suivre méticuleusement un protocole de mise en eau de la colonne lors des essais suivants ; à savoir :

- ▶ imbibition à partir du bas du dispositif, rapide dans un premier temps jusqu'à ce que le niveau d'eau atteigne le haut du fritté puis lente lorsque l'eau remplit le sable,
- ▶ mise en circulation de l'eau pendant quelques heures,
- ▶ inclinaison de la colonne afin de pouvoir extraire les dernières bulles d'air au moyen d'une seringue.

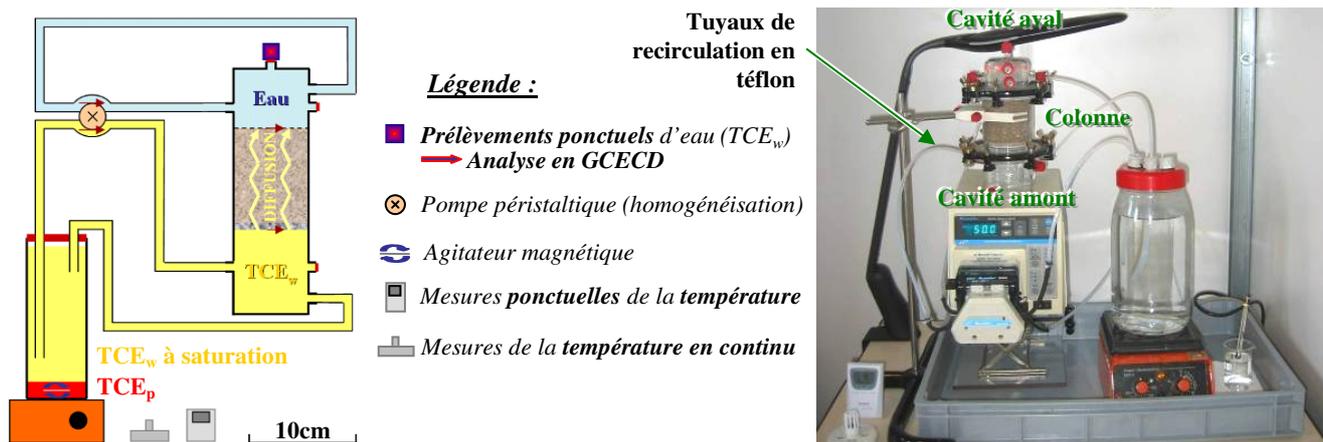


Figure 53 - Premier montage test du dispositif expérimental de mesure du coefficient de diffusion du TCE_w dans le sable H2F

Quant aux trois essais suivants, les concentrations mesurées initialement en cavité aval n'ont pas été nulles (Figure 54). Ceci s'explique par d'importants problèmes de pollution du dispositif avant tout contact volontaire entre l'eau de celui-ci et le TCE. L'existence de cette pollution dont les modalités sont mal connues, rend inexploitable les résultats de ces trois essais.

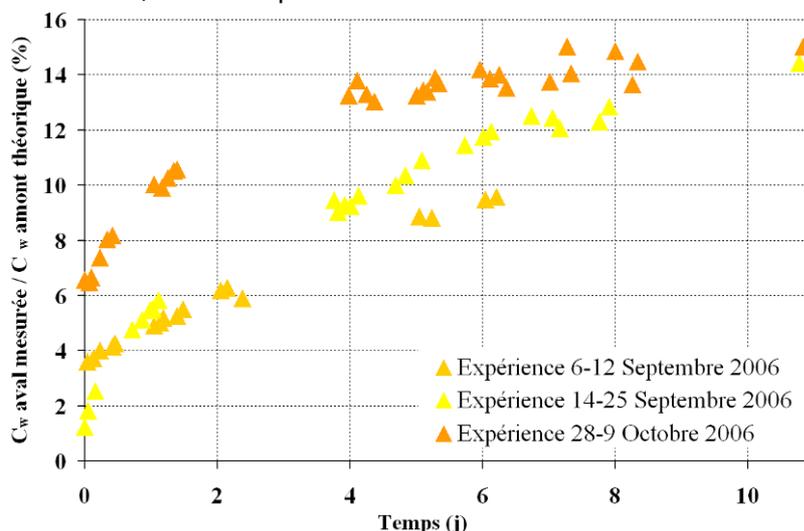


Figure 54 - Résultats des essais de diffusion avec le premier montage

Dans un premier temps, nous avons tenté de résoudre les problèmes récurrents de pollution simplement par un temps de rinçage des éléments du dispositif de plus en plus long et l'utilisation d'un nombre croissant de solvants et de détergeants. Ces modifications ne donnant pas de résultat probant, nous avons réalisé une expérience rapide (détails en Annexe 6) dans le but de déterminer qualitativement les éléments du dispositif global posant problèmes. Les analyses nous ont montré que le lavage de la colonne était efficace mais que les tuyaux achetés spécifiquement pour qu'ils résistent au TCE en sont gorgés. Ces polymères ne sont pas altérés par ce composé mais ils en absorbent de grandes quantités qu'ils sont amenés à relarguer, en partie, en début d'essai suivant.

Changer les tuyaux après chaque utilisation n'est pas une solution valable puisque lors de tout nouvel essai, des quantités non négligeables de TCE seront toujours amenées à s'y fixer perturbant d'autant la détermination du coefficient de diffusion. Une homogénéisation des cavités de ce type ne sera plus possible. L'idée de travailler en accumulation a donc été abandonnée.

Lors du dernier essai, le TCE ayant attaqué les joints d'étanchéité du flacon contenant le polluant en phase huile, un mouvement d'eau depuis la cellule vers ce flacon s'est produit.

Un autre montage du dispositif comprenant un minimum de tuyau et un circuit aval ouvert a donc été testé :

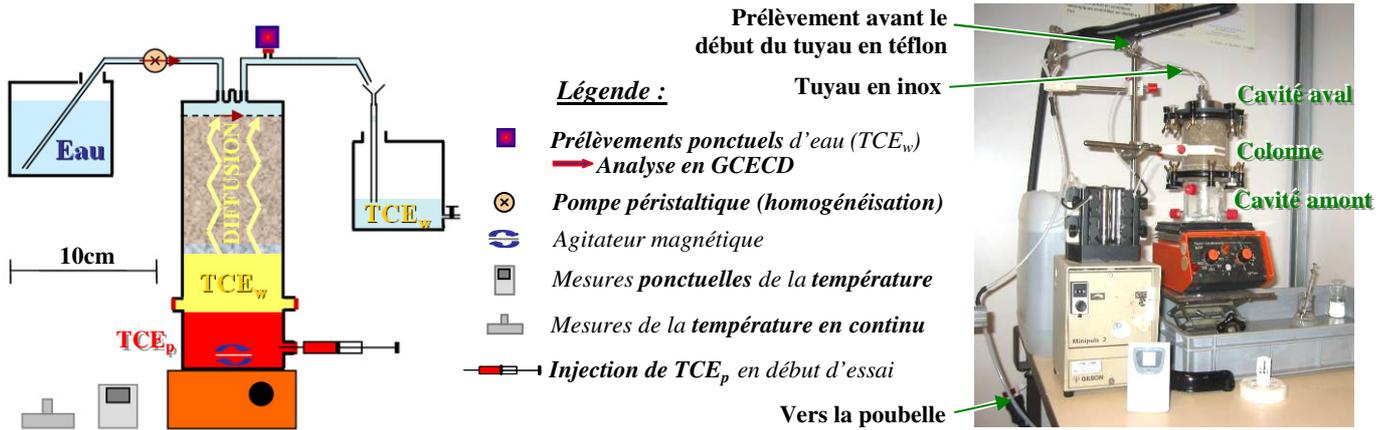


Figure 55 - Second montage test du dispositif expérimental de mesure du coefficient de diffusion du TCE_w dans le sable H2F

Remarque : dans ce montage, la cavité aval est différente et de plus petites dimensions. En effet, en circuit ouvert, il est important que le renouvellement de la cavité aval se fasse de la façon la plus homogène possible avec un débit d'eau faible afin de perturber le moins possible les transferts dans le sable.

Ce type de montage est proche de celui utilisé par Batterman et al. (1995 - cf. partie 1.3.1). Deux essais ont été tentés avec ce second montage entre Décembre 2006 et Février 2007. Leurs résultats sont similaires (à titre d'exemple le résultat du premier essai est présenté en Figure 56).

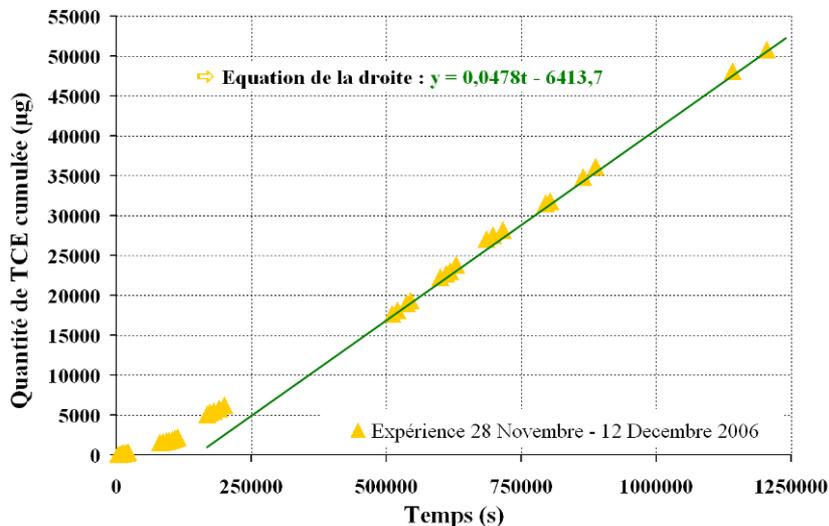


Figure 56 - Résultats d'un essai de diffusion avec le second montage

Les valeurs du coefficient de diffusion de pore ainsi déterminées sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Equation 53) à comparer au $5,8 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur théorique de ce coefficient (Equation 2 et partie 2.2.1). La valeur du coefficient de diffusion de pore est donc largement surestimée dans les essais réalisés avec ce second montage.

Des traçages salins menés en cavité aval ont permis de comprendre a posteriori ce problème de surestimation du coefficient de diffusion (détails des tests en Annexe 6). Un pulse de chlorure de sodium a été injecté en entrée du circuit d'alimentation en eau de cette cavité et sa restitution a été suivie par conductimétrie en sortie de cavité. Un premier traçage a été réalisé en cavité aval seule et d'autres en conditions expérimentales réelles (cavité fixée sur la colonne remplie de sable). Il en ressort que :

- ▶ le mélange se fait relativement bien en cavité aval isolée ; il n'y pas de volume mort, la cavité a donc été bien conçue,
- ▶ pendant les expériences, le temps de séjour de l'eau circulant en cavité aval est en moyenne quatre fois plus important que celui de l'eau circulant en cavité isolée.

L'eau circule donc à l'intérieur du sable, créant une convection artificielle, perturbant sensiblement le déroulement des essais de diffusion et augmentant artificiellement le flux de TCE_w ; le coefficient de diffusion qui en est déduit est donc majoré.

Une simplification drastique du montage a été envisagée afin de tenter de supprimer toutes causes de perturbations.

∞ Choix définitif

Ce montage ne comprend plus aucune circulation de fluide et un minimum de matériaux sur lesquels le TCE est susceptible de se fixer (Figure 57). De plus, cette cellule est placée dans une étuve située dans une pièce peu utilisée afin d'être isolée de toutes perturbations extérieures (variation de température, chocs...) et un échantillonnage minimum est prévu (une trentaine de prélèvements paraît être une quantité raisonnable). L'analyse d'un échantillon prélevé en cavité aval avant toute injection de TCE_p , permet de vérifier l'absence de pollution initiale du dispositif.

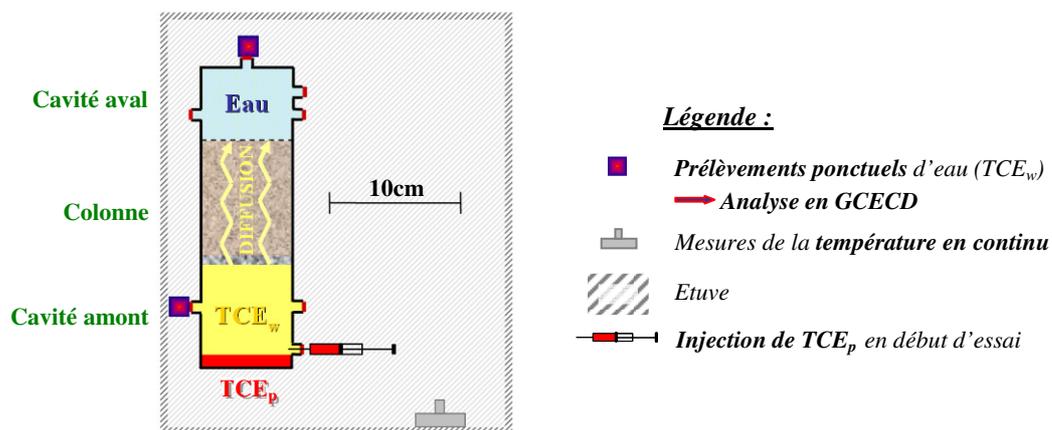


Figure 57 - Schématisation du montage expérimental retenu pour la mesure du coefficient de diffusion du TCE_w dans un sable

Avec ce montage, les conditions permettant de déterminer graphiquement le coefficient de diffusion à partir de l'asymptote à la courbe des concentrations cumulées en cavité aval, ne sont plus respectées. Un dimensionnement par modélisation Comsol a été utile afin de prévoir la durée des essais et d'adapter les modalités de prélèvement des échantillons aux teneurs en TCE attendues. De plus, la mise en œuvre du modèle numérique pour interpréter a posteriori les essais, a permis une détermination nettement plus précise du coefficient de diffusion que la méthode graphique initialement pressentie.

4.1.2 Dimensionnement des essais de diffusion par modélisation Comsol

Deux grandes familles d'expériences de diffusion ont été réalisées avec un montage similaire à celui décrit en Figure 57 (seule la cavité amont diffère légèrement) :

- ▶ du transfert de TCE_w à travers un milieu poreux saturé (comme précédemment explicité),
- ▶ du transfert de TCE_a à travers un sable sec ou à saturation résiduelle en eau.

Ces trois types d'essais ont été dimensionnés avec Comsol. Lors de ces expériences, le dispositif d'étude a toujours comporté trois zones :

- ▶ en cavité amont : du fluide (air ou eau) surmontant une couche de polluant en phase huile,
- ▶ une couche de milieux poreux (saturé ou non),
- ▶ en cavité aval : de nouveau une couche de fluide.

Deux points de prélèvement ont été prévus dans les essais : l'un en cavité aval et l'autre en cavité amont (localisation précise en Figure 58) ; le résultat des simulations a été suivi en ces points.

⌘ Paramètres du modèle

Le modèle **simplifié** développé pour le dimensionnement résout seulement l'une ou l'autre des **équations** du transport (Equations 26 ou 38), simplifiée dans le cas d'un système monophasique où seul le mécanisme de **diffusion** est pris en compte (convection et échanges entre phases négligés car d'importance moindre dans les transferts - cf. Bilan du chapitre 2). Cette équation est résolue en molarité et en transitoire ; comme ce sera le cas pour toutes les équations des futurs modèles.

Concernant la **géométrie**, trois sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Figure 58) : les deux cavités remplies de fluide et un ensemble unique sable+fritté (ces éléments ayant des propriétés proches). Chacun des sous-domaines est défini par une valeur de porosité, de saturation en fluide, de tortuosité, de coefficient de diffusion libre dans le fluide et de concentration initiale en TCE (Tableau 20). Le dispositif expérimental a une symétrie de révolution d'axe vertical, on a donc pu utiliser ici et dans tous les modèles ultérieurs, une géométrie 2D-axisymétrique.

Les **mailles** sont des triangles d'un centimètre de coté environ comme ce sera le cas pour tous les modèles de dimensionnement ultérieurs.

Au niveau des **conditions aux limites** (cf. Figure 58), il y a continuité au niveau des frontières internes entre sous-domaines, les frontières correspondant à l'axe central du cylindre sont de type axisymétriques, la frontière correspondant au haut de la cavité aval est de type flux nul (condition de Neuman) tandis que la frontière correspondant au bas de la cavité amont est de type concentration maximale dans le fluide (condition de Dirichlet). La dissolution de TCE_p dans l'eau et la volatilisation du TCE_p dans l'air sont donc considérées comme instantanées.

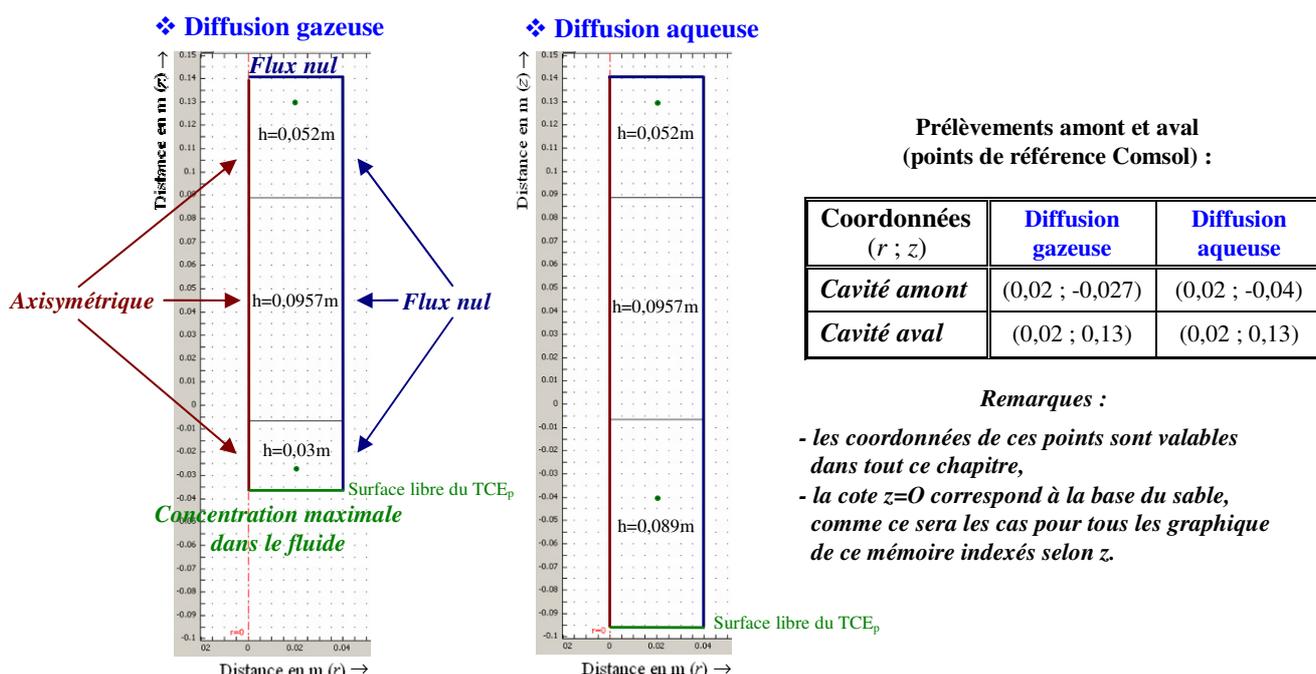


Figure 58 - Géométrie et conditions aux limites du modèle de dimensionnement sous Comsol

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle de dimensionnement des essais de diffusion aqueuse en milieu poreux saturé ($S_a=0$) et des essais de diffusion gazeuse en milieu sec ($S_a=1$) et à saturation résiduelle en eau ($S_a=0,87$), sont décrits dans le Tableau 20 :

Tableau 20 - Paramètres, conditions aux limites et état initial du modèle de dimensionnement des trois cas de diffusion

Simulation à 20°C / Fluide (s)		Eau seule	Eau et air ($S_a=0,87$)	Air seul
Equation du transport (Solute transport ou esst de Comsol) - Paramètres				
<i>Equation du transport 26 ou 38 simplifiée (Loi de Fick)</i>		$\tau_w \cdot D_w^0 \frac{\partial^2(C_w)}{\partial z^2} = \frac{\partial(C_w)}{\partial t}$	$\tau_a \cdot D_a^0 \frac{\partial^2(C_a)}{\partial z^2} = \frac{\partial(C_a)}{\partial t}$	
Paramètres communs	<i>Coefficient de diffusion libre - D_x^0</i>	$7,9 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 10)	$8,1 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 10)	
	<i>Concentration initiale - C_x^0</i> <i>Concentration maximale - $C_{x,sat}$</i>	$0 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $0,00967 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tableau 10)	$0 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $0,00319 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tableau 10)	
Paramètres colonne	<i>Porosité - ϵ, Saturation en fluide - S_x et Tortuosité du milieu - τ_x</i>	$\epsilon=0,4$ (Tableau 12) et $\tau_x = S_x^{7/3} \cdot \epsilon^{1/3}$ (Millington et Quirk, 1961)		
		$S_a=0$ ($\tau_w = 0,737$)	$S_a=0,87$ ($\tau_a = 0,532$)	$S_a=1$ ($\tau_a = 0,737$)
Paramètres cavités	<i>Tortuosité du milieu - τ_x</i>	1		
Equation du transport - Conditions aux limites				
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas de cavité amont où l'on impose la concentration maximale de TCE dans l'eau ou l'air ($C_{x,sat}$ en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)			

✎ Résultats du dimensionnement

Le but de la simulation est triple :

- ▶ prévoir la durée des différentes expériences de diffusion, c'est-à-dire le temps nécessaire et suffisant pour déterminer ces coefficients. A ces fins, nous avons retenu deux temps caractéristiques : celui tel que $C_{aval}=0,1 \cdot C_{amont}$ (noté t_{10}) et le temps d'obtention du régime permanent tel que $C_{aval}=0,99 \cdot C_{amont}$ (noté t_{perm}),
- ▶ adapter les modalités de prélèvement des échantillons et d'analyse en GC/ECD aux teneurs en TCE attendues. Un compromis devra être trouvé entre avoir un maximum de points de mesure et perturber le moins possible le déroulement des essais (un volume total prélevé égal à 3% du volume de fluide présent dans le dispositif a été retenu comme limite),
- ▶ disposer d'une base validée pour les simulations futures (les résultats du modèle de dimensionnement ont été confrontés avec succès à ceux d'un code de calcul simplifié développé au L2T traduisant uniquement la diffusion).

L'évolution de divers profils de concentration au cours du temps, est présenté en Figure 59 dans le cas de la diffusion en sable sec mais les tendances sont les mêmes dans les autres cas. Logiquement, les teneurs augmentent dans les trois domaines avec un rythme différent jusqu'à atteindre un état d'équilibre où la concentration de tout le dispositif est égale à la teneur de la base de la cavité amont. On voit également qu'à 0,25h, t_{10} est déjà dépassé. Afin de le déterminer avec précision, il est plus simple de regarder l'évolution temporelle des teneurs au point de prélèvement de la cavité aval (Figure 60).

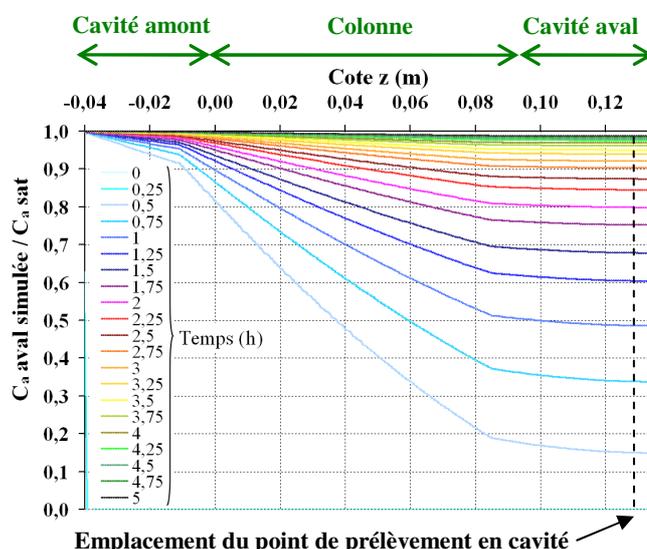


Figure 59 - Evolution temporelle du profil de teneurs en TCEa selon z

Remarque : en Figure 59, les concentrations ont été rapportées en fonction de la condition aux limites de la base de la cavité amont noté $C_{x,sat}$; ce sera le cas pour tous les futurs résultats (chapitres 4 et 5).

Les simulations montrent qu'à partir de t_{10} , les concentrations en TCE_x augmentent selon un rythme bien plus régulier que dans les premiers temps (cf. Figure 60) ; pour cela t_{10} a été appelé temps d'obtention d'un régime pseudo-permanent. C'est également la durée minimale retenue pour les essais.

Les simulations montrent également la différence d'ordre de grandeur temporel entre les essais de diffusion gazeuse et les essais de diffusion aqueuse pour atteindre un ratio, concentration mesurée en aval sur concentration théorique de l'amont donné. Les premiers sont faits à la journée tandis que les seconds se sont déroulés sur six mois. Ainsi, nous avons pu reproduire les essais de diffusion gazeuse, alors qu'un seul essai a pu être réalisé en milieu saturé. De même, la cadence de prélèvement a été radicalement différente : les prélèvements des essais de diffusion gazeuse doivent débiter dès l'injection de TCE_p avec un rythme élevé, tandis que pour les seconds, il est inutile de prélever avant la fin de la première semaine et par la suite, une cadence d'un prélèvement par semaine allant jusque deux par mois en fin d'essai suffit. Ces divers éléments sont résumés dans le Tableau 21.

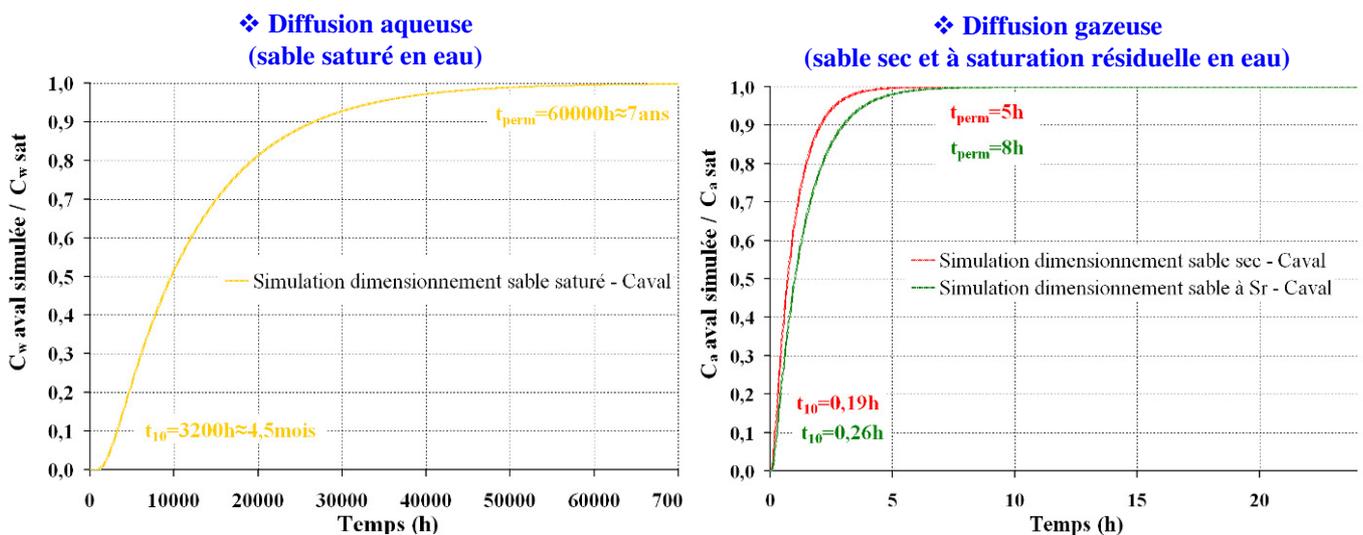


Tableau 21 - Résultats du dimensionnement des trois cas de diffusion sous Comsol

Fluide	Eau seule	Eau et air ($S_a=0,87$)	Air seul
Temps d'obtention un régime pseudo-permanent (t_{10})	3200 heures ($\approx 4,5$ mois)	0,26 heure (≈ 17 minutes)	0,19 heure (≈ 11 minutes)
Temps d'obtention un état d'équilibre (t_{perm})	60000 heures (≈ 7 ans)	8 heures	5 heures
Durée prévue de l'essai	5 mois	1 journée	1 journée
Volume de prélèvement	0,25ml puis 0,1ml dans 5ml d'eau et 5ml d'hexane	0,5ml puis 0,25ml dans 10ml d'hexane	
Cadence de prélèvement	2/semaine en début d'essai, 1/2semaines en fin	1/5min en début d'essai manip, 1/90min en fin	1/5min en début d'essai, 1/90min en fin

4.2 Essai de diffusion du TCE dans l'eau en sable saturé

L'essai de diffusion aqueuse a finalement duré 9 mois et a été réalisé entre le 5 septembre 2007 et le 5 Juin 2008. L'impact de la température sur le coefficient de diffusion aqueuse étant important (cf. Tableau 10), la cellule a été placée dans une enceinte thermostatée et la **température** a été **suivie en continu**. De plus, l'essai s'est déroulé dans une pièce calme à l'abri de tous chocs éventuels. L'évolution des **concentrations en TCE aqueux** a été suivie en cavité aval (localisation en Figure 58).

4.2.1 Déroulement de l'essai

☞ Protocole expérimental

Le protocole de cet essai de diffusion aqueuse réalisé avec le montage décrit en Figure 57 et illustré par la Figure 61 est le suivant :

- ▶ remplissage de la colonne, juxtaposition sur la cavité amont pour lancer le comptage dit "à sec" du banc gammamétrique, validation du remplissage (détails dans le paragraphe suivant),
- ▶ assemblage des trois parties du dispositif avec de la graisse à vide et des colliers de serrage (Figure 61),
- ▶ balayage de la colonne au protoxyde d'azote pendant 30min (ce gaz très soluble dans l'eau remplace l'air contenu dans le sable et permet à l'eau de remplissage d'occuper totalement les pores) puis mise en eau lente de la colonne par le bas au moyen d'une pompe péristaltique (débit de remplissage 15ml.h^{-1}),
- ▶ maintien pendant une journée de l'injection d'eau en pied de colonne pour rincer le sable, suppression du circuit de remplissage, vérification de l'étanchéité du dispositif,
- ▶ prélèvement initial en cavité aval (pour faire un "blanc"),
- ▶ installation de la cellule de façon stable dans l'enceinte (réglée à 20°C) et injection de 15ml de TCE_p en bas de cavité amont (cf. Figure 57) ; quantité déterminée afin d'obtenir une couche continue de polluant en bas de cavité et de permettre en se dissolvant à la totalité de l'eau présente, dans le dispositif d'être à la limite de solubilité,
- ▶ au cours de l'essai, mesure de la température en continu et réalisation, en tête de cavité aval, d'une trentaine de prélèvements seringue de 0,25ml puis 0,1ml d'eau à des pas de temps croissants (cf. Tableau 21) ; lors des prélèvements le capuchon correspondant, a été entrouvert pour éviter la création d'une dépression en cavité aval.

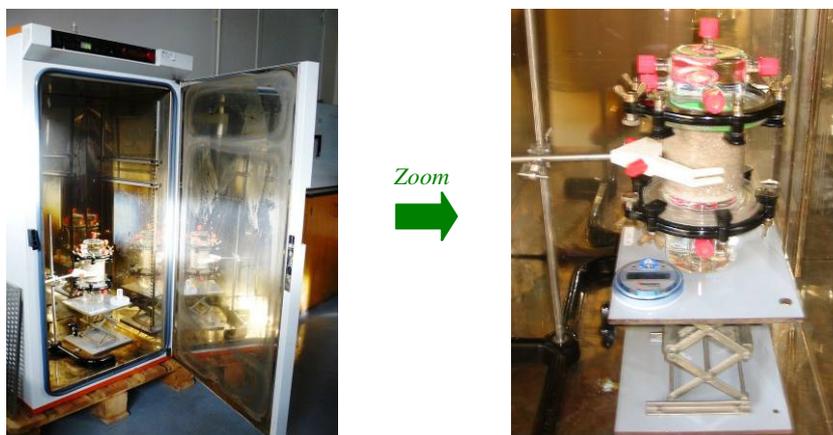


Figure 61 - Photo du montage effectif de l'essai de diffusion aqueuse

☞ Contrôles préalables

Avant tout essai de diffusion à travers un milieu poreux, un élément important est la **mise en place du sable dans le dispositif**. Quel que soit le type d'expérience et la taille de la colonne, son remplissage a été réalisé d'une façon similaire. L'objectif est de disposer d'une colonne contenant un sable homogène afin :

- ▶ d'obtenir des remplissages reproductibles dans le temps,
- ▶ de pouvoir réaliser a posteriori une modélisation au plus près de la réalité expérimentale.

Le principe utilisé pour des milieux sableux est un remplissage à sec. Le sol est au préalable placé à 80 °C dans une étuve pendant deux jours minimum. Celui-ci est ensuite introduit dans la colonne par ajouts successifs et réguliers (couches de 3cm environ pour la colonne centimétrique et de 10cm pour la colonne métrique). Chaque strate est mélangée de bas en haut à l'aide d'une tige rigide fine et taillée en biseau. Le bon tassement global du sable dans la colonne est contrôlé par une simple pesée tandis que l'homogénéité est vérifiée à l'aide du banc gammamétrique (principe détaillé dans la partie 3.2.2). Cette technique a été mise au point et utilisée pour un sable par Szenknect (2003). Ainsi, le remplissage du 31 Aout 2007 (présenté en Figure 62) a été validé.

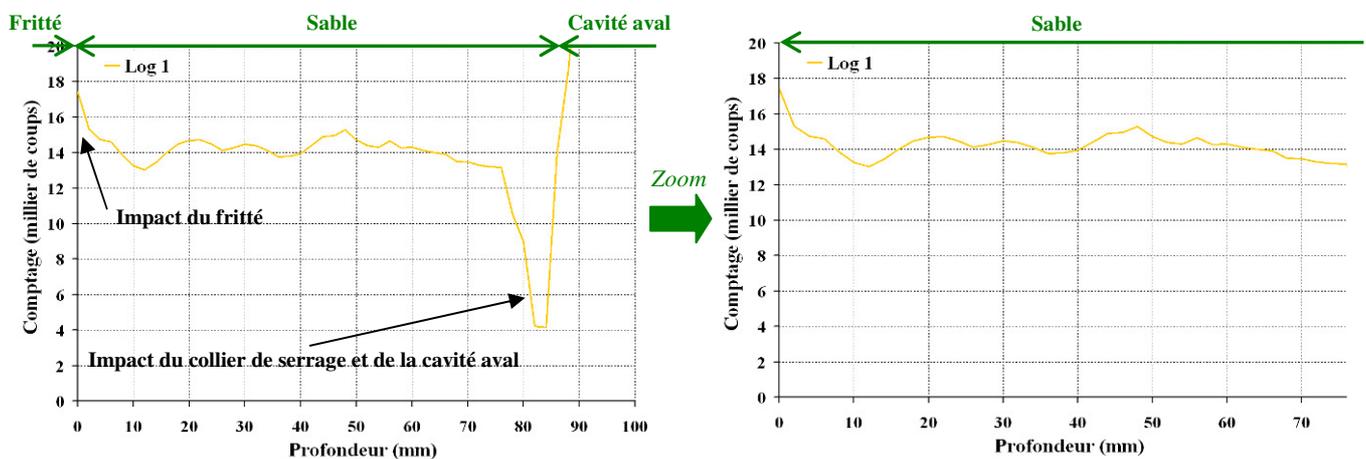


Figure 62 - Comptage en milieu poreux sec en fonction de la cote z - essai de diffusion aqueuse

Comme avant tout début d'essai, un prélèvement a été réalisé en cavité aval pour vérifier l'**absence de pollution préalable** du dispositif. Une quantité très faible de $0,7\mu\text{g.l}^{-1}\pm 8,8\%$ de TCE a été décelée, validant le lancement de l'essai.

4.2.2 Résultats de l'essai

Malgré un test préalable de l'enceinte sur une dizaine de jours durant laquelle la température s'y était maintenue à $20\text{°C}\pm 1\text{°C}$, la température n'est pas restée stable au cours de cet essai. Elle a oscillé entre 15°C et 20°C avec une forte tendance à la baisse. Son évolution est présentée en Figure 63. Dans un premier temps, 20°C , la température du début de l'essai a été prise comme température de référence pour les simulations.

La courbe de diffusion à travers le sable (et le fritté), issue des prélèvements en cavité aval est présentée en Figure 63. Des prélèvements en cours d'essai dans la cavité amont auraient permis de contrôler la bonne dissolution du TCE_p . Cependant, le risque qu'ils perturbent le déroulement de l'essai a été jugé comme trop important. Un prélèvement unique a été réalisé lors de l'arrêt de l'expérience. La concentration de TCE_w en cavité aval au bout de 274j d'essai était de $855\text{mg.l}^{-1}\pm 1,8\%$.

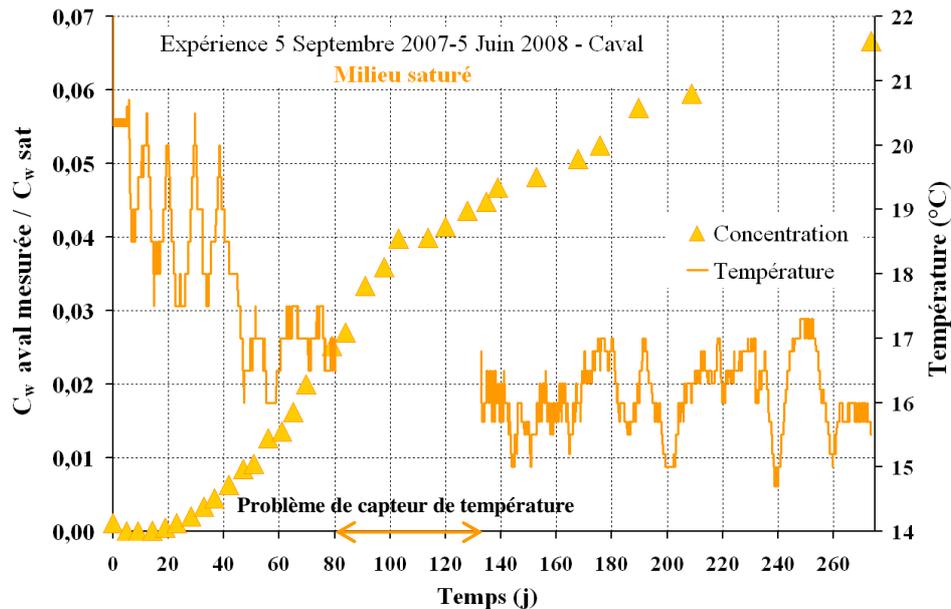


Figure 63 - Suivi de la température et des concentrations en cavité aval - essai de diffusion aqueuse

Remarques :

- $C_{w,sat}$ correspond à la solubilité du TCE à 16°C et vaut $1,32g.l^{-1}$ (cf. Equations 47, 32 et 33),
- les intervalles de confiance à 95% (cf. Annexe 2) de ces mesures sont inférieurs à la hauteur des symboles ; cette même courbe avec intervalles de confiance est présentée en Annexe 8,
- le volume total prélevé lors de cet essai correspond à 1,0% du volume total d'eau de la colonne.

Si l'on compare ces résultats expérimentaux avec les simulations réalisées dans le cadre du dimensionnement de ces essais par approche numérique (cf. Figure 60), on note qu'au niveau de la cavité aval, la teneur en TCE_w est à tout instant inférieure à la concentration prévue. Le régime pseudo-permanent expérimental n'est toujours pas atteint au bout de huit mois alors que théoriquement celui-ci devrait l'être à quatre mois et demi (cf. Tableau 21). Par ailleurs, la courbe expérimentale semble se subdiviser en deux parties avant 100j et après 100j. Ce changement de pente n'est pas habituel dans les expériences de diffusion ; il semble bien corrélé avec une baisse sensible de la température de l'enceinte (cf. Figure 63).

4.2.3 Simulation avec Comsol et interprétation de l'essai

⌘ Paramètres du modèle

A titre de rappel, le seul mécanisme d'échanges entre phases à considérer dans ce type d'essai est la sorption tandis que l'unique mode de transport à prendre en compte est la diffusion (la convection de traces dissoutes liée à la différence de densité entre l'eau pure et l'eau chargée en TCE n'a jamais été mentionnée bibliographiquement). La sorption est considérée comme suivant une isotherme linéaire.

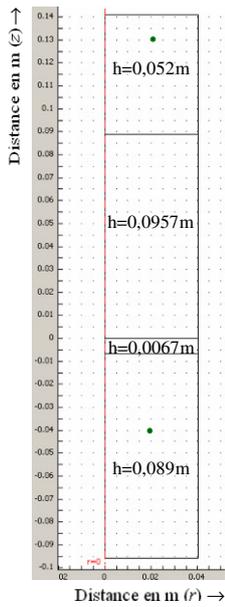


Figure 64 - Géométrie

L'équation que l'on résout est celle du transport adaptée au transfert de la phase aqueuse (Equation 26).

Pour la géométrie, afin d'être au plus près de la réalité physique du dispositif expérimental (cf. Figure 38), quatre sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Figure 64) : les deux cavités, le sable et le fritté. Chacun de ces domaines est défini par une valeur de porosité, de saturation en fluide, de tortuosité, de coefficient de diffusion à l'eau libre, de masse volumique apparente, de coefficient de sorption sur le sable et de teneur initiale en TCE (Tableau 22). Les mailles sont des triangles d'un millimètre de côté environ et ont été affinées à proximité des interfaces comme ce sera le cas pour tous les futurs modèles (hors dimensionnement).

Le pas de temps retenu (8000s) permet d'obtenir des courbes simulées lisses en un temps de calcul minimum. Les conditions aux limites sont identiques à celles du modèle de dimensionnement des essais (cf. Figure 58). La dissolution de TCE_p dans l'eau est considérée comme instantanée.

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle de diffusion aqueuse en milieu poreux saturé sont résumés dans le Tableau 22 :

Tableau 22 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation de l'essai de diffusion de TCE_w

Simulation à 20°C	Cavités	Fritté	Sable
Equation du transport (Solute transport de Comsol) - Paramètres			
Saturation en eau - S_w	1		
Porosité - ϵ	1	0,37	0,4 (Tableau 12)
Tortuosité vis-à-vis de l'eau - τ_w <i>Millington et Quirk, 1961</i>	1	0,72	0,74
Coefficient de sorption du TCE _w sur le sable - Kd_w	$0m^3.kg^{-1}$	$2,2.10^{-5}m^3.kg^{-1}$ (Tableau 12)	
Coefficient de diffusion à l'eau libre - D_w^o	$7,9.10^{-10}m^2.s^{-1}$ (Tableau 10)		
Masse volumique apparente - ρ_b	$0kg.m^{-3}$	$1590kg.m^{-3}$ (Tableau 12)	
Concentration initiale - $C_{w,ini}$	$0kmol.m^{-3}$		
Equation du transport - Conditions aux limites			
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas de cavité amont où l'on impose la concentration maximale de TCE dans l'eau : $C_{wsat} = 0,00967kmol.m^{-3}$ (Tableau 10)		

∞ Résultats de la simulation de base de l'essai de diffusion aqueuse

Si pour les temps courts ($t \leq 100j$), la simulation reproduit assez bien les mesures expérimentales en cavité aval, pour les temps long ($t > 100j$), la courbe simulée est largement au dessus des résultats expérimentaux (Figure 65). Quant à la cavité amont, au temps $t = 274j$, la simulation surestime de 35% la teneur expérimentale. Il semble donc qu'une modification involontaire des conditions expérimentales soit survenue au bout de 100j, ralentissant sensiblement le régime diffusif. L'étude de sensibilité s'est tout d'abord concentrée sur les temps courts, puis, l'explication de la modification du régime au niveau des temps longs a été recherchée.

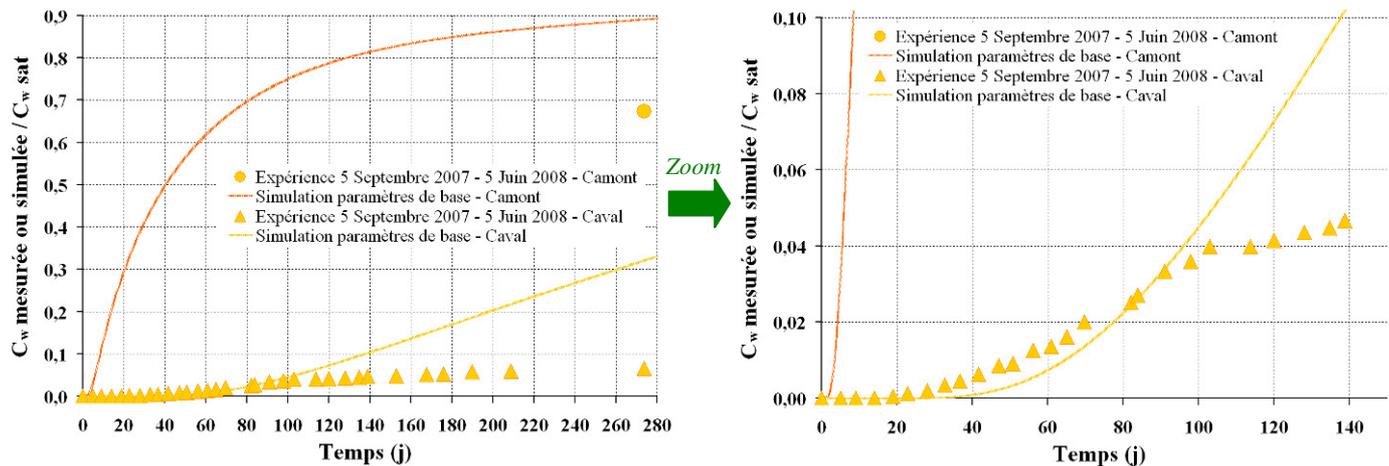


Figure 65 - Comparaison des résultats de l'essai de diffusion aqueuse avec sa simulation sous Comsol

Remarque : en Annexe 9, la Figure 122 illustre les flux diffusifs simulés par Comsol au niveau des points de référence situés en cavité amont et en cavité aval. Analytiquement, en considérant un milieu poreux saturé équivalent à l'ensemble sable, fritté et eau, on obtient un flux diffusif maximum de $2 \cdot 10^{-11} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ entre les deux extrémités de la colonne. Les flux simulés sont bien du même ordre de grandeur. Sur cette Figure 122, on remarque également que logiquement, le flux diffusif maximum est sensiblement plus important et se présente plus tôt en cavité amont (où les gradients sont plus importants) qu'en cavité aval.

∞ Etude de sensibilité du modèle numérique ($t \leq 100 \text{ j}$)

L'objectif de cette étude de sensibilité aux paramètres est :

- ▶ de connaître l'influence des paramètres du modèle sur les simulations,
- ▶ de savoir si une variation raisonnable de leur valeur permet une meilleure description des résultats expérimentaux par la simulation.

D'après la forme de l'équation de transport (Equation 26), les ensembles de paramètres qu'il est possible de faire varier sont :

- ▶ le coefficient de diffusion de pore, produit de la tortuosité par le coefficient de diffusion du TCE dans l'eau libre dans les gammes :
 $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_w^o < 8,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. Figure 25) et $0,54 < \tau_w < 0,91$ (cf. Tableau 8),
- ▶ le quotient du coefficient de partage du composé sur la porosité dans les gammes :
 $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} < Kd_w < 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $0,38 < \varepsilon < 0,42$.

Remarque : pour le fritté, les plages de valeurs sont légèrement différentes car ses propriétés physico-chimiques le sont.

Une modification de la valeur d'un de ces paramètres (ou plutôt ici ensemble de paramètres) peut avoir deux types d'impact : un décalage de la courbe simulée dans le temps (décalage en x) ou un changement d'amplitude (décalage en y). Les simulations sont assez sensibles à une variation du coefficient de diffusion de pore (décalage en y) ou à une variation du quotient du coefficient de sorption sur la porosité (décalage en x). Cependant, **la courbe de concentration en TCE_w obtenue avec les paramètres de base** (cf. Tableau 22) **restent la plus proche des mesures expérimentales** (Figure 66).

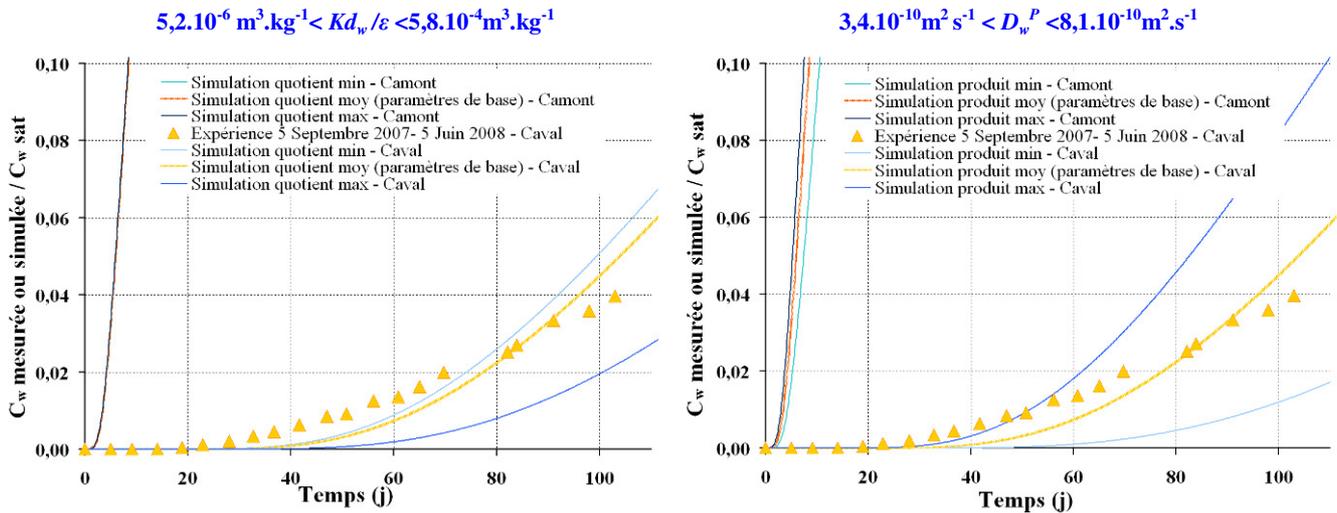


Figure 66 - Etude de sensibilité du modèle simulant l'essai de diffusion aqueuse en milieu saturé ($t \leq 100j$)

∞ Etude de sensibilité du modèle numérique ($t > 100j$)

Une des difficultés de cette simulation est que la condition à la limite en bas de cavité amont est mal connue. On a supposé que la dissolution du TCE_p dans l'eau était un mécanisme instantané, ce que la surestimation de la teneur mesurée en cavité amont à $t=274j$ par la simulation infirme. L'autre explication de la divergence entre expérimentations et simulations en ce point serait une inadaptation du coefficient de diffusion en eau libre à nos conditions expérimentales. Cependant, pour obtenir numériquement la concentration mesurée en cavité amont au bout de 274j, ce coefficient devrait être 10 fois supérieur à la valeur théorique, ce qui n'est pas réaliste. De plus, de nombreux couplages entre des expériences et des simulations, ont montré que l'hypothèse d'équilibre local instantané n'était pas adaptée à la description du processus de dissolution (cf. partie 2.4.2).

Un autre essai similaire (cf. chapitre 5) a permis d'obtenir une courbe des teneurs en TCE_w en cavité amont en fonction du temps. Le point mesuré en cavité amont dans l'expérience de diffusion aqueuse à $t=274j$ étant sur cette courbe, une nouvelle simulation avec cette dernière en tant que condition à la limite amont (imposée à $z=-0,04m$), a été testée (courbe B - Figure 67). **La prise en compte de cette nouvelle condition, rapprochent les teneurs simulées des concentrations obtenues expérimentalement en cavité aval, mais l'écart reste conséquent.**

Remarque : imposer une telle condition aux limites permet de s'affranchir de la façon dont se déroule la dissolution mais également d'éventuels mouvements de convection existant en cavité amont liés à la différence de masse volumique entre de l'eau pure et de l'eau contenant du TCE.

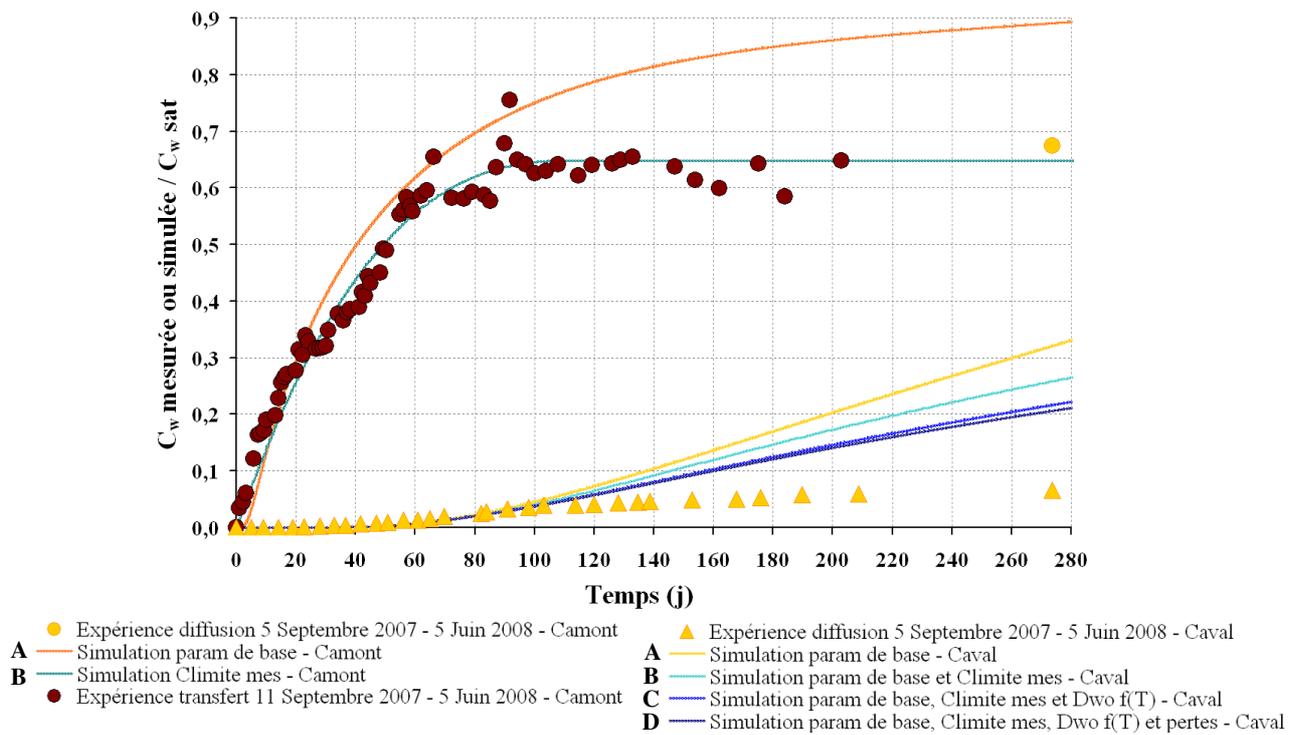


Figure 67 - Etude de sensibilité du modèle simulant l'essai de diffusion aqueuse en milieu saturé (t>100j)

D'autres explications de cet écart seraient :

- ▶ la non prise en compte de la dépendance du coefficient de diffusion à l'eau libre vis-à-vis de la température. Lors d'une nouvelle simulation, un coefficient variant selon l'équation de Worch (1993 - Equation 24) a été considéré (courbe C - Figure 67),
- ▶ la non prise en compte des pertes directement liées aux prélèvements (par retrait d'eau contenant du TCE_w) ou inhérente à la façon dont ils ont été réalisés (entrée/sortie d'air en cavité aval). Les pertes expérimentales ont été maximisées : on a considéré que la totalité de l'air présent dans la cavité (de part les prélèvements précédents), la quitte lors du prélèvement suivant. Ainsi un terme puits/source indexé sur la concentration valant $6,8 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ a été estimé et pris en compte lors d'une nouvelle simulation (Courbe D - Figure 67),
- ▶ une biodégradation. Cependant, aucune trace de 11DCE, de 12DCECis ou de 12DCETrans (produits de dégradation primaire du TCE) n'a été détectée sur les analyses du 22 Janvier 2008 et du 1 Avril 2008,
- ▶ une convection liée au poids des traces dissoutes. Une prise en compte de ce phénomène dans le modèle numérique a été testée (via l'introduction d'une équation de l'écoulement - Equation 23) mais l'impact de cette convection sur les transferts est extrêmement faible et la courbe des concentrations simulées dans ce cas superposable à la courbe D - Figure 67.

Ces précisions ont rapproché les simulations des résultats expérimentaux mais des différences subsistent. Elles pourraient être dues à des mouvements de convection parasites ou à des dégradations physiques ou biologiques du TCE plus poussées.

Remarque : un coefficient de diffusion de pore quatre fois plus faible que celui donné par les formules de Worch (1993) et de Millington et Quirk (1961) imposé à l'ensemble des sous-domaines à partir de t=50j (cf. Figure 63), permet de faire coïncider expérience et simulation. Cependant, un tel coefficient n'a pas de réalité physique propre, il pourrait permettre de tenir compte de mécanismes autres que de la diffusion. Les résultats de cette simulation sont présentés en Annexe 10.

Bilan : apport de l'essai de diffusion aqueux en sable saturé

Il est très difficile de réaliser des essais de diffusion de composés aqueux à travers un milieu poreux très perméable. En effet, **les faibles valeurs des coefficients de diffusion, occasionnent des essais très longs et donc de multiples chances qu'ils subissent des perturbations extérieures.** Celles-ci impliquent bien souvent une modification des conditions aux limites, de la valeur des paramètres ou génèrent des mécanismes parasites. La comparaison entre expérience et simulation précédemment décrite, nous montre que l'essai réalisé dans le cadre de ce travail entre le 5 Septembre 2007 et le 5 Juin 2008, bien qu'ayant pris place dans un lieu isolé et "climatisé" a subi 100j après son lancement, un événement de ce type. Cet incident a eu pour conséquence un ralentissement du régime diffusif apparent et peut s'expliquer par une création de phénomènes convectifs (d'origine thermique ou physique) dans les cavités et/ou dans le sable ou encore par une dégradation physique ou biologique du TCE_w. Lors des expériences futures, un maximum de précautions ont du être prises afin de ne pas créer de perturbations incontrôlées modifiant sensiblement les résultats expérimentaux.

Cependant, les résultats obtenus durant les trois premiers mois de cet essai, ont été suffisants pour conclure par comparaison avec des simulations réalisées sous Comsol quant à la **validité des paramètres physico-chimiques bibliographiques ou mesurés dans notre cas particulier.** Ainsi, la valeur de la porosité déterminée sur ce sable (cf. partie 3.1.2), la formule de Millington et Quirk (1961), l'estimation du coefficient de diffusion du TCE_w à l'air libre (cf. Tableau 10), la valeur du coefficient de sorption retenue (cf. partie 3.1.2) ainsi que l'estimation du maximum de solubilité du TCE dans l'eau sont valables dans le cas de l'étude de la diffusion aqueuse en sable H2F saturé dans nos conditions expérimentales.

Malgré les difficultés supplémentaires dues au fait de travailler avec un milieu très perméable et une molécule s'adsorbant aussi facilement que le TCE, nous avons réussi à nous **affranchir d'importants mécanismes parasites** (convection et sorption/désorption) et à **mesurer indirectement le coefficient de diffusion de pore du TCE aqueux à travers le sable H2F saturé** ($5,8 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sera retenue comme valeur de ce coefficient). Dans ce contexte, travailler avec un dispositif ne présentant **aucune circulation volontaire de fluide** (homogénéisation des cavités, maintien de conditions aux limites stables) présente un **réel avantage** même si ce type d'essais ne peut être décrit par une solution analytique simple et qu'une simulation avec un code numérique est nécessaire pour déterminer le coefficient de diffusion de pore.

Lors de cette expérience, le **mécanisme de dissolution de TCE_p** s'est révélé **ne pas être instantané.**

4.3 Essais de diffusion du TCE dans l'air dans un sable sec ou à saturation résiduelle en eau

L'objectif de cette partie est comme précédemment, de déterminer la valeur de certains paramètres physico-chimiques du transport (coefficients de diffusion, tortuosité...) dans ce cas particulier mais également de connaître l'impact de la teneur en eau sur les transferts. Pour cela, des expériences de diffusion de TCE gazeux dans un sable à différentes saturations en eau ont été menées au moyen d'un montage similaire à celui retenu pour l'essai de diffusion de TCE aqueux en sable saturé (cf. Figure 57). Pour pouvoir relier, sans ambiguïté, une valeur du coefficient de

diffusion de pore à une teneur en eau donnée, il est préférable que cette dernière soit maintenue constante en fonction de z et au cours du temps.

Seulement deux teneurs en eau du sable différentes ont pu être étudiées : une saturation nulle et la saturation résiduelle ($S_{rw}=13\%$ - cf. Tableau 12). Obtenir un milieu poreux à une saturation en eau homogène, supérieure à la saturation résiduelle aurait également été intéressant. Cependant, dans ces conditions, la répartition de l'eau n'est pas stable dans le temps : rapidement sous l'action de la gravité une redistribution de l'eau se produit dessinant un profil d'équilibre isostatique de saturation en eau.

4.3.1 Déroulement des essais

Afin de s'assurer de la crédibilité des résultats expérimentaux, deux réplicats minimum de chaque type d'essai ont été réalisés. Ainsi, trois expériences ont été menées avec un sable sec - notées "cas sec" (27-28 Mars 2007, 12-13 Avril 2007 et 18-19 Avril 2007) et deux avec un sable à saturation résiduelle en eau - notées "cas Sr" (3-4 Mai 2007 et 4-6 Juillet 2007). Compte tenu de l'impact de la **température**, de la **pression** et de la **teneur en eau** sur le transport (cf. Bilan du chapitre 2), ces **paramètres ont été mesurés en continu durant les essais**. Les expériences ont également été réalisées dans une pièce climatisée et sous hotte pour des raisons de sécurité. Lors de chaque essai, l'évolution des **concentrations en TCE gazeux** a été suivie en cavité aval et en cavité amont (localisation des points de prélèvement en Figure 58).

☞ Protocole expérimental

Les protocoles des essais de diffusion de TCE_a en sable sec et de ceux dans un milieu poreux à saturation résiduelle en eau, sont quasiment les mêmes :

- ▶ remplissage de la colonne (mode opératoire détaillé en partie 4.2.1), juxtaposition sur la cavité amont pour lancer le comptage dit "à sec" du banc gammamétrique, validation du remplissage,
- ▶ assemblage des trois parties du dispositif avec de la graisse à vide et des colliers de serrage (Figure 68),
- ▶ cas Sr : introduction de 25g d'eau en tête de colonne, mise à l'étuve, refroidissement, vérification de l'étanchéité du dispositif, installation sur le banc, validation de la réorganisation de l'eau. La colonne doit être placée exactement de la même façon sur le banc que lors du comptage à sec (détails dans le paragraphe suivant),
- ▶ prélèvements initiaux en cavité aval, vérification de l'absence de pollution en TCE du dispositif,
- ▶ installation d'aiguilles dans les septums des cavités (explications dans le paragraphe suivant. Les pressions régnant dans les cavités sont donc équivalentes à celles existant à la même cote dans de l'air libre), lancement de l'acquisition des capteurs (pression et température),
- ▶ injection de 170ml de TCE_p en bas de cavité amont (détails dans le paragraphe suivant),
- ▶ au cours de l'essai : - prélèvements seringue de 0,5ml puis 0,25ml d'air à des pas de temps croissants : une trentaine en cavité aval et une dizaine en cavité amont (cf. Tableau 21),
 - cas Sr : enregistrement en continu de profils de teneur en eau.

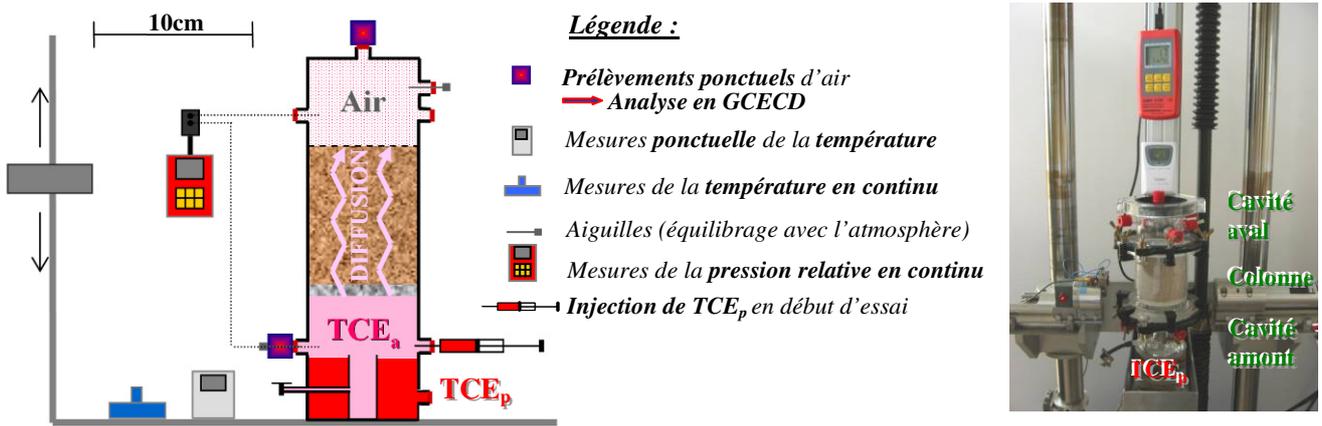


Figure 68 - Schématisation et photo du montage des essais de diffusion gazeuse

∞ Mise en place du sable, du TCE_p et des conditions expérimentales

La mise en place du sable dans le dispositif expérimental est réalisée à sec de la même façon que pour l'essai de diffusion aqueuse (cf. partie 4.2.1).

La technique d'obtention d'un milieu poreux à saturation irréductible en eau est inspirée de celle de Kim et al. (2001). La quantité d'eau nécessaire pour obtenir (une fois répartie de façon homogène) une saturation irréductible de 13% sur l'ensemble du milieu poreux, est introduite en haut de colonne. Puis, le dispositif expérimental hermétiquement fermé, est placé à 95°C dans une étuve pendant 48h environ (contre 104°C pendant 24h pour Kim et al., 2001). Une fois volatilisée, l'eau se répartit de façon homogène autour du sable. L'absence de perte d'eau est contrôlée par pesées successives. Puis l'ensemble est refroidi.

L'homogénéité de la répartition du sable (et de l'eau - cas Sr) a été testée avant tout lancement d'essai grâce au banc gammamétrique (Figure 69). Un profil de teneur en eau réalisé sur une colonne n'ayant pas séjourné assez longtemps à l'étuve y est également représenté (essai du 26 avril 2007) ; on note ainsi, l'importance de ce temps de séjour.

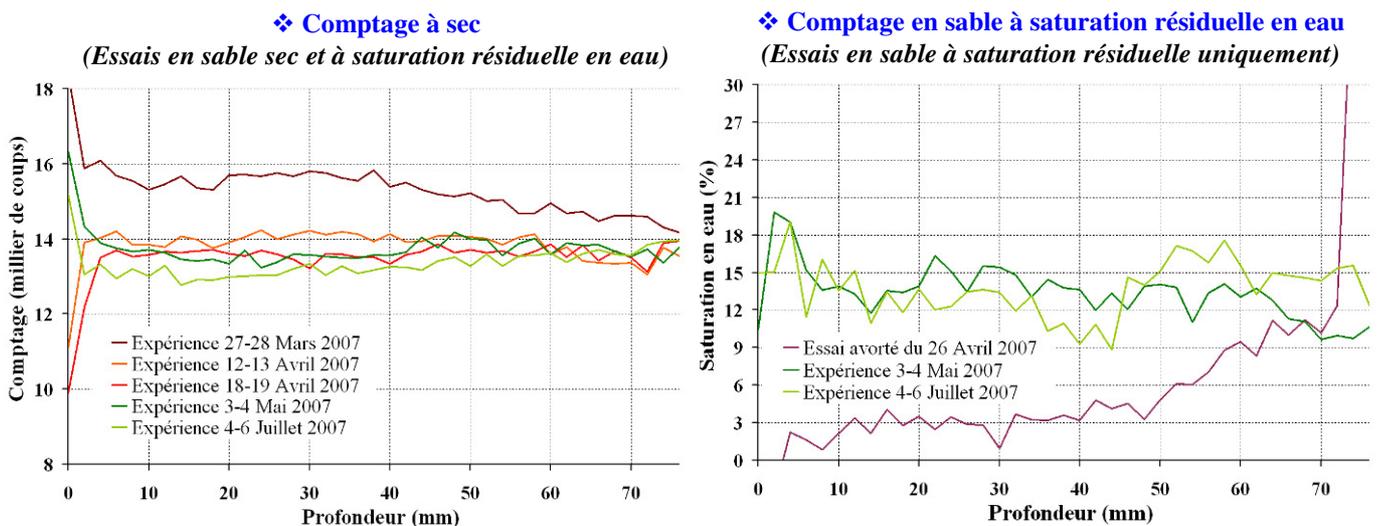


Figure 69 - Comptage en milieu poreux sec et à saturation résiduelle en eau - essais de diffusion gazeuse

La cavité amont de ces essais est différente de celle utilisée dans l'expérience de diffusion aqueuse. Elle est constituée de deux cylindres concentriques (cf. Annexe 4) dont l'un devait contenir le polluant en phase organique et l'autre avait été conçu dans l'objectif d'y mettre un sel

imposant une humidité constante à l'air (limitation du dessèchement du sable). Cependant, lors du premier essai de diffusion gazeuse en sable à saturation résiduelle en eau, l'enregistrement en continu de la teneur en eau a permis de montrer que le profil n'avait subi aucune évolution temporelle ; l'utilisation de ces sels a donc été abandonnée.

Différents tests ont été menés sur la cavité amont isolée, afin de choisir les modalités de mise en place du TCE_p dans le dispositif (lieu et quantité). Des teneurs en TCE_a en haut de cavité amont, maximales et stables dans le temps et dans l'espace sont recherchées. Ces tests sont présentés en détail en Annexe 7. Quelles que soient les modalités de mise en place de la zone source, il a été remarqué qu'en haut de cavité amont :

- ▶ les teneurs de TCE_a ne sont pas stables à l'échelle de temps à laquelle on se place mais augmentent jusqu'à atteindre un palier. Ce phénomène est dû à de la diffusion dans l'air libre,
- ▶ la valeur de ce palier est toujours inférieure à la concentration maximale de TCE_a qu'il est possible d'avoir dans l'air (correspondant à la pression de vapeur saturante). Ceci est dû à l'effet de densité des vapeurs de TCE, autrement dit, à de la convection gravitaire.

Des prélèvements en cavité amont durant les essais et une modélisation tenant compte du comportement de cette cavité ont donc été indispensables. Les modalités de mise en place de la zone source en cavité amont sont les suivantes : une introduction d'une grande quantité de TCE_p (5cm de hauteur) autour du cylindre central. Cette condition permet d'obtenir une concentration en TCE_a dans la cavité amont la plus stable dans le temps et la répartition la plus homogène du polluant sur une section horizontale de cavité, pour une quantité minimale de contaminant dans l'ensemble du dispositif.

Suite à une montée en pression de la cavité amont lors du lancement du premier essai de diffusion gazeuse (Figure 70), des aiguilles de gros diamètres ont du être placées dans les septums des deux cavités. Cette augmentation de la pression est une conséquence directe de la volatilisation du TCE_p. En effet, la pression de vapeur du TCE conduit à un mélange gazeux dont la pression est localement supérieure à celle de l'air non pollué.

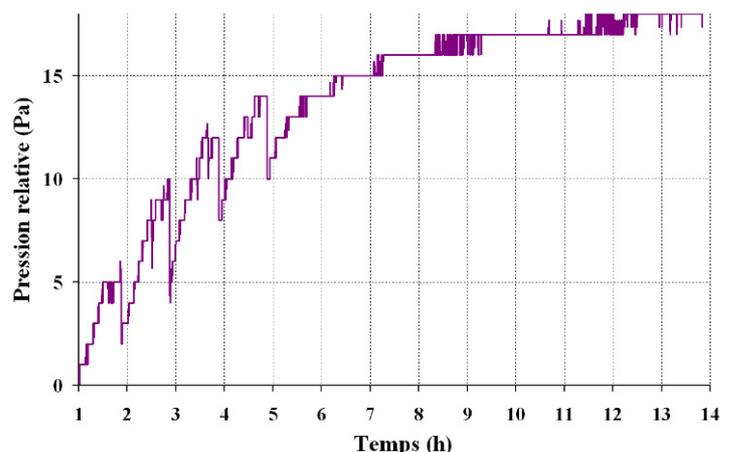


Figure 70 - Suivi de la pression - essai abandonné du 19 Mars 2007

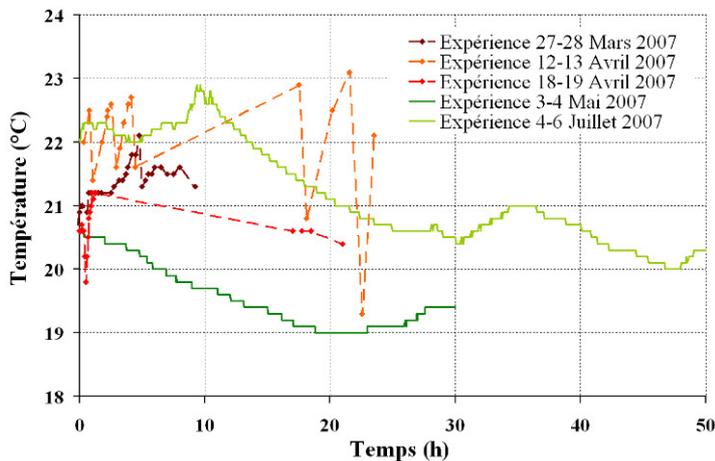
Remarque : cette technique ne conduit pas à des pertes substantielles de TCE (Altevogt et al., 2003).

4.3.2 Résultats des essais

Au niveau de la pression, les variations sont restées inférieures à 1Pa dans les quatre derniers des cinq essais. La montée en pression en cavité amont liée à la volatilisation a donc pu être limitée. Quant au premier essai (expérience du 27 au 28 Mars), faute d'aiguille d'assez gros diamètre plantée dans les septums, ça n'a pas été possible. Un rééquilibrage par mise à l'air libre a été nécessaire. Seul le régime permanent de cet essai a donc pu être utilisé.

Quant à la teneur en eau, les profils sont restés stables durant les deux essais à Sr, ce qui était prévisible au regard de la durée de ces essais.

Malgré la climatisation de la pièce dans laquelle se sont déroulés les essais, la stabilité de la température dans le temps, n'a pas été excellente ; dans ces cinq expériences, elle a suivi des cycles jour/nuit d'amplitudes, 1 °C à 3 °C (Figure 71). Cependant, ces variations restent acceptables compte tenu de l'impact qu'elles ont sur les principaux paramètres intervenant dans le transfert de TCE_a (cf. partie 2.3). On a retenu une température moyenne de 21,2 °C pour l'essai du 27-28 Mars, de 21,7 °C pour celui du 12-13 Avril, de 20,2 °C pour celui du 18-19 Avril, de 19,8 °C pour celui du 3-4 Mai et de 21,4 °C pour celui du 4-6 Juillet.



Remarque : des problèmes de disponibilité des capteurs en Mars-Avril 2007, n'ont pas permis de disposer d'un enregistrement de la température en continu des essais se déroulant ces mois là.

Figure 71 - Suivi de la température - essais de diffusion gazeuse

Les courbes de diffusion dans le sable (et le fritté), issues de prélèvements en cavité amont et en cavité aval sont présentées en Figure 72.

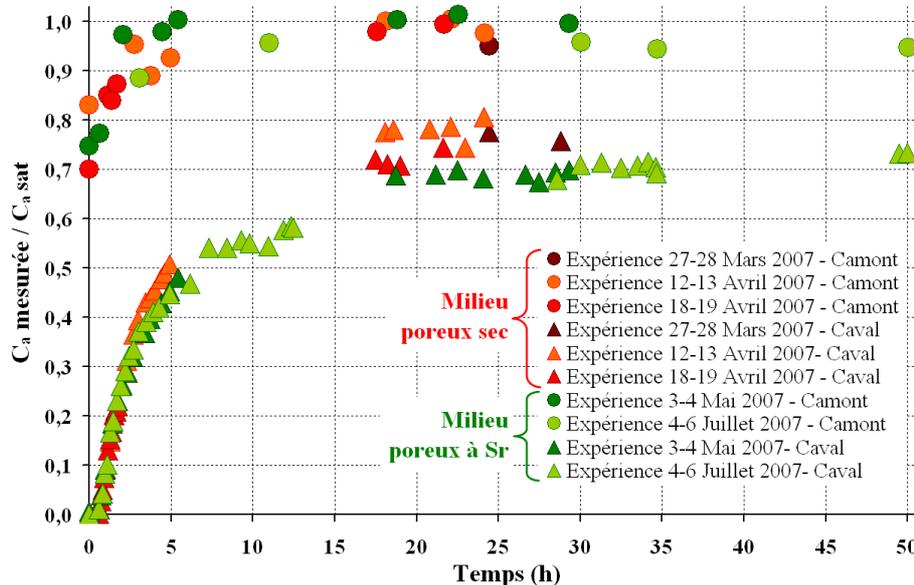


Figure 72 - Courbe des concentrations en cavité amont et aval - essais de diffusion gazeuse

Remarques :

- $C_{a \text{ sat}}$ est la teneur maximale de TCE qu'il est possible d'avoir dans l'air à la température moyenne à laquelle se déroule l'essai (cf. Equation 47),
- les intervalles de confiance à 95% (cf. Annexe 2) de ces mesures sont inférieurs à la hauteur des symboles ; cette même courbe avec intervalles de confiance est présentée en Annexe 8,
- le volume total prélevé, lors de l'essai du 4 au 6 juillet 2007 (expérience ayant occasionné un maximum de prélèvement) correspond à 2,8% du volume total d'air présent dans la colonne.

Tout d'abord, on constate que **pour chaque famille d'expériences** (essais en milieu poreux sec ou essais en milieu poreux à saturation irréductible en eau), **les résultats sont bien reproductibles**. Les variations de température enregistrées lors de chaque essai (cf. Figure 71) n'ont donc pas eu d'impact notable sur leurs résultats (sauf bien sûr sur la pression de vapeur saturante dont les effets sont intrinsèquement considérés de par la façon de présenter les résultats). Les simulations ont pu être réalisées à une température unique (20 °C).

L'impact des 13% de saturation en eau sur les transferts est notable : elle se visualise par une **concentration d'équilibre en cavité aval 10% plus faible** que celle des essais en milieu poreux sec et par une "montée en concentrations" plus lente (Figure 72). En cavité amont, la concentration en TCE_a forme une courbe croissante jusqu'à l'obtention d'un palier de valeur légèrement inférieure à la concentration théorique (94%-99% au lieu de 100%) ; ce qui n'est pas étonnant au regard des tests de mise en place du TCE_p en cavité amont (cf. Annexe 7).

Puis, si l'on compare ces résultats expérimentaux avec les simulations réalisées dans le cadre du dimensionnement de ces essais (Figure 60), on note que, quelle que soit la famille d'expériences :

- ▶ le régime permanent des transferts est atteint à $t=18h$ conformément aux prédictions,
- ▶ en cavité aval, la teneur en TCE_a est à tout instant inférieure à la teneur prédite : le temps d'obtention du régime pseudo-permanent expérimental est de l'ordre de l'heure comparé à la quinzaine de minutes prévue (cf. Tableau 21). Au régime permanent, l'écart entre résultats expérimentaux et résultats du dimensionnement est maximum (de l'ordre de 30%-35%).

Les résultats ne sont donc pas interprétables par de la diffusion simple ; la **convection** joue un rôle non négligeable. On note là encore la nécessité d'une **modélisation numérique tenant compte du comportement des cavités**.

4.3.3 Simulation avec Comsol et interprétation des essais

↻ Paramètres du modèle

A titre de rappel, les mécanismes d'échanges entre phases qui doivent être considérés dans ces essais sont la sorption (cas sec et S_r) et la dissolution dans l'eau résiduelle (cas S_r) tandis que les modes de transport sont la diffusion, la convection et la dispersion cinématique. La sorption est considérée comme suivant une isotherme linéaire et la dissolution de TCE_a en TCE_w comme instantanée.

Pour la **géométrie**, comme précédemment, quatre sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Figure 73) : les deux cavités, le sable et le fritté. Chaque sous-domaine est défini par une valeur du jeu de paramètres qualifiant le transport et les échanges entre phases (Tableau 23).

Dans le sable et le fritté, on résout de façon couplée les équations du transport (Equation 38) et de l'écoulement (Equation 39) adaptées au transfert de la phase gazeuse. La discontinuité de perméabilité entre le sable et le fritté a posé problème numériquement (apparition d'instabilités). Une perméabilité intrinsèque équivalente (moyenne harmonique des perméabilités du sable et du fritté - cf. partie 3.1.2) a donc été imposée à l'ensemble des milieux poreux considérés. Dans les cavités, en théorie, il faudrait résoudre de façon couplée l'équation du transport et celle de Navier - Stokes pour tenir compte de la convection gravitaire en l'absence de milieu poreux (mise en évidence expérimentalement en cavité amont). On a préféré procéder par analogie avec un modèle pseudo-diffusif équivalent. Ce modèle considère uniquement des mécanismes de diffusion mais avec un coefficient de diffusion apparent plus faible que celui à l'eau libre et une concentration amont équivalente ne représentant qu'un pourcentage des teneurs réellement simulées. Ces deux paramètres (coefficient de diffusion apparent et concentration équivalente) ont été ajustés en cavité amont à partir de données expérimentales (teneurs en cavité amont obtenues dans le cadre de cette expérience et lors du choix des modalités de mise en place du TCE_p en cavité amont - cf. Annexe 6). On a retenu un coefficient de "diffusion" apparent de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration "équivalente" à la base du fritté de $C_{a\text{éq}} = 0,95 \cdot C_a$.

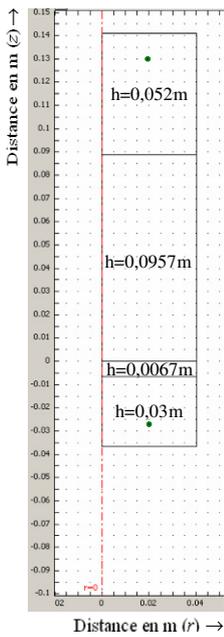


Figure 73 - Géométrie

Le pas de temps retenu est de 500s. Les conditions aux limites de l'équation de transport sont identiques à celles du modèle de dimensionnement des essais (cf. Figure 58) tandis que pour l'équation de l'écoulement : on impose une pression liée au poids de la colonne d'air en bas du fritté et en haut du sable (cette condition aux limites traduit la continuité entre l'air des cavités et l'air atmosphérique durant tous ces essais de diffusion gazeuse). La volatilisation de TCE_p dans l'air est considérée comme instantanée. Une condition initiale correspondant au poids de la colonne d'air a été imposée au sous-domaine sur lequel l'équation de l'écoulement est résolue

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle de diffusion gazeuse en milieu poreux sec et à saturation résiduelle sont résumés dans le Tableau 23 :

Tableau 23 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial de la simulation des essais de diffusion de TCE_a

Simulation à 20°C	Cavités	Fritté	Sable
Equation du transport (Solute transport de Comsol) - Paramètres			
Saturation en gaz - S_a	1	Sec: 1 Sr: 0,87 (S_{rw} mesuré=0,13 -Tableau 12)	
Porosité - ϵ	1	0,37	0,4 (Tableau 12)
Tortuosité vis-à-vis de l'air - τ_a Millington et Quirk, 1961	1	Sec: 0,72 Sr: 0,519	Sec: 0,74 Sr: 0,532
Tortuosité vis-à-vis de l'eau - τ_w Millington et Quirk, 1961	0	Sec: 0 Sr: 0,0062	Sec: 0 Sr: 0,0063
Coefficient de sorption du TCE _a ou TCE _w sur le sable - Kd_a ou Kd_w	$0 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	Sec: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tableau 12) Sr: $2,2 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tableau 12)	
Masse volumique apparente - ρ_b	$0 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1590 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tableau 12)	
Coefficient de diffusion à l'air libre - D_a^o	$3,5 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ équivalent	$8,1 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 10) réel	
Coefficient de diffusion à l'eau libre - D_w^o	$0 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 10)	
Dispersivité longitudinale - α_L	0mm	1mm	
Constante de Henry - H	0	0,33 (Tableau 10)	
Concentration initiale - $C_{a\text{ini}}$	$0 \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$		

Equation du transport - Conditions aux limites		
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas de cavité amont où l'on impose la concentration équivalente : $0,95.C_{a,sat} = 0,00303 \text{ kmol.m}^{-3}$ (Tableau 10)	
Equation de l'écoulement adaptée (Darcy law ou esdl de Comsol) - Paramètres		
Perméabilité intrinsèque - k^*	Non résolue	$6,3.10^{-11} \text{ m}^2$ (équivalente)
Paramètre de Van Genuchten - n		2,9 (Tableau 12)
Perméabilité relative - k_{ra} <i>Van Genuchten, 1980 / Mualem, 1976 / Parker, 1987</i>		Sec: 1 Sr: 0,88 ($a_a = 0,5$)
Viscosité dynamique du mélange - μ_a <i>Dépendant linéairement de C_a</i>		$10^{-5} \cdot (1,81-50,61.C_a) \text{ Pa.s}$
Masse volumique - ρ_a <i>Thomson et al., 1997</i>		$(1,2+102,39.C_a) \text{ kg.m}^{-3}$
Compressibilité de l'air - β_a		10^{-5} Pa^{-1}
Pression initiale (profil d'équilibre) - $P_{a,ini}$ <i>Poids de la colonne d'air</i>		$P_{atm}+11,74 \cdot (0,089-z) \text{ Pa}$
Equation de l'écoulement - Conditions aux limites		
Description	Non résolue	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas/haut de colonne où la pression d'équilibre est imposée

Remarque : l'équation de l'écoulement préprogrammée sous Comsol a dû être sensiblement modifiée afin de prendre en compte la différence de masse volumique entre le mélange air/TCE et l'air non chargé (moteur des transferts convectifs dans notre cas). Ceci a été possible via l'introduction d'un terme puits/source particulier.

∞ Vérification de la programmation du modèle

Le premier test à réaliser est de contrôler au niveau du régime permanent le comportement de chacune des équations résolue isolément :

- ▶ ainsi, l'équation de l'écoulement (Equation 39) doit aboutir à une vitesse de fluide constante ; nulle, de part les conditions aux limites,
- ▶ de même, l'équation du transport (Equation 38) doit déterminer un flux diffusif constant ; nul, de part les conditions aux limites.

Ces deux éléments ont été contrôlés sur notre modèle dans le cas sec et à saturation résiduelle en eau (cf. Annexe 9 - Figure 123 et Figure 124).

Le second test porte toujours sur le régime permanent mais après couplage des deux équations. Il est intéressant de vérifier que la vitesse du fluide est bien négative (uniquement induite par le poids des vapeurs, elle doit être orientée vers le bas), constante selon z et que l'ensemble des flux, convectif et dispersif est bien égal au flux total (cf. Annexe 9 - Figure 125 et Figure 126).

∞ Résultats des simulations de base des essais de diffusion gazeuse

Si l'on compare les résultats expérimentaux avec les simulations réalisées avec le modèle précédemment décrit (Figure 74), quelle que soit la famille d'expériences, on note que :

- ▶ au niveau de la cavité amont, expériences et simulations sont très proches : l'application d'un coefficient de diffusion apparent semble bien reproduire le comportement global de cette cavité, la résolution de Navier - Stokes dans les cavités n'est donc pas nécessaire,
- ▶ au niveau de la cavité aval, les concentrations d'équilibre sont sous-estimées par les simulations tandis qu'il existe un décalage au niveau du régime transitoire : les simulations sont légèrement en retard sur les expériences.

Si l'on compare les deux simulations, on note, comme pour les résultats expérimentaux, que les 13% de saturation en eau, ont un impact assez faible sur les transferts. Une augmentation de la teneur en eau, diminue la tortuosité et la perméabilité du milieu poreux au gaz. Cependant, pour les faibles saturations en eau, elle diminue proportionnellement plus la tortuosité (cf. Tableau 8) que la perméabilité relative (cf. Figure 36). Une augmentation de la teneur en eau se traduit donc par un effet diffusif moins important et donc une concentration d'équilibre plus faible.

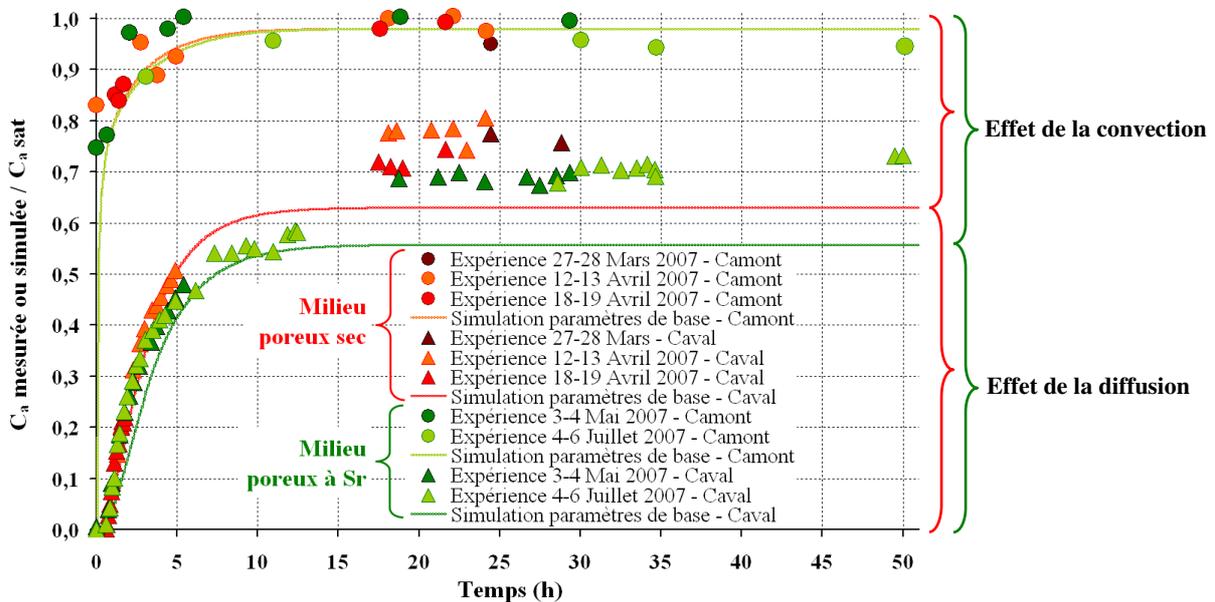


Figure 74 - Comparaison des résultats des expériences de diffusion gazeuse avec leur simulation sous Comsol

Ce modèle permet donc de décrire correctement les transferts en cavité amont et dans l'ensemble colonne / cavité aval. Les ordres de grandeur des paramètres physico-chimiques bibliographiques retenus ou mesurés sont valables dans notre cas. L'étude de sensibilité a permis d'affiner la valeur de ces paramètres (Cotel et al., 2007).

∞ Etude de sensibilité du modèle numérique - cas sec

Logiquement, cette étude s'est concentrée dans un premier temps sur le cas sec puis dans un second temps sur le cas à saturation résiduelle en eau.

D'après la forme des équations du transport (Equation 38) et de l'écoulement (Equation 39), les paramètres (ou ensemble de paramètres) qu'il est possible de faire varier dans le cas sec sont :

- ▶ la porosité dans la gamme classique pour un sable moyen : $0,38 < \varepsilon < 0,42$,
- ▶ la tortuosité dans la plage de valeurs connue pour un milieu de porosité 0,4 : $0,54 < \tau_a < 0,91$ (cf. Tableau 8),
- ▶ le coefficient de partage du composé dans la gamme : $2,4 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} < Kd_a < 6 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,
- ▶ un quotient perméabilité sur viscosité : $1,7 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} < k^*/\mu_a < 7,0 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
- ▶ la dispersivité longitudinale dans la gamme : $500 \mu\text{m} < \alpha_L < 5 \text{mm}$.

Remarque : pour le fritté, les gammes de valeurs sont légèrement différentes.

Les simulations (Figure 75) sont insensibles à une variation de dispersivité, peu sensibles à une variation de porosité mais assez sensibles à une variation de tortuosité (décalage en y), de sorption (décalage en x) et de facteur k^*/μ_a (décalage en y). Une augmentation de la tortuosité ou de la porosité "favorise" la diffusion (au détriment de la convection), accélérant les transferts et

augmentant la valeur de palier. A l'inverse, une augmentation de la perméabilité "favorise" la convection, diminuant les concentrations d'équilibre (cf. Equation 38).

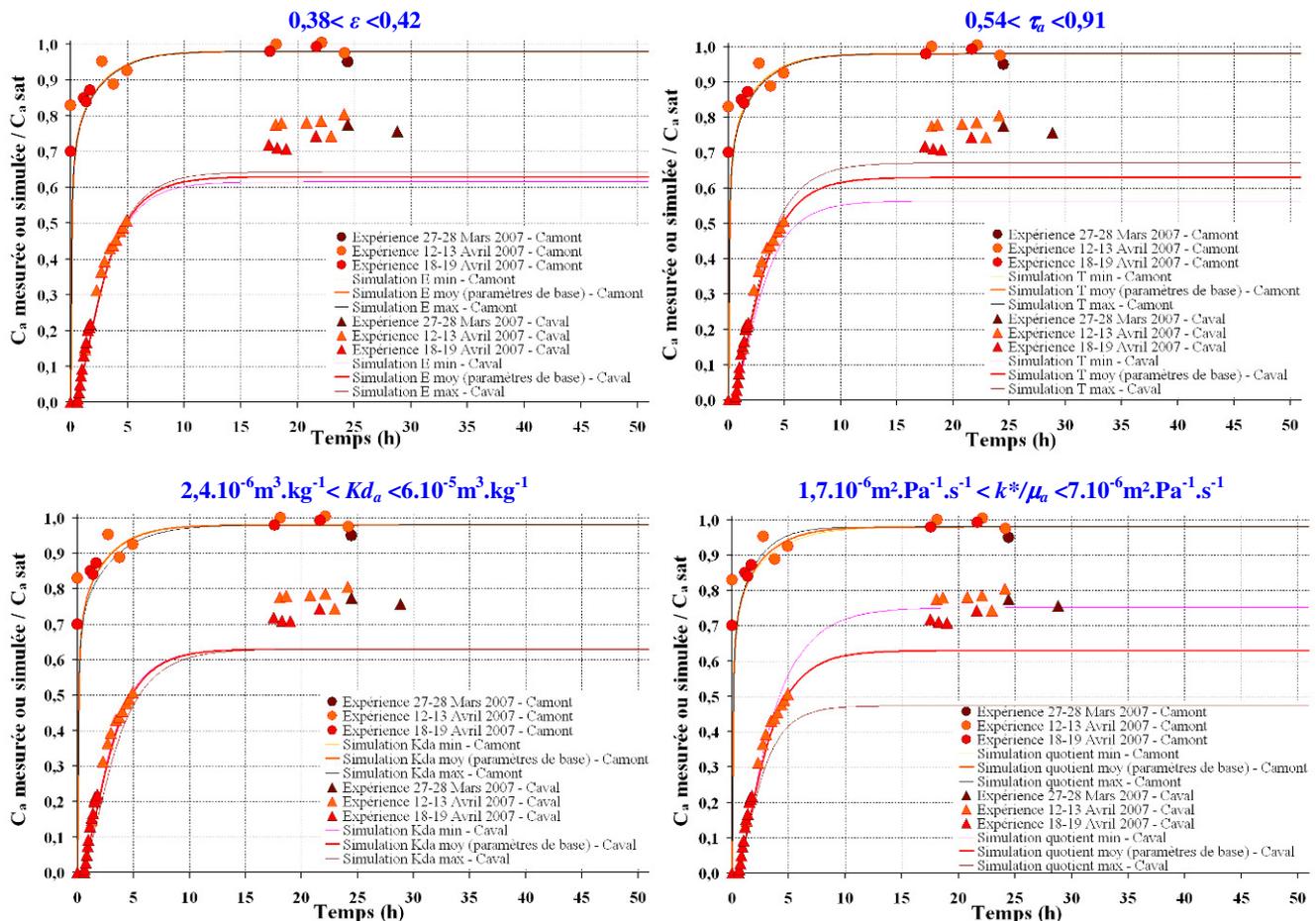


Figure 75 - Etude de sensibilité du modèle simulant les expériences de diffusion gazeuse en milieu sec (Cotel et al., 2007)

Afin de palier à la sous-estimation des teneurs en TCE_a au régime permanent des simulations réalisées avec les paramètres de base, on conservera le ratio : $k^*/\mu_a = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la suite de l'étude (en particulier pour l'étude de sensibilité liée à la simulation des essais à Sr - Figure 76). *Remarque : ce ratio est valable pour l'ensemble sable/fritté ; pour le sable seul, ce ratio vaut $2,4 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.* Pour obtenir un effet similaire, on aurait aussi pu sélectionner les valeurs maximales acceptables pour la tortuosité et la porosité. Cependant, cela n'aurait pas suffi à obtenir une valeur d'équilibre simulée du même ordre de grandeur que celle mesurée. De plus, les porosités du sable et du fritté ont été mesurées expérimentalement et la formule de Millington et Quirk (1961) a été retenue lors de l'étude de sensibilité de la simulation de l'essai de diffusion aqueuse.

Une augmentation du coefficient de sorption du TCE_a sur le sable, améliore globalement la reproduction du régime transitoire expérimental par les simulations. Cependant, cela crée également un retard à l'arrivée des premières molécules de TCE en cavité aval. Pour cette raison nous n'avons pas retenu cette modification. La modélisation de la sorption par les isothermes non linéaires de Freundlich ou de Langmuir (cf. Figure 23) a également été testée mais les conclusions sont identiques.

Etude de sensibilité du modèle numérique - cas à saturation résiduelle en eau

D'après la forme des équations du transport et de l'écoulement, les paramètres supplémentaires qu'il est possible de faire varier dans le cas d'un milieu poreux à saturation résiduelle en eau sont :

- ▶ la constante de Henry dans la plage : $0,30 < H < 0,38$ (cf. Figure 29),
- ▶ le paramètre de calage de la courbe de perméabilité relative de la phase gazeuse dans la gamme : $0,33 < a_a < 2$ (définition en partie 2.1.2).

Les simulations (Figure 76) sont peu sensibles à une variation de la constante de Henry mais assez sensibles à une variation du paramètre a_a (décalage en y). Une augmentation de la constante de Henry, limite la perte de TCE_a par transfert dans la phase aqueuse, accélérant les transports gazeux. Une augmentation du paramètre de calage a_a , diminue la perméabilité relative de la phase gazeuse, pénalisant la convection (au profit de la diffusion), augmentant ainsi la hauteur du palier. Cependant, les simulations avec les paramètres de base sont celles qui reproduisent au mieux l'écart expérimental entre la teneur d'équilibre obtenue dans les essais en milieu poreux sec et celle des essais en sable à Sr.

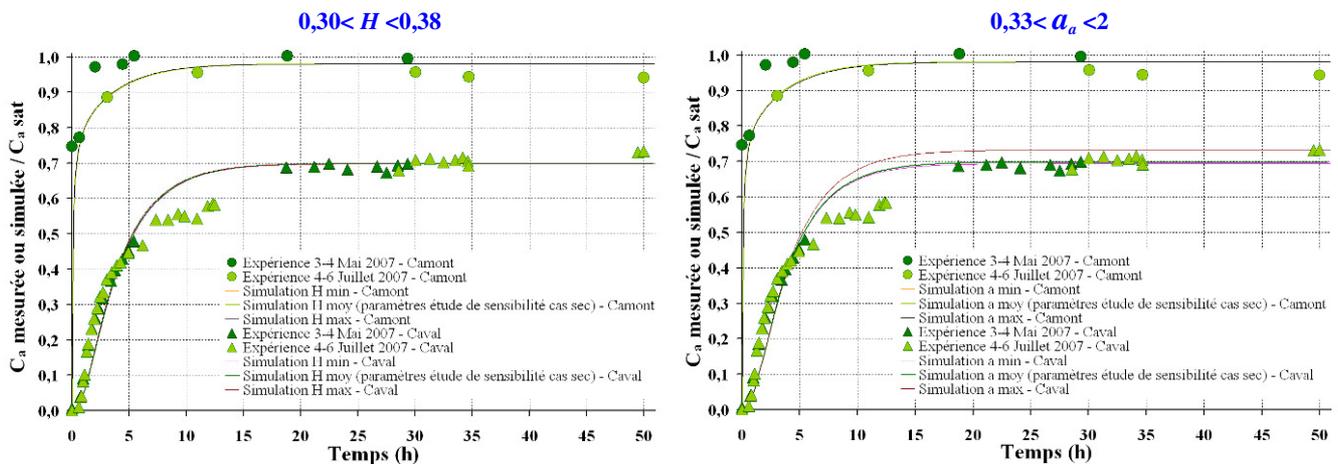


Figure 76 - Etude de sensibilité du modèle simulant les expériences de diffusion gazeuse en milieu à Sr (Cotel et al., 2007)

∞ Résultats des simulations finales des essais de diffusion gazeuse

Après ajustement du paramètre k^*/μ_a , les simulations permettent de reproduire les résultats expérimentaux obtenus (en milieu poreux sec et à saturation résiduelle en eau) avec le même jeu de paramètres (Figure 77).

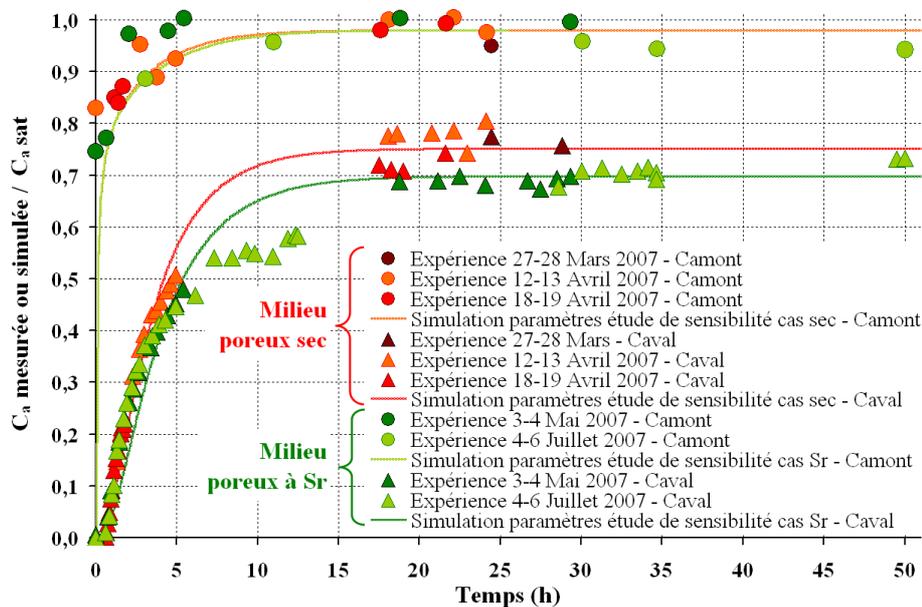


Figure 77 - Simulation des essais de diffusion gazeuse en sable sec et à Sr avec les paramètres issus des études de sensibilité

Les profils de flux simulés grâce à la modélisation des essais de diffusion gazeuse en sable sec et à saturation résiduelle en eau sont également intéressants. Dans ces deux cas, on note que :

- ▶ à chaque instant, les flux totaux (dispersifs et convectifs) sont maximum à la base de la cavité amont (cf. Annexe 9 - Figure 127). Quel que soit l'endroit, ils vont d'abord augmenter puis diminuer pour s'annuler une fois le régime permanent atteint,
- ▶ à chaque instant, les flux convectifs sont plus importants à la base du fritté qu'en haut du sable (cf. Annexe 9 - Figure 128). Ils sont minimum initialement puis augmentent au cours du temps ; logiquement puisqu'ils sont liés à la vitesse. Les vitesses quant à elles sont constantes à chaque instant selon z (cf. Annexe 9 - Figure 130). La perméabilité du sable est donc suffisante pour compenser instantanément la surpression locale liée à l'entrée de TCE dans le système. Les vitesses maximales sont de l'ordre de $4-5 \cdot 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$, les flux liés à la dispersion cinématique sont donc bien négligeables par rapport aux flux diffusifs (cf. 2.3.2) expliquant l'absence d'impact d'une variation de la dispersivité longitudinale sur les transferts gazeux,
- ▶ quant aux flux dispersifs, ils correspondent bien à la somme entre les flux totaux et les flux convectifs (cf. Annexe 9 - Figure 129). De plus, analytiquement, en considérant un milieu poreux sec équivalent à l'ensemble sable, fritté et eau, on obtient un flux diffusif maximum de $3 \cdot 10^{-8} \text{kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ entre les deux extrémités de la colonne. Les flux simulés sont bien du même ordre de grandeur (cf. Annexe 9 - Figure 131).

A titre de comparaison entre les deux familles d'expériences, les flux (et les vitesses) sont toujours légèrement plus importants en milieu poreux sec qu'en milieu poreux à saturation résiduelle en eau. La présence d'eau ralentit systématiquement les transferts.

Remarque : le profil de pression relative est bien initialement uniquement dépendant du poids de la colonne d'air (non chargé) puis il évolue vers un profil d'équilibre légèrement non linéaire (cf. Annexe 9 - Figure 132).

Bilan : apport des essais de diffusion gazeuse en sable sec et à Sr

Des expériences de diffusion de TCE gazeux dans un sable sec ou à saturation résiduelle en eau ont été menées à bien. Respectivement trois et deux répliqués de chaque type d'essai ont été réalisés montrant une **bonne reproductibilité des résultats**. L'**augmentation de pression** due à la volatilisation de TCE_p en cavité amont (et aux prélèvements) a pu être **minimisée**.

Malgré le fait que l'équation de l'écoulement préprogrammée sous **Comsol** soit simplifiée dans le cas du déplacement d'un liquide pour lequel les variations de masse volumique sont négligeables, ces **équations ont été modifiées avec succès** afin d'étudier le déplacement d'un gaz gouverné par une différence de densité entre ce dernier et de l'air non chargé.

Une légère modification des paramètres de base des modélisations (le rapport **perméabilité intrinsèque sur viscosité dynamique de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{m}^2.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$** pour le sable) a permis une **bonne reproduction des résultats expérimentaux par les simulations**. Quant aux valeurs retenues, pour les autres paramètres physico-chimiques, leur validité a été prouvée dans le cas de l'étude de la diffusion gazeuse en sable H2F sec ou à saturation résiduelle en eau, dans nos conditions expérimentales. Ainsi, des coefficients de diffusion de pore de $5,8 \cdot 10^{-6} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et de $4 \cdot 10^{-6} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ont été indirectement mesurés dans nos essais en sable sec et en sable à saturation résiduelle en eau.

Les transferts dans le sable prenant en compte la diffusion la convection, la sorption et l'échange de TCE entre l'air et l'eau, ont donc été bien compris. Le mécanisme de volatilisation de TCE_p semble bien instantané. Pour les cavités, une modélisation des transferts de TCE_a s'y déroulant, a permis de s'affranchir avec succès de la résolution de l'équation de Navier - Stokes.

L'impact des 13% d'eau (teneur constante selon la cote z) sur les transferts de TCE gazeux dans un sable est faible mais sensible. Il se manifeste par un retard global des transferts et une teneur d'équilibre plus faible. Si l'on augmente (numériquement) la fraction d'eau, cette concentration d'équilibre continue à diminuer et le retard global des transferts continue à augmenter (Figure 78). En effet, une augmentation de la teneur en eau se traduit par une diminution de la tortuosité proportionnellement plus importante que la diminution de perméabilité relative au gaz et donc par un effet diffusif moins important que l'effet convectif (exception faite des fortes teneurs en eau). A partir d'une saturation en eau de 80%, les transferts gazeux sont extrêmement lents.

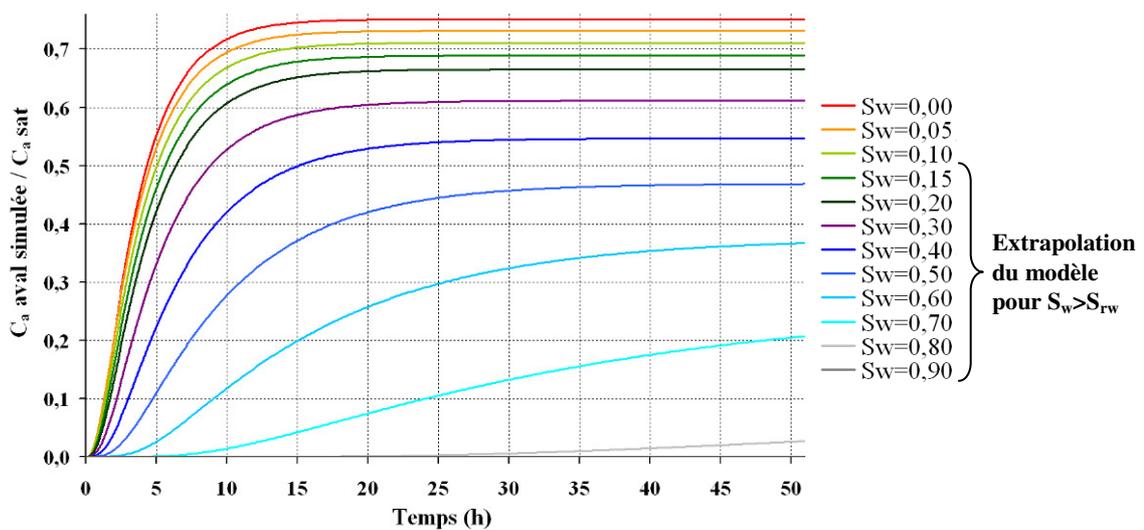


Figure 78 - Impact de la saturation en eau du sable sur les transferts gazeux

Au niveau de la frange capillaire d'un sol (qui serait uniquement constitué de sable H2F), la teneur en gaz passe de 0% à 87%, balayant localement l'ensemble des situations précédemment décrites mais un profil de saturation en eau variable selon la cote z a-t-il le même type d'impact sur les transferts gazeux ? Le chapitre suivant tente de répondre à cette question.



Chapitre 5

***Expérience de transfert
dans un sable avec un profil
de teneur en eau "réel" et
simulations associées***



5 EXPERIENCE DE TRANSFERT EN SABLE AVEC UN PROFIL DE TENEUR EN EAU NON-UNIFORME

Cette partie permet de se rapprocher des conditions régnant dans le milieu naturel par la prise en compte d'un profil de teneur en eau hydrostatique. Concrètement, on se place dans le cas d'un site pollué où le contaminant a atteint la nappe, s'y est déplacé et se volatilise en aval de ce site au contact de l'air de la ZNS. Ce composé va par la suite se déplacer à travers cette zone pour atteindre l'air atmosphérique (Figure 79). Un tel contexte est fréquemment rencontré dans les cas de contamination par une quantité non négligeable de polluant(s). En effet, une estimation rapide indique qu'un volume de TCE de 30l est suffisant dans des conditions classiques pour atteindre la nappe (milieu poreux considéré, sable H2F, saturation résiduelle en phase huile, 3,5%, hauteur de ZNS, 2m, surface du corps d'imprégnation, 1m² et prise en compte d'aucun mécanisme d'échanges entre phases).

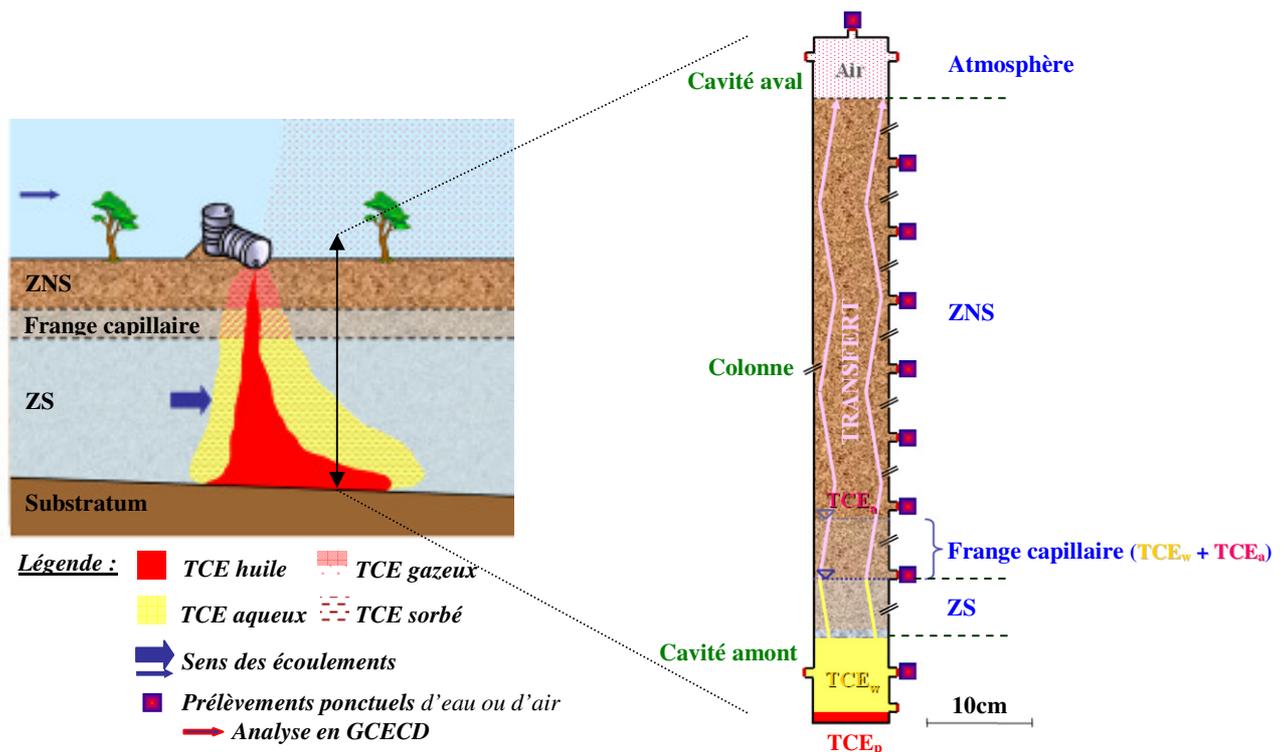


Figure 79 - Schématisation du dispositif utilisé lors de l'expérience de transfert

Dans la réalisation du travail décrit dans cette partie, les résultats des essais de diffusion aussi bien expérimentaux que numériques détaillés dans le chapitre 4, ont été essentiels. Ainsi, la mise en place de l'essai a pu s'appuyer sur des bases solides, les paramètres sensibles (pression, teneur en eau et température) ont pu être rigoureusement suivis, de nombreux problèmes expérimentaux potentiels ont pu être évités et les simulations ont été facilitées par la connaissance de la valeur d'un certains nombres de paramètres contrôlant les transferts aqueux par diffusion en ZS et les transferts gazeux en ZNS, dans nos conditions expérimentales.

Comme précédemment, un modèle de dimensionnement développé avec le logiciel Comsol a été utilisé afin de prévoir la durée de cet essai et d'adapter les modalités de prélèvement des échantillons aux teneurs en TCE attendues. Cette simulation, réalisée avec un modèle simplifiée, a également permis de disposer d'une base solide pour les simulations futures.

Remarque : par extension, dans cette partie, la frange capillaire désigne la zone de transition entre la ZS et la zone où la teneur en eau est à saturation résiduelle.

5.1 Dimensionnement de l'essai par modélisation Comsol

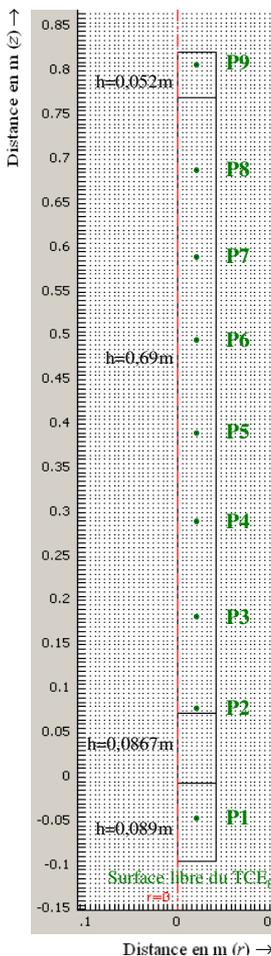
5.1.1 Généralités sur le dispositif expérimental et les conditions de l'essai

Un dispositif similaire à celui employé pour les essais de diffusion a été utilisé ; seule la partie centrale ici métrique, est différente (cf. Figure 79). La cavité amont est identique à celle de l'essai de diffusion aqueuse. Neuf points de prélèvement ont été prévus : un dans chaque cavité et sept dans le sable dont un à la base de la frange capillaire (localisation précise en Tableau 24) ; le résultat des simulations a été suivi en ces points.

Lors de cette expérience, le dispositif d'étude a toujours comporté quatre zones distinctes :

- ▶ en cavité amont : de l'eau libre surmontant une fine couche d'huile,
- ▶ une couche de milieux poreux saturés,
- ▶ une couche de sable non saturé avec un profil de teneur en eau réel,
- ▶ en cavité aval : une couche d'air.

5.1.2 Paramètres du modèle de dimensionnement



Le modèle **simplifié** développé pour le dimensionnement résout seulement l'une ou l'autre des **équations** du transport (Equations 26 ou 38) en fonction de la zone considérée (les variables étant différentes, résoudre une seule équation sur l'ensemble des sous-domaines est impossible). Ces équations ont été simplifiées dans le cas d'un système monophasique où seul le mécanisme de **diffusion** est pris en compte (convection et échanges entre phases négligés car d'importance moindre dans les transferts - cf. Bilan du chapitre 2).

Concernant la **géométrie**, quatre sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Figure 80) : la cavité amont remplie d'eau, un ensemble sable+fritté saturé, le sable non saturé (frange capillaire incluse) et la cavité aval remplie d'air. Chacun des sous-domaines est défini par une valeur de porosité, de saturation en fluide, de tortuosité, de coefficient de diffusion libre dans le fluide et de concentration initiale en TCE (Tableau 25). Concernant la teneur en eau, elle a été considérée (lors de ce dimensionnement uniquement) à saturation résiduelle sur l'ensemble de la ZNS.

Au niveau des **conditions aux limites**, la frontière correspondant au haut de la cavité aval est de type flux nul, la frontière entre ZS et ZNS est gérée par la loi de Henry (cf. Equation 32) tandis que la frontière correspondant au bas de la cavité amont est de type "concentration maximale de TCE dans l'eau". La dissolution de TCE_p et la volatilisation de TCE_w ont été considérées comme instantanées.

Figure 80 - Géométrie du modèle de dimensionnement sous Comsol

Les coordonnées des points de prélèvement (valables dans tout ce chapitre) sont les suivantes :

Tableau 24 - Coordonnées des points de prélèvement

Points (r ; z)	P1 - Cavité amont - TCE _w	P2 TCE _w	P3 TCE _a	P4 TCE _a	P5 TCE _a	P6 TCE _a	P7 TCE _a	P8 TCE _a	P9 - Cavité aval - TCE _a
Coordonnées	(0,02 ; -0,04)	(0,02 ; 0,09)	(0,02 ; 0,18)	(0,02 ; 0,28)	(0,02 ; 0,38)	(0,02 ; 0,48)	(0,02 ; 0,58)	(0,02 ; 0,68)	(0,02 ; 0,81)

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle de dimensionnement de l'expérience de transfert de TCE en sable avec un profil de teneur en eau réel, sont résumés dans le Tableau 25 :

Tableau 25 - Paramètres, conditions aux limites et état initial du modèle de dimensionnement de l'essai de transfert de TCE

Simulation à 20°C	Cavité amont	Fritté	Sable (ZS)	Sable (ZNS)	Cavité aval	
Equation du transport en milieu saturé (Solute transport de Comsol) : eau immobile avec C_w comme variable- Paramètres						
Saturation en eau - S _w	1				Non résolue	
Porosité - ε	1	0,37	0,4 (Tableau 12)			
Tortuosité vis-à-vis de l'eau - τ _w Millington et Quirk, 1961	1	0,72	0,74			
Coefficient de diffusion à l'eau libre - D _w ^o	7,9.10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹ (Tableau 10)					
Concentration initiale - C _{w,ini}	0 kmol.m ⁻³					
Equation du transport en milieu saturé - Conditions aux limites						
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité, en bas de cavité amont où l'on impose la teneur maximale de l'eau en TCE (C _{w,sat} =0,00967 kmol.m ⁻³) et en haut du sable saturé où l'on impose la continuité de la concentration aqueuse avec la concentration gazeuse du sous-domaine "sable non saturé" par la loi de Henry (C _w =C _a /H)				Non résolue	
Equation du transport en milieu saturé (Solute transport de Comsol) : gaz immobile avec C_a comme variable - Paramètres						
Saturation en gaz - S _a	Non résolue				0,87	1
Porosité - ε					0,4	1
Tortuosité vis-à-vis de l'air - τ _a Millington et Quirk, 1961					0,532	1
Coefficient de diffusion à l'air libre - D _a ^o					8,1.10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹ (Tableau 10)	
Concentration initiale - C _{a,ini}					0 kmol.m ⁻³	
Equation du transport en non saturé (Solute transport de Comsol) - Conditions aux limites						
Description	Non résolue				Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité et en bas où l'on impose la continuité de la concentration gazeuse avec la concentration aqueuse du sous-domaine "sable saturé" par la loi de Henry (C _a =C _w .H)	

5.1.3 Résultats du dimensionnement

Le résultat des simulations montre que la diffusion aqueuse contrôle les transferts dans l'ensemble du dispositif. En effet, à l'échelle de temps à laquelle on doit se placer pour visualiser l'évolution des concentrations de l'ensemble des points de prélèvement jusqu'au régime permanent, les courbes correspondant aux points P3 à P9 situés dans la ZNS et P2 situé à la base de la frange capillaire sont presque confondues tandis que la courbe correspondant au point P1 se distingue nettement des autres par une croissance plus rapide (Figure 81). Autrement dit, le profil de

concentration (selon z) en TCE_a est quasiment constant dans le sable non saturé. Ceci s'explique par un coefficient de diffusion gazeux 10^4 fois plus important que le coefficient de diffusion aqueuse.

Comme pour l'essai de diffusion aqueuse, cette expérience a duré six mois, avec une cadence de prélèvement dégressive allant de deux par semaine en début d'essai à deux par mois à la fin. Il n'a pas été possible d'envisager de réplicat à cet essai.

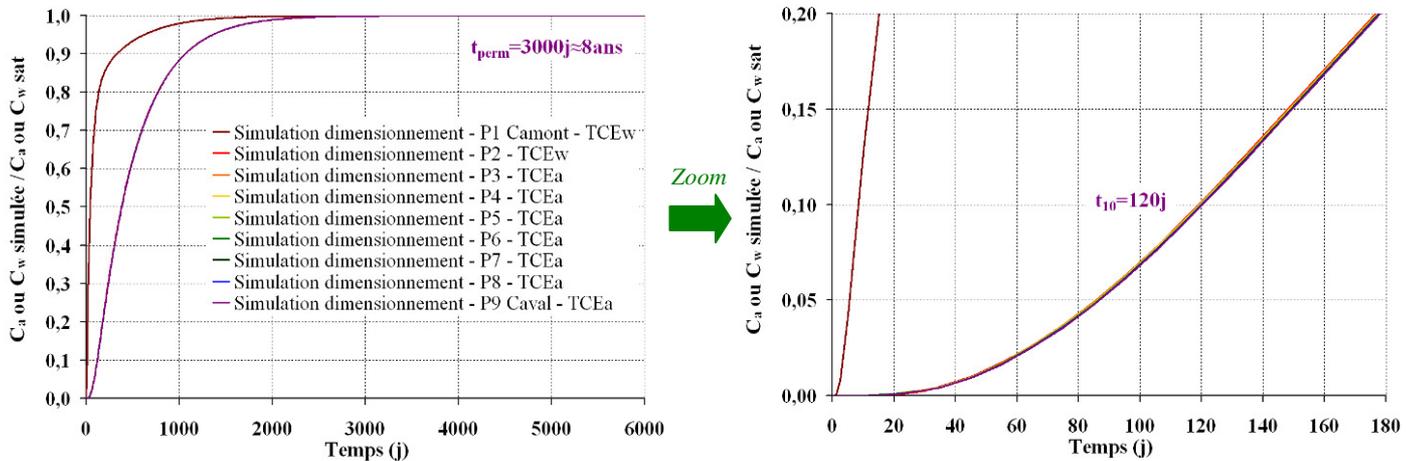


Figure 81 - Evolution temporelle simulée des concentrations en TCE_a ou en TCE_w aux points de prélèvements

Dans cette expérience, il a été tout particulièrement important de minimiser les quantités d'eau prélevées afin de ne pas perturber les transferts gazeux mais surtout de ne pas modifier le profil initial de teneur en eau du milieu poreux. Le volume des prélèvements de TCE_w a donc été continuellement ajusté lors de cet essai (cf. Tableau 26).

Tableau 26 - Résultats du dimensionnement de l'essai de transfert sous Comsol

Fluide	Eau seule
Temps d'obtention un régime pseudo-permanent (t_{10})	120 jours (\approx 4 mois)
Temps d'obtention un état d'équilibre (t_{perm})	3000 jours (\approx 8 ans)
Durée prévu de l'essai	4 mois
Volume de prélèvement : échantillons aqueux (P1 et P2)	0,25ml, 0,1ml, 0,05ml puis 0,025ml dans 10ml d'eau et 10ml d'hexane
Volume de prélèvement : échantillons gazeux (P3 à P9)	0,5ml, 0,25ml puis 0,1ml dans 10ml d'hexane
Cadence de prélèvement	2/semaine en début d'essai, 1/2 semaines en fin

5.2 Expérience de transfert de TCE dans un sable avec une saturation variable en eau

L'essai de transfert de TCE gazeux a finalement duré neuf mois et a été réalisé entre le 11 Septembre 2007 et le 5 Juin 2008. Comme pour les essais de diffusion gazeuse, l'expérience a été menée sous hotte dans une pièce climatisée tandis que la température, la pression relative et la teneur en eau ont été mesurées en continu. Lors de cet essai, l'évolution des concentrations en TCE gazeux ou aqueux a été suivie en neuf points (localisation en Tableau 24).

5.2.1 Déroulement de l'essai

⌘ Protocole expérimental

Le protocole de cet essai de transfert de TCE réalisé avec le montage décrit en Figure 82 est le suivant :

- ▶ remplissage de la colonne (mode opératoire détaillé en partie 4.2.1), juxtaposition sur la cavité amont pour lancer le comptage dit "à sec" du banc gammamétrique, validation du remplissage,
- ▶ assemblage des trois parties du dispositif avec de la graisse à vide et des colliers de serrage,
- ▶ mise en place du profil de teneur en eau stabilisé par imbibition (au moyen d'une pompe péristaltique) puis drainage (par simple mise à l'air) ; validation de la réorganisation de l'eau par la réalisation de plusieurs profils gammamétriques superposables (détails dans le paragraphe suivant),
- ▶ réalisation d'une série de neuf prélèvements initiaux, vérification de l'absence de pollution au TCE du dispositif,
- ▶ installation des "prises d'air" du capteur de pression entre le haut de la frange capillaire (point P3) et la cavité aval, installation d'une aiguille dans le septum de la cavité aval (maintien de la pression atmosphérique en haut de la colonne), lancement de l'acquisition des capteurs (pression et température) et du banc gammamétrique,
- ▶ injection de 20ml de TCE_p en bas de cavité amont (Figure 82) ; quantité déterminée afin d'obtenir une couche continue de polluant et de permettre, en se dissolvant et en se volatilisant, à la totalité de l'eau et de l'air présents dans le dispositif d'être saturés,
- ▶ au cours de l'essai, une cinquantaine de séries de neuf prélèvements à l'aide d'une seringue ont été réalisées à des pas de temps croissants (détail des modalités de prélèvement en Tableau 26) ; lors de chaque retrait de gaz, le capuchon correspondant a été légèrement desserré pour ne pas créer de dépression.

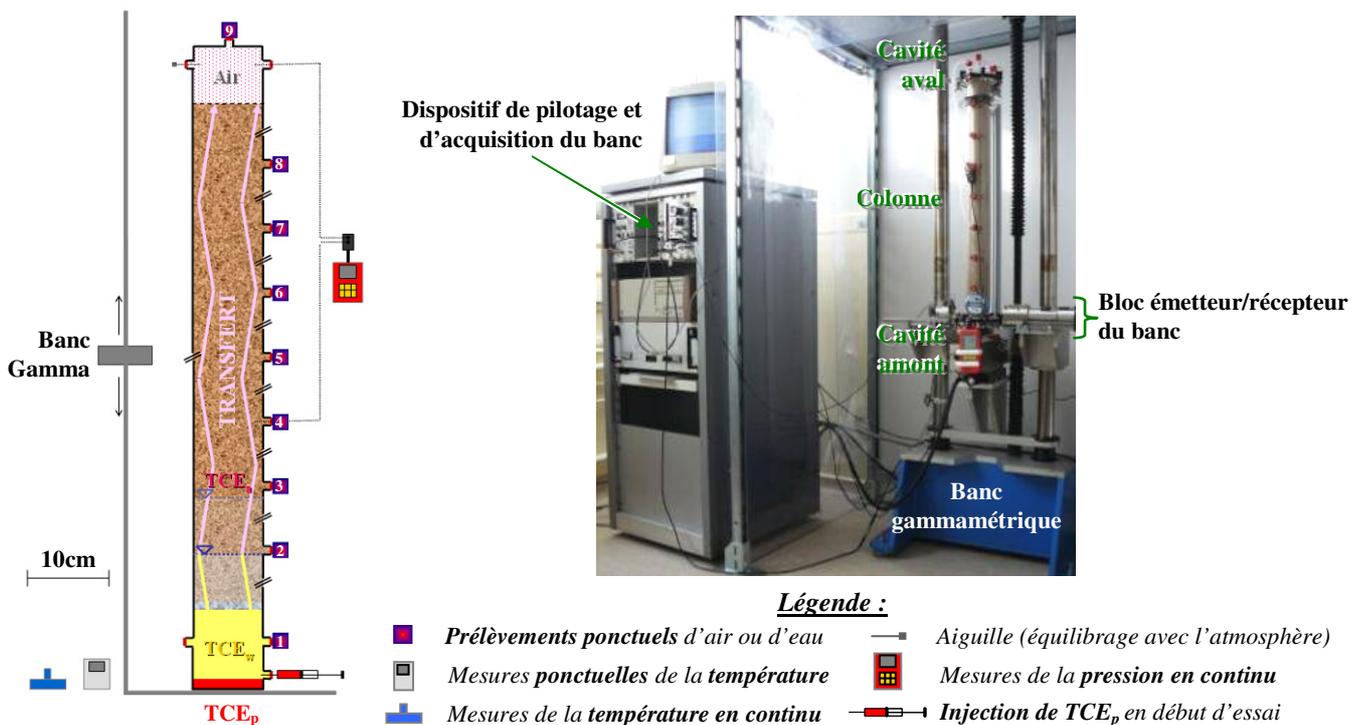


Figure 82 - Schématisation et photo du montage de l'essai de transfert de TCE

☞ Mise en place du profil de teneur en eau initial

Le profil sélectionné doit permettre de minimiser la durée de l'essai tout en disposant d'un milieu poreux d'étude comprenant distinctement et de façon pérenne : une ZS, une frange capillaire et une ZNS (afin de se rapprocher d'un sol existant dans le milieu naturel). L'élément déterminant la durée de l'expérience de transfert de TCE est la diffusion aqueuse et donc la hauteur de l'ensemble milieu poreux saturé, frange capillaire et cavité amont. Ces derniers sont intrinsèques au sable ou au dispositif et donc immuables tandis qu'il a été judicieux d'imposer une hauteur minimale de sable saturé en pied de colonne. Chacune des étapes de mise en place du profil de teneur en eau a été suivie par gammamétrie (principe détaillé en partie 3.2.2).

La mise en place du sable dans le dispositif expérimental est réalisée à sec de la même façon que pour les essais de diffusion (cf. partie 4.2.1). Une fois l'homogénéité du sable vérifiée et le remplissage validé (Figure 83 - courbe du 4 Septembre 2007 à 16h), un balayage de la colonne au protoxyde d'azote est mis en place avant de commencer l'injection d'eau depuis la base de la colonne. Le débit de remplissage a été important jusqu'en haut du fritté (environ $500\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) puis faible par la suite ($20\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$) afin de ne pas piéger de bulle d'air sous le fritté et d'obtenir une saturation en eau du sable la plus complète possible. Lors de ce remplissage, des enregistrements du profil de teneur en eau ont été réalisés (cf. Figure 83).

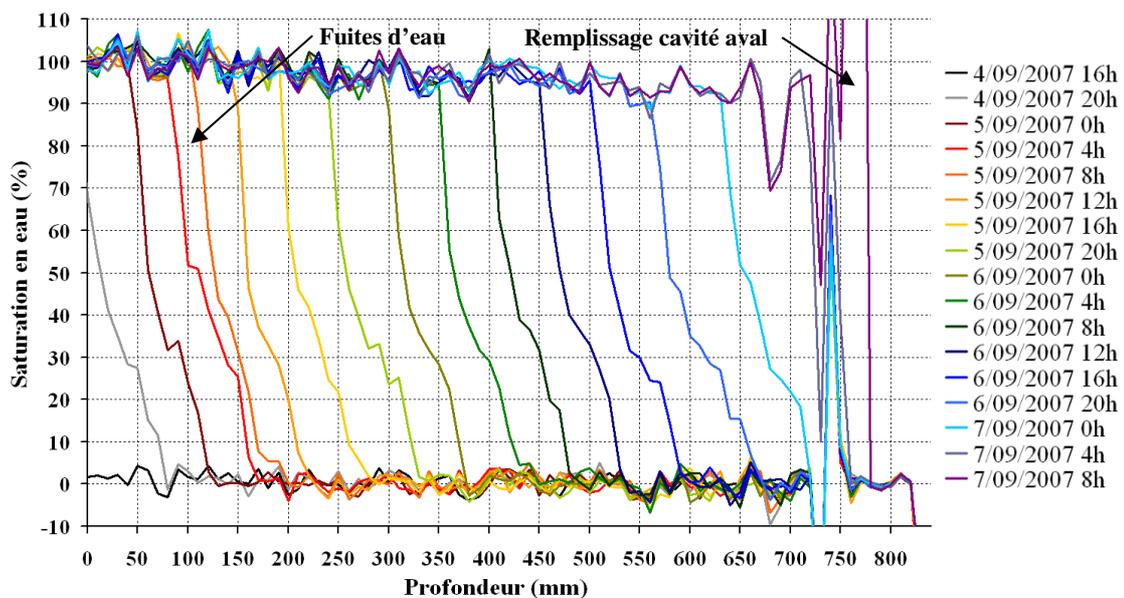


Figure 83 - Profils de saturation en eau enregistrés lors de la phase d'imbibition de la colonne

Après cette étape d'imbibition, une phase de drainage, permet d'obtenir le profil recherché. Pour cela, un des piquages de la cavité amont est tout simplement ouvert. La principale difficulté de cette technique consiste à refermer le piquage avant de commencer à vider la cavité amont. Avec ce dispositif, descendre en dessous d'une hauteur d'eau dans la colonne de 8cm (au dessus du fritté) ne permet pas d'obtenir une ZS continue (Figure 84 - courbe du 7 Septembre 2007 à 12h).

Une fois le piquage définitivement fermé, un délai avant tout lancement d'essai doit être respecté afin d'attendre la fin de la réorganisation des molécules d'eau et d'assurer au sable un profil de teneur en eau le plus stable possible dans le temps. La réorganisation se manifeste par une diminution de la saturation en eau en ZNS et une remontée de la surface de la ZS (cf. Figure 84 - comparaison entre les courbes du 7 Septembre 2007 à 18h et celle du 10 Septembre 2007 à 16h). L'enregistrement de profils superposables sur plusieurs jours indique que la réorganisation de l'eau est terminée (cf. Figure 84).

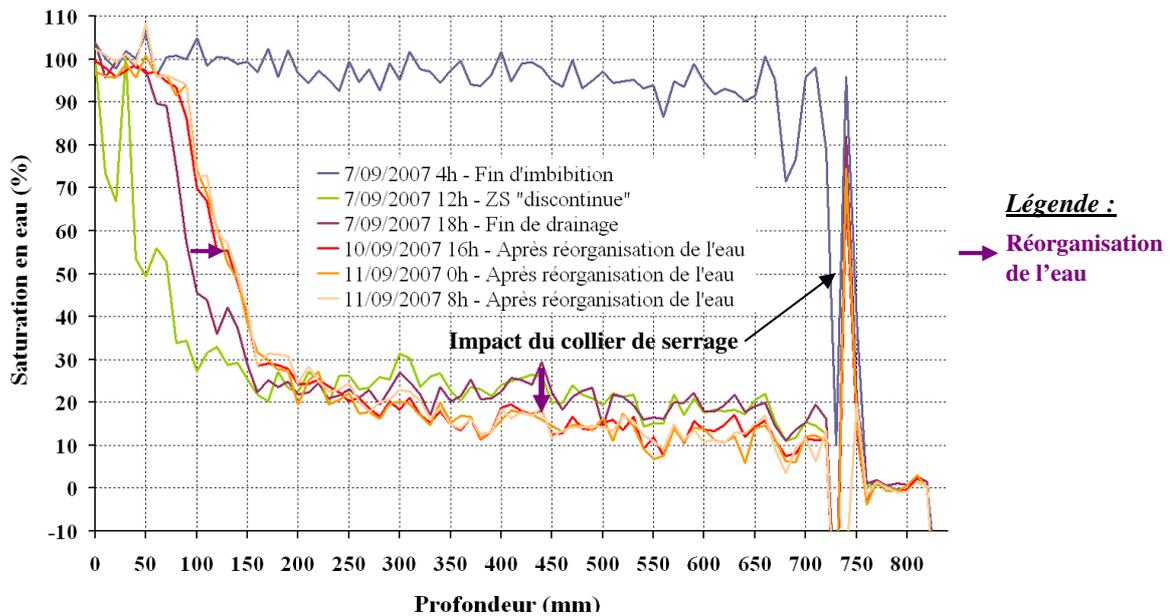


Figure 84 - Profils de saturation en eau enregistrés lors de la phase de drainage de la colonne

5.2.2 Résultats de l'essai

Evolution de la température et de la pression

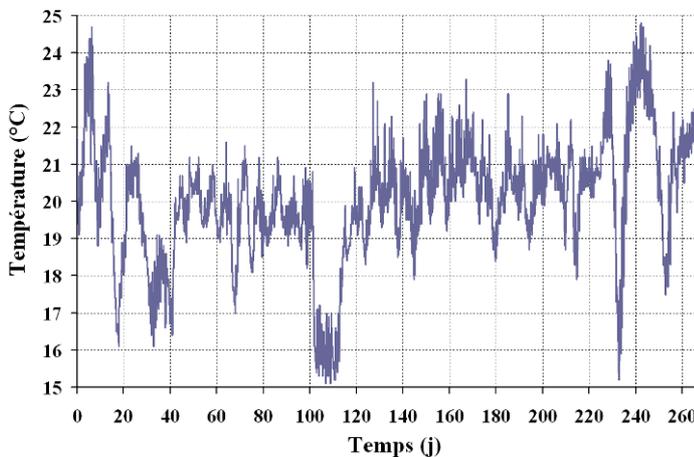


Figure 85 - Suivi de la température - essai de transfert de TCE

Les variations de température ont été importantes durant cet essai (Figure 85) qui s'est déroulé en moyenne à 19,7°C avec des températures mesurées entre 15°C et 25°C. Maintenir une température constante pendant neuf mois est très difficile. Cependant, bien qu'oscillant fréquemment autour de cette valeur, les températures restent bien centrées sur 20°C. Les simulations ont donc été réalisées à 20°C.

La pression relative (entre les points de prélèvement P3 et P9) est restée quasi nulle durant cet essai (Figure 86). Des variations de -0,3Pa à 0,4Pa ont été enregistrées, ce qui est raisonnable au regard de la durée de l'expérience.

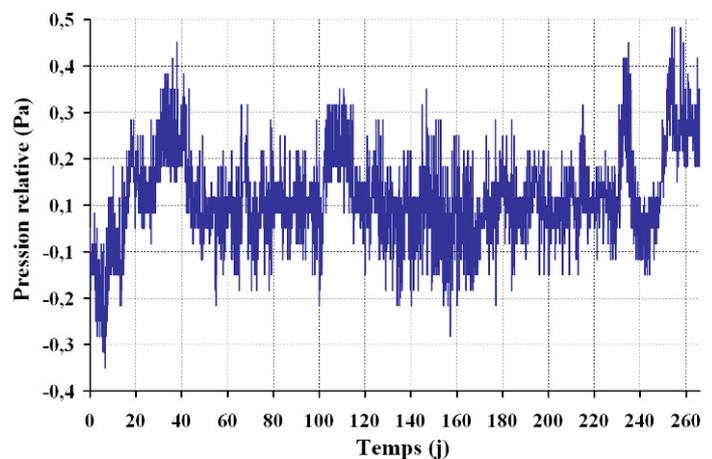


Figure 86 - Suivi de la pression - essai de transfert de TCE

∞ Evolution du profil de teneur en eau

Le profil de teneur en eau est resté stable durant cet essai malgré les nombreux prélèvements effectués (Figure 87). Le haut du sable n'a subi aucun dessèchement visible.

Un profil moyen a été déterminé sur la base des profils journaliers enregistrés (cf. Figure 87). C'est sur celui-ci que les paramètres de Van Genuchten ont été calés (cf. Figure 36). La précision des mesures de teneur en eau est très dépendante de la valeur de cette dernière avec un intervalle de confiance à 95% (cf. Annexe 2) de l'ordre de 32% pour notre sable à saturation résiduelle en eau et de 6% s'il est totalement saturé. Une source d'²⁴¹Am plus puissante aurait permis de diminuer sensiblement ces incertitudes. Cependant, pour un simple contrôle de l'évolution d'un profil de teneur en eau, une telle précision est suffisante.

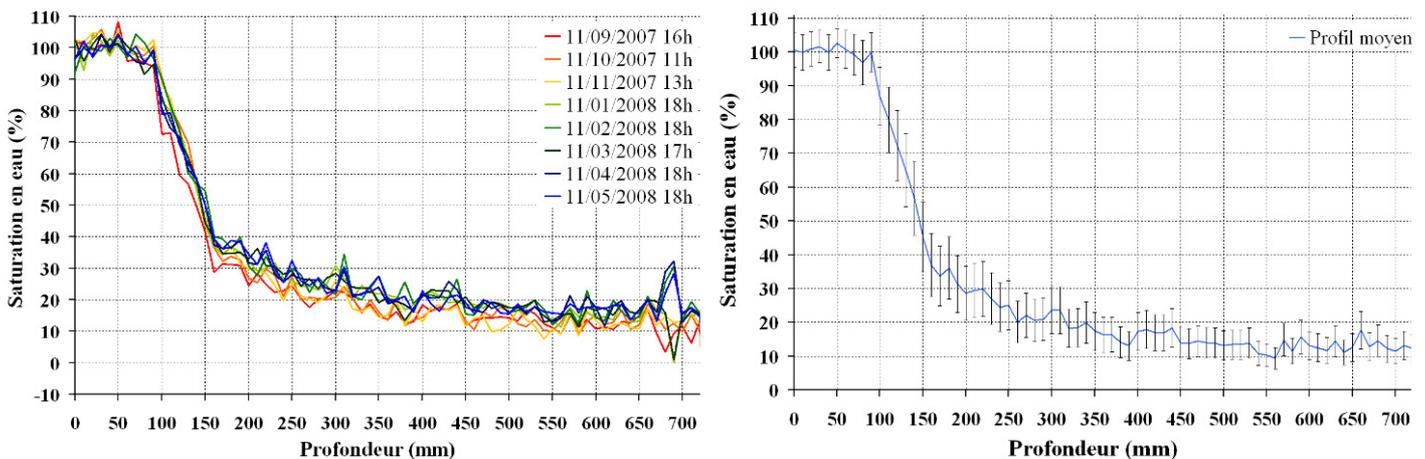


Figure 87 - Suivi de la teneur en eau et profil moyen - essai de transfert de TCE

∞ Evolution des teneurs en TCE_w et TCE_a

Les courbes de transfert de TCE dans le sable (et le fritté), issues des multiples prélèvements aux points P1 à P9 sont présentées en Figure 88. Elles sont peu bruitées à l'exception de celle correspondant au point P2, pour lequel la présence d'air rend tout prélèvement d'eau plus compliqué. En tout temps, les concentrations sont globalement décroissantes plus on s'élève dans la colonne.

Les teneurs en TCE_x augmentent à des rythmes très différents selon l'état hydrique du milieu poreux. Pour les prélèvements gazeux, les écarts entre deux points de prélèvement successifs spatialement sont extrêmement faibles dans les premiers temps et semblent plus marqués en fin d'essai. Autrement dit, le gradient vertical de concentrations augmente légèrement au cours du temps. Cependant, au regard des incertitudes de mesure (cf. Annexe 8), ces écarts ne sont pas réellement significatifs.

Conformément, aux résultats numériques du dimensionnement, le gradient de concentration en ZNS est faible et le régime permanent des transferts n'est pas atteint à $t=270j$. L'augmentation des concentrations en fonction du temps est cependant bien plus lente expérimentalement que le dimensionnement ne l'avait prédit (la durée de l'essai a d'ailleurs dû être augmentée mais on a pu constater qu'en fin expérience, les concentrations gazeuses n'avaient toujours pas atteint 10% de la teneur maximale en TCE de l'air). En cavité amont, les simulations surestiment déjà sensiblement les résultats expérimentaux. Ce phénomène a déjà été observé lors des essais de diffusion aqueuse (cf. partie 4.2.3). Il peut s'expliquer par un mécanisme de dissolution non instantané, par la

dégradation de TCE_w ou par d'éventuels mouvements de convection liés à la masse volumique légèrement plus élevée de l'eau contenant du TCE que celle de l'eau non chargée. Pour y pallier, une condition à la limite amont correspondant aux concentrations expérimentalement mesurées dans cette cavité, avait été imposée au modèle chargé de représenter l'essai de diffusion aqueuse. Cette même condition à la limite a également été imposée au modèle traduisant cet essai de transfert.

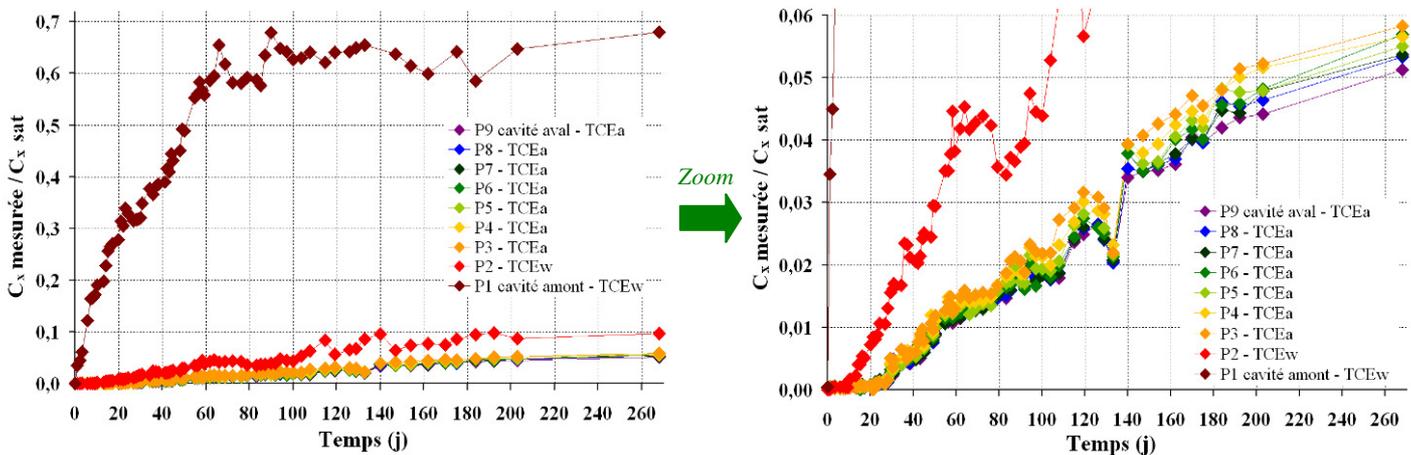


Figure 88 - Courbe des concentrations aux points P1 à P9 - essai de transfert de TCE

Remarques :

- $C_{x,sat}$ est la teneur maximale de TCE qu'il est possible d'avoir dans le fluide à la température moyenne à laquelle se déroule l'essai (cf. Equations 47, 32 et 33),
- le volume total de gaz prélevé (P3-P9), lors de cet essai correspond à 7,8% du volume total d'air présent dans la colonne. Ce pourcentage élevé est en partie dû au retard des transferts expérimentaux sur les transferts simulés lors du dimensionnement. Des volumes de prélèvement inférieurs à 0,25ml n'ont pu être envisagés. Quant à l'eau, le volume total prélevé (P1 et P2) correspond à 1,1% du volume total d'eau présent dans la colonne,
- les intervalles de confiance à 95% (cf. Annexe 2) de ces mesures sont légèrement inférieurs à la hauteur des symboles au niveau des points P1 et P2 mais bien plus importants pour les autres points de prélèvement (concentrations en TCE_a nettement plus faibles et donc quantification moins précise en GC/ECD). Ces mêmes courbes avec intervalles de confiance sont présentées en Annexe 8.

La dernière série de prélèvement à $t=268j$ a été indiquée sur tous les graphiques. Cependant, les concentrations mesurées sont à considérer avec circonspection car des traces vertes autour des grains de sable ont été remarquées. Celles-ci indiquent la présence d'une activité biologique et donc de potentielles dégradations du TCE.

Le point de prélèvement P2 se situant dans la frange capillaire, un certain nombre d'échantillons gazeux (en plus des échantillons liquides) ont pu être prélevés en ce point. Cependant, la faible teneur en air du bas de la frange capillaire, n'a pas permis de réaliser un prélèvement systématique. Deux couples d'échantillons aqueux et gazeux prélevés simultanément ont pu être obtenus : le 1 Octobre 2007, le ratio concentration de TCE_a sur concentration de TCE_w mesuré était de 0,16 et le 26 Novembre 2007 de 0,20. Cette valeur est à rapprocher de la constante de Henry (cf. Equation 32) qui vaut respectivement 0,29 (à 18,1°C - 1 Octobre) et 0,33 (20,5°C - 26 Novembre). L'équilibre local entre les phases aqueuse et gazeuse ne semble donc pas être instantané dans cette expérience.

5.3 Simulation avec Comsol et interprétation des essais

5.3.1 Paramètres du modèle

A titre de rappel, les mécanismes d'échanges entre phases qui doivent être considérés dans cet essai sont la sorption et la dissolution dans l'eau résiduelle tandis que les modes de transport sont la diffusion, la convection et la dispersion cinématique. La sorption est considérée comme suivant une isotherme linéaire et la dissolution de TCE_a et TCE_w comme instantanée (même si comme nous venons de le voir cette hypothèse n'est pas vérifiée expérimentalement). Le sable a un profil de teneur en eau hydrostatique.

Pour la **géométrie**, cinq sous-domaines de propriétés physico-chimiques différentes ont été définis (Figure 89) : les deux cavités, le sable insaturé, le sable saturé et le fritté. Chaque sous-domaine est défini par une valeur du jeu de paramètres qualifiant le transport et les échanges entre phases (Tableau 27).

Dans le sable non saturé, on résout de façon couplée les **équations** du transport (Equation 38) et de l'écoulement (Equation 39) adaptées au transfert de la phase gazeuse. Dans le sable saturé, le fritté saturé et la cavité amont, on résout l'équation du transport adapté au transfert de la phase aqueuse (Equation 26). Deux équations du transport différentes ont dû être programmées. En cavité aval, il faudrait résoudre de façon couplée celle du transport (Equation 38) et celle de Navier - Stokes pour tenir compte de la convection gravitaire en l'absence de milieu poreux. On a préféré procéder par analogie avec le modèle pseudo-diffusif équivalent, paramétré lors de l'étude de l'essai de diffusion gazeuse (cf. partie 4.3) : un coefficient de "diffusion" apparent de $3,5 \cdot 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$ et une concentration "équivalente" de $C_{a\text{éq}} = 0,95 \cdot C_a$ ont été utilisés.

Le **pas de temps** retenu est de 2h. Les **conditions aux limites** de l'équation de transport en milieu saturé sont identiques à celles du modèle de dimensionnement des essais (cf. Tableau 25) sauf la condition amont qui est la concentration mesurée au point P1 après lissage. Les conditions aux limites de l'équation de l'écoulement sont : pression atmosphérique en haut du sable et flux nul en bas du sable saturé (cette condition aux limites traduit l'absence de continuité entre l'air du bas du sable non saturé et l'air atmosphérique). La dissolution de TCE_p dans l'eau est considérée comme instantanée.

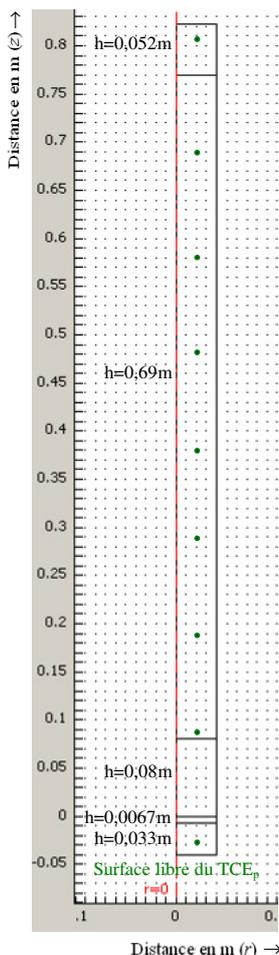


Figure 89 - Géométrie

Une **condition initiale** correspondant au poids de la colonne d'air a été imposée au sous-domaine sur lequel l'équation de l'écoulement est résolue (l'application de cette condition initiale au système a nécessité la présence d'air au niveau de l'interface avec le sable saturé. Ainsi, nous avons considéré que le sous-domaine sable saturé d'air contenait 1% d'air - cf. Tableau 27).

Les paramètres, les conditions aux limites ainsi que l'état initial du modèle de transfert de TCE aqueux et gazeux en milieu poreux avec un profil de teneur en eau hydrostatique sont résumés dans le Tableau 27 :

Tableau 27 - Paramètres de base, conditions aux limites et état initial du modèle simulant l'essai de transfert de TCE

Simulation à 20°C	Cavité amont	Fritté	Sable (ZS)	Sable (ZNS)	Cavité aval
Equation du transport en milieu saturé (Solute transport de Comsol) : eau immobile+gaz(ε) immobile avec C_w comme variable- Paramètres					
Saturation en eau - S _w	1			Non résolue	
(Saturation en gaz - S _a)	0	0,01 (ε)	0,01 (ε)		
Porosité - ε	1	0,37+0,004 (ε)	0,4+0,004 (ε) (Tableau 12)		
Tortuosité vis-à-vis de l'eau - τ _w Millington et Quirk, 1961	1	0,72	0,74		
(Tortuosité vis-à-vis de l'air - τ _a) Millington et Quirk, 1961	0	0,001 (ε)	0,001 (ε)		
Coefficient de sorption du TCE _w sur le sable - K _{d,w}	0m ³ .kg ⁻¹	2,2.10 ⁻⁵ m ³ .kg ⁻¹ (Tableau 12)			
Masse volumique apparente - ρ _b	0kg.m ⁻³	1590kg.m ⁻³ (Tableau 12)			
Coefficient de diffusion à l'eau libre - D _w ^o	7,9.10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹ (Tableau 10)				
(Coefficient de diffusion à l'air libre - D _a ^o)	0m ² .s ⁻¹				
Constante de Henry - H	0				
Concentration initiale - C _{w,ini}	0kmol.m ⁻³				
Equation du transport en milieu saturé - Conditions aux limites					
Description	Flux nul sauf pour les frontières internes où l'on impose une condition de continuité, en bas de cavité amont où l'on impose la teneur maximale de l'eau en TCE (C _{w,sat} =0,00967kmol.m ⁻³) et en haut du sable saturé où l'on impose la continuité de la concentration aqueuse avec la concentration gazeuse du sous-domaine "sable non saturé" par la loi de Henry (C _w =C _a /H)			Non résolue	
Equation du transport en milieu non saturé (Solute transport de Comsol) : gaz mobile+eau immobile avec C_a comme variable - Paramètres					
Saturation en gaz - S _a Indirectement Van Genuchten, 1980	Non résolue			Selon formule (Equation 13)	1
Porosité - ε				0,4	1
Tortuosité vis-à-vis de l'air - τ _a Millington et Quirk, 1961				Selon formule (Tableau 8)	1
Tortuosité vis-à-vis de l'eau - τ _w Millington et Quirk, 1961				Selon formule (Tableau 8)	0
Coefficient de sorption du TCE _w sur le sable - K _{d,w}				2,2.10 ⁻⁵ m ³ .kg ⁻¹	0m ³ .kg ⁻¹
Masse volumique apparente - ρ _b				1590kg.m ⁻³	0kg.m ⁻³
Coefficient de diffusion à l'air libre - D _a ^o				8,1.10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹ Réel (Tableau 10)	3,5.10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹ Equivalent
Coefficient de diffusion à l'eau libre - D _w ^o				7,9.10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	0m ² .s ⁻¹
Dispersivité longitudinale - α _L				1mm	0mm
Concentration initiale - C _{a,ini}				0kmol.m ⁻³	
Equation du transport en milieu non saturé - Conditions aux limites					
Description	Non résolue			Flux nul sauf pour les frontières internes où est imposée une condition de continuité et en bas où est imposée la continuité de la concentration gazeuse avec les teneurs aqueuses du sous-domaine "sable saturé" par la loi de Henry (C _a =C _w .H)	

Equation de l'écoulement adaptée (Darcy law de Comsol) - Paramètres			
<i>Paramètres de Van Genuchten - n et α</i>	Non résolue	2,908 - 15,8 m ⁻¹ (Tableau 12)	Non résolue
<i>Saturation résiduelle en eau - S_{rw}</i>		0,13 (Tableau 12))	
<i>Perméabilité intrinsèque - k^*</i> D'après l'étude de sensibilité - diffusion gazeuse		(8,6.10 ⁻¹¹ /2) m ²	
<i>Perméabilité relative - k_{ra}</i> Van Genuchten, 1980 / Mualem, 1976 / Parker, 1987		Selon formule (Equation 16)	
<i>Viscosité dynamique du mélange - μ_a</i> Dépendant linéairement de C_a		10 ⁻⁵ .(1,81-50,61.C _a) Pa.s	
<i>Masse volumique - ρ_a</i> Thomson et al., 1997		1,2+102,39.C _a mol.l ⁻¹	
<i>Compressibilité de l'air- β'_a</i>		10 ⁻⁵ Pa ⁻¹	
<i>Constante de Henry - H</i>		0,33(Tableau 10)	
<i>Pression initiale - $P_{a,ini}$</i> Poids de la colonne d'air		P _{atm} +11,74.(0,77-z) Pa	
Equation de l'écoulement - Conditions aux limites			
<i>Description</i>	Non résolue	Flux nul sauf en haut de colonne où est imposée la pression atmosphérique	Non résolue

5.3.2 Vérification de la programmation du modèle

Les mêmes tests que ceux réalisés sur le modèle de diffusion gazeuse ont été pratiqués sur celui-ci. Ainsi, si l'on résout l'équation de l'écoulement isolément, la vitesse obtenue au régime permanent est bien nulle (cf. Annexe 11 - Figure 134). De même, si l'on résout les équations du transport de façon autonome, les flux diffusifs au régime permanent sont nuls (cf. Annexe 11 - Figure 135).

De même après couplage des trois équations, il est intéressant de vérifier que la vitesse du fluide est constante en régime permanent. Cependant, les conditions aux limites sont différentes du modèle de diffusion gazeuse : le flux nul imposé au bas du sable non saturé, génère une vitesse gravitaire nulle à ce niveau, impliquant une vitesse permanente nulle dans le sous-domaine sable non saturé et donc dans l'ensemble du système (cf. Annexe 11 - Figure 136).

Le système tendant vers une vitesse nulle, [la convection gravitaire est inexistante dans ce type d'essais](#) (système monodimensionnel, seulement en lien avec l'atmosphère au niveau de la cavité aval). Il reste cependant intéressant de conserver cette équation lors de la modélisation de cet essai. En effet, la compressibilité de l'air crée une légère surpression à la base de la ZNS qui augmente en transitoire pour finir par se stabiliser (cf. Annexe 11 - Figure 137). Cette surpression génère de très faibles vitesses négatives.

Il a également été vérifié :

- ▶ que le profil de saturation en eau modélisé correspondait bien à celui mesuré durant l'essai,
- ▶ que le profil de pression initiale était correct (cf. Annexe 11 - Figure 137),
- ▶ qu'au niveau de l'interface sable saturé / sable non saturé, les concentrations aqueuses étaient bien continues (condition aux limites correctement prise en compte par le modèle). Ceci est visible sur la Figure 138 de l'Annexe 11.

5.3.3 Résultats des simulations de base de l'essai de transfert de TCE

Les résultats de ce modèle en terme de concentrations aux points de prélèvement sont présentés en Figure 90 en comparaison avec ceux du modèle de dimensionnement (cf. Figure 81). La condition à la limite en bas de colonne étant différente dans ces deux modèles, les concentrations simulées ont été normées par celles obtenues pour le point P1.

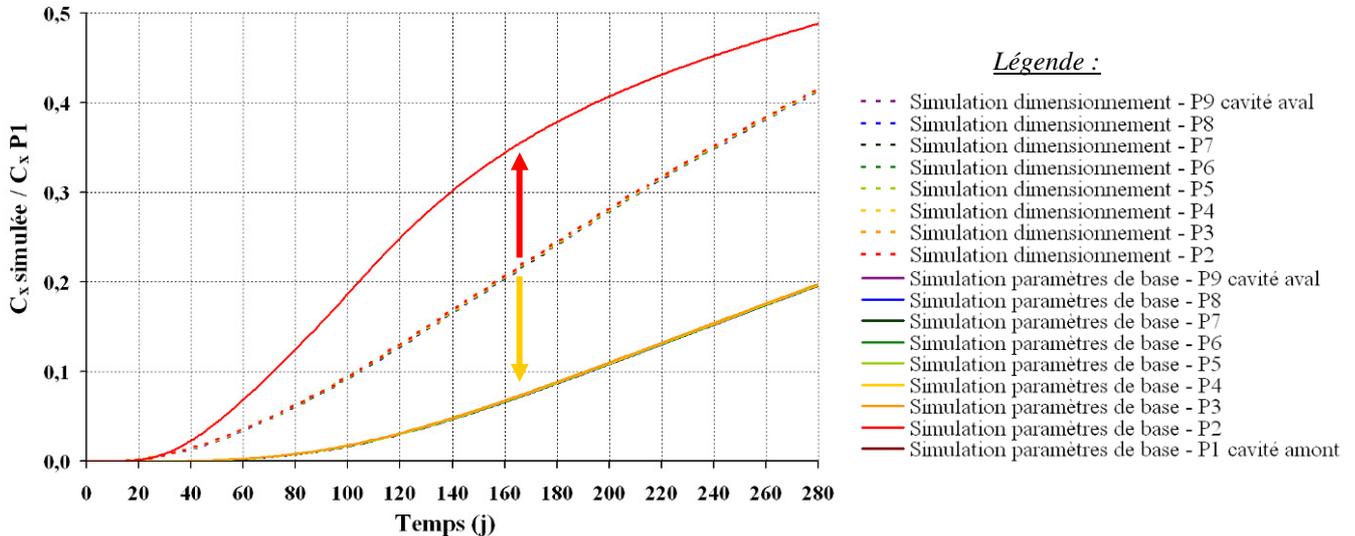


Figure 90 - Comparaison des résultats du nouveau modèle avec ceux du modèle de dimensionnement

Les deux modèles génèrent un gradient de concentration nul en ZNS, lorsque le sable est à saturation résiduelle en eau. Cependant, à tout instant, les concentrations des points P3 à P9, simulées par ce nouveau modèle, sont plus faibles que celles prédites lors du dimensionnement, tandis que celles du point P2 sont plus importantes. En effet, l'importante quantité d'eau présente dans la frange capillaire diminue fortement les flux diffusifs gazeux locaux (pour $1 > S_w > 0,9$, la formule de Millington et Quirk (1961) donne une tortuosité de la phase gazeuse comprise entre 0 et $3,4 \cdot 10^{-3}$) ce qui a pour conséquence, une augmentation relative des concentrations en milieux poreux saturés. Ce phénomène est bien visible sur les profils de concentration simulés par ce nouveau modèle (cf. Annexe 11 - Figure 138) :

- en milieu saturé, les concentrations sont légèrement décroissantes plus on s'élève dans la colonne,
- au niveau de la frange capillaire le gradient de concentration est maximal pour devenir quasi nul lorsque la saturation en eau est résiduelle. La frange capillaire limite considérablement les transferts gazeux.

La non prise en compte du profil de teneur en eau modifie donc sensiblement les flux gazeux en ZNS.

Remarque : le changement de pente de la courbe des concentrations simulées au point P2 avec le nouveau modèle (cf. Figure 90) est lié à la condition à la limite en P1 qui n'est ni constante ni impliquée par un flux diffusif.

Si l'on compare les résultats expérimentaux avec les simulations réalisées avec ce nouveau modèle (Figure 91), on note que les concentrations mesurées sont nettement plus faibles que les teneurs simulées à chaque instant et pour tout point de prélèvement (sauf en P1, dont les concentrations mesurées ont été imposées après lissage comme condition à la limite).

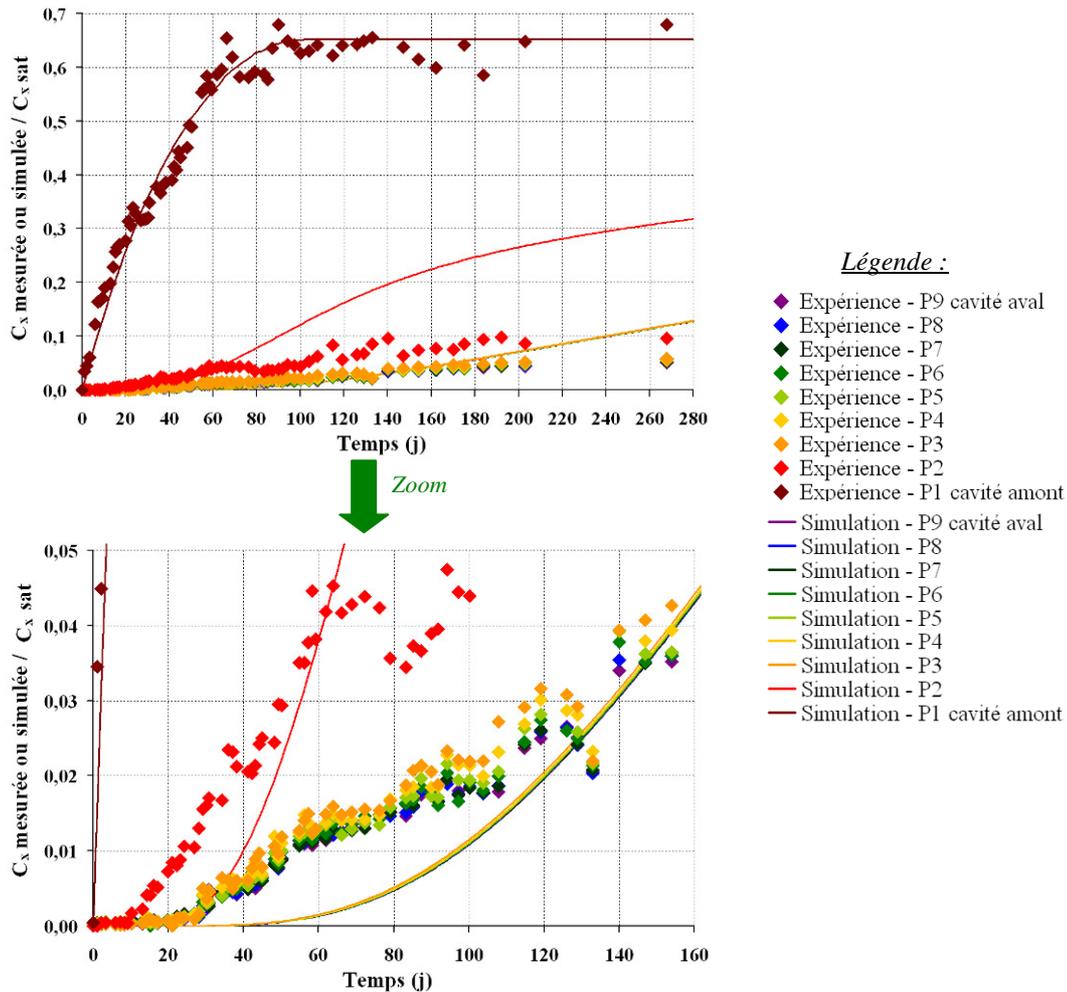


Figure 91 - Comparaison des résultats de l'essai de transfert avec ceux de la simulation (sable saturé et non saturé)

5.3.4 Recentrage du modèle sur la ZNS

L'écart entre simulation et résultats expérimentaux est déjà important au niveau du point P2 situé en limite de frange capillaire (cf. Figure 91). Afin d'avancer dans la compréhension de cette divergence entre expérience et simulation, un sous modèle occultant les transferts en milieu saturé a été testé. Ce dernier traite uniquement des transferts en ZNS et à une condition à la limite (pour l'équation du transport) en bas de frange capillaire égale aux concentrations mesurées en ce point (P2). Les autres paramètres sont ceux des équations 2 et 3 du Tableau 27.

Remarque : l'objet de cette thèse est de se concentrer sur la compréhension des transferts de TCE_a en ZNS ; la compréhension des phénomènes diffusifs en ZS est donc annexe. Ceci est d'autant plus vrai que les difficultés de compréhension des transferts en ZS observés expérimentalement, ne nous empêchent pas d'interpréter les transferts en ZNS. De plus, in-situ les mécanismes de transport aqueux prédominants sont très différents de ceux rencontrés dans nos essais. Sur le terrain la convection liée à l'écoulement de la nappe est le principal mode de transport, tandis que dans notre expérience de transfert, seule la diffusion moléculaire transporte les composés aqueux.

Les résultats du modèle avec cette nouvelle condition à la limite sont les suivants :

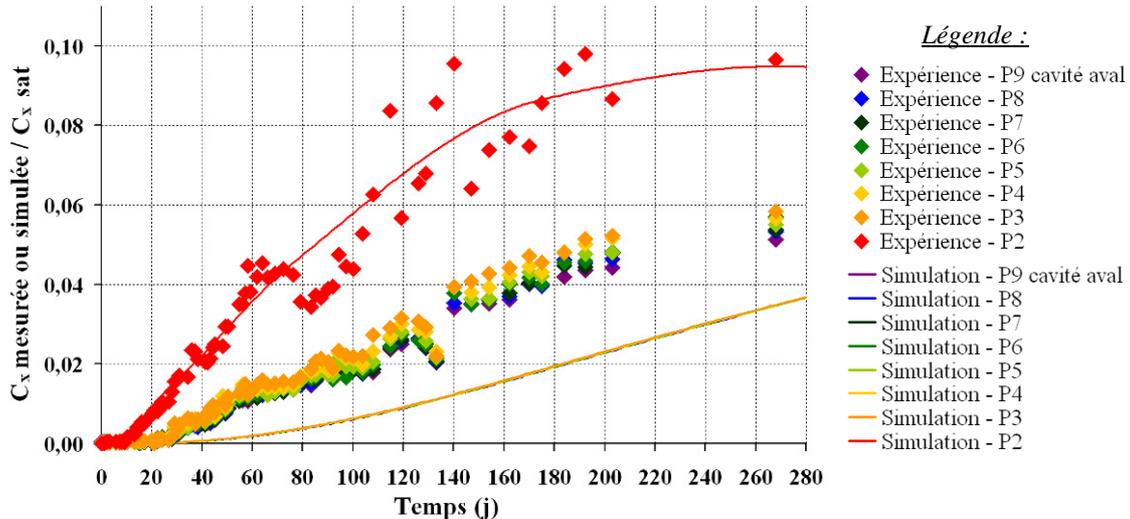


Figure 92 - Comparaison des résultats de l'essai de transfert avec ceux de la simulation (sable non saturé uniquement)

Imposer comme condition à la limite amont, la courbe des concentrations mesurées au point P2, permet de rapprocher sensiblement les résultats expérimentaux des simulations. Une étude de sensibilité a permis d'affiner les paramètres du modèle.

5.3.5 Etude de sensibilité du modèle numérique traduisant les transferts en ZNS

La modélisation de cet essai de transfert de TCE à travers un sable avec un profil de teneur en eau hydrostatique, est basée sur une combinaison des équations utilisées pour simuler les expériences de diffusion aqueuse et gazeuse (chapitre 4). Lors de ces études précédentes, la sensibilité du modèle aux paramètres suivants a été testée (cf. parties 4.2.3 et 4.3.3) :

- ▶ la porosité,
- ▶ la tortuosité d'un sable saturé, sec ou à saturation résiduelle,
- ▶ le coefficient de partage du composé entre la phase gazeuse ou la phase aqueuse et le sable,
- ▶ un quotient de perméabilité sur viscosité dynamique du TCE_a en sable sec et à saturation résiduelle en eau,
- ▶ le paramètre de calage de la courbe de perméabilité relative de la phase gazeuse en sable à saturation résiduelle en eau,
- ▶ la constante de Henry.

Ces études ont validé la valeur des paramètres initialement choisie pour les simulations à l'exception du quotient de perméabilité sur viscosité dynamique (cf. bilans du chapitre 4). Cette validation a eu lieu dans des conditions bien particulières : sable sec, saturé en eau ou à saturation résiduelle. Lors de cet essai de transfert, les conditions ont été bien différentes : la teneur en eau était variable.

Cette nouvelle étude de sensibilité s'est donc concentrée sur les paramètres fortement dépendants de la saturation en eau et sur le modèle traduisant cette teneur en eau elle-même.

La tortuosité peut être traduite par différents modèles tous fortement dépendants de la teneur en eau (cf. Tableau 8). Le modèle initialement retenu et déjà validé pour $S_w = 0, 0,13$ ou 1 étant celui de Millington et Quirk (1961), cinq autres modèles donnant des valeurs de tortuosité très différentes

ont été testés : celui de Penman (1940), celui de Millington (1959), celui de Millington et Quirk (1960), celui de Currie (1960) et celui de Lai et al. (1976). La Figure 93 présente les résultats des simulations réalisées avec ces différents modèles. Afin d'alléger les figures, seule la concentration simulée au point P3 a été représentée (quel que soit le temps, les teneurs en TCE_a des points P3 à P9 sont quasiment les mêmes).

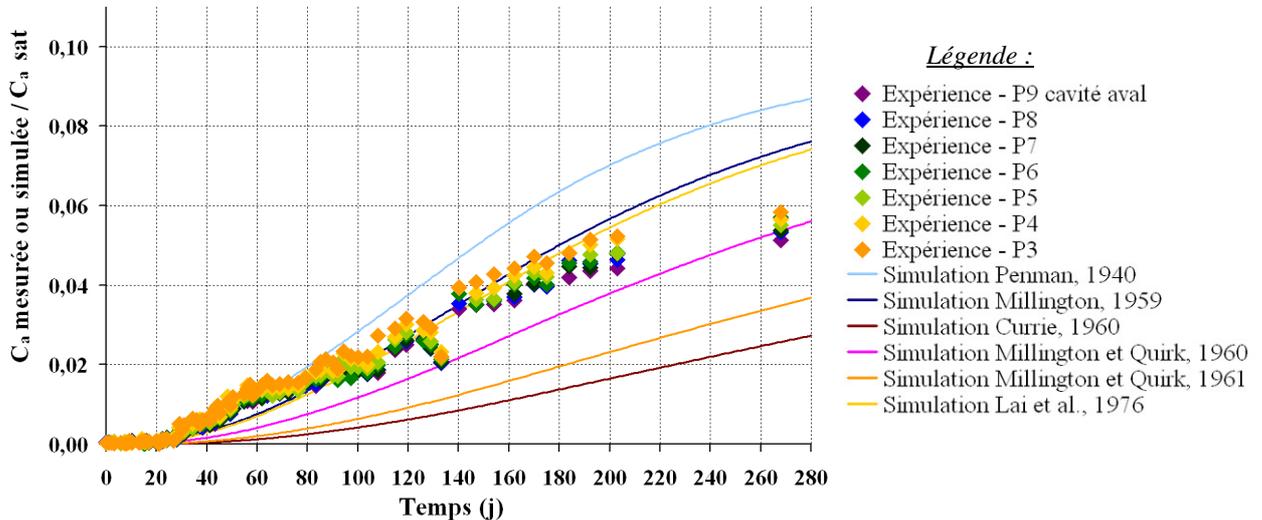


Figure 93 - Sensibilité des transferts en sable non saturé modélisés aux formules décrivant la tortuosité

L'effet d'un changement du modèle décrivant la tortuosité sur les transferts gazeux est important (cf. Figure 93).

L'impact relatif de ces différents modèles s'explique par les valeurs de tortuosité du gaz obtenues pour les fortes teneurs en eau. Ainsi les modèles de Millington et Quirk (1961), Currie (1960) imposent de très faibles tortuosités aux faibles teneurs en eau, limitant considérablement les transferts diffusifs gazeux en frange capillaire. Au contraire, les modèles de Millington (1959) et de Lai et al. (1976) ont une concavité de la courbe de tortuosité, pour les faibles valeurs de saturation en gaz, inversée (cf. Tableau 8) ; les transferts diffusifs s'en trouvent accélérés à ce niveau. Quant au modèle de Penman (1940), il impose une tortuosité constante pour toutes saturations en gaz, correspondant aux valeurs de tortuosités maximales indiquées par les autres modèles. Les transferts diffusifs sont donc peu influencés par la frange capillaire et les concentrations en TCE_a maximales avec ce dernier modèle (cf. Figure 94).

La **saturation en eau** est gérée par un modèle de Van Genuchten (1980) - Mualem (1976) et donc par les paramètres m , α et S_r . Cette dernière ayant été déterminée expérimentalement à de multiples reprises et ayant peu d'impact sur les transferts globaux en ZNS (limités par ceux existant en frange capillaire), il n'a pas été envisagé de la faire varier lors de cette étude. Quant aux paramètres m et α , la courbe de rétention d'eau ayant été mesurée précisément dans le cadre de ce travail (cf. partie 3.1.2), il n'était pas raisonnable d'envisager de grosses variations de ces paramètres lors de l'étude de sensibilité. Des simulations ont montré que l'impact d'une faible variation des paramètres de Van Genuchten sur les transferts était faible. Afin de visualiser l'importance de la connaissance de ces paramètres pour la compréhension des transferts gazeux en ZNS, des simulations avec des valeurs très différentes de ceux-ci ($n=2$ ou 4 et $\alpha=25m^{-1}$ ou $7m^{-1}$) ont été réalisées (Figure 94).

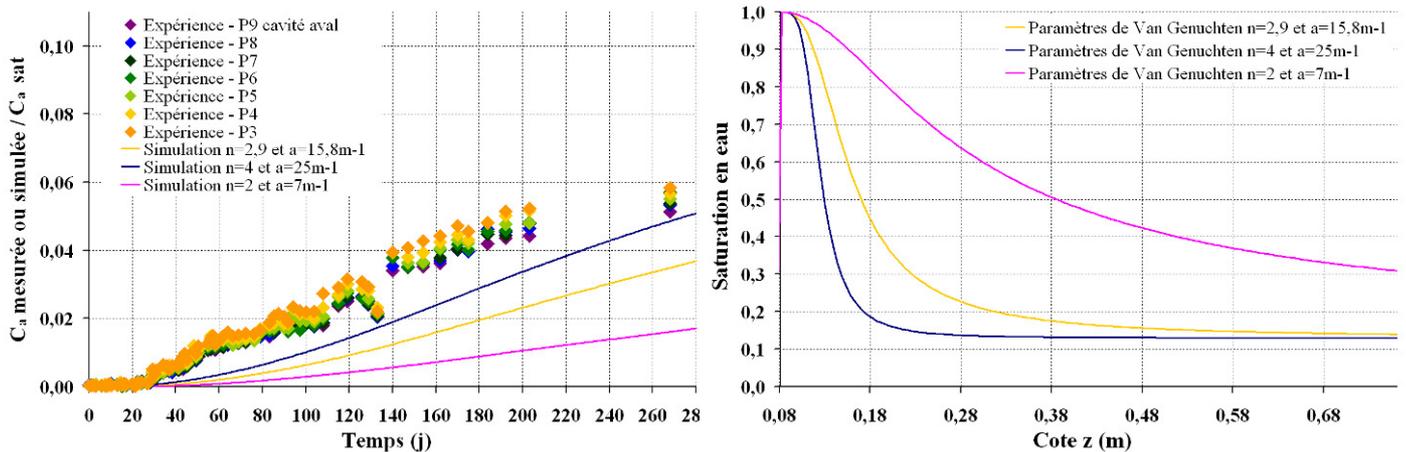


Figure 94 - Sensibilité des transferts en sable non saturé modélisés au profil de teneur en eau

Le choix d'une courbe de rétention d'eau correspondant à une frange capillaire plus importante que celle du modèle de base ($\alpha=7\text{m}^{-1}$ et $n=2$), augmente la zone où la tortuosité est très faible, limitant ainsi les transferts gazeux. A l'inverse, avec une frange capillaire moins étendue, les transferts gazeux sont facilités et donc plus importants.

Remarque : l'impact de la teneur en eau sur la perméabilité relative est également très important (cf. Figure 36). Cependant, le faible rôle joué par l'équation de l'écoulement dans la simulation de cet essai, rend toute étude de sensibilité portant sur les paramètres de cette équation peu pertinente.

Une variation raisonnable des paramètres de Van Genuchten ne permet pas de rapprocher sensiblement expériences et simulation tandis que l'utilisation d'un modèle de tortuosité de Millington (1959) le permet. Avec ce nouveau modèle, les transferts entre $t=0\text{j}$ et $t=180\text{j}$ sont bien reproduits par la simulation. Pour les temps plus longs, une légère divergence existe. Celle-ci est surtout visible au niveau de la dernière série de prélèvement. Mais comme précédemment expliqué, les concentrations mesurées à $t=268\text{j}$ ont sûrement été influencées par d'autres mécanismes que ceux pris en compte dans le modèle (cf. partie 5.2.2).

Lorsque l'on occulte les transferts en ZS par la mise en place d'une condition à la limite en bas de frange capillaire égale aux concentrations mesurées en ce point, ce nouveau modèle (avec une tortuosité décrite par le modèle Millington, 1959) reproduit bien les transferts en ZNS.

Remarque : la prise en compte d'un équilibre local non instantané entre les concentrations aqueuse et gazeuse n'a pas été envisagée. En effet, ce type de considération ne peut aider à réduire une divergence (entre expériences et simulations) existant uniquement au niveau des temps longs si mimine soit elle.

5.3.6 Cas des transferts en ZS

L'important écart entre résultats expérimentaux et simulations aux points de prélèvement de TCE_{w} , est du même ordre que celui observé lors de l'essai de diffusion aqueuse (cf. partie 4.2.3). Lors de cette expérience, les explications envisagées étaient :

- la non prise en compte de la dépendance du coefficient de diffusion à l'eau libre vis-à-vis de la température. Cependant, dans cet essai de transfert, la moyenne des températures journalières ne suit aucune tendance. Une indexation du coefficient de diffusion sur la température n'aurait donc que très peu d'impact sur les transferts,

- ▶ la non prise en compte des pertes liées aux prélèvements (par retrait d'eau contenant du TCE_w). Cependant, les volumes d'eau prélevés lors de cet essai de transfert ont été minimisés. De plus, l'impact de la prise en compte de ces pertes lors de la simulation de l'essai de diffusion aqueuse (cf. Figure 67) est sans aucune mesure avec l'écart entre expérience et simulation qu'il faudrait combler pour cet essai de transfert,
- ▶ une biodégradation. Cependant, aucune trace de 11DCE, de 12DCECis ou de 12DCETrans n'a été détectée sur les analyses du 22 Janvier 2008 et du 1 Avril 2008. Quant aux prélèvements d'eau réalisés le 5 Juin 2008, les chromatogrammes contiennent de multiples pics inconnus (et peu visibles sur les précédentes analyses), il est donc difficile de conclure quant à l'absence de DCE,
- ▶ une convection liée au poids des traces dissoutes. Cette hypothèse a été écartée précédemment (cf. partie 4.2.3).

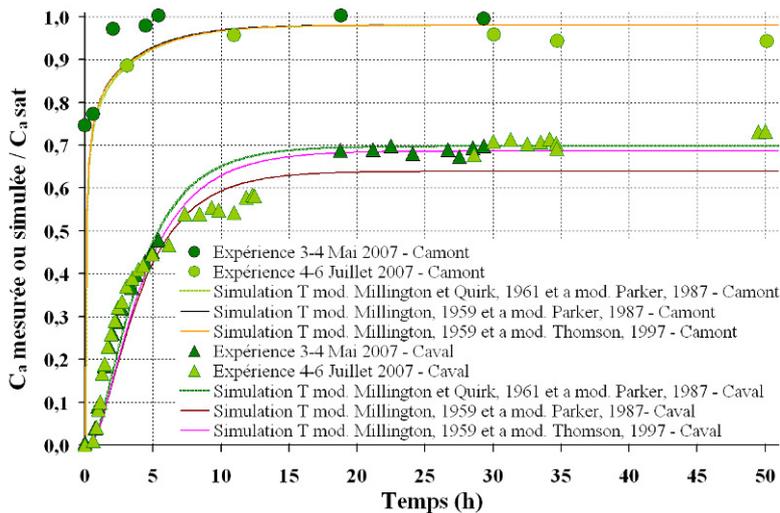
L'écart entre mesures expérimentales de TCE_w et résultats de la simulation, pourrait donc être dû à des mouvements de convection parasites ou à des dégradations physiques ou biologiques du TCE plus poussées. Il n'est pas possible de conclure clairement sur les origines de cette divergence.

Bilan de l'essai de transfert en sable avec un profil de teneur en eau hydrostatique

Les transferts de TCE gazeux à travers la frange capillaire et la ZNS, semblent bien compris : expérience et simulation réalisée après étude de sensibilité du modèle numérique donnent des résultats très proches. Par ailleurs, dans cette expérience de transfert, les **mécanismes de dissolution** de TCE_p ou de TCE_a en TCE_w **ne semblent pas instantanés**.

L'ajustement des paramètres du modèle initial, a porté sur la tortuosité qui semble, dans notre expérience, mieux reproduit par un modèle de Millington (1959). Ce dernier donne la même valeur de tortuosité maximale que celui de Millington et Quirk (1961) : ainsi, pour notre sable saturé ou sec celle-ci vaudra toujours 0,73. Le choix de ce nouveau modèle de tortuosité n'influence donc pas les résultats du modèle traduisant la diffusion aqueuse en sable saturé ou la diffusion gazeuse en sable sec. Quant au modèle traduisant la diffusion en sable à saturation résiduelle en eau, la valeur de la tortuosité est sensiblement modifiée (cf. Tableau 8).

Afin de rester cohérent sur l'ensemble des interprétations des expériences réalisées dans le cadre de ce travail, la simulation de l'essai de diffusion gazeuse avec le modèle final dont les paramètres ont été validés lors de l'étude de sensibilité, a été reprise avec cette nouvelle loi de tortuosité (Figure 95).



Remarque : les courbes vertes sont obtenues avec les paramètres décrits en Tableau 23 sauf pour le quotient de perméabilité sur viscosité dynamique qui vaut $1,7 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'ensemble sable et fritté (courbes déjà présentées en Figure 77).

Figure 95 - Simulation des essais de diffusion gazeuse en sable à Sr - tortuosité décrite par le modèle de Millington (1959)

Une diminution de la tortuosité abaisse logiquement les teneurs simulées en régime permanent, un ajustement du paramètre de calage de la courbe de perméabilité relative de la phase gazeuse (a_a) a donc été nécessaire pour permettre aux simulations de reproduire les résultats expérimentaux (cf. Figure 95). Une valeur 2 a été retenue pour ce paramètre de calage (Thomson, 1997 ; Jellali, 2000).

L'impact de la frange capillaire sur les transferts de gaz en ZNS est primordial, elle limite les flux gazeux. Ne pas la prendre en compte augmente artificiellement les teneurs prédites en surface (Figure 96). Pour illustrer cela, les transferts existants au sein d'une colonne de sable H2F de 2m ont été simulés avec un modèle dont les paramètres sont ceux précédemment ajustés. Trois cas de figure sont modélisés :

- ▶ un sable sec,
- ▶ un sable à une saturation en eau de 16% ; cette teneur a été calculée afin de conserver globalement la quantité d'eau présente en ZNS mais de la répartir de façon homogène,
- ▶ un sable avec un profil de teneur en eau hydrostatique.

Une condition de Dirichlet a été imposée en bas de ZNS et les concentrations ont été observées à proximité du haut de la colonne durant une année après le début de la pollution.

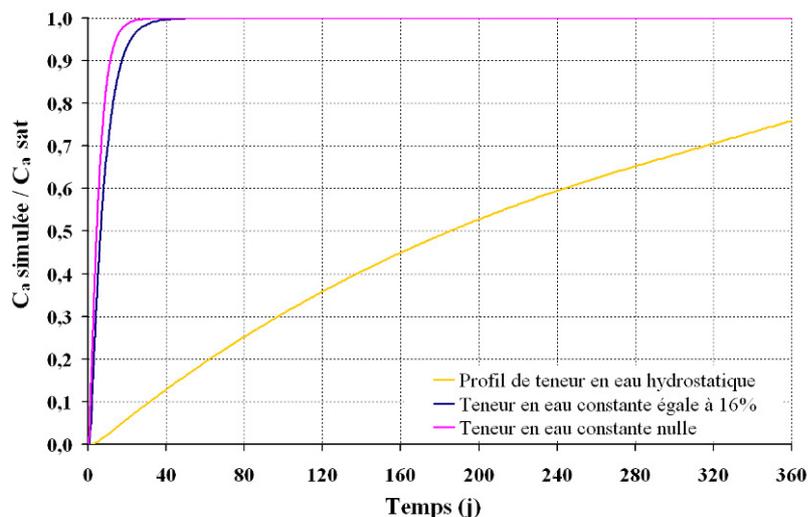
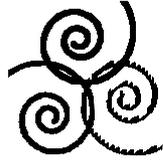
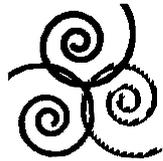


Figure 96 - Impact du profil de teneur en eau sur une colonne ayant une ZNS de 2m (simulations numériques uniquement)

Il ne suffit donc pas lors des simulations numériques de conserver le volume d'eau présent en ZNS pour reproduire correctement de façon numérique les transferts gazeux s'y déroulant.



Conclusion



CONCLUSION

La synthèse bibliographique ([chapitre 1](#)) a mis en évidence la complexité des mécanismes de transferts multiphasiques et la difficulté de réaliser des expériences les étudiant en présence de milieux poreux aussi proches de la réalité du terrain que possible, tout en restant interprétables ; difficultés renforcées par le caractère volatil et réactif du polluant que nous avons choisi d'étudier, le TCE. Cette synthèse a ainsi montré l'intérêt de réaliser des expériences de transfert de TCE dans un milieu poreux avec un profil de teneur en eau hydrostatique, en conditions rigoureusement contrôlées. Des dispositifs expérimentaux 1D remplis d'un milieu poreux sableux homogène constituent un bon compromis entre ces deux éléments (représentativité du terrain et caractère interprétable). Une quantification fine des transferts et une interprétation efficace de cet essai nécessitent une connaissance préalable des paramètres gérant les transferts, dans nos conditions expérimentales et des facteurs extérieurs susceptibles de les influencer.

Le [chapitre 2](#) a permis la description et la hiérarchisation des différents mécanismes de transport et d'échanges entre phases du TCE afin de pouvoir négliger les moins importants d'entre eux. Ainsi, en l'absence de tout mouvement volontaire de la phase d'intérêt (écoulement ou battement de la nappe, venting) et dans l'étude du transfert unidirectionnel de TCE à travers un sable :

- ▶ pour l'air, le mécanisme de transport prépondérant est la diffusion gazeuse, suivi par la convection générée par un important gradient de densité entre l'air pur et le mélange air/TCE ; en dernier lieu viennent la dispersion cinématique gazeuse qui lui est associée et la diffusion liquide. Le mécanisme d'échanges entre phases participant le plus au retard est la dissolution de TCE gazeux en TCE aqueux. La sorption est un mécanisme secondaire (*Remarque : à proximité immédiate de la zone source, le transport se fait majoritairement par convection*),
- ▶ pour l'eau, il n'y a pas de mouvement convectif gravitaire (la convection liée au poids des traces dissoutes est négligeable), le seul mécanisme de transport des traces dissoutes est la diffusion, tandis que l'unique mécanisme d'échanges entre phases dans notre cas est la sorption. (*Remarque : si de l'air était présent, la volatilisation serait le mécanisme prédominant d'échanges entre phases. In-situ, la convection générée par l'écoulement de la nappe est le mécanisme de transport prédominant en ZS.*)

Un modèle conceptuel et numérique, chargé de représenter nos essais, a pu être mené à bien. Ce modèle est basé sur un couplage entre les équations de transport (convection/dispersion) et de l'écoulement et prend en compte la diffusion, la dispersion cinématique et la convection ainsi que les mécanismes d'échanges entre phases suivants : la sorption sur le sable et la volatilisation ou la dissolution (échanges de composé(s) entre l'eau et l'air). La volatilisation et la dissolution à partir d'une phase organique ont indirectement été prises en compte par l'intermédiaire de conditions aux limites. L'hypothèse d'équilibre local a été considérée pour l'ensemble de ces mécanismes. Définissant les "paramètres de base", les relations phénoménologiques retenues d'après l'étude bibliographique sont :

- ▶ Millington et Quirk (1961) pour la tortuosité,
- ▶ Van Genuchten (1980) et Mualem (1976) pour la courbe de rétention d'eau,
- ▶ Parker (1987) pour la courbe de conductivité aéraulique (paramètre de forme a_a),
- ▶ Worch (1993) et Grathwohl (1998) pour les coefficients de diffusion à l'eau et à l'air libre,
- ▶ Munz et Roberts (1987) pour la constante de Henry,
- ▶ la loi d'Antoine paramétrée par Stephenson et al. (1987) et une loi de viscosité linéaire.

La mise en équations du problème a permis de mettre en relief les facteurs externes d'influence des mécanismes. La plupart des paramètres gérant le transport (coefficient de diffusion dans l'eau, masse volumique de mélange, tortuosité, perméabilité relative...) et les échanges entre phases (concentration maximale dans l'air, constante de Henry...) sont très sensibles à une variation de température, de teneur en eau et pour certains à une modification de la pression. Nos protocoles expérimentaux ont été conçus afin de limiter ces variations paramétriques et ces trois éléments ont été contrôlés rigoureusement dans nos essais. La température et la pression, au moyen de capteurs tandis que le profil de teneur en eau et l'homogénéité du milieu poreux ont été évalués par gammamétrie ([chapitre 3](#)).

Le [chapitre 3](#) explicite la mise au point de l'analyse des différentes phases du TCE en GC/ECD ainsi que la méthodologie d'échantillonnage de ces phases et du conditionnement des échantillons, permettant une quantification fine et efficace des teneurs en polluant. Ainsi, quelle que soit la phase à analyser (TCE_w , TCE_a ou TCE_s), les méthodes d'analyse sont similaires et la possibilité de stocker les échantillons a permis une grande souplesse dans les analyses. Le (module des sciences de la terre du) code de calcul Comsol (Multiphysics, 2005) permet de coupler les équations de l'écoulement et du transport multiphasique. Cependant, l'équation de l'écoulement préprogrammée est simplifiée dans le cas de transferts dont les variations de masse volumique du fluide sont négligeables. Elle a été modifiée avec succès afin de traduire correctement l'écoulement gravitaire généré par une différence de densité entre l'air pur et le mélange air/TCE, correspondant ainsi à l'équation traduisant notre cas ([chapitre 2](#)). Certaines caractéristiques du milieu poreux (porosité, coefficient de sorption du TCE sur les grains, paramètres de la courbe de rétention d'eau et perméabilité intrinsèque) ont été mesurées directement sur notre sable de façon précise afin de baser le modèle numérique sur une réalité physique (ces éléments font également partie des "paramètres de base").

La quantification du phénomène de diffusion, mécanisme prédominant des transferts (en phase gazeuse et dans notre cas en phase aqueuse), a fait l'objet du [chapitre 4](#). Des expériences de diffusion en sable sec, à saturation résiduelle et saturé ont été menées. La réalisation de réplicats (lorsque la durée des essais le permettait) conforte la qualité des résultats. L'utilisation d'un modèle simplifié, pour dimensionner les essais a permis de prévoir leur durée et d'ajuster les modalités de prélèvement, afin de perturber le moins possible leur déroulement tout en ayant un nombre de points de mesure suffisant. Quant au modèle numérique final, il a permis par comparaison avec les résultats expérimentaux de conclure quant à la validité des paramètres physico-chimiques bibliographiques ou mesurés dans notre cas. Des études de sensibilité ont permis de déceler l'impact de chacun des paramètres du transport et des échanges entre phases dans le transfert global et d'ajuster la valeur des paramètres dans nos conditions expérimentales si nécessaire. Lors de ces essais, les facteurs externes d'influence ont été bien contrôlés et leur variation limitée au minimum (avec les moyens dont nous disposions).

Malgré cela, l'essai de diffusion aqueuse a probablement subi un incident trois mois après son lancement. Cet incident a eu pour conséquence un ralentissement du régime diffusif apparent et peut s'expliquer par une création de phénomènes convectifs, dans les cavités et/ou dans le sable (convection thermique ou physique) ou encore par une dégradation physique ou biologique du TCE. Cependant, les résultats obtenus durant les trois premiers mois de cet essai, ont été suffisants pour conclure par comparaison avec les simulations quant à la validité de la valeur des paramètres de

base, bibliographiques ou mesurés dans nos conditions expérimentales : sable saturé. L'étude de sensibilité a montré que les paramètres de base étaient les mieux à même de reproduire les transferts aqueux.

Quant aux essais de diffusion gazeuse en sable sec et à saturation résiduelle en eau, respectivement trois et deux répliqués de chaque type d'expérience ont été réalisés montrant une bonne reproductibilité des résultats. Une légère modification des paramètres de base des modélisations dans des limites raisonnables (rapport perméabilité intrinsèque sur viscosité dynamique divisé par deux) a permis une bonne reproduction des résultats expérimentaux par les simulations validant les valeurs retenues (pour les autres paramètres) dans nos conditions expérimentales : teneur en eau constante résiduelle ou nulle. L'impact des 13% d'eau (correspondant à la saturation résiduelle) sur les transferts de TCE gazeux dans un sable est faible mais sensible. Il se manifeste par un retard global des transferts et une concentration d'équilibre inférieure à celle en sable sec. En effet, une augmentation de la teneur en eau se traduit toujours par une diminution de la tortuosité et de la perméabilité du milieu poreux au gaz. Pour les faibles saturations en eau, la diminution de cette tortuosité est proportionnellement plus importante que la diminution de cette perméabilité. L'effet sur la convection est donc moins important que l'effet sur la diffusion même si ces mécanismes restent tous deux ralentis par la diminution du volume d'air. Une extrapolation du modèle numérique pour des teneurs en eau supérieures à la saturation résiduelle montre l'important impact de celles-ci sur les transferts gazeux. Les autres paramètres ayant un impact significatif sur les transferts sont la tortuosité et le rapport perméabilité totale sur viscosité dynamique.

Le [chapitre 5](#) traite de l'expérience de transfert dans un sable avec une teneur en eau variable (profil de saturation en eau hydrostatique). En ZNS, le modèle reproduit bien les résultats expérimentaux après calage du paramètre de tortuosité : la formule de Millington (1959) semble plus adaptée à la description de notre milieu. L'impact de la frange capillaire se manifestant par une diminution drastique de la tortuosité pour les très faibles valeurs de teneur en eau, est bien compris. Une simulation d'un cas réel moyen (sol sableux, hauteur de ZNS de 2m) avec notre modèle montre l'intérêt de prendre en compte la ZNS afin de ne pas augmenter artificiellement les teneurs en polluant prédites à proximité de la surface du sol. Le modèle, représentatif de nos conditions expérimentales, ne permet pas de prendre en compte la convection gravitaire dans un sol ayant une teneur en eau variable. En 3D, il serait possible de la considérer numériquement ; les teneurs prédites à proximité de la surface seraient encore plus faibles.

Imposer une formule de tortuosité de Millington (1959) au modèle traduisant les essais de diffusion gazeuse et aqueuse (chapitre 4) ne modifie pas les résultats de transfert en sable sec et saturé (même valeur de tortuosité pour les modèles de Millington et Quirk, 1961 et de Millington, 1959 dans ce cas). Quant aux transferts en sable à saturation résiduelle en eau, un calage de la courbe de conductivité aéraulique permet aux résultats simulés de reproduire correctement les expériences (un modèle de Thomson et al., 1997 a finalement été retenu pour le paramètre de forme a_a).

Les [mécanismes](#) de dissolution de TCE_p en TCE_w et de volatilisation de TCE_w en TCE_a se sont révélés ne pas être instantanés dans nos expériences à l'inverse du mécanisme de volatilisation de TCE_p en TCE_a qui semble bien décrit par un équilibre local instantané.

Les **montages expérimentaux** des essais de diffusion et de transfert de TCE dépourvus de toute circulation volontaire de fluide dans les cavités (homogénéisation, mise en place de la condition à la limite amont, maintien de la condition à la limite aval) sont parfaitement adaptés à l'étude des mécanismes de transfert en milieu très perméable, en particulier à la quantification de la diffusion. En effet, de tels montages présentent l'avantage de ne pas perturber les essais et l'inconvénient, a priori, d'une condition à la limite amont dépendant d'un mécanisme d'échanges entre phases sur le comportement duquel des hypothèses doivent être faites (caractère instantané ou non, paramètres de la cinétique...). Cependant, la réalisation de prélèvements en cavité amont permet de qualifier cette condition aux limites amont et de s'affranchir, a posteriori, de ces hypothèses, supprimant ainsi tout inconvénient à ce type de montage. Si les dispositifs devaient servir de nouveau, il serait judicieux de créer de nouvelles cavités amont et aval moins hautes afin de diminuer la part des transferts en eau ou en air libre comparés à ceux en milieu poreux. En effet, le nombre de piquages effectivement utilisés lors des essais permet de travailler avec des cavités contenant un seul niveau de piquage.

L'intérêt d'une **détermination expérimentale de la valeur des paramètres** gouvernant les mécanismes de transport et d'échanges entre phases repose sur deux éléments :

- ▶ la facilité de les mesurer expérimentalement,
- ▶ les intervalles de valeurs trouvées dans la bibliographie et surtout l'impact de telles variations sur les transferts (régime transitoire et permanent).

Ainsi, pour un sable, il est pertinent de mesurer expérimentalement :

- ▶ la porosité, la saturation résiduelle en eau et la concentration maximale de TCE dans l'air (à une température donnée) pour leurs facilités de mesure,
- ▶ la perméabilité intrinsèque, les paramètres de Van Genuchten et les coefficients de diffusion pour leurs rôles dans les transferts.

Remarque : In-situ, le premier paramètre à connaître est le profil de teneur en eau de part l'impact de la frange capillaire sur les transferts gazeux. La vitesse de la nappe, ainsi que le profil pédologique du sol sont également des paramètres intéressants à mesurer.

Dans le cas d'un sable contenant peu de matière organique, il n'est pas nécessaire de déterminer expérimentalement :

- ▶ les coefficients de sorption, la constante de Henry, la viscosité dynamique et la dispersivité longitudinale car ils sont bien connus et/ou ont peu d'impact sur les transferts dans les gammes de valeurs trouvées dans la bibliographie.

Remarque : la tortuosité est également un paramètre très important des transferts. Cependant, elle ne peut être directement mesurée expérimentalement.

En contrôlant rigoureusement les facteurs d'influence, ainsi que les conditions aux limites de l'expérience, en limitant tout risque de pollution du système (qui a amené une simplification des dispositifs) et en complexifiant au fur et à mesure les expériences, il a été possible de réaliser des **expériences reproductibles et interprétables** de transfert de TCE, un composé très volatil et réactif en milieu poreux très perméable soumis à quatre états hydriques différents : sec, saturé, à saturation résiduelle et avec un profil de teneur en eau. Les dispositifs expérimentaux et leurs instrumentations sont globalement bien adaptés à la réalisation de tels essais. Ceux-ci ont abouti à une compréhension fine des transferts gazeux en ZNS et en frange capillaire.

Le modèle mathématique du transfert de vapeur en ZNS (avec les valeurs de chaque paramètre validées lors des différentes études de sensibilité), représente correctement le flux de TCE gazeux existant dans nos expériences. Ce modèle pourrait être utilisé pour des calculs pronostics dans le cas d'une pollution réelle traversant la ZNS.

Les **perspectives** qui se dégagent de ce travail de thèse sont :

- ▶ réaliser des répliqués de l'expérience de diffusion aqueuse en milieu poreux saturé et de l'essai de transfert en sable avec un profil de teneur en eau hydrostatique afin de valider les hypothèses expliquant le décalage entre expérience et simulations en ZS et de conforter les conclusions de ce travail ; un meilleur contrôle de la température dans le temps serait tout particulièrement intéressant à mettre en place,
- ▶ envisager de faire de nouveaux essais de diffusion gazeuse avec un sable H2F à des teneurs en eau toujours constantes mais sensiblement supérieures à la saturation résiduelle. Ainsi, il serait possible de valider l'utilisation de la formule de Millington (1959) dans notre cas. Dans un premier temps, il faudrait étudier la réorganisation de l'eau lors de la mise en place de telles conditions. A partir de quelle teneur est-elle notable lors d'expériences se déroulant sur un nombre restreint de jours ? 20% ? 30% ? Un essai de diffusion en sable avec une teneur en eau intermédiaire entre une saturation nulle et une saturation résiduelle pourrait également être intéressant à réaliser,
- ▶ étudier les transferts d'un mélange de polluants organiques en conditions bien contrôlées (même dispositif expérimental que le notre). Ces mélanges pourraient être constitués d'hydrocarbures et/ou de solvants, fréquemment utilisés dans l'industrie ou stockés en grandes quantités (pétrole, essence, produits tannants, matières colorantes, encres, préparations pour le décapage des métaux ou toutes autres préparations produites par l'industrie chimique en grande quantité). L'idée serait ici de se rapprocher d'un cas de contamination réelle ; les polluants se retrouvant rarement seuls in-situ,
- ▶ étudier les transferts en milieux poreux hétérogènes en conditions bien contrôlées (même dispositif expérimental que le notre). Ces milieux pourraient être des sables différents avec ou sans matière organique, ou un sable surmonté d'une couche de béton représentative d'une dalle de bâtiments afin de pouvoir estimer l'exposition de personnes vivant ou travaillant au droit d'une zone polluée réelle. Préalablement à cette dernière, l'impact de la fracturation des bétons (séchage, vieillissement) sur les transferts gazeux devra être étudié. Un projet ANR (Agence Nationale de la Recherche), Fluxobat démarré en Janvier 2009 reprend cette thématique,
- ▶ étudier l'impact de battement(s) de nappe ou de la présence de micro-organismes sur les transferts, en essayant de contrôler le plus précisément possible les conditions de l'expérience (même dispositif expérimental que le notre légèrement adapté),
- ▶ étudier un sol réel, directement prélevé in-situ (dispositif type lysimètre) afin de se rapprocher de la réalité du terrain.



Bibliographie



BIBLIOGRAPHIE

- Abriola L. M. et Pinder G. F.** (1985), A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1-Equation development, *Water Resources Research* 21(1), 11-18.
- Acher A. J., Broderie P. et Yaron B.** (1989), Soil pollution by petroleum products : Multiphase migration of kerosene components in soil columns, *Journal of Contaminant Hydrology* 4, 333-345.
- Adeel Z., Luthy R. G. et Edwards D. A.** (1995), Modeling transport of multiple organic compounds: segregated transport sorption/solubilization numerical technique, *Water Resources Research* 31(8), 2035-2045.
- ADEME** (octobre 2003), Solvants usés, *Site internet*, <http://www.ademe.fr/entreprises/Dechets/dechets>.
- Allen-King R. M., McKay L. D. et Trudell M. R.** (1997), Organic-carbon dominated trichloroethene sorption in a clay-rich glacial deposit, *Ground Water* 35(1), 124-130.
- Altevogt A. S., Rolston D. E. et Venterea R. T.** (2003), Density and pressure effects on the transport of gas phase chemicals in unsaturated porous media, *Water Resources Research* 39(3), 1061-1071.
- Appelo C. A. J. et Postma D.** (1996), Geochemistry, Groundwater and Pollution, *Ouvrage, Balkema, Rotterdam*, 536p.
- Arands R., Lam T., Massry I., Berler D. H., Muzzio F. J. et Kosson D. S.** (1997), Modeling and experimental validation of volatile organic contaminant diffusion through an unsaturated soil, *Water Resources Research* 33(4), 599-609.
- Arocha M. A., Jackman A. P. et McCoy B. J.** (1996), Adsorption kinetics of toluene on soil agglomerates: soil as a biporous sorbent, *Environmental Science & Technology* 30, 1500-1507.
- Arya L. M. et Paris J. F.** (1981), A physico-empirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data, *Soil Science Society of America Journal* 45, 1023-1030.
- Atkins P. W.** (1985), Physical Chemistry, *Ouvrage, New york, troisième édition*, 857p.
- Avila M. A. S., Breiter R. et Mott H.** (2007), Development of a simple, accurate SPME-based method for assay of VOCs in column breakthrough experiments, *Chemosphere* 66(1), 18-29.
- Baehr A. L. et Bruell C. J.** (1990), Application of the Stefan-Maxwell equations to determine limitations of Fick's law when modeling organic vapor transport in sand columns, *Water Resources Research* 26(6), 1155-1163.
- Ball W. P. et Roberts P. V.** (1991), Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer materials, 1-Equilibrium, *Environmental Science & Technology* 25(7), 1223-1237.
- Barbee G. C.** (1994), Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and ground water, *Ground water*, 129-140.
- Bartelt-Hunt S. L. et Smith J. A.** (2002), Measurement of effective air diffusion coefficients for trichloroethene in undisturbed soil cores, *Journal of Contaminant Hydrology* 56(3-4), 193-208.
- BASIAS** (1998, mis à jour en juillet 2005), Inventaire d'Anciens Sites Industriels et Activités de Service, BRGM, *Site internet*, <http://basias.brgm.fr/>.
- BASOL** (1996, mis à jour en janvier 2005), Pollution des sols, Ministère de l'écologie et du développement durable, *Site internet*, <http://basol.environnement.gouv.fr/>.
- Batterman S., Kulshrestha A. et Cheng H. Y.** (1995), Hydrocarbon vapor transport in low moisture soils, *Environmental Science & Technology* 29, 171-180.

- Batterman S., Padmanabham I. et Milne P.** (1996), Effective gas-phase diffusion coefficients in soils at varying water content measured using a one-flow sorbent-based technique, *Journal of Hazardous Materials* 30(3), 770-778.
- Bear J.** (1972), Dynamics of Fluids in Porous Media, *Ouvrage, American Elsevier*, 764p.
- Bear J.** (1979), Hydraulics of groundwater, *Ouvrage, McGraw-Hill, New York*, 569p.
- Benremita H.** (2002), Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 281p.
- Bloes M. B., Rathfelder K. M. et Mackay D. M.** (1992), Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil, *Proceedings of the conference: Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, Weyer editors, Balkema, Rotterdam, 255-262.
- Bohy M.** (2003), Caractérisation de source de pollution composée d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial ; expérimentation en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 183p.
- Bohy M., Dridi L., Schäfer G. et Razakarisoa O.** (2006), Transport of a mixture of chlorinated solvent vapors in the vadose zone of a sandy aquifer: experimental study and numerical modeling, *Vadose Zone Journal* 5, 539-553.
- Boulin P. F.** (2008), Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs, *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, 310p.
- Brooks R. H. et Corey C. T.** (1964), Hydraulic properties of porous media, *Proceedings, Hydrology, Colorado State University, Fort Collins*.
- Brusseau M. L., Larsen T. et Christensen T. H.** (1991), Rate-Limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemical in low organic carbon aquifer materials, *Water Resources Research* 27(6), 1137-1145.
- Brusseau M. L., Popoviová J. et Silva J. A. K.** (1997), Characterizing gas-water Interfacial and bulk-water partitioning for gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media, *Environmental Science & Technology* 31(6), 1645-1649.
- Burdine N. T.** (1953), Relative permeability calculation size distribution data, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers* 198, 71-77.
- Burgot G. et Pellerin F.** (2002), Microextraction en phase solide (SPME), *Techniques de l'ingénieur*, 20p.
- Cabbar H. C. et Bostanci A.** (2001), Moisture effect on the transport of organic vapors in sand, *Journal of Hazardous Materials* 82(3), 313-322.
- Celia M. A. et Binning P.** (1992), A mass conservative numerical solution for two-phase flow in porous media with application to unsaturated flow, *Water Resources Research* 28, 2819-2828.
- Chevalier L. R. et Petersen J.** (1999), Literature review of 2-D laboratory experiments in NAPL flow, transport, and remediation, *Journal of Soil Contamination* 8(1), 149-167.
- Childs E. C. et Collis-George. N.** (1950), The permeability of porous materials, *Proceedings of the Royal Society of London A*(201), 392-405.
- Cho H. J. et Jaffé P. R.** (1990), The volatilization of organic compounds in unsaturated porous media during infiltration, *Journal of Contaminant Hydrology* 6, 387-410.
- Cho H. J., Jaffe P. R. et Smith J. A.** (1993), Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments, *Water Resources Research* 29(10), 3329-3342.

- Choi J. W., Tillman F. D. et Smith J. A.** (2002), Relative importance of gaz-phase diffusive and advective Trichloroethylene fluxes en the unsaturated zone under natural conditions, *Environmental Science & Technology* 36, 3157-3164.
- Cohen R. M. et Mercer J. W.** (1993), DNAPL site evaluation, *Ouvrage, C.K. Smoley Editors, CRC Press Florida USA*, 200p.
- Colin F.** (Mars 2000), Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, *Rapport de l'académie des sciences* 44, 417p.
- Collin M.** (1987), Mathematical modeling of water and oxygen transport in layered soil covers for deposits of pyritic mine tailings, *These de doctorat de l'Institut Royal de Suede de Stockholm*.
- Conant B. H., Gillham R. W. et Mendoza C. A.** (1996), Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: Field and numerical modeling investigations, *Water Resources Research* 32(1), 9-22.
- Conklin M. H., Corley T. L., Roberts P. A., Davis J. H. et Van de Water J. G.** (1995), Nonequilibrium processes affecting forced ventilation of benzene and xylene in a desert soil, *Water Resources Research* 31(5), 1355-1366.
- Corapcioglu M. Y. et Baehr A. L.** (1987), A compositional multiphased model for groundwater contamination by petroleum products, 1-Theoretical consideration, *Water Resources Research* 23(1), 191-200.
- Cotel S., Barthes V., Baussand P., Schafer G. et Marot F.** (2007), Water content effect on gaseous diffusion coefficient of trichloroethylene in porous medium, *Proceeding of the 3rd International Conference on Environmental Science and Technology*, 310-117.
- Currie J. A.** (1960), Gaseous diffusion in porous media, *British Journal of Applied Physics* 11, 314-324.
- De Marsily G.** (2002), Hydrogéologie, *Cours de master de recherche de l'université de Paris VI*, 226p.
- Dean J. A.** (1985), Lange's Handbook of Chemistry, *Handbook, McGraw-Hill, New York*.
- Doherty R.** (2000), A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States, *Environmental Forensics* 1(2), 83-93.
- Donaldson J. H., Istok J. D. et O'Reilly K. T.** (1998), Dissolved gas transport in the presence of a trapped gas phase: experimental evaluation of a 2-D kinetic model, *Ground Water* 36(1), 133-142.
- Dorris G. M. et Gray D. G.** (1981), Adsorption of hydrocarbons on silica supported water surfaces, *Journal of Physical Chemistry* 85, 3628-3635.
- Dridi L.** (2006), Transfert d'un mélange de solvants chlorés en aquifère poreux hétérogène: expérimentations sur site contrôlé et simulations numériques, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 236p.
- Dridi L. et Schäfer G.** (2006), Quantification du flux de vapeurs de solvants chlorés depuis une source en aquifère poreux vers l'atmosphère : biais relatifs à la non uniformité de la teneur en eau et à la non stationnarité du transfert, *Comptes Rendus Mécanique* 334, 611-620
- El Farhan Y. N., Scow K. M., De Jonge L. W., Rolston D. E. et Moldrup P.** (1998), Coupling transport and biodégradation of toluene and trichloroethylene in unsaturated soils, *Water Resources Research* 34(3), 437-445.
- EMEA European Medicines Agency** (1995), Validation of analytical procedures: text and methodology, *Note for guidance, Texte européen de référence, <http://www.emea.eu.int/pdfs/human/ich/038195en.pdf>*, 15p.
- Emonet A.** (2003), Etude expérimentale et numérique de la migration d'un polluant organique dans un milieu poreux homogène à saturation variable en eau, *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, 171p.

- Falta R. W., Javandel I., Pruess K. et Witherspoon P. A.** (1989), Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds, *Water Resources Research* 25(10), 2159-2169.
- Falta R. W., Pruess K., Javandel I., Pruess K. et Witherspoon P. A.** (1992), Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface 1-Numerical formulation, *Water Resources Research* 28(2), 433-449.
- Fen C. S. et Abriola L. M.** (2004), A comparison of mathematical model formulations for organic vapor transport in porous media, *Advances in Water Resources* 27(10), 1005-1016.
- Fetter C. W.** (1988), Applied hydrogeology, *Ouvrage, C.E. Merrill and Co, Columbus, Ohio Second edition*, 592p.
- Fetter C. W.** (1993), Contaminant Hydrogeology, *Ouvrage, McMillan Editors*, 458p.
- Fischer U., Schulin R. et Keller M.** (1996), Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction, *Water Resources Research* 32(12), 3413-3427.
- Gérard-Marchant P.** (1998), Caractérisation hydrodynamique des transferts d'eau en conditions non saturées dans des milieux déformables à faible perméabilité ; Application aux matériaux de centre de stockage de déchets, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, 172p.
- Gidda T., Stiver W. H. et Zytner R. G.** (1999), Passive volatilization behaviour of gasoline in unsaturated soils, *Journal of Contaminant Hydrology* 39, 137-159.
- Gierke J. S., Hutzler N. J. et Crittenden J. C.** (1990), Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil, *Water Resources Research* 26(7), 1529-1547.
- Glass R. J., Conrad S. H. et Peplinski W.** (2000), Gravity destabilized non-wetting phase invasion in macro-heterogeneous porous media: experimental observations of invasion dynamics and scale analysis, *Water Resources Research* 36(11), 3121-3137.
- Golfinopoulos S. K., Lekkas T. D. et Nikolaou A. D.** (2001), Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water, *Chemosphere* 45(3), 275-284.
- Goss K. U. et Schwarzenbach R. P.** (2002), Adsorption of a diverse set of organic vapors on quartz, CaCO₃, and α -Al₂O₃ at different relative humidities, *Journal of Colloid and Interface Science* 252, 31-41.
- Gossett J. M.** (1987), Measurement of Henry's law constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons, *Environmental Science & Technology* 21(2), 202-208.
- Graham T.** (1833), On the law of diffusion of gases, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 2(2), 175-190, 269-276, 351-358.
- Grathwohl P.** (1998), Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics, *Ouvrage, Topic in environmental fluid mechanics, Kluwer Academic Publishers*, 207p.
- Haverkamp R. et Parlange J. Y.** (1986), Predicting the water content retention curve from particle-size distribution : I. Sandy soils without organic matter, *Soil Science Society of America Journal* 145, 317-329.
- Haverkamp R., Zammit C., Boubkraoui S., Rajkai F., Arrue J. L. et Heckmann N.** (1998), Soil survey field data and description of particle size, soil water retention and hydraulic conductivity functions, *Grizzly, Grenoble soil Catalogue*.
- Hayduk W. et Laudie H.** (1974), Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions, *Journal for the American Institute of Chemical Engineers* 20, 611-615.
- Heron G., Christensen T. H. et Enfield C. G.** (1998), Henry's law constant for trichloroethylene between 10 and 95°C, *Environmental Science & Technology* 32(10), 1433-1437.

- Hoff J. T., Mackay D., Gillham R. et Shiu W. Y.** (1993), Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems, *Environmental Science & Technology* 27(10), 2174-2180.
- Hounslow A. W.** (1995), Water quality data: analysis and interpretation, *Ouvrage*, CRC Press, 397p.
- HSDB** (aout 2005), Trichloroethylene, *Site internet*, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- HSIA** (fevrier 2001), White paper - Trichloroethylene, *Site internet*, http://www.hsia.org/white_papers/paper.html.
- Hughes B. M., Gillham R. W. et Mendoza C. A.** (1990), Transport of trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: a field experiment, *Proceedings of the conference: Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, Calgary, IAH Publication.
- Hunt J. R., Sitar N. et Udell K. S.** (1988), Non aqueous phase liquid transport and clean up, 1-Analysis of mechanisms and 2-Experimental studies, *Water Resources Research* 24(8), 1247-1269.
- Hutzler N. J., Crittenden J. C. et Gierke J. S.** (1986), Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: experimental results, *Water Resources Research* 22(3), 285-295.
- Hwang I., Park H.-J., Kang W.-H. et Park J.-Y.** (2005), Reactivity of Fe(II)/cement systems in dechlorinating chlorinated ethylenes, *Journal of Hazardous Materials* 118(1-3), 101-111.
- Imhoff P. T., Jaffe P. R. et Pinter G. F.** (1993), An experimental study on complete dissolution of a non-aqueous phase liquid in saturated porous media, *Water Resources Research* 30(2), 307-320.
- INERIS** (mise à jour mars 2005), Fiche de données toxicologiques et environnementales du trichloréthylène, *Site internet*, [http://www.ineris.fr/ version 3-2](http://www.ineris.fr/version 3-2).
- ISO 4793** (1980), Filtres frittés de laboratoire - Échelle de porosité - Classification et désignation, *Norme (TC 48)*.
- ISO 15009** (2002), Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils - Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique, *Norme (qualité du sol)*.
- Jellali S.** (2000), Pollution d'aquifères poreux par les solvants chlorés, mécanismes de transport avec échanges entre phases, expérimentations sur site contrôlé avec le trichloréthylène, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 217p.
- Jellali S., Benremita H., Muntzer P., Razakarisoa O. et Schäfer G.** (2003), A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces, *Journal of Contaminant Hydrology* 60(1-2), 31-53.
- Jellali S., Muntzer P., Razakarisoa O. et Schafer G.** (2001), Large scale experiment on transport of trichloroethylene in a controlled aquifer, *Transport in Porous Media* 44, 145-163.
- Johnson R. L., Palmer C. D. et Keely J. F.** (1987), Mass transfer of organics between soil, water and vapor phases : implications for monitoring, biodegradation and remediation, *Proceedings of the conference : Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water*, National Water Well Association of American Petroleum Institute, Houston, 473-507.
- Johnson T. E. et Creamer D. K.** (1994), Physical and mathematical modeling of diesel fuel liquid and vapor movement in porous media, *Ground Water* 4(32), 551-560.
- Jury W. A. et Flüher H.** (1992), Transport of chemicals through soil: mechanisms, models, and field applications, *Advances in Agronomy* 47, 141-201.
- Jury W. A., Russo D. et Streile G.** (1990), Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface, *Water Resources Research* 26(1), 13-20.

- Jury W. A., Spencer W. F. et Farmer W. J.** (1984), Behavior assessment model for trace organics in soil, *Journal of Environmental Quality* 13, 573-579.
- Karickhoff S. W. et Morris K. R.** (1985), Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions, *Environmental Toxicology and Chemistry* 4, 469-479.
- Kim H., Annable M. D. et Rao P. S. C.** (2001), Gaseous transport of volatile organic chemicals in unsaturated porous media: effect of water-partitioning and air-water interfacial adsorption, *Environmental Science & Technology* 35(22), 4457-4462.
- Kim H., Lee S., Moon J. W. et Rao P. S. C.** (2005), Gas transport of volatile organic compounds in unsaturated soils: Quantative analysis of retardation processes, *Soil Science Society of America Journal* 69(4), 990-995.
- Klotz D.** (1973), Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien, *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* 124, 523-533.
- Kueper B. H., Abbott H. W. et Farquhar G.** (1989), Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media, *Journal of Contaminant Hydrology* 5, 83-95.
- Lai S. H., Tiedje J. M. et Erickson A. E.** (1976), In situ measurement of gas diffusion coefficient in soils, *Soil Science Society of America Proceeding* 4, 3-6.
- Lange N. A. et Forker G. M.** (1967), Handbook of Chemistry, *Handbook, McGraw-Hill, New York*.
- Lassabatère L., Angulo-Jaramillo R., Soria Ugalde J. M., Cuenca R., Braud I. et Haverkamp R.** (2006), Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters through Infiltration Experiments - BEST, *Soil Science Society of America Journal* 70, 521-532.
- Lefebvre R.** (2003), Ecoulement multiphase en milieux poreux, *Notes de cours*(5), 350p.
- Lemière B., Seguin J. J., Le Guern C., Guyonnet D. et Baranger P. H.** (2001), Guide sur le comportement des polluants dans les sols et dans les nappes, *BRGM éditions* 300, 132p.
- Lenhard R. J., Oostrom M., Simmons C. S. et White M. D.** (1995), Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene: Experiment and a model validation exercise, *Journal of Contaminant Hydrology* 19(1), 47-67.
- Lenhard R. J., Parker J. C. et Mishra S.** (1989), On correspondence between Brooks-Corey and Van Genuchten Models, *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 115(4), 744-751.
- Lerner D. N., Bourg A. C. M., Gosk E., Biscop P. K., Mouvet C., Degranges P., Jakobsen R., Burston M. W. et Barberis D.** (1993), Sources et mouvements des solvants chlorés dans les eaux souterraine de conventry (Grande Bretagne), *Hydrogéologie* 4, 275-282.
- Li C. et Voudrias E. A.** (1994), Migration and sorption of jet fuel aliphatic vapors in unsaturated soil, *Water Resources Research* 28(12), 2447-2456.
- Lyman W. J., Reehl W. F. et Rosenblatt D. H.** (1990), Handbook of chemical property estimation methods, *Handbook, McGraw-Hill, Hamburg*.
- Mackay D., Shiu W. Y. et Sutherland R. P.** (1979), Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants, *Environmental Science & Technology* 13(3), 333-337.
- Marshall T. J.** (1959), The diffusion of gases through porous media, *Journal of Soil Science* 10, 79-82.
- Mason E. A. et Malinauskas A. P.** (1983), Gas transport in porous media: the Dusty Gas Model, *Chemical engineering monographs, Elsevier, New York*, 17p.
- Massmann J. et Farrier D. F.** (1992), Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone, *Water Resources Research* 28(3), 777-791.

- Mc Carthy K. A. et Johnson R. L.** (1993), Transport of volatile organic compounds cross the capillary fringe, *Water Resources Research* 29(6), 1675-1683.
- McClellan R. D. et Gillham R. W.** (1992), Vapour extraction of trichloroethylene under controlled conditions, *Proceedings of the conference: Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, Weyer Editors, Balkema, Rotterdam, 89-96.
- MEEDA** - Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire (2008), Portail "Sites Pollués" - Outils de gestion des sites (potentiellement) pollués, *Site internet*, <http://www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr/OutilsMethodologiquesOutils.asp>.
- Melkior T.** (1999), Etude méthodologique de la diffusion de cations interagissants dans les argiles. Application : mise en œuvre expérimentale et modélisation du couplage chimie-diffusion d'alcalins dans une bentonite synthétique, *Thèse de doctorat de l'école centrale de Paris*, 210p.
- Mendoza C. A. et Frind E. O.** (1990), Advective-dispersion transport of dense organic vapors in the unsaturated zone, 1-Model development and 2-Sensibility analysis, *Water Resources Research* 26(3), 379-398.
- Mendoza C. A., Frind E. O. et Hughes B. M.** (1990), Vapour transport of organic compounds: Simulation of field experiments and model validation, *Proceedings of the conference: Calibration and Reliability in Groundwater Modelling*, The Hague, IAHS Publication, ModelCARE 90, 331-340.
- Mendoza C. A. et McAlary T. A.** (1990), Modeling of groundwater contamination caused by organic solvent vapors, *Ground Water* 28, 199-206.
- Mercer J. W. et Cohen R. M.** (1990), A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation, *Journal of Contaminant Hydrology* 6, 107-163.
- Metcalf D. E. et Farquhar G. J.** (1987), Modeling gas migration of through unsaturated soils from waste disposal sites, *Water, Air, and Soil Pollution* 32(1-2), 247-259.
- Miller C. T., Poirier-McNeil M. M. et Mayer A. S.** (1990), Dissolution of trapped non-aqueous phase liquids : mass transfer characteristics, *Water Resources Research* 26(11), 2783-2796.
- Millington R. J.** (1959), Gas diffusion in porous media, *Science* 130, 100-102.
- Millington R. J. et Quirk J. M.** (1960), Transport in porous media, *Proceedings of the 7th International Congress of Soil Science. SSSA, Madison*, 97-106.
- Millington R. J. et Quirk J. M.** (1961), Permeability of porous solids, *Transactions of the Faraday Society* 57, 1200-1207.
- Millington R. J. et Scheerer R. C.** (1971), Diffusion in aggregated porous media, *Soil Science* 111, 372-377.
- Moldrup P., Olesen T., Gamst J., Schjønning P., Yamaguchi T. et Rolston D. E.** (2000), Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil : water-induced linear reduction model, *Soil Science Society of America Journal* 64, 1588-1594.
- Moldrup P., Poulsen T. G. et Yamaguchi T.** (1997), Accurate corrections for numerical errors in simple, finite difference solutions of diffusion and concentration for time-dependent first-order reaction, *Soil Science* 162, 844-849.
- Monlouis-Bonnaire J. P., Verdier J. et Perrin B.** (2004), Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 34(5), 737-744.
- Morrissey F. A. et Grismer M. E.** (1999), Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals, *Journal of Contaminant Hydrology* 36, 291-312.

- Moulin J. P., Pareau D., Rakib M. et Stambouli M.** (1988), Cinétique du transfert de matière entre deux phases, *Techniques de l'ingénieur PE 1075*, 20p.
- Mualem Y.** (1976), A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resources Research 12(3)*, 513-522.
- Mualem Y. et Dagan G.** (1978), Hydraulic conductivity of soils: unified approach to the statistical models, *Soil Science Society of America Journal 42*, 392-395.
- Multiphysics** (2005), Comsol : user's guide, *Notice technique 3.2*, 622p.
- Munz C. et Roberts P. V.** (1987), Air-water phase equilibria of volatile organic solutes, *Journal of American Water Works Association 79(1)*, 62-69.
- Nakano Y., Li Q. H., Nishijima W., Shoto E. et Okada M.** (2000), Biodegradation of trichloroethylene (TCE) adsorbed on granular activated carbon (GAC), *Water research 34(17)*, 4139-4142.
- Nambi I. M. et Powers S. E.** (2000), NAPL dissolution in heterogeneous systems: an experimental investigation in a simple heterogeneous system, *Journal of Contaminant Hydrology 44*, 161-184.
- Namiesnik J., Zygmunt B. et Jastrzebska A.** (2000), Application of solid-phase microextraction for determination of organic vapours in gaseous matrices, *Journal of Chromatography A 885(1-2)*, 405-418.
- Nex F.** (2004), Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ. Le cas des chloroéthènes, *Thèse de doctorat de l'Université Louis-Pasteur de Strasbourg*, 190p.
- Ong S. K. et Lion L. W.** (1991), Sorption equilibria and mechanisms for TCE vapor onto soil minerals, *Journal of Environmental Quality 20(1)*, 180-188.
- Oostrom M., Dane J. H. et Wietsma T. W.** (2006), A review of multidimensional, multifluid intermediate-scale experiments: nonaqueous phase liquid dissolution and enhanced remediation, *Vadose Zone Journal 5*, 570-598.
- Oostrom M., Hofstee C., Dane J. H. et Lenhard R. J.** (1998), Single-source gamma radiation for improved calibration and measurements in porous media systems, *Soil Science 163*, 646-656.
- Oostrom M., Hofstee C., Walker R. C. et Dane J. H.** (1999), Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium: Spill behavior and initial dissolution, *Journal of Contaminant Hydrology 37*, 159-178.
- Othmer D. F. et Thakar M. S.** (1953), Correlating diffusion coefficients in liquids, *Industrial and Engineering Chemistry 45*, 589-593.
- Pankow J. F. et Cherry J. A.** (1996), Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: history, behavior and remediation, *Ouvrage, Waterloo Press*, 260p.
- Parker J. C., Lenhard R. J. et Kuppusami T.** (1987), A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media, *Water Resources Research 23(4)*, 618-624.
- Pasteris G., Werner D., Kaufmann K. et Hohener P.** (2002), Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone : A large scale lysimeter experiment, *Environmental Science & Technology 36(1)*, 30-39.
- Penman H. L.** (1940), Gas and vapor movements in the soil: I-The diffusion of vapors through porous solids, *Journal of Agricultural Science 30*, 437-462.
- Pennell K. D., Rhue R. D., Rao P. S. C. et Johnston C. T.** (1992), Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals, *Environmental Science & Technology 26(4)*, 756-763.

- Pfannkuch B.** (1963), Transferts d'hydrocarbures dans l'eau en milieu poreux saturé, *Thèse de Docteur-Ingénieur à Paris, Revue de l'IFP 18(2)*, 270p.
- Pires L. F., Bacchi O. O. S. et Reichardt K.** (2005), Soil water retention curve determined by gamma-ray beam attenuation, *Soil and Tillage Research 1(82)*, 89-97.
- Popovicova J. et Brusseau M. L.** (1998), Contaminant mass transfer during gaz-phase transport in unsaturated porous media, *Water Resources Research 34(1)*, 83-92.
- Powers S. E., Abriola L. M. et Weber W. J.** (1992), An experimental investigation of non aqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems : steady state mass transfert rates, *Water Resources Research 28(10)*, 2691-2705.
- Powers S. E., Abriola L. M. et Weber W. J.** (1994), An experimental investigation of non aqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems : transient mass transfert rates, *Water Resources Research 2(30)*, 321-332.
- Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M. et Weber W. J.** (1991), Theoretical study of the significance of non-equilibrium dissolution of non-aqueous phase liquids in subsurface systems, *Water Resources Research 27(4)*, 463-477.
- Powers S. E., Nambi I. M. et Curry G. H.** (1998), Non-aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: mechanism and a local equilibrium modeling approach, *Water Resources Research 34(12)*, 3293-3302.
- Priddle M. W. et Jackson R. E.** (1991), Laboratory column measurement of VOC retardation factors and comparison with field values, *Groundwater 29(2)*, 260-266.
- Quintard M., Schäfer G., Côme J. M., Mosé R., Karskassian S., Delaplace P., Nex F. et Haeseler F.** (2006), Modélisation du devenir des composés organochlorés aliphatiques dans les aquifères : situation à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison *Rapport final ADEME (Volume II) - Programme R&D MACAOH*, 144p.
- Reardon E. J. et Moddle P. M.** (1985), Gas diffusion coefficient measurements on uranium mill tailings: implications to cover layer design, *Uranium 2(2)*, 111-131.
- Reid C. R., Prausnitz J. M. et Sherwood T. K.** (1977), The properties of gases and liquids, *Ouvrage, McGraw-Hill, New York Troisième édition*.
- Roth C. M., Goss K. U. et Schwarzenbach R. P.** (2002), Adsorption of a diverse set of organic vapors on the bulk water surface, *Journal of Colloid And Interface Science 252*, 21-30.
- Ruiz J., Bilbao R. et Murillo M. B.** (1998), Adsorption of different VOC onto soil minerals from gaz phase : influence of mineral, type of VOC and air humidity, *Environmental Science & Technology 32*, 1079-1084.
- Rutherford D. W., Chiou C. T. et Kile D. E.** (1992), Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds, *Environmental Science & Technology 26*, 336-340.
- Sallam A., Jury W. A. et Letey J.** (1984), Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity, *Soil Science Society of America Journal 48*, 3-6.
- Schäfer G.** (1991), Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern, *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Heft 75, Universität Stuttgart*, 154p.
- Schaefer C. E., Under D. R. et Kosson D. S.** (1998), Partitioning of hydrophobic contaminants in the vadose zone in presence of the nonaqueous phase, *Water Resources Research 34(10)*, 2529-2537.
- Schramke J. A., Murphy S. F., Doucette W. J. et Hintze W. D.** (1999), Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 °C, *Chemosphere 38(10)*, 2381-2406.

- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. et Imboden D. M.** (2003), Environmental organic chemistry, *Ouvrage, second edition*, 1313p.
- Schwarzenbach R. P. et Westall J.** (1981), Transport of non polar organic compounds from surface water to groundwater: Laboratory sorption studies, *Environmental Science & Technology* 15(11), 1360-1367.
- Schwille F.** (1988), Dense chlorinated solvents in porous and fracturous media model experiments, *Ouvrage, Transcrit par Pankow J. F., English language edition, Lewis publishers, Chelsea Michigan*, 146p.
- Shoemaker C. A., Culver T. B., Lion L. W. et Peterson M. G.** (1990), Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile chemicals, *Water Resources Research* 26(4), 745-758.
- Silka L. R.** (1988), Simulation of vapor transport through the unsaturated zone: Interpretation of soil-gas surveys, *Ground Water Monitoring Review* 8(2), 115-123.
- Sitar N., Asce A. M., Hunt J. R. et Udell K. S.** (1987), Movement of non-aqueous liquids in groundwater, *Waste Disposal Practice*, 205-223.
- Sleep B. E.** (1998), Modeling transient organic vapor transport in porous media with the dusty gas model, *Advances in Water Resources* 22(3), 247-256.
- Sleep B. E. et Sykes J. F.** (1989), Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media, *Water Resources Research* 25(1), 81-92.
- Sleep B. E. et Sykes J. F.** (1993), Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds, 1-Model development and verification, *Water Resources Research* 29(6), 1697-1708.
- Spitz K. H.** (1985), Dispersion in porösen Medien: Einfluss von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden, *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Heft 60, Universität Stuttgart*, 131p.
- Stephenson R. M. et Malanowski S.** (1987), Handbook of the thermodynamics of organic compounds, *Handbook, Elsevier, New York*.
- Szenknect S.** (2003), Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, 286p.
- Thomson N. R., Sykes J. F. et Van Vliet D.** (1997), A numerical investigation into factors affecting gas and aqueous phase plumes in the subsurface, *Journal of Contaminant Hydrology* 28(1-2), 39-70.
- Thorstenson D. C. et Pollock D. W.** (1989), Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws, *Water Resources Research* 25(3), 477-507.
- Tola F.** (1995), MACALU : code Monte Carlo de simulation du transport de photons gamma ou X, *Note technique interne CEA/DAMRI/SAR/S/95-118/T38*.
- Tranchant J.** (1996), Chromatographie en phase gazeuse, *Techniques de l'ingénieur PE 1485*, 34p.
- Tse G., Orbey H. et Sandler S. I.** (1992), Infinite dilution activity coefficients and Henry's law coefficients of some priority water pollutants determined by a relative gas chromatographic method, *Environmental Science & Technology* 26(10), 2017-2022.
- Unger D. R., Lam T. T., Schaefer C. E. et Kosson D. S.** (1996), Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils, *Environmental Science & Technology* 30(4), 1081-1091.
- Urynowicz M. A. et R.L. S.** (2005), Interphase mass transfer during chemical oxidation of TCE DNAPL in an aqueous system, *Journal of Contaminant Hydrology* 80(3-4), 93-106.
- US EPA** (mis à jour en septembre 2005), National Priority List, *Site internet*, <http://www.epa.gov/superfund/sites/query/advquery.htm>.

Van Dorpe F. (1997), Dynamique d'une pollution d'aquifère alluvial : hiérarchisation des mécanismes de transport de fluides non miscibles à l'eau ; cas du gazole et du trichloréthylène, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 256p.

Van Genuchten M. T. (1980), A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal* 44, 892-898.

Wang G., Reckhorn S. B. F. et Grathwohl P. (2003), Volatile organic compounds volatilization from multicomponent organic liquids and diffusion in unsaturated porous media, *Vadose Zone Journal* 2, 692-701.

Webb S. W. et Pruess. K. (2003), The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media, *Transport in Porous Media* 51, 327-341.

Weeks E. P., Earp D. E. et Thompson G. M. (1982), Use of atmospheric fluorocarbons F-11 and F-12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the Southern High Plains of Texas, *Water Resources Research* 18, 1365-1378.

Westrick J. J. (1990), National surveys of volatile organic compounds in ground and surface waters, *In : N.M. Ram et al. (Editors), Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies, Chapter 7. Lewis, Chelsea*, 103-138.

Whelan M. P., Voudrias E. A. et Pearce A. E. (1994), DNAPL pool dissolution in saturated porous media: procedure development and preliminary results, *Journal of Contaminant Hydrology* 15, 223-237.

Wiedemeier T. H., Wilson J. T. et Kampbell D. H. (1996), Natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons at Plattsburgh air force base (New York), *Proceedings of the Symposium: Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*.

Wilke C. R. (1950), A viscosity equation for equation mixtures, *Journal of Chemical Physics* 18(4), 517-519.

Wilke C. R. et Chang P. (1955), Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *Journal for the American Institute of Chemical Engineers* 1, 264-270.

Wilkins M. D., Abriola L. M. et Pennell K. D. (1995), An experimental investigation of rate-limited non-aqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media : steady state mass transfer, *Water Resources Research* 31(9), 2159-2172.

Willson C. S., Pau O., Pedit J. A. et Miller C. T. (2000), Mass transfer rate limitation effects on partitioning tracer tests, *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 79-97.

Windholz M., Budavari S., Stroumtsos L. Y. et Noether F. M. (1976), The merck index, *Merck and co (Rahway New Jersey) Version 9*, 1238p.

Wise W. R. (1993), Effects of laboratory-scale variability upon batch and column determinations of nonlinearly sorptive behavior in porous media, *Water Resources Research* 29(9), 2983-2992.

Wolf K. et Chesnutt W. (1987), Chlorinated solvents: market interactions and regulation, *Journal of Hazardous Materials* 15(1-2), 137-167.

Worch E. (1993), Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe, *Vom Wasser* 81, 289-297.

Worch E. (2004), Modelling the solute transport under nonequilibrium conditions on the basis of mass transfer equations, *Journal of Contaminant Hydrology* 68(1-2), 97-120.

Yaron-Marcovich D., Dror I. et Berkowitz B. (2007), Behavior and stability of organic contaminant droplets in aqueous solutions, *Chemosphere* 69(10), 1593-1601.

Yoon H., Kim J. H., Liljestrand H. M. et Khim J. (2002), Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL-gaz mass transfer during soil vapor extraction, *Journal of Contaminant Hydrology* 37(3), 1-18.

Zammit C. (1999), Analyse et évaluation des paramètres des caractéristiques hydrodynamiques des sols. Prédiction par un modèle analytique à base physique à partir de données texturales, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, 200p.

Zhong L., Mayer A. et Glass R. J. (2001), Visualization of surfactant-enhanced nonaqueous phase liquid mobilization and solubilization in a two-dimensional micromodel, *Water Resources Research* 37(3), 523-537.



Annexes



Sommaire des annexes

Annexe 1	Méthode de détermination de paramètres de la courbe de rétention d'eau	175
Annexe 2	Incertitudes de mesures	176
Annexe 3	Protocole des essais de sorption de TCE gazeux sur le sable sec	179
Annexe 4	Plan détaillé du dispositif expérimental.....	180
Annexe 5	Analyse du TCE sous ses différentes formes en GC/ECD	183
Annexe 6	Expériences annexes à celles de diffusion de TCE aqueux en sable saturé	191
Annexe 7	Choix des modalités de mise en place du TCE _p en cavité amont	193
Annexe 8	Résultats expérimentaux des essais de diffusion et de transfert avec intervalles de confiance à 95%	195
Annexe 9	Résultats annexes des simulations des essais de diffusion	197
Annexe 10	Simulations annexes liées aux essais de diffusion.....	201
Annexe 11	Résultats annexes des simulations de l'essai de transfert	202

Annexes

Annexe 1 Méthode de détermination des paramètres de la courbe de rétention d'eau

Cette méthode décrite par Szenknect (2003) s'appuie sur les travaux d'Arya et Paris (1981), d'Haverkamp et Parlange (1986) et plus récemment de Zammit, (1999). Elle est basée sur la similarité de forme entre la courbe de distribution de tailles des particules (courbe granulométrique) et la courbe de rétention d'eau.

Une première étape permet de définir la relation existant entre la distribution de taille de particules et la distribution de taille de pores. En supposant que les particules fines remplissent les espaces vides créés entre les particules très grossières, la présence de graviers et de cailloux ne modifie pratiquement pas la distribution de taille de pores. Seules les particules de diamètre inférieur à 2mm sont prises en compte et on considère que le pourcentage en masse cumulée obtenu pour la valeur limite $D=2\text{mm}$ est égal à 1. Ce qui revient à normer la courbe granulométrique pour les valeurs de $D \leq 2\text{mm}$. On trace la fréquence cumulée, F en fonction de $1/D$ avec D en cm et on ajuste les paramètres du modèle (M, N, D_{moy}) sur cette courbe transformée. L'expression de F est la suivante :

$$F(1/D) = \left(1 + \left[\frac{D_{moy}}{D} \right]^N \right)^{-M} \quad \text{Avec} \quad M = 1 - \frac{1}{N} \quad (54)$$

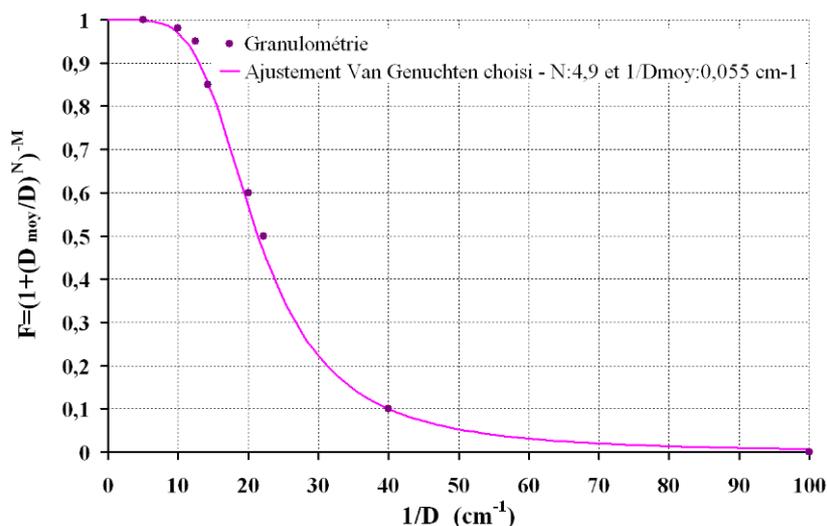


Figure 97 - Résultat du calage du modèle sur la courbe granulométrique (transformée) permettant d'obtenir N et M

On obtient ainsi $N=4,9$ et $1/D_{moy}=0,055\text{cm}^{-1}$. Les paramètres de forme m et n de la courbe de rétention d'eau du modèle de Van Genuchten (avec les conditions de Mualem, 1976) sont directement calculés à partir des valeurs de M et N grâce à la relation suivante :

$$N = n \quad (55)$$

Il existe de nombreux autres modèles proposant des liens entre ces quatre paramètres. Pour un sable cette relation très simple donne de bons résultats mais pour d'autres types de sols plus complexes, d'autres modèles sont plus adaptés tels que celui développé par Lassabatère et al. (2006).

Annexe 2 Incertitudes de mesures

∞ Généralités

Lors de la mesure d'un paramètre, il existe une différence entre la valeur mesurée et la valeur théorique, cet écart est l'erreur de mesure. Afin de savoir si des différences entre des résultats obtenus dans des conditions diverses sont significatifs ou à l'inverse si des expériences sont reproductibles, il est important de l'évaluer. Dans notre étude, les paramètres, dont il est intéressant de connaître la précision, sont les concentrations des échantillons prélevés et la teneur en eau.

Il existe deux types d'erreurs : aléatoire et systématique. Cette dernière est due à un écart systématique entre la valeur mesurée et la valeur réelle. Elle peut être minimisée en réalisant des étalonnages ou des réglages réguliers des appareils de mesure. Ceci étant fait fréquemment dans notre cas, elle a été négligée. L'erreur aléatoire aussi appelée accidentelle est liée à la précision des manipulations, des appareils ou des équipements utilisés.

L'erreur aléatoire peut être évaluée expérimentalement par une répétition des mesures. Dans ce cas, les formules suivantes nous permettent d'estimer la moyenne, l'écart type (sans unité) et l'intervalle de confiance (à un coefficient α près) ; ce dernier est souvent considéré à 95% :

$$\begin{aligned}
 \diamond \text{ Moyenne :} & & \diamond \text{ Ecart type :} & & \diamond \text{ Intervalle de confiance :} \\
 \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i & & \sigma(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} & & \Delta x = \alpha \cdot \sigma(x) \quad (56)
 \end{aligned}$$

Avec : $N =$ Taille de l'échantillon

Si la distribution des erreurs suit une loi de Student (loi de probabilité faisant intervenir le quotient entre une variable suivant une loi normale centrée réduite et la racine carrée d'une variable distribuée suivant la loi du χ^2), on peut connaître la valeur du coefficient α en fonction du nombre de répétitions de la mesure (Tableau 28). Cette hypothèse est fréquemment admise.

Tableau 28 - Coefficients de Student (permettant de calculer un intervalle de confiance à 95%)

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α à 95%	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26
N	12	14	16	18	20	30	50	100	∞
α à 95%	2,20	2,16	2,13	2,11	2,09	2,04	2,01	1,98	1,96

Mais il n'est pas toujours aisé de calculer l'incertitude sur une quantité mesurée à partir de l'écart type expérimental car cette méthode nécessite la répétition d'un grand nombre de mesures. Si la précision de l'appareil a été évaluée par le constructeur, on peut la prendre comme intervalle de confiance. Une autre possibilité est de connaître la loi de probabilité suivie par la mesure, ainsi on a directement accès à l'écart type théorique.

Dans ce travail, les incertitudes de mesure ont été évaluées via l'intervalle de confiance à 95% (et non l'écart type).

∞ Cas d'une mesure dépendant de plusieurs variables

Une mesure quelconque dépend rarement d'un seul élément. Par exemple, la concentration en TCE dépend de la façon de préparer les échantillons, de la précision de la seringue et de celle de l'analyse. Dans la plupart des calculs d'incertitude, on utilise la loi de propagation des erreurs. Soit une variable y fonction de plusieurs variables indépendantes telle que $y=f(x_1, \dots, x_n)$. L'intervalle de confiance de y est donné par :

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2 \right]} \quad (57)$$

∞ Incertitude sur les concentrations

La concentration en TCE mesurée en GC/ECD peut s'exprimer en fonction du volume et de la concentration en TCE au niveau du prélèvement et du volume d'hexane initialement présent dans le flacon (cf. parties 3.3.3 et 3.3.4) :

$$C_{\text{prélévée}} = \frac{C_{\text{analysée}} \cdot V_{\text{hexane}}}{V_{\text{prélevé}}} \quad (58)$$

L'incertitude de l'analyse en GC/ECD a été calculée pour chaque étalon (détail en Annexe 5 - test de répétabilité). La précision des seringues de prélèvement est de $\pm 1\%$ (donnée constructeur). Le diluteur a lui-même été testé par la pesée de dix prélèvements successifs de 10ml d'hexane ; l'écart-type de sa mesure ainsi déterminé est de $\pm 0,1\%$. L'incertitude sur la mesure de teneur en TCE des échantillons prélevés est donnée par la formule suivante :

$$(\Delta C_{\text{prélevé}})^2 = \underbrace{\left(\frac{V_{\text{hexane}}}{V_{\text{prélevé}}} \cdot 2,26 \cdot \sigma(C_{\text{analysée}}) \right)^2}_{\text{Erreur d'analyse en GC/ECD}} + \underbrace{\left(\frac{C_{\text{analysée}}}{V_{\text{prélevé}}} \cdot 2,26 \cdot \sigma(V_{\text{hexane}}) \right)^2}_{\text{Erreur sur la préparation des échantillons}} + \underbrace{\left(-\frac{C_{\text{analysée}} \cdot V_{\text{hexane}}}{(V_{\text{prélevé}})^2} \cdot \Delta V_{\text{prélevé}} \right)^2}_{\text{Erreur sur le prélèvement}} \quad (59)$$

Cette incertitude a été calculée pour chaque étalon puis une moyenne a été faite entre deux concentrations analysées successives. Les valeurs de l'intervalle de confiance sur les teneurs des échantillons prélevés ainsi calculées sont valables sur un domaine de concentrations (Tableau 29)

Tableau 29 - Intervalle de confiance de la concentration en TCE_x des échantillons prélevés par domaine de concentration

Concentration analysée et intervalle de confiance		Gamme de concentrations analysées et intervalle de confiance sur la teneur des échantillons prélevés correspondante*	
Etalon 0,8ppb [TCE _h]=0,5μg.l ⁻¹	±8,9%	±8,8% entre 0,5 et 1μg.l ⁻¹	
Etalon 1ppb [TCE _h]=1μg.l ⁻¹	±8,7%		
Etalon 5ppb [TCE _h]=4μg.l ⁻¹	±8,4%	±8,6% entre 1 et 4μg.l ⁻¹	
Etalon 10ppb [TCE _h]=7μg.l ⁻¹	±6,4%	±7,4% entre 4 et 7μg.l ⁻¹	
Etalon 50ppb [TCE _h]=40μg.l ⁻¹	±4,1%	±5,3% entre 7 et 40μg.l ⁻¹	
Etalon 100ppb [TCE _h]=100μg.l ⁻¹	±3,4%	±3,8% entre 40 et 100μg.l ⁻¹	
Etalon 500ppb [TCE _h]=350μg.l ⁻¹	±2,4%	±2,9% entre 100 et 350μg.l ⁻¹	
Etalon 1ppm [TCE _h]=700μg.l ⁻¹	±2,1%	±2,3% entre 350 et 700μg.l ⁻¹	
Etalon 5ppm [TCE _h]=4mg.l ⁻¹	±1,9%	±2,0% entre 0,7 et 4mg.l ⁻¹	
Etalon 10ppm [TCE _h]=10mg.l ⁻¹	±1,8%	±1,8% entre 4 et 10mg.l ⁻¹	
Etalon 20ppm [TCE _h]=15mg.l ⁻¹	±1,8%	±1,8% entre 10 et 15mg.l ⁻¹	

* considérant un volume d'hexane de 10ml et un volume de prélèvement de 0,25ml.

∞ Incertitude sur les teneurs en eau

La teneur en eau quantifiée par gammamétrie est calculée au moyen d'une loi de Beer Lambert adaptée (cf. Equation 50).

Pour un comptage gamma, l'écart type est connu pour valoir \sqrt{N} et l'erreur pour suivre une loi normale. Le diamètre de la colonne en verre a été mesuré au pied à coulisse une dizaine de fois tandis que le coefficient moyen d'atténuation massique de l'eau n'a été quantifié que trois fois. Leurs écart-types ainsi déterminés sont respectivement de 0,2% et 0,3%. L'incertitude sur cette mesure de teneur en eau est donc donnée par l'équation 60 :

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Erreur sur la} & \text{Erreur sur le diamètre} & \text{Erreur sur le} & \text{Erreur sur le} & \text{Erreur sur le coefficient} \\
 \text{teneur en eau} & \text{de la colonne} & \text{comptage à sec} & \text{comptage} & \text{d'atténuation massique de l'eau} \\
 \text{Erreur sur la} & \text{Erreur sur le diamètre} & \text{Erreur sur le} & \text{Erreur sur le} & \text{Erreur sur le coefficient} \\
 \text{teneur en eau} & \text{de la colonne} & \text{comptage à sec} & \text{comptage} & \text{d'atténuation massique de l'eau}
 \end{array}$$

$$(\Delta\Theta)^2 = \left(\left[-\frac{\ln(N_s/N)}{\mu_w \cdot \rho_w \cdot d^2} \right] \cdot 2,26\sigma(d) \right)^2 + \left(\left[\frac{1}{\mu_w \cdot \rho_w \cdot d \cdot N_s} \right] \cdot 2 \cdot \sqrt{N_s} \right)^2 + \left(\left[\frac{1}{\mu_w \cdot \rho_w \cdot d \cdot N} \right] \cdot 2 \cdot \sqrt{N} \right)^2 + \left(\left[-\frac{\ln(N_s/N)}{\mu_w^2 \cdot \rho_w \cdot d} \right] \cdot 4,30\sigma(\mu_w) \right)^2 \quad (60)$$

A titre d'exemple, la précision de la teneur en eau est d'environ 32% pour notre sable à saturation résiduelle en eau et 6% s'il est totalement saturé.

Annexe 3 Protocole des essais de sorption de TCE gazeux sur le sable sec

Un des points important de ces essais est de pouvoir contrôler la température et l'humidité. En effet la sorption est très dépendante de l'humidité qu'il peut y avoir dans l'air (Shoemaker, 1990).

œ Protocole de dopage du sable

Pour des raisons de disponibilité de matériel au laboratoire, un dessiccateur a été utilisé pour ces essais. Il présente l'avantage d'être hermétique, d'être de petite taille donc de pouvoir rentrer dans une armoire thermostatée et d'être construit afin de pouvoir accueillir deux substances en favorisant le plus possible les contacts entre les deux via l'air (Figure 98).



Figure 98 - Dispositif expérimental de mesure de sorption du TCE_a sur le sable

Dans la partie inférieure du dessiccateur, nous avons mis du TCE en phase organique en excès. Dans la partie supérieure, maintenue par une grille, nous avons mis 50g de sable, très finement étalé. Le temps de mise en contact a été de trois jours.

œ Extraction du TCE sorbé sur le sable

Après avoir retiré le sable du dispositif et l'avoir laissé à l'air libre sous la hotte pendant 30min, nous avons prélevé cinq échantillons de 5g de sable ; chaque prélèvement est placé dans 15ml de méthanol. Le rendement d'une extraction 1:3 est bien meilleur que celui d'une extraction 1:1 (Emonet, 2003). Les échantillons ainsi préparés ont été agités dans un turbulat pendant 1h30 avant analyse du surnageant. Le prélèvement du maximum de liquide est suivi par pesée. Une seconde extraction a suivi, une troisième extraction serait inutile (Emonet, 2003).

œ Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 30. La première extraction a permis la désorption de 96% à 99% du TCE sorbé sur le sable.

Tableau 30 - Résultats des tests de sorption du TCE_a sur le sable à 23°C et à la pression de vapeur saturante

Quantité sorbée (g.g ⁻¹)	Echantillon	1	2	3	4	5
	1 ^{ère} extraction		$7,54.10^{-6}$	$6,04.10^{-6}$	$6,90.10^{-6}$	$2,8.10^{-6}$
2 ^{ème} extraction		$0,09.10^{-6}$	$0,07.10^{-6}$	$0,12.10^{-6}$	$0,08.10^{-6}$	$0,06.10^{-6}$

Annexe 4 Plan détaillé des dispositifs expérimentaux colonne

Ces plans (Figure 99 ; Figure 100 ; Figure 101 et Figure 102) sont ceux des deux cavités amont différentes, de la cavité aval et de la colonne décimétrique utilisés lors de ce travail.

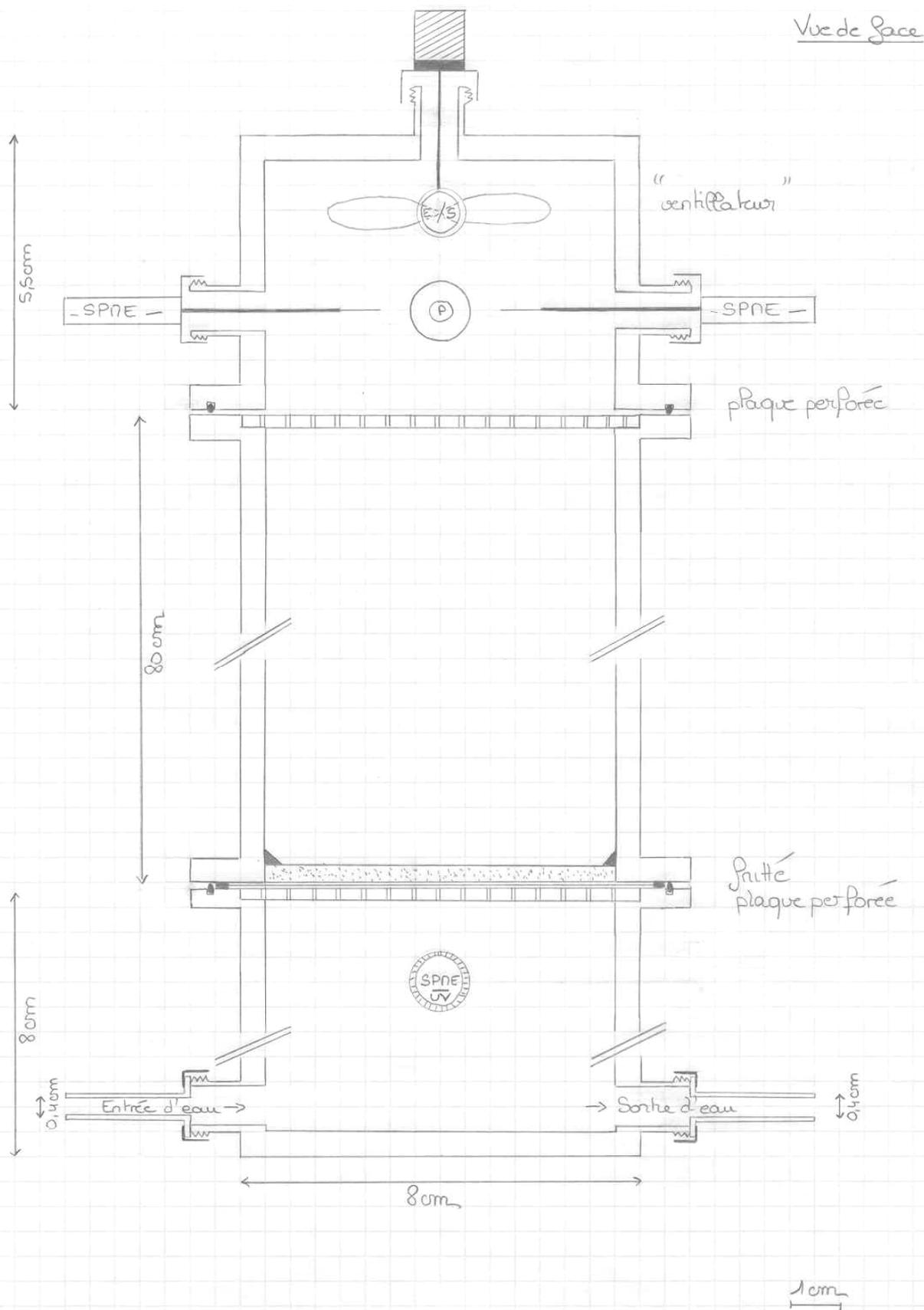


Figure 99 - Vue de face : cavité amont + colonne + cavité aval correspondant à un terme source de TCE_w

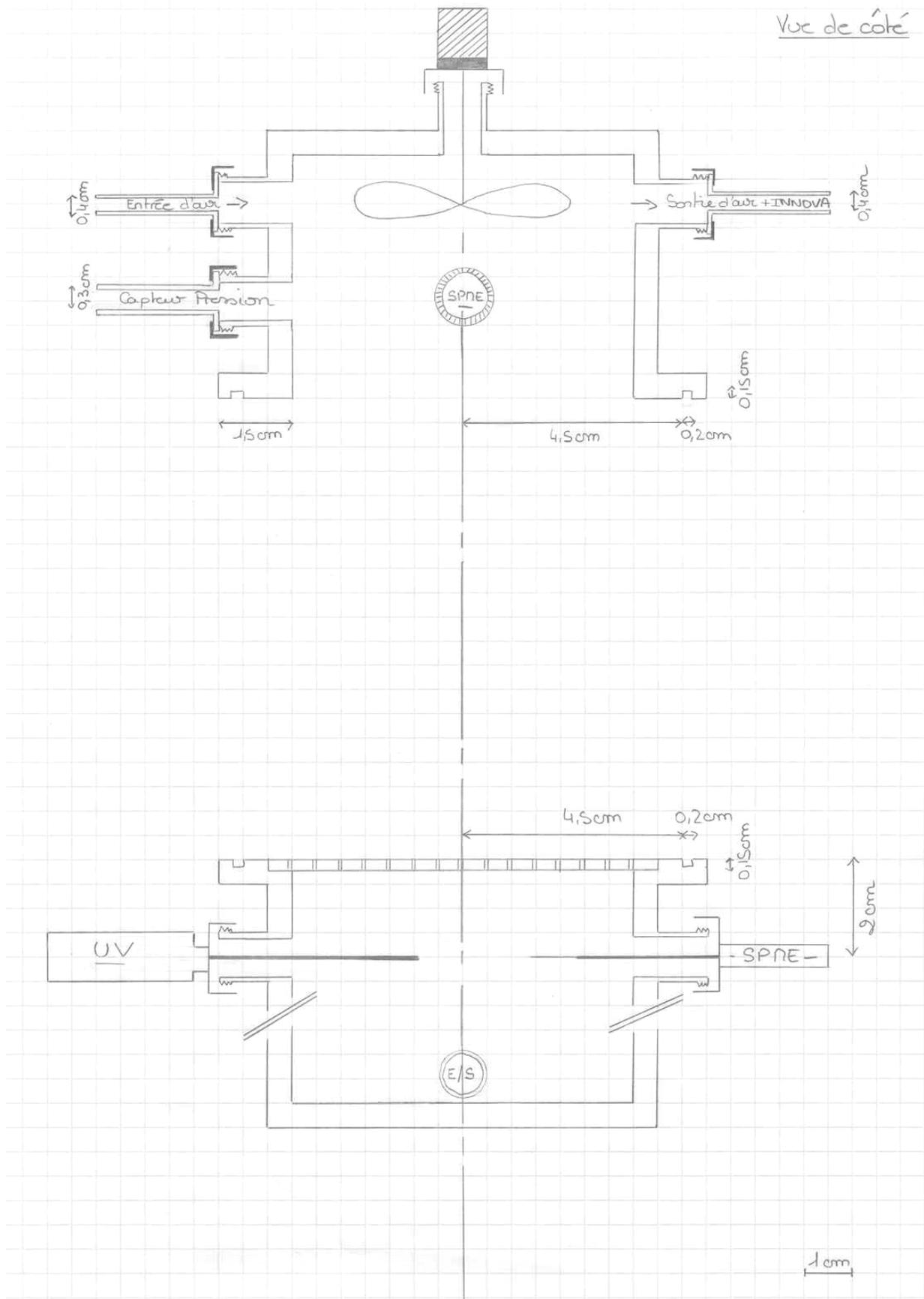


Figure 100 - Vue de côté : cavité amont + cavité aval correspondant à un terme source de TCE_w

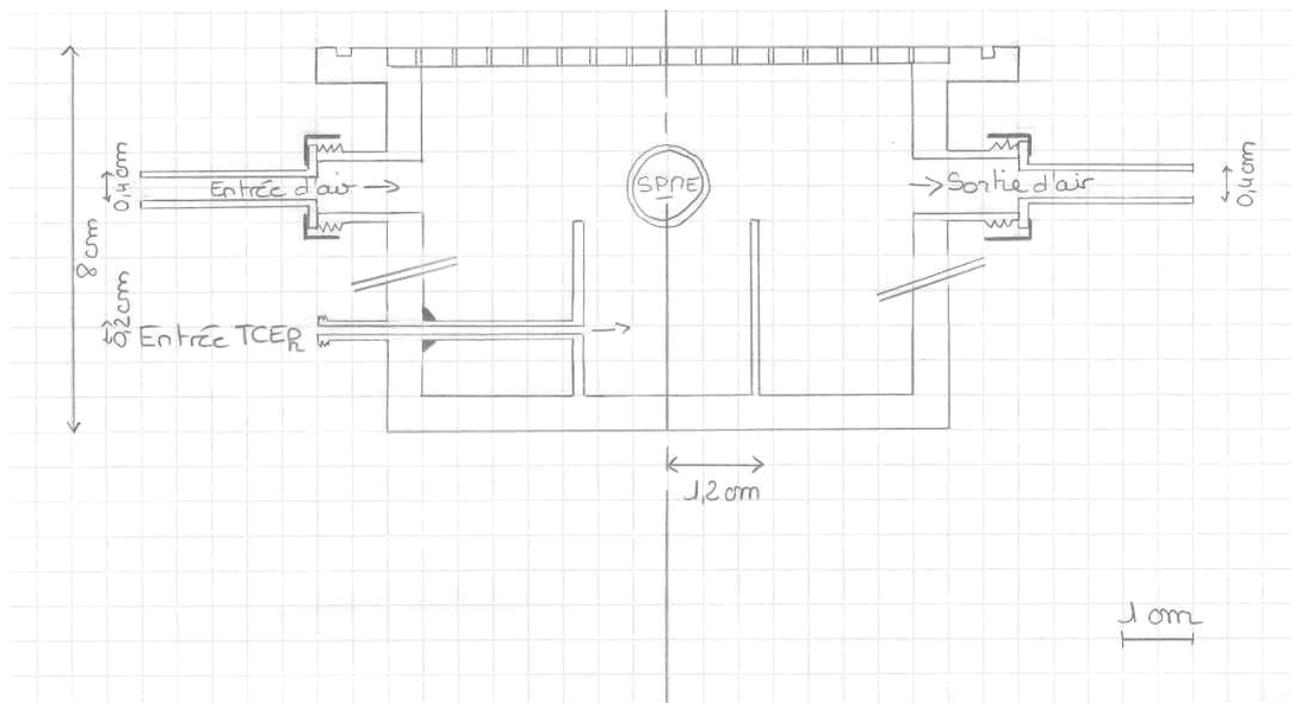


Figure 101 - Vue de face : cavité amont correspondant à un terme source de TCE_a

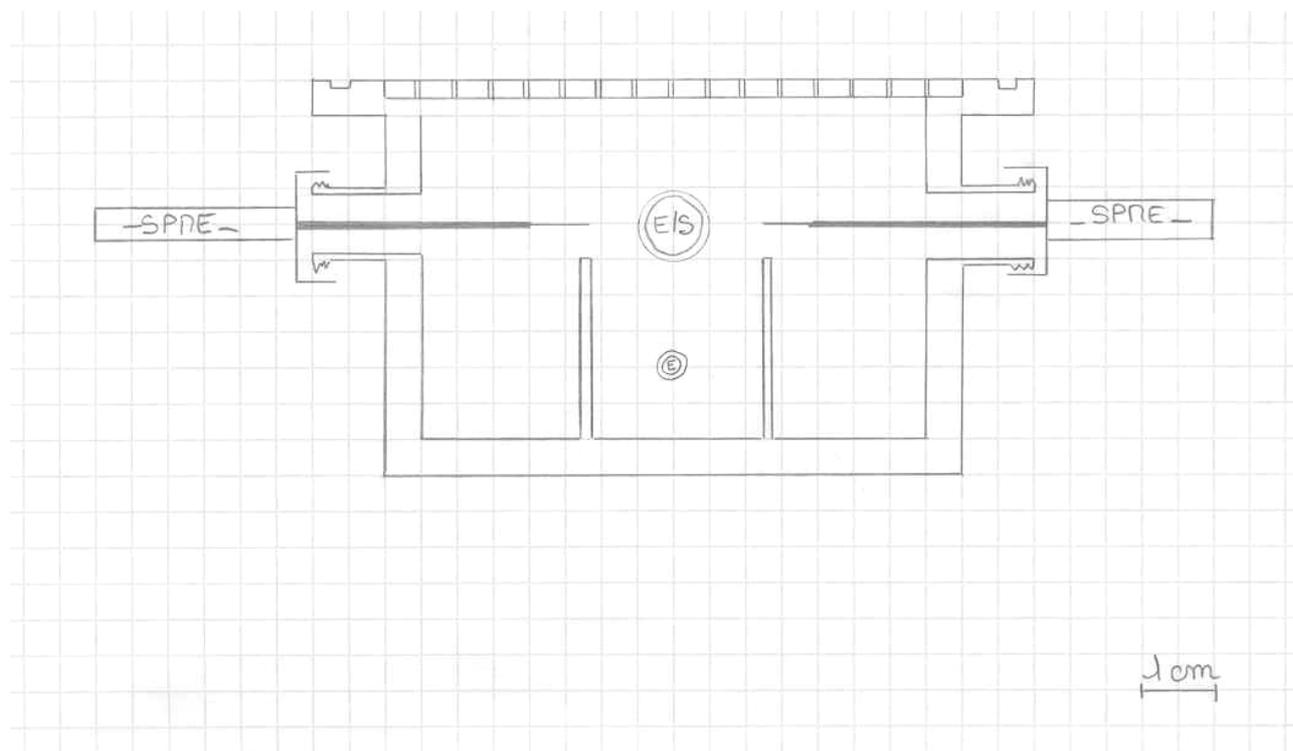


Figure 102 - Vue de côté : cavité amont correspondant à un terme source de TCE_a

Annexe 5 Analyse du TCE sous ses différentes formes en GC/ECD

☞ Mise au point de la méthode d'analyse du TCE dans l'hexane

Rappel : la méthode mise au point par Emonet (2003, Tableau 6) est prise comme point de départ de cette étude d'optimisation.

Un changement de température de l'injecteur ou du détecteur ne modifie en rien la séparation des composés mais il peut influencer sur la forme globale des pics (hauteur, traînée... et donc limites de détection). Une variation de la température du four agit sur ces deux paramètres.

* Variation de la température de l'injecteur :

On a testé des températures de 100°C, 150°C et 200°C. Pour cela, un échantillon contenant uniquement du TCE (à une concentration de $1\mu\text{g.l}^{-1}$) a été analysé par trois méthodes différant uniquement par la température imposée à l'injecteur (Figure 103).

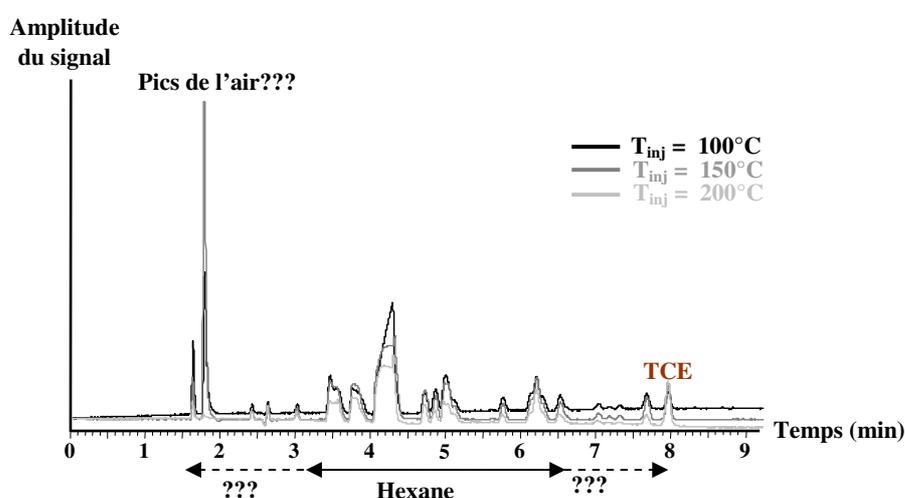


Figure 103 - Superposition des spectres d'analyse d'une solution de $1\mu\text{g.l}^{-1}$ de TCE_n avec trois températures d'injecteur

Remarque : suite à ces premières analyses montrant une quantité importante de pics d'hexane et d'impuretés provenant de sa fabrication, on a changé de solvant en passant du n-hexane (Sigma Aldrich, pureté > 97%) au n-hexane (Merck, pureté > 99,5%).

Mise à part la ligne de base, les trois spectres sont superposables. Sachant que si l'on chauffe trop l'injecteur, on risque la dégradation des composés et que plus la température est faible, plus on risque d'accumuler des impuretés à ce niveau, on choisi d'imposer à l'injecteur une température constante de 150°C.

* Variation de la température du four :

Le four peut fonctionner à température constante ou suivre une programmation de celle-ci. Différentes méthodes isothermes ou non autour de 70°C ont été testées.

Pour une meilleure visualisation, elles sont présentées sous forme de graphiques en association avec les résultats obtenus lors de l'analyse d'un échantillon contenant $353\mu\text{g.l}^{-1}$ de TCE et $304\mu\text{g.l}^{-1}$ de DCE - mélange $1/2$ 11DCE, $2/6$ 12DCETrans et $1/6$ 12DCECis (Figure 104, Figure 105 et Figure 106).

Dans un premier temps, on a testé des méthodes isothermes autour de 70°C, température et mode de programmation du four optimisée par Emonet, 2003 (cf. Tableau 6).

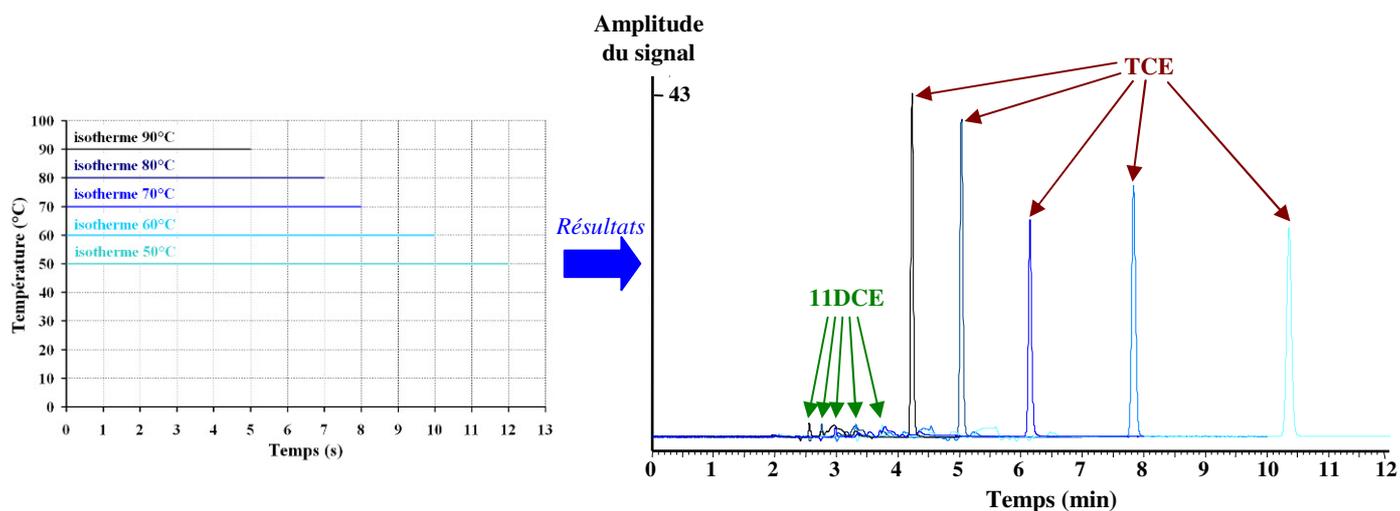


Figure 104 - Programmes isothermes du four testés en relation avec les résultats d'analyse

On observe logiquement (sur la Figure 104) que plus la température du four est importante, plus le temps de rétention des composés est faible et plus les pics sont fins et hauts. Les pics de TCE obtenus avec une température de four de 50°C ou 60°C ont une traînée et les temps d'analyse sont importants tandis qu'avec une température de four de 90°C, le 11DCE est mal séparé des premiers pics de l'hexane. Parmi ces différentes méthodes isothermes on a retenu donc une température du four de 70°C ou 80°C. Travailler en isotherme, présente l'intérêt d'éviter les pertes de temps dues à la descente en température du four avant toute nouvelle analyse mais également l'inconvénient de moins bien séparer les composés pour des temps d'analyse identiques. Mais travailler en non isotherme donne plus de possibilités d'amélioration de la séparation des composés en un minimum de temps. C'est pourquoi la plupart des analyses sont réalisées avec un four programmé. En général, les programmations en température des fours présentent un palier en début et/ou en fin séquence.

Dans un second temps, on va chercher à savoir si ce type de programmation non isotherme présente un réel intérêt dans notre cas. Les températures de 70°C et 80°C sélectionnées précédemment ont souvent été les températures finales des programmations testées. Deux grands types de séquences (température initiale/température finale du four) ont été testées : les "50/70" et les "40/80 ou 40/90" (Figure 105 et Figure 106).

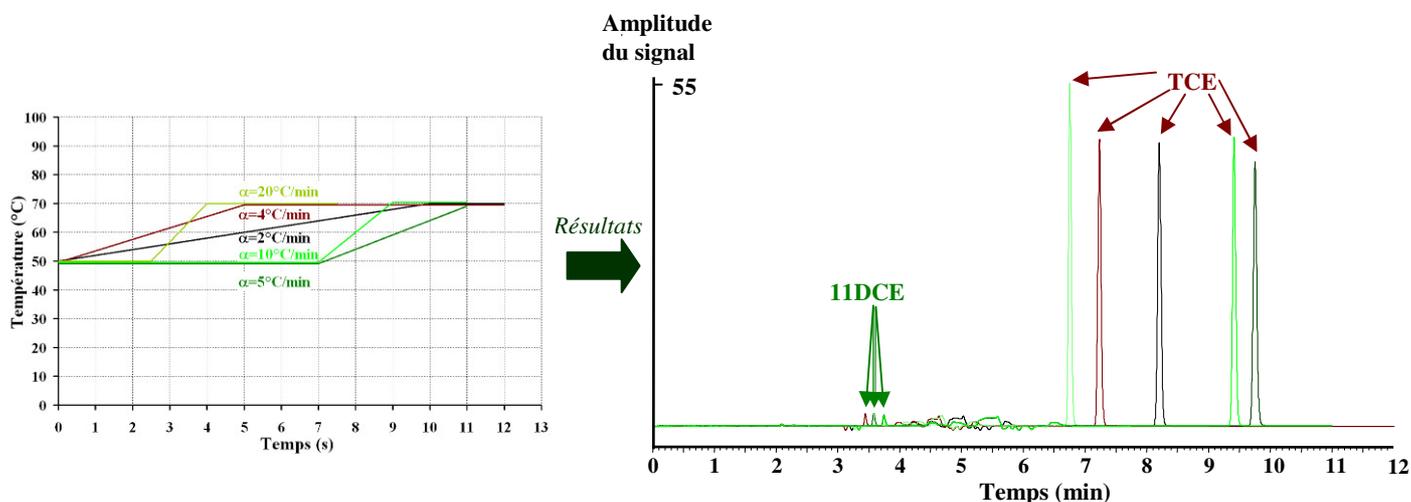


Figure 105 - Programmes non isothermes 50/70 du four testés en relation avec les résultats d'analyse

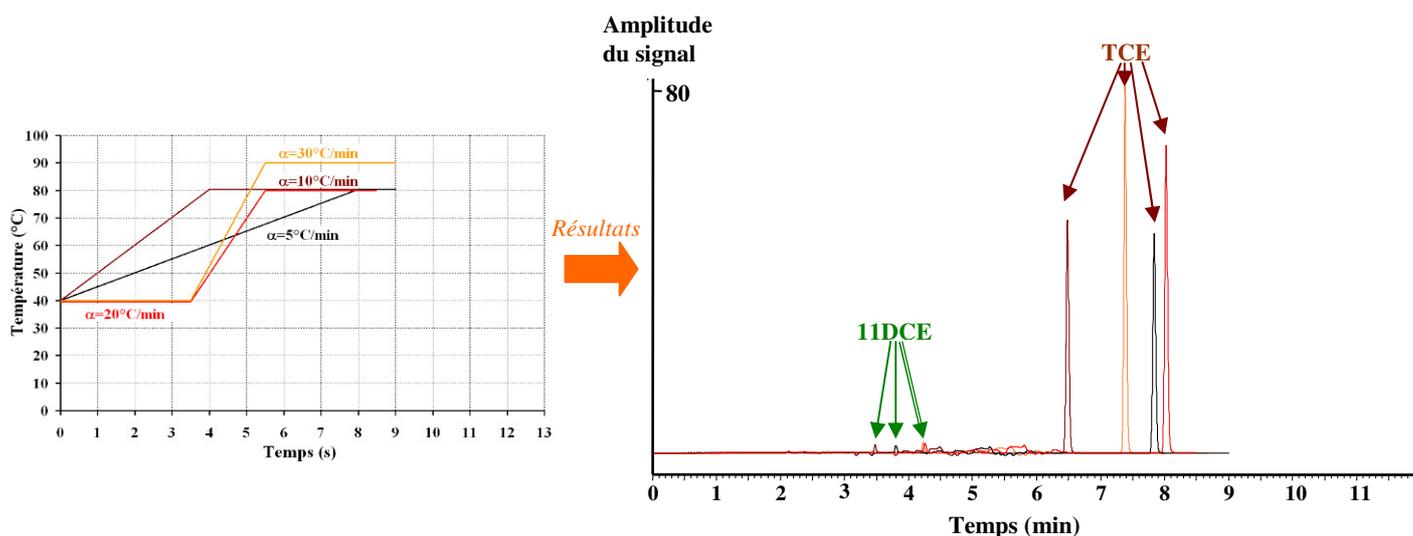


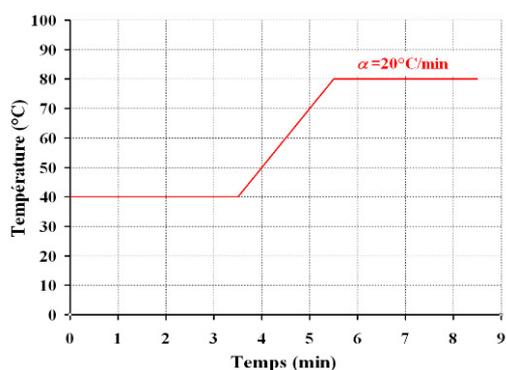
Figure 106 - Programmations non isothermes 40/80 ou 90 du four testées en relation avec les résultats d'analyse

12

Tous les pics de TCE obtenus avec les méthodes "50/70" ont moins d'amplitude et sont moins fins que ceux correspondant aux méthodes "40/80 ou 40/90". Parmi ces dernières, les programmations ayant une pente de 20°C/min et 30°C/min montrent des pics de TCE d'une forte amplitude, sans traîne et permettant une bonne séparation du 11DCE des pics d'hexane. Pour les départager une étude de stabilité a été menée sur une dizaine d'analyse par méthode. La méthode ayant une pente de 20°C/min semble donner des résultats légèrement plus répétables (écartype_{20°C/min}=5,9% comparé à écartype_{30°C/min}=6,4% calculés sur 10 réplicats).

Cette dernière méthode bien que légèrement plus longue (temps supplémentaire entre deux analyses de 1,5min), donne de meilleurs résultats au niveau de la séparation entre le 11DCE et l'hexane et de la forme globale des pics de TCE (hauteur, finesse...) que les isothermes 70°C ou 80°C retenus précédemment.

Le four a donc été programmé en **non isotherme** selon la séquence suivante (Figure 107) :



- ▶ un premier palier à 40°C pendant 3,5min suivi,
- ▶ d'une montée en température à 20°C/min pendant 2min,
- ▶ puis d'un second palier à 80°C pendant 3,5 min,
- ▶ Temps d'analyse de 8,5 min,
- ▶ Durée inter analyse de 3,5min.

Figure 107 - Programmation choisie pour le four

∞ Préparation des solutions étalons

Fliale de 200 ml	- Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 10\ 000\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=7260\text{mg.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=3030\text{mg.l}^{-1}$ ⇒ 1ml de TCE pur + 0,5ml de 11DCE + 0,5ml de 12DCE dans 200ml d'hexane → 202ml de sol MERE à 10 000 ppm
Fliale de 200 ml	1 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 100\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=71,9\text{mg.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=30,0\text{mg.l}^{-1}$ ⇒ 2ml de sol MERE dans 200ml d'hexane → 100ml de TCE_{hexane} à 100ppm → 102ml de sol mère à 100ppm
Flacon de 20 ml	2 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 20\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=14,4\text{mg.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=6,00\text{mg.l}^{-1}$ ⇒ 4ml de sol mère dans 16ml d'hexane → 20ml de TCE_{hexane} à 20ppm
Flacon de 20 ml	3 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 10\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=10,3\text{mg.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=4,29\text{mg.l}^{-1}$ ⇒ 3ml de sol mère dans 18ml d'hexane → 21ml de TCE_{hexane} à 10ppm
Flacon de 20 ml	4 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 5\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=3,42\text{mg.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=1,43\text{mg.l}^{-1}$ ⇒ 1ml de sol mère dans 20ml d'hexane → 21ml de TCE_{hexane} à 5ppm
Fliale de 200 ml	5 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 1\text{ppm}$: $[TCE]_{hexane}=712\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=297\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 2ml de sol mère dans 200ml d'hexane → 100ml de TCE_{hexane} à 1ppm → 102ml de sol mère' à 1ppm
Flacon de 20 ml	6 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 500\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=356\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=149\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 10ml de sol mère' dans 10ml d'hexane → 20ml de TCE_{hexane} à 500ppb
Flacon de 20 ml	7 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 100\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=102\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=42,4\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 3ml de sol mère' dans 18ml d'hexane → 21ml de TCE_{hexane} à 100ppb
Flacon de 20 ml	8 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 50\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=33,9\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=14,1\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 1ml de sol mère' dans 20ml d'hexane → 21ml de TCE_{hexane} à 50ppb
Fliale de 200 ml	9 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 10\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=7,05\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=2,94\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 2ml de sol mère' dans 200ml d'hexane → 100ml de TCE_{hexane} à 0,01ppm → 102ml de sol finale à 10ppb
Flacon de 20 ml	10 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 5\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=3,53\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=1,47\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 10ml de sol finale dans 10ml d'hexane → 20ml de TCE_{hexane} à 5ppb
Flacon de 20 ml	11 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 1\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=1,01\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=0,42\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 3ml de sol finale dans 18ml d'hexane → 21ml de TCE_{hexane} à 1ppb
Flacon de 20 ml	12 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 0,8\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=0,54\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=0,23\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 1,5ml de sol finale dans 18ml d'hexane → 19,5ml de TCE_{hexane} à 0,5ppb
Flacon de 20 ml	13 Préparation solution $TCE_{hexane} \approx 0,3\text{ppb}$: $[TCE]_{hexane}=0,20\mu\text{g.l}^{-1}$ et $[11DCE]_{hexane}=0,085\mu\text{g.l}^{-1}$ ⇒ 0,6ml de sol finale dans 20ml d'hexane → 20,6ml de TCE_{hexane} à 0,0003ppm

Protocole : 1 ∞ Remplir d'hexane :

- 4 fioles jaugées de 200ml,
- 3 flacons de 20ml avec pipette jaugée de 20ml (éch 5ppm, 50ppb et 0,3ppb),
- 4 flacons de 18ml avec pipette jaugée de 20ml + pipette jaugée de 2ml (éch 10ppm, 100ppb, 1ppb et 0,8ppb),
- 1 flacons de 16ml avec pipette graduée de 10ml (éch 20ppm),
- 2 flacons de 10ml avec pipette jaugée de 10ml (éch 500ppb et 5ppb).

Ainsi, durant cette première étape on manipule uniquement de l'hexane ; les risques de contamination des échantillons par du TCE ou du DCE sont donc limités.

2 ∞ Fabriquer les différentes solutions mères par ajout de la quantité indiquée de TCE/DCE ou de la solution mère en contenant.

3 ∞ Bien ventiler l'espace de travail avant de fabriquer les étalons proprement dit par ajout de la quantité indiquée de solution mère en commençant par les moins concentrés.

Remarques : Pour faire cela, utiliser une blouse et des gants résistants au TCE (Nitrile), travailler sous hotte (ventilation faible lors des différentes préparations mais ventilation forte entre les séries de solutions filles préparées avec la même solution mère) et le plus possible dans de la glace (diminue la tension de vapeur de l'hexane et du TCE).

La validation de la méthode d'analyse précédemment décrite, passe par l'évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité des analyses. Ces dernières ont été évaluées respectivement sur dix injections consécutives de chaque solution étalon et sur onze étalonnages ponctuels. Le détail de ces critères est présenté dans le Tableau 31 :

Tableau 31 - Répétabilité et reproductibilité de notre méthode d'analyse et des étalons

Solution "étalon"	Répétabilité - écart type	Reproductibilité- écart type
$[TCE]_h = 0,2\mu\text{g.l}^{-1}$	8,8%	Non évalué
$[TCE]_h = 0,5\mu\text{g.l}^{-1}$	3,9%	6,2%
$[TCE]_h = 1\mu\text{g.l}^{-1}$	3,8%	4,1%
$[TCE]_h = 3,5\mu\text{g.l}^{-1}$	3,7%	3,4%
$[TCE]_h = 7\mu\text{g.l}^{-1}$	2,8%	2,9%
$[TCE]_h = 34\mu\text{g.l}^{-1}$	1,8%	2,6%
$[TCE]_h = 102\mu\text{g.l}^{-1}$	1,4%	1,7%
$[TCE]_h = 350\mu\text{g.l}^{-1}$	1,0%	1,5%
$[TCE]_h = 700\mu\text{g.l}^{-1}$	0,8%	1,8%
$[TCE]_h = 3,5\text{mg.l}^{-1}$	0,7%	1,8%
$[TCE]_h = 10\text{mg.l}^{-1}$	0,7%	1,6%
$[TCE]_h = 14\text{mg.l}^{-1}$	0,7%	1,4%

↻ Mise au point de la méthode d'analyse du TCE aqueux

↘ Détail de la partie "Extraction d'échantillons de diverses teneurs proches de celles attendues dans les essais":

Dans la gamme $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ - 15mg.l^{-1} , cinq échantillons tests de concentrations en TCE_w : $1\mu\text{g.l}^{-1}$, $10\mu\text{g.l}^{-1}$, $100\mu\text{g.l}^{-1}$, 1mg.l^{-1} et 10mg.l^{-1} ont été fabriqués. Leur élaboration s'est faite en deux grandes étapes (Figure 108) :

- ▶ la fabrication, à partir d'une solution de TCE_w à saturation, par dilutions successives de 130ml de solutions à 10mg.l^{-1} , $100\mu\text{g.l}^{-1}$ et $1\mu\text{g.l}^{-1}$,
- ▶ les extractions, par ajout de 10 ou 1ml d'une des trois solutions précédemment citées dans des flacons de 22ml préalablement remplis de 10ml d'hexane ou de ces 10ml et 9ml d'eau.

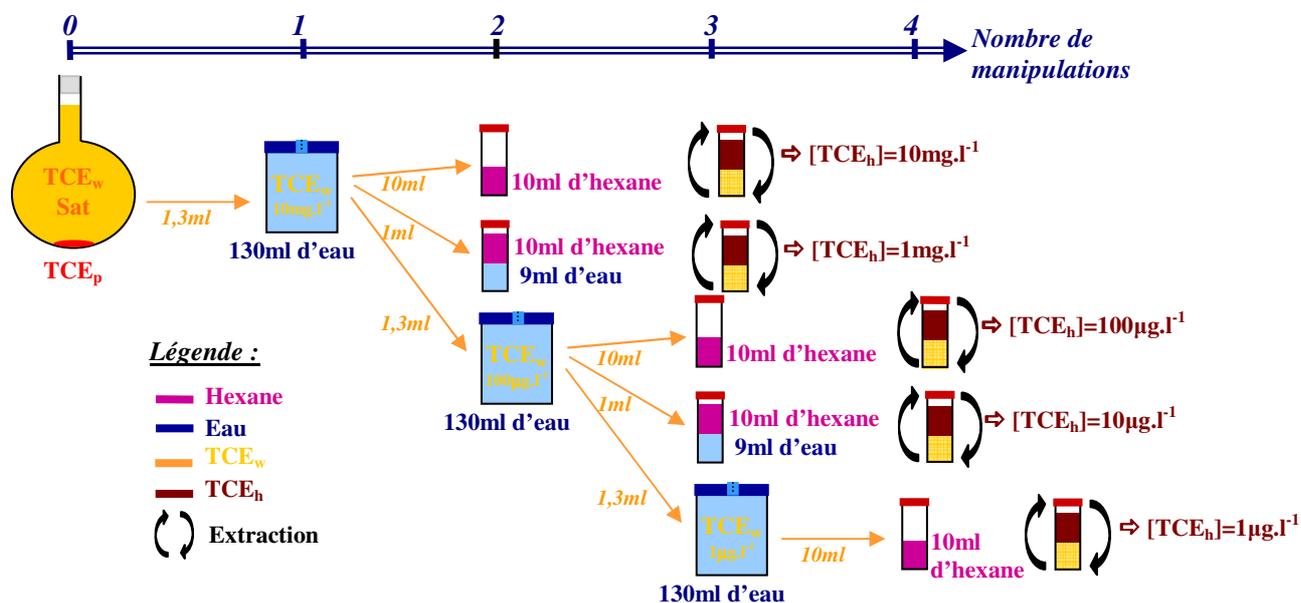


Figure 108 - Protocole d'élaboration des échantillons tests de teneurs proches de celles attendues dans les essais

Les tests ont été reproduits une dizaine de fois avec à chaque fois de nouveaux échantillons. Il a été très difficile d'obtenir des résultats raisonnablement reproductibles (Figure 109) :

- ▶ les échantillons de faibles concentrations (surtout $1\mu\text{g.l}^{-1}$) ont des ratios très variables souvent supérieurs à 100% et pouvant aller jusqu'à 4000% ! ; ils font sûrement l'objet de pollution,
- ▶ les solutions de fortes concentrations (1mg.l^{-1} et 10mg.l^{-1}) ont des ratios variables entre 50% et 100% ; elles sont sûrement sujettes à des pertes.

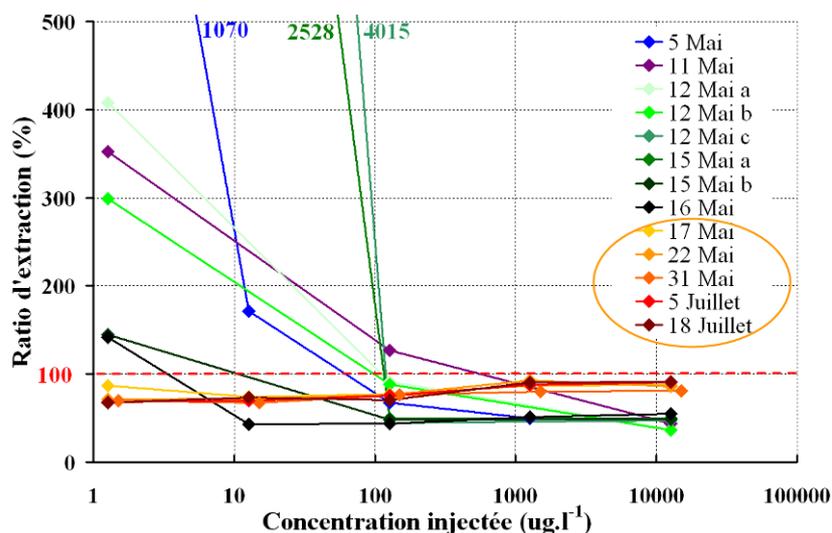


Figure 109 - Séries d'extraction d'échantillons de teneurs proches de celles attendues dans les essais

Entre chaque test, les conditions expérimentales se sont perfectionnées. Les améliorations ayant eu un réel impact sur les résultats sont les suivantes :

- ▶ adaptation des flacons de 130ml afin de pouvoir injecter/prélever sans les ouvrir,
- ▶ limitation du nombre de manipulations,
- ▶ achat de nombreux flacons de 22ml afin qu'ils soient à utilisation unique.

On a ainsi pu aboutir à un **ratio d'extraction eau/hexane expérimental** plausible de $78,8\% \pm 19\%$ (Figure 110). Cependant, celui-ci n'est pas franchement reproductible et paraît très dépendant de la concentration en TCE_w . On a cependant pu remarquer que les échantillons de 1mg.l^{-1} et de 10mg.l^{-1} semblent avoir des ratios proches. Plus que la concentration, c'est donc le nombre de manipulations qui semble être à l'origine de la diminution du ratio. En fait, chaque manipulation causerait la perte d'un peu de TCE.

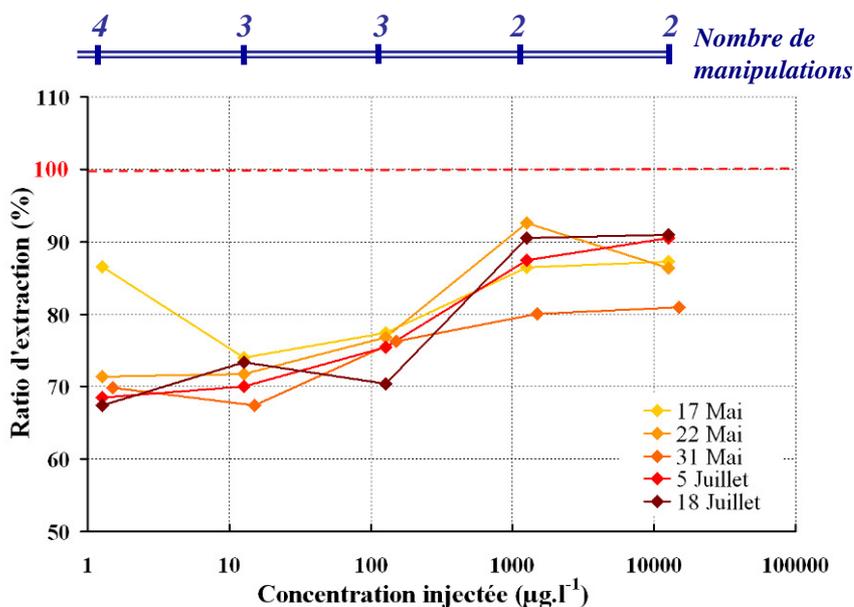


Figure 110 - Séries d'extraction réussies d'échantillons de teneurs proches de celles attendues dans les essais

☞ Mise au point de la méthode d'analyse du TCE gazeux

Les répercussions des divers ajustements de la méthode d'analyse du TCE_a sur les résultats sont visibles en Figure 111. Ainsi :

- ▶ de multiples rinçages dans l'hexane (étape de conditionnement de la Figure 49) dissolvent le TCE_a condensé dans l'aiguille de la seringue,
- ▶ certaines seringues/aiguilles sont mieux adaptées aux prélèvements car elles supportent la pression nécessaire à chasser le bout de septum (provenant du bouchon du flacon) obstruant l'aiguille sans occasionner de perte (piston, jonction aiguille et/ou corps de la seringue),
- ▶ une attente importante avant prélèvement dans l'enceinte, laisse le temps à un gradient de concentration (lié aux effets de densité du TCE) de s'établir.

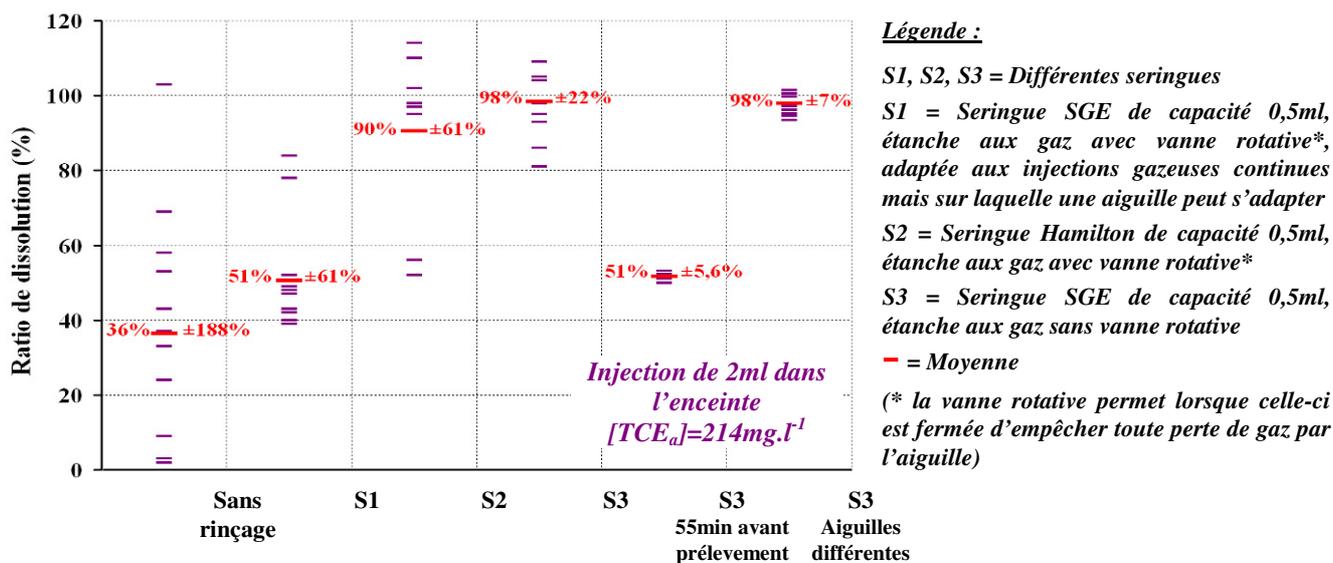
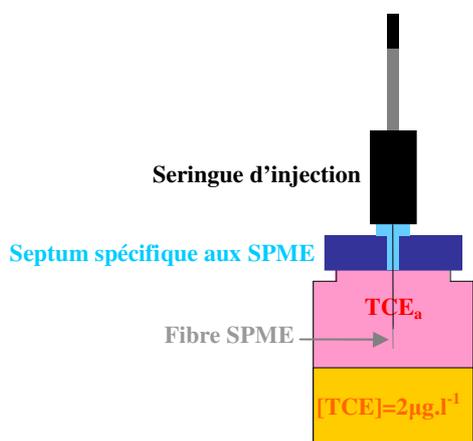


Figure 111 - Tests de différentes méthodes de prélèvement et de conditionnement de TCE_a

∞ Test de la SPME (Micro Extraction en Phase Solide) pour l'analyse de TCE gazeux

La fibre testée est une PDMS/Carboxen avec une épaisseur d'adsorbant de 85µm. Le but de ce test est de déterminer la cinétique d'adsorption du TCE_a sur cette fibre. En effet, afin d'obtenir des résultats répétables, il faut attendre que l'équilibre entre la fibre et le milieu étudié soit atteint avant de l'analyser. On définit ainsi un temps minimum d'exposition spécifique du composé étudié et du type de fibre. Le protocole du test est le suivant :



- ▶ préparation de 50ml d'une solution à 2µg.l⁻¹ de TCE_w dans un flacon hermétique de 140ml,
- ▶ agitation de l'ensemble pendant 5min,
- ▶ mise en contact de la fibre avec l'air présent au dessus de cette solution pendant un temps allant de 15s à 24min.

Figure 112 - Descriptif du test

Les résultats sont les suivants :

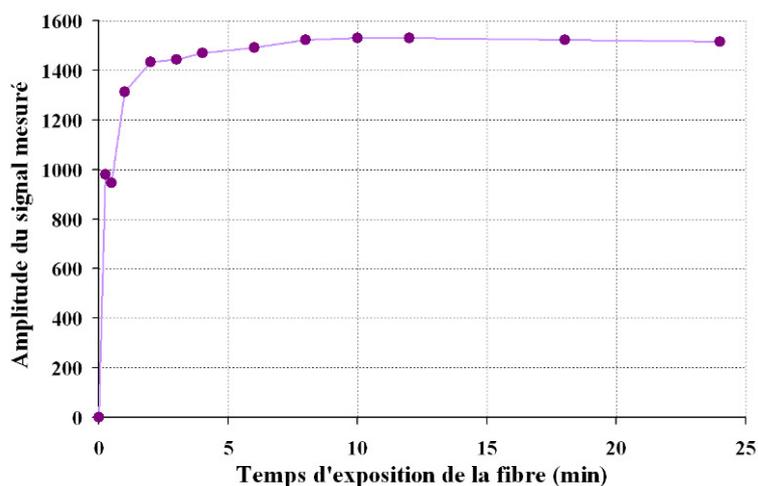


Figure 113 - Cinétique d'adsorption du TCE_a sur une fibre SPME (PDMS/Carboxen 85µm)

Le temps minimum d'exposition de cette fibre avec un milieu contenant du TCE_a est de 5min.

Annexe 6 Expériences annexes à celles de diffusion de TCE aqueux en sable saturé

∞ Essai de recherche des causes de la pollution initiale de chaque essai

Cet essai a pour but de déterminer qualitativement les éléments du dispositif global posant problèmes (lors des essais de diffusion aqueuse réalisés avec le premier montage présenté en Figure 53). Le protocole très simple en est le suivant : après un rinçage classique en fin d'essai, chaque élément a été placé isolément dans un bécher rendu hermétique, rempli d'eau et mélangé si possible au moyen d'un agitateur magnétique. Les teneurs en TCE de l'air de la salle d'expériences ont été mesurées par l'intermédiaire d'un bécher contenant de l'eau, positionné à la place du dispositif expérimental et le TCE sorbé sur le sable extrait selon le protocole décrit en partie 3.3.5.

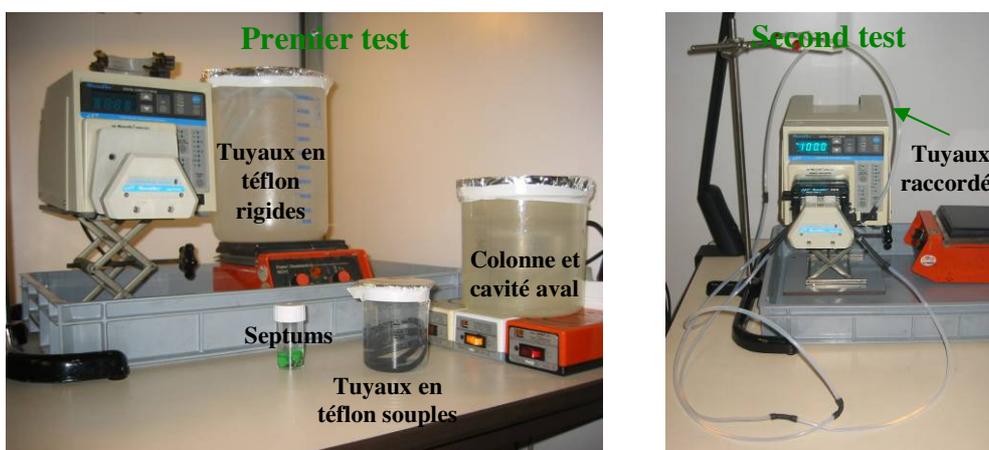


Figure 114 - Test des différentes causes de pollution initiale des essais de diffusion aqueuse

Au bout d'une journée, trois prélèvements ont été réalisés par élément. Les parties ayant été testées sont :

- ▶ les bouchons,
- ▶ les septums,
- ▶ la colonne et la cavité aval,
- ▶ le sable,
- ▶ les tuyaux en téflon souple de la pompe péristaltique,
- ▶ les tuyaux en téflon rigide de raccord avec les précédents,
- ▶ l'air de la salle d'essai.

Les tuyaux ont fait l'objet d'un second test : ils ont été raccordés ensemble et placés dans la pompe péristaltique fonctionnant au débit classique durant une seconde journée.

Les analyses (Tableau 32) nous ont montrées que les deux types de tuyau ainsi que les septums pourtant achetés spécifiquement pour qu'ils résistent au TCE en sont gorgés. Ces composants ne sont pas altérés par le TCE mais cette expérience prouve qu'ils en absorbent de grandes quantités qu'ils seront sûrement amenés à relarguer en début d'essai suivant. Changer les tuyaux entre chaque essai, n'est pas une solution acceptable, puisque des quantités non négligeables de TCE seront toujours amenées à s'y fixer au début de toute nouvelle expérience perturbant d'autant la détermination du coefficient de diffusion. Un autre montage du dispositif comprenant un minimum de longueur de tuyau a été testé (cf. Figure 55). Les septums, éléments d'une faible surface

d'échange, ne pouvant donc pas relarguer de grandes quantités de TCE, dont il est impossible de se passer, seront changés entre chaque essai. L'air de la salle d'essais, le sable, non encore utilisé dans le cadre d'une expérience, les bouchons ainsi que la cellule, présentent uniquement des traces de TCE.

Tableau 32 - Résultats de l'expérience de recherche des causes de pollution des essais de diffusion aqueuse

	Référence des échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Quantité (μg)
<i>Premier test</i>	<i>Blanc</i>	2	-
	<i>Air de la salle d'essais</i>	3	0,3
	<i>Sable</i>	10	0,1
	<i>Colonne</i>	4	7
	<i>Bouchons colonne</i>	2460	615
	<i>Septums</i>	18577	929
	<i>Tuyaux rigides</i>	4464	22319
	<i>Tuyaux souples</i>	10977	2744
<i>Second test</i>	<i>Tuyaux en circulation</i>	216332	-

Traçages de la cavité aval

L'objectif de cet essai est de connaître l'impact de la circulation d'eau sur un essai de diffusion réalisé avec le second montage (cf. Figure 55). Pour cela, plusieurs traçages salins de la cavité aval ont été menés dans des conditions différentes :

- ▶ avec une cavité isolée (sans impact possible de la colonne),
- ▶ en conditions expérimentales (cavité fixée sur la colonne remplie de sable).

La vitesse de la pompe est identique à celle des essais.

Un pulse de chlorure de sodium a été injecté en entrée du circuit d'alimentation en eau de cette cavité et sa restitution a été suivie par conductimétrie en sortie. A partir de cette courbe de conductivité (Figure 115), on accède au temps moyen de séjour de l'eau dans le dispositif et donc connaissant le débit d'alimentation, au volume réellement "vu" par l'eau.

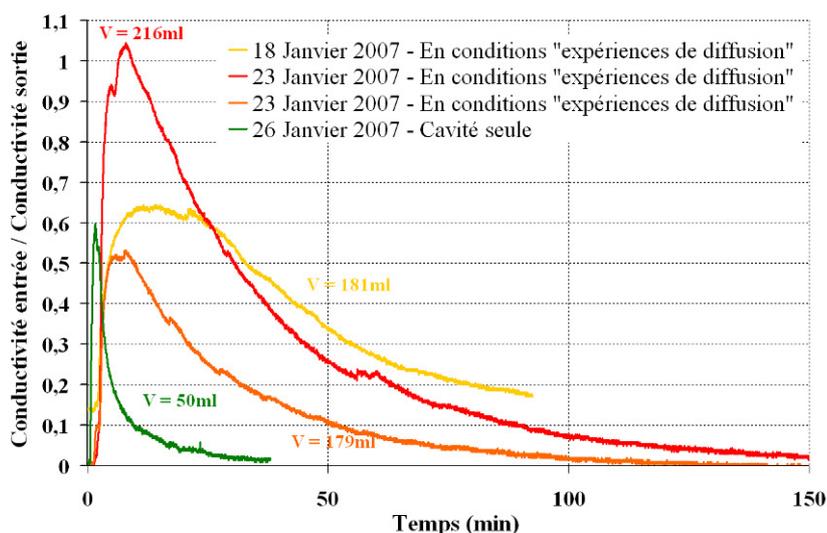


Figure 115 - Courbe de conductivité des essais de traçage

Ces courbes montrent qu' :

- ▶ en cavité isolée, l'eau "voit" la totalité de la cavité ($V_{\text{cavité}}=50,24\text{ml}$), il n'y a pas de volumes morts, la cavité a donc été bien conçue,
- ▶ pendant les expériences, le volume moyen vu par l'eau circulant en cavité aval est de 192ml, ce qui représente environ quatre fois le volume de la cavité seule.

L'eau circule donc à l'intérieur du sable, créant une convection artificielle, perturbant sensiblement le déroulement des essais de diffusion et augmentant artificiellement le flux de TCE_w ; le coefficient de diffusion qui en est déduit est donc majoré.

Annexe 7 Choix des modalités de mise en place du TCE_p en phase huile en cavité amont

12 au 16 Mars 2007

L'objectif est de choisir le mode de mise en place du TCE_p en cavité amont lors des expériences de diffusion gazeuse (lieu et quantité minimum) pour obtenir une condition aux limites la plus stable possible dans le temps et dans l'espace. Pour cela, on travaille en cavité amont obturée (cf. Figure 116) et une dizaine de prélèvements est réalisé : en haut de cavité (ce qui correspond à la base du fritté lorsque l'ensemble du dispositif est assemblé) et sur le côté (lieu de prélèvement classique de la cavité amont dans les expériences de diffusion gazeuse). Concrètement on a retenu le mode de mise en place permettant d'obtenir :

- ▶ un minimum de différence entre les teneurs de TCE_a mesurées en haut de cavité et celles mesurées sur le coté (Figure 117),
- ▶ une stabilité de ces deux teneurs dans le temps.

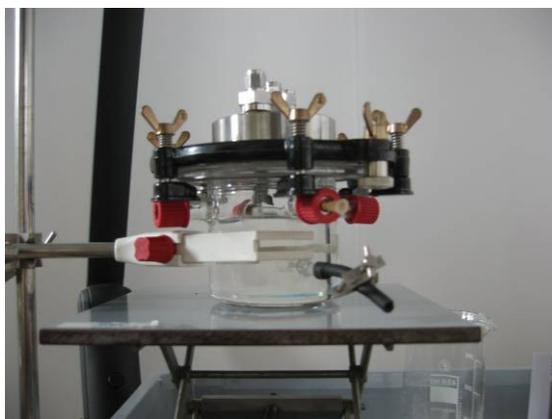


Figure 116 - Dispositif permettant le choix des modalités de mise en place du TCE_p en cavité amont

La cavité amont élaborée pour les expériences en phase gazeuse est constituée de deux cylindres concentriques (cf. Figure 102 et Figure 101). A l'origine, le cylindre central était prévu pour accueillir le TCE_p et le reste de la cavité, le sel choisi afin d'imposer une certaine humidité à l'air de celle-ci.

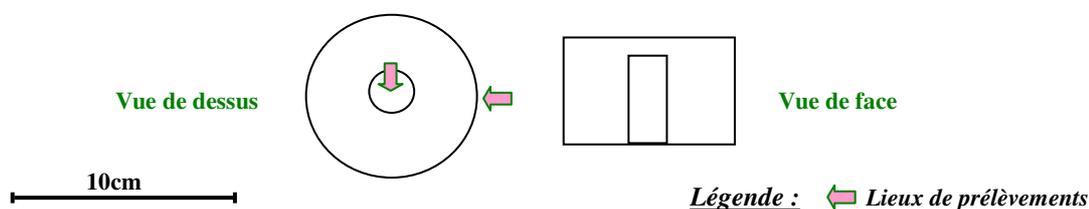
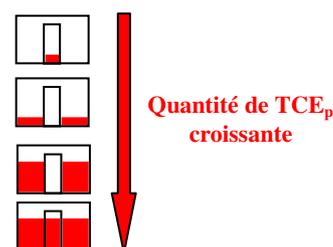


Figure 117 - Schématisation de la cavité amont créée pour les expériences de diffusion de TCE_a et des lieux de prélèvement

Les diverses conditions de remplissage testées sont les suivantes :

- ▶ mise en place 1 : 1cm de TCE_p dans le b cher central,
- ▶ mise en place 2 : 1cm de TCE_p autour du b cher central,
- ▶ mise en place 3 : 5cm de TCE_p autour du b cher central,
- ▶ mise en place 4 : 5cm de TCE_p dans et autour du b cher central.



Les résultats des prélèvements en haut de cavité (Figure 118) indiquent que quel que soit le mode de mise en place :

- ▶ les concentrations de TCE_a en cavité amont ne sont jamais stables à l'échelle de temps à laquelle les expériences se déroulent mais augmentent jusqu'à l'équilibre. Ceci est dû à de la diffusion,
- ▶ on n'obtient jamais la concentration en TCE_a attendue au niveau du régime permanent (correspondant à la pression de vapeur saturante). Ceci est dû à l'effet de densité des vapeurs autrement dit à la convection.

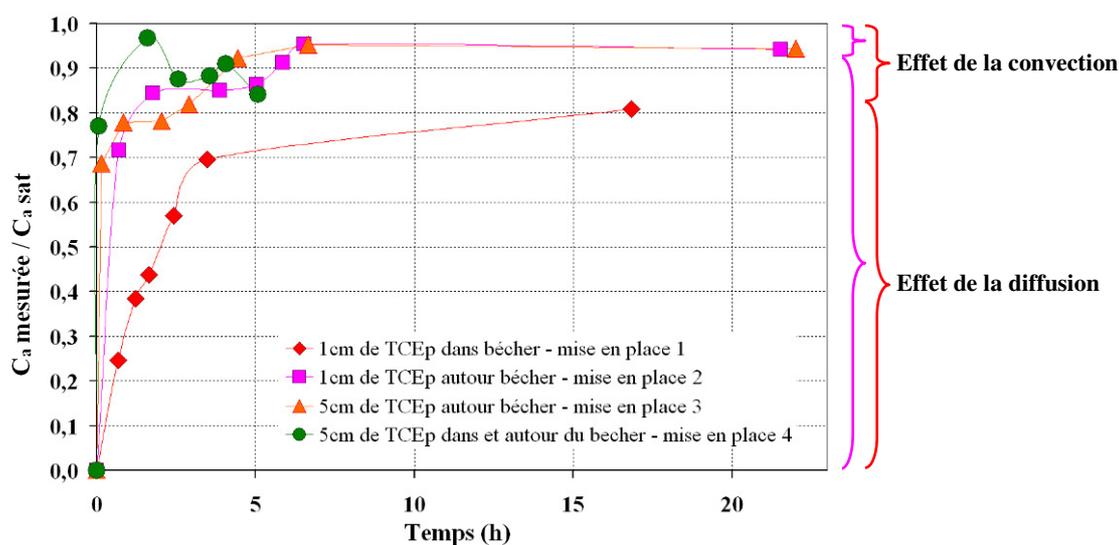
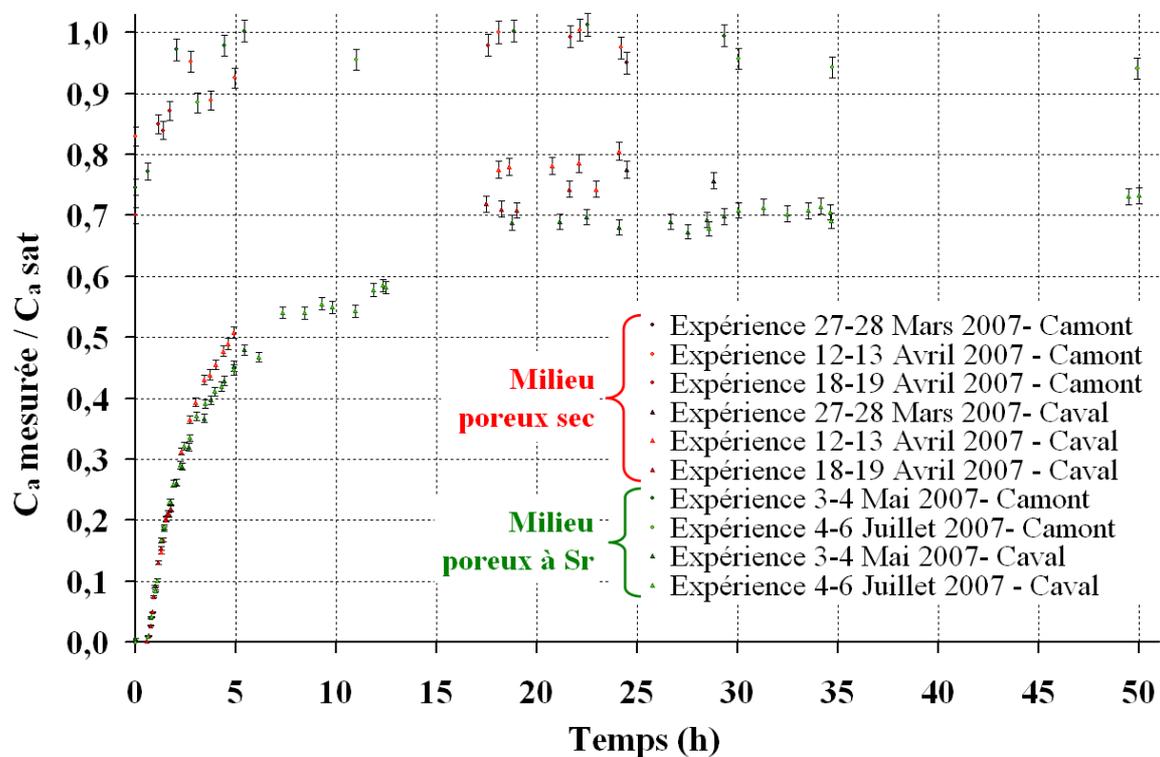
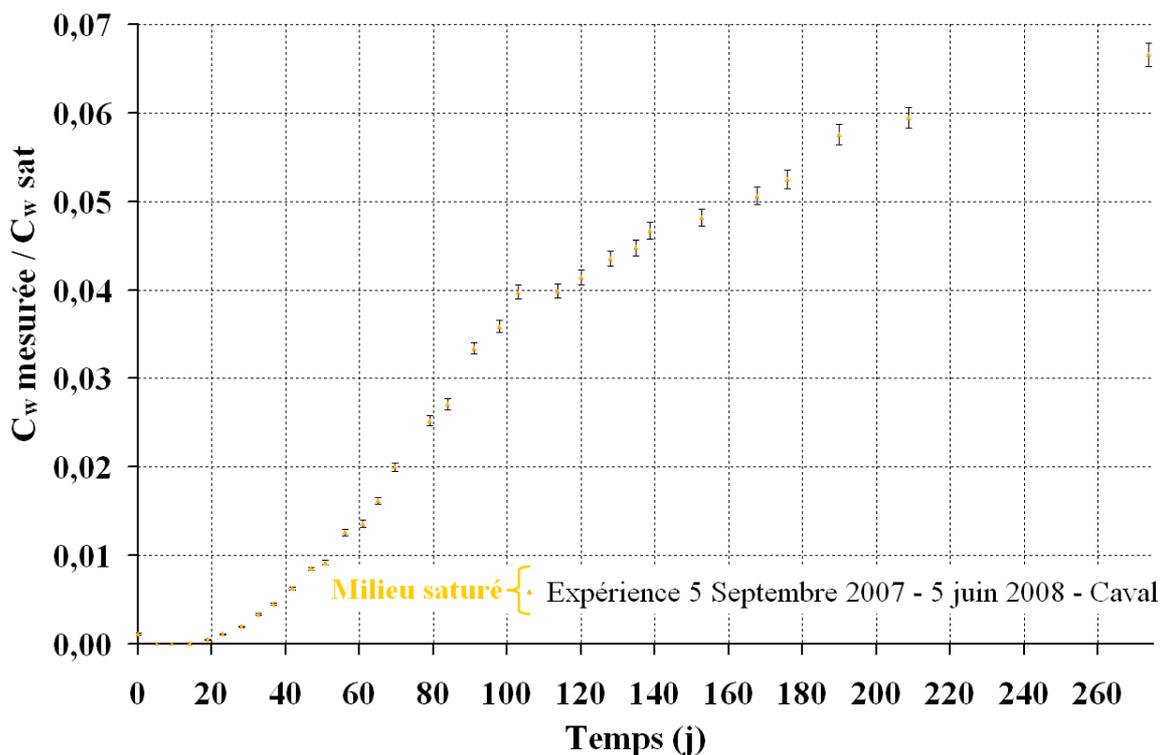


Figure 118 - Résultats des prélèvements en haut de cavité amont pour le choix du mode de mise en place du TCE_p

Les résultats des prélèvements en haut de cavité indiquent également que les mises en place 2, 3 et 4 permettent d'avoir des concentrations en TCE_a en cavité amont aussi stables dans le temps avec une mise à l'équilibre de l'ordre de 4-5h. Pour des raisons de sécurité et de facilité de mise en place, il est intéressant d'avoir le moins possible de TCE_p dans le dispositif. La mise en place 2 semble donc la meilleure. Cependant, des prélèvements en cavité amont pendant les essais suivis d'une modélisation prenant en compte le comportement de cette cavité (afin d'obtenir un profil des concentrations non uniforme) restent nécessaires.

La comparaison entre les résultats des prélèvements en haut et sur le côté de la cavité indique que la mise en place 3 donne une meilleure homogénéité des prélèvements que la 2. **La mise en place 3 : 5cm de TCE_p autour du bécher central a donc finalement été choisie.**

Annexe 8 Résultats expérimentaux des essais de diffusion et de transfert avec intervalles de confiance à 95%



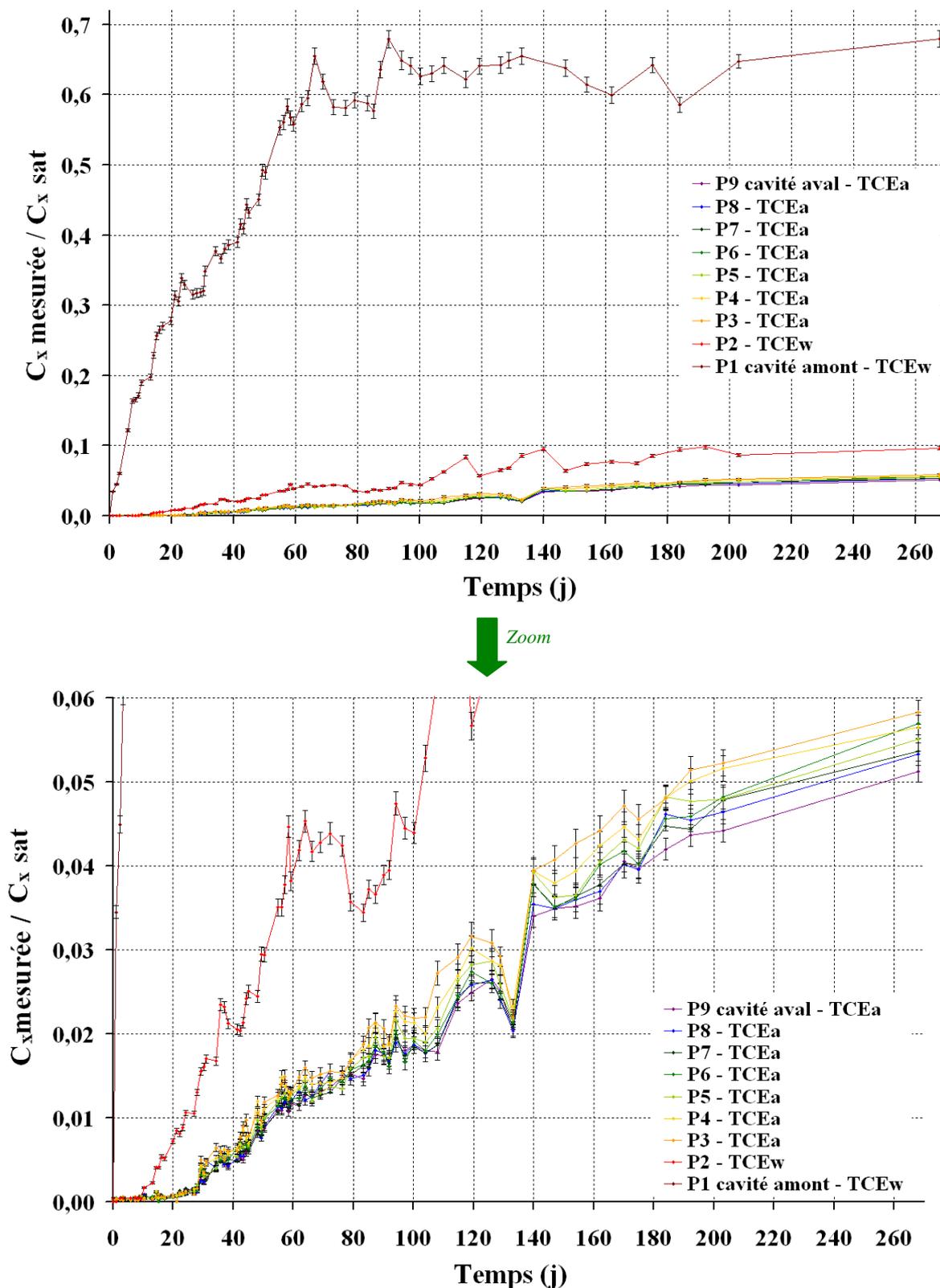


Figure 121 - Courbe des concentrations en cavité aval avec incertitudes de mesure - essai de transfert de TCE

Annexe 9 Résultats annexes des simulations des essais de diffusion

Essai de diffusion aqueuse

Les flux diffusifs simulés avec les paramètres de base (cf. Tableau 22) au niveau des points de références situés en cavité amont et en cavité aval sont présentés en fonction du temps en Figure 122 :

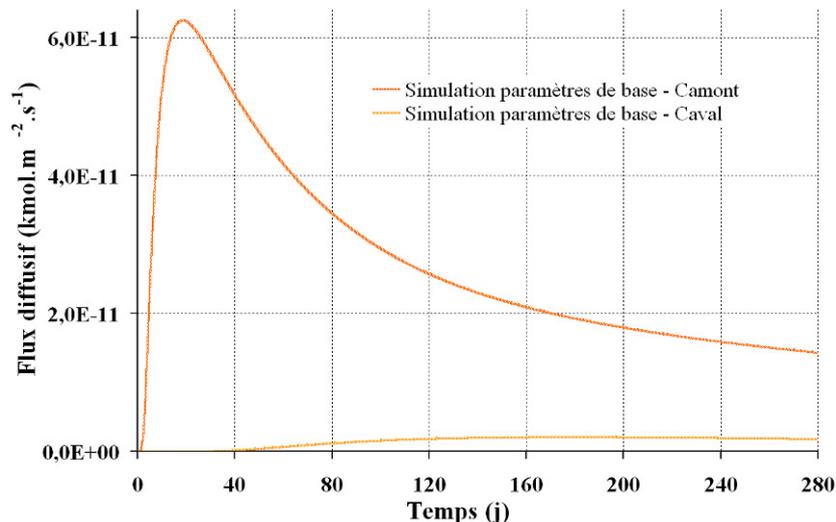


Figure 122 - Flux diffusif simulé - essai de diffusion aqueuse

Analytiquement, en considérant un milieu poreux équivalent à l'ensemble sable, fritté et eau, on obtient un flux diffusif maximum de $2.10^{-11} \text{ kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ entre les deux extrémités de la colonne. Les flux simulés sont bien du même ordre de grandeur. Sur cette Figure 122, on remarque également que logiquement, le flux diffusif maximum est sensiblement plus important et se présente plus tôt en cavité amont (où les gradients sont plus importants) qu'en cavité aval.

Essais de diffusion gazeuse en sable sec et à saturation résiduelle en eau

❖ Vérification de la programmation du modèle - simulation avec les paramètres de base

Les paramètres de bases sont décrits dans le Tableau 23. La résolution de l'équation de l'écoulement (seule) donne au régime permanent, les profils de vitesse suivants :

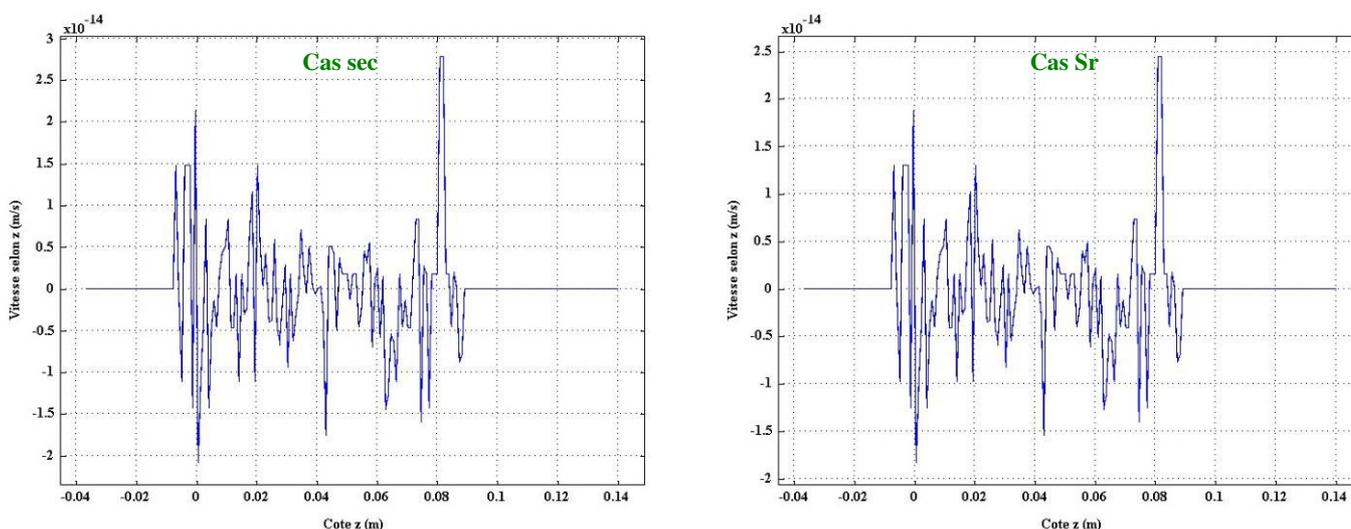


Figure 123 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

La résolution de l'équation du transport (seule) donne au régime permanent, les flux diffusifs suivants :

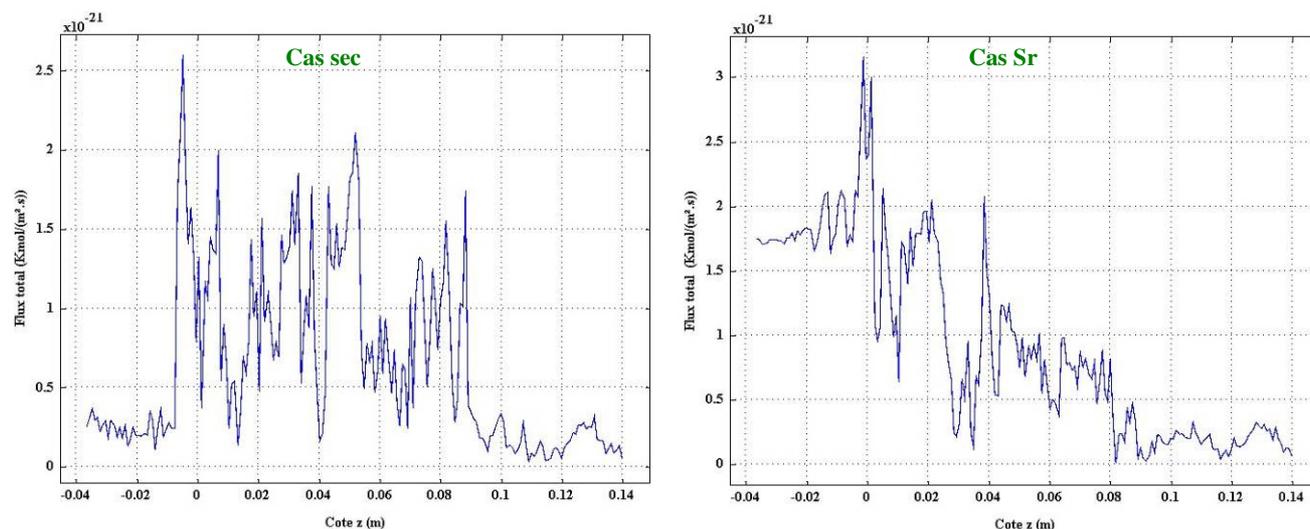


Figure 124 - Flux diffusifs au régime permanent (équation du transport seule) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

Après couplage des équations de l'écoulement et du transport, au régime permanent, les profils de vitesse sont les suivants :

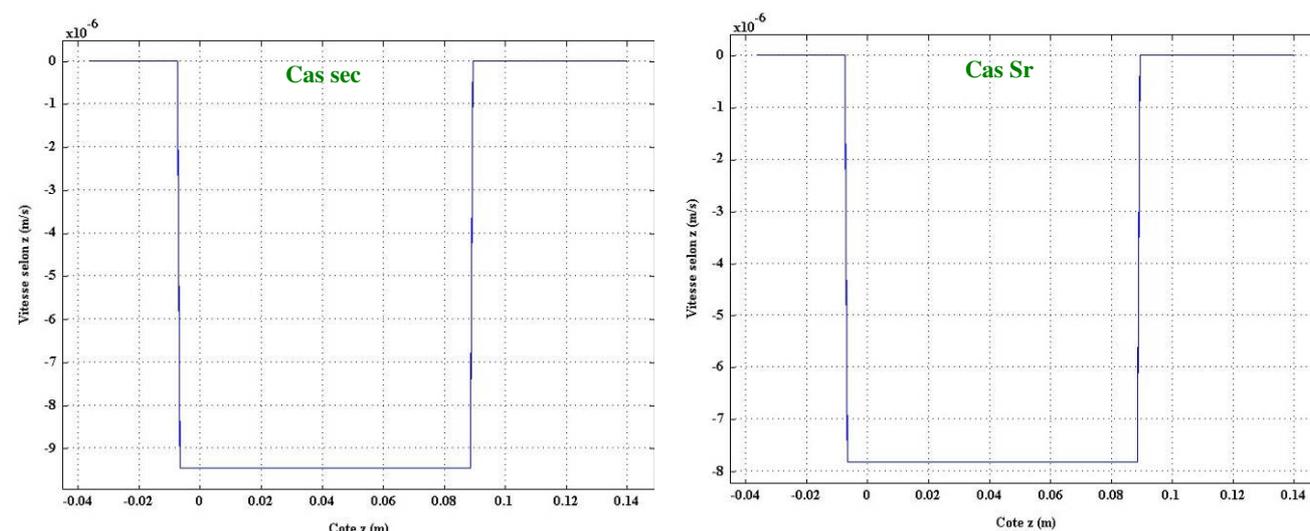


Figure 125 - Vitesse au régime permanent (couplage des deux équations) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

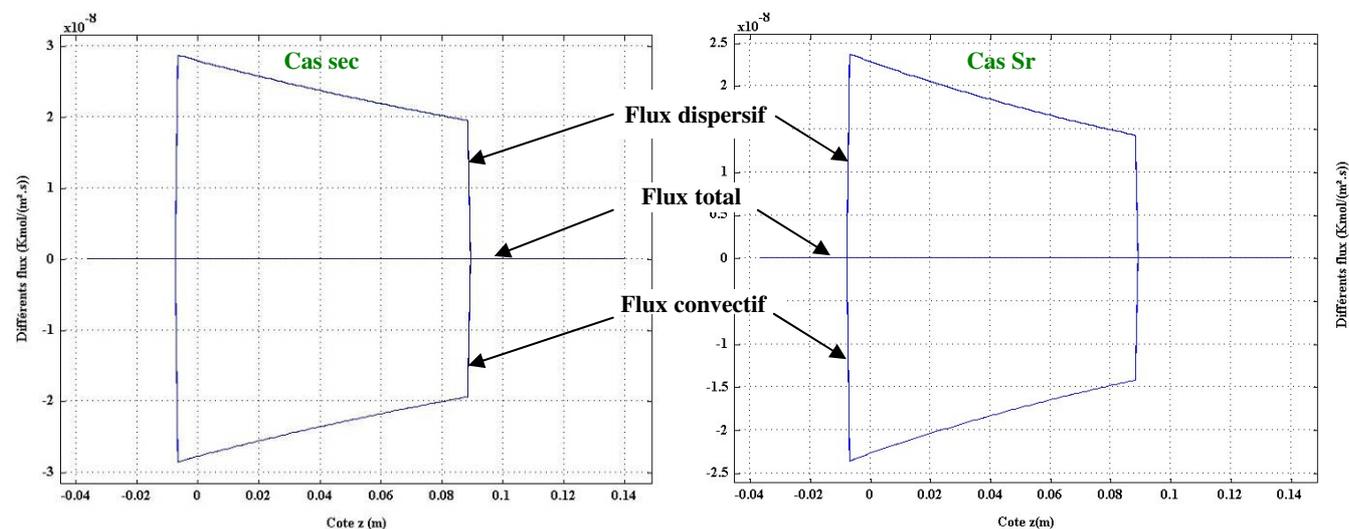


Figure 126 - Divers flux au régime permanent (couplage des deux équations) - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

❖ Profil des différents flux selon z - simulation avec les paramètres issus de l'étude de sensibilité

Ces paramètres sont ceux de base (Tableau 23) à l'exception du facteur de perméabilité intrinsèque (équivalente) sur viscosité dynamique qui vaut $1,7 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les résultats des simulations (avec couplage des deux équations) en termes de flux sont les suivants :

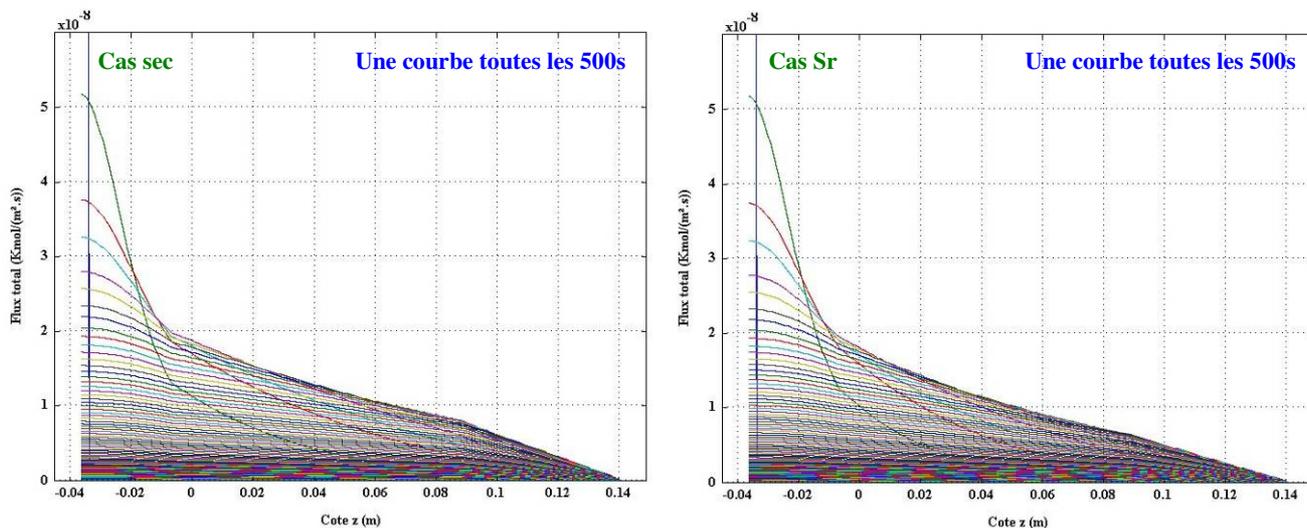


Figure 127 - Evolution du profil de flux total en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

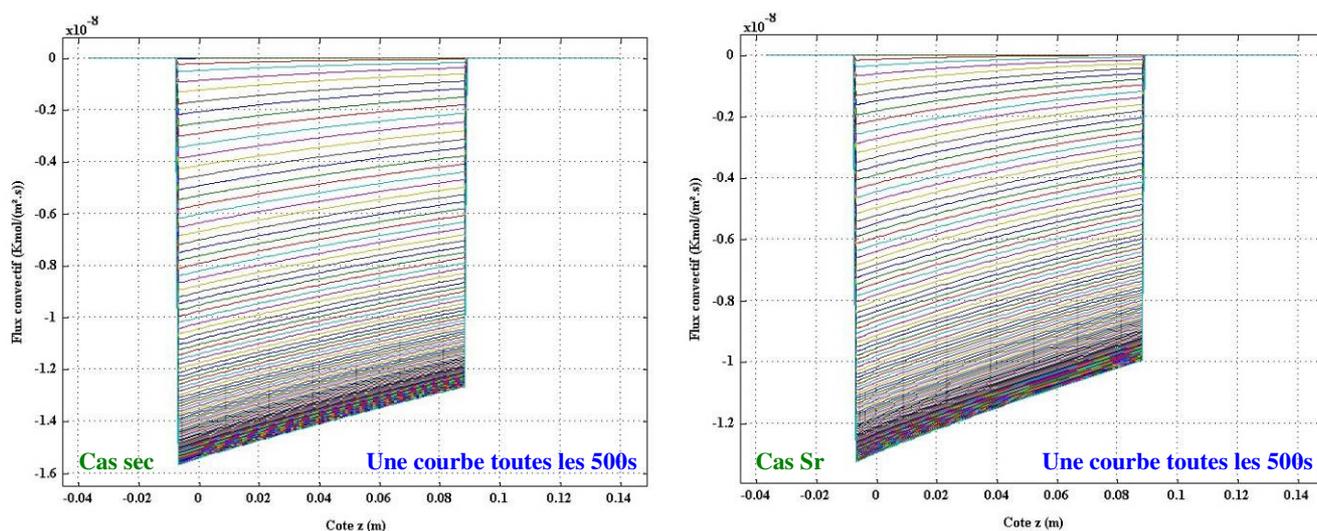


Figure 128 - Evolution du profil de flux convectif en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

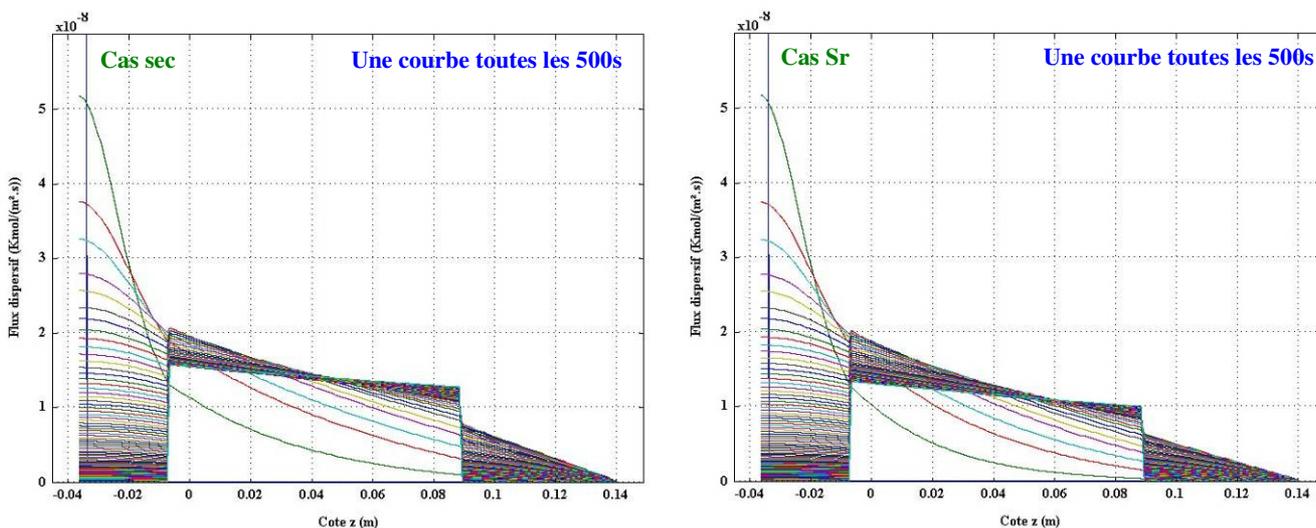


Figure 129 - Evolution du profil de flux dispersif en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

L'évolution du profil de vitesse est la suivante :

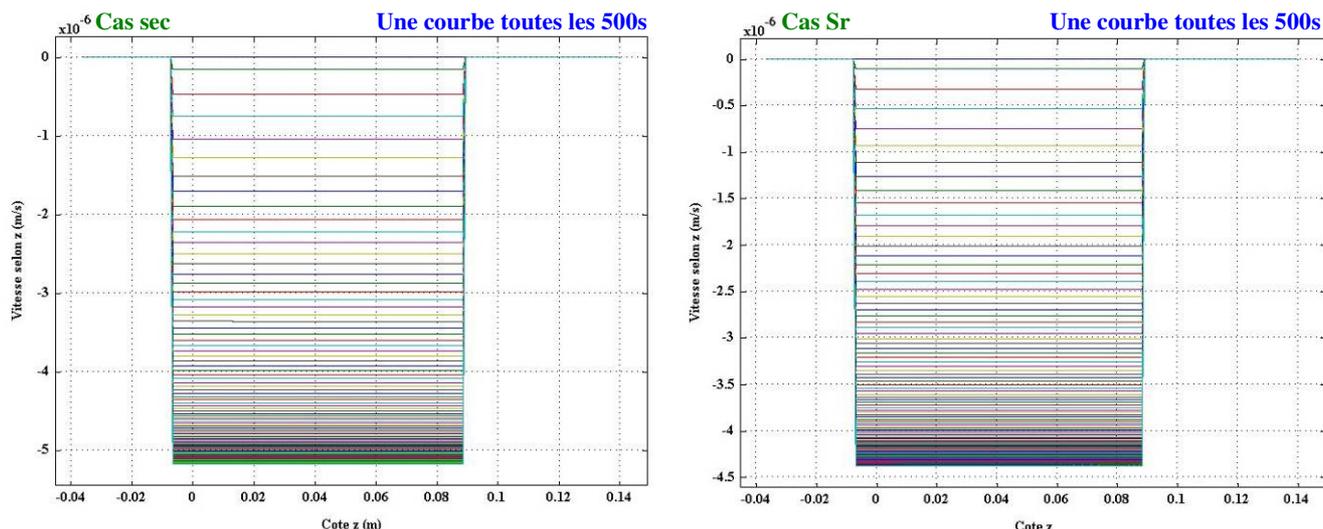


Figure 130 - Evolution du profil de vitesse en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

Les flux dispersifs simulés avec les paramètres finaux au niveau des points de références situés en cavité amont et en cavité aval sont présentés en fonction du temps en Figure 131 :

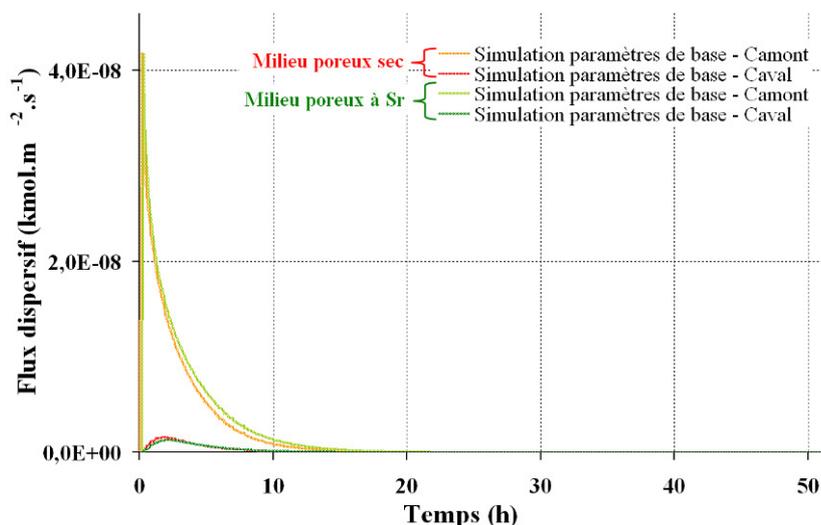


Figure 131 - Comparaison des différents flux d'équilibre entre les essais de diffusion en sable sec et ceux en sable à Sr

Analytiquement, en considérant un milieu poreux sec équivalent à l'ensemble sable, fritté et air, on obtient un flux diffusif maximum de $3.10^{-8} \text{ kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ entre les deux extrémités de la colonne. Les flux dispersifs simulés sont du même ordre de grandeur (*la dispersion cinématique est tellement faible qu'il n'est pas aberrant de comparer ces deux flux*).

Les évolutions des profils de pression relative sont les suivantes :

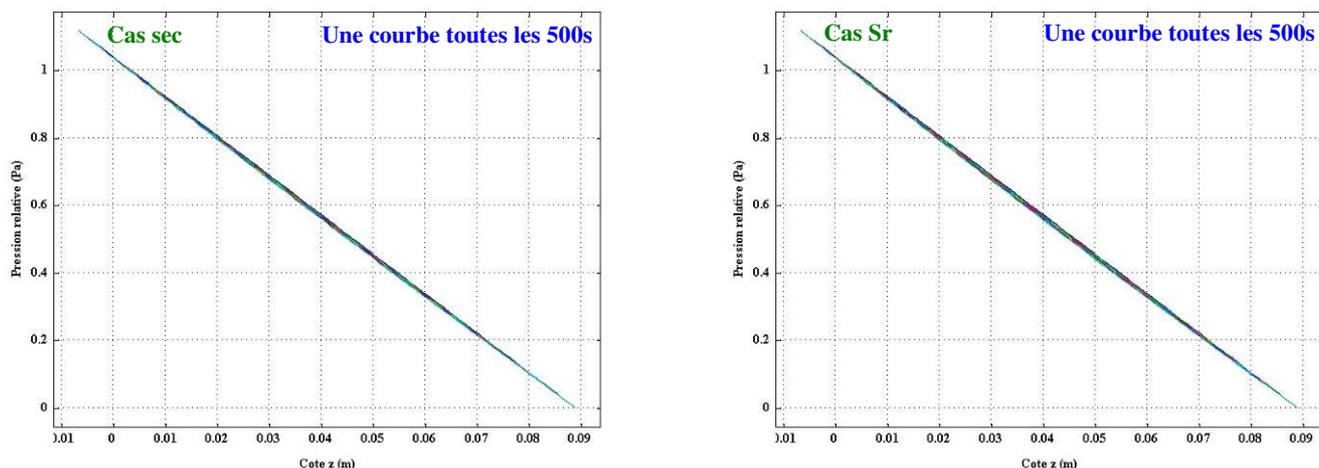


Figure 132 - Evolution du profil de pression relative en fonction du temps - essais de diffusion gazeuse en milieu sec et à Sr

Annexe 10 Simulation annexe liée à l'essai de diffusion aqueuse

Les paramètres de cette simulation (de l'essai de diffusion aqueuse) sont ceux répertoriés dans le Tableau 22 à l'exception :

- ▶ de la condition aux limites en bas de colonne qui est celle mesurée lors de l'expérience de transfert gazeux du 11 Septembre 2007 au 5 Juin 2008 (cf. chapitre 5),
- ▶ des pertes inhérentes aux prélèvements qui ont été prises en compte,
- ▶ du coefficient de diffusion à l'eau libre qui vaut $7,9 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $0 < t < 50 \text{j}$ et $1,8 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $60 \text{j} < t < 280 \text{j}$. Entre 50j et 60j, ce coefficient suit une loi affine (valant $7,9 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $t=50 \text{j}$ et $1,4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $t=60 \text{j}$).

Les résultats de cette simulation sont les suivants :

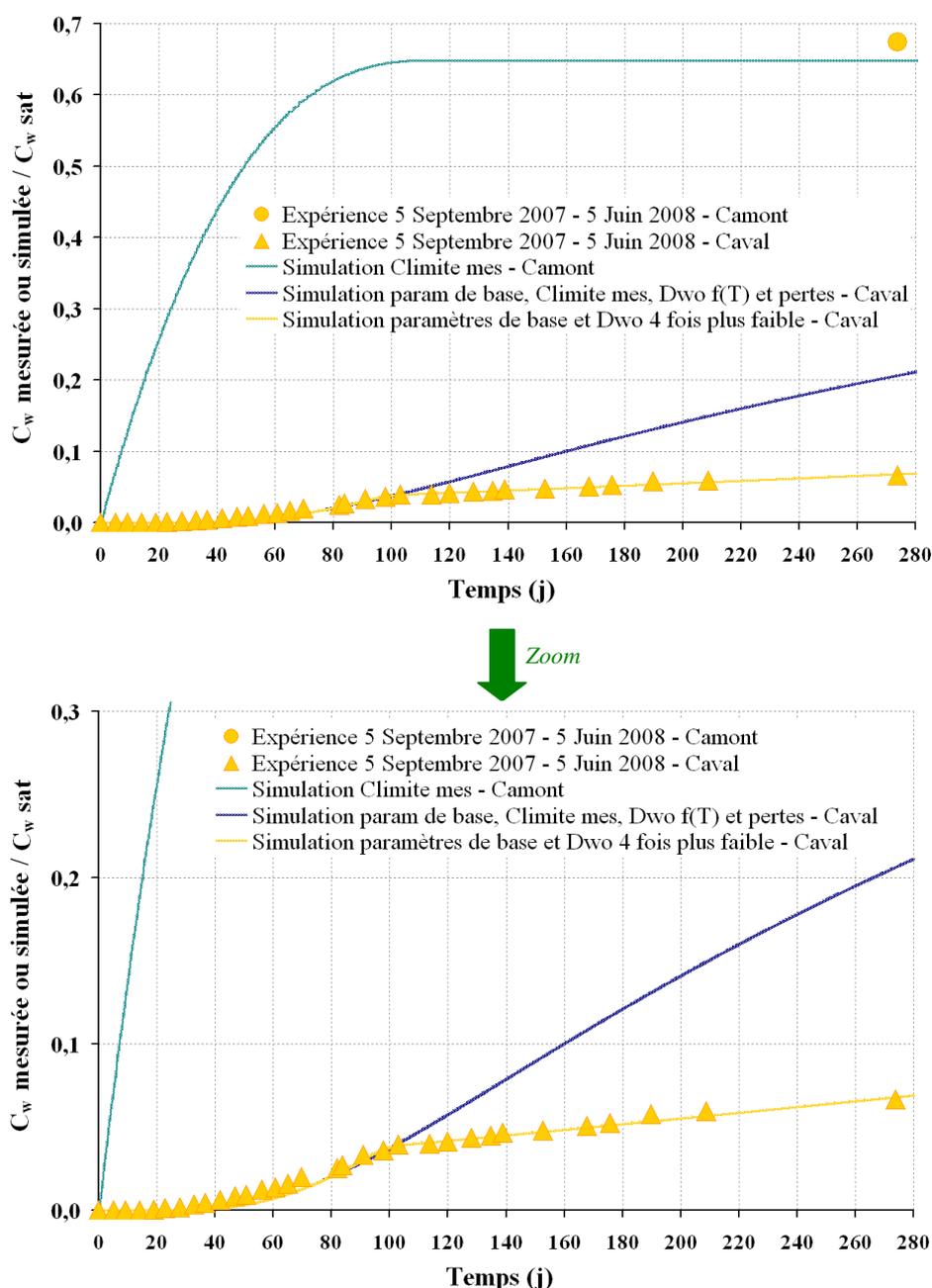


Figure 133 - Calage par ajustement du coefficient de diffusion sur les résultats expérimentaux - essai de diffusion aqueuse

Annexe 11 Résultats annexes des simulations de l'essai de transfert

Les paramètres de bases sont décrits dans le Tableau 27. La résolution de l'équation de l'écoulement (seule) donne au régime permanent, le profil de vitesse suivant :

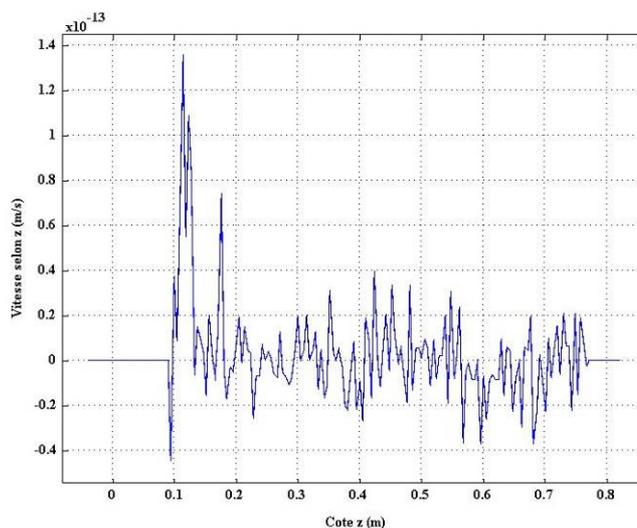


Figure 134 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a

La résolution des équations du transport (seules) donne au régime permanent, les flux diffusifs suivants :

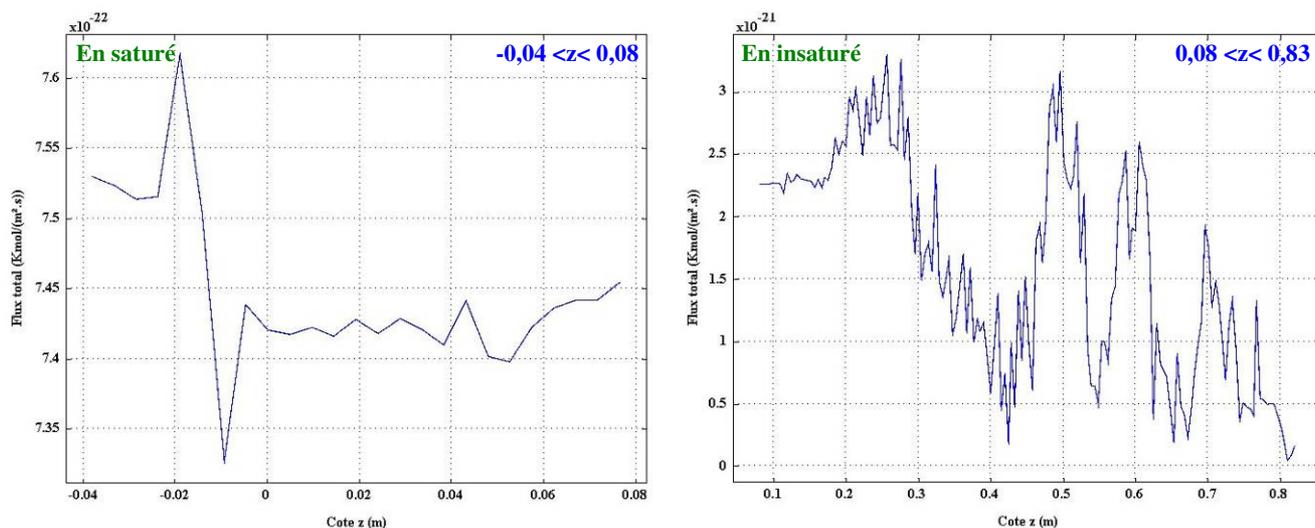


Figure 135 - Flux diffusifs au régime permanent (équation du transport seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a

Après couplage des équations de l'écoulement et du transport (résolues en régime permanent), les vitesses obtenues sont nulles. Même en augmentant le maillage ou en diminuant le pas de temps du code numérique, elles restent très bruitées :

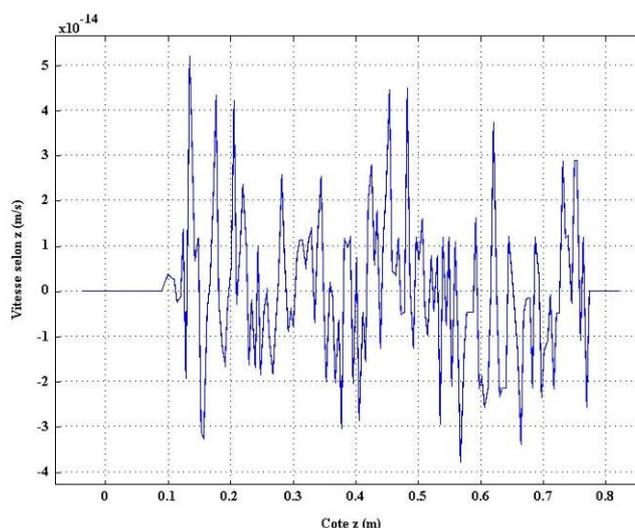
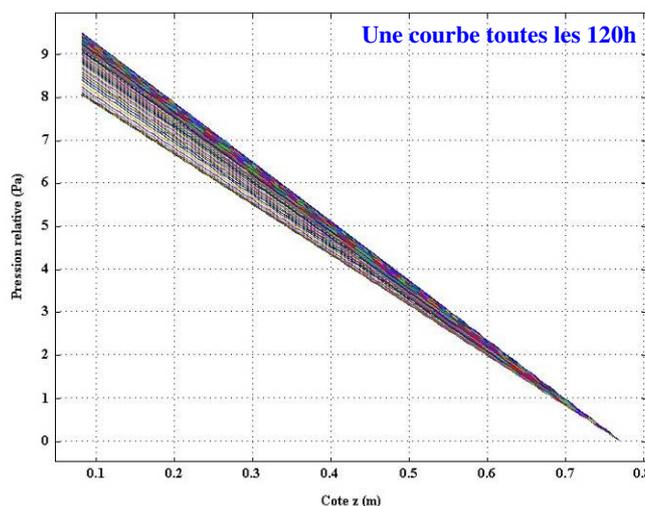


Figure 136 - Vitesses au régime permanent (équation de l'écoulement seule) - essai de transfert de TCE_w et TCE_a

Après couplage des équations de l'écoulement et du transport (résolues en transitoire), l'évolution du profil de pression relative est la suivante :



Remarque : la simulation, a été réalisée sur 2800j, afin de s'assurer que le régime permanent est atteint.

Figure 137 - Evolution du profil de pression relative en fonction du temps - essai de transfert de TCE_w et TCE_a

Avec ce même couplage, l'évolution du profil de concentrations est la suivante :

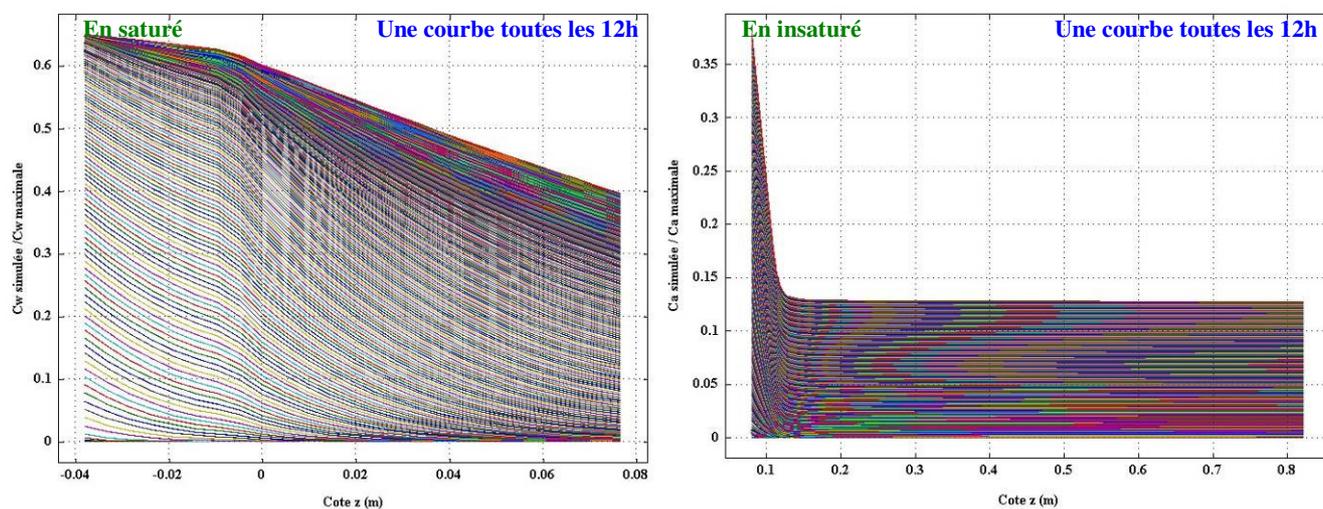


Figure 138 - Evolution du profil des concentrations selon z - essai de transfert de TCE_w et TCE_a

