
Chapitre I: La mobilité des composés organiques hydrophobes du type HAP dans les matrices poreuses de type sol

I.1 Propriétés des sols

Un sol est une pellicule d'altération recouvrant une roche. Il est formé d'une fraction minérale et de matière organique (humus). Un sol prend naissance à partir de la roche puis il évolue sous l'action des facteurs du milieu, essentiellement le climat et la biosphère (végétation).

La formation de la fraction minérale d'un sol provient de :

- la désagrégation mécanique des roches qui donne des fragments,
- l'altération chimique des roches qui produit des ions solubles (cations, anions : silicates...).

Ce processus d'altération de la roche forme le complexe d'altération qui comprend les **argiles** et d'autres constituants comme les **oxydes et hydroxydes, carbonates, phosphates, sulfates etc** de Fe, Al, Mg, Si. La Kaolinite, l'argile la plus fréquemment présente dans les sols a comme formule générale: $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les éléments traces (conc. <1 g/kg) jouent également un rôle important : Mn, Sr, V, Cr,...

Les 10 éléments les plus présents dans les sols sont, dans l'ordre décroissant : O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg . Environ la moitié à deux tiers du volume d'un sol est constitué de matière solide. Les composés minéraux représentent, plus de 90 % de cette matière solide.

La matière organique peut être définie comme une matière carbonée provenant d'êtres vivants végétaux et animaux. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg...).

La matière organique se répartit en 4 groupes, selon son origine :

- la matière organique vivante, animale et végétale, qui englobe la totalité de la biomasse en activité,
- les débris d'origine végétale (résidus végétaux, exsudats) et animale (déjections, cadavres) regroupés sous le nom de "matière organique fraîche",
- des composés organiques intermédiaires, appelés matière organique transitoire, provenant de l'évolution de la matière organique fraîche,
- des composés organiques stabilisés, les matières humiques (acides humiques et acides fulviques), provenant de l'évolution des matières précédentes.

La distinction entre acides humiques et fulviques est faite sur la base de leur comportement acide, en relation avec leur structure moléculaire. Les acides fulviques sont réputés plus acides, contenant dans leur molécule un nombre plus important de groupements fonctionnels donateurs de protons (-COOH, -OH alcoolique et phénolique, -SH etc) : 11,2 mol H⁺ dissociable/kg contre 6,7 mol H⁺ dissociable/kg pour les acides humiques [SPOSITO, 1985]. La composition moyenne de ces matières humiques est très complexe, différentes formules moléculaires sont proposées, par exemple: C₁₈₇H₁₈₆O₈₉N₉S (acide humique) et C₁₃₅H₁₈₂O₉₅N₅S₂ (acide fulvique). Les composés humiques s'associent aux ions minéraux et aux minéraux argileux pour former les complexes argilo-humiques. Ces grosses molécules jouent le rôle de ciment et conditionnent la structure du sol.

Tableau 1: composition moyenne des substance humiques [KHAN, 1978]

	C (g.kg ⁻¹)	H (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	S (g.kg ⁻¹)	O (g.kg ⁻¹)
Acide Humique	530 - 570	30 - 65	8 - 55	1 - 15	320 - 385
Acide Fulvique	407 - 506	38 - 70	9 - 33	1 - 36	390 - 500

Dans ce document, nous parlerons principalement des sols en contact avec l'eau, il est donc important de définir les termes et expressions principales usités dans ce domaine.

I.1.1 Porosité

La porosité volumique ϵ d'un sol est définie comme le rapport du volume des vides (également appelé volume des pores V_p) au volume total de sol V_t . On opère une distinction entre les pores connectés et les pores fermés. [BONNEAU et SOUCHIER, 1994] distinguent la porosité texturale et la porosité structurale.

La porosité texturale est liée à l'arrangement des particules entre elles (sable et limons, enrobages ou amas d'argiles). La taille des pores est, dans les matrices argileuses, généralement inférieure à 50 nm. Pour un sable grossier compacté, la taille maximale des pores est de l'ordre de quelques centaines de microns. Cette porosité fine représente un système où prédomine les transferts types «diffusifs» ; l'interaction de la phase liquide avec la matrice y est prépondérante ; les vitesses lentes de transfert ne peuvent concurrencer les cinétiques des réactions physico-chimiques de type sorption qui peuvent s'y produire.

La porosité structurale est moins liée à la constitution du matériau qu'à son histoire. Les fissures délimitant les agrégats et la porosité tubulaire due aux racines et aux organismes vivants constituent autant d'accidents structuraux qui jouent un rôle préférentiel dans les transferts rapides, le plus souvent verticalement et souvent jusqu'à une grande profondeur.

Cette distinction détermine l'existence d'un double système de transport : dans les crevasses, les écoulements sont généralement convectifs et dans les massifs délimités par les fissures, les

transferts hydriques et de solutés sont de natures diffusives. Ce double déplacement induit l'existence de plusieurs échelles temporelles pour l'écoulement.

I.1.2 Type d'eau dans la zone saturée

L'hydrodynamique considère deux types extrêmes d'eau en milieu poreux saturé :

- L'eau de gravité qui représente la fraction mobile de l'eau du sol et contribue activement aux transferts de matière en solution et en suspension.
- L'eau de rétention, immobile, qui constitue le principal milieu réactionnel des phénomènes de solubilisation et d'insolubilisation organo-minérales [BONNEAU et SOUCHIER, 1994].

L'eau de rétention est absorbée par la roche. Elle comprend l'eau hygroscopique et l'eau capillaire. L'eau gravitaire remplit l'espace libre des pores, obéit à la force de gravité et transmet la pression hydrostatique. La proportion entre les deux types d'eau peut varier au cours du temps.

I.1.3 Masse volumique

La masse volumique apparente humide ou totale, d'un milieu poreux, est exprimée par :

$$(1) \quad \rho = \frac{M_t}{V_t}$$

avec

M_t = masse totale du solide humide,

V_t = volume total de solide humide.

La masse volumique apparente sèche est le rapport de la masse du sol sec M_s et du volume total V_t :

$$(2) \quad \rho = \frac{M_s}{V_t}$$

La masse volumique réelle du solide est définie par :

$$(3) \quad \rho = \frac{M_s}{V_s}$$

avec V_s = volume de solide sec

I.1.4 Teneur en eau

Les teneurs en eau massique θ_p et volumique θ sont définies respectivement par :

$$(4) \quad \theta = \frac{V_e}{V_t}$$

$$(5) \quad \theta_p = \frac{M_e}{M_t}$$

où M_e et V_e sont, respectivement, la masse et le volume total d'eau dans le milieu.

Le degré de saturation S représente la fraction du volume des pores V_p occupée par l'eau V_e .

On a :

$$(6) \quad S = \frac{V_e}{V_p} = \frac{\theta}{\theta_{sat}} = \frac{\theta}{\varepsilon}$$

ε représente la porosité, θ_{sat} est la teneur en eau à saturation. S tend vers 0 dans un sol sec et vers 100 % dans un sol totalement saturé.

1.1.5 Perméabilité

La perméabilité est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par l'eau, sous l'action d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse.

Dans le cas d'un écoulement permanent saturé monodirectionnel la relation définissant la vitesse d'écoulement v (vitesse de Darcy) est :

$$(7) \quad v = \frac{Q}{A} = -K \frac{dh}{dx}$$

où K = coefficient de perméabilité ou conductivité hydraulique [m/s]

h = charge hydraulique ou hauteur piézométrique [m]

Le coefficient de perméabilité est défini par la loi de Darcy (7) : c'est le volume d'eau gravitaire (en m^3) traversant en une unité de temps une unité de section (en m^2) orthogonale à la direction de l'écoulement sous l'effet d'une unité de gradient hydraulique. Il a la dimension d'une vitesse.

Le coefficient de perméabilité permet la mesure de la perméabilité :

$$(8) \quad P = \frac{\nu}{g} K \approx K 10^{-7} [m^2]$$

où ν = viscosité cinétique [$m^2.s^{-1}$]

g = accélération gravitationnelle [$m.s^{-2}$]

I.2 Origines et propriétés des HAP

I.2.1 Nomenclature des HAP

Les HAP sont constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés. Au sens strict ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Les structures des 16 HAP retenus comme polluants prioritaires par l'American Environmental Protection Agency (EPA) sont présentés dans la Figure 1. Ces HAP appartiennent à une liste de 129 polluants d'origine et de nature variés, pris en compte notamment pour la fréquence de leur présence dans les eaux [KEITH et TEILLARD, 1979]. Ces HAP sont constitués de cycles aromatiques accolés en nombre croissant allant de deux cycles (naphtalène) jusqu'à six cycles (benzo(ghi)pérylène), l'agencement des cycles pouvant être linéaire (anthracène), angulaire (fluoranthène) ou groupé (pyrène). Parmi ces HAP, on distingue parfois ceux à bas poids moléculaire (deux et trois cycles) de ceux à haut poids moléculaire (quatre cycles et plus) >200 g/mol.

Les structures présentées dans la Figure 1 illustrent également les principes de la nomenclature des HAP. Cette nomenclature semble un peu déconcertante mais il est en premier lieu difficile d'imaginer un système qui allie la simplicité d'emploi à la capacité de désigner les structures complexes rencontrées. Les principes de cette nomenclature, extraits de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) peuvent être résumés comme suit :

- Les structures des HAP sont positionnées en orientant sur une base horizontale l'alignement de cycles le plus grand possible, avec le reste de la molécule disposée en majorité dans le quadrant supérieur droit.
- Les atomes de carbone extérieurs des structures sont numérotés dans le sens antitrigonométrique avec l'origine sur le sommet libre le plus à gauche du cycle supérieur le plus à droite.
- Les structures des HAP complexes sont exprimées comme dérivée des structures de base par accollement d'autres systèmes élémentaires aussi simples que possible.

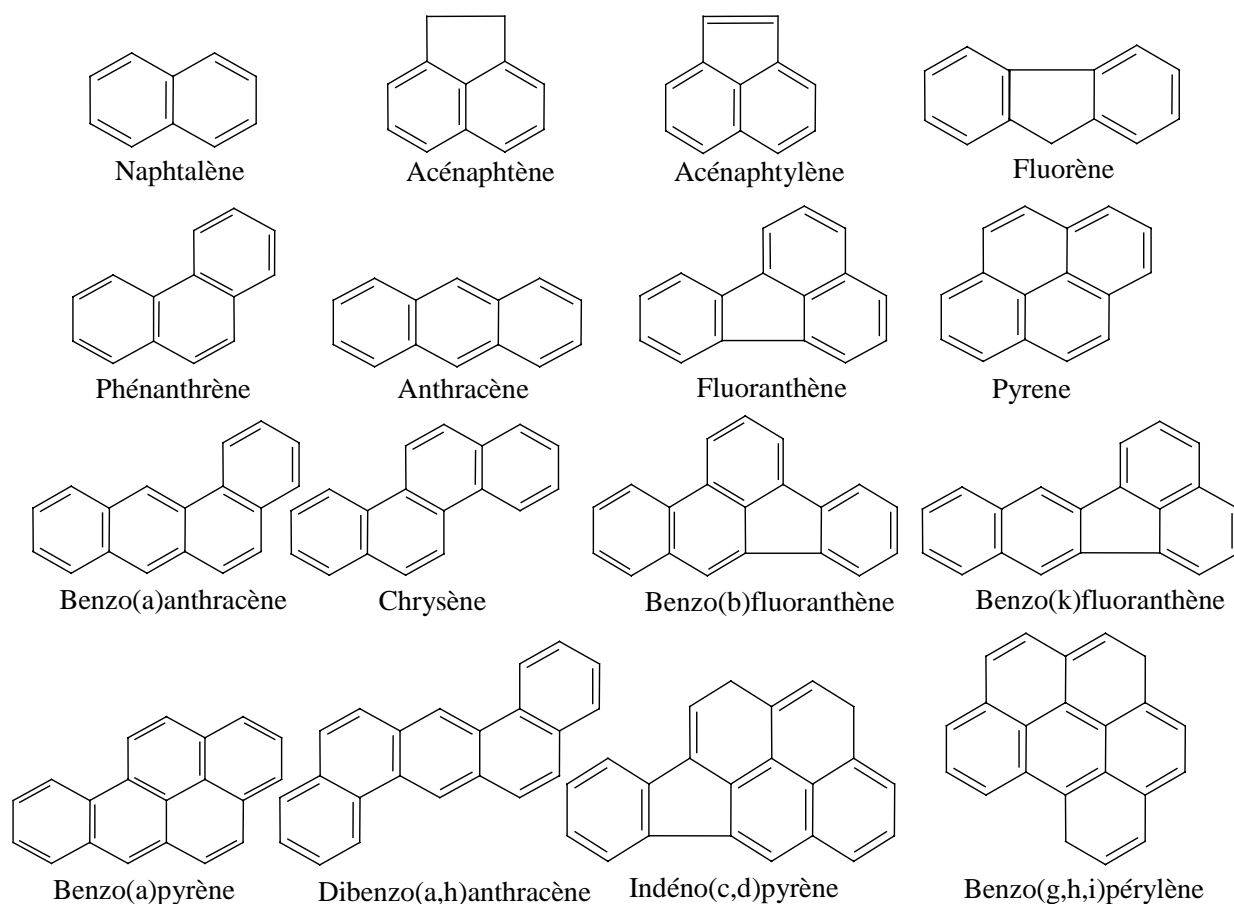


Figure 1 : Structure des 16 HAP de la liste EPA

I.2.2 Origine des HAP dans l'environnement

Naturellement présents dans les combustibles fossiles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre. Les origines naturelles de ces composés sont extrêmement variées: feux de forêt, activité volcanique, processus géochimique, etc... Cependant, une quantité importante de ces composés est d'origine anthropique et résulte notamment des procédés de pyrolyse ou de combustion, utilisés dans l'industrie, les transports ou le chauffage. Parmi les procédés de pyrolyse, les anciennes usines à gaz et les anciennes cokeries ont systématiquement pollué par des HAP les sols de ces sites industriels. Ces activités consistaient en un traitement thermique à haute température du charbon de houille. Ce traitement thermique des charbons permettait d'obtenir le coke (utilisé longtemps comme combustible) et du gaz qui une fois épuré était utilisé pour l'éclairage des villes. Ce procédé thermique entraînait dans le même temps la formation de goudron (renfermant une fraction importante de HAP: Figure 2) et autres composés chimiques en quantités moindres (benzols, ammoniac, hydrogène sulfuré, phénols et acides cyanhydrique).

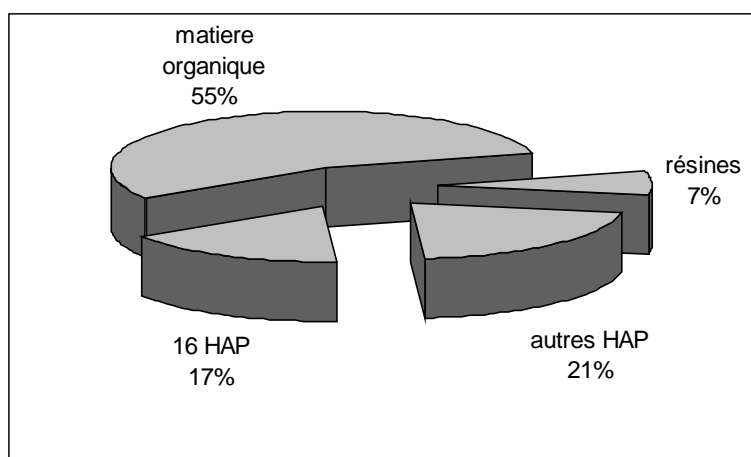


Figure 2: exemple de la distribution de la matière organique dans un goudron de houille, exprimée en pourcentage du Carbone Organique Total (COT), avec $COT=900 \text{ g.Kg}^{-1}$, [HAESLER, 1999].

Le goudron était stocké en cuves enterrées avant une éventuelle valorisation (goudron routier). La pollution des sols par les goudrons résultait alors le plus souvent de déversements accidentels ou volontaires de ces cuves.

1.2.3 Propriétés physico-chimiques

De ces structures découlent un certain nombre de propriétés physiques dont certaines sont données dans le Tableau 2. Leur stabilité est grandement fonction de l'arrangement des cycles, les HAP angulaires étant les plus stables et les linéaires les moins stables [BLUMER, 1976]. Leur solubilité en milieu aqueux est notable pour le naphthalène (30 mg.l^{-1}) mais décroît ensuite très rapidement avec le nombre de cycles aromatiques ($160 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le pyrène, $4 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le benzo(a)pyrène). Il en va de même pour leur volatilité. De plus, les HAP sont adsorbables sur divers supports solides et existent fréquemment sous cette forme dans l'environnement.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des HAP [US EPA, 1986]

HAP	Nombre de cycles	Masse moléculaire [g/mol]	Solubilité maximale [$\mu\text{g/l}$]	Tension de vapeur [pa]	Constante de Henry [$\text{atm.m}^3.\text{mole}^{-1}$]	Log Kow
Naphtalène	2	128	30 000	6,5 E+0	4,8 E-4	3,37
Acenaphtylène	3	152	3 930	3,9 E+0	1,1 E-4	4,07
Acenaphtène	3	154	3 470	2,7 E+0	2,4 E-4	4,33
Fluorène	3	166	1 980	1,7 E+0	1,7 E-4	4,18
Phénanthrène	3	178	1 290	9,1 E-2	8,6 E-5	4,46
Anthracène	3	178	70	2,7 E-2	3,9 E-5	4,45
Fluoranthène	4	202	260	8 E-4	3,5 E-6	5,33
Pyrène	4	202	140	9,2 E-5	5,1 E-6	5,32

Benzo(a)anthracène	4	228	14	6,7 E-7	1,2 E-6	5,61
Chrysène	4	228	2	8,4 E-5	1,1 E-6	5,61
Benzo(b)fluoranthène	5	252	1.2	6,7 E-5	1,2 E-5	6,57
Benzo(k)fluoranthène	5	252	0.6	6,7 E-5	3,9 E-5	6,84
Benzo(a)pyrène	5	252	3.8	6,7 E-5	4,9 E-7	6,04
Dibenzo(a,h)anthracène	5	278	0.5	1,3 E-8	7,3 E-8	5,97
Indeno(c,d)pyrène	6	276	0.3	1,3 E-8	7 E-8	7,66
Benzo(g,h,i)perylène	6	276	0.1	1,3 E-8	5,3 E-8	7,23

I.2.4 Biodégradabilité

Les hydrocarbures aromatiques sont susceptibles d'être biodégradés en conditions aérobies. La première étape lors du clivage du noyau est le remplacement de deux atomes d'hydrogène situés sur des carbones adjacents, par deux groupes hydroxyles. Le noyau benzénique est alors coupé entre les deux carbones portant les groupes hydroxyles pour donner un diacide carboxylique. La Figure 3 illustre le mécanisme de clivage d'un noyau benzénique.

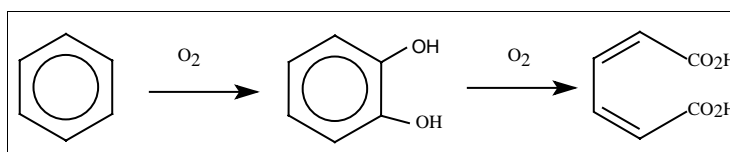


Figure 3 : Dégradation aérobie d'un noyau benzénique

De plus, les hydrocarbures aromatiques peuvent subir une dégradation anaérobie [EVANS, 1977]. Le noyau benzénique peut être dégradé en présence de nitrate par *Pseudomonas sp.* et *Moraxella sp.* Le noyau benzénique est tout d'abord saturé en cyclohexane, puis oxydé en cétone, puis coupé par hydrolyse, pour donner finalement un acide carboxylique (Figure 4). Au cours de ce processus, le nitrate est réduit en azote.

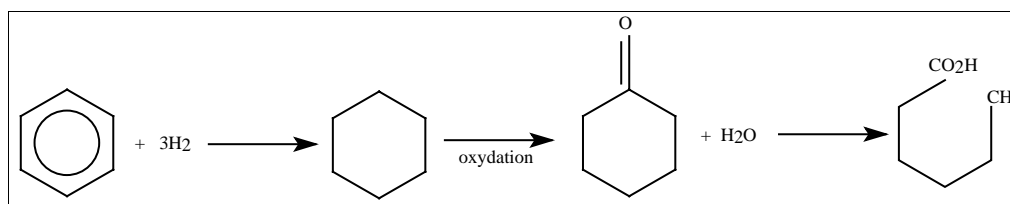


Figure 4 : Dégradation anaérobie du benzène en présence de nitrate

Il a été démontré que dans des conditions aérobies, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) majeurs composants d'une huile d'antracène (mixture complexe de HAP obtenue après distillation fractionnée du goudron de houille) peuvent être dégradés.

L'étape initiale lors du clivage du Naphtalène et du benzo(a)pyrène est représentée dans la Figure 5.

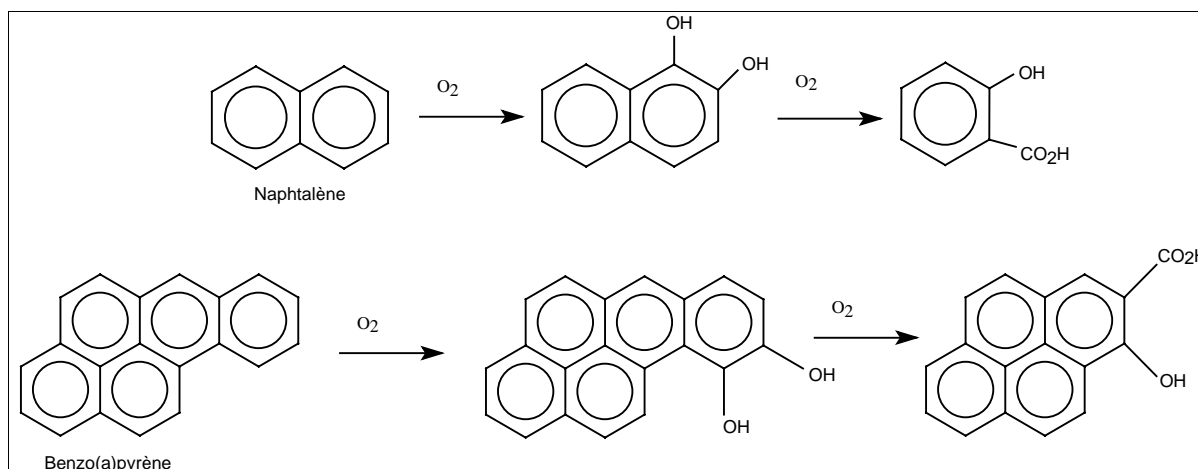


Figure 5 : Clivage de la structure cyclique du naphtalène et du benzo(a)pyrène

[HEITKAMP, 1988] ont identifié quelques uns des métabolites produits lors de l'oxydation et de la fission du pyrène par la bactérie *Mycobactérium sp.* en milieu oxygéné en présence de nutriments organiques additionnels (Figure 6). La bactérie *Mycobactérium sp.* utilisée a été isolée à partir d'un site pollué par des HAP.

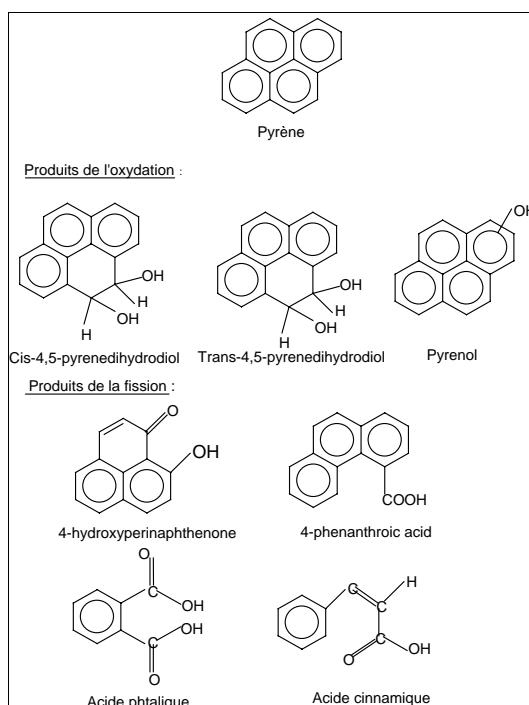


Figure 6 : Métabolites identifiés lors de la dégradation du pyrène par *Mycobactérium sp.*

Les études citées précédemment ont été conduites sous des conditions aérobies. Néanmoins, beaucoup de sites contaminés par des déchets organiques sont en conditions anaérobies, du

fait de la consommation de l'oxygène par les bactéries dégradant la matière organique. [MIHELIC 1988] ont découvert que la population microbienne était capable de dégrader l'Acénaphène et le Naphtalène en conditions anaérobies si la quantité de nitrates disponibles était suffisante. Lorsque la source de nitrate est épuisée, la minéralisation des HAP est stoppée.

I.3 Aspects relatifs à la mobilité des HAP dans les sols

Dans cette partie, le terme mobilité correspond à la capacité d'un élément à passer de la phase solide (le sol) à la phase liquide (l'eau de lixiviation), et à migrer dans l'espace.

Sur le terrain, les mécanismes contrôlant la migration des polluants à travers un sol sont la percolation convective et la dispersion qui regroupe la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, ainsi que les modes d'échange entre le solide et la phase mobile.

I.3.1 Aspects hydrodynamiques – Transport d'un soluté non réactif en milieu poreux saturé

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été réalisés sur la théorie du transport de masse en réponse à l'intérêt croissant des problèmes liés à la contamination des eaux souterraines. Deux approches principales s'en dégagent. La première consiste à assimiler le milieu poreux à un milieu homogène dans lequel on applique les lois de la mécanique des milieux continus. La seconde propose de partager le milieu en éléments de taille finie et dans lesquels la composition est supposée uniforme.

- modèle de convection dispersion,
- modèle des réacteurs en cascade.

Le soluté est dissout dans l'eau d'écoulement et il n'a pas d'interactions avec le milieu poreux. L'écoulement se fait à travers une colonne de sol en milieu saturé.

I.3.1.1 Modélisation de l'écoulement convectif dispersif

I.3.1.1.1 Transport par gradient de concentration

Un composé dans l'eau se déplacera de la zone la plus concentrée vers la zone de plus faible concentration. Ce processus est connu sous le terme de diffusion moléculaire. La diffusion a lieu tant qu'il existe un gradient de concentration, même s'il n'y a pas d'écoulement. Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick, qui donne pour un cas monodirectionnel :

$$(9) \quad F = -D \frac{dC}{dx}$$

avec

F : Flux massique par unité de section, par unité de temps [$M.L^{-2}.t^{-1}$]

D : Coefficient de diffusion [$L^2.t^{-1}$]

C : Concentration du soluté [$M.L^{-3}$]

dC/dx : Gradient de concentration [$M.L^{-3}.L^{-1}$]

Pour les systèmes où la concentration change avec le temps, la seconde loi de Fick donne :

$$(10) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

avec $\frac{\partial C}{\partial t}$ = changement de concentration avec le temps [$M.L^{-3}.T^{-1}$].

En milieu poreux, la diffusion ne peut pas se faire à la même vitesse que dans l'eau car le composé dissout doit suivre un chemin tortueux à travers le sol. Pour prendre en considération cela, un coefficient de diffusion effectif, D_e , doit être utilisé :

$$(11) \quad D_e = \omega D$$

où ω est un coefficient lié à la tortuosité. La tortuosité (rapport entre le chemin linéaire et celui réellement parcouru) est une mesure de l'incidence de la forme du parcours sur le trajet suivi par les molécules d'eau en milieu poreux.

1.3.1.1.2 Transport par advection

Les composés dissous sont transportés à travers le milieu poreux saturé perméable par l'écoulement de l'eau. Ce processus est appelé transport par advection ou convection. La quantité de soluté transportée est fonction de sa concentration et de la quantité d'eau s'écoulant. Pour un écoulement dans une dimension à travers une unité de section, la quantité d'eau s'écoulant est égale à la vitesse moyenne linéaire multipliée par la porosité effective. La vitesse linéaire moyenne, v_x , est la vitesse de l'eau à travers une unité de section de la porosité. Elle est différente de la vitesse moyenne d'une molécule d'eau se déplaçant à l'intérieur d'un pore, celle-ci étant plus grande que la vitesse linéaire moyenne du fait de la tortuosité. La porosité effective, θ_e , est la porosité à travers laquelle l'écoulement peut

réellement se produire. Les pores non connectés ainsi que les pores fermés ne font donc pas partie de la porosité effective.

$$(12) \quad v_x = \frac{v}{\theta_e} = \frac{K}{\theta_e} \frac{dh}{dl}$$

avec

v_x : Vitesse linéaire moyenne dans les pores [L.T⁻¹]

K : Conductivité hydraulique [L.T⁻¹]

θ_e : porosité effective

dh/dl : Gradient hydraulique [L.L⁻¹]

Le flux unidirectionnel attribué à l'advection est égal à la quantité d'eau s'écoulant multipliée par la concentration du soluté dissous :

$$(13) \quad F_x = v_x \theta_e C$$

L'équation du transport unidirectionnelle par advection est :

$$(14) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

1.3.1.1.3 Dispersion mécanique

Les vitesses réelles de l'eau circulant dans un milieu poreux se situent autour de la vitesse linéaire moyenne. A l'échelle macroscopique, il existe trois causes à ce phénomène : (1) l'eau circulant au centre du pore possède une vitesse supérieure à l'eau circulant sur les bords. (2) Pour se rendre à une même distance linéaire, des particules du fluide parcourons un trajet plus long dans le milieu poreux que d'autres particules. (3) Certains pores plus larges que d'autres, permettent à l'eau de circuler plus rapidement.

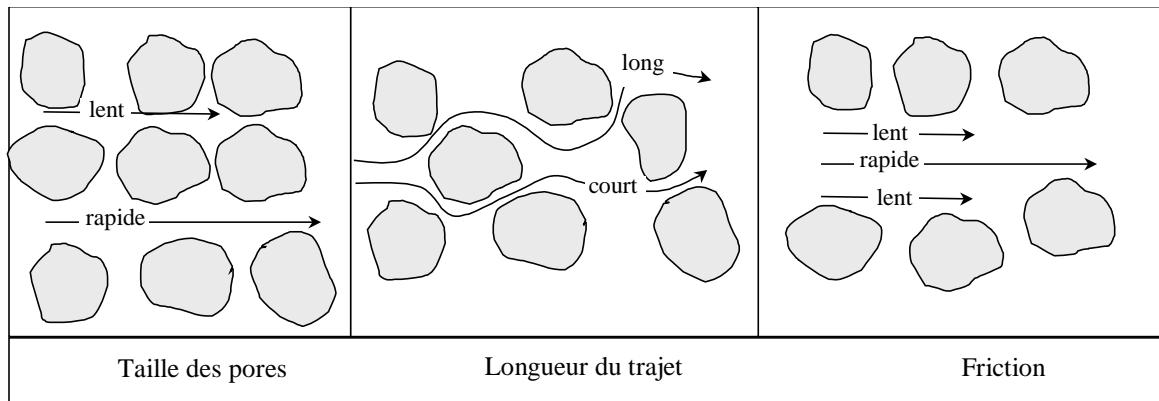


Figure 7: Facteurs responsables de la dispersion longitudinal [FETTER, 1999]

Ces «différentes vitesses » de l'eau permettent le mélange des solutés en solution. Ce mélange est appelé dispersion mécanique. La dispersion se faisant selon l'axe de l'écoulement est appelée dispersion longitudinale. La dispersion selon une normale à l'écoulement est appelée dispersion transversale. Pour caractériser le mécanisme de dispersion, il a été introduit un coefficient de dispersion mécanique. Il est égal à une propriété du milieu, la dispersivité (α) multipliée par la vitesse linéaire moyenne :

$$\text{Coefficient de dispersion mécanique longitudinal} = \alpha_l \cdot v_x$$

où α_l à la dimension d'une longueur [L].

1.3.1.1.4 Dispersion hydrodynamique

Le processus de diffusion moléculaire ne peut pas être séparé de la dispersion mécanique. C'est pourquoi les deux sont combinés et définissent un paramètre appelé le **coefficient de dispersion hydrodynamique D** :

$$(15) \quad D_l = \alpha_l \cdot v_x + D_e$$

où D_l est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal.

1.3.1.1.5 Expression analytique globale du transport unidirectionnel de soluté en milieu poreux

La combinaison des différentes formes de transport vues précédemment permet de construire une équation globale du transport en milieu poreux sans transformation bio-physico-chimique. Ecrite pour un écoulement unidirectionnel, elle donne :

$$(16) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Si des processus physico-chimiques (sorption) interviennent, il faut ajouter le terme de sorption pour les espèces suivies :

$$\frac{\partial(\rho_s C_s)}{\partial t}$$

où : C_s est la concentration totale en phase solide [g/g] et

ρ_s est la masse volumique de milieu poreux (ρ) par unité de volume de liquide contenu

$$\rho_s = \rho \frac{1-\theta}{\theta} = \text{const}$$

et l'équation (16) devient :

$$(17) \quad \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

1.3.1.2 Modèle des réacteurs en cascade

Ce modèle à l'origine conçu pour le génie chimique, propose de découper le système continu décrit précédemment en éléments de volume fini mis en série. Chaque élément de volume présente des concentrations uniformes par hypothèse. On obtient alors le modèle des mélangeurs en cascade.

Le système de volume V et de porosité uniforme θ (volume de liquide contenu $V_0 = \theta V$) est alors composé par une cascade de J réacteurs identiques en série contenant chacun les phases mobiles et stationnaires supposées de composition uniforme à chaque instant.

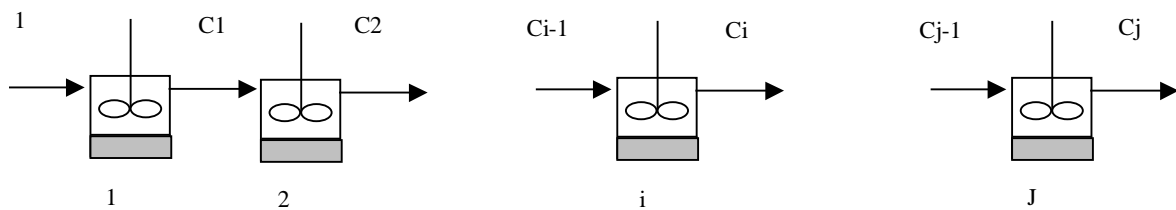


Figure 8 : Schéma des réacteurs en cascade pour le modèle M.C.E.

Le bilan de matière pour la cellule i , pour un soluté n'interagissant pas avec la phase stationnaire s'écrit :

$$(18) \quad qC_{i-1} = qC_i + \frac{V}{J} \cdot \theta \cdot \frac{dC_i}{dt}$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q \cdot J}{V_0} (C_{i-1} - C_i)$$

avec

q : débit de percolation [$L^3.T^{-1}$]

θ : porosité dans chacun des réacteurs.

Si des processus de sorption existent, le même terme d'accumulation que précédemment s'ajoute à chaque réacteur et la relation (17) devient :

$$(19) \quad \frac{dC_i}{dt} + \rho_s \frac{dC_{s,i}}{dt} = \frac{q \cdot J}{V_0} (C_{i-1} - C_i)$$

1.3.1.3 Comparaison entre les deux approches

Il existe des similitudes entre ces deux approches mathématiques du transport [Molinari, 1976]. La convection dans le modèle continu serait équivalente au temps de séjour τ ($\tau=V_0/q$) dans le modèle des réacteurs en cascade. La dispersion D_L du modèle continu serait, quant à elle, équivalente à J le nombre de réacteurs du modèle des réacteurs en cascade. Le modèle des réacteurs en cascade s'avère présenter de nombreux avantages au niveau de la mise en équation et du calcul numérique. En effet, il ne fait intervenir que des équations différentielles ordinaires, et, lors d'une intégration par une méthode numérique, moins de problèmes de "dispersion numérique" se posent, à l'opposé de ce qui se passe pour le modèle continu.

Signalons, en outre, qu'aucun des deux modèles ne repose sur une approche microscopique de la dispersion. Il s'agit de modèles phénoménologiques qui n'ont de validité que par leur capacité à représenter les résultats expérimentaux [VILLERMAUX, 1993].

1.3.2 Aspects physico-chimiques relatifs à la mobilité des HAP dans un sol

Si des HAP sont présents initialement dans le sol, ceux ci peuvent être transférés, par relargage, de la phase solide vers la phase liquide (mobile). Selon [GRATHWOHL, 1998], les HAP présents dans le sol sous forme de gouttelettes de goudron de houille dispersées sont relargués dans la phase mobile par un mécanisme de dissolution. Par contre, lorsque les HAP sont fixés par un processus de sorption à la surface des particules ou bien à l'intérieur de la porosité intra particulaire, le relargage vers la phase mobile est contrôlé par un mécanisme de désorption. Ces deux mécanismes de relargage (dissolution et désorption), font appel aux notions de solubilité et de solubilisation, notions que nous allons préalablement définir. De plus, les HAP, comme tous les polluants hydrophobes sont susceptibles d'être entraînés sous forme particulaire, c'est à dire qu'ils sont fixés sur des particules mobiles. Cet aspect de la mobilité sera abordé sous le nom de transport particulaire.

1.3.2.1 Solubilité

La solubilité d'un composé chimique en phase aqueuse est communément défini comme la quantité maximale de composé par unité de volume dans la phase aqueuse, lorsque la solution

est en équilibre avec le composé pur à une température et une pression donnée (25°C, 1 atm). On parle alors d'une solution saturée (C_{sat}). Parmi les molécules présentes dans l'environnement, les HAP ont une très faible solubilité en raison de leur fort caractère hydrophobe, ils sont considérés comme peu solubles.

La solubilisation est le processus qui aboutit à la présence du composé en phase aqueuse. Par exemple lors de la dissolution dans l'eau d'un composé organique liquide pure, non miscible avec l'eau, l'atteinte de la solubilité peut être décrite de la manière suivante:

Lorsque les molécules organiques, du liquide organique pur, sont mises en contact avec la phase aqueuse, des molécules organiques quittent la phase organique et se dissolvent dans l'eau et des molécules d'eau entrent dans la phase organique. Le processus est réversible. Lorsque le transfert entre les deux phases s'équilibre, on dit que le système est à l'équilibre thermodynamique. La quantité de molécules organiques dans l'eau correspond à la solubilité du composé organique liquide pur. De la même façon, la quantité de molécule d'eau dans la phase organique correspond à la solubilité de l'eau dans le liquide organique. La force qui contrôle le transfert de phase est quantifiée par l'énergie libre molaire de la solution (ΔG_s).

$$(20) \quad \Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s$$

Dans l'expression (19), ΔH_s représente l'enthalpie de dissolution et ΔS_s représente l'entropie de dissolution et T, la température en Kelvin.

Le schéma Figure 9 [SCHARZENBACH, 1993] représente une vision schématique du chemin enthalpique de la dissolution d'un composé organique liquide pur dans l'eau. La première étape lors de la dissolution est l'isolement d'une molécule organique (sans création d'une cavité dans la phase organique) et la création d'une cavité dans la phase aqueuse. Dans les deux cas, c'est de l'énergie dépensée (ΔH_1 et $\Delta H_2 > 0$) pour contrebalancer les attractions dans la phase organique (o-o) et dans la phase aqueuse (e-e). Dans l'étape suivante, la molécule organique est insérée dans la cavité de la phase aqueuse. De cette façon, une partie de l'énergie dépensée est récupérée, puisque des attractions molaires vont se créer entre les molécules organiques et les molécules d'eau voisines ($\Delta H_3 < 0$). La nature de ces attractions pour des molécules organiques hydrophobes sont de type Van der Waals et dipôles induits. La dernière étape consiste en une réorientation des molécules d'eau entourant la molécules organiques ($\Delta H_4 < 0$). Plus ΔH_s est grand, moins la molécule est soluble.

$$(21) \quad \Delta H_s = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

La notion d'entropie est plus difficile à interpréter, cependant, on peut considérer que ΔS_s , est fonction de l'entropie liée à la formation de la cavité, l'entropie de la réorganisation des molécules d'eau et d'un facteur aléatoire lié au mélange de molécules différentes.

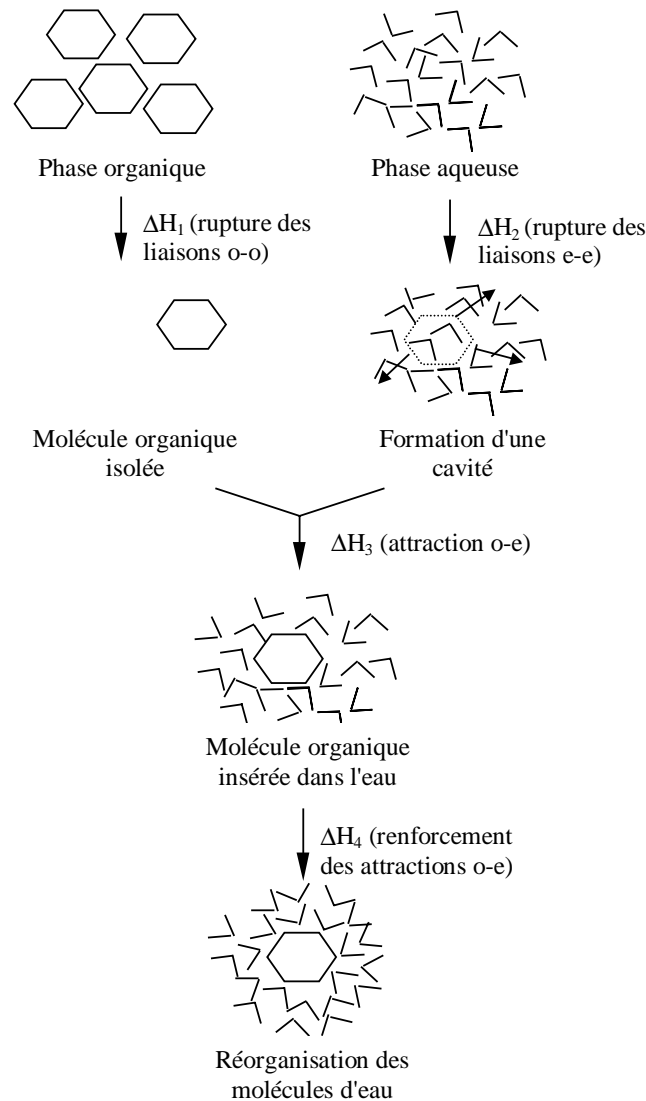


Figure 9: Représentation schématique des enthalpies mises en jeu lors de la dissolution d'une molécule organique hydrophobe

1.3.2.2 Processus de sorption/désorption

Le processus de sorption sur un matériau poreux de type sol comprend l'adsorption, la chimisorption, l'absorption et l'échange d'ion.

L'**adsorption** englobe les processus par lesquels un soluté est lié à la surface d'un solide. Un cation peut être attiré vers une région proche d'une surface argilo minérale chargée négativement et s'y lier par des forces électrostatiques ; c'est la fixation par **échange de cation**.

La **chimisorption** apparaît quand le soluté est incorporé sur le sol par réaction chimique. L'**absorption** intervient quand les particules poreuses de l'aquifère permettent au soluté, sa diffusion intra particulaire puis sa sorption sur les surfaces intérieures des particules.

Dans cette partie, nous ne tenterons pas de différencier ces phénomènes, nous engloberons dans le terme de sorption l'ensemble des processus vus précédemment.

Le processus, par lequel un contaminant se distribue entre la phase solide et la phase liquide, est appelé **partage**.

In situ, si le processus de sorption est rapide par rapport à la vitesse d'écoulement de l'eau, la concentration sorbée sur le sol atteindra un équilibre local et le processus pourra être décrit par une **isotherme de sorption à l'équilibre**.

Dans le cas inverse, où le soluté vis à vis de la surface solide sera dans un état de non équilibre locale, il faudra utiliser un **modèle de sorption cinétique** décrivant cet état de non équilibre.

1.3.2.2.1 Hypothèse de l'équilibre local ; isotherme de sorption à l'équilibre

Dans l'étude des transferts, une situation d'équilibre local correspond donc à une sorption considérée comme instantanée comparativement aux temps caractéristiques de la convection et de la dispersion.

Les isothermes de sorption sont les représentations graphiques ou les modèles mathématiques des données à l'équilibre, à une température donnée, des concentrations du polluant en solution en fonction de la teneur en polluant sorbée dans la fraction solide du sol. La modélisation de la réaction est donc fondée sur des lois de la forme $C_{s,eq} = f(C_{e,eq})$, où $C_{s,eq}$ est la concentration massique du contaminant dans la phase solide à l'équilibre (exprimée en fonction de la masse de solide sec) et $C_{e,eq}$ la concentration du contaminant en phase liquide à l'équilibre (exprimée en fonction du volume de liquide).

Dans le cas le plus simple la concentration dans le solide $C_{s,eq}$ est directement proportionnelle à la concentration en solution ($C_{e,eq}$) à l'équilibre :

$$(22) \quad C_{s,eq} = K_d \cdot C_{e,eq}$$

Avec

$C_{s,eq}$ = masse de soluté sorbé à l'équilibre par unité de masse sèche de sol [$M.M^{-1}$]

$C_{e,eq}$ = Concentration du soluté en solution à l'équilibre avec la masse de soluté sorbée sur le solide [$M.L^{-3}$]

K_d = coefficient de distribution [$L^3.M^{-1}$]

Lorsque la sorption est linéaire, K_d est appelé coefficient de partage et ce coefficient représente la pente de l'isotherme. C'est l'isotherme le plus simple et le plus utilisé pour décrire le partage entre la phase dissoute et la phase sorbée.

Par contre, si l'isotherme de sorption n'est pas linéaire, le coefficient K_d dépend de la concentration du contaminant ($C_{s,eq}$ $C_{e,eq}$). Pour représenter les isothermes non linéaires dans les sols, le modèle de Freundlich est souvent utilisé.

$$(23) \quad C_{s,eq} = K_{fr} C_{e,eq}^{1/n}$$

K_{fr} est le coefficient de sorption de Freundlich et $1/n$ est un exposant empirique. Si $1/n=1$, le modèle de Freundlich est équivalent à l'isotherme de sorption linéaire. Il est à noter que la valeur de K_{fr} dépend des unités de $C_{s,eq}$ et $C_{e,eq}$, aussi des précautions doivent être prises si des valeurs de différentes études sont comparées.

Les isothermes de Langmuir et BET sont d'autres modèles qui décrivent les processus de sorption non linéaire dans les sols. Les deux, à l'origine ont été développés pour l'adsorption des gaz sur solide. Le modèle de Langmuir prend en compte une concentration maximale (plateau) sorbée sur le sol ($C_{s,eq,max}$).

$$(24) \quad C_{s,eq} = \frac{K_l C_{s,eq,max} C_{e,eq}}{1 + K_l C_{e,eq}}$$

K_l est le coefficient de sorption de Langmuir. Pour de très faibles concentrations et $K_l C_{e,eq} \ll 1$, le modèle de Langmuir représente une relation linéaire analogue à celle décrite par l'isotherme linéaire ($K_l C_{s,eq,max} = K_d$). Pour des valeurs de $K_l C_{e,eq} \gg 1$, $C_{s,eq}$ tend vers $C_{s,eq,max}$. L'isotherme de type Langmuir permet de décrire des réactions (mécanismes) de complexation de surface entre les espèces suivies et les sites activés du sol.

Le modèle BET a été développé par [BRUNAUER, 1938] pour l'adsorption des gaz sur la surface des solides. En plus de l'adsorption de couches multimoléculaires, il prend en considération la condensation capillaire du soluté dans les méso pores (2nm-50nm) :

$$(25) \quad C_{s,eq} = \frac{K C_{s,eq,max} C_{e,eq}}{(C_{sat} - C_{e,eq}) \left[1 + (K-1) \frac{C_{e,eq}}{C_{sat}} \right]}$$

Avec C_{sat} = Concentration de vapeur saturante (ou solubilité dans l'eau en milieu aqueux). Si $C_{e,eq} \ll C_{sat}$, on retrouve une relation linéaire entre les concentrations en phase aqueuse et solide. Si $C_{e,eq}$ tend vers C_{sat} , $C_{s,eq}$ devient infiniment grand (condensation capillaire de la vapeur, précipitation ou agglomération) [GRATWHOL, 1998].

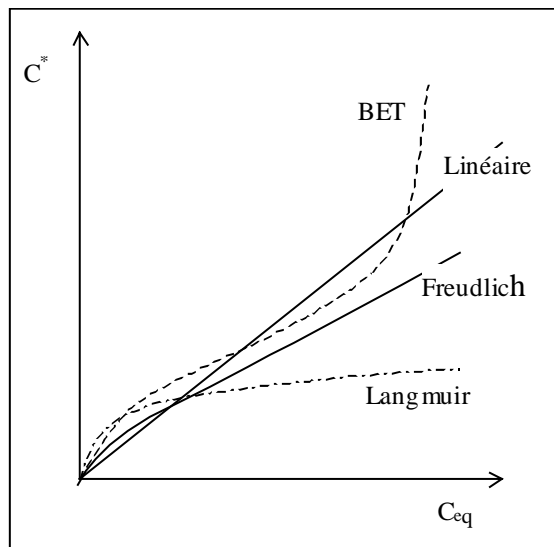


Figure 10 : Différents modèles d'isotherme de sorption [GRATHWHOL, 1998]

1.3.2.2 Hypothèse du non équilibre ; modèle cinétique

Tous les modèles de sorption à l'équilibre supposent que les processus de sorption sont rapides par rapport à d'autres phénomènes affectant la concentration du contaminant en solution (advection, dispersion...). Initialement on pensait du fait des faibles vitesses d'écoulement, que les conditions d'équilibres étaient réalisées. Néanmoins, des recherches de laboratoire et de terrain ont révélé que dans beaucoup de cas, l'hypothèse de l'équilibre local était non valide.

Les données de sorption obtenues en batch ont montré un comportement en deux étapes vis à vis de l'équilibre : une étape initiale courte et rapide suivie d'une étape longue et lente. Généralement environ 50% de la sorption (ou désorption) se déroule sur une période de quelques minutes à quelques heures, le reste pouvant aller jusqu'à plusieurs mois [KARICKOFF, 1979 ; BALL, 1991].

Si l'équilibre local n'est pas atteint, l'utilisation d'un modèle décrivant l'état de non équilibre est nécessaire. Avec un modèle cinétique, le transport du contaminant est lié à une équation appropriée pour décrire la vitesse à laquelle le contaminant est sorbé ou désorbé de la surface du solide. Généralement les modèles cinétiques considèrent une approche à deux compartiments, qui peuvent prendre deux formes différentes : modèle chimique et modèle physique, selon le mécanisme supposé être responsable de l'étape limitante du phénomène de non équilibre.

a/ Modèle chimique

Dans ces modèles, le non-équilibre est supposé être le résultat de la cinétique de sorption à la surface du solide. Le sorbant est supposé avoir deux classes de site, où pour l'une la réaction de sorption est instantanée et pour l'autre la sorption est limitée cinétiquement. L'étape limitée cinétiquement est décrite par une cinétique de premier ordre tandis que l'autre est

représentée par une isotherme de sorption à l'équilibre. Le modèle à deux compartiments a été développé par [SELIM, 1976].

$$(26) \quad \frac{\partial S_I}{\partial t} = FK_d \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$(27) \quad \frac{\partial S_{II}}{\partial t} = \alpha[(1-F)K_d C - S_{II}]$$

Avec

S_I = concentration sorbée [$M.M^{-1}$] sur les sites instantanés

S_{II} = concentration sorbée [$M.M^{-1}$] sur les sites à cinétique limité

F = représente la fraction de soluté pour laquelle la sorption est instantanée

C = concentration en phase aqueuse [$M.L^{-3}$]

K_d = coefficient de distribution à l'équilibre [$L^3.M^{-1}$]

α = coefficient de transfert de masse (1/T)

La discrétisation de la surface du sorbant en deux catégories de classes de sites se différenciant par leur temps de réaction de sorption peut être étendue à un plus grand nombre de classes, chacune avec sa propre constante de transfert. Le cas limite correspond à une distribution continue de sites, où la population des sites est représentée par une constante de distribution.

La réaction de sorption des composés organiques hydrophobes montre de faibles valeurs d'énergie d'activation incompatibles avec l'utilisation d'un modèle chimique. Cependant, [BRUSSEAU, 1991] a interprété en terme de mécanismes physiques les modèles chimiques en reliant le coefficient (α) de transfert de masse aux paramètres de diffusion intra particulaire, introduits dans la partie suivante (coefficient de diffusion effectif, tortuosité, diamètre des particules). Ainsi, l'utilisation de modèle chimique, pour la description du non-équilibre local de sorption des composés organiques hydrophobes, devient cohérente.

b/ Modèle physique

Avec ce modèle, le processus de sorption à l'interface solvant-sorbant est supposé instantané : c'est la vitesse de transport qui contrôle la cinétique de sorption. Le concept sur lequel repose ce modèle est basé sur l'existence de deux régions différentes de l'eau du sol (une région mobile et une région immobile ; Figure 11). La région immobile se situe dans la microporosité intra particulaire et l'eau pendulaire (film à la surface des particules). Le transport du soluté par advection-dispersion est supposé limité à la région mobile, tandis que le transport dans la région immobile est supposé se faire uniquement par diffusion [BRUSSEAU, 1989]. Le phénomène de non-équilibre est alors une conséquence du transfert entre ces deux régions. Il est important de noter que le phénomène de non équilibre attribué à un mécanisme physique de transport concerne à la fois les solutés sorbables et les non sorbables. Il faut souligner aussi que le mécanisme responsable du non équilibre physique est

le transport, et que la cinétique de sorption est négligée. Si la définition de la sorption se limite aux processus se déroulant à l'interface solide-liquide, il serait plus juste de l'appeler non équilibre de transport plutôt que non équilibre de sorption.

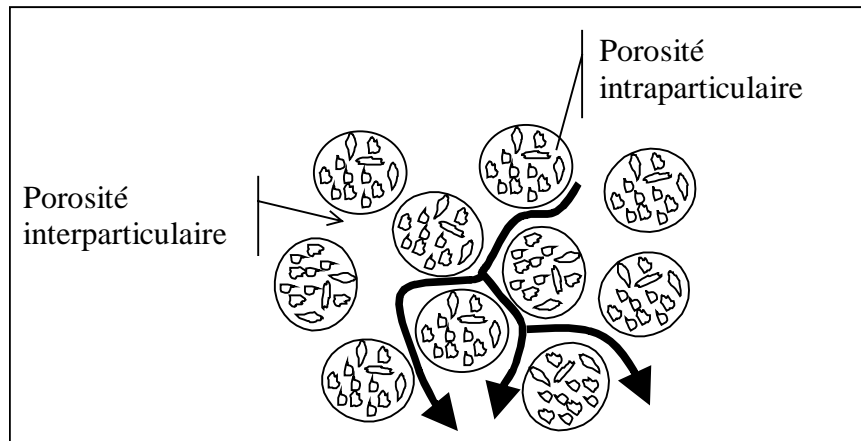


Figure 11 : Système eau mobile et eau immobile

Le plus souvent ce processus de transfert par diffusion est décrit par la loi de Fick et implique plusieurs mécanismes: (1) transport par advection-dispersion vers la couche limite (film) ; (2) transport par diffusion à travers le film et (3) diffusion intra particulaire. Généralement c'est la diffusion intra particulaire qui se révèle être l'étape limitante, les autres pouvant être le plus souvent négligées. La description du mécanisme à l'échelle de la particule considérée sphérique est alors décrite par la deuxième loi de Fick en coordonnée sphérique:

$$(28) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right]$$

Avec

r = distance par rapport au centre de la particule [L]

D_a = coefficient de diffusion apparent (constant pour une sorption linéaire) [L^2T^{-1}]

C = concentration dans la phase aqueuse immobile [ML^{-3}]

Le coefficient de diffusion apparent est inférieur au coefficient de diffusion effectif car dans le cas de la diffusion apparente, il y a un retard induit par le processus de sorption dans la porosité intra particulaire. Pour une distance r égale au rayon de la particule, on obtient la concentration présente à l'interface eau immobile / eau mobile. Les différentes solutions de l'équation (27) sont disponibles dans [GRATWHOL, 1998]. Ce modèle diffusionnel ne permet pas de décrire le processus de sorption ou désorption instantanée, c'est pourquoi [BALL et ROBERTS, 1991] ont introduit un terme correcteur dans la forme de la solution de

cette équation. Ce modèle est largement utilisé par [GRATHWOHL, 1991] pour prendre en compte l'hypothèse du non équilibre local lors de certaines études réalisées en Batch.

1.3.2.2.3 Sorption des composés organiques hydrophobes

Les composés organiques hydrophobes (COH) sont des molécules avec différents degrés de polarité. La solubilité de ces composés dans l'eau est fonction de leur degré d'attraction avec les molécules polaires de l'eau. Cette attraction dépend de la polarité du COH concerné. Les COH peuvent être dissous dans un grand nombre de solvants organiques mais ont une faible solubilité dans l'eau. Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, ces molécules tendent à être attirées par des surfaces moins polaires que l'eau. On retrouve peu de sorptions de COH sur les surfaces purement minérales [GRIFFIN, 1980]. Seules les surfaces minérales constituées d'au moins 1% de carbone organique (f_{oc}) sont concernées par le processus de sorption des COH, [KARICKOFF, 1979]. D'après [CHIOU, 1989] le processus de sorption des COH pourrait être interprété comme le partage du composé entre la phase organique du sol et la phase aqueuse, telle que la distribution du composé dans un système bi-phasique liquide (octanol/eau, K_{ow}). Dans ces conditions la sorption pourrait être décrite par un simple coefficient de partage K_{oc} [$L^3.M^{-1}$] :

$$(29) \quad K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

On retrouve aussi dans la littérature un coefficient K_{om} basé sur la matière organique contrairement à K_{oc} qui se réfère au carbone organique du sol. Etant donné que la masse de matière organique est plus élevée que la masse de carbone organique, K_{oc} est plus grand que K_{om} . Il existe des équations empiriques permettant de relier K_{oc} et K_{om} [OLSEN et DAVIS, 1990].

[KENAGA, 1980] a proposé une relation empirique qui permet d'estimer le coefficient K_{oc} uniquement en fonction de la solubilité du composé dans l'eau :

$$(30) \quad \text{Log } K_{oc} = -0.55 \log S + 3,64$$

S étant la solubilité dans l'eau [$mg.L^{-1}$]. Le coefficient de partage K_{oc} peut aussi être estimé à partir du coefficient K_{ow} de partage octanol / eau, coefficient mesuré pour de nombreux COH. [KARICKOFF, 1979] propose la relation suivante pour les composés avec des $K_{ow} > 2$:

$$(31) \quad \text{Log } K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21 \Rightarrow K_{oc} = 0.62 K_{ow}$$

L'application de ces différentes relations empiriques construites à partir de K_{ow} et de S peut poser des problèmes car certains composés organiques de même solubilité dans l'eau présentent de grandes différences de K_{ow} . C'est pourquoi des auteurs ont proposés une approche plus fondamentale basée sur la structure moléculaire des composés [KOCH, 1983].

1.3.2.3 Processus de dissolution

Lorsque des HAP sont présents dans le sol sous forme dissoute dans une phase organique complexe, le relargage vers la phase liquide est régi par un mécanisme de dissolution. La phase organique complexe est souvent appelée Phase Liquide Non Aqueuse (PLNA). Si les conditions d'équilibre sont réalisées entre la phase mobile et la PLNA, les concentrations en solution sont égales à celles prévues par la loi de Raoult, dans le cas contraire il faut prendre en compte les aspects cinétiques du transfert.

1.3.2.3.1 Equilibre chimique : loi de Raoult

La loi de Raoult décrit le comportement à l'équilibre d'un soluté dans un mélange idéal de deux phases. A l'équilibre le potentiel chimique de chaque soluté (espèce) est uniforme dans chaque phase.

La concentration d'un composé individuel i ($C_{i,e,eq}$) mis en solution à partir d'une PLNA, à l'**équilibre** avec l'eau, est donnée par la loi de Raoult :

$$(32) \quad C_{i,e,eq} = \chi_i \gamma_i S_{i,e}$$

où χ_i , γ_i et $S_{i,e}$ sont respectivement la fraction molaire [$n_i / \sum n_i$], le coefficient d'activité dans la PLNA et la solubilité dans l'eau pure du composé i [$M.L^{-1}$]. Le coefficient d'activité dans la PLNA décrit la déviation par rapport à un comportement idéal, il est dans beaucoup de cas (molécules non polaires ou peu polaires) considéré égal à 1.

La loi de Raoult est appliquée à l'équilibre. Son utilisation pour des mélanges complexes (PLNA) et avec des cinétiques individuelles différentes est courante dans la littérature. Lors de la phase de dissolution aboutissant à l'équilibre (loi de Raoult), ce sont par exemple les constituants de plus forte solubilité qui sont mis en solution majoritairement dans un premier temps. Par conséquent, la composition de la PLNA et donc les fractions molaires changent au cours du temps. Par exemple, si un constituant avec une forte solubilité est mis en solution relativement rapidement, parallèlement sa fraction molaire dans la PLNA diminue. Sa concentration molaire en phase aqueuse va donc baisser avec le temps, tandis que la

concentration molaire en phase aqueuse des constituants les moins solubles, donc les plus persistants de la PLNA, augmente avec le temps.

1.3.2.3.2 Cinétique de dissolution

La dissolution de la PLNA est généralement considérée comme un processus au transfert de masse limité cinétiquement. Un modèle simple suppose que la diffusion des constituants se fait à partir de l'interface PLNA/eau au travers d'un film d'eau immobile (épaisseur δ) adsorbé à la surface de la PLNA. Le flux de dissolution est alors dans ce cas décrit par l'équation du premier ordre:

$$(33) \quad F = \frac{D_{aq}}{\delta} (C_{i,e,0} - C_{i,e})$$

où D_{aq} est le coefficient de diffusion en milieu aqueux, $C_{i,e}$ et $C_{i,e,0}$ sont respectivement la concentration du composé i dans la phase mobile (aqueuse) et la concentration à l'interface. Pour les liquides organiques purs (un seul constituant) et l'eau, $C_{i,e,0}$ est égale à la solubilité dans l'eau. Lorsque la phase organique est une PLNA (plusieurs constituants), $C_{i,e,0} = C_{i,e,eq} = C_{sat}$, calculée avec la loi de Raoult. Le rapport D_{aq}/δ est généralement assimilé à un coefficient de transfert de masse k [$L.T^{-1}$].

La vitesse de dissolution peut s'écrire [YEOM, 1996] :

$$(34) \quad \frac{dC_{i,e}}{dt} = k \cdot s (C_{i,e,0} - C_{i,e})$$

avec s la surface spécifique interfaciale [$L^2.L^{-3}$].

On trouve aussi dans la littérature, d'autres modèles plus complexes considérant la diffusion au travers deux films adjacents (modèle du double film). Un premier film à la périphérie de la PLNA et le second constitué par l'eau immobile.

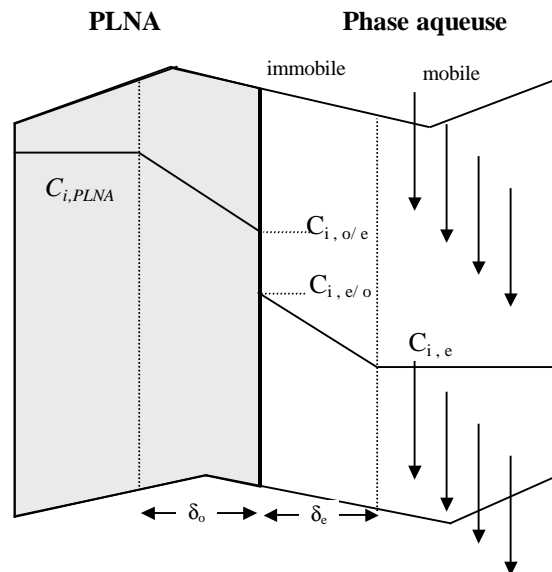


Figure 12: vue schématique du modèle à deux film stagnants: Le transfert de masse à travers les deux films est supposé contrôlé par la seconde loi de Fick. A l'interface de chacun des films, l'équilibre est supposé atteint et les concentrations de chaque coté sont données par les coefficients de partage entre la phase organique et l'eau. δ_o et δ_e sont les épaisseurs de chacun des films. $C_{i,PLNA}$ et $C_{i,e}$ sont respectivement les concentrations dans la phase organique et l'eau.

La concentration du contaminant à travers le film organique diminue de la concentration initiale ($C_{i,PLNA,t0}$) dans la PLNA jusqu'à la concentration à l'interface PLNA / eau ($C_{i,o/e}$). A la limite entre les deux films, le contaminant organique quitte la phase organique pour entrer dans la phase aqueuse [POWERS, 1991].

Le calcul du flux à travers les deux films nécessite les hypothèses suivantes :

- la concentration dans l'eau mobile est constante et proche de zéro ; $C_{i,e} = 0$,
- le flux de contaminant à travers les deux films est soumis à des conditions constantes,
- la concentration à l'interface PLNA/eau ($C_{i,e/o}$) est à l'équilibre (concentration à saturation dans l'eau, calculé selon la loi de Raoult).

1.3.2.4 Influence des paramètres physico-chimiques sur les mécanismes de transfert des HAP en phase liquide et sur la solubilité des HAP

Les paramètres environnementaux (scénario) peuvent avoir une influence sur la solubilisation des HAP et sur les mécanismes de sorption et de dissolution. Nous allons présenter successivement l'influence des paramètres cosolvant, température, de la matière organique naturelle (MON), du vieillissement, de la force ionique, du débit, et enfin du pH.

1.3.2.4.1 Cosolvant

La présence de molécules organiques dans l'eau peut influencer le comportement des molécules organiques hydrophobes.

En ce qui concerne la **solubilité**, des molécules codissoutes peuvent influencer la formation des cavités entre les molécules d'eau, réceptacles des composés organiques hydrophobes.

Trois cas peuvent se produire :

(1) lorsque les molécules organiques représentent plus de 10% en volume de la solution (pas assez d'eau pour toutes les hydrater), elles agissent elles-mêmes comme solvant (cosolvant). Elles participent aussi à la formation des cavités, en proportion de leur fraction dans la solution [YALKOWSKY, 1976]. La solubilité apparente du composé *i* peut être calculée d'après :

$$(35) \quad \log S_{i,m} = \log S_{i,e} + \sigma f_c$$

avec $S_{i,m}$ la solubilité dans le mélange (eau / cosolvant), $S_{i,e}$ la solubilité dans l'eau pure, f_c la fraction du cosolvant dans la solution et σ le pouvoir du solvant (pente du graphique représentant le log de la solubilité en fonction de f_c).

(2) Lorsque les molécules sont présentes dans de plus petites proportions, elles se logent dans les cavités créées par les molécules d'eau. Si cette hydratation (formation des cavités) est partagée avec les molécules hydrophobes, alors la solubilité de ces dernières sera diminuée [BANERJEE, 1988]. On parle alors de cosolutes.

(3) Finalement, quand les molécules organiques sont présentes dans des proportions infimes, on peut s'attendre à ne voir aucun changement dans la solubilité du composé organique hydrophobe suivi. C'est le cas d'un mélange d'hydrocarbures de faible solubilité en solution, la solubilité de chacun n'est pas influencée par celle des autres [LEINONEN, 1973].

En raison de leur polarité et de leur solubilité infinie, les cosolvants tel que le méthanol ne présentent pas de sorption avec le sol [WOOD, 1990 et BRUSSEAU, 1991^b]. La présence de cosolvants aurait une incidence sur le **processus de sorption** [RAO, 1985]: la présence de cosolvant influence le coefficient de partage K_d , le coefficient α , et la fraction F du modèle chimique de sorption (équations (26) et (27)). Le coefficient K_d diminue avec une augmentation de la fraction de cosolvant.

$$(36) \quad \log K_d^m = \log K_d - \beta \sigma f_c$$

Avec K_d^m est le coefficient de partage du contaminant dans la solution contenant le cosolvant, K_d est le coefficient de partage dans l'eau, β est un paramètre empirique introduit pour prendre en compte l'augmentation de la solubilité du contaminant (équation (35)). Le coefficient de transfert α , augmente avec la fraction volumique de cosolvant selon la relation [JI, 1998]:

$$(37) \quad \log \alpha^m = \log \alpha - a \alpha \sigma f_c$$

$$(38) \quad F_m = F \quad 0 \leq f_c \leq 0,2$$

$$(39) \quad F_m = F - b(f_c - 0.2) \quad 0.2 \leq f_c \leq 1$$

Où, F_m représente la fraction de soluté pour laquelle la désorption est instantanée et a et b sont des paramètres empiriques.

[PIGNATELLO, 1999] a montré une influence du pyrène sur la cinétique de désorption du phénanthrène, le pyrène défavoriserait la sorption du phénanthrène sur la matière organique naturelle du sol, autorisant ainsi le phénanthrène à se déplacer plus rapidement dans la matrice.

Pour la **dissolution**, la présence de cosolvant ne semble pas influencer le coefficient de transfert de masse dans l'équation (34) [JI, 1998].

1.3.2.4.2 Température

La température des eaux naturelles peut varier entre 0 et 35°C. La **solubilité** des HAP est fortement dépendante de la température. En passant d'une température de 4°C à 30°C, la solubilité du phénanthrène et de l'anthracène est multipliée respectivement par 3,4 et 4,6 [SCHARZENBACH, 1993]. [REZA, 2002] a étudié la solubilité des HAP en fonction de la température à l'aide d'un dispositif d'extraction en phase solide dans une colonne, couplé à une analyse en ligne par chromatographie liquide. La solubilité de l'anthracène dans l'eau passe de 15,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour une température de 9°C à 212 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour une température de 50°C. En supposant l'enthalpie de dissolution d'un composé organique quelconque constante sur l'échelle de température considérée, la solubilité des HAP dans l'eau peut être décrite par l'équation de Van't Hoff :

$$(40) \quad \ln \chi = \frac{\Delta H_s}{RT} + C$$

Avec χ la solubilité exprimée en fraction molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin, C est une constante.

La température influence aussi le processus de **sorption**. Le coefficient de partage K_d augmente de 1-1,6 fois avec une diminution de la température de 22°C [PIATT, 1996]. La fraction F (fraction instantanément désorbable définie dans le modèle chimique cinétique, équations (26) et (27)) ne semble pas être influencée par une variation de température de 22°C. La constante α quant à elle diminue de 1,2-2,6 fois avec une diminution de 22°C.

En ce qui concerne l'effet de la température sur le mécanisme de **dissolution**, [MAHJOUB, 2000] relate une augmentation du coefficient de transfert k (équation (34)) lors de la dissolution d'un goudron dans l'eau: le coefficient de transfert k du phénanthrène passe de 0,734 m.s⁻¹ pour T=9°C à 1,253 m.s⁻¹ pour T=35°C. Cet auteur suppose que cette augmentation de k est due à une augmentation du coefficient de diffusion à l'interface entre la phase organique et l'eau.

1.3.2.4.3 Matière Organique Naturelle

Sous le nom de matière organique naturelle (MON), on fait généralement référence à des substances organiques, telles que les macromolécules dissoutes ou particules de sols, sédiments en suspension dans l'eau. La caractéristique de ces substances est qu'elles possèdent un domaine hydrophobe et un domaine hydrophile. Lorsqu'elles sont dans l'eau, elles sont conceptualisées comme une phase à part, non aqueuse, qui peut retenir les composés organiques hydrophobes. Dans un milieu poreux comme un sol, la MON est mobile, donc participe au transport [JOHNSON, 1995]. La MON a une influence sur la **solubilité**. L'interaction entre un composé organique hydrophobe et la MON est supposée instantanée comparativement aux vitesses d'écoulement. De plus, la sorption est considérée comme linéaire. Il en résulte que la solubilité apparente est représentée par la fraction dissoute mais aussi la fraction associée à la MON [CHIOU, 1986] :

$$(41) \quad \frac{S_{i,m}}{S_{i,e}} = 1 + K_{i,m} MON$$

où $S_{i,m}$ est la solubilité apparente dans la solution de MON, $S_{i,e}$ est la solubilité dans l'eau pure, $K_{i,m}$ est le coefficient de partage du composé organique hydrophobe entre l'eau et la MON et MON est la concentration de la matière organique naturelle dans l'eau.

Selon la littérature, une partie des MON est susceptible d'être sorbée sur le milieu poreux [JARDINE, 1992], ce qui augmenterait la **sorption** du composé organique hydrophobe. De plus le complexe MON/ contaminant peut aussi se sorber sur le milieu poreux.

Il n'existe pas d'informations précises sur l'effet des MON sur la cinétique de **dissolution** des PLNA. Cependant, d'après [BRUSSEAU, 1998], la MON n'aurait pas d'influence directe sur le mécanisme de dissolution des gouttelettes de goudrons.

1.3.2.4.4 Vieillessement

Les contaminants hydrophobes sorbés sur le sol peuvent voir leurs interactions de **sorption** évoluer dans le temps. Certaines études ont montré que le prolongement du temps de contact entre le polluant et le sol entraînait une plus forte adsorption ainsi qu'une plus grande résistance à la désorption [HATZINGER, 1995]. De plus de nombreux auteurs ont observé un phénomène d'hystérésis se traduisant par un décalage significatif entre les équilibres d'adsorption, et de désorption [BECK, 1995]. Dans certains cas, ce phénomène est un artefact expérimental. Dans d'autres cas, l'hystérésis apparente peut être attribuée aux conditions expérimentales qui ne permettent pas d'atteindre les états d'équilibre réels d'adsorption et de désorption [HUANG, 1998]. [CONNAUGHTON, 1993] a observé que la fraction résistante était généralement plus importante dans les sols de sites réels. Dans de tels cas, l'atteinte de l'équilibre de désorption exigerait des durées de contact avec l'eau bien plus longues que celles qui sont classiquement utilisées au laboratoire. Dans un nombre relativement limité de cas, le phénomène d'hystérésis paraît bien réel, probablement dû à l'établissement d'interactions plus ou moins irréversibles entre le polluant et le sol. On assiste donc à la formation d'une fraction de polluants non extractible de la phase solide. Cette fraction est souvent désignée sous le terme de « résidus liés ». La modification de la désorbabilité et de l'extractibilité des polluants avec le temps et la formation de résidus liés sont très peu prises en compte dans les modèles de description du comportement des polluants dans les sols. En effet, de nombreuses réactions bio-physico-chimiques avec des cinétiques très variées peuvent avoir lieu dans/entre les différents compartiments du sol avec des conséquences complexes. En ce qui concerne la **dissolution**, le vieillissement provoquerait une transformation du film interfacial, ce qui diminuerait le coefficient de transfert k [$m.s^{-1}$] (équation (34) [MAHJOUB, 1999]).

1.3.2.4.5 Force ionique ou sels dissous

Défini en fonction de la concentration molaire C et la charge Z de l'ensemble des ions i composant la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (40)$$

la force ionique I (40) des solutions du sol est un paramètre intervenant à différents niveaux dans les mécanismes de transfert/transport solide/liquide mais aussi dans la formation des colloïdes, de la déstructuration du sol etc. La force ionique des eaux marines est d'environ 1 M, des eaux souterraines d'environ 0,1 M et des eaux de surface d'environ 0,01 M [TAN, 1993]

Il a été observé que les espèces ioniques prédominantes dans les eaux naturelles (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) diminuaient souvent par effet de compétition, la **solubilité** dans l'eau des molécules organiques hydrophobes. [MAHJOUR, 2000] a montré que les solubilités du phénanthrène et du naphthalène étaient plus faibles lors de la dissolution d'un goudron dans une solution de KCl à 1g.L^{-1} que dans l'eau permutée. La présence de cations dissous dans la phase aqueuse diminuerait le coefficient de partage K_{oc} lors de la **sorption** du phénanthrène sur des acides humiques issus de sols [JONES, 1999]. Cet effet sur K_{oc} serait plus important avec un cation trivalent comme Al^{3+} qu'avec un cation monovalent comme Na^+ . La conformation des acides humiques qui détermine l'accessibilité des composés organiques hydrophobes aux sites de sorption, serait dépendante des cations en solution.

1.3.2.4.6 Débit

Le débit de percolation peut intervenir sur l'épaisseur du film d'eau situé à la surface de la PLNA et donc modifier le coefficient de transfert dans le mécanisme de **dissolution**. Une augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une diminution de l'épaisseur du film, donc une augmentation du coefficient de transfert et, en conséquence la quantité de contaminant présent dans l'eau mobile [GRATHWOHL, 1998]. Le débit est en partie responsable des conditions d'équilibre ou de non équilibre local dans les mécanismes de **désorption** et de **dissolution**, puisqu'il détermine le temps de contact dans un dispositif percolant.

1.3.2.4.7 PH et potentiel

Le pH, s'il n'a pas d'influence directe sur les molécules organiques hydrophobes, peut en avoir sur les métabolites de dégradation. Le pH peut également contrôler les conditions de biodégradation. Le pH influe indirectement sur la force ionique de la solution du sol et, à travers elle, sur l'ensemble des mécanismes de répartition solide/liquide.

Le potentiel-redox est un paramètre primordial lors des dégradations biotiques et abiotiques car il caractérise le pouvoir oxydant ou réducteur du milieu.

1.3.2.5 Transport particulaire

Les colloïdes sont des particules solides, de très faibles solubilités dans l'eau, dont le diamètre est compris entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Parmi les colloïdes présents

dans les sols, on retrouve des macromolécules telles que les substances humiques, des microorganismes, des fines gouttelettes de liquides organiques insolubles, et des matières minérales [McCARTHY, 1989].

Lorsqu'une partie des polluants dissous se fixe sur ces colloïdes [ROY, 1998], il se crée une seconde phase mobile. Les colloïdes, pour participer au transport des polluants, doivent tout d'abord être relargués dans l'eau. Ceci se produit généralement par dissolution/précipitation chimique, activité biologique ou désagrégation d'agrégats stables. Les colloïdes sont mobiles, leur surface est telle que les colloïdes se repoussent entre eux. En effet ceci évite qu'ils se rapprochent les uns des autres pour former de plus grosses particules. Dans le même temps, la taille des pores du sol doit être suffisante pour éviter l'élimination des colloïdes, de la suspension, par effet filtrant.

Les colloïdes possèdent généralement des charges négatives à leur surface, ce qui provoque la répulsion des colloïdes entre eux. Cependant, des cations dissous dans la solution peuvent modifier la répartition des charges à la surface et diminuer la répulsion des colloïdes entre eux. Les colloïdes sont alors susceptibles de se rapprocher pour former des plus grosses particules qui ne sont plus mobiles. La présence de sels dissous dans la solution de lixiviation permet donc de stabiliser le sol vis à vis du transport particulaire.

[COMMANS, 2000] a montré par des tests Batch que le relargage des HAP était fortement lié au relargage de gros colloïdes, diamètre compris entre 0,45 et 12 μm . Lors de tests par percolation [BOUCHEZ, 1996] a montré que le relargage des HAP était plus important pendant les premières heures de lixiviation. Cet auteur suppose que ce relargage initial massif est en relation avec le relargage de colloïdes dans la phase mobile.

I.4 Les tests de lixiviation

La **lixiviation** est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques, contenus ou fixés sur une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes chimiques ou biologiques [Académie des Sciences, 1998].

La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition du matériau à l'infiltration naturelle ou aux précipitations ou au laboratoire par la mise en œuvre de tests en batch de lixiviation ou de percolation en colonne.

Deux grandes classes de tests de lixiviations peuvent être distinguées:

- Les tests en batch
- Les tests en colonne.

Les caractéristiques du comportement en lixiviation/percolation déterminées par chacun de ces tests ne doivent pas être confondues, les phénomènes mis en évidence étant

qualitativement différents. Les tests en batch sont généralement utilisés pour étudier les cinétiques de mise en solution des composés à partir d'une phase solide et déterminer des isothermes d'adsorption et désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs sur le relargage comme l'étude des phénomènes de non-équilibre [BRUSSEAU, 1989], de vieillissement [MAJHOUB, 1999]. La plupart de ces essais rapportés dans la littérature sont réalisés sur des matrices (sols) artificiellement pollués.

Deux types de tests doivent être distingués au sein des systèmes batch. Dans le cas d'un système batch parfaitement agité, l'hypothèse émise est celle d'un système particulaire complètement dispersé où toutes les surfaces des particules de sol en suspension sont exposées au lixiviant. A l'issue du temps de contact, la fraction liquide après séparation d'avec la suspension est analysée.

Dans un système « batch renouvelé » le liquide surnageant peut être renouvelé de manière séquentielle. Ces renouvellements séquentiels peuvent être faits soit dans le cas d'un système particulaire parfaitement dispersé [BAYARD, 1997], soit dans un système où la phase solide poreuse est consolidée, dans ce dernier cas la diffusion moléculaire dans le solide joue un rôle prépondérant [Compact Granular Leaching Test, NVN 7347].

Dans les tests en colonne, les échantillons mis en œuvre sont des systèmes structurés. La solution lixiviante s'écoule à travers une colonne de sol de manière ascendante ou descendante, puis est collectée par fraction est analysée. Les particules de sols sont immobiles et la solution de lixiviation s'écoule par percolation entre ou à travers les particules de solides en entraînant les constituants dissous. En raison de la structure du sol et de la géométrie des pores, seule une fraction de la surface totale des particules entre en contact avec la solution lixiviante. Les tests en colonne sont généralement employés dans l'intention de simuler les conditions du terrain.

1.5 Conclusion

De nombreux travaux ont été réalisés sur les processus de désorption et de dissolution de phase liquide non aqueuse comme source de contamination des eaux souterraines. Une partie des résultats de ces études ont abouti à la formulation de modèles de transfert de masse. De telles expériences ont généralement été conduites pour des systèmes idéaux et homogènes. Fréquemment le milieu est contaminé artificiellement sous des conditions contrôlées de laboratoire. Cette contamination est généralement simple et maîtrisée puisque constituée de quelques polluants.

Pour étudier la mobilité de la pollution dans un sol de site industriel, l'identification des mécanismes contrôlant le relargage est indispensable. On distingue deux situations extrêmes :

le cas où le relargage est contrôlé par la désorption des molécules organiques, respectivement le cas où le relargage est contrôlé par la dissolution de phase liquide non aqueuse. Néanmoins, dans les deux cas, les contaminants s'accumulent dans l'eau traversant le milieu poreux. Si la zone contaminée est assez longue, les conditions d'équilibre peuvent s'établir après une certaine distance de contact sol/nappe. Dans le cas de la dissolution, la concentration à l'équilibre correspond à la limite de solubilité, tandis que lors de la désorption, elle est déterminée d'après le coefficient de partage K_d [GRATHWOHL, 1998]. Dans des conditions d'équilibre, la concentration maximale possible dans l'eau est atteinte, ce qui permet un calcul simple en fonction du processus de relargage. Par contre dans des conditions de non équilibre, le relargage se fait avec un gradient de concentration maximum. La longueur à parcourir pour atteindre un état d'équilibre est fonction du processus de relargage (dissolution, désorption). D'après [EBERHARDT, 2002], dans les zones contaminées par des Phase Liquides Non Aqueuse (PLNA), l'équilibre est atteint rapidement et la concentration du contaminant est donnée par la solubilité du contaminant (loi de Raoult). Par contre, il semblerait que dans les zones où le relargage est contrôlé par la désorption, les conditions d'équilibre ne soient pas réalisées. Le calcul des concentrations en phase aqueuse doit donc se faire à partir des modèles de transport introduits précédemment.

Relativement peu de travaux existent sur les phénomènes de transport particulaire lors de la lixiviation des sols, cependant l'idée de la prise en compte des polluants transportés sous forme particulaire est de plus en plus souvent évoquée.

Notre objectif est d'étudier la mobilité des HAP dans un sol de site industriel. L'étude va consister à identifier le/les processus de relargage majoritaires (dissolution et/ou désorption, transport particulaire) dans un sol de site industriel et à évaluer l'influence de paramètres pertinents sur le/les processus de relargage majoritaires. Mais tout d'abord, commençons par décrire les caractéristiques de la pollution du sol étudié.