Année 2009

THÈSE

En vue de l'obtention du

grade de docteur de

L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : Institut National Polytechnique de Toulouse

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par

Marius DRAGA

le 17 juillet 2009

Procédé de traitement d'une pollution aux composés organochlorés dans un milieu poreux saturé par injection de réactifs oxydo-réducteurs

Jury :

Marie-Odile SIMONNOT	Professeur INPL Nancy	Rapporteur
Mario DIAZ FERNANDEZ	Professeur Université d'Oviedo	Rapporteur
Pierre MOSZKOWICZ	Professeur INSA-Lyon	Examinateur
Maria-Aurora FERNANDEZ	Professeur INSA Toulouse	Directeur
Radu BARNA	Professeur ENSTIMAC Albi	Directeur
Jean Louis MOREL	Professeur INPL Nancy	Invité
Annette ESNAULT-FILET	Ingenieur Solétanche-Bachy	Invitée

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civile & Procédés

Unité de recherche : Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement

A ceux qui m'ont donné la vie

et à Cosmina, celle qui la rend plus intéressante…

Cette thèse a été réalisée à l'ENSTIMAC sous la direction de Mr. Radu BARNA et Mme. Maria Aurora FERNANDEZ. Je tiens à leur témoigner mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire RAPSODEE et leur exprimer toute ma reconnaissance pour avoir dirigé mes travaux.

Je remercie Mme. Marie-Odile SIMONNOT et Mr. Mario DIAZ FERNANDEZ qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de mes travaux de recherche.

Tous mes remerciements à Mr. Pierre MOSZKOWICZ, Mme. Annette ESNAULT-FILET et Mr. Jean Louis MOREL pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie aux professeurs de l'Université « Politehnica » de Timisoara qui m'ont formé et plus particulièrement à Mme. Rodica PODE.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du RAPSODEE qui a su apporter une atmosphère pleine de gentillesse tout au long de ma thèse. J'ai une pensée particulière pour les doctorants, surtout à Cristina S., Toma C., Francisco S., Marcio M..... avec lesquels j'ai passé des agréables moments au cours de mon séjour à Albi. Je leurs souhaite bon courage pour la suite.

Une pensé particulière pour mes amis d'Aurillac, Mme. Jany et Mr. Jean ROBERT, Mme. Andrée et Mr. Paul RENARD et Mr. Bernard KLEJNICKI qui ont été à mes côtés des mes premiers jours en France...en 2001.

Je ne manquerai pas d'adresser mes plus vifs remerciements a ma famille pour les encouragements et le soutien accordés tout au long des ces années.

Et en fin je voudrais remercier Cosmina pour son soutien moral et non seulement ... qui m'a permis d'aboutir

RESUME

Procédé de traitement d'une pollution aux composés organochlorés dans un milieu poreux saturé par injection de réactifs oxydo-réducteurs

Résumé :
La pollution des sols par les solvants chlorés constitue un problème environnemental majeur avec des conséquences importantes sur la pollution des eaux, et donc, sur l'utilisation de cette ressource essentielle. Parmi les procédés de traitement, l'oxydation in situ apparaît comme une alternative viable, de grand intérêt, en ce qui concerne le traitement des polluants en phase organique (DNAPL).

L'objectif principal de ce travail a été d'analyser les limitations cinétiques contrôlant l'oxydation du percloroethylène (PCE) en phase DNAPL avec des solutions de $KMnO_4$, et cela dans des conditions diverses d'opération : concentration d'oxydant, aire interfaciale, mode de contact et phases en contact, principalement. Au préalable à cette étude, des méthodes analytiques ont été développées, notamment pour l'analyse du PCE en phase aqueuse.

Dans un système homogène à température constante et en phase aqueuse la vitesse de la réaction a été mesurée et une loi cinétique a été proposée, valable dans une gamme étendue des compositions. Puis la réaction a été étudiée en système polyphasique, L/L (réacteur agité) et S/L/L (milieu poreux). La démarche consistait à déterminer dans des expériences sans oxydant (dites de dissolution) le coefficient de transfert de matière caractéristique du système, puis de l'appliquer au calcul du nombre de Hatta. Ce critère adimensionnel apporte des informations sur la localisation de la réaction, et donc sur la vitesse relative des phénomènes de transfert et réaction en série.

Dans les conditions expérimentales étudiées plusieurs régimes de fonctionnement, caractérisés par des valeurs du critère de Hatta allant de 0,03 à 3,6 ont été observés. Par conséquent, le processus d'oxydation peut être contrôlé soit par le transfert soit par la réaction, et cela que l'on soit en réacteur agité qu'en milieu poreux.

SOMMAIRE

Introduction générale et contexte 21

CHAPITRE I Etude bibliographique 27

1.1 Introduction 27

1.2 Les DNAPL 27

1.2.1 Les solvants chlorés 28

1.2.1.1 Production et utilisation des solvants chlorés 28

1.2.1.2 Pollution des sols et des eaux souterraines 29

1.2.2 Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés 30

1.2.3 Comportement des solvants chlorés dans les sous-sols et les nappes phréatiques. 31

1.2.3.1 Comportement des solvants chlorés dans la zone non saturée 32

1.2.3.2 Comportement des solvants chlorés dans la zone saturée 34

1.2.4 Effets des solvants chlorés sur l'écosystème 36

1.2.4.1 Effets des solvants chlorés dans l'atmosphère 36

1.2.4.2 Effets des solvants chlorés dans les sols et les eaux souterraines 37

1.2.4.3 Effets des solvants chlorés sur l'homme et les animaux 37

1.2.5 Les procédés développées pour la remédiation des sites contaminés par DNAPL 38

1.3 Le procédé de l'oxydation chimique in situ (ISCO) 40

1.3.1 Les méthodes d'injection des oxydants 41

1.3.2 Les oxydants 43

1.3.3 Difficultés liées à l'application de l'oxydation in situ 45

1.4 Oxydation du PCE avec $KMnO_4$ 46

1.4.1 Mécanismes de réaction 46

1.4.2 Avantages et inconvénients de l'oxydation in situ avec $KMnO_4$ 48

1.5 Conclusion 49

1.6 Références bibliographiques 51

CHAPITRE II Analyse du PCE 61

2.1 Introduction 61

2.2 Analyse du PCE dissout en phase aqueuse 62

2.2.1 Extraction avec solvants 62

2.2.2 Micro-extraction en phase solide 63

2.3 Mise au point de la méthode d'analyse par micro-extraction en phase solide 64

2.3.1 Matériels et méthodes 64

2.3.2 Préparation des solutions aqueuses de PCE 65

2.3.3 Optimisation du niveau d'agitation et du temps d'extraction 66

2.3.4 Etude de l'influence de la matrice 68

2.3.5 Limite de détection et reproductibilité 71

2.4 Détermination de la limite de solubilité du PCE dans l'eau 72

2.5 Conclusions 76

2.6 Références bibliographiques 78

2.6 Références bibliographiques 78

CHAPITRE III Etude cinétique de l'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en phase aqueuse. 83

3.1 Introduction 83

3.2 Notions théoriques de cinétique chimique 83

3.2.1 Bilan de matière dans le réacteur fermé uniforme 85

3.2.2 Dégénérescence de l'ordre de réaction 85

3.3 Matériels et méthodes 87

3.3.1 Réactifs 87

3.3.2 Préparation des solutions aqueuses 87

3.3.3 Dispositif expérimental 87

3.3.4 Mode opératoire 88

3.3.5 Analyse chimique des espèces 89

3.4 Résultats et discussion 91

3.4.1 Influence du pH sur la stœchiométrie de la réaction d'oxydation 91

3.4.1.1 Détermination expérimentale de la stœchiométrie de la réaction 92

3.4.1.2 Evolution du pH et de la conductivité. 93

3.4.2 Identification des paramètres cinétiques 94

3.4.3 Validation du modèle cinétique 99

3.4.3.1 PCE en excès stœchiométrique par rapport au $KMnO_4$ 99

3.4.2.2 Validation du modèle cinétique pour des ratios PCE /$KMnO_4$ proches de la stœchiométrie 101
3.5 Conclusions 105
3.6 Références bibliographiques 106

CHAPITRE IV Etude de l'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en système bi-phasique. 111
4.1 Introduction 111
4.2 Notions théoriques de transfert de matière 111
4.2.1 Modèle du film stagnant (Whitman, Lewis et Whitman) 113
4.2.2 Modèles basés sur le principe du renouvellement de l'interface 115
4.2.3 Modèles « combinés » de transfert de matière 118
4.2.4 Conclusions 119
4.3 Transfert de matière avec réaction chimique 119
4.3.1 Transfert de matière avec réaction chimique irréversible d'ordre 1 121
4.3.2 Régimes de fonctionnement suivant la valeur du critère de Hatta 126
4.3.3 Transfert de matière avec réaction chimique irréversible d'ordre m + n 131
4.3 Matériels et méthodes 132
4.3.1 Réactifs et techniques d'analyse 132
4.3.2 Dispositif expérimental 132
4.3.3 Mode opératoire 135
4.4 Résultats et discussion 136
4.4.1 Influence de la hauteur du PCE_{DNAPL} sur le transfert de matière 136
4.4.2 Détermination du coefficient de transfert de matière, k_L 138
4.4.3 Oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en système bi-phasique 140
4.4.3.1 Résultats expérimentaux : concentration des espèces en solution 140
4.4.3.2 Evolution de la phase PCE_{DNAPL} pendant les essais 144
4.4.3.3 Modélisation 146
4.4.3.4 Effet de la réaction chimique d'oxydation sur le transfert de matière 147
4.4.3.5 Calcul des vitesses apparentes et des facteurs d'accélération 150
4.4.3.6. Conclusions 157
4.5 Conclusions 157
4.6 Références bibliographiques 160

CHAPITRE V Oxydation du PCE en milieu poreux 165

5.1 Introduction 165

5.2 Notions théoriques sur les milieux poreux 166

5.2.1 Propriétés des milieux poreux 166

5.2.1.1 Distribution granulométrique 167

5.2.1.2 Porosité 168

5.2.1.3 Perméabilité 170

5.2.1.4 Surface spécifique 171

5.2.1.5 Degré de saturation 171

5.2.1.6 Vitesse réelle dans le milieu poreux 171

5.2.2 Ecoulement en milieu poreux homogène et saturé 172

5.2.3 Transport des solutés dans les milieux poreux homogènes 174

5.2.4 Dissolution de DNAPL dans une solution aqueuse en écoulement dans un milieu poreux 174

5.2.5 Estimation de l'aire interfaciale spécifique DNAPL/eau 177

5.3 Matériels et méthodes 180

5.3.1 Dispositif expérimental 180

5.3.2 Mise au point des conditions opératoires 181

5.3.2.1 Protocole de remplissage de la colonne 182

5.3.2.2 Caractérisation des écoulements dans la colonne 182

5.3.2.3 Protocole d'injection de la phase DNAPL dans le milieu poreux saturé en eau 182

5.3.3 Conditions opératoires 184

5.3.3.1 Essais préliminaires 185

5.3.3.2 Essais de dissolution et d'oxydation 186

5.4 Résultats et discussion 188

5.4.1 Essais préliminaires pour le choix des conditions opératoires: d_p et θ_{PCE} 188

5.4.2 Analyse de DTS : Validation des protocoles et caractérisation hydrodynamique des colonnes 192

5.4.3 Essais de dissolution 194

5.4.3.1 Détermination du $k_L a$ 195

5.4.3.2 Estimation de l'aire interfaciale a et calcul de k_L 197

5.4.4 Essais d'oxydation 201

5.4.4.1 Calcul du critère de Hatta 201
5.4.4.2 Description des zones dans la colonne 203
5.5 Conclusions 211
5.6 Références bibliographiques 213

Conclusions générales et perspectives 221

Nomenclature 229

Liste des figures 235

Liste des tableaux 243

Annexe A Caractérisation des dispositifs expérimentaux par la distribution de temps de séjours 247

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale et contexte

Un grand challenge de notre époque est la question de la protection de l'environnement afin de le préserver pour les générations à venir. Depuis la conférence des Nations Unies sur l'environnement (en juin 1972 à Stockholm), la préoccupation environnementale est devenue mondiale. De nombreux accords internationaux portant sur la protection de l'environnement ont été signés ayant comme objectif la limitation de la dégradation croissante de l'environnement, que l'on constate notamment avec le phénomène de changement climatique.

Dans le contexte de la croissance démographique, afin de prendre en compte les aspects écologiques, la nouvelle conception de développement durable (Commission mondiale sur l'environnement et le développement 1987) est basée sur des schémas viables qui concilient sous un résonnement « éthique » les trois aspects, économique, social et environnemental de toute activité humaine.

Un capital précieux à gérer qui est indispensable à toute forme de vie terrestre est l'eau douce. Malgré son omniprésence sur la planète, l'eau douce ne représente en réalité qu'un tout petit pourcentage de la quantité totale d'eau.

En ce qui concerne les ressources d'eaux souterraines, leur protection est devenue un objectif majeur dès les années 1970, due au développement technologique, industriel et agricole multipliant les risques de pollution. Cette prise de conscience a d'ailleurs été amplifiée par la pénurie d'eau potable dans le monde. Parmi les polluants rejetés dans la nature, les solvants chlorés, produits toxiques et cancérogènes, constituent un grand risque de contamination des eaux souterraines. À cause de leur masse volumique supérieure à celle de l'eau et de leur solubilité très faible, ces polluants pénètrent en profondeur dans la nappe et ainsi peuvent entretenir une pollution de longue durée. Un nombre important de sites contaminés par des solvants chlorés a été recensé, principalement dans les pays développés : environ 14400 sites aux Etats Unis [KAVANAUGH et al. 2003], 652 en France (BASOL-2009 base des données du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement

du Territoire). A cause des limitations sévères (temps de traitement long, coûts importants) de la méthode classique de dépollution, pompage et traitement en surface, plusieurs techniques agressives ont été récemment développées, capables de détruire directement les zones source de contamination.

Les bases scientifiques d'un de ces procédés de dépollution, l'oxydation chimique in situ, fait l'objet de ce travail de recherche. La méthode est basée sur l'injection des oxydants pour dégrader chimiquement les zones source de contamination et diminuer la concentration de polluant dans la nappe au dessous de la limite de concentration acceptable. L'application de cette méthode nécessite la compréhension des processus d'oxydation de la phase dissoute et de la phase DNAPL du contaminant, de la stabilité et de la réactivité des oxydants pendant leur transport dans les sous-sols, et de l'effet du sous-sol sur le comportement du couple oxydant/polluant.

Dans ce mémoire l'ensemble de ces travaux sont présentés. Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est présentée qui s'intéresse particulièrement aux polluants concernés et à leur comportement dans le milieu physique naturel. Ensuite, les différents procédés de dépollution appliqués actuellement, sont décrits, avec un développement particulier sur les procédés d'oxydation. Les composés chimiques qui seront utilisés dans ce travail (perchlorethylène, PCE, et permanganate de potassium, $KMnO_4$) seront ainsi présentés.

Dans le deuxième chapitre, la méthode d'analyse développée pour la mesure des concentrations de PCE dans l'eau est présentée. Il s'agit d'une partie fondamentale du travail car de la possibilité de mesurer ce composé découle la fiabilité des travaux ultérieurs, et la littérature est très peu satisfaisante à cet égard. A titre d'exemple, les valeurs recensées dans la littérature pour la solubilité du PCE varient de 150 à 400 $mg.L^{-1}$ pour des conditions expérimentales équivalentes. Au cours de ce travail, ce paramètre essentiel dans le cadre de ces recherches a aussi été déterminé.

Les chapitres III et IV constituent le cœur du travail. Dans le chapitre III, la loi de vitesse de la réaction d'oxydation du PCE par le $KMnO_4$ est déterminée, dans des

expérimentations réalisées en système homogène. Dans le chapitre IV, l'étude est étendue aux systèmes hétérogènes, de manière telle que les coefficients de transfert de matière, dans des conditions expérimentales définies, ont été déterminées. A partir de ces études il est possible de simuler le comportement du PCE dans un système donné, mais aussi d'analyser les différents régimes de fonctionnement et d'identifier l'étape limitante du processus de dégradation oxydative. L'importance de ces facteurs est majeure pour la mise en place et l'optimisation du procédé.

Enfin dans le cinquième chapitre, les connaissances préalablement acquises ont été appliquées afin d'estimer les conditions dans lesquelles évolue la réaction en milieu poreux. Les étapes limitant la vitesse globale d'élimination du PCE ont été identifiées théoriquement et des expérimentations ont permis de valider les résultats obtenus.

La conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude et donne les principaux objectifs de recherche pour sa poursuite en vue de son application à d'autres échelles et milieux.

Dans cette mémoire, chaque chapitre est organisé comme un travail indépendant. Ainsi, on retrouve systématiquement : un sommaire, une présentation de la littérature dans le domaine, une description des dispositifs expérimentaux mis en œuvre, une présentation des résultats suivis d'une discussion et une bibliographie spécifique.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I Etude bibliographique

1.1 Introduction

Un aquifère est une formation hydrogéologique poreuse perméable, constituée par une couche de sol et des roches, qui contient la nappe d'eau souterraine. Les aquifères représentent un réservoir naturel d'eau douce exploité pour les besoins humains. Ces réserves d'eau souterraines jouent un rôle déterminant dans la vie terrestre mais, malheureusement, aussi dans le devenir des polluants rejetés dans la nature.

La contamination des eaux souterraines par l'activité humaine peut être liée à l'évacuation des déchets d'une manière directe (évacuation d'eaux usagées ou des déchets solides) ou de manière indirecte (accidents, certaines activités agricoles intensives, exploitation minières).

La dépollution des sites contaminés est une préoccupation majeure en raison, d'une part, de l'impact de cette pollution sur l'environnement et la santé, lié notamment à la propagation des contaminants dans le milieu et leur transfert dans les nappes phréatiques et dans la chaîne alimentaire, et d'autre part des coûts exorbitants engendrés par les projets de réhabilitation.

Le recensement des sites et des sols pollués et la caractérisation des polluants mettent en évidence la contamination par les métaux lourds (cuivre, zinc, plomb, cobalt, nickel, arsenic, cadmium), les hydrocarbures légers (fuel, essence, gazole) et lourds (lubrifiants, huiles lourdes, pétrole brut), les solvants halogénés et d'autres molécules plus complexes encore (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.). Les composés organiques seraient impliqués dans près de 75 % des sites pollués [ADEME, 2009].

1.2 Les DNAPL

Les DNAPL (en anglais, *Dense Non Aqueous Phase Liquid*) sont des composés organiques liquides en conditions de pression et de température normale, peu solubles dans l'eau et

plus denses que l'eau. L'acronyme « DNAPL » a été introduit en 1970 aux Etats Unis [KUEPER et al. 2003]. Les principaux types de DNAPL comprennent les créosotes, le goudron de charbon, les diphényles polychlorures (PCB) et les solvants chlorés. Plus récemment le mercure et certaines huiles brutes sont aussi considérés comme des DNAPL.

1.2.1 Les solvants chlorés

Parmi les DNAPL, les solvants chlorés ont été produits en grandes quantités dans tous les pays industrialisés et sont les plus impliqués dans la pollution des sols et des nappes souterraines [AJO-FRANKLIN et al. 2006].

Les solvants chlorés sont produits par la substitution d'un ou plusieurs atomes d' hydrogène par le chlore dans des précurseurs chimiques tels que le méthane, l'éthylène, l'éthane [COHEN et MERCER, 1993].

1.2.1.1 Production et utilisation des solvants chlorés

La production à grande échelle des solvants chlorés dans l'industrie a commencé pendant la seconde guerre mondiale et leur utilisation s'est accentuée de façon très nette au cours des trois décennies suivantes pour répondre au besoin d'une industrialisation croissante. Les solvants chlorés sont employés couramment comme solvants, intermédiaires ou nettoyants. Les principaux solvants chlorés utilisés dans les industries sont le perchloroéthylène (PCE), le trichloroéthylène (TCE), le chlorure de méthylène (DCM) et le chloroforme (TCM).

A titre d'exemple, le perchloroéthylène est utilisée principalement :

- pour la finition et le nettoyage à sec des textiles,
- pour le dégraissage des métaux,
- dans l'industrie chimique comme intermédiaire pour la fabrication des matériaux plastiques, des peintures, des colles, des vernis, des produits décapants, des pesticides …

En ce qui concerne le trichloréthylène, il est utilisé :

- pour le nettoyage des métaux dans l'aéronautique et de l'automobile,

- comme fluide de transfert de chaleur

- comme solvant ou intermédiaire pour la fabrication des colles, des encres, des peintures et des produits phytosanitaires.

Au niveau mondial la production et l'utilisation des solvants chlorés a diminué suite à une prise de conscience de leur toxicité. En Europe occidentale, de 1974 à 1994 la consommation de solvants chlorés est passée de 920 kT par an à 400 kT par an [SFC-2008]. En 2008, en Europe, la production des solvants chlorés était d'environ 500 kT [ECSA-2008]. À titre d'exemple, aux Etats-Unis entre les années 1970 et 2000 la production de PCE a diminué de trois fois et la production de TCE a diminué de six fois [ATSDR-2007].

D'après l'Association européenne des principaux producteurs de solvants chlorés, (ECSA-European Chlorinated Solvent Association), la tendance est de diminuer annuellement, en moyenne de 4,6%, les quantités des solvants chlorés produits. Par ailleurs, en 2008, environ 20 % de la demande en solvants chlorés est assurée par le recyclage.

1.2.1.2 Pollution des sols et des eaux souterraines

Malheureusement, l'infiltration des solvants chlorés dans les milieux souterrains sur des sites de stockage ou de manipulation, leurs déversements volontaires ou accidentels lors de leur transport sont autant de sources de pollution des milieux souterrains, des sols et des nappes. Plus encore, entre les années 1940 et 1970, pour les solvants chlorés et les résidus de distillation, la pratique acceptable était le stockage direct dans des bassins ouverts creusés dans les sols. La problématique de la pollution par des DNAPL n'a été reconnue dans le monde scientifique qu'à partir des années 1980, en partie à cause de l'inexistence à grande échelle des équipements et des méthodes analytiques nécessaires pour la détection et la quantification de petites concentrations de composés organiques dans les effluents aqueux. Un facteur supplémentaire qui a contribué à la sensibilisation à

la pollution par les DNAPL a été la compréhension de l'importance de la qualité des sols et des nappes souterraines utilisées comme sources d'eau potable.

Dans le monde entier de milliers des sites pollués par des DNAPL sont recensés. Malgré la diminution de la production et de l'utilisation des solvants chlorés dans le monde entier depuis les années 1980, la liste des sites contaminés par DNAPL ne cesse d'augmenter. Aux USA, 14400 sites (dont une grande partie des sites appartient aux Ministères de la Défense - DOD, Department of Defense - et de l'Energie - DOE, Department of Energy -) seront sujets à dépollution dans les 50 années à venir [SIEGRIST et al. 2001]. En France, l'IFEN, (Institut Français de l'Environnement) a recensé en 1996 environs 115 sites pollués par des solvants chlorés. En 2009, l'inventaire des sites et des sols pollués BASOL (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire) a répertorié 652 sites pollués par des solvants chlorés (seuls ou en mélange) et, parmi ces derniers, 521 ont un impact avéré sur les eaux souterraines.

1.2.2 Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés

Les solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés sont les dérivés halogénés des hydrocarbures aliphatiques, saturés ou non, de formule brute $C_xH_yCl_z$. Dans le tableau 1.01 une sélection des propriétés physico-chimiques est présentée pour les solvants chlorés les plus rencontrés dans les cas de pollution.

Typiquement les solvants chlorés sont plus denses et plus fluides que l'eau : densité supérieure à 1 et viscosité inférieure à 10^{-3} Pa.s^{-1}. Les solvants chlorés sont très volatils, d'où leur rattachement aux COHV, Composés Organiques-Halogénés Volatils ou simplement COV. Cette définition très large de COV est complétée par un critère physique à savoir leur pression de vapeur qui doit être supérieure à 10 Pa à 20°C et à pression atmosphérique.

Le tétrachloroéthylène (ou perchloroethylène, PCE) a été choisi parmi les solvants chlorés présentés comme polluants dans cette étude. Les principales raisons pour ce choix sont le

grand nombre d'applications industrielles dans lesquelles il est impliqué, la fréquence d'occurrence du PCE sur les sites pollués et les difficultés de son élimination. Suite à des investigations menées sur 183 sites pollués, Plumb et Pitchford [PLUMB et PITCHFORD, 1985] ont montré que le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines. Par ailleurs, alors que les travaux scientifiques centrés sur le trichloréthylène sont nombreux, le comportement du PCE dans les procédés de dépollution est moins connu.

Tableau 1.01 Principales propriétés physico-chimiques des huit solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés dans les cas de pollution [KUEPER et al. 2003, AJO-FRANKLIN et al. 2006].

Solvants Chlorés	**Formule**	**Masse molaire**	**Masse volumique ($kg.m^{-3}$) T = 20°C**	**Solubilité dans l'eau à 20°C ($mg.L^{-1}$)**	**Viscosité (cP)**	**Pression de vapeur T= 20°C Pa**	**Tension superficielle $N.m^{-1}$**
Tétrachloroéthylène PCE	$Cl_2C=CCl_2$	165,8	1620	200	0,90	2600	44,4
Trichloroéthylène TCE	$Cl_2C=CHCl$	131,4	1460	1100	0,57	9000	35,5
1, 1-Dichloroéthylène 1, 1-DCE	$Cl_2 C=CH_2$	96,95	1250	2500	0,45	65500	37
1, 2-Dichloroéthylène Trans-DCE	$ClHC=CHCl$	96,95	1250	2200	0,38	55000	30
Trichloroéthane TCA	$H_3C - CCl_3$	133,4	1110	1320	0,84	16000	200
Tétrachlorométhane	CCl_4	153,8	1592	790	0,97	15000	10
Trichlorométhane	$CHCl_3$	119,4	1480	8000	0,56	1580	15
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	84,93	1321	1300	0,54	47000	29

1.2.3 Comportement des solvants chlorés dans les sous-sols et les nappes phréatiques.

Le comportement des solvants chlorés dans les sous-sols et les nappes phréatiques est fortement lié à leurs caractéristiques physico-chimiques et à la morphologie (structure et composition) du sous-sol. Lorsque les DNAPL pénètrent dans le sous-sol, suite à une fuite ou déversement, ils vont migrer verticalement, à travers la zone non saturée pour se loger dans la zone saturée, quasi-indépendamment de la direction de l'écoulement de la

nappe, à cause de leur densité supérieure à l'eau. L'infiltration verticale et l'étalement horizontal du DNAPL sont contrôlés par des facteurs multiples : la tension superficielle, la viscosité, la pression de vapeur, etc., par la nature et la structure du milieu poreux (surface spécifique, contenu en matière organique, humidité, température, etc.).

1.2.3.1 Comportement des solvants chlorés dans la zone non saturée

Pendant l'infiltration verticale, dans la zone non saturée, une partie du solvant chloré, initialement dans l'état liquide, se volatilise si la pression partielle de vapeur (tableau 1.01) dans l'air du milieu poreux est inferieure à la pression de vapeur saturante et celle-ci est elle-même inferieure à la pression ambiante. Dans le cas d'un mélange de plusieurs composés volatiles, la volatilisation dépend à la fois de la fraction molaire du chaque composé dans le mélange et de leurs pressions de vapeur respectives. La loi de Raoult donne la pression de vapeur d'équilibre d'un composé au sein d'un mélange (équation 1.01):

$$P_i = X_i P_0 \qquad (1.01)$$

où P_i [Pa] est la pression partielle de vapeur du composé « i » dans la phase gaz, P_0 [Pa] est la pression de vapeur saturante du composé pur « i » et X_i est la fraction molaire du composé « i » dans le mélange organique (solution idéale).

La pression de vapeur d'un composé organique volatil donné dépend fortement de la température régnant dans le milieu poreux. Généralement, la dépendance de la pression de vapeur avec la température peut être calculée avec l'équation d'Antoine (équation 1.02):

$$\log(P_i) = A - \frac{B}{C + T^*} \qquad (1.02)$$

où, T^* [K] est la température du milieu poreux et A, B et C sont des constantes spécifiques à chaque composé organique volatil, tabulées dans des ouvrages de référence en chimie [BENREMITA, 2002].

Dans le cas d'une décharge instantanée des polluants, caractérisée par une vitesse d'infiltration grande (fort débit), les produits contaminants peuvent s'infiltrer plus en profondeur. Au contraire, lors d'une fuite ou d'un déversement progressif à faible débit, la saturation du sol en solvants chlorés sera localement plus importante (environ 10%) et l'étalement latéral plus significatif [POULSEN et KUEPER, 1992].

En corrélation avec un coefficient de diffusion dans l'air (de 5 à 8 $10^{-6} m^2.s^{-1}$) plus élevé que celui de l'eau, le panache de pollution gazeuse se développe très rapidement sur de grandes distances. Les principaux mécanismes de transport des vapeurs dans la phase gaz du sol sont la diffusion moléculaire et la convection. En absence d'une convection forcée, l'étalement du panache des vapeurs polluants est influencé par le partage entre les solvants chlorés et les phases (solide, liquide et gaz) du sol. Dans ces cas, le polluant sous forme de vapeur représente une source continue de contamination pour l'air atmosphérique, dans le voisinage du sol, pour le sol lui même par sorption de contaminant, et pour la nappe en écoulement par transfert de masse entre la phase gaz et l'eau. L'ensemble de mécanismes agissant lors du transport des contaminants dans les sols sont présentés sur la figure 1.01.

Par des expérimentations en laboratoire, Kim et al. [KIM et al. 1995] ont montré que l'adsorption des vapeurs sur la matrice solide représentait le principal phénomène responsable du retard du panache de contamination dans le milieu poreux non saturé. Les mécanismes de sorption des vapeurs de COV sont plus favorables dans les sols à très faible humidité [GROSS, 1992]. L'augmentation du taux d'humidité entraîne la chute du coefficient de partage des vapeurs des solvants chlorés avec la matrice solide [ONG et LION, 1991]. En effet, pour la teneur en eau généralement rencontrée dans le sous-sol, les grains sont recouverts d'un film d'eau qui va empêcher la sorption des vapeurs sur la phase solide.

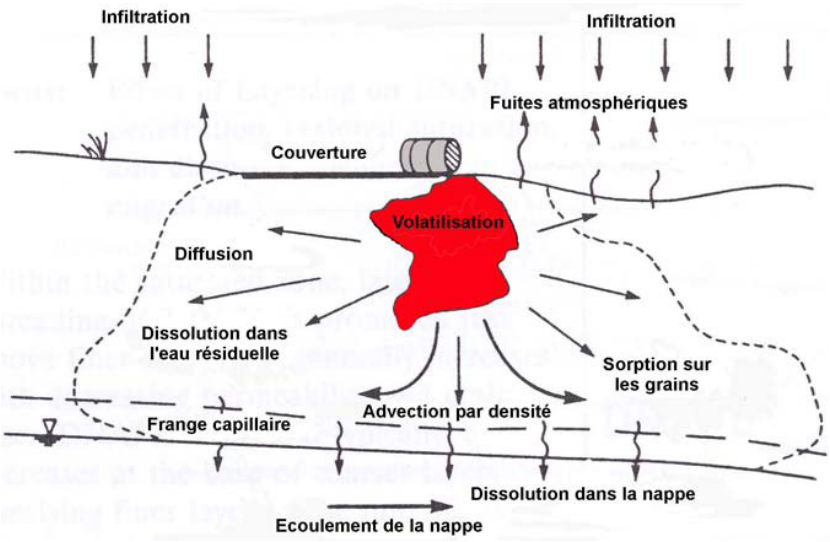


Figure 1.01 Modèle conceptuel du processus de transport des vapeurs à partir d'un déversement de DNAPL (d'après [MENDOZA et FRIND 1990])

L'interaction entre la zone non saturée du sol et l'air atmosphérique est influencée spécialement par la nature de la surface du sol. Si la surface du sol est couverte par de la végétation ou certains aménagements moins perméables (asphalte), le transport des vapeurs par diffusion depuis la zone non saturée vers l'atmosphère est réduit à cause de la résistance produite par ces obstacles. En l'absence de toute couverture à la surface du sol contaminé, le renouvellement régulier de l'air atmosphérique assure le gradient de concentration entre les deux zones, donc amplifie les fuites vers l'atmosphère.

Le transfert du polluant entre la zone non saturée et la zone saturée du sol est réalisé au niveau des franges capillaires. Dans cette zone de transition entre la zone saturée et la zone non saturée, l'air, sous forme des bulles déconnectées, chargées en molécules de contaminant, transfère une partie d'entre elles dans l'eau. Cette interaction est influencée par la diffusion/dispersion, la convection et les fluctuations du toit de la nappe. À cause de faibles valeurs des coefficients de diffusion des solvants chlorés ($\approx 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$) dans l'eau, le plus souvent ce type de contamination est négligeable.

1.2.3.2 Comportement des solvants chlorés dans la zone saturée

Au cours de l'infiltration dans la zone saturée du sous-sol, au dessus des zones imperméables ou peu perméables, les solvants chlorés s'accumulent dans la porosité de la matrice solide, entre les grains ou dans les fissures des roches, sous forme de flaques, ganglions ou gouttelettes. Lors de l'infiltration continue, on peut atteindre des profondeurs significatives dans la nappe où les gouttes ont des géométries (formes physiques) fortement hétérogènes, autant en forme qu'en dimension. Les zones contenant les DNAPL sont connues sous le terme de « zones source » de contamination (figure 1.02). Pendant l'infiltration, une partie de DNAPL est retenue entre les grains des sols, par les forces capillaires, où il forme la « zone source résiduelle » de contamination [IMHOFF et al. 1994]. La principale différence entre la zone source résiduelle et la zone source est que, dans le premier cas, des petites quantités de DNAPL finement dispersées, sous forme de nombreuses gouttelettes, sont en contact avec l'eau (grand surface de transfert donc) pendant que dans le cas des zones source, une grande quantité de DNAPL est en contact avec l'eau à travers une surface de transfert relativement réduite, fortement dépendante de la configuration du DNAPL. Dans les deux cas de configuration de la zone de pollution, le contaminant DNAPL va être dissous dans l'eau à travers l'interface entre la phase organique et l'eau. Ce processus de dissolution est le principal mode de contamination des eaux souterraines. Le taux de dissolution dépend fortement des solubilités effectives, de la diffusivité du contaminant, de la distribution de DNAPL dans le milieu poreux et de la vitesse d'écoulement de la nappe. Vue la faible solubilité des solvants chlorés (tableau 1.01), ces types de pollution représenteront une source de contamination de longue durée de la nappe et, éventuellement, de la zone non saturée. La propagation du panache de pollution, formé par le processus de dissolution, est contrôlée par des mécanismes de convection, diffusion et dispersion. Le polluant dissous forme un panache, qui suit la nappe, en contaminant davantage de grands volumes d'eau.

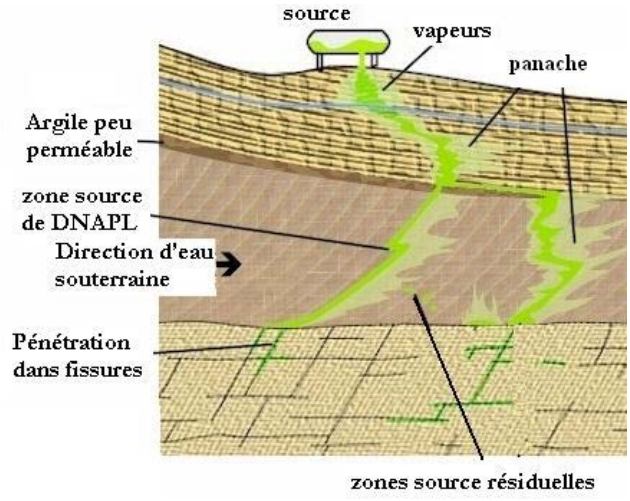


Figure 1.02 Comportement du DNAPL dans le souterraine
(Adapté depuis [PANKOW et CHERRY 1996]).

1.2.4 Effets des solvants chlorés sur l'écosystème

Les solvants chlorés ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, les concentrations relevées sont d'origine anthropique. Il est estimé qu'un grand pourcentage, 85% [INERIS-2006], des solvants chlorés utilisés sont émis dans l'atmosphère.

1.2.4.1 Effets des solvants chlorés dans l'atmosphère

Les solvants chlorés volatilisés depuis les sites de manipulation, les bassins de stockage, les sols ou les eaux polluées, sont dégradés par photo-oxydation dans l'atmosphère. La persistance dans l'atmosphère du tétrachloroéthylène, par exemple, peut varier entre une dégradation complète dans une heure et un temps de demi-vie de deux mois ou plus, en fonction des conditions d'exposition [LYMAN et al. 1981]. Ils contribuent à l'effet de serre, aux pluies acides et au processus de formation du brouillard photochimique par la production d'ozone dans la basse atmosphère. Ils sont complètement dégradés avant d'attendre la couche d'ozone stratosphérique [WAKEMAN et al. 1983]. Pour le PCE le potentiel de réchauffement global (PRG) est 1800 fois supérieur à celui du CO_2 [IPCC-2001].

1.2.4.2 Effets des solvants chlorés dans les sols et les eaux souterraines

La majorité des solvants chlorés s'adsorbe en quantité faible sur la phase solide du sol, d'avantage dans la zone non saturée. Comme cela a été indiqué, une partie du polluant peut se volatiliser dans la phase gaz du sol et contaminer ensuite, par transfert vers l'atmosphère, l'air ambiant, ou se dissoudre dans l'eau souterraine.

Dans l'eau, la dégradation naturelle des solvants chlorés est assez lente et difficile. Plusieurs essais ont été réalisés pour étudier la bio-accumulation de tétrachloroéthylène dans les organismes aquatiques. Un facteur de bio-concentration de l'ordre de 40 à 50 peut être retenu sur des poissons «*Lepomis macrochirus* », [BARROWS et al 1980] et «*Oncorhynchus mykiss* », [NEELY et al 1974]. Sur les algues marines « *Heterosigma akashiwo* » le facteur de bio-accumulation constaté était de 312 [WANG et al 1996].

1.2.4.3 Effets des solvants chlorés sur l'homme et les animaux

Des recherches récentes ont révélé les effets d'une exposition aux solvants chlorés sur les humains. L'absorption pulmonaire des solvants chlorés est très rapide et le passage au niveau sanguin se fait très facilement. Pour le tétrachloroéthylène la rétention alvéolaire après 4 heures d'exposition en repos a été estimée à environ 60% de la quantité inhalé [MONSTER el al. 1979]. Par voie respiratoire ou cutanée (les données pour la voie orale ne sont pas disponibles chez l'homme) le taux d'absorption des solvants chlorés est assez élevé, dépendant principalement du temps d'exposition. Une ingestion accidentelle de tétrachloroéthylène, entre 1,6 et 4 ,8 $g.kg^{-1}$, chez 19 enfants a provoqué des effets multiples : des vomissements (8/19), des saignements gastro-intestinaux (5/19), une augmentation de l'activité des amino-transférases sériques (8/19), une élévation de la température (7/19) et un décès [LEMBURG et al 1971]. Les études sur les animaux (rats, souris et lapins) ont montré que la dose létale 50 (DL_{50}), en ce qui concerne l'administration par voie orale de tétrachloroéthylène, est comprise entre 2,6 et 4,5 $g.kg^{-1}$ et supérieure à 10 $g.kg^{-1}$ pour l'absorption par voie cutanée [POZZANI et al 1959, WHITEY et HALL 1975, HAYES et al 1986]. Depuis 2004, (directive 67/549/CEE) les

solvants chlorés sont reclassés de la troisième catégorie de risque (cancérogène éventuel) à la deuxième catégorie (peuvent provoquer le cancer).

Compte tenu du caractère toxique des solvants chlorés pour l'homme et les écosystèmes, les valeurs des concentrations dans l'air et l'eau sont strictement définies. En Europe la somme des valeurs des concentrations maximales admissibles pour TCE et PCE dans l'eau de consommation est de 10 $\mu g.L^{-1}$ (Directive 98/83/CE) et dans l'air de 0,25 $mg.Nm^{-3}$ (T= 273 K, P=1 atm.) en moyenne sur 24 heures (OMS, 2000). Pour les Etats Unis, l'EPA (2002) limite la concentration de PCE et TCE dans l'eau potable à 5 $\mu g.L^{-1}$.

Les seuils admissibles réglementés varient selon la nature des produits mais, de manière générale, la concentration maximale admissible dans l'eau se situe très en dessous de la solubilité du solvant chloré en question et des valeurs de concentration rencontrées généralement sur les sites pollués. Le plus souvent, le rapport entre la solubilité des solvants chlorés dans l'eau et les concentrations maximales acceptées est de 10^3 à 10^6.

1.2.5 Les procédés développées pour la remédiation des sites contaminés par DNAPL

La contamination avec les solvants chlorés des eaux souterraines s'avère ainsi un risque inacceptable pour l'homme et pour la qualité de l'environnement. À partir des années 1970 de nombreuses recherches sont dédiées à l'étude et au traitement de la pollution des eaux souterraines par les solvants chlorés.

Mackay et Cherry [MACKAY and CHERRY 1989] ont observé expérimentalement que, pour le contaminant sous forme de DNAPL, la méthode classique de dépollution des eaux souterraines consistant en pompage d'eau et traitement en surface est peu efficace car elle peut traiter seulement le panache de contamination. Les solvants chlorés sous forme de DNAPL, occupant partiellement la porosité du milieu saturé en eau, vont se dissoudre lentement pendant des dizaines ou des centaines d'années [REITSMA et DAI 2001], rendant extrêmement couteuse la méthode de traitement par pompage. Depuis les années 1980, la majorité des études consacrées à la dépollution des sites contaminés par DNAPL sont orientées vers le développement des méthodes alternatives de traitement in

situ. Les principaux objectifs de ces nouvelles méthodes in situ, appelées méthodes agressives, sont de détruire les zones sources (et les zones sources résiduelles) de contaminant et de diminuer ainsi la concentration de contaminant dans le panache en dessous de la limite maximale acceptable.

Néanmoins, dans le cas des sites contaminés par des DNAPL, la remédiation complète de la zone source est un objectif ambitieux, susceptible d'être atteint seulement pour les sites avec une géologie simple, très bien caractérisés et pour un seul type de contaminant DNAPL. Le plus souvent, ces méthodes visent un ou plusieurs objectifs :

- traitement complèt de la zone source, du panache, de la zone source résiduelle (DNAPL adsorbé sur la phase solide) et des vapeurs de DNAPL,
- traitement partiel de la zone source de DNAPL, pour la réduction du niveau de concentration et des dimensions du panache de contamination,
- stabilisation du DNAPL mobile par réduction de la quantité de DNAPL jusqu'au niveau résiduel et stable,
- confinement de la zone source par barrières hydrauliques ou physiques (ciment) pour éviter l'évolution du panache.

Un grand nombre des procédés de remédiation des sites pollués avec DNAPL ont été développés les vingt dernières années. Quelques uns sont appliqués industriellement, d'autres sont encore au stade expérimental. Pour le traitement des zones sources, ces procédés sont basés sur la destruction du contaminant par réaction chimique, biodégradation, dissolution ou volatilisation.

Les « Flushing Technologies » sont des technologies basées sur le rinçage de la zone contaminée par des solutions : alcools, co-solvants ou surfactants. Les solutions des alcools et des co-solvants augmentent la solubilité du contaminant et diminuent ainsi le temps de traitement. Les surfactants mobilisent les DNAPL par réduction de la tension superficielle donc par diminution des forces capillaires responsables de leur immobilité dans le milieu poreux.

Les technologies basées sur la volatilisation du DNAPL utilisent l'injection d'air dans la nappe ce qui permet la récupération du polluant volatilisé (« Air sparging » combinée avec « Soil vacuum extraction »). La volatilisation et la mobilisation se font aussi à l'aide des procédés thermiques, lesquels utilisent la vapeur d'eau ou l'échauffement électrique (dipôle électrique, micro-ondes, radio-ondes etc.) [FONTAIN, 1998], utilisés notamment pour la dépollution des zones non saturées. Une autre méthode de destruction des zones sources est l'injection d'éléments nutritifs ou autres agents géochimiques pour stimuler l'activité biologique (la de-halogénation des solvants chlorés) [ADEME, 2006]. Pour les sites où la nappe est légèrement accessible, les barrières réactives perméables représentent un moyen passif de traitement du panache de contamination par interception, mais elles n'accélèrent pas la dégradation de la zone source de DNAPL. Il faut que le temps de séjour du contaminant dans la barrière soit suffisamment grand pour que la dégradation atteigne le niveau de concentration désiré.

L'isolation par barrières imperméables est utilisée dans la nécessité d'isolement ou confinement des zones source. Cette situation nécessite une très bonne connaissance de la distribution spatiale des zones source de DNAPL.

Pour toute méthode de remédiation appliquée, il est indispensable de caractériser les zones source. Cette caractérisation doit comprendre la localisation des zones source de pollution, l'estimation de la quantité de polluant dans ces zones et des informations liées à la composition du polluant [JIN et al. 1995]. Les méthodes de caractérisation récemment développées, basées sur l'injection des traceurs réactifs (alcools), sont préférées devant l'échantillonnage du sol, l'analyse du gaz des sols ou le prélèvement dans les puits [BOHY, 2003].

1.3 Le procédé de l'oxydation chimique in situ (ISCO)

Parmi les méthodes de remédiation énumérées, l'oxydation chimique in situ connait une forte évolution depuis une quinzaine d'années. C'est la technique la plus appliquée en Europe dans la dépollution des sites contaminés par DNAPL.

Le procédé d'oxydation chimique a été appliqué largement, depuis un demi-siècle, dans la potabilisation de l'eau, le traitement des eaux usées ou des déchets industriels. Ainsi une grande variété des composants organiques contenus dans les effluents aqueux ont été oxydés avec succès. Les conditions d'application industrielle de la dégradation par oxydation chimique varient en fonction des caractéristiques des polluants visés, du choix d'oxydants etc. L'oxydation chimique in situ des polluants organiques contenus dans les sols et les eaux souterraines est relativement novatrice [VELLA et al. 1990, VELLA and VERONDA 1994].

L'application du procédé ISCO pour la dépollution des sols et des nappes implique l'injection des produits oxydants (dans l'état liquide, solide ou gaz) dans la nappe, directement ou en voisinage des zones sources de DNAPL, pour dégrader chimiquement les polluants [SCOTT et al. 2006]. L'oxydant est censé dégrader les polluants et les transformer dans des produits moins toxiques, par exemple CO_2, H_2O et Cl^- (dans les cas des composés chlorés), qui sont dispersés ou accumulés dans l'environnement. Généralement, les oxydations se produisent en plusieurs étapes et des intermédiaires de réaction, souvent instables, peuvent apparaître. La destruction des polluants est accompagnée par la génération d'autres composés chimiques, en général avec des impacts bien plus réduits sur l'environnement.

1.3.1 Les méthodes d'injection des oxydants

La nature et la teneur des polluants présents dans le site pollué influencent la mise en œuvre et le type et la concentration d'oxydant à appliquer. Une étape incontournable pour définir les conditions optimales (nature et concentration d'oxydant) est la bonne caractérisation du site pollué.

L'injection directe dans la nappe des produits oxydants est la méthode la plus souvent rencontrée. Habituellement les réactifs/solutions oxydantes sont préparées sur place, par la dissolution des cristaux ou par la dilution des solutions concentrées et sont injectées dans des puits ouverts (par gravité) ou sous pression. Les paramétrés de contrôle, comme le débit, la pression et la température sont mesurés dans les piézomètres d'injection.

Les bases théoriques nécessaires pour déterminer le volume d'oxydant injecté pour atteindre un rayon d'action désiré sont liées à la structure du milieu. Pour un aquifère saturé, isotrope et homogène le volume aqueux d'oxydant injecté remplace, sous une forme cylindrique, le même volume d'eau dans la porosité du milieu (figure 1.03) [ITRC-2005].

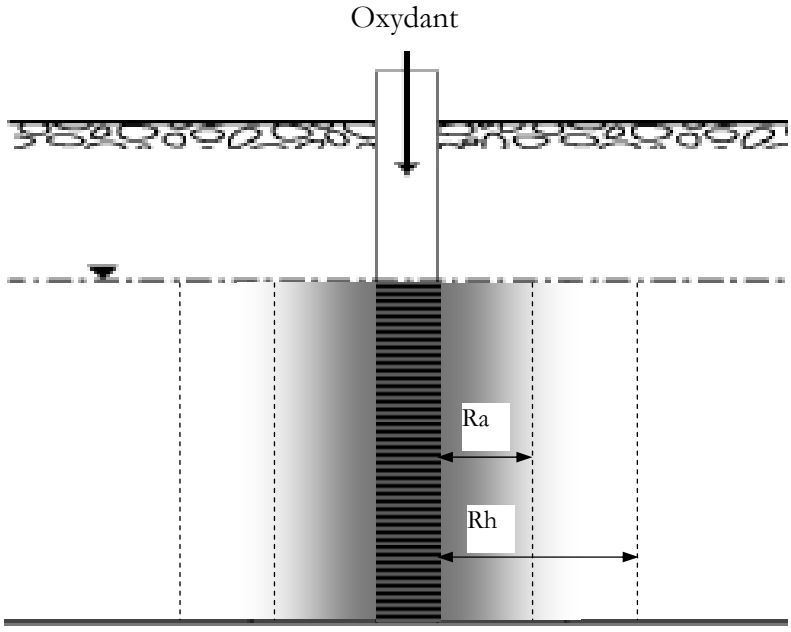


Figure 1.03 Rayon hydraulique Rh et rayon d'action Ra d'une injection.

La considération idéalisée d'une forme cylindrique est une grande simplification de l'injection. Pour les aquifères réels, très hétérogènes et anisotropes, la distribution des points d'injection doit prendre en compte la dispersion et la diffusion de l'oxydant, la composition et la structure du sol, la porosité secondaire (fractures et pores non connectés), la dégradation des oxydants etc. Les rayons d'action Ra (figure 1.03), spécifiques pour chaque point d'injection et type d'oxydant, sont souvent inférieurs au rayon hydraulique Rh, car les oxydants se dégradent dans le milieu. Sur le site, les oxydants sont appliqués utilisant un nombre suffisant de puits d'injection pour couvrir la zone polluée. De façon générale, les installations d'injection des oxydants liquides et solides sont plus simples que celles utilisées avec les oxydants gazeux.

Pour les oxydants avec lesquels la cinétique de dégradation du composé organique est lente, ou en présence des composants réducteurs, le traitement peut être amélioré par recirculation : l'installation des puits de pompage en aval de la zone de traitement permette le pompage et la réinjection de l'oxydant non réagi [ITRC 2001, 2005].

Une autre technique de mise en contact de l'oxydant et du polluant, utilisée pour les contaminations peu profondes (maximum 10 m), est le malaxage de surface ou malaxage en profondeur. La technique consiste à creuser la zone polluée à l'aide d'une foreuse prévue avec des tarières équipées de trous permettant l'injection d'oxydant.

En conclusion, le choix de la technique d'injection et son dimensionnement dépendent principalement de la géologie du site, de la distribution spatiale, du type et de la quantité de polluant DNAPL et des objectifs de dépollution que l'on désire à atteindre. Des recherches sont encore attendues dans ce domaine dans le but d'optimiser les procédés.

1.3.2 Les oxydants

La technologie ISCO implique l'utilisation des réactifs à fort pouvoir oxydant pour transformer les polluants en composés dégradés non nocifs. Le pouvoir oxydant de différents réactifs est caractérisé par le potentiel standard d'oxydation du couple oxydant-réducteur (par rapport à l'électrode standard de hydrogène (ESH) H_2/H^+ à pH=0 et 25°C). Pour les oxydants les plus courants, les valeurs des potentiels «standard», exprimées en volts (V) sont présentées dans le tableau 1.02, avec des indications sur les polluants DNAPL rencontrés fréquemment dans les eaux souterraines et susceptibles d'être transformés. Si le pouvoir d'oxydation reflète la capacité d'oxyder, il n'est en aucun cas une mesure de la vitesse de réaction chimique entre un oxydant et un polluant.

La plupart des oxydants sont utilisés sous forme de solutions aqueuses à différentes concentrations. Les produits oxydants sous forme de gaz sont généralement produits sur place.

Tableau 1.02 Potentiel d'oxydoréduction de quelques oxydants et indications sur les classes des polluants pour lesquelles leur utilisation est recommandée ou non, en fonction de leur réactivité. [ITRC 2001, 2005, SIEGRIST et al. 2001, SCOTT et al. 2006].

Oxydant		**Potentiel standard d'oxydoréduction E° (V/ESH)**	**Recommandé pour les DNAPL**	**Non recommandé pour les DNAPL**
Oxygène	O_2	1,23	-	-
Chlore	Cl_2	1,36	-	-
Permanganate de potassium	$KMnO_4$	1,68	Alcènes chlorés, BTEX, phénols, HAP	Alcanes chlores, PCB, benzène, chloroforme
Peroxyde d'hydrogène (réactif Fenton)	(H_2O +Fe^2)	1,78	BTEX, benzène, MTBE, tétrachloréthanes	Chlorobenzène chloroforme,
Percarbonate de sodium	$2Na_2CO_3 \times 3H_2O_2$	-	-	-
Persulfate de sodium	$Na_2S_2O_8$	2,00	Hydrocarbures pétrolières, Alcènes chlorés, benzène	PCB, tétrachloréthanes, Alcanes chlorés
Dioxyde de chlore	ClO_2	1,57	-	-
Radical hydroxyle	OH•	1,78	-	-
Peroxyde de calcium	CaO_2	1,82	BTEX	Alcènes chlorés
Ozone	O_3	2,07	Phénols, Alcènes chlorés, HAP, Chlorobenzène	Alcanes chlorés, Tétrachloréthanes,
Acide hypochloreux	HOCl	1,49	-	-

La famille des « peroxydes » contient des produits oxydants solides à libération d'oxygène au contact avec l'eau. Ces types d'oxydants sont utilisés sous forme de formulation des poudres ou des granules solides. La libération d'oxygène est plus ou moins lente, en fonction de la formulation et des conditions hydrodynamiques du site. Des durées d'efficacité de quatre mois ont été observées sur site [SOLVAY, 2009].

Parmi les oxydants présentés précédemment, le $KMnO_4$ est le plus recommandé pour l'oxydation du PCE, grâce à la réactivité de cet oxydant face aux composés organiques contenant des doubles liaisons carbone-carbone (C=C). Par ailleurs, la mise en contact de

cet oxydant avec le polluant ne nécessite pas d'équipements spéciaux. La préparation et la maîtrise des solutions aqueuses de $KMnO_4$ de concentrations désirées peuvent se réaliser sans difficulté.

1.3.3 Difficultés liées à l'application de l'oxydation in situ

La distribution des polluants DNAPL dans l'aquifère est non-uniforme, entre les grains ou dans les fractures, sous forme des flaques, poches, ganglions ou gouttelettes. Le polluant, occupant une partie du volume des pores, va être dissout à travers l'interface polluant/eau (figure 1.04) : la quantité de PCE dissous dépend de la surface de transfert, des conditions hydrodynamiques etc. [MILLER et al. 1990]. Etant donné que la réaction chimique d'oxydation entre $KMnO_4$ et PCE a lieu en phase aqueuse, la vitesse de réaction est dépendante de la concentration de PCE dissous dans l'eau. La vitesse de réaction est influencée par d'autres facteurs importants, qui doivent être considérés simultanément : la température, le pH, la concentration d'oxydant, la teneur de matière organique ou des minérales réductibles (fer, sulfure, manganèse etc.).

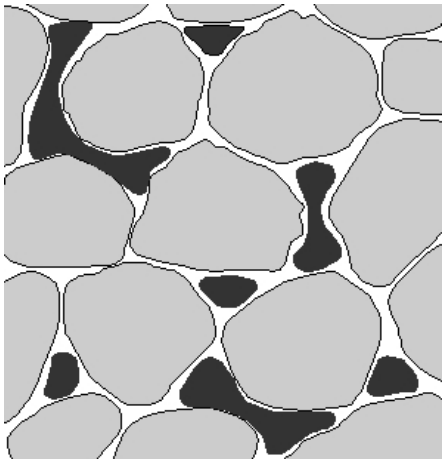


Figure 1.04 Distribution hypothétique du DNAPL résiduelle dans la zone saturée du sous-sol [PANKOW et CHERRY 1991].

L'expérience industrielle permet de considérer la distribution des oxydants dans l'aquifère et la réactivité spécifique entre les polluants et les oxydants comme paramètres délicats pour le succès de toute application d'oxydation in situ.

Dans le cas du traitement des zones sources de pollution par oxydation in situ, l'un des paramètres critiques est le contact effectif entre l'oxydant et le polluant. La stabilité de l'oxydant est un paramètre sensible et difficile à maîtriser, car elle dépend de la géochimie de l'aquifère. En sachant que chaque oxydant a ses conditions optimales d'utilisation et une partie de l'oxydant injecté est consommée avant son contact avec le polluant, la problématique du dosage (volume et concentration d'oxydant injecté) reste très délicate. Pour éviter la perturbation de l'écosystème soumis au traitement de l'oxydation in situ, les quantités de $KMnO_4$ injectés doivent être ajustées tout en gardant l'efficacité maximale de la méthode. Le couplage entre le transfert du PCE par l'interface DNAPL/eau et la dégradation par réaction chimique est un facteur clef du procédé. La diminution de la concentration de PCE dans la phase aqueuse par oxydation chimique augmente le gradient de concentration en voisinage des zones sources de DNAPL, ce qui garantit à son tour le maintien d'un gradient de concentration nécessaire au transfert de matière en comparaison avec la dissolution des zones source en absence du $KMnO_4$ [REITSMA et DAI 2001].

1.4 Oxydation du PCE avec $KMnO_4$

Le permanganate est l'un des oxydants les plus stables, parmi les plus utilisés dans les applications d'oxydation in situ. Disponible principalement sous deux formes: le permanganate de potassium, $KMnO_4$, et le permanganate de sodium, $NaMnO_4$, leur réactivité chimique est similaire, la principale différence étant leur mode de conditionnement. Le permanganate de potassium est disponible sous forme de cristaux et a une solubilité de 64 $g.L^{-1}$ (à 20°C), tandis que le permanganate de sodium est généralement vendu sous forme de solution aqueuse saturée, à 900 $g.L^{-1}$ (à 20°C) [TOUZE et al. 2005] due que la forme liquide évite d'avoir à dissoudre sur site (mais est plus coûteuse).

1.4.1 Mécanismes de réaction

Le permanganate de potassium est un agent oxydant fort, particulièrement indiqué pour l'oxydation des composés organiques contenant des doubles liaisons carbone-carbone (d'un alcène dans la plupart des cas). L'attaque électrophile est favorisée car les liaisons π

(C=C) sont en effet bien plus réactives que les liaisons σ (C-C). La réduction du manganèse est possible selon plusieurs réactions : de Mn^{+7} à Mn^{+2} (équation 1.03), à Mn^{+4} (équation 1.04), ou à Mn^{+6} (équation 1.05). Le nombre d'électrons transférés est dépendant du pH du system [SIEGRIST et al 2001]. La réduction du MnO_4^- est plus importante à faible pH.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4\ H_2O \qquad \text{pour pH<3,5} \qquad (1.03)$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^- \qquad \text{pour 3,5< pH < 12} \qquad (1.04)$$

$$MnO_4^- + 4\ e^- \rightarrow MnO_4^{-2} \qquad \text{pour pH>12} \qquad (1.05)$$

L'oxydation du PCE peut s'écrire :

$$C_2Cl_4 + 3\ H_2O + OH^- \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 4\ Cl^- + 4\ e^- \qquad (1.06)$$

Dans les conditions environnementales des aquifères, le pH des eaux souterraines est le plus souvent neutre. L'équation 1.04 est considérée donc la plus adaptée pour décrire la réduction du permanganate avec la formation de MnO_2, solide insoluble. Par addition des équations 1.04 et 1.06, la réaction globale de l'oxydation complète du PCE avec $KMnO_4$ est donnée par l'équation 1.07.

$$3\ C_2Cl_4 + 4\ KMnO_4 + 4\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 4\ MnO_2 + 4\ KCl + 8\ HCl \qquad (1.07)$$

Dans le cas où le pH du système diminue à des valeurs inférieures à 3,5 la stœchiométrie globale de la réaction change (addition des équations 1.03 et 1.06) selon :

$$5\ C_2Cl_4 + 4\ KMnO_4 + 8\ H_2O \rightarrow 10\ CO_2 + 4\ MnO_2 + 4\ KCl + 16\ HCl \qquad (1.08)$$

Ces réactions décrivent la stœchiométrie de la dégradation complète du PCE par l'oxydant. Le mécanisme de la réaction d'oxydation des alcènes a été étudié par Wiberg et al. [WIBERG et GEER 1966] et par Lee et Brownridge [LEE and BROWNRIDGE 1974], fournissant une compréhension générale de l'oxydation des éthylènes.

La cinétique de réaction est affectée quand l'hydrogène ou le CH_3 est substitué par des atomes d'halogène. Dans le cas de PCE, l'oxydation comporte trois étapes [YAN and SCHWARTZ 2000, HUANG et al. 2002]:

1 - la formation relativement lente d'un hypomanganate ester cyclique

2 - la décomposition rapide du hypomanganate ester en plusieurs acides carboxyliques avec libération du chlorure. Plusieurs réactions parallèles sont proposées, leur contribution relative à la dégradation globale est influencée, par exemple, par le pH. Ainsi, si le pH du système est acide, l'acide carboxylique produit en plus grande quantité sera l'acide formique. Dans le cas d'un pH alcalin c'est l'acide oxalique (figure 1.05).

3 - les acides carboxyliques sont oxydés relativement plus lentement à dioxyde de carbone et eau.

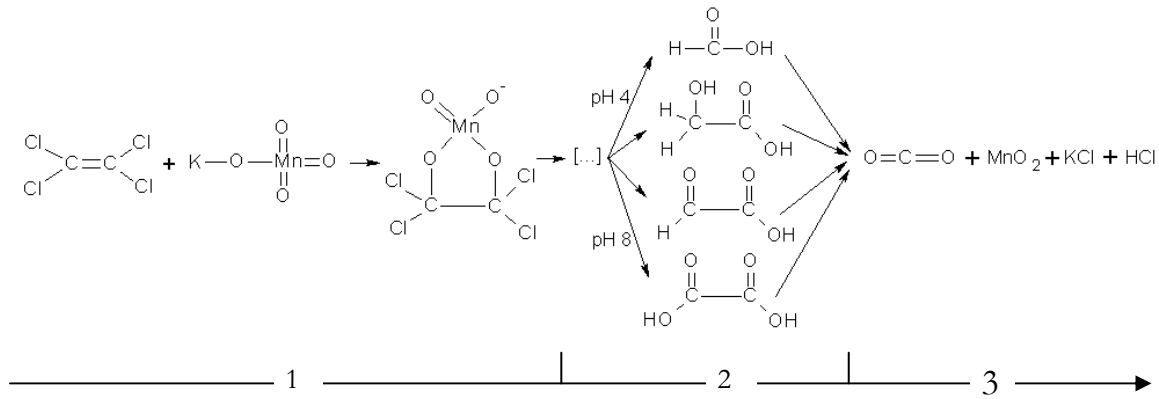


Figure 1.05 Mécanisme d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ (Adapté depuis [YAN et SCHWARTZ 2000].

Pour le TCE, Yan et Schwartz [YAN et SCHWARTZ 2000] ont observé que la formation de l'hypomanganate ester est l'étape limitante de la vitesse de réaction. La décomposition de l'hypomanganate ester et des acides carboxyliques se fait avec des cinétiques plus rapides que leur formation.

1.4.2 Avantages et inconvénients de l'oxydation in situ avec $KMnO_4$

L'oxydation in situ avec $KMnO_4$ est vue comme un procédé à part entière pour la décontamination des sites, parce qu'il est capable de réduire la concentration du polluant

dans le panache et, en même temps, d'assurer la dégradation des zones sources de pollution. L'oxydation in situ peut-être couplée avec d'autres technologies de traitement in situ ou utilisée séquentiellement. Parmi les principaux avantages du procédé on peut énumérer : l'accessibilité (installations limitées en surface, en complexité et en volume excavé), le temps réduit de traitement, le coût compétitif et la capacité de traiter en même temps des zones sources et des panaches de contamination.

La mise en œuvre de l'oxydation in situ avec $KMnO_4$ peut être freinée par des difficultés d'ordre technique, réglementaire ou social. À l'heure actuelle, plusieurs paramètres, comme par exemple le contact entre l'oxydant et le polluant, les méthodes d'injection, les effets induits à l'injection ne sont pas maîtrisés et doivent être optimisés. L'injection des solutions oxydantes peut perturber l'équilibre biologique de l'aquifère, entraîner le déplacement, sous l'effet piston, des zones de pollution ou la mobilisation des métaux lourds etc., due au changement du pH dans l'aquifère. Parmi les produits de la réaction d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$, le dioxyde de manganèse, précipité insoluble, peut causer une diminution de la perméabilité de la zone traitée, réduire l'efficacité de l'injection et/ou limiter les échanges avec la phase gaz du milieu. Après l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avec $KMnO_4$ un ralentissement de la croissance des plantes a été observé [SIRGUEY et al. 2008], conséquence du changement des propriétés du sol : diminution de C et N organique et de la disponibilité de nutriments (minéraux).

Dans le but de protéger la qualité des eaux souterraines, l'injection des produits dans la nappe est réglementée (en France sur l'eau par la Loi n° 92-3, 1992). Les oxydants utilisés par les procédés de traitement par oxydation in situ sont, en général, des produits toxiques. Compte tenu de leurs caractéristiques il faut montrer que l'opération ne consiste pas à injecter un polluant pour remplacer un autre.

1.5 Conclusion

Cette première partie nous a permis de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et leur comportement dans les milieux naturels. Un état de

l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ avec $KMnO_4$ a été présenté.

La gestion des sites pollués, généralement très coûteuse, repose essentiellement sur le travail de recensement, de traitement et de réhabilitation. La pollution des sols et des nappes phréatiques par les solvants chlorés s'est avérée la plus fréquente, de manière telle qu'elle constitue depuis une trentaine d'années un objectif majeur de recherche et de remédiation. Il apparait de l'étude bibliographique que dans la zone saturée la dissolution des solvants chlorés, en phase DNAPL, est le principal mode de contamination de la nappe, devant le transfert de masse entre la zone non saturée contaminée et la zone saturée.

Des nombreux procédés de décontamination ont été développés récemment pour répondre à cette problématique. Parmi eux, l'oxydation chimique in situ avec $KMnO_4$ montre des avantages indéniables, même si la compréhension des mécanismes mis en jeu et donc l'optimisation du procédé n'ont pas encore était acquis. Ainsi, les modes d'injection, les quantités d'oxydant ou les limitations du procédé font l'objet des études. Certains de ces points sont abordés dans ce travail, notamment l'étude de la cinétique d'oxydation du PCE par le $KMnO_4$, en système homogène (vitesse vraie de la réaction chimique) qu'en système hétérogène (transfert de matière et réaction chimique). Par la suite, ce mémoire est donc dédié à l'étude des phénomènes physico-chimiques à la base du procédé.

1.6 Références bibliographiques

[01] ADEME. Sites et Sols pollués. Eléments de contexte. Disponible en ligne sur : « http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=10150 » consulté le 05 janvier 2009

[02] ADEME. Traitement biologique des sols pollués: recherche et innovation, Février 2006, 92 p.

[03] Ajo-Franklin J.B., Geller J.T., Harris J.M. A survey of the geophisycal properties of chlorinated DNAPLs. Journal of Applied Geophysics (Elsevier), 2006, vol. 59, n° 3, pp. 177-189.

[04] ATSDR-The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Chlorinated solvents: Production, Import, Use and Disposal, disponible en ligne sur: « http://www.cdc.gov/search.do?queryText=production+of+chlorinated+solvents&searchButton.x=0&searchButton.y=0&action » consulté le 23 janvier 2009.

[05] Barrows M.E., Petrocelli S.R., Macek K.J., Carrol J.J. Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by the bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). In : Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals, Hague, 1980, pp. 379-392.

[06] Benremita H. Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé, Thèse, Strasbourg : Université Louis Pasteur Strasbourg, 2002, 283 p.

[07] Bohy M. Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial, Thèse, Strasbourg : Université Louis Pasteur Strasbourg, 2003, 183 p.

[08] Cohen R.M., Mercer J.W. In: C.K. Smoley, Editor, « DNAPL Site Evaluation », CRC Press, Florida, Etats Unis, 1993, p. 200.

[09] ECSA. European Chlorinated Solvent Association. «Chlorinated solvents facts» Disponible on line sur: http://www.eurochlor.org/facts, consulté le 12 décembre 2008.

[10] Fountain J.C. Technologies for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source Zone Remediation. TE-98-02. Pittsburgh : Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1998, 61 p.

[11] Gross K.U., Effects of temperature and relative humidity en the sorption of organic vapors in quartz sand. Environmental Science and Technologies, 1992, vol. 26, n° 11, pp. 2287-2294.

[12] Hayes L.W., Condie J.F., Borzelleca J.R. The subchronic toxicity of tetrachloroethylene (perchloroethylene administered in the drinking water of rats). Fundamental and Applied Toxicology, 1986, vol. 7, pp. 119-125.

[13] Huang K-C., Hoag G.E., Chheda Pradeep, Woody B.A., Dobbs G.M. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate. Chemosphere, 2002, vol. 46, n° 6, pp. 815-825.

[14] Imhoff P.T., Jaffé P.R., Pinder G.F. An Experimental Study of Complete Dissolution of a Nonaqueous Phase Liquid in Saturated Porous Media. Water Resources Research, 1994, vol. 30, n°2, pp. 307-320.

[15] INERIS. Tétrachloroéthylène - Fiche de donnée toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, 2006, version n° 42, 56 p.

[16] IPCC-The Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report « Climate Change 2001" disponible en ligne sur:
« http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/247.htm » consulté le 15 janvier 2009

[17] ITRC. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Ground Water (ISCO-1). The Interstate Technology & Regulatory Cooperation Work Group In Situ Chemical Oxidation Work Team, Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2001, 67 p.

[18] ITRC. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Ground Water, 2nd Edition (ISCO-2). The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2005, 172 p.

[19] Jin M., Delshad M., Dwarakanath V., McKinney D.C., Pope G.A., Sepehrnoori K., Tilburg C.E., Jackson R.E. Partitioning Tracer Test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. Water Resources Research, 1995, vol. 31, n° 5, pp. 1201-1211.

[20] Kavanaugh M.C., Rao P.S.C., Abriola L., Cherry J., Destouni G., Falta R., Major D., Mercer J., Newell C., Sale T., Shoemaker S., Siegrist R.L., Teutsch G., Udell K. The DNAPL Cleanup Challenge: Source Removal or Long Term Management. EPA/600/R-03/143. Etats Unis : EPA, Décembre 2003.

[21] Kim H.,Annable M.D, Rao P.S.C. Influence of water interfacial adsoption and gas-phase partitioning on the transport of organic matter. Enviromental Science and Technology, 1995, vol. 29, pp. 1401-1406.

[22] Kueper B.H., Wealthall G.P., Smith J.W.N., Leharne S.A., Lerner D.N. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Bristol : Environment Agency, 2003. - p. 63.

[23] Lemburg P., Sprock I., Bretschneider A, Storm W, Gobel U. A new concept of therapy in accidental intoxications with halogenated hydrocarbons.Veterinary and Human Toxicology, 1971, vol. 2, pp. 37-40.

[24] Lee D.G., Brownidge J.R. Oxidation of hydrocarbons. IV. Kinetics and mechanism of the oxidative cleavage of cinnamic acid by acidic permanganate. Journal of the American Chemical Society, 1974, vol. 96, pp. 5517-5523.

[25] Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H. Handbook of Chemical Property, Estimation Methods, Environmental Behavior Of Organic Compounds. Washington : An American Chamical Society Publication, 1990, 960 p.

[26] Mackay D.M., Cherry J.A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. Envinmental Science and Technology, 1989, vol. 23, n°6, pp. 630-636.

[27] Mendoza C. A., Frind E. O., Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone, 1. Model development, Water Resources Research, 1990, vol. 26, n°3, pp. 379-387.

[28] Miller Cass T., Poirier-McNell Michele M., Mayer Alex S.. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: mass transfer characteristics. Water Resources Research, 1990, vol. 26, n° 11, pp. 2783-2796.

[29] Monster A.C., Boersma G., Steenweg H. Kinetics of tetrachloroethylene in volunteers influence of exposure concentration and work load. International Archives of Occupational and Environmental Health, 1979, vol. 42, n°3-4, pp. 303-309.

[30] Neely W.B., Branson D.R., Blau G.E. Partition coefficient to mesure bioconcentration potential of organic chemicals in fish. Environmental Science & Technology, 1974, vol. 8, n° 13, pp. 1113-1115.

[31] Ong S.K., Lion L.W. Effects of soil properties and moisture on the sorption of TCE vapor. Water Resources Research, 1991, vol. 25, n° 1, pp. 29-36.

[32] Pankow J.F., Cherry J.A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater History, Behaviour and Remediation. Portland: Waterloo Press 1996, 522 p.

[33] Plumb R. H., Pitchford A. M. « Volatile organic scans: Implication for groundwater monitoring », proceedings of « Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, Restoration », National Water Well Association/American Petroleum Institute, Houston, Texas, 1985, pp. 207-222.

[34] Poulsen M.M., Kueper B.H. A field experiment to study the behavior of the PCE in unsaturated porous media. Environmental Science and Technology, 1992, vol. 26, pp. 889-895.

[35] Pozzani U.C., Weil C.S., Carpenter C.P. The toxicologigal basis of threshold limit values: 5.The expeimental inhalation of vapour mixtures by rats with notes upon the relationship between single dose inhalation and single oral data. American Industrial Hygene Association Journal, 1959, vol. 20, pp. 364-369.

[36] Reitsma S., Dai Q.L. Reaction-Enhanced Mass Transfer and Transport from Non-Aqueous Phase Liquid Source Zones. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, vol. 49, n° 1-2, pp.49-66.

[37] Scott G., Hulling B., Pivetz E. In situ chemical oxidation. Engineering Issue, Ed. US-EPA, out 2006, 58 p.

[38] Siegrist R.L., Urynowicz M.A., West O.R., Crimi M.L., Lowe K.S. Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. Ohio : Battelle Press, 2001, 348 p.

[39] Sirguey C., Silva P.T.S., Schwartz C., Simonnot M.O. Impact of chemical oxidation on soil quality. Chemosphere, 2008, vol. 72, n° 2, pp. 282-289.

[40] SFC-2008, Société Française de Chimie, Les solvants, disponible en ligne sur : « http://www.sfc.fr/Donnees/mine/soch/texsoch.htm » consulté le : 14 octobre 2008

[41] SOLVAY, IXPER® 70C, Calcium Peroxide Granules, Application Data Sheet, disponible en ligne sur :
« http://www.solvaychemicals.us/static/wma/pdf/1/3/0/4/9/IXPER_70C.pdf »
consulté le : 12 janvier 2009

[42] Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H. Etat de l'art sur les technologies de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ. BRGM/RP-54096-FR, 2005, 60 p.

[43] Vella P.A., Deshinsky G., Boll J.E., Munder J., Joyce W.M. Treatment of Low Level Phenols with Potassium Permanganate. Research Journal WPCF, 1990, vol. 62, n° 7, pp. 907-914.

[44] Vella P.A., Veronda B. Third International Symposium on Chemical Oxidation-Oxidation of Trichloroethylene: A Comparison of Potassium Permanganate and Fenton's Reagent, 1992, Vanderbuilt University, Nashville, Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, 1994, pp. 62-73.

[45] Wakeham S.G., Davis A.C., Karas J.L. Mesocosm experiments to determine the fate and persistance of volatile organic compounds in coastal seawater. Environmental Science & Technology, 1983, vol. 17, n° 10, pp. 611-617.

[46] Wang X., Harada S., Watanabe M., Koshikawa H., Sato K., Kimura T. Determination of bioconcentartion potential of tetrachloroethylene in marine algae by 13C. Chemosphere, 1996, vol. 33, n° 5, pp. 865-877.

[47] Whitey R.J., Hall J.W. The joint toxic action of perchloroethylene with benzene or toluene in rats. Toxicology, 1975, vol. 4, n° 1, pp. 5-15.

[48] Wiberg K.B., Geer R.D. The kinetics of permanganate oxidation of alkenes. Journal of the American Chemical Society, 1966, vol. 88, pp. 5826-5832.

[49] Yan Y.E., Schwartz F.W. Kietics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate. Environmental Science & Technology, 2000, vol. 34, pp. 2535-2541.

CHAPITRE II
ANALYSE DU PCE

CHAPITRE II Analyse du PCE

2.1 Introduction

Le dosage du PCE dissous constitue un premier objectif expérimental de ce travail. En effet, afin de conduire les expérimentations aux mieux, le besoin de disposer d'une méthode performante d'analyse du PCE dans l'eau a été identifié très rapidement. La méthode visée se devait d'être rapide, fiable et suffisamment précise pour suivre la concentration de PCE en phase aqueuse des réacteurs dans des conditions très variables en termes de composition.

Un deuxième objectif fondamental concerne la détermination expérimentale de la solubilité du PCE dans l'eau, donnée d'une grande importance générale pour l'ensemble du travail. La solubilité est définie comme la quantité maximale de composé solubilisée dans une unité de volume de phase à une température et une pression données. Quand deux phases, une organique (PCE_{DNAPL}) et une aqueuse (eau), sont mises en contact des molécules organiques vont se distribuer dans la phase aqueuse et des molécules d'eau vont aussi être transférées dans la phase organique DNAPL. Le processus de transfert des molécules est réversible et contrôlé par l'énergie libre molaire de la solution (ΔG) [SCHWARZENBACH et al. 1993]. Lorsque le transfert net de matière entre les deux phases devient nul, on dit que le système est à l'équilibre thermodynamique et les phases sont des solutions saturées.

Dans le tableau 2.01 un grand nombre de valeurs de la solubilité du PCE dans l'eau ont été recensées. Ces valeurs, publiées pendant les 30 dernières années, varient très fortement : par exemple à 25°C les valeurs vont de 120 à 485 mg $PCE.L^{-1}$. Or ces valeurs ont été obtenues lors des études réalisées dans des conditions comparables (dissolution du PCE_{DNAPL} en excès), mais avec des techniques analytiques très variées (la plupart utilisant l'extraction liquide-liquide couplée avec chromatographie en phase gazeuse).

Dans ce chapitre, les démarches expérimentales menées afin de répondre à ces deux questions sont développées. Ainsi, une fois la méthode d'analyse du PCE dans l'eau mise au point, la solubilité du PCE dans l'eau a été mesurée.

Tableau 2.01 Valeurs de la solubilité du PCE dans l'eau déminéralisée à 25°C référencées dans la littérature scientifique.

Limite de solubilité [mg PCE.L^{-1} eau]	**Référence**
150	McCONNELL et al. 1975
400	FREED et al. 1977
485	BENERJEE et al. 1980
478	VEIT et al. 1980
262	LEIGHTON et CALO 1981
120	OHTSUKA et KAZAMA 1982
149.5	WARNER et al. 1987
200	HORVATH et al. 1999

2.2 Analyse du PCE dissous en phase aqueuse

Tandis que les méthodes chromatographiques d'analyse se perfectionnent et voient leur limites reculer jusqu'aux pico-moles, les techniques de pré-concentration des échantillons restent encore longues et difficiles à mettre en œuvre, surtout lorsqu'il s'agit d'extraction des molécules organiques à partir des échantillons aqueux [ROUSSAC, 1992; DEMEESTERE et al. 2007]. En général cette opération de pré-concentration fait appel à différentes techniques d'extraction, parmi lesquelles ont trouve : l'extraction liquide-liquide, l'espace de tête (statique ou dynamique, « *purge and trap* ») et l'extraction en phase solide [TRANCHANT, 1996; CHAPUIS et al. 2005].

2.2.1 Extraction avec solvants

L'extraction liquide-liquide en vue de la séparation, voire la concentration, de PCE d'une solution aqueuse nécessite l'introduction dans le système d'un solvant (hexane, pentane etc.) immiscible avec l'eau. L'affinité plus grande du composé à extraire, PCE par

exemple, pour le solvant introduit dans le système a comme conséquence la distribution des molécules de PCE dans celui-ci [MOULIN et al. 2002]. Le processus d'extraction liquide-liquide demande du temps, nécessite un volume d'échantillon important et surtout des grandes quantités de solvant de haute pureté. Pour augmenter son efficacité, on augmente l'interface de transfert par une agitation énergique. La méthode peut être peu reproductible (coefficients de variation de 10 à 50% [BURGOT et PELLERIN 2003]) parce que la surface interfaciale entre le solvant et l'eau change d'une extraction à l'autre.

2.2.2 Micro-extraction en phase solide

La micro-extraction en phase solide sur fibre est basée sur l'adsorption des molécules à analyser sur une fibre de polymère immergée dans l'échantillon, suivie d'une désorption dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gaz. Le choix du polymère adsorbant dépend du type du composé à analyser et de ses propriétés comme, par exemple, sa polarité et sa volatilité [BURGOT et PELLERIN 2003]. Pour le PCE, la fibre la plus adaptée est revêtue de poly-dimétilsiloxane (PDMS). Le revêtement, représenté schématiquement sur la figure 2.01 a une épaisseur de 100 μm et une hauteur de 1 cm [SUPELCO-2004].

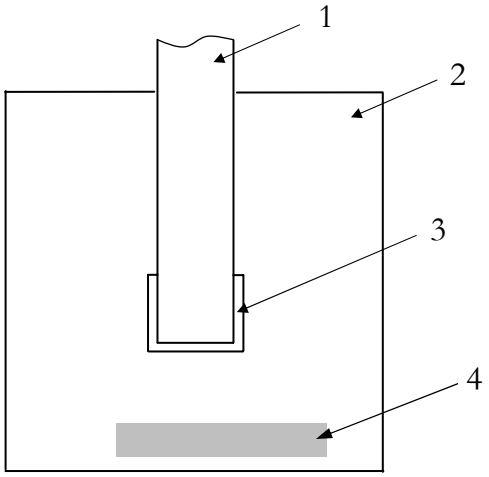


Figure 2.01 Représentation schématique du système de micro-extraction en phase solide par immersion de la fibre dans une solution : 1) fibre, 2) solution, 3) revêtement PDMS, 4) agitateur magnétique.

La phase solide adsorbante peut être déposée sur une multitude de supports (fibres, lits de granules, barreaux etc. [OUYAND et PAWLISZYN 2006]) et être utilisée par divers types de contact (extraction à partir de l'espace de tête ou immersion) [PICHON, 2006]. Un de principaux avantages de la micro-extraction en phase solide est qu'elle demande un volume réduit d'échantillon liquide à doser.

2.3 Mise au point de la méthode d'analyse par micro-extraction en phase solide

La sensibilité de la méthode est liée au rendement d'extraction, qui, à son tour, dépend de la nature du composé, de sa solubilité dans l'eau, de son affinité pour le polymère et des paramètres d'extraction. Parmi les plus importants paramètres d'extraction sur fibre de PDMS [POLI et al. 2005, ANTONOIOU et al. 2006, TANG et ISACSSON 2006], le temps d'extraction, le niveau d'agitation, la température et l'influence de la matrice aqueuse doivent être optimisés. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, l'agitation de l'échantillon influence les performances de l'extraction, diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans le système, c'est-à-dire la répartition de l'espèce à doser entre le polymère et l'échantillon. Ces différents paramètres ont été analysés afin de mettre au point une méthode d'analyse du PCE dans l'eau, capable d'effectuer une mesure rapide, fiable et dans les milieux relativement complexes que sont les solutions aqueuses lors des réactions d'oxydation.

2.3.1 Matériels et méthodes

Le tétrachloroéthylène de pureté 99,5+% a été fourni par Labosi. Le permanganate de potassium ($KMnO_4$), le chlorure de potassium (KCl), le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) et l'dioxyde de manganèse (MnO_2) ont été fournis par Sigma-Aldrich Chimie. L'eau déminéralisée a été obtenue avec un système purificateur Millipore et ensuite a été tenue pendent 10 heures dans une cellule à ultrasons à 25°C pour son dégazage. Les fibres de silicium revêtues de polymère poly-dimétilsiloxane (PDMS) et le support de la fibre pour l'échantillonnage manuel ont été fournis par Supelco.

Toutes les extractions ont eu lieu dans des fioles d'extraction en verre de 2 mL, prévues avec septum en silicone/téflon et un agitateur magnétique (8 mm de longueur et 3 mm en diamètre) couvert de téflon.

Des fioles en verre de 250 mL, avec couvercles en silicone ont été utilisées pour la préparation des solutions « standard » (solution de concentration en PCE connue). Le prélèvement du PCE pur a été réalisé à l'aide d'une seringue en verre de 10 µL avec une précision de 0,02 µL (Agilent).

Le dosage du PCE a été réalisé avec un chromatographe gaz (GC) Agilent 6890 N équipé d'un détecteur par ionisation à flamme (FID). La séparation des molécules est réalisée par une colonne capillaire RTX-624 (Restek) de 60 m de longueur, de 0,53 mm de diamètre intérieur et de 3 µm d'épaisseur de la phase stationnaire, spécifique pour les composés organiques volatiles, tels que le PCE. De l'hélium à un débit de 1 $mL.min^{-1}$ a été utilisé comme phase mobile. Après introduction de la fibre dans l'injecteur, la température de la colonne capillaire a été maintenue pendant 2 minutes à 60°C, suivi d'une première rampe de croissance de 10°C/min jusqu'à 150°C et d'une deuxième de 30°C/min jusqu'à 220°C. La température de l'injecteur a été établie à 220°C et un temps de désorption de 5 minutes s'est avéré suffisant pour désorber toute le PCE adsorbé sur la fibre.

2.3.2 Préparation des solutions aqueuses de PCE

La préparation des solutions aqueuses standard est assez délicate pour les composés organiques volatils peu miscibles dans l'eau. L'introduction d'une quantité de composé dans un volume donné d'eau ne représente pas toujours une solution de concentration égale à la masse de composé par le volume d'eau. Dans la majorité des cas la valeur de la concentration est limitée par la solubilité du composé dans l'eau, dans les conditions de température et pression expérimentales.

Pour préparer des solutions standard de PCE, plusieurs fioles de 250 mL ont été remplies complètement avec de l'eau déminéralisée dégazée. Compte-tenu de la dispersion importante des valeurs de solubilité du PCE dans l'eau, publiées dans la littérature, dans

un premier temps, nous avons défini comme objectif la préparation des standards à 50 $mg.L^{-1}$. Pour cela, de quantités de 12,75 mg de PCE_{DNAPL} ont été introduites dans les fioles à l'aide d'une seringue de 10 µL. Finalement, un volume additionnel de 5 mL est ajouté pour assurer l'absence totale d'air. Les fioles sont hermétiquement fermées et agitées vigoureusement pendant 5 heures, agitation suivie d'une étape de repos d'environ 24 heures. Après cette étape, la méthode d'analyse par extraction du PCE sur la fibre PDMS a été étudiée.

2.3.3 Optimisation du niveau d'agitation et du temps d'extraction

Pour améliorer le rendement d'extraction des molécules de PCE dans le film de PDMS et limiter la durée d'immersion de la fibre, il est nécessaire de bien agiter l'échantillon. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction, t_e [s], peut être calculé par l'équation 2.01 [BURGOT et PELLERIN 2003]:

$$t_e = \frac{0.5(b-a)^2}{D_f} \qquad (2.01)$$

où a [m] est le rayon externe de la fibre de silice (le support du revêtement), b [m] est le rayon externe du revêtement et D_f [$m^2.s^{-1}$] est le coefficient de diffusion du composé extrait dans le polymère PDMS. La connaissance de l'épaisseur du polymère, $(b-a)$ et du coefficient de diffusion D_f, permettent ainsi d'apprécier le temps minimal nécessaire pour atteindre l'équilibre, mais l'influence du D_f est limitée si l'échantillon est bien homogénéisé. Ensuite, l'influence des conditions opératoires sur l'extraction du PCE a été analysée en maintenant les autres paramètres invariables.

L'étude de l'influence du niveau d'agitation sur l'extraction du PCE sur la fibre de DPMS a été réalisée en fixant le temps d'immersion de la fibre (temps d'extraction) à 20 minutes et la température à 25°C [DRAGA et al. 2009]. À l'aide d'une seringue de 2 mL, les solutions aqueuses de PCE, préparées selon le protocole indiqué dans la section §2.3.2, ont été transvasées dans les fioles d'extraction. Chaque extraction est suivie d'une analyse

par chromatographie en phase gaz conformément au protocole décrit. Toutes ces étapes ont été répétées pour différentes vitesses de rotation de l'agitateur. Les surfaces des pics obtenus en chromatographie en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur sont présentées sur la figure 2.02.

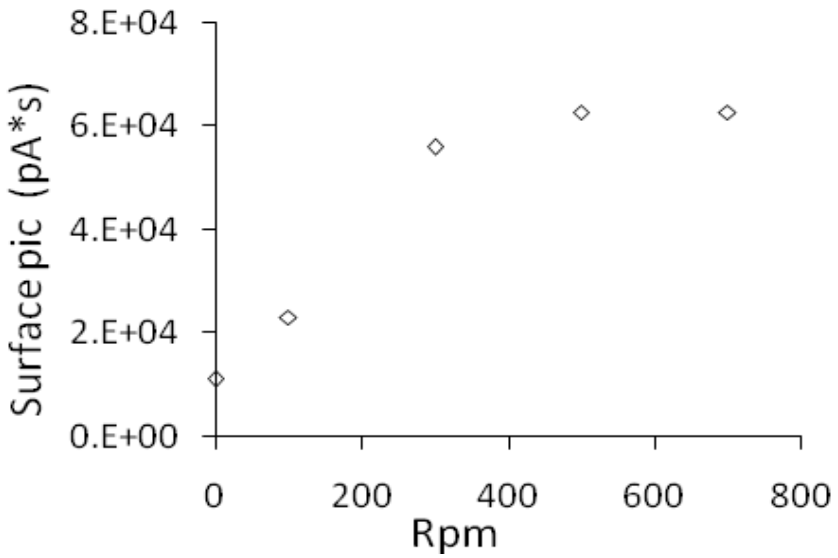


Figure 2.02 Influence de l'agitation sur la micro-extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm.

D'après ces résultats, l'agitation de la solution aqueuse augmente la masse de PCE adsorbée sur la fibre dans le temps d'extraction fixé. L'influence de la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique sur l'adsorption est observable jusqu'à 500 rpm, au-delà, elle devient négligeable. Dans toutes les extractions faites par la suite, la vitesse de l'agitateur a été toujours maintenue à 500 rpm.

Pour l'étude de l'influence du temps d'extraction, la durée d'immersion de la fibre dans chaque fiole a été variée, alors que la vitesse de rotation de l'agitateur (500 rpm) et la température des échantillons (25°C) ont été maintenues fixes. La surface des pics obtenus en chromatographie en phase gaz sont représentées dans la figure 2.03 en fonction du temps d'immersion.

Ainsi, il peut être observé que la quantité adsorbée augmente rapidement avec le temps d'immersion, puis reste constante. Dans les conditions d'opération imposées, 20 minutes sont suffisantes pour obtenir un bon rendement d'extraction.

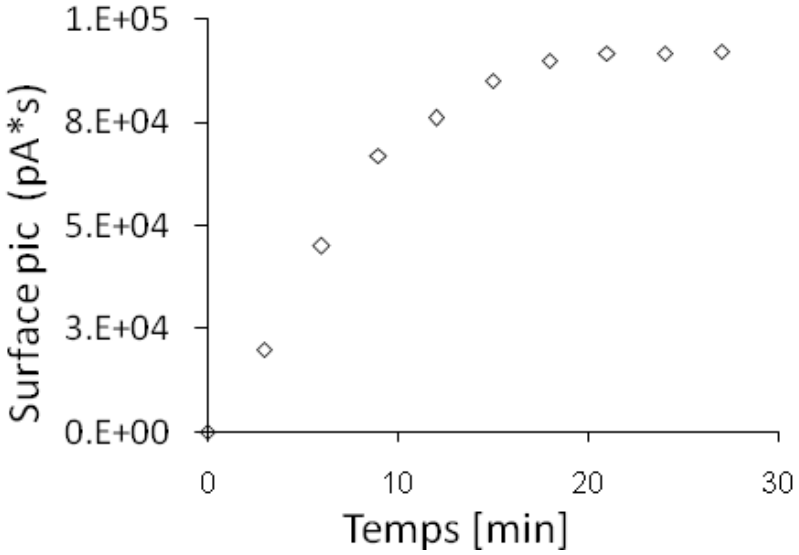


Figure 2.03 Influence du temps d'immersion sur la micro-extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm.

Bien que les variations de température des échantillons puissent influencer l'efficacité d'extraction sur la fibre, la majorité des échantillons issus des études d'oxydation étant à une température de 20°C, l'influence de ce dernier paramètre n'a pas été approfondie.

2.3.4 Etude de l'influence de la matrice

Comme pour l'extraction liquide-liquide, d'autres composés dissous dans les échantillons aqueux peuvent influencer les résultats de l'analyse [PEREZ-JUAN et al. 2006]. La dégradation du PCE avec $KMnO_4$, conformément à l'équations 1.07, et la neutralisation de l'excès de $KMnO_4$ avec $Na_2S_2O_3$, conformément à l'équation 3.05 présentée dans le chapitre III, ont comme produits de réaction KCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, KOH, MnO_2 (précipité insoluble) et l'acide HCl. L'effet de la quantité de ces composés sur l'extraction du PCE sur le PDMS a été étudie séparément pour chaque type de produit. Pour cela, des solutions de concentration connue des composés indiqués ont été préparées et mélangés, dans des ratios 1:1, aux solutions mère connues de PCE, préparées selon le protocole décrit en §2.3.2. Le volume final de solution a toujours été de 2 mL. Le tableau 2.02 résume l'ensemble des conditions utilisées dans ces essais.

Tableau 2.02 Composition des solutions utilisées pour l'étude de l'influence de la matrice.

Nr. fiole	KCl [mol.m^{-3}]	$[PCE]_0$ [mol.m^{-3}]	Nr. fiole	Na_2SO_4 [mol.m^{-3}]	$[PCE]_0$ [mol.m^{-3}]	Nr. fiole	MnO_2 [mol.m^{-3}]	$[PCE]_0$ [mol.m^{-3}]
1	0	0,151	7	0	0,150	13	0	0,151
2	0,003	0,151	8	0,002	0,150	14	0,001	0,151
3	0,033	0,151	9	0,014	0,150	15	0,011	0,151
4	0,335	0,151	10	0,141	0,150	16	0,114	0,151
5	3,354	0,151	11	1,408	0,150	17	1,149	0,151
6	33,543	0,151	12	14,084	0,150	18	5,125	0,151

L'influence de la présence des sels est exprimée en taux d'extraction, qui est égal à la quantité extraite en présence du sel divisée par la quantité extraite en absence du sel (fioles 1, 7 et 13). Pour mieux observer cet effet, le temps d'extraction a été diminué à dix minutes, la vitesse d'agitation et la température ont été maintenues constantes.

Sur la figure 2.04, les taux d'extraction obtenus dans les différents tests sont représentés en fonction de la concentration en sel de la solution et pour les trois composés utilisés. Il peut être observé que lorsque la concentration des sels KCl et Na_2SO_4 augmente, le rendement d'extraction le fait aussi, ce qui est probablement dû à l'augmentation de la force ionique de la solution, qui réduit la solubilité de PCE dans la matrice aqueuse et accroît l'affinité vers la fibre PDMS.

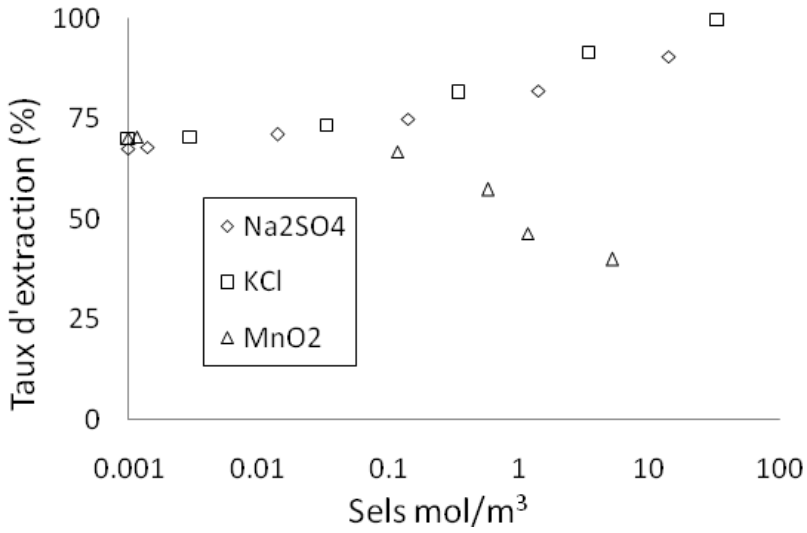


Figure 2.04 Taux d'extraction du PCE déterminé pour un temps d'immersion de 10 min en présence de différentes concentrations de sel sur fibre PDMS 100 μm.

Par contre, dans la figure 2.04 il peut être aussi observé que la présence de grandes quantités de MnO_2 diminue le taux d'extraction. Une explication pourrait être le « blocage » partiel d'une partie de la surface de PDMS par le MnO_4 précipité.

En ce qui concerne les acides et les bases, KOH et HCl, leur présence modifie le pH de la solution et peut avoir une influence sur le rendement d'extraction. En outre, dans le cas de la micro-extraction avec la fibre de PDMS immergée dans la solution aqueuse, il est nécessaire d'éviter les pH extrêmes (pH < 2 ou pH > 12) qui risquent de détériorer la fibre [SUPELCO-2004]. Afin d'étudier l'influence du pH sur le rendement d'extraction, des solutions de PCE avec un pH entre 3 et 12 ont été préparées par ajout de KOH et HCl. Les résultats sont indiqués dans la figure 2.05 comme taux d'extraction obtenu en fonction du pH de travail. Dans des conditions de pH neutre (là où la force ionique de la solution est la plus faible) l'extraction a un rendement minimal.

Dans la pratique, l'analyse de certains échantillons trop concentrés a demandé des dilutions préalables. Pour la grande majorité d'échantillons les quantités des sels ont été inferieures à 0,001 $mol.m^{-3}$ d'où une influence de la matrice négligeable, sans effet sur l'analyse du PCE et la reproductibilité.

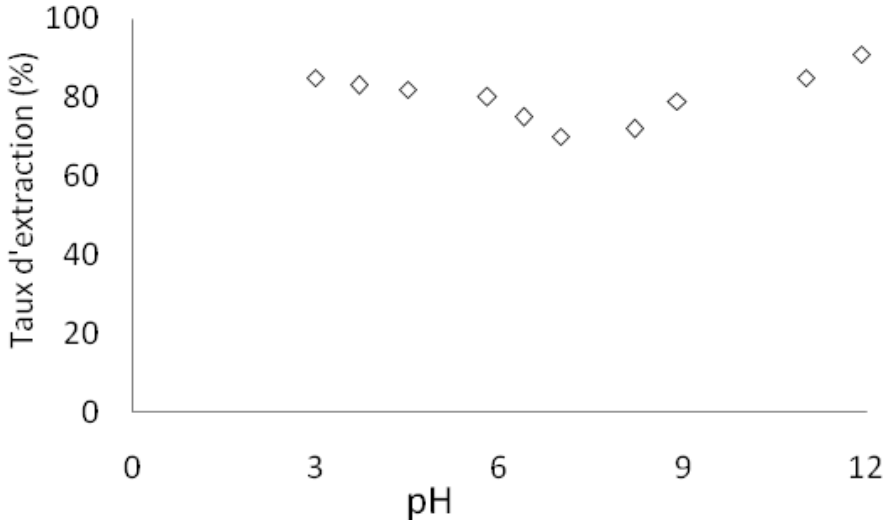


Figure 2.05 Influence du pH sur le taux d'extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm.

2.3.5 Limite de détection et reproductibilité

La limite de détection correspond à un rapport signal/bruit égal à trois. Dans la pratique, la limite de détection de PCE dans le chromatographe gaz équipé avec un détecteur FID a été déterminée par injection de différentes solutions aqueuses à faibles concentrations. Pour les conditions d'opération de l'équipement, la limite de détection du PCE a été estimée à 0,01 $mg.L^{-1}$ [TRANCHANT, 1996].

La reproductibilité de la méthode d'extraction sur fibre PDMS mise au point a été évaluée en analysant deux séries de cinq solutions de PCE, à deux concentrations : 10 et 100 $mg.L^{-1}$ [PROTASSOV, 2002]. Les résultats sont présentés dans la figure 2.06. Une manière de quantifier la reproductibilité est la détermination du coefficient de variation de la reproductibilité, CV_r (équation 2.02) [TRANCHANT, 1996] :

$$CV_r = \frac{SD}{\overline{C}} \qquad (2.03)$$

Où SD est la déviation standard et $\overline{C}$ est la moyenne arithmétique des concentrations déterminées. La CV_r de la méthode d'analyse du PCE dissous dans l'eau reste inferieure à 4,5%, ce qui implique que la méthode est reproductible.

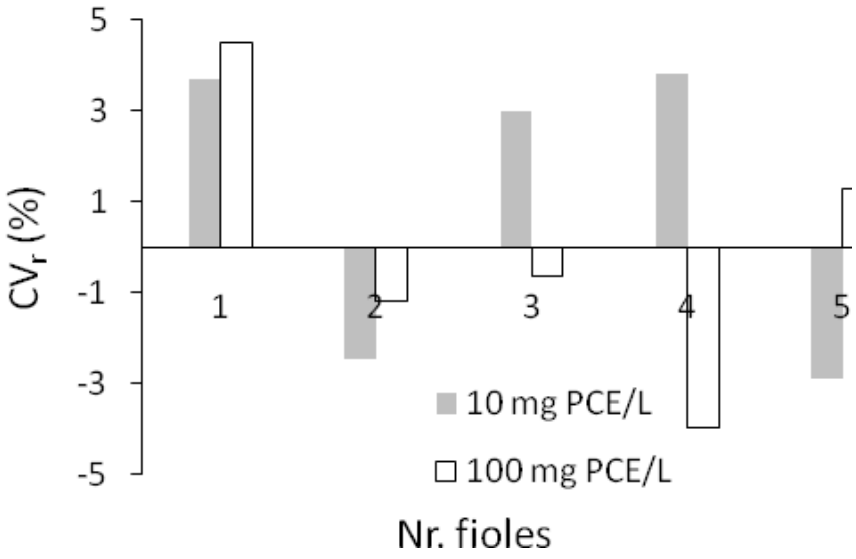


Figure 2.06 Coefficient de variation de la reproductibilité de la méthode d'analyse

2.4 Détermination de la limite de solubilité du PCE dans l'eau

Comme cela a été indiqué dans l'introduction, la détermination de la solubilité du PCE dans l'eau est le deuxième objectif principal du travail développé dans ce chapitre. En effet, il est nécessaire de déterminer ce paramètre à l'aide de la méthode d'analyse qui sera utilisée pour la réalisation du travail, afin d'interpréter correctement les résultats des tests ultérieurs.

La détermination de la solubilité du PCE dans l'eau est basée sur la dissolution des masses croissantes de PCE_{DNAPL} dans l'eau déminéralisée sous l'effet de l'agitation, suivie d'une étape de stabilisation et de l'analyse des solutions aqueuses. L'étape de stabilisation a pour objet de permettre une séparation correcte des phases afin de ne doser en solution aqueuse que le PCE réellement dissous.

Quatre séries identiques de onze solutions différentes contenues dans des flacons de 250 mL ont été préparées conformément au protocole décrit dans la section §2.3.2. Pour chacune des séries le temps de stabilisation avant analyse a été différent : 5, 30, 165 et 600 heures. Dans les flacons où la quantité de PCE introduite est supérieure à la limite de solubilité, le PCE_{DNAPL} en excès se dépose au fond du flacon. Au delà de 600 heures il est possible que le PCE commence à se décomposer en TCE, par auto-oxydation [NOWAC,

2003]. Les quantités de PCE_{DNAPL} ajoutées dans chaque flacon et les concentrations « totales » (masse totale du PCE ajouté par unité de volume de solution aqueuse) ainsi obtenues sont présentées dans le tableau 2.03. Ces concentrations ne correspondent donc pas nécessairement à des concentrations en solution aqueuse.

Après la préparation des échantillons, et à l'issue du temps de stabilisation, pour chacune des séries, des volumes de 2 mL de solution aqueuse ont été prélevés et analysés conformément au protocole précédemment développé.

Tableau 2.03 Quantités de PCE_{DNAPL} utilisées pour la détermination de la solubilité du PCE dans l'eau.

Nr. flacon	**V_{eau} mL**	**$V_{PCE\ DNAPL}$ µL**	**C_{PCE} mg.L^{-1} « totale »**
1	255	3,93	25
2	255	7,86	50
3	255	11,79	75
4	255	15,71	100
5	255	23,57	150
6	255	27,50	175
7	255	31,43	200
8	255	39,29	250
9	255	78,57	500
10	255	117,86	750
11	255	157,15	1000

Dans la figure 2.07, la surface de pics obtenus en chromatographie phase gaz pour chaque échantillon analysé est présentée en fonction de la concentration « totale » définie, pour les quatre séries représentatives des temps de stabilisation différents.

La figure 2.07 montre que la masse de PCE en solution est une fonction linéaire de la quantité de PCE ajoutée dans les flacons, jusqu'à environ 250 mg/L. Au-delà de cette concentration l'augmentation des quantités de PCE injectées détermine des variations asymptotiques des surfaces des pics correspondantes. Les plateaux des courbes ainsi

obtenus sont alors les résultats de la saturation de la phase aqueuse en PCE. Pour les solutions de même concentration totale on observe que l'augmentation du temps de stabilisation produit la diminution de la concentration de PCE dans la phase aqueuse. L'interprétation de ce résultat est que les très fines gouttelettes de PCE_{DNAPL} en excès et non dissous, crées pendant l'agitation, nécessitent des temps longs pour sédimenter au fond des flacons n'étant plus adsorbées par la fibre et analysées. A titre d'exemple, les surfaces des pics obtenues pour des temps de stabilisation supérieurs à 600 h dans le cas de fioles avec une concentration « totale » de PCE de 1000 $mg.L^{-1}$ sont présentées dans le tableau 2.04

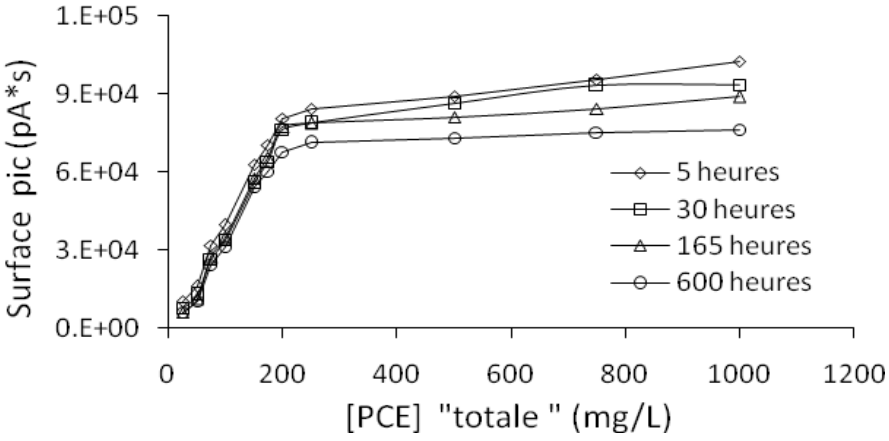


Figure 2.07 Effet de la concentration totale et du temps de stabilisation sur la concentration finale de PCE dissous.

Tableau 2.04 Influence du temps de stabilisation sur la concentration de PCE en phase aqueuse (Concentration « totale » 1000 $mg.L^{-1}$)

Temps de stabilisation (Heures)	**Surface de pic (pA*s)**

5	105556
600	76231
840	75849
1250	74326

On observe que les valeurs de la surface des pics pour des temps de stabilisation supérieurs à 600 heures sont très proches de la surface des pics obtenues dans le cas des temps de stabilisation de 600 heures.

Lorsque les temps de contact sont très longs, des phénomènes parasites comme la dégradation du PCE peuvent apparaître. Dans la figure 2.08, et à titre d'exemple, deux chromatogrammes obtenus pour des temps de stabilisation de 600 et 840 heures sont montrés. Il peut être observé, dans ces conditions, l'apparition d'un deuxième pic dont l'analyse qualitative a montré qu'il s'agissait de traces de TCE [NOWAK et al. 2003] (temps de rétention 3,3 min).

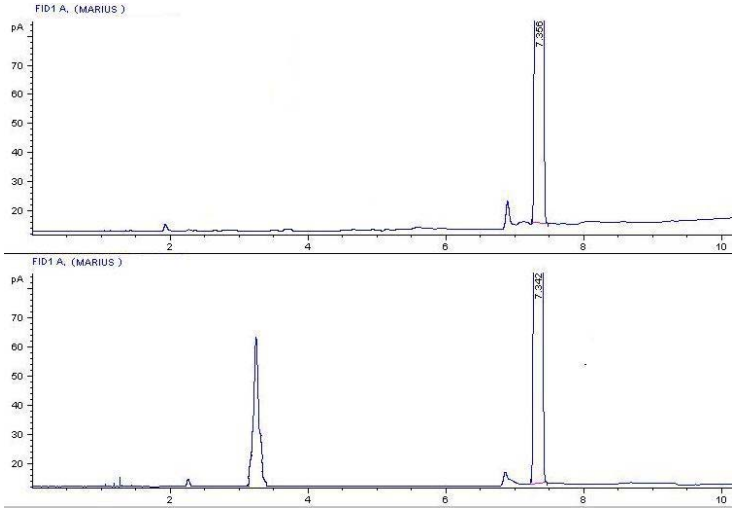


Figure 2.08 Chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de PCE dissout pour différents temps de stabilisation : a) 600 heures et b) 840 heures. Temps de rétention : PCE - 7,3 min et TCE - 3,3 min.

La limite de solubilité du PCE dans l'eau a été ainsi déterminée à partir des résultats obtenus pour un temps de stabilisation de 600 heures et par extrapolation de la courbe d'étalonnage établie pour une concentration « totale » inférieure à 200 $mg.L^{-1}$. Dans la figure 2.09, la surface des pics obtenus pour cette série en fonction de la concentration

« totale » du PCE montre que toutes les valeurs obtenues dans les conditions de grand excès sont très proches (section § 2.5).

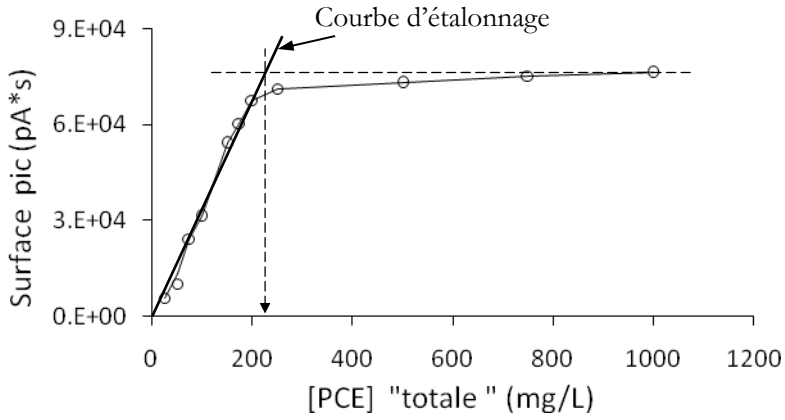


Figure 2.09 Détermination expérimentale de la solubilité du PCE dans l'eau (temps de stabilisation de 600 heures).

La valeur de la limite de solubilité de PCE dans l'eau déminéralisée ainsi proposée est de 224,5 ± 5,7 mg PCE.L^{-1} d'eau (ou 1,21 ± 0,03 mol.m^{-3}) [DRAGA et al, 2009]. Cette valeur est en concordance avec la valeur proposée par Horvath [HORVATH et al. 1999].

2.5 Conclusions

La micro-extraction en phase solide est une méthode de séparation du PCE d'une phase aqueuse qui présente l'avantage de regrouper toutes les étapes traditionnelles de préparation et analyse d'un échantillon (extraction, concentration et transfert dans l'injecteur du chromatographe) dans une seule étape. Elle se révèle ainsi une méthode intéressante pour les analyses qui requirent des volumes de solution importants, extractions longues, coûteuses et nécessitent une grande consommation des solvants. Le nombre de manipulations étant ainsi réduite, la reproductibilité de l'analyse en est améliorée.

La méthode de micro-extraction a été mise au point afin de doser le PCE dissous dans une solution aqueuse. Le temps optimal d'immersion de la fibre PDMS dans la solution,

permettant d'assurer une extraction complète, a été déterminé égal à 20 min à la température de 20°C et pour une agitation de 500 rpm.

La présence de sels (Na_2SO_4, K_2SO_4 et KCl) et le pH des échantillons peuvent affecter les rendements d'extraction. Il a été observé que les conditions conduisant à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse favorisaient l'extraction. De la même manière, le pH neutre minimise le rendement d'extraction du PCE. Le taux d'extraction du PCE augmente pour les solutions à concentration en sel supérieure à 0,1 $mol.m^{-3}$.

La solubilité du PCE dans l'eau déminéralisée a été déterminée comme étant de 224,5 ± 5,7 $mg.L^{-1}$ (ou 1,21 ± 0,03 $mol.m^{-3}$) en accord avec les travaux publiés plus récemment. Cette valeur est retenue pour notre étude.

2.6 Références bibliographiques

[01] Antoniou C.V., Koukouraki E.E., Diamadopoulos E. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. Journal of Chromatography A, 2006, vol. 1132, pp. 310-314.

[02] Banerjee S., Yalkowsky S.H.,Valvani S.C. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient correlation. Environmental Science & Technology, 1980, vol. 14, n° 10, pp. 1227-1229.

[03] Burgot G., Pellerin F. Microextraction en phase solide (SPME). Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 2003, P 1430, 20 p.

[04] Chapuis F., Pichon V., Hennion M.-C. Méthode de préconcentration par extraction en phase solide: principe et application aux industries environnementales et pétrolière. Oil & Gas Science and Technology, 2005, vol. 60, n° 6, pp. 899-912.

[05] Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. Journal of Chromatography A, 2007, vol. 1153, n° 1, pp. 130-144.

[06] Draga M., Ciucanu I., Popovici H., Fernandez A., Barna R. Quantification of Perchlorethylene in Groundwater Before and After its Oxidation using Fiber Extraction and Gas Chromatographic Analysis, Chemosphere, 2009, vol. 75, pp. 1210-1214.

[07] Freed V.H., Chiou C.T., Schmedding D.W., Kohnert R. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environmental Science & Technology, 1977, vol. 11, n° 5, pp 475–478.

[08] Horvath Ari L., Forrest W. G., Maczynska Z. IUPAC-NIST Solubility data series: Halogenated Ethanes and Ethenes with water. Journal of physical and chemical reference data, 1999, vol. 28, n° 2, pp. 325-627.

[09] Leighton D.T., Calo J.M. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications, Journal of Chemical Engeneering Data, 1981, vol. 26, n° 4, pp 382-385.

[10] McConnell G., Ferguson D.M., Pearson C.R. Chlorinated hydrocarbons and the environment, Endeavour (Elsevier), 1975, vol. 34, pp. 8-13.

[11] Moulin J.-P., Pareau D., Rakib M., Stambouli M. Transfert de matière. Extraction liquide-liquide. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2002, J 1073, 13 p.

[12] Nowak C., Mossmann J.R., Saada A. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre, BRGM/RP-51960-FR, 2003, 97 p.

[13] Ohtsuka K., Kazama K. Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, 1982, vol. 22, pp. 197-201.

[14] Ouyang G., Pawliszyn J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. Trends in Analytical Chemistry, 2006, vol. 25, n° 7, pp. 692-703.

[15] Pérez-Juan M., Flores M., Toldra F. Effect of ionic strength of different salts on the binding of volatile compounds to porcine soluble protein extracts in model systems. Food Research International, 2007, vol. 40, n° 6, pp. 687-693.

[16] Pichon V. Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 2006, P 1420, 14 p.

[17] Poli D., Manini P., Roberta A., Franchini I., Mutti A. Determination of dichloromethane, trichloroethylene and perchloroethylene in urine samples by headspace

solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography B, 2005, vol. 820, pp. 95-102.

[18] Protassov K. Analyse statistique de données expérimentales. Grenoble : EDP Sciences, 2002, 160 p.

[19] Rouessac F. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes. 6e Ed. Dunod, 1992, 295 p.

[20] Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. – Environmental organic chemistry. 5. Solubility and activity coefficient in water. New York: John Wiley & Sons, 1993, 681 p.

[21] Supelco. A Practical Guide to Quantitation with Solid Phase Microextraction. Bulletin 929A, 2004, 8 p.

[22] Tang B., Isacsson U. Determination of aromatic hydrocarbons in bituminous emulsion sealants using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2006, vol. 1137, pp. 15-21.

[23] Tranchant J. Chromatographie en phase gazeuse. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 1996, PE 1485, 27p.

[24] Veith G.D., Macek K.J., Petrocelli S.R., Carroll J. Proc. 3rd Annual Symposium on Aquatic Toxicology, ASTM Publ. 767, Philadelphia, PA, 1980, pp. 116-29.

[25] Warner H.P., Cohen J.M., Ireland J.C. Determination of Henry's Law Constants of Selected Priority Pollutants, PB87-212684, Cincinnati: U.S. EPA Technical report, 1987.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DU PCE AVEC $KMnO_4$ EN PHASE AQUEUSE

CHAPITRE III Etude cinétique de l'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en phase aqueuse.

3.1 Introduction

Le traitement des sites contaminés par PCE_{DNAPL} par le procédé d'oxydation in situ est basé sur la capacité de l'oxydant à décomposer chimiquement le polluant. Le potentiel d'oxydation/réduction du $KMnO_4$ $E°$=1,68V assure la décomposition du PCE dissous (réaction 1.07). Cependant, une deuxième condition pour que la réaction soit effective est que la vitesse de celle-ci soit significative [REITSMA et DAI 2001] dans les conditions réelles du procédé. Dans ce chapitre, nous cherchons à quantifier la loi de vitesse de la réaction d'oxydation du PCE par le $KMnO_4$ lorsque les deux réactifs se trouvent dissous en phase aqueuse.

Pour la détermination expérimentale de la loi de vitesse, un réacteur fermé agité a été utilisé. Pour limiter la complexité du problème, la méthode de dégénérescence de l'ordre global de la loi de vitesse a été utilisée par isolement des réactifs pour la détermination des ordres partiels et de la constante cinétique de réaction.

3.2 Notions théoriques de cinétique chimique

Une réaction chimique d'oxydo-réduction se produit quand les réactifs entrent en contact intime au niveau atomique pour échanger des électrons [ATKINS et JONES 1997]. Lorsque tous les réactifs appartiennent à la même phase, on parle de réaction homogène [ARNAUD, 1993]. Il existe trois directions d'investigation d'une réaction chimique (généralement étudiées dans l'ordre) : la stœchiométrie, la cinétique et le mécanisme [LEVENSPIEL, 1972]. Dans le cas de l'oxydation du PCE avec $KMnO_4$, la stœchiométrie et le mécanisme de réaction ont fait l'objet des travaux de Yan et Schwartz [YAN et SCHWARTZ 1999] et ont été présentés dans la section §1.4.

La cinétique chimique permet de définir la « loi de vitesse » ou débit spécifique de transformation chimique d'une réaction. Dans le cas des réactions homogènes, cela concerne la masse transformée par unité de temps rapportée au volume de mélange réactionnel en cours de réaction [LEVENSPIEL, 1972].

La vitesse de réaction est une fonction d'état qui dépend donc de la composition locale instantanée et de variables d'état telles que la température, la pression, l'intensité lumineuse, le potentiel électrique, etc. Pour une réaction irréversible, de type :

$$A + B + \ldots \rightarrow P \qquad (3.01)$$

on peut généralement exprimer la vitesse de réaction par une expression de la forme [LEVENSPIEL, 1972 ; CHAMBOUX et al. 1985] :

$$r = k \prod_i C_i^{\alpha_i} \qquad (3.02)$$

Où r [mol.m^{-3}.s^{-1}] est la vitesse de la réaction, C_i [mol.m^{-1}] la concentration des i réactifs actifs, α_i l'ordre partiel de la réaction pour le réactif i et k est la constante de vitesse, indépendante de la composition, mais fonction de la température.

La vitesse r est généralement une fonction décroissante de la conversion ou de l'avancement de réaction, ou encore croissante avec la concentration en réactifs [SCHWEICH, 2001]. En ce qui concerne la constante de vitesse k, elle obéit généralement à la loi d'Arrhenius (équation 3.03) [DECHAUX et al. 1980, MOREAU et PAYEN 1990] :

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \qquad (3.03)$$

k étant la constante de vitesse à une température T, k_0 le facteur pré-exponentiel supposé constant pour une réaction, E_a [kJ.mol^{-1}] l'énergie d'activation, R [J.K^{-1}.mol^{-1}] la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

La détermination expérimentale de la vitesse de réaction chimique est basée sur la mesure des variables expérimentales (concentrations des réactifs et des produits, température, avancée de la réaction), lors des essais effectués dans un réacteur bien caractérisé [CÔME et NICLAUSE 1980]. Lors du choix du réacteur, au niveau de laboratoire, un premier critère à considérer est la durée de la réaction qu'on désire étudier [CÔME, 1981]. Dans notre cas, l'étude sera menée dans un réacteur fermé agité. Ce réacteur sera modélisé par le réacteur fermé parfaitement agité qui permet de résoudre mathématiquement le bilan de matière et de décrire l'évolution du mélange réactionnel avec le temps [CÔME, 1995].

3.2.1 Bilan de matière dans le réacteur fermé uniforme

Le bilan de matière sur une espèce réactive A dans le volume V, considéré constant, se réduit aux termes de production et de variation qui doivent être égaux (équation 3.04) :

$$r = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} \qquad (3.04)$$

où n_A est le nombre de moles de réactif A et t est le temps. L'uniformité du mélange implique que chaque élément du volume contribue au même débit de production r [VILLERMAUX, 1995], c'est-à-dire que la concentration de toutes les espèces étant la même dans tout point du réacteur, la vitesse de la réaction sera aussi la même.

3.2.2 Dégénérescence de l'ordre de réaction

La loi de vitesse d'une réaction n'est pas quelque chose connue a priori. Il est nécessaire de la déterminer. Cela implique qu'il faut connaître les ordres partiels de réaction ainsi que la constante cinétique au moins à une température.

La recherche des ordres partiels est d'autant plus délicate que le nombre d'espèces chimiquement actives dans la réaction est élevé. On peut simplifier le problème en utilisant la méthode d'isolement des réactifs, méthode dite d'Ostwald ou de

dégénérescence de l'ordre global de réaction [FABRE, 1998 ; LAFFITE et ROUQUEROL 1990]. Pour cela, il faut pouvoir séparer l'influence de chaque réactif pour limiter la recherche à l'ordre d'un seul réactif : on obtient ainsi l'ordre partiel de réaction par rapport au réactif étudié. Tous les autres réactifs sont utilisés dans des conditions telles (par exemple, en grand excès par rapport aux proportions stœchiométriques), que leur concentration peut être considérée constante. La notion de « grand excès » d'un réactant dépend de l'exactitude avec laquelle on souhaite obtenir les résultats. En général, on la considère réalisée quand la concentration est au moins cinq fois plus grande que la concentration du réactif limitant (pour lequel on détermine l'ordre partiel), du moins lorsque les conditions expérimentales le permettent.

Ainsi pour la réaction chimique :

$$A+B \rightarrow P \tag{3.05}$$

caractérisée par la loi de vitesse (équation 3.06) :

$$r = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta} \tag{3.06}$$

si le réactif A est utilisé en grand excès (concentration C_{A0}) par rapport aux proportions stœchiométriques, la quantité de ce réactif transformée restera à tout instant négligeable devant sa concentration initiale et la loi de vitesse (équation 3.06) pourra s'écrire :

$$r = k_{obs}C_B^{\beta} \tag{3.07}$$

où k_{obs} est une pseudo-constante cinétique, observée expérimentalement et égale à (équation 3.08):

$$k_{obs} = kC_{A0}^{\alpha} \tag{3.08}$$

En première approximation cela signifie que, pour les conditions expérimentales choisies, la réaction paraît simplement d'ordre β, alors qu'elle est en fait d'ordre total égal à $\alpha + \beta$.

3.3 Matériels et méthodes

3.3.1 Réactifs

Le tétrachloroéthylène (PCE), le permanganate de potassium ($KMnO_4$) et le chlorure de potassium (KCl) utilisés pour ces essais ont été présentés dans la section §2.3.1. Le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ont été fournis par Sigma-Aldrich Chimie. L'eau déminéralisée utilisée dans tous les expérimentes à été obtenue avec un système purificateur Millipore et ensuite a été tenue pendant 10 heures dans une cellule à ultrasons à 25°C pour son dégazage.

3.3.2 Préparation des solutions aqueuses

Les solutions aqueuses de PCE ont été préparées dans des fioles hermétiques de 255 mL selon un protocole élaboré et validé (section §2.3.2). Des quantités précises de PCE_{DNAPL} ont été injectées dans des fioles remplies partiellement avec l'eau déminéralisée. Les solutions ont été agitées à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant 10 heures à 500 tours par minute pour une dissolution rapide et après laissées en repos à l'abri de la lumière, à 25°C pendant 5 jours. La concentration exacte de PCE dissous dans les solutions surnageantes ainsi préparées a été déterminée à l'aide du protocole analytique présenté précédemment (section §2.3). Ces solutions aqueuses ont été utilisées pour les études cinétiques d'oxydation avec $KMnO_4$.

Les solutions d'oxydant ont été préparées par dissolution des cristaux de $KMnO_4$ dans l'eau déminéralisée dégazée. Elles sont conservées à l'abri de la lumière jusqu'à leur utilisation.

3.3.3 Dispositif expérimental

L'étude de la cinétique d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en phase aqueuse a été réalisée dans un réacteur en verre de 275 mL ayant une double enveloppe (figure 3.01). L'homogénéisation du milieu est assurée par un agitateur en téflon suspendu à l'aide d'une tige, en téflon, au bouchon fabriqué en silicone. L'agitateur est actionné par une plaque magnétique à vitesse de rotation réglable.

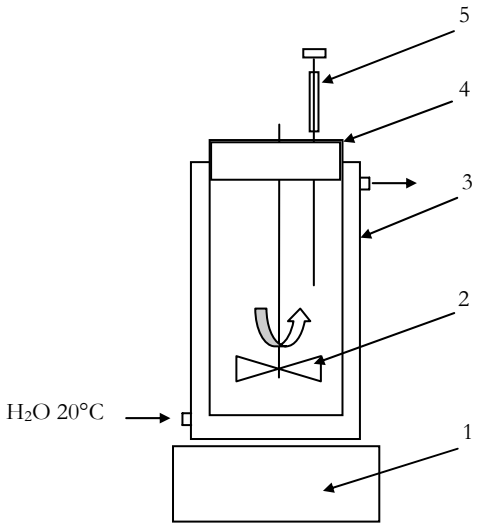


Figure 3.01 Représentation schématique du réacteur : 1-plaque magnétique, 2-agitateur magnétique, 3-double enveloppe, 4-bouchon en silicone, 5-seringue

Une vitesse d'agitation de 300 rpm a été choisie suite aux études de distribution de temps de séjour dans un système similaire mais ouvert à l'écoulement (Annexe A), pour assurer une composition uniforme dans tous les points du système. La température du mélange à été maintenue à 20°C pendant l'expérimentation par recirculation d'eau dans l'enveloppe du réacteur. Le réacteur est complètement rempli, afin d'éviter les pertes de PCE fortement volatil. De la même manière, pendant le remplissage, le fonctionnement et le prélèvement d'échantillons, le contact de la phase liquide avec l'atmosphère a été strictement minimisé.

3.3.4 Mode opératoire

Plusieurs essais avec différents rapports stœchiométriques entre PCE et $KMnO_4$ ont été réalisés successivement dans le réacteur. Les solutions aqueuses de PCE et $KMnO_4$ nécessaires ont été toujours préparées au préalable afin de diminuer le temps de contact

avec l'air au moment du remplissage du réacteur. Les volumes de deux solutions ajoutés remplissent complètement le réacteur. Les concentrations initiales dans le réacteur de PCE et $KMnO_4$ et les rapports stœchiométriques associés sont présentés dans le tableau 3.01. Ils ont été choisis pour couvrir une plage de PCE : $KMnO_4$ de 10:1 à 1 :10, par rapport à la stœchiométrie.

Tableau 3.01 Concentrations initiales en PCE et $KMnO_4$ utilisées dans les études de cinétique

Expérience	PCE - $KMnO_4$*	PCE ($mol.m^{-3}$)	$KMnO_4$ ($mol.m^{-3}$)	Remarque
Exp. 1	1-10	0, 475	6,317	Excès de $KMnO_4$
Exp. 2	1-7,5	0,475	4,422	
Exp. 3	1-5	0,475	3,159	
Exp. 4	1-2,5	0,475	1,580	
Exp. 5	20-1	1,091	0,068	excès de PCE
Exp. 6	10-1	1,091	0,135	
Exp. 7	5-1	1,091	0,271	
Exp. 8	1-1	1,091	1,453	proportion stœchiométrique
Exp. 9		0,610	0,811	

*rapports molaires par rapport à la stœchiométrie

A des intervalles de temps bien définis, on procède à l'analyse de la solution dans le réacteur par prélèvement des échantillons de 1 mL avec une seringue en verre. Le volume cumulé des échantillons prélevés pour l'analyse a été inferieur à 2,5% du volume total de mélange réactionnel. Chaque volume prélevé a été remplacé par de l'eau déminéralisée ou par une solution de Na_2CO_3 de 0,5 $g.L^{-1}$, utilisée pour maintenir le pH au-dessus de 3,5. La dilution provoquée par le remplacement de liquide est négligeable compte tenu du faible volume prélevé.

3.3.5 Analyse chimique des espèces

Chaque échantillon de 1 mL prélevé a été fractionné en deux parties. Une partie a été utilisée pour l'analyse de la concentration de $KMnO_4$ et l'autre partie pour le dosage du PCE et du Cl^-.

Pour analyser la concentration de $KMnO_4$, l'échantillon est rapidement filtré à l'aide des filtres Whatman 0,45 μm et transféré dans une cuve spectrométrique en quartz. La concentration de $KMnO_4$ a été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV-VIS, Agilent 8453. Pour couvrir une plage des concentrations de 0 à 2500 $mg.L^{-1}$, 3 cuves de haute précision en quartz suprasil (Helma 170-QS) ont été utilisées, ayant des trajets optiques de 0,1, 1 et 10 mm. Chacune des cuves a sa propre courbe de calibration.

L'utilisation de plusieurs trajets optiques a un double intérêt. Le premier consiste dans l'analyse directe des échantillons concentrés sans dilution préalable, ce qui permet d'avoir une précision plus grande, et le deuxième dans la possibilité d'analyser des volumes petits d'échantillons (par exemple pour la cuve avec trajet optique de 1 mm le volume nécessaire pour l'analyse est de 120 μL). Après le prélèvement et la filtration, l'échantillon est introduit dans la cuve et mis en place. Les ions MnO_4^- sont analysés à une longueur d'onde de 525 nm. [CRC Handbook of Spectroscopy, 1974].

La fraction d'échantillon destinée à l'analyse du PCE et du Cl^- est injectée dans une fiole de 2 mL contenant un volume connu de solution de $Na_2S_2O_3$ en excès. Le $Na_2S_2O_3$ consomme instantanément le $KMnO_4$ (équation 3.09) [HOOD et al. 2000] et la réaction d'oxydation est arrêtée dans l'échantillon.

$$3\ Na_2S_2O_3 + 8\ KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3\ K_2SO_4 + 3\ Na_2SO_4 + 8\ MnO_2 + 2\ KOH \qquad (3.09)$$

Une moitié du mélange obtenu est transférée dans une fiole spéciale (PolyVial-DIONEX) prévue avec filtre en quartz de 0,2 μm pour l'analyse de la concentration de Cl^- et l'autre moitié est transférée dans une fiole d'extraction de 2 mL pour l'analyse de la concentration de PCE.

La concentration de Cl^- produit par la réaction d'oxydation a été dosée utilisant la chromatographie ionique. Des injections automatiques ont été effectuées utilisant le « DIONEX-Automated Sampler AS40 ». Le chromatographe utilisé, DIONEX ICS-3000 Reagent-Free™, a été étalonné de 0 à 100 mg $Cl^-.L^{-1}$. La limite de détection est de 10 $\mu g.L^{-1}$ et le coefficient de variation de la reproductibilité est inferieure à 3%.

La concentration de PCE est mesurée en utilisant la micro-extraction sur la fibre de PDMS couplée avec la chromatographie en phase gazeuse conforme à la section §2.2.2.

3.4 Résultats et discussion

Pour la réaction homogène et irréversible d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ (équation 1.07) la loi cinétique peut être considérée du type :

$$r = kC_{PCE}^{\alpha} C_{KMnO_4}^{\beta} C_{H_2O}^{\gamma} \tag{3.10}$$

où α, β et γ sont les ordres partiels de réaction par rapport aux réactifs PCE, $KMnO_4$ et H_2O. Considérant que la réaction a lieu en phase aqueuse diluée :

$$C_{H_2O} \approx \text{constant} \rightarrow k = k_1 C_{H_2O}^{\infty} \tag{3.11}$$

$$r = kC_{PCE}^{\alpha} C_{KMnO_4}^{\beta} \tag{3.12}$$

Par la suite, les résultats expérimentaux obtenus lors de la détermination des paramètres cinétiques, k, α et β en réacteur fermé uniforme sont présentés. Compte tenu du fait que plusieurs stœchiométries ont été proposées pour cette réaction (§1.4.1), la vérification de l'équation stœchiométrique proposée (Eq. 1.07) a été réalisée au préalable.

3.4.1 Influence du pH sur la stœchiométrie de la réaction d'oxydation

Lorsque la réaction d'oxydation a lieu selon la stœchiométrie donnée par l'équation 1.07, la production d'HCl contribue à l'acidification du milieu, ce qui peut entraîner un changement de la stœchiométrie (§1.4.1). Ainsi, un essai dans les conditions expérimentales Exp. 1 a été réalisé pour analyser cette éventuelle influence du pH. Cette expérience, nommée ici « test » a été réalisée en parallèle de l'Exp. 1, avec des électrodes de pH et de conductivité immergées dans la solution aqueuse.

3.4.1.1 Détermination expérimentale de la stœchiométrie de la réaction

A volume constant, le rapport entre la concentration de Cl^- produite et celle de PCE consommé est une mesure de la stœchiométrie de la réaction. La figure 3.02 montre la concentration du Cl^- produit lors de la réaction en fonction de la concentration du PCE consommée.

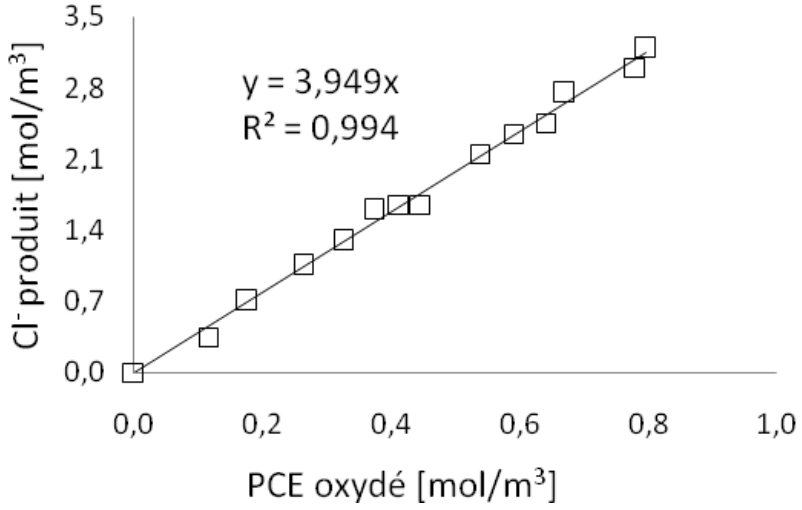


Figure 3.02 Concentration de Cl^- en fonction de la quantité du PCE oxydé à volume du mélange réactionnel constant.

Conformément à la réaction globale (équation 1.07) la production de Cl^- dans le système est uniquement l'effet de la dégradation du PCE. La figure 3.02 montre un facteur stœchiométrique expérimental de 3,95, pratiquement égale à quatre, donc équivalent à celui théorique (équation 1.07).

De la même manière, la consommation de $KMnO_4$ est présentée en fonction de la quantité du PCE oxydé dans le mélange réactionnel à volume constant dans la figure 3.03.

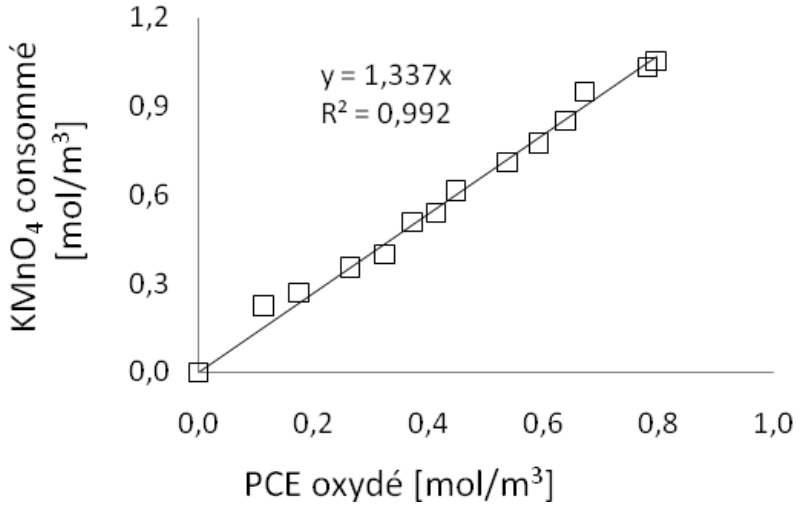


Figure 3.03 Consommation du $KMnO_4$ dans le réacteur en fonction du PCE oxydé

Dans la figure 3.12 on observe que pour l'oxydation d'un mol de PCE 1,34 mol de $KMnO_4$ sont consommés, proportion très proche à la stœchiométrie théorique de 1,33.

3.4.1.2 Evolution du pH et de la conductivité.

Dans la figure 3.04 l'évolution du pH et de la conductivité pour l'expérimentation « test » sont présentées en fonction du temps de réaction. L'oxydation d'une molécule de PCE produit 2,66 molécules de HCl (équation 1.07). Sur la figure 3.04, on observe que le pH descend rapidement (environ 25 minutes) à environ 4. Pour empêcher le changement du mécanisme de réaction causé par une acidification trop importante (équation 1.08), les volumes de solution prélevés pour analyse sont remplacés par une solution de Na_2CO_3 0,5 $g.L^{-1}$. Ainsi, le pH est maintenu entre 4 et 6 tout au long d'une expérience. La conductivité augmente aussi faiblement (de 11 à 12 $mS.cm^{-1}$) au fur et à mesure du chargement en ions de la phase aqueuse.

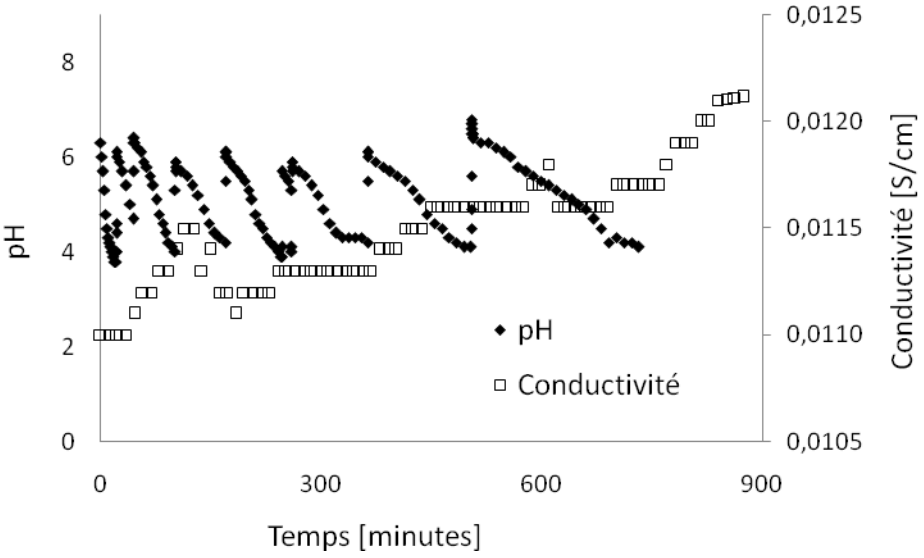


Figure 3.04 Evolution du pH et de la conductivité de la phase aqueuse pendant l'essais appelé « test »

3.4.2 Identification des paramètres cinétiques

Les expériences 1 à 4 (Exp. 1 à Exp. 4) ont permis dans un premier temps l'identification de k, α et β (tableau 3.01). Les expériences Exp. 5 à Exp. 7 ont servi à la validation des paramètres, notamment à la validation de l'ordre partiel de réaction par rapport au $KMnO_4$. Enfin, les expériences 8 et 9 ont permis de valider définitivement le modèle cinétique :

I) Exp. 1 à Exp. 4 : $C_{KMnO4} \approx$ cte, donc $r = k_{obs} C_{PCE}^{\alpha}$ (§3.4.2)

II) Exp. 5 à Exp. 7 : $C_{PCE} \approx$ cte, donc $r = k'_{obs} C_{KMnO4}^{\beta}$ (§3.4.3.1)

III) Exp. 8 et Exp. 9 : C_{PCE} et C_{KMnO4} varient, donc $r = k C_{PCE}^{\alpha} C_{KMnO4}^{\beta}$ (§3.4.3.2)

Dans le cas d'un grand excès de $KMnO_4$ par rapport à la stœchiométrie de la réaction, le bilan sur le PCE en phase aqueuse dans le réacteur fermé uniforme de volume constant peut s'écrire :

$$\frac{dC_{PCE}}{dt} = -k_{obs} C_{PCE}^{\alpha} \qquad (3.13)$$

avec $k_{obs} = kC_{KMnO_4}^{\beta} \approx$ constante (3.14)

Pour trouver l'ordre partiel α, la méthode intégrale a été appliquée par résolution du bilan de matière avec de lois cinétiques d'ordre hypothétique. Cette méthode peut paraître longue, mais dans la pratique, le nombre de solutions testées est limité car les ordres 1 ou 2 sont les plus fréquents.

Yan [YAN et SCHWARTZ 1999] et Huang [HUANG et al. 2001, 2005] ont observé que, dans les conditions d'excès de $KMnO_4$, la valeur de α est 1. Si l'on suppose cet ordre partiel, l'intégration de l'équation 3.13 donne une dépendance de type exponentiel de la concentration du PCE dans l'eau en fonction du temps de réaction :

$$\ln C_{PCE} = -k_{obs} t + \ln C_{PCE,0} \quad (3.15)$$

où $C_{PCE,0}$ est la concentration initiale de PCE dans le réacteur.

Dans la figure 3.05 la concentration de PCE exprimée comme ($C_{PCE}/C_{PCE\ 0}$) dans le réacteur est représentée en échelle semi-logarithmique en fonction du temps de réaction, pour l'essai où le rapport stœchiométrique initial PCE : $KMnO_4$ est de 1 :10.

Ce modèle, proposé dans la literature dans le cas d'excès de $KMnO_4$ pour $\alpha = 1$ et k_{obs} = 0,01 min^{-1} à T = 20° C [YAN et SCHWARTZ 1999, HUANG et al. 2001], respecte jusqu'à 150 minutes l'évolution de la concentration de PCE observée experimentalement. Pour des temps de réaction supérieurs à 150 minutes, le modèle de pseudo-premier ordre est inadéquat pour représenter la cinétique d'oxydation du PCE avec excès de $KMnO_4$. Des évolutions similaires ont été observées pour les autres essais d'oxydation en excès de $KMnO_4$.

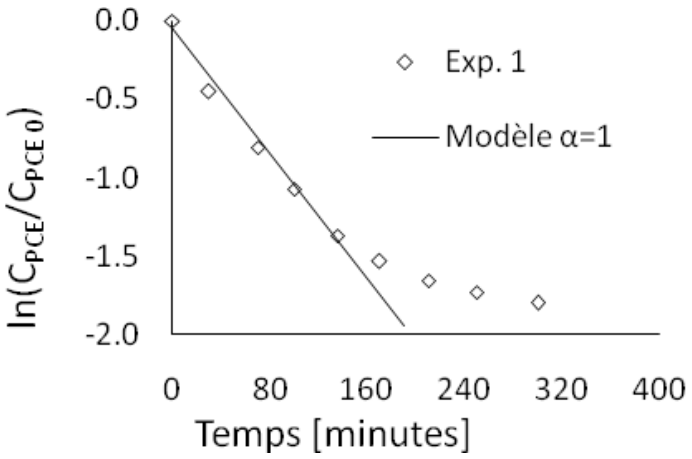


Figure 3.05 Evolution de la concentration de PCE dans le réacteur. Les points représentent les résultats expérimentaux et la ligne correspond à la modélisasition obtenue en appliquant une loi de pseudo-premier ordre (équation 3.15).

La figure 3.06 montre les résultats expérimentaux de ces essais, toujours comme concentration de PCE en solution par rapport à celle d'alimentation, en échelle semi-logarithmique.

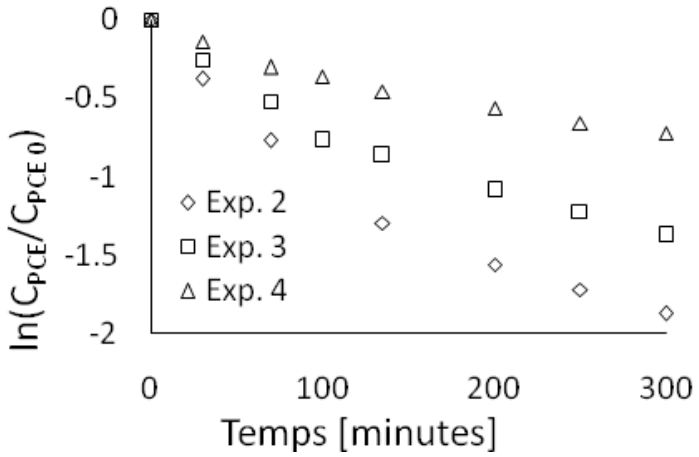


Figure 3.06 Evolution de la concentration de PCE en solution dans experiences 2 à 4.

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure 3.06 confirment l'observation de Dai et Reitsma [DAI et REITSMA, 2004] que la vitesse d'oxydation est fortement dépendante de la concentration de $KMnO_4$. Également, Hood [HOOD et al. 2000] ont observé que la vitesse de réaction diminue fortement dans le cas de solutions diluées de PCE.

Dans les situations réelles d'oxydation in situ du PCE, les rapports stœchiométriques polluants/oxydant peuvent être très différents et le temps de réaction est supposé long [SCOTT et al. 2006]. Dans ces conditions, le modèle cinétique de premier ordre par rapport à la concentration du PCE s'avère inadéquat.

Ainsi, un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a été proposé et comparé aux résultats expérimentaux. Dans ce cas, la résolution du bilan de matière sur le PCE dans le mélange réaction conduit à :

$$\frac{1}{C_{PCE}} = \frac{1}{C_{PCE\,0}} + k_{obs}\, t \qquad (3.16)$$

La figure 3.07 montre l'évolution de l'inverse de la concentration de PCE ($1/C_{PCE}$) en fonction du temps de réaction, prouvant une très bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle.

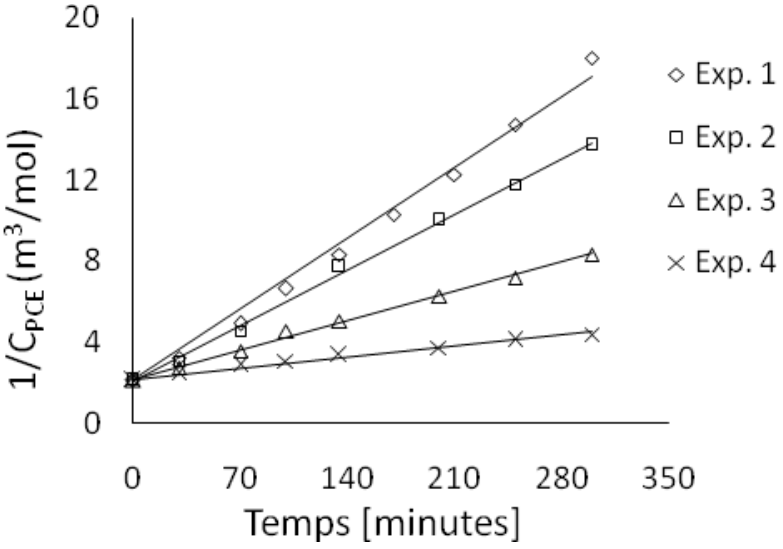


Figure 3.07 Evolution de $1/C_{PCE}$ avec le temps pour les expériences en excès de $KMnO_4$ (Exp. 1 à Exp. 4) : les points répresentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation pou un modèle cinetique de pseudo-deuxième ordre.

Le traitement par régression linéaire des résultats permet la détermination de la pseudo-constante cinétique (tableau 3.02).

Tableau 3.02 Paramètres cinétiques obtenus par régression linéaire pour un modèle de pseudo-deuxième ordre lors de l'oxydation du PCE en excès de $KMnO_4$.

Expérience	$1/C_{PCE\ 0}$ ($m^3.mol^{-1}$)	k_{obs} ($m^3mol^{-1}s^{-1}$)	R^2
Exp 1	2,105	0,816	0,991
Exp 2	2,105	0,666	0,998
Exp 3	2,105	0,333	0,995
Exp 4	2,105	0,138	0,976

Pour toutes les expériences, le coefficient de corrélation R^2 est proche de 1, confirmant le comportement observé. En conclusion, le modèle cinétique de deuxième ordre par rapport à la concentration en PCE dissous est bien adapté au comportement expérimental observé, dans la gamme des concentrations et pour l'intervalle de temps étudiés.

A partir de l'expression 3.14, et en utilisant les concentrations initiales de $KMnO_4$ et les pseudo-constantes déterminées k_{obs} l'équation suivante peut être écrite :

$$\ln k_{obs} = \ln k + \beta \ln C_{KMnO_4\,0} \qquad (3.17)$$

Les paramètres cinétiques k et β peuvent alors être identifiés à l'aide d'une représentation graphique de k_{obs} en fonction des concentrations initiales de $KMnO_4$ (figure 3.08) en échelle double-logarithmique. Pour les quatre expériences, Exp. 1 à Exp. 4, les valeurs de k_{obs} utilisées sont celles présentées dans le tableau 3.02. Les concentrations initiales de $KMnO_4$ prises en compte ont été indiquées dans le tableau 3.01.

Dans la figure 3.08 les valeurs de k et β peuvent être déterminées par régression linéaire. La pente de la droite de régression conduit à une valeur de l'ordre partiel β = 1,33 et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la constante cinétique k=7,5 10^{-5} $(m^3mol^{-1})^{2,33}s^{-1}$, (ou 0,75 $L^{2,33}.mol^{-2.33}.min^{-1}$). Ainsi, sur la base de nos expérimentations, le modèle cinétique de la réaction d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en phase aqueuse est du type :

$$r = 7{,}5\ 10^{-5} C_{PCE}^{2} C_{KMnO_4}^{1,33} \qquad (T=20°C) \tag{3.18}$$

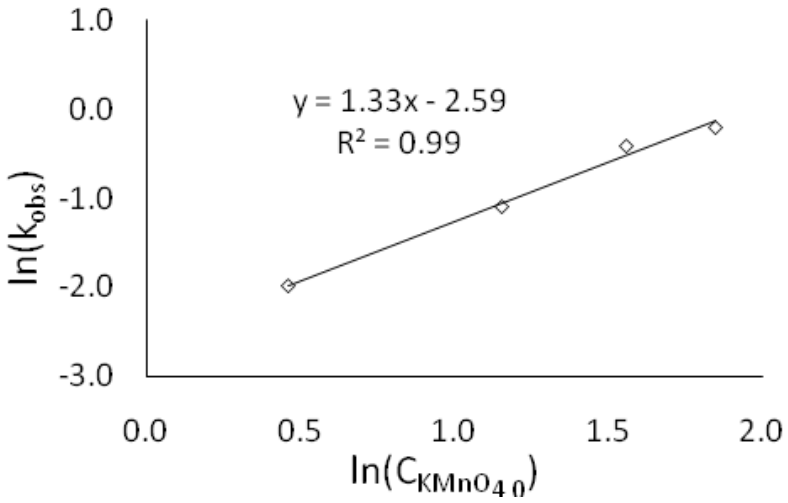


Figure 3.08 Représentation ln-ln des valeurs de k_{obs} déterminées expérimentalement versus les concentrations initiales de $KMnO_4$, pour Exp. 1 à Exp. 4.

3.4.3 Validation du modèle cinétique

Les paramètres cinétiques du modèle, les ordres partiels α et β et la constante cinétique k, identifiés lors des essais avec $KMnO_4$ en excès (Exp. 1 à Exp. 4), ont été vérifiés et validés à l'aide des expérimentations Exp. 5 à Exp 9.

3.4.3.1 PCE en excès stœchiométrique par rapport au $KMnO_4$

Dans le cas des expériences en excès de PCE, la loi cinétique exprimée par l'équation 3.12 peut être simplifiée :

$$r = k' C_{KMnO_4}^{\beta} \tag{3.19}$$

et $$k' = k C_{PCE}^{\alpha} \approx \text{constante} \tag{3.20}$$

D'après le modèle cinétique proposé et compte-tenu de la stœchiométrie de la réaction le bilan de matière sur $KMnO_4$ dans le réacteur s'écrit :

$$\frac{dC_{KMnO_4}}{dt} = -1{,}33k'C_{KMnO_4}^{1,33} \tag{3.21}$$

L'intégration de l'équation 3.21 conduit à:

$$\frac{1}{C_{KMnO_4}^{0,33}} = -0{,}33k''t + \frac{1}{C_{KMnO_4\,0}^{0,33}} \tag{3.22}$$

avec $k'' = -1{,}33k' = -1{,}33kC_{PCE,0}^2 = -0{,}0396\ \mathrm{L^{0,33}mol^{-0,33}min^{-1}}$

La figure 3.09 montre l'évolution de la concentration de $KMnO_4$, $C_{KMnO_4}^{-0,33}$, en fonctions du temps de réaction ainsi que le traitement des résultats par régression linéaire.

L'ordonnée à l'origine, la pente et le coefficient de corrélation R^2 de chaque droite sont indiquées dans le tableau 3.03.

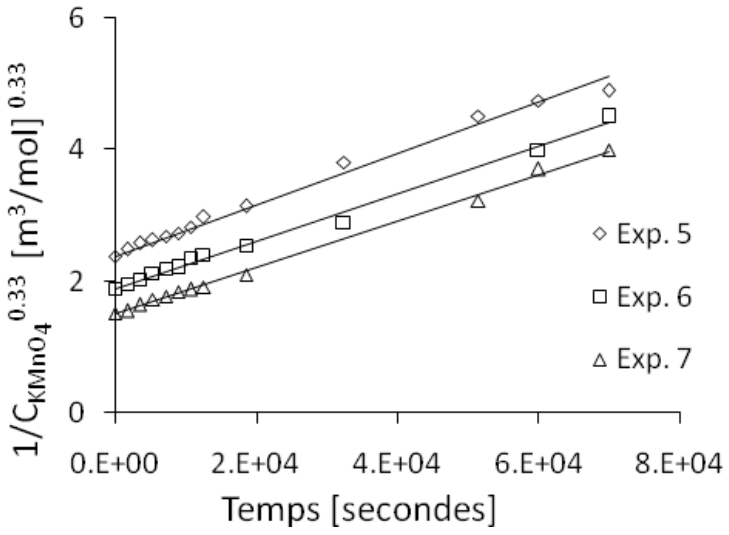


Figure 3.09 Validation de l'ordre partiel β : comparaison de la fonction $1/C_{KMnO4}^{0.33}$ avec les résultats expérimentaux en fonction du temps de réaction pour Exp. 5 à Exp. 7. Les points représentent les points experimentaux et les lignes le résultat des régressions linéaires (équation 3.22)

Tableau 3.03 Ordonnée à l'origine et pente des expériments 5 à 7, obtenus avec un modèle cinétique d'ordre partiel $\beta = 1{,}33$ pour la concentration en $KMnO_4$

Expérience	$\frac{1}{C_{KMnO_4,0}^{0,33}}$ $(m^3.mol^{-1})^{0,33}$	Pente $(-0,33k'')$ $(m^3.mol^{-1})^{0,33}s^{-1}$	R^2	k $(m^3.mol^{-1})^{2,33}s^{-1}$
Exp 5	2,373	$3{,}9\ 10^{-5}$	0,989	$6{,}1\ 10^{-5}$
Exp 6	1,892	$3{,}7\ 10^{-5}$	0,994	$5{,}8\ 10^{-5}$
Exp 7	1,503	$3{,}7\ 10^{-5}$	0,997	$5{,}8\ 10^{-5}$

Comme précedement, les coefficients de corrélation R^2 sont proches de 1 confirmant la validité du modèle. Les paramètres du modèle cinétique et notament l'ordre partiel par rapport au $KMnO_4$ ont été validés par les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'un excès en PCE (Exp. 5 à Exp. 7). Pour chaque expérimentation, la pente de la courbe expérimentale est très proche de $-0,33k'' = 3,8\ 10^{-5}$ $(m^3.mol^{-1})^{0,33}.s^{-1}$.

3.4.2.2 Validation du modèle cinétique pour des ratios PCE /$KMnO_4$ proches de la stœchiométrie

Lorsque les concentrations des réactifs sont proches des rapports stoechiométriques, la dégenerescence de l'ordre ne peut pas être appliquée et les bilans sur le PCE et le $KMnO_4$ doivent être résolus simultanément (équation 3.23) :

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{PCE}}{dt} &= -kC_{PCE}^{\alpha}C_{KMnO_4}^{\beta} \\
\frac{dC_{KMnO_4}}{dt} &= -1{,}33kC_{PCE}^{\alpha}C_{KMnO_4}^{\beta} \\
\frac{dC_{Cl}}{dt} &= 4kC_{PCE}^{\alpha}C_{KMnO_4}^{\beta}
\end{aligned} \qquad (3.23)$$

De la même façon, le bilan peut être écrit sur le Cl^- produit, dont le dosage est plus aisé et la sensibilité à l'avancement de la réaction est grande à cause du coefficient stœchiométrique élevé.

Le système d'équations différentielles ordinaires non linéaires (équation 3.23) qui décrivent le comportement du système ne peut pas être intégré analytiquement pour déterminer l'évolution des concentrations des espèces chimiques concernées en fonction du temps de réaction. Pour cela, le logiciel « COMSOL-Reaction Engineering Lab » version 1.4 a été utilisé afin de réaliser une intégration numérique, avec les paramètres cinétiques déterminés antérieurement : α=2, β=1,33 et k=7,5 10^{-5} $(m^3/mol)^{2,33}.s^{-1}$, dans les conditions initiales des expériences 8 et 9 (tableau 3.01).

Sur les figures 3.10 et 3.11 l'évolution avec le temps des concentrations théoriques de trois espèces PCE, $KMnO_4$ et Cl^- est représentée et comparée avec les résultats expérimentaux dans le cas des expériences 8 (figure 3.10) et 9 (figure 3.11).

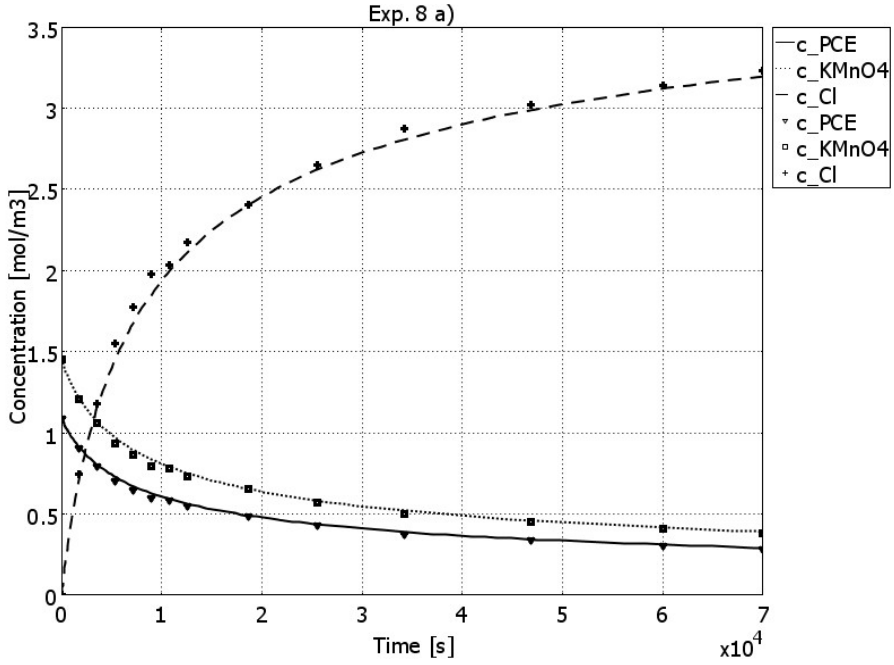


Figure 3.10 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 8. Les valeurs théoriques (lignes) sont comparées aux données expérimentales (points) obtenues par application du modèle proposé (α=2, β=1,33 et k=7,5 10^{-5} $(m^3.mol^{-1})^{2,33}.s^{-1}$).

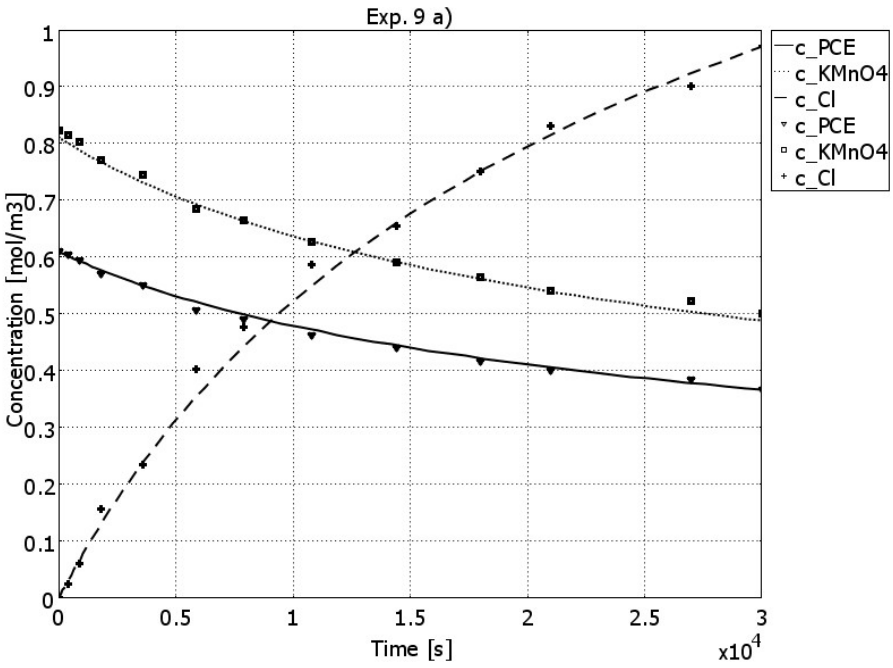


Figure 3.11 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 9. Les valeurs théoriques (lignes) sont comparées aux données expérimentales (points) obtenues par application du modèle proposé (α=2, β=1,33 et k=7,5 10^{-5} $(m^3.mol^{-1})^{2,33}.s^{-1}$).

Les mêmes résultats expérimentaux des expériences 8 et 9 ont été comparés dans les figures 3.12 et 3.13 avec les concentrations simulées obtenues par la résolution du système (équations 23) utilisant les paramètres cinetiques proposés par Yan [YAN et SCHWARTZ 1999] et Huang [HUANG et al. 2001] dans la literature : $\alpha=\beta=1$ et k=3,5 10^{-5} $m^3.mol^{-1}\cdot s^{-1}$.

Les simulations du modèle d'ordre global 2 permettent de représenter correctement les concentrations des différentes espèces lorsque le temps de réaction est inférieur à environ 150 min (10^4 s). Au-delà, les écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques deviennent d'autant plus importants que le coefficient stœchiométrique est grand, car une fois de plus la sensibilité de l'avancement de la réaction à la concentration est plus importante. L'écart est plus relevant dans le cas de l'expérience 8, où le temps total de réaction est plus long que lors de l'expérience 9.

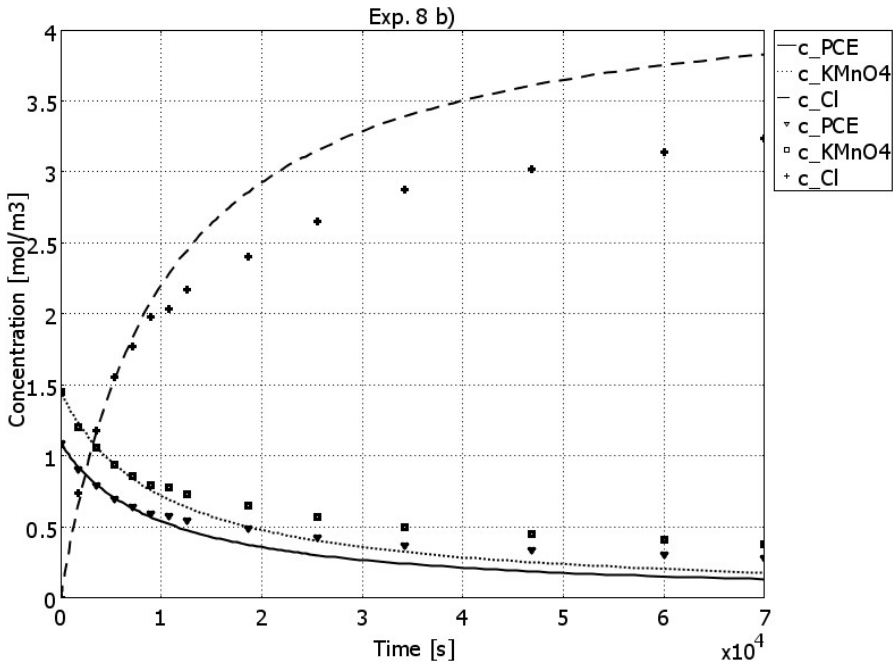


Figure 3.12 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 8. Les valeurs théoriques (lignes) sont comparées aux données expérimentales (points) obtenues par application du modèle proposé (α=β=1 et k=3,5 10^{-5} $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$).

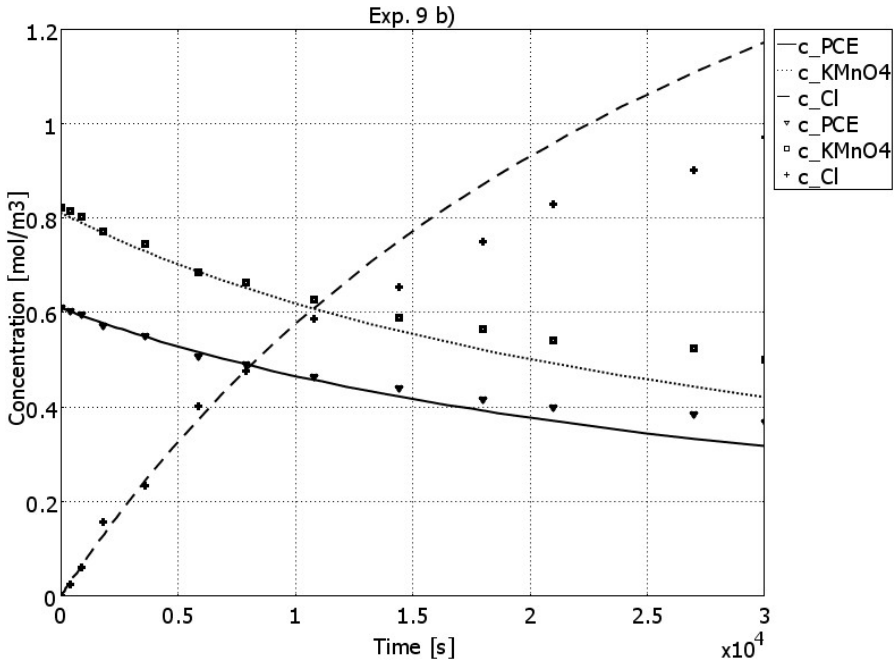


Figure 3.13 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 9. Les valeurs théoriques (lignes) sont comparées aux données expérimentales (points) obtenues par application du modèle proposé (α=β=1 et k=3,5 10^{-5} $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$).

3.5 Conclusions

L'étude expérimentale visant à déterminer la loi de vitesse de la réaction d'oxydation du PCE par le $KMnO_4$ en phase aqueuse a été réalisée dans un réacteur fermé uniforme pour une grande gamme de concentration des réactifs (rapports stœchiométrique PCE : $KMnO_4$ de 10 : 1 à 1 :10) et pour des temps de réaction relativement longs (jusqu'à 500 minutes).

La stœchiométrie de la réaction déterminée expérimentalement, suit l'équation 1.07. Dans les conditions expérimentales testées, le modèle cinétique d'oxydation observé (pH supérieure à 3,5 et t=20°C) suit une loi du type :

$$r = k\, C_{PCE}^{2}\, C_{KMnO_4}^{1,33}, \quad \text{avec } k = 7.5\ 10^{-5}\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{2.33}\frac{1}{s} \tag{3.24}$$

Le modèle a été vérifié pour des rapports stœchiométriques multiples, par résolution des bilans de matière, soit analytiquement soit numériquement à l'aide de « COMSOL-Reaction Engineering Lab », en fonction des conditions opératoires.

Pour les paramètres cinétiques identifiés (α=2, β=1,33 et k=7,5 10^{-5} $(m^3.mol^{-1})^{2,33}.s^{-1}$) les résultats simulés sont cohérents avec les données expérimentales. Pour les paramètres proposés dans la littérature (α=β=1 et k=3,5 10^{-5} $m^3.\ mol^{-1}.s^{-1}$) [YAN et SCHWARTZ 1999], les concentrations théoriques prédites s'écartent des résultats expérimentaux pour des temps de réaction supérieurs à 150 minutes.

3.6 Références bibliographiques

[01] Arnaud P., Cours de chimie-physique, 3eme édition, Paris : DUNOD, 1993, 508 p.

[02] Atkins P., Jones. L., Chemistry: Molecules, Matter and Change, Third Edition, New York: W.H. Freeman and Company, 1997, 1264 p.

[03] Chamboux J., Tardieu J., Viossat V., Cinetique chimique, rappels theoriques et applications, Paris : Edition Presses Universitaires de France, 1985, 168 p.

[04] Côme G.-M., Niclause M. Cinétique chimique, Généralités. Techniques de l'Ingénieur, 1980, vol. J 1110, 18 p.

[05] Côme G.-M. Cinétique chimique appliquée, Expérimentation. Techniques de l'Ingénieur, 1981, vol. J 1130, 7 p.

[06] Côme G.-M. Cinétique chimique générale, Modélisation mécanistique. Techniques de l'Ingénieur, 1995, vol. J 1110, 22 p.

[07] CRC Handbook of Spectroscopy, ed. by J. W. Robinson, CRC Press, Div. of Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1974,Vol. 1, 913 p.

[08] Dai Q., Reitsma S. Kinetic Study of Permanganate Oxidation of Tetrachloroethylene at a High pH under Acidic Conditions. Remediation Journal, 2004, vol. 14, n° 4, pp. 67-79.

[09] Déchaux J-C., Delfosse L., Peche A., Sawerysyn J-P., Problemes de cinetique chimique avec solutions détaillées et rappels de cours, Paris : Masson, 1980, 192 p.

[10] Fabre P.-L. Thermodynamique et cinétique chimique, Résumés de cours et Exercices corrigés. Paris: Ellipses, 1998, 222 p.

[11] Hood E.D., Thomson N.R., Grossi D., Farquhar G. Experimental determination ok kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate. Chemosphere, 2000, vol. 40, pp. 1383-1388.

[12] Huang K.-C., Hoag G.E., Pradeep C., Woody B.A., Dobbs G.M. Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study. Journal of Hazardous Materials, 2001, vol. B87, pp. 155-169.

[13] Huang K.-C., Zhao Z., Hoag G.E., Dahmani A., Block P.A. Degradation of volatile oraganic compounds with thermally activated persulfate oxidation. Chemosphere, 2005, vol. 61, pp. 551-560.

[14] Laffitte M., Rouquérol F. La réaction chimique, Tome 2. Aspects thermodynamiques (suite) et cinétiques, Paris : Masson, 1990, 336 p.

[15] Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, Second Edition, New York: John Wiley & Sons, 1972, 579 p.

[16] Moreau C., Payen J-P., Cinétique chimique, Paris : Edition Berlin, 1990, 192 p.

[17] Reitsma S., Dai Q.L. Reaction-Enhanced Mass Transfer and Transport from Non-Aqueous Phase Liquid Source Zones. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, vol. 49, n° 1-2, pp.49-66.

[18] Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B., Foucaut J. F., Martel L., Bouchy M., Thermodynamique et cinétique chimique, Paris : Lavoisier Technique & Documentation, 1991, 436 p.

[19] Schweich D. Traité de Génie des Procédés, Génie de la réaction chimique, Paris : Lavoisier Technique & Documentation, 2001, 610 p.

[20] Scott G., Hulling B., Pivetz E. In situ chemical oxidation. Engineering Issue, Ed. US-EPA, out 2006, 58 p.

[21] Villermaux J. Génie de la réaction chimique, 2e édition (revue et augmentée), Paris : Technique & Documentation, 1995, 448 p.

[22] Yan Y. E., Schwartz F.W. Oxidative degradation and kinetics of chlorinate ethylenes by potassium permanganate. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, vol. 37, pp. 343-365.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'OXYDATION DU PCE AVEC $KMnO_4$ EN SYSTEME BY-PHASIQUE

CHAPITRE IV Etude de l'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en système bi-phasique.

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la vitesse d'oxydation du PCE présent dans un système aqueux sous la forme d'une phase organique dense (notée comme habituellement PCE_{DNAPL}) avec des solutions de $KMnO_4$, à différentes concentrations. Comme indiqué précédemment, l'oxydation est une réaction en phase aqueuse, impliquant donc une étape de transfert préalable dès lors que le PCE se trouve en phase organique. Ainsi, le principal objectif du travail a été d'essayer de dégager les conditions opératoires (concentration d'oxydant, hydrodynamique …) dans lesquelles une étape, parmi le transfert et la réaction, pouvait être identifiée comme étant limitante, afin de les comparer à celles du terrain et, par compréhension des mécanismes, réussir une amélioration du procédé. L'étude du transfert de matière couplé à la réaction chimique d'oxydation a été réalisée dans un réacteur spécialement conçu, par adaptation de celui utilisé dans le chapitre précédent.

4.2 Notions théoriques de transfert de matière

Le transfert de matière correspond au processus de passage des espèces d'une phase à une autre, immiscible avec la première, par le franchissement d'une frontière, l'interface (ou surface d'échange entre deux phases en contact) [COEURET, 1994]. Le transfert de matière est quantifié par la densité de flux de matière transférée, qui représente la masse (ou nombre de moles) transférée d'une phase à l'autre par unité de temps et d'aire interfaciale [$kg.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mol.m^{-2}.s^{-1}$].

Lorsque deux phases immiscibles, par exemple PCE_{DNAPL} et eau sont en contact, deux cas sont possibles :

- situation d'équilibre apparent : aucun échange net de matière n'a lieu parce que le système est à l'équilibre. Nous admettons que celui-ci est décrit par l'équation :

$$C_e = KC_o \qquad (4.01)$$

avec K coefficient de distribution, C_e concentration du PCE dans la phase aqueuse et C_o concentration du PCE dans la phase organique (PCE_{DNAPL}). Nous admetons par la suite que l'activité peut être assimilée à la concentration (comportement idéal, coefficient d'activité = 1).

- situation de déséquilibre : la phase organique cède du soluté (molécules de PCE) à la phase aqueuse de façon que le système s'approche de l'équilibre. Tant que la situation d'équilibre (équation 4.01) n'est pas atteinte, un transfert net à l'interface a lieu.

Dans la figure 4.01 l'allure des profils de concentration d'un soluté (PCE) dans un système L/L non miscible est représentée. Il faut noter la discontinuité des concentrations à l'interface organique/eau. Pour que le transfert apparent du soluté de la phase organique vers la phase aqueuse ait lieu, il faut par exemple que l'inégalité suivante soit vérifiée pour les concentrations de soluté dans la phase organique:

$$C_o^i > C_o^{i*} \qquad (4.02)$$

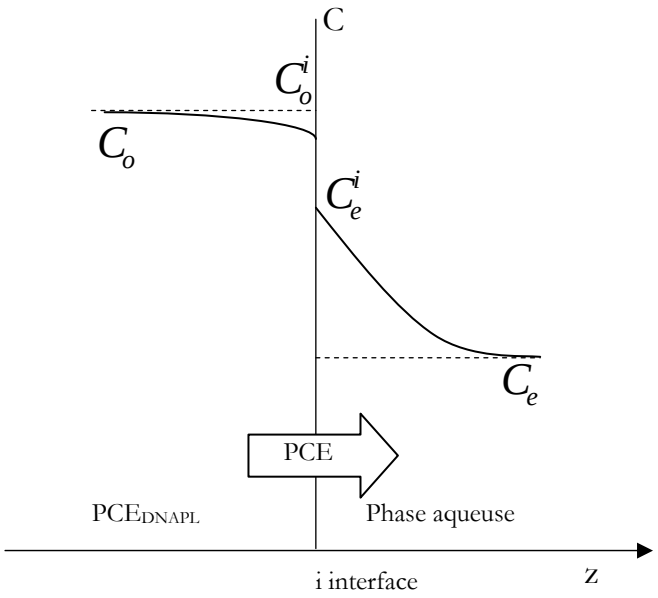


Figure 4.01 Profils de concentration d'un soluté (PCE) dans un système à deux phases non miscibles en contact (« i » signifie interface, « o » signifie phase organique et « e » signifie phase aqueuse).

où C_o^{i*} est la concentration de soluté dans la phase organique qui est en équilibre avec la concentration de soluté dans la phase aqueuse.

Plusieurs modèles de transfert de matière ont été élaborés, qui peuvent être regroupés en trois grands groupes :

- modèle du film stagnant, le plus ancien et le plus utilisé,
- modèles basés sur le principe du renouvellement de l'interface,
- modèles combinés.

4.2.1 Modèle du film stagnant (Whitman, Lewis et Whitman)

Le plus ancien modèle sur le transfert de matière d'un soluté A entre deux phases fluides non miscibles en mouvement relative a été développé par Whitman (1923) et par Lewis et Whitman (1924) pour le transfert entre un gaz et un liquide. Malgré le fait qu'aujourd'hui certaines hypothèses du modèle sont considérées inadaptées, il est encore le plus utilisé grâce à sa simplicité et à sa bonne représentation globale des phénomènes.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- la phase aqueuse est considérée être partagée en deux régions distinctes (figure 4.02) : une couche mince au voisinage de l'interface, d'épaisseur δ_L, dite film stagnant, et le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations selon la direction normale à l'axe du transport.

- dans le film stagnant le transfert de matière du soluté est gouverné par la diffusion moléculaire unidirectionnelle et stationnaire

- les concentrations à l'interface sont en équilibre thermodynamique. Par exemple, dans les systèmes gaz-liquide l'etat d'équilibre est caractérisé par la loi de Henry :

$$p_A = H_A C^*_{Ae} \qquad (4.03)$$

où, p_A [Pa] est la pression partielle de A en phase gaz, H_A [Pa.m^3.mol^{-1}] est la constante de Henry et C^*_{Ae} [mol.m^{-1}] est la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse.

Dans le cas d'une phase organique (initialement) pure, comme il sera considéré dans ce travail, la résistance au transfert de matière dans la phase organique est présumée nulle

[TREYBAL, 1981] et la concentration du soluté dans la phase aqueuse à l'interface, C_e^i (figure 4.02) peut être considérée égale à sa solubilité dans l'eau [TEWARI et al. 1992]. Dans notre cas :

$$C_e^i = S_{PCE} \tag{4.04}$$

où S_{PCE} est la solubilité de PCE dans l'eau déminéralisée.

Dans le cas où la phase organique est constitué par un mélange complexe de DNAPL les deux résistances de transfert, côté organique et côté aqueuse, peuvent être importantes [HOLMAN et JAVANDEL 1996].

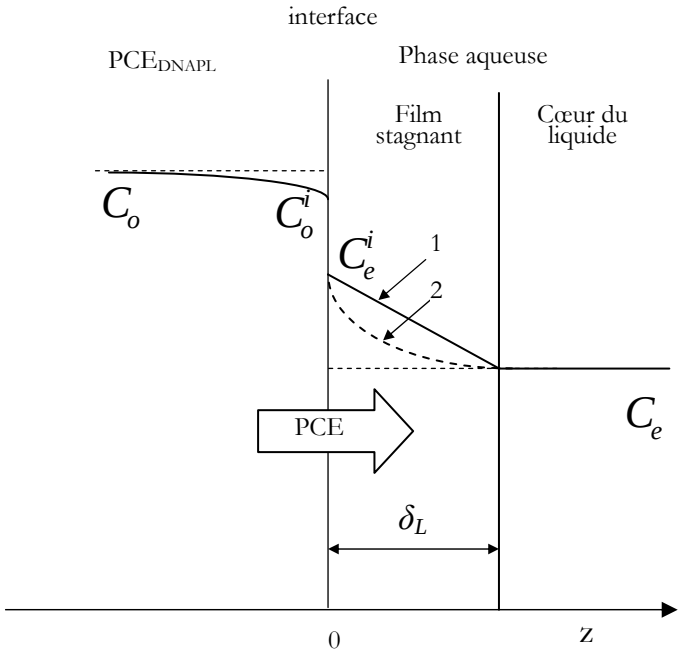


Figure 4.02 Profils de concentration d'un soluté (par exemple PCE) suivant la direction « z » du transfert, pour le modèle du film stagnant de Whitman. La ligne continue (1) représente un profil linéaire de concentrations ; la ligne pointillée (2) représente le profil de concentrations diffusionnel réel.

A l'intérieur du film stagnant les phénomènes de convection sont négligés et le régime est considéré comme stationnaire [WANG et LANGEMANN 1994]. L'hypothèse du flux gouvernée par la diffusion moléculaire stationnaire signifie que le régime est établi instantanément dans la couche limite. Selon le modèle, la concentration en PCE dissous

décroît dans le film depuis C_e^i, concentration du PCE dans la phase aqueuse à l'interface, jusqu'à la concentration du PCE dans le cœur de la phase aqueuse C_e. La décroissance de la concentration est considérée linéaire dans le film.

Côté phase aqueuse, toute la résistance au transfert est localisée uniquement dans le film d'épaisseur δ_L. Dans ce film, le flux de soluté (PCE) transféré par diffusion est donné par l'équation 4.05, notamment dans le cas d'un gradient de concentration linéaire :

$$N_{PCE} = -D_{PCE}\left(\frac{dC_{PCE}}{dz}\right)_{z=0} = \frac{D_{PCE}}{\delta_L}(C_e^i - C_e) \qquad (4.05)$$

où, N_{PCE} [mol.m^{-2}.s^{-1}] est la densité de flux de PCE transférée et D_{PCE} [m^2.s^{-1}] est le coefficient de diffusion du PCE dans l'eau.

Les caractéristiques hydrodynamiques du système sont donc fondamentales pour le calcul des flux transférés, par l'intermédiaire de l'épaisseur du film, δ_L [m], paramètre qui dépend de la géométrie du réacteur, des propriétés physiques des fluides et de l'agitation. On définit le coefficient de transfert (ou la conductance de transfert), k_L, [m.s^{-1}] par :

$$k_L = \frac{D_{PCE}}{\delta_L} \qquad (4.06)$$

Le modèle du film stagnant propose donc un coefficient de transfert qui est proportionnel au coefficient de diffusion de l'espèce. C'est un cas limite puisque l'expérience montre que dans la pratique, les coefficients de transfert sont proportionnels à D^n, avec « n » comprise entre 0,5 et 0,9 quand seuls les phénomènes de diffusion limitent le transfert [VILLERMAUX, 1995].

4.2.2 Modèles basés sur le principe du renouvellement de l'interface

Développés aussi initialement pour les transferts G/L, ces modèles reposent sur l'hypothèse que des éléments de liquide situés à l'interface gaz-liquide sont remplacés périodiquement par des éléments venus de l'intérieur (figure 4.03). Tant que l'élément de liquide est à l'interface, il absorbe comme une couche limite stagnante d'épaisseur infinie. Le renouvellement des éléments de liquide est dû au mouvement turbulent du liquide. Les éléments remplacés sont alors dispersés au sein du liquide. La vitesse d'absorption dépend alors du temps d'exposition de ces éléments de liquide à la surface, temps que chaque modèle spécifique interprétera d'une certaine façon.

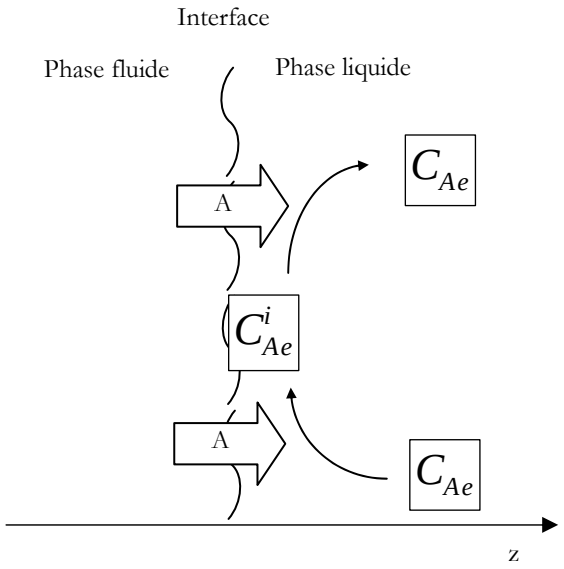


Figure 4.03 Parcours suivi par un élément de volume pour les modèles de renouvellement à l'interface.

Deux modèles de transfert de matière par renouvellement à l'interface se distinguent : le modèle de Higbie (1935) et le modèle de Danckwerts (1951).

Modèle de pénétration de Higbie

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'équilibre est vérifié à l'interface,

- le cœur de la phase liquide, à laquelle on applique le modèle, est parfaitement mélangé,

- tous les éléments de liquide ont le même temps de contact à l'interface gaz-liquide, t_c, au cours duquel ils échangent de la matière avec la phase gaz, par des

mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase aqueuse,

- le temps de contact t_c est court, dans ces conditions le régime permanent n'a pas le temps de s'établir.

D'après ce modèle, le flux moyen de matière transféré, N_A [mol.m^{-2}.s^{-1}], pour le composé A est [FROMENT et BISCHOFF 1990]:

$$\bar{N}_A = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_c}} (C_{Ae}^i - C_{Ae}) \qquad (4.07)$$

et le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide donné par l'expression 4.08 :

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_c}} \qquad (4.08)$$

Le temps de contact t_c [s] des éléments de volume de liquide à l'interface dépend de l'hydrodynamique de la phase aqueuse, de la géométrie du réacteur et des propriétés physico-chimiques du gaz. Dans ce modèle le temps de contact peut être comparé avec l'épaisseur du film dans le modèle du film stagnant.

Le modèle de pénétration fournit donc un coefficient de transfert proportionnel à $D_A^{0,5}$. Il est caractéristique des systèmes dans lesquels les échanges s'effectuent par des contacts de courte durée.

Modèle de renouvèlement à l'interface de Danckwerts

Ce modèle a été proposé par Danckwerts en 1951. Les hypothèses sont les mêmes que dans le modèle de la pénétration de Higbie, sauf celle concernant le temps contact. Cette dernière hypothèse est remplacée par la suivante : la probabilité de renouvellement d'un élément de volume de liquide participant à l'échange de matière est indépendante de la

durée de son séjour à l'interface. La méthode suppose également une diffusion en régime transitoire.

Si « s » désigne la fréquence de remplacement ou de renouvellement des éléments de volume de liquide à l'interface, l'expression du flux de matière transféré est donnée par :

$$N_A = \sqrt{D_A \cdot s} \cdot (C_{Ae}^i - C_{Ae}) \qquad (4.09)$$

Ce qui conduit à un coefficient de transfert de matière k_L :

$$k_L = \sqrt{D_A \cdot s} \qquad (4.10)$$

On retrouve la même dépendance vis-à-vis du coefficient de diffusion que dans le modèle de pénétration. Ce fait est lié aux conditions limites et non à la distribution des temps de contact à l'interface.

Bien que plus élaboré que le modèle du film stagnant de Whitman et le modèle du renouvellement de Higbie, le modèle de Danckwerts présente le même inconvénient : la difficulté de déterminer le paramètre caractéristique de cette approche, la fréquence de renouvellement « s ».

L'analyse mathématique de ce type de modèle n'est davantage développée ici, mais peut être consultée dans des ouvrages spécialisés [FROMENT et BISCHOFF 1990].

4.2.3 Modèles « combinés » de transfert de matière

Les modèles combinés utilisent à la fois l'approche du modèle du film stagnant et celle du renouvellement et de la pénétration (le modèle couche limite-renouvellement à l'interface et le modèle couche limite-pénétration). Ces modèles tiennent compte de l'existence d'une couche limite d'épaisseur définie, δ_L, au niveau de l'interface gaz-liquide, mais ce film est remplacé périodiquement par du liquide provenant du cœur de la phase aqueuse. Dans le

cas de ces types de modèles Dobbins [DOBBINS, 1956] et Toor et Marchello [TOOR et MARCHELLO, 1958] proposent les équations suivantes pour le calcul du coefficient de transfert de matière, k_L :

$$k_L = \sqrt{D_A \cdot s} \cdot \coth anh \sqrt{\frac{s \cdot \delta_L}{D_A}} \tag{4.11}$$

où cot*anh* (notée aussi coth) est la cotangente hyperbolique.

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1 + n^2\pi^2 D_A}{s \cdot \delta_L}\right)\right] \tag{4.12}$$

Dans les deux cas, les caractéristiques hydrodynamiques du système sont désormais prises en compte par l'épaisseur du film stagnant, δ_L, et la fréquence de renouvellement des éléments de volume de liquide, s, au niveau de l'interface gaz-liquide.

4.2.4 Conclusions

La souplesse et le raffinement des hypothèses des modèles combinés rendent compte des observations expérimentales, mais ils requièrent en contrepartie un traitement mathématique lourd et incommode.

Parmi les modèles développés, celui du film stagnant de Whitman reste un des plus utilisés parce que l'incertitude avec laquelle sont connues les valeurs de diffusivité [HOUZELOT, 2000; TURQ et SIMONIN 1990], qui sont utilisées pour la détermination du coefficient de transfert, k_L, ne justifie pas l'utilisation des modèles plus sophistiqués. Ce modèle sera donc retenu par la suite dans nos travaux.

4.3 Transfert de matière avec réaction chimique

Les réactions entre deux phases fluides non miscibles sont fréquentes dans la pratique industrielle. Parmi les plus importantes applications on peut énumérer : l'absorption avec réaction de différents composants des mélanges gazeux (SO_3, SO_2, CO_2, NO_2, H_2S, NH_3) en solutions aqueuses contenant un acide ou une base, l'oxydation des substances organiques par l'oxygène moléculaire, la chloration des hydrocarbures par chlore gazeux, les fermentations aérobies, le hydrotraitement des coupes pétrolières, etc. [LEVENSPIEL 1972, BOZGA et MUNTEAN 2001].

En général, dans ces procédés un ou plusieurs constituants présents dans l'une des phases doivent se transférer dans l'autre phase pour y réagir avec d'autres constituants. Dans ce cas les réactions se déroulent dans des régions plus ou moins bien définies (« voisinage » de l'interface liquide-liquide dans le cas de la réaction de deux liquides non miscibles [SCHWEICH, 2001]). En général dans les réacteurs gaz-liquide, même si le système est hétérogène (deux phases) strictement parlant, la réaction est le plus souvent homogène et a lieu dans la phase liquide [HOUZELOT, 2000]. Le caractère hétérogène provient de l'association entre la réaction chimique homogène et le transfert physique d'un réactif d'une phase à l'autre.

Par rapport aux réactions homogènes (chapitre III), où la vitesse de la réaction était rapportée à l'unité de volume du mélange réactionnel, pour les applications polyphasiques, il n'existe pas d'expression générale de la vitesse de réaction indépendante de la technologie de mise en contact employée. Dans le processus global de réaction interviennent des étapes élémentaires physiques, comme le transfert de matière dont les caractéristiques (comme cela a été développé dans le point précédent) dépendent des conditions hydrodynamiques dans le réacteur employé et dont l'expression globale de la vitesse devra éventuellement tenir compte.

Un développement relativement plus détaillé pour ses systèmes est présenté par la suite, et cela malgré la simplification imposée par l'ordre de vitesse de réaction, qui ne correspond pas à celle qui nous concerne. Cette analyse est néanmoins intéressante du fait qu'elle permet de définir proprement les paramètres fondamentaux du système et notamment le

critère sans dimension de Hatta, qui sera amplement utilisé par la suite. L'ensemble de l'analyse est fortement inspiré de l'ouvrage de Villermaux [VILLERMAUX, 1995].

4.3.1 Transfert de matière avec réaction chimique irréversible d'ordre 1

Dans cette section la réaction entre le réactif B, en phase liquide L, et le réactif A, en phase fluide F non miscible avec la première, sera discutée. La réaction est homogène, d'ordre globale deux, et a lieu dans la phase liquide L. Considérons la réaction :

$$A + bB \rightarrow \text{produits} \tag{4.13}$$

où A doit être transféré de la phase fluide immiscible F dans la phase liquide L, où il réagit avec le réactif B, selon la loi de vitesse suivante :

$$r = kC_A C_B \tag{4.14}$$

L'application du modèle du film stagnant couplé avec une cinétique homogène utilise les hypothèses suivantes:

- la concentration du réactif A à l'interface liquide est en équilibre avec la concentration dans la phase fluide F et la résistance au transfert dans cette dernière est négligeable ($\delta_G = 0$),
- le réactif B sera considéré insoluble dans la phase fluide F,
- la solution liquide L est diluée.

En cas d'état stationnaire et de réaction totale dans le film les bilans de matière sur A et B dans une tranche différentielle du film stagnant (figure 4.04) conduit aux équations suivantes :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = kC_A C_B \tag{4.15}$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = b \cdot k C_A C_B \qquad (4.16)$$

avec C_A et C_B, concentrations locales et instantanées de A et B à l'endroit où la réaction a lieu. Ces équations traduisent la compétition entre la diffusion des réactifs A et B et leur consommation par la réaction chimique dans le film liquide.

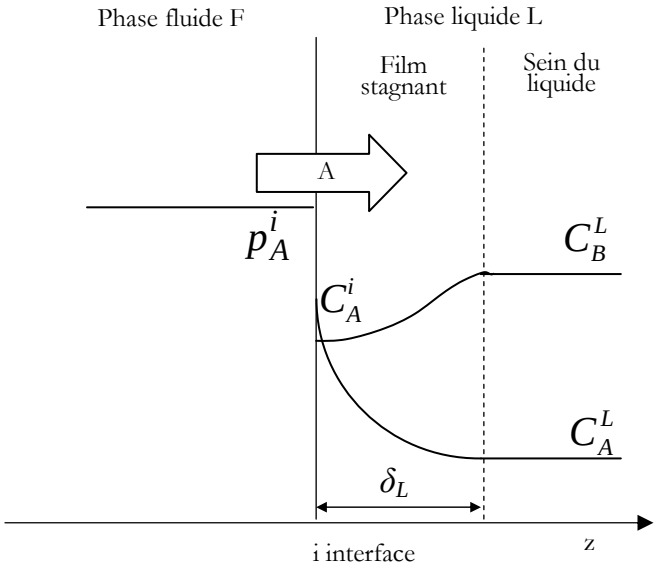


Figure 4.04 Profils de concentration au voisinage de l'interface dans le cas générale du transfert d'un soluté A suivi d'une réaction chimique. p_A représente la concentration de A dans la phase fluide F, qui peut être, par exemple pour un gaz, la pression partielle.

Les conditions limite pour les équations 4.15 et 4.16 sont précisées habituellement à $z = 0$ (sur l'interface F-L) et à $z = \delta_L$ (sur la limite qui sépare le film stagnant et la zone convective du liquide). À la limite film stagnant/zone convective ($z = \delta_L$), les concentrations sont celles du sein du liquide.

A $z = 0$ les conditions limite sont :

$$C_A = C_A^i \qquad (4.17)$$

$$\frac{dC_B}{dz} = 0 \text{ (réactif B insoluble dans la phase F)} \qquad (4.18)$$

A $z = \delta_L$ les conditions limite sont :

$$C_A = C_A^L \tag{4.19}$$

$$C_B = C_B^L \tag{4.20}$$

En fonction de la consommation en réactif B, il existe deux cas limites pour la résolution analytique des équations 4.15 et 4.16 :

I Cas particulier où le réactif B est en large excès par rapport au réactif A :

$$C_B >> C_A^i \tag{4.21}$$

En posant alors la constante de vitesse apparente, k_1 :

$$k_1 = k \cdot C_B \tag{4.22}$$

L'équation 4.23 se réduit à :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k_1 \cdot C_A \tag{4.23}$$

avec les conditions aux limites :

$$z = 0,\ C_A = C_A^* \tag{4.24}$$

$$z = \delta_L,\ C_A = C_A^L \tag{4.25}$$

En introduisant les notations :

$$x = \frac{z}{\delta_L},\ C = \frac{C_A}{C_A^*} \tag{4.26}$$

l'équation 4.23 devient :

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - Ha^2 \cdot C = 0 \tag{4.27}$$

avec pour $x = 0, \quad C = 1$

$$x = 1, \quad C = \frac{C_A^L}{C_A^*} \tag{4.28}$$

Le groupe adimensionnel :

$$Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \text{ ou } Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_L} \tag{4.29}$$

est appelé *critère de Hatta* et est utilisé afin de comparer les vitesses respectives de transfert et réaction.

La concentration du réactif A dans le film stagnant est donnée par la solution de l'équation (4.27) :

$$C(x) = A_1 \cdot e^{Ha \cdot x} + A_2 \cdot e^{-Ha \cdot x} \tag{4.30}$$

Les constantes d'intégrations A_1 et A_2 s'obtiennent à partir des conditions limites (4.28), d'où résulte le système :

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = 1 \\ A_1 \cdot e^{Ha} + A_2 \cdot e^{-Ha} = C \end{cases} \tag{4.31}$$

avec les solutions [BOZGA et MUNTEAN, 2001] :

$$A_1 = \frac{C - e^{-Ha}}{2\sinh(Ha)}, \qquad A_2 = \frac{e^{-Ha} - C}{2\sinh(Ha)} \tag{4.32}$$

et

$$C(x) = \frac{1}{\sinh(Ha)} \left\{ \sinh\left[Ha(1-x)\right] + \frac{C_A}{C_A^i} \sinh(Ha \cdot x) \right\} \tag{4.33}$$

Comme on voit dans l'expression 4.33, l'évolution de la concentration du réactif A dans le film liquide est fortement dépendante de la valeur du critère Ha.

II La concentration du réactif B ne peut pas être considéré constante

Considérons le même type de réaction que précédemment. Les expressions des vitesses de consommation des réactifs A et B sont respectivement :

$$r_A = kC_AC_B$$
$$r_B = b \cdot kC_AC_B \tag{4.34}$$

Si C_A et C_B sont du même ordre de grandeur, les conditions limites pour les équations 4.15 et 4.16 doivent s'écrire selon :

$$z = 0,\ C_A = C_A^*,\ \frac{dC_B}{dx} = 0 \tag{4.35}$$

$$z = \delta_L,\ C_A = C_A^L,\ C_B = C_B^L \tag{4.36}$$

Le critère de normalisation des équations 4.15 et 4.16 doit alors être aussi défini pour B :

$$x = \frac{z}{\delta_L},\ A = \frac{C_A}{C_A^*},\ B = \frac{C_B}{C_B^L} \tag{4.37}$$

Enfin, l'intégration des équations 4.15 et 4.16 avec les conditions limites 4.35 et 4.36 en utilisant (4.37) donne le système [ROIZARD et WILD 1997, ROIZARD et al. 2002] :

$$\frac{d^2A}{dx^2} = Ha^2A \cdot B \tag{4.38}$$

$$\frac{d^2B}{dx^2} = \frac{Ha^2}{Z}A \cdot B \tag{4.39}$$

avec en x = 0 : $A = 1$

$$\frac{dB}{dx} = 0 \tag{4.40}$$

x = 1 : $B = 1$

$$\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=1} = -A\left(R + \frac{1}{Da}\right) \tag{4.41}$$

où Z (équation 4.39) est un critère sans dimension fonction des rapports des diffusivités et des concentrations et donné par :

$$Z = \frac{D_BC_B^L}{b \cdot D_AC_A^i} \tag{4.42}$$

et R (équation 4.41) compare le débit maximal de A qui pourrait être consommé par la réaction chimique au sein du liquide au débit maximal de A transféré. Une petite valeur de R correspond à une vitesse de réaction lente de A au sein du réacteur par rapport à l'apport potentiel par absorption. Le rapport R est exprimé par :

$$R = \frac{kC_A^i C_B^L \varepsilon_L}{k_L a C_A^i} = \frac{kC_B^L \varepsilon_L}{k_L a} \qquad (4.43)$$

où ε_L est le taux de rétention du liquide (volume de liquide présent dans le réacteur rapporté au volume total du réacteur), et a est l'aire interfaciale par unité de volume du réacteur.

Le dernier critère adimensionnel, Da (équation 4.41), est appelé nombre de Damköhler. Il est spécifique du réacteur et il compare le temps caractéristique de transfert au temps de passage ou temps de séjour moyen :

$$Da = k_L a \tau \qquad (4.44)$$

Une petite valeur de Da signifie que le transfert de matière de A est plus lent que le passage du liquide dans le réacteur [KLEINMAN et REED 1995].

On ne connaît pas des solutions analytiques complètes dans le cas général du système d'équations 4.38-4.41. Les résultats sont, en général, exprimés en fonctions des conditions expérimentales (excès de réactif B par exemple) et des valeurs des critères adimensionnels Ha, Z, R et Da.

4.3.2 Régimes de fonctionnement suivant la valeur du critère de Hatta

La signification de Ha, flux maximal de A qui peut réagir dans le film rapporté au flux maximal de A transféré à travers le film, apparaît mieux quand le critère est écrit sous la forme :

$$Ha^2 = \frac{(k_1 C_A^i)(a\delta_L)}{(k_L C_A^i)\cdot a} \tag{4.45}$$

avec a, exprimé en $m^2.m^{-3}$, aire interfaciale spécifique définie comme le rapport entre la surface interfaciale fluide-fluide et le volume du réacteur. De façon plus générale, la définition mathématique du critère de Hatta est donnée par :

$$Ha = \frac{1}{k_L}\sqrt{\frac{r_{max} D_A}{C_A^i}} \tag{4.46}$$

où r_{max} est la vitesse maximale de transformation de A par la réaction chimique.

Ce nombre adimensionnel est primordial puisqu'il indique où la réaction chimique a lieu principalement. Ainsi, comparant la rapidité de la réaction à la conductivité du film liquide, différentes situations sont possibles (figure 4.05) [LEVENSPIEL, 1972 VILLERMAUX, 1995] :

1) $Ha < 0{,}02$ la réaction chimique est très lente et a lieu dans tout le volume du liquide. Dans le film stagnant il n'y a pas de gradient de concentration ($C_A = C_A^i, \quad C_B = C_B^L$), ce qui montre que le transfert de réactif A à travers le film est facile.

2) $0{,}02 < Ha < 0{,}3$ la réaction est lente et a lieu au sein du liquide. Néanmoins, le flux consommé est du même ordre de grandeur que celui transféré et la concentration du réactif A dans la phase liquide L tend vers 0. La consommation du réactif A dans le film stagnant est négligeable.

3) 0,3 < Ha < 3 la réaction est modérément rapide. Une fraction non négligeable de réactif A est consommée dans le film stagnant.

4) Ha > 3, la réaction est rapide et a lieu dans le film. La vitesse globale du processus ne dépend plus que de la constante de transfert k_L. Quand Ha >> 3 la réaction a lieu à l'interface.

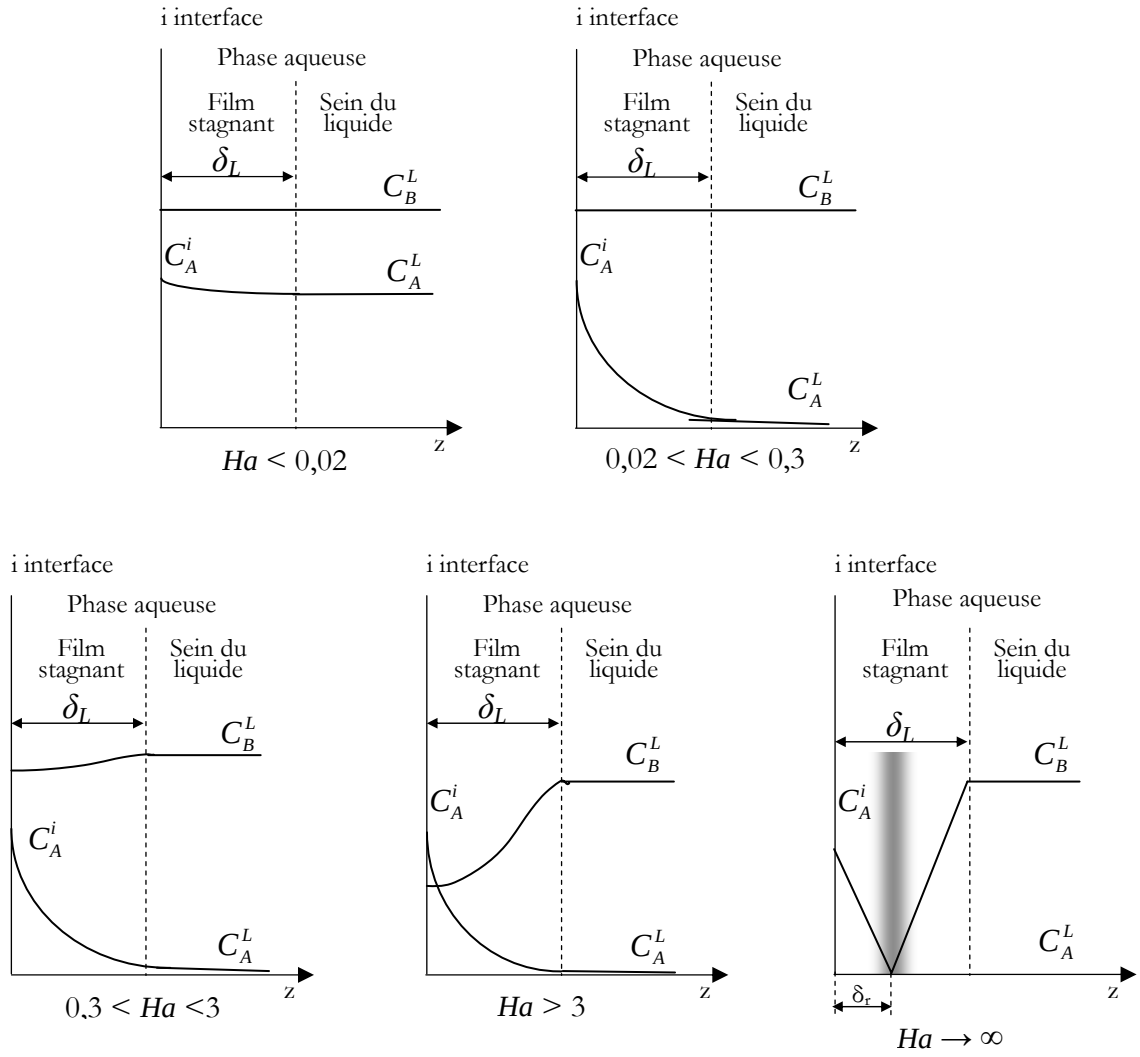


Figure 4.05 Profils de concentration au voisinage de l'interface en fonction des valeurs du critère de Hatta (adapté depuis VILLERMAUX, 1995), (δ_r front ou se déroule la réaction chimique).

Selon le régime de fonctionnement, l'ensemble du processus transfert-réaction peut être caractérisé par une vitesse apparente r_p : pour le premier cas (1) la vitesse apparente est la vitesse vraie de la réaction chimique. Dans les autres cas (2 à 4), c'est le transfert qui détermine la vitesse apparente, bien qu'ils représentent des situations très différentes : les

deux vitesses (réaction et transfert) sont similaires (cas 2) ; ou, la réaction chimique peut contribuer à accélérer le transfert (cas 4), par rapport aux cas où le transfert ne serait pas suivi par une réaction. Dans ce dernier cas, la prise en compte de l'effet « pompage » dans la vitesse apparente se fait le plus souvent à l'aide d'un facteur d'accélération, E_A (*enhancement factor*). Il est défini comme le rapport entre le flux de A transféré en présence de la réaction chimique et le flux maximal de A qui peut être transféré en absence de la réaction chimique, rapportés au volume du contacteur :

$$E_A = \frac{N_A}{k_L a C_A^i} \tag{4.47}$$

Le calcul du facteur d'accélération implique la connaissance de la dépendance de la concentration de A dans le film stagnant, définie de la manière suivante [BOZGA et NAGY 2001] :

$$E_A = -\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} \tag{4.48}$$

où C et x ont été définis par l'équation 4.26.

Cette dépendance peut être calculée par intégration des équations de bilan des réactifs A et B dans le film (4.15 et 4.16). Malheureusement, il n'existe pas des solutions analytiques pour le cas général permettant de calculer le facteur d'accélération. Les solutions existantes sont des cas particuliers pour des réactions de pseudo-premier ordre. Par exemple, dans le cas particulier où le réactif B est en large excès par rapport au réactif A, l'évolution de la concentration adimensionnelle de réactif A dans le film stagnant, $C(x)$, est donnée par l'équation 4.33. Dans ce cas le facteur d'accélération peut être calculé par la dérivation de $C(x)$:

$$E_A = -\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \left[C(x)\right]' = \frac{Ha}{\tanh(Ha)}\left(1 - \frac{C}{C_A^i \cosh(Ha)}\right) \tag{4.49}$$

Pour des valeurs de Ha supérieures à 3, caractérisant les systèmes où le réactif A est entièrement transformé dans le film de liquide, $\tanh(Ha) \cong 1$, $\cosh(Ha) \to \infty$, par conséquence la valeur du facteur d'accélération est égale à la valeur de Ha. Dans le cas où $3 < Ha < E_{AL}$, le facteur d'accélération peut être calculé avec l'équation [VAN KREVELEN et HOFTYZER, 1948]:

$$E_A = \frac{Ha\, E_{AL}}{E_{AL} + Ha - 1} \tag{4.50}$$

Le facteur d'accélération limite, E_{AL}, qui est par définition le rapport entre le flux de A à l'interface et le flux de A du processus sans réaction chimique [VILLERMAUX, 1995] est donné par l'équation:

$$E_{AL} = 1 + \frac{D_B C_B^L}{b D_A C_A^i} \tag{4.51}$$

Pour les processus accompagnés par une réaction lente, $0{,}02 < Ha < 0{,}3$ on peut introduire les approximations : $\tanh(Ha) \cong Ha$ *et* $\cosh(Ha) \cong 1$. Dans ce cas l'expression 4.49 devient [BOZGA et MUNTEAN 2001] :

$$E_A = 1 - \frac{C_A^L}{C_A^i} \tag{4.52}$$

La vitesse apparente est alors calculée selon l'équation 4.53, avec généralement $C_A^L = 0$:

$$r_P = k_L\, a\, C_A^i \left(\frac{C_A^i - C_A^L}{C_A^i} \right) = k_L\, a \left(C_A^i - C_A^L \right) = k_L\, a S_{PCE} \tag{4.53}$$

On observe dans l'équation 4.53 que même pour des valeurs petites du critère de Hatta (supérieurs néanmoins à 0,02) la vitesse apparente est donnée par la vitesse de transfert de matière, avec prise en compte ou pas d'un facteur d'accélération (équation 4.47).

4.3.3 Transfert de matière avec réaction chimique irréversible d'ordre m + n

Dans la section antérieure nous avons considéré que les réactions d'ordre 1 par rapport aux réactifs A et B. Dans cette section, on considère le même type de réaction irréversible (équation 4.13) mais d'ordre m par rapport au réactif A et n par rapport au réactif B :

$$r = k_{mn} C_A^m C_B^n \tag{4.54}$$

Hikita et Asai [HIKITA et ASAI 1964] ont montré que, dans ce cas, Ha est défini par:

$$Ha = \frac{1}{k_L}\sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A (C_A^i)^{m-1} (C_B^L)^n} \tag{4.55}$$

Les équations de bilan de matière pour une réaction irréversible d'ordre $m+n$ sont :

$$\frac{d^2A}{dx^2} = Ha^2 A^m \cdot B^n \tag{4.56}$$

$$\frac{d^2B}{dx^2} = \frac{Ha^2}{Z} A^m \cdot B^n \tag{4.57}$$

Considérons les notations adimensionnelles 4.37, les conditions aux limites sont :

en x =0 : $A = 1$

$$\frac{dB}{dx} = 0 \tag{4.58}$$

x =1 $B = 1$

$$\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=1} = -\frac{1}{Da} A - R A^m \tag{4.59}$$

avec : $$Z = \frac{D_B C_B^L}{b \cdot D_A C_A^i} \tag{4.60}$$

$$R = \frac{k_{mn}(C_A^i)^{m-1}(C_B^L)^n}{k_L a} \qquad (4.61)$$

L'acquis dans le domaine de l'interprétation des mécanismes de transfert avec réaction chimique sera utilisé pour l'interprétation des données expérimentales lors de l'étude de l'oxydation du PCE_{DNAPL} avec les solutions de $KMnO_4$.

4.3 Matériels et méthodes

4.3.1 Réactifs et techniques d'analyse

Les réactifs utilisés ont été présentés antérieurement, dans les sections §2.3.1 et §3.3.1. Les protocoles des analyses chimiques utilisés ont été ceux décrits dans la section §3.3.5.

4.3.2 Dispositif expérimental

L'étude de la cinétique d'oxydation du PCE_{DNAPL} avec des solutions de $KMnO_4$ a été conduite dans un réacteur similaire à celui utilisé dans la section §3.3.3 pour l'étude de la cinétique en système homogène. Afin de disposer d'une source de PCE en forme DNAPL, de petits récipients en verre ont été fixés à l'intérieur du réacteur, comme le montre la figure 4.06. En plus de constituer des réservoirs de PCE_{DNAPL}, ces récipients ont permis l'étude de la cinétique d'oxydation en système bi-phasique dans des conditions d'aire interfaciale contrôlée.

Les récipients en verre à l'intérieur du réacteur ont été choisis en fonction de leurs dimensions connues et permettent d'obtenir différentes surfaces de contact et différents rapports volumique initiaux entre le PCE en phase DNAPL et la phase aqueuse (figure 4.07). Ces types de réacteurs, connus sous le nome de « cellules Lewis » ont été fréquemment utilisés pour la détermination des coefficients de transfert de matière à travers l'interface de contact entre deux phases peu ou non miscibles [LEWIS, 1954, a; b].

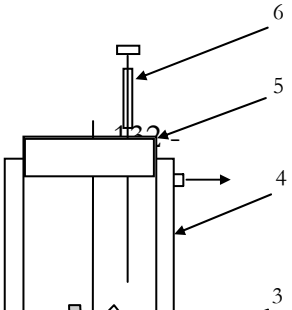


Figure 4.06 Représentation schématique du réacteur : 1-plaque d'agitation magnétique, 2-récipient en verre, 3-agitateur magnétique, 4-double enveloppe, 5-bouchon en silicone, 6-seringue.

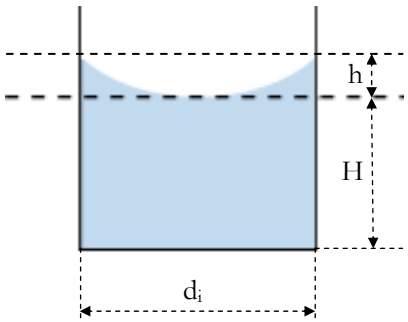


Figure 4.07 Représentation schématique de la surface de transfert PCE_{DNAPL}/eau. (d_i : diamètre intérieure du réservoir, H : hauteur du PCE_{DNAPL} dans le récipient et h : hauteur du ménisque (concave).

Dans le tableau 4.01, les dimensions des deux réservoirs indiqués sur la figure 4.07 sont recensées.

Tableau 4.01 Caractéristiques géométriques des réservoirs de PCE_{DNAPL} utilisés expérimentalement.

	d_i [m]	**H [m]**	**h [m]**	**$A_{DNAPL/eau}$ [m²] Surface plane**	**$A_{DNAPL/eau}$ [m²] Surface courbe**	**V [m³]**
Cellule 1	$9{,}85\ 10^{-3}$	$6{,}60\ 10^{-3}$	$0{,}85\ 10^{-3}$	$7{,}62\ 10^{-5}$	$7{,}85\ 10^{-5}$	$5{,}03\ 10^{-7}$
Cellule 2	$60{,}95\ 10^{-3}$	$3{,}60\ 10^{-3}$	$1{,}00\ 10^{-3}$	$2{,}92\ 10^{-3}$	$2{,}92\ 10^{-3}$	$1{,}05\ 10^{-5}$

Dans le tableau 4.01 la surface courbe du ménisque du PCE_{DNAPL} a été calculée avec l'équation [URYNOWICZ et SIEGRIST 2005]:

$$A = \pi\left(\frac{d^2}{4} + h^2\right) \qquad (4.62)$$

Les récipients ont été fixés avec leur centre dans l'axe du réacteur. L'homogénéisation du milieu est assurée par l'agitateur suspendu à mi hauteur dans le même axe à l'aide d'une tige en téflon. La position de l'agitateur et du récipient est restée identique pour toutes les expérimentations.

Plusieurs essais d'observation visuelle du comportement de l'interface en fonction de la vitesse de rotation ont été réalisés, avec de l'eau et du PCE_{DNAPL} coloré avec SUDAN IV (rouge). Pour des vitesses de rotation de l'agitateur inferieures à 400 rpm, l'interface DNAPL/eau reste inchangée (intègre).

Par la suite, et à l'aide des études de distribution de temps de séjour avec le réacteur en fonctionnement continu il a été vérifié que dans ces conditions d'agitation le comportement du réacteur pouvait être considéré comme de mélange parfait (Annexe A). La vitesse d'agitation ayant été conservée par la suite dans toutes les expériences, l'uniformité des concentrations dans la phase aqueuse a été toujours assurée.

La consommation des réactifs, PCE et oxydant, pendant les essais conduit à une diminution de la quantité de PCE_{DNAPL} présente dans le système pendant l'expérimentation. Il a été observé que la diminution de la masse de PCE ne provoquait pas de changement de la surface de transfert, mais une diminution du niveau (hauteur) de liquide dans le récipient. Des essais avec différentes hauteurs initiales de PCE_{DNAPL} dans les récipients ont été réalisés pour quantifier l'effet de la diminution de la quantité de phase DNAPL.

Pour le démarrage des expériences, un protocole a été établi et respecté :

- un volume de 50 mL d'eau déminéralisée a été introduit dans le réacteur pour créer une couche d'eau d'environ 1 cm, nécessaire à empêcher l'évaporation du PCE au moment de son introduction dans la cellule ;

- à l'aide d'une seringue en verre avec une aguille en inox, le volume souhaité de PCE_{DNAPL} est injecté doucement directement dans la cellule fixée au fond du réacteur. Le volume de PCE_{DNAPL} remplace complètement l'eau dans le récipient dû à la différence de masse volumique et à sa solubilité très faible ;

- le réacteur est ensuite rempli totalement avec de l'eau déminéralisée pour les études de transfert de matière (dissolution) ou avec une solution de $KMnO_4$ de concentration connue pour les études de transfert de matière avec réaction chimique.

4.3.3 Mode opératoire

Plusieurs essais d'oxydation en système bi-phasique ont été réalisés afin de déterminer la cinétique apparente de la réaction. L'effet de deux variables a été principalement étudié : la concentration initiale en $KMnO_4$ et l'aire interfaciale. Comme conséquence de l'utilisation des cellules de taille différente, la quantité initiale de PCE_{DNAPL} placée dans le réacteur varie aussi en fonction des essais. Les conditions initiales de toutes les expériences sont présentées dans le tableau 4.02.

Tableau 4.02 Conditions initiales utilisées dans l'étude de la cinétique d'oxydation en système bi-phasique.

Expérience	**$C_{KMnO4\ initiale}$ [mol.m^{-3}]**	**PCE initial $n_{PCE\ DNAPL}$[mol]**	**Aire interfaciale $A_{DNAPL/eau}$ [m^2]**	**Aire interfaciale spécifique a [m^{-1}]**
Exp. A	0	4,893 10^{-3}	7,85 10^{-5}	0,285
Exp. B	0	9,785 10^{-2}	2,92 10^{-3}	10,618
Exp. C	23,662	4,893 10^{-3}	7,85 10^{-5}	0,285
Exp. D	2,366	4,893 10^{-3}	7,85 10^{-5}	0,285
Exp. E	236,624	4,893 10^{-3}	7,85 10^{-5}	0,285
Exp. F	405,207	9,785 10^{-2}	2,92 10^{-3}	10,618
Exp. G	49,110	9,785 10^{-2}	2,92 10^{-3}	10,618

Les expériences A et B ont été réalisés sans oxydant, la phase aqueuse du réacteur étant l'eau déminéralisée. Dans ces conditions, par suivi de la dissolution de PCE dans l'eau il est possible de calculer les coefficients de transfert selon les conditions d'opération. Les coefficients de transfert ainsi obtenus ont été utilisés dans les conditions d'oxydation, compte tenu des faibles différences des paramètres physiques des solutions par rapport à ceux de l'eau et des conditions d'agitation identiques.

Pendant les essais, la température du réacteur a été maintenue à 20°C par recirculation d'eau dans l'enveloppe du réacteur. La conductivité et le pH ont été suivis en continu. La composition de la phase aqueuse a été déterminée par analyse des espèces chimiques en solution (PCE, $KMnO_4$, Cl^-). Des échantillons de 1 mL ont été prélevés avec une seringue à des intervalles de temps bien définis. La préparation des échantillons a été réalisée conformément à la section §3.3.5.1 et l'analyse conformément aux sections §2.2.2 et §3.3.5.2. Pour maintenir le pH supérieur à 3,5, chaque volume prélevé pour l'analyse à été remplacé par un volume identique de solution de Na_2CO_3 de 2 $g.L^{-1}$. Pour chacune des séries d'expériences, le volume totale cumulé prélevé (et remplacé par des solutions Na_2CO_3) pour l'analyse a été de 15 mL au maximum, ce qui représente 5,66% du volume totale du réacteur. La dilution provoquée par le remplacement de liquide reste négligeable.

Par la suite, les résultats des différentes expériences sont exposés et discutés. Dans un premier temps, l'effet de la modification de la hauteur du PCE_{DNAPL} dans la cellule est examiné. La modification de ce paramètre ne peut pas être évitée, mais son influence doit au moins être connue. Ensuite, les expériences servant au calcul des coefficients de transfert sont présentées et analysées, pour conclure par la discussion des expériences d'oxydation. Les modèles de cinétique chimique et de transfert développés seront alors utilisés pour modéliser les résultats obtenus dans des conditions variées et pour le calcul du critère de Hatta.

4.4 Résultats et discussion

4.4.1 Influence de la hauteur du PCE_{DNAPL} sur le transfert de matière

L'influence de la hauteur de la couche de PCE_{DNAPL} contenue dans le réservoir de la cellule 1 (volume de 0,5 cm^3) sur le transfert des molécules de PCE dans la phase aqueuse a été vérifiée par des expérimentations. Pour le récipient 2, la masse initiale de PCE_{DNAPL} étant beaucoup plus grande, de telles modifications n'ont pas été observées. Sur la figure 4.08, l'évolution de la concentration de PCE dissous dans l'eau est présentée pour quatre essais successifs, caractérisés par un volume initial de PCE_{DNAPL} différent, et avec des conditions d'opération identiques par ailleurs.

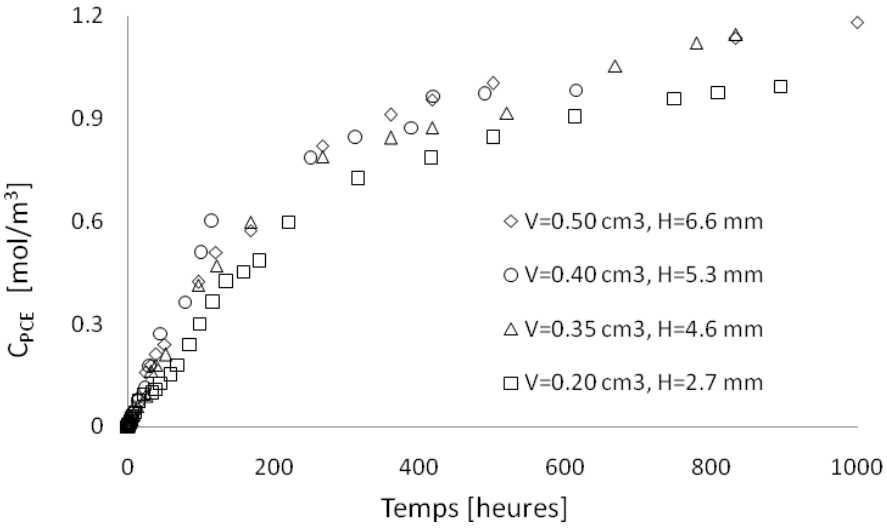


Figure 4.08 Evolution avec le temps de la concentration de PCE dissous dans l'eau pour differents hauteurs initiales de phase DNAPL dans les cellules.

Les résultats montrent que, dans le cas de notre système expérimental, la hauteur de la phase DNAPL influence le transfert du PCE dans la phase aqueuse, notamment lorsque la hauteur est inférieure à 2,7 mm, cas pour le quel, le temps nécessaire à saturer la solution aqueuse apparait clairement être plus important. Néanmoins, tant que la hauteur du PCE_{DNAPL} est supérieur à 4,6 mm (volume de PCE_{DNAPL} supérieur à 0,35 cm^3) l'influence est proche de l'erreur expérimentale de l'analyse du PCE dissous (section §2.5). Pour l'expérimentation avec une hauteur initiale de phase de 2,7 mm (volume initial de 0,20 cm^3) toutes les concentrations de PCE dissout sont inferieures par rapport aux autres essais.

A partir de ces résultats, il parait nécessaire de prévoir des conditions expérimentales des essais telles qu'elles n'influencent pas (du moins sensiblement) le transfert, c'est-à-dire, autoriser une consommation maximale de PCE lors d'un essai inférieur à 0,15 cm^3. Ceci permet de considérer le coefficient de transfert de matière k_L constant pendant une expérience et entre deux expériences. Ainsi, dans toutes les expérimentations de dissolution ou d'oxydation de la phase DNAPL, le volume dissous ou qui a réagi est inférieur à 30% (0,15 cm^3) dans le cas du récipient 1. Pour le récipient 2 dont le volume est de 10 cm^3, le volume de PCE_{DNAPL} transformé restera inférieur à 10% (1 cm^3).

4.4.2 Détermination du coefficient de transfert de matière, k_L

Comme indiqué précédemment, les expérimentations A et B (tableau 4.02) ont été menées pour la détermination de la valeur du coefficient de transfert de matière k_L du PCE dans l'eau (respectivement dans les solutions de $KMnO_4$), dans les conditions hydrodynamiques choisies. Pour cela la quantité de PCE transférée dans la phase aqueuse a été suivie en fonction de temps. Sur la figure 4.09, l'évolution de la concentration du PCE (points) dans la phase aqueuse est représentée pour les deux essais.

L'application du modèle du film stagnant dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité et à volume constant, permet d'exprimer le bilan du PCE selon :

$$\frac{dC_{PCE}^{L}}{dt} = -k_L\, a\,(C_{PCE}^{L} - C_{PCE}^{i}) \qquad (4.63)$$

où C_{PCE}^{L} *et* C_{PCE}^{i} sont les concentrations du PCE dissous dans l'eau au sein du liquide et à l'interface DNAPL/eau, respectivement. Pour accéder au coefficient de transfert, l'équation 4.63 peut être aisément intégrée :

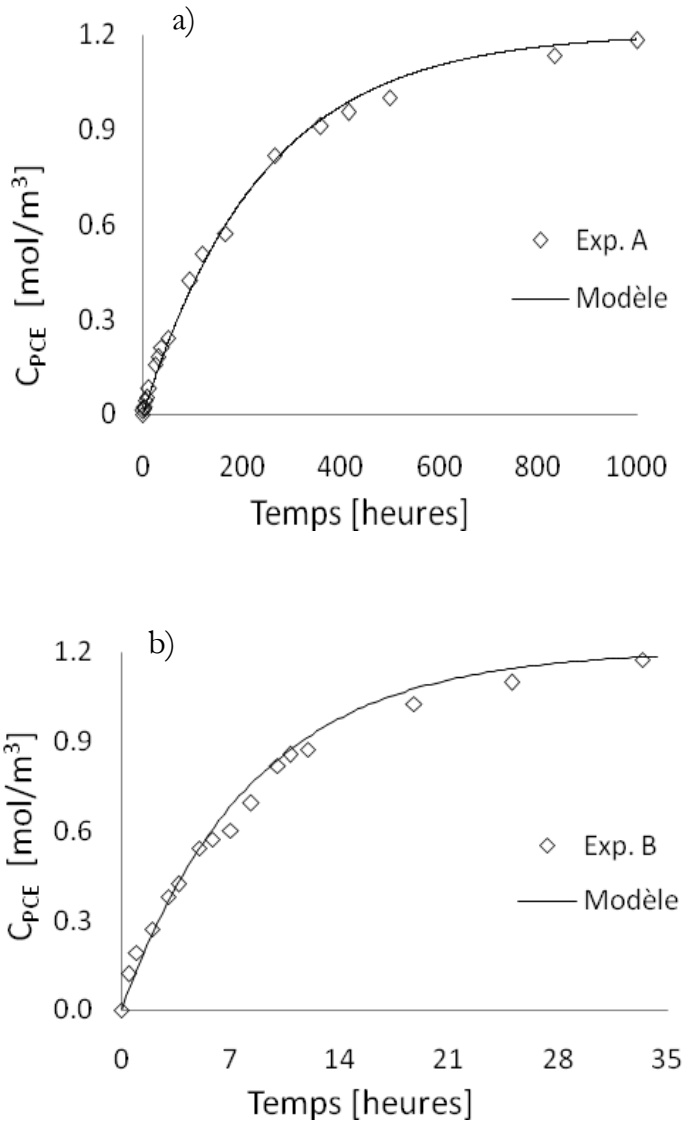


Figure 4.09 Evolution de la concentration de PCE dissous dans la phase aqueuse en fonction du temps. Données expérimentales (points) et résultats des simulations par le modèle de film stagnant (lignes) : a) Exp. A et b) Exp. B.

$$C_{PCE}^{L}(t) = C_{PCE}^{i}\,(1-e^{-k_L \cdot a \cdot t}) = S_{PCE}\,(1-e^{-k_L \cdot a \cdot t}) \qquad (4.64)$$

Par comparaison des résultats expérimentaux et théoriques, l'identification des coefficients de transfert $k_L a$ est possible, avec a connue pour chaque expérience. Les valeurs de k_L ainsi identifiées sont :

- pour l'essai A : k_L= 4,0 10^{-6} m.s^{-1}
- pour l'essai B : k_L= 3,5 10^{-6} m.s^{-1}

Les deux valeurs de k_L sont proches, ce qui contribue à confirmer que les conditions hydrodynamiques des essais sont peu altérées par le changement de la cellule de PCE utilisée. A titre comparatif, Urynowicz [URYNOWICZ et SIEGRIST 2005] a observé expérimentalement un coefficient de transfert de matière de 7 10^{-6} m.s^{-1} dans des études en système agité tri-phasique TCE_{DNAPL}/eau/hexane (transfert de tri-chlore-éthylène).

La fourchette de variation de k_L dans les conditions usuelles des réacteurs agités est par ailleurs de 10^{-4} à 10^{-6} m.s^{-1} [LEVENSPIEL 1972, 1999, VILLERMAUX, 1995].

Comme il a été précisé antérieurement, le coefficient de transfert k_L dépend de l'épaisseur du film stagnant (équation 4.06) pour la même espèce transférée (même D_A). Dans le cas de l'expérience A, l'épaisseur du film stagnant calculée à partir de k_L est de 225 μm, et pour l'expérimentation B de 257 μm. Cette épaisseur du film est spécifique pour chaque contacteur et dépend des conditions hydrodynamiques et des propriétés physiques des phases en contact. Il semblerait que le transfert du PCE soit faiblement favorisé dans le cas de l'expérimentation A par rapport au cas B (aire interfaciale plus grande mais même agitation), mais la différence peut être aussi attribué tout simplement à des erreurs expérimentales.

Le produit k_La, connu parfois sous le nom de vitesse de transfert de matière ou vitesse de dissolution, est généralement utilisé lorsque la surface d'échange est difficile à estimer [SHERWOOD, 1955]. Dans ce cas, la vitesse de transfert de matière est souvent calculée à partir des corrélations adimensionnelles caractérisant le système qui seront présentées dans le chapitre V.

4.4.3 Oxydation du PCE avec $KMnO_4$ en système bi-phasique

4.4.3.1 Résultats expérimentaux : concentration des espèces en solution

L'évolution avec le temps des concentrations de PCE en phase aqueuse lors des essais d'oxydation pour les expériences recensées dans le tableau 4.02 est représentée sur la

figure 4.10 a) essais avec la cellule 1 (expériences C, D et E) et en b) essais avec la cellule 2 (expériences F et G). Les expériences A et B figurent également.

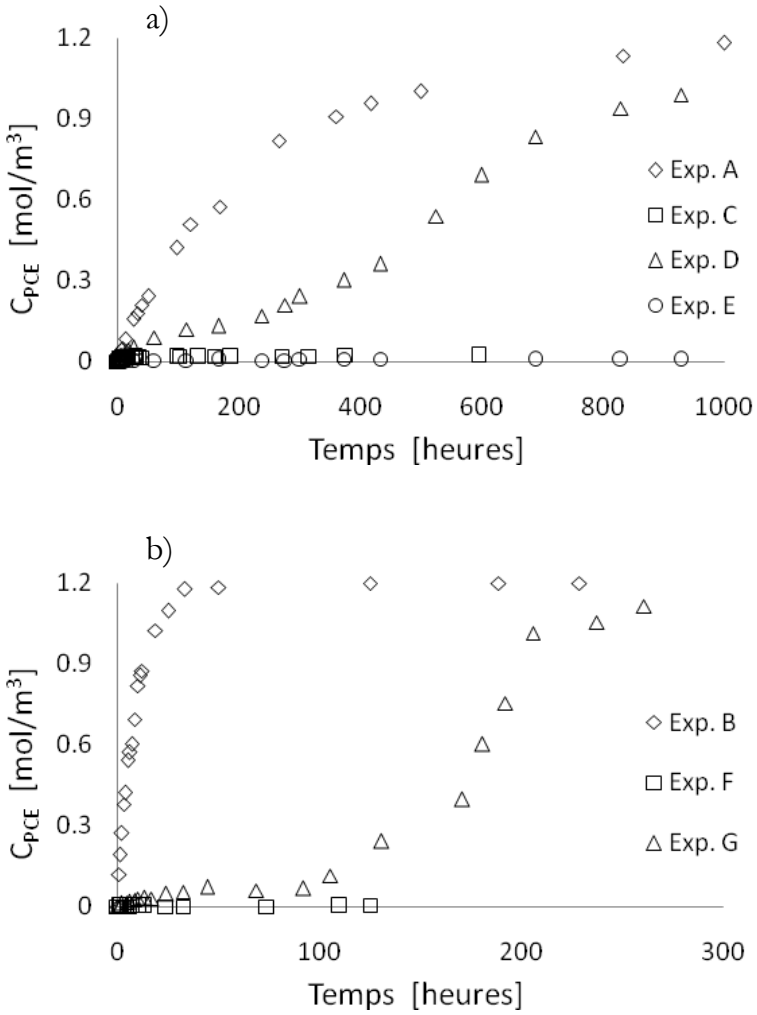


Figure 4.10 Evolution des concentrations de PCE dissous dans la phase aqueuse. a) lors de l'utilisation de la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}) et b) lors de l'utilisation de la cellule 2 (a =10,618 m^{-1}).

En présence de $KMnO_4$ les concentrations en PCE dissous n'augmentent pas au niveau des concentrations observées dans les essais A et B (uniquement dissolution), à cause de la consommation par la réaction d'oxydation. Dans certaines conditions, comme par exemple dans les expérimentations C, E (figure 4.10a) et F (figure 4.10b), les concentrations en PCE dissous restent toujours très faibles (inférieures à 1 mg.L^{-1}). Cette observation indique que la vitesse apparente de la réaction d'oxydation sera imposée par le transfert, avec Ha supérieur à 0,02 (figure 4.05). Dans d'autres conditions, comme dans les expérimentations D (figure 4.10a) et G (figure 4.10b), les concentrations en PCE

dissous restent faibles au départ de l'essai mais augmentent au fur et à mesure de l'avancement du temps, à cause de la diminution de la concentration en oxydant. Dans ces conditions, l'inflexion des courbes expérimentales pourrait signaler le changement de vitesse apparente, qui suit l'évolution des conditions expérimentales. Il est aussi probable, que la vitesse de dissolution et la vitesse de réaction d'oxydation aient le même ordre de grandeur.

Une analyse de la vitesse apparente de la réaction peut être faite par le suivi de la concentration en Cl^-, car comme cela a été indiqué dans le premier chapitre, 4 moles de Cl^- sont produites par mole de PCE consommée (équation 1.07). Par ailleurs, il a été prouvé auparavant (§3.4.3.1) que tout le Cl^- produit par la réaction d'oxydation du PCE se trouve accumulé dans la solution. Sur la figure 4.11, la variation avec le temps de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse du réacteur est représentée pour les différentes expériences réalisées.

En absence de $KMnO_4$ aucune quantité de Cl^- n'a été détectée. Pour les essais avec oxydant, l'allure des courbes de concentration de Cl^- permet d'estimer qualitativement la vitesse apparente du processus d'oxydation : une augmentation linéaire de la concentration de Cl^- implique, par exemple, que la vitesse de production est constante. Cela est le cas des systèmes dans lesquels le critère de Ha est supérieur à 0,02, où la vitesse apparente de la réaction est donnée par l'équation 4.53, avec un facteur d'accélération qui peut être ou non supérieur à 1 :

$$r_p = E_A k_L a C^i_{PCE} = E_A k_l a S_{PCE} \qquad (4.65)$$

Les courbes de concentration de Cl^- seront ainsi utilisées pour le calcul des vitesses apparentes et des facteurs d'accélération E_A dans la section §4.4.3.3.

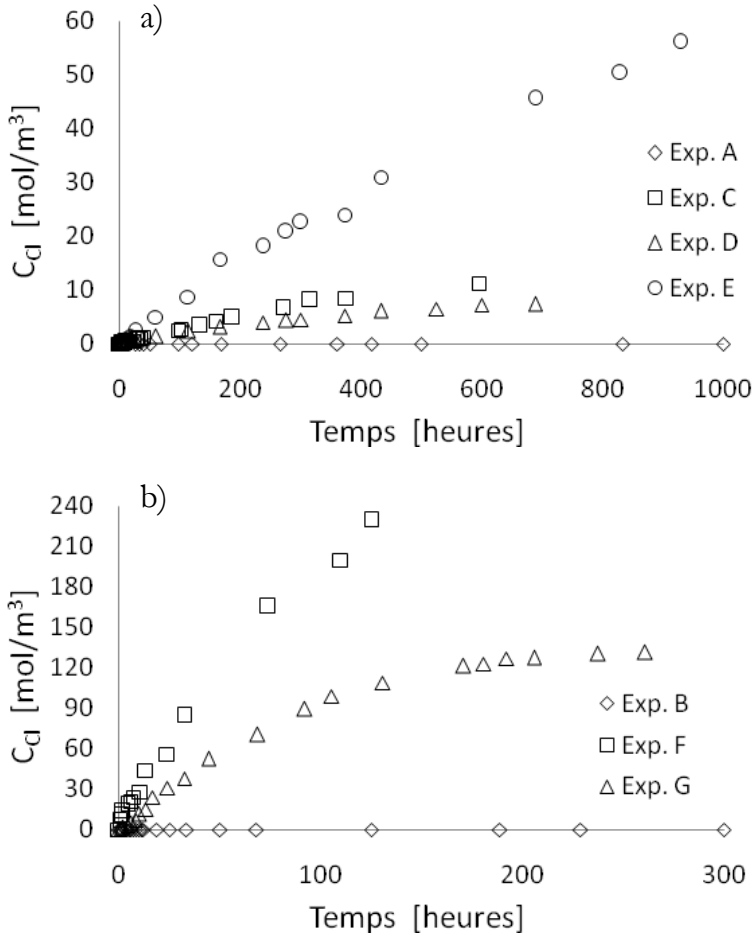


Figure 4.11 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse.

a) pour la cellule 1 (a = 0,285 m^{-1}) et b) pour la cellule 2 (a =10,618 m^{-1}).

L'évolution avec le temps de la concentration de $KMnO_4$ dans la solution a été également suivie pendant les essais et présentée dans la figure 4.12 a) et b) sous la forme de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale. Il peut être observé que dans le cas des expérimentations C, E et F, la concentration en oxydant reste pratiquement constante pendant le temps de l'essai (conditions initiales de grand excès d'oxydant). Pour les expérimentations D et G les concentrations diminuent sensiblement (conditions initiales d'excès de PCE).

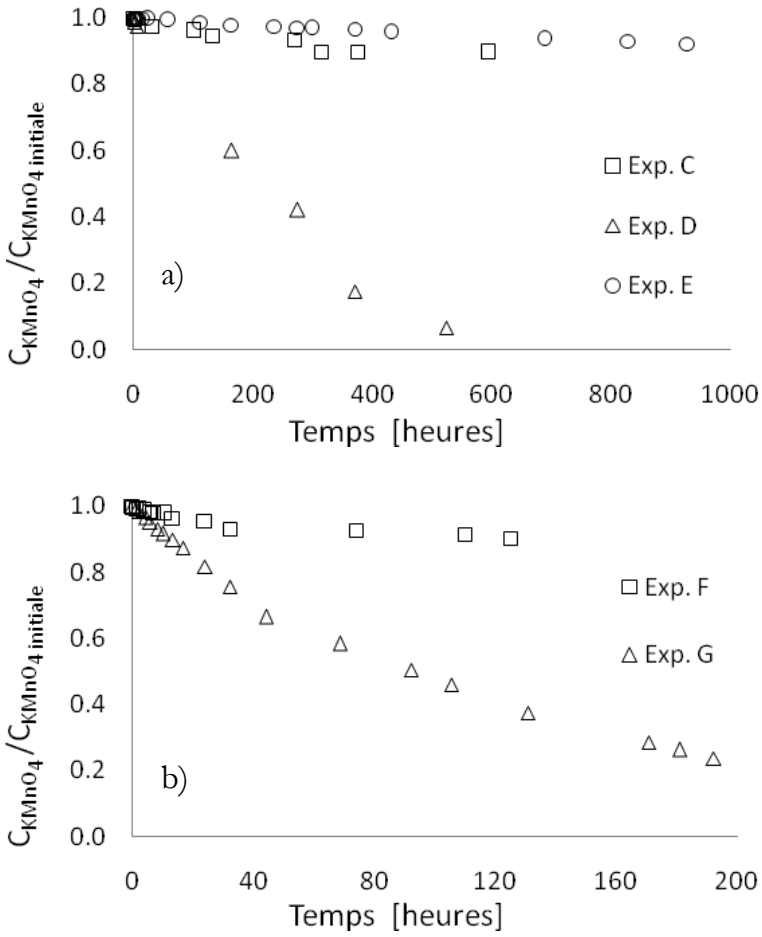


Figure 4.12 Evolution de la concentration normalisée de $KMnO_4$ dans la phase aqueuse.
a) pour la cellule 1 (a = 0,285 m^{-1}) et b) pour la cellule 2 (a =10,618 m^{-1}).

4.4.3.2 Evolution de la phase PCE_{DNAPL} pendant les essais

Dans le système expérimental, en absence de l'oxydant, la dissolution du PCE_{DNAPL} dans la phase aqueuse n'est pas accompagnée d'autres processus physico-chimiques comme son évaporation ou dégradation. Dans ces conditions, le bilan global instantané du PCE dans le réacteur est écrit selon :

$$n_{PCE_{DNAPL}}(t) = n_{PCE_{DNAPL}}(i) - C_{PCE}^{L} \times V_{Aq} \qquad (4.66)$$

où $n_{PCE_{DNAPL}}(t)$ est le nombre des moles de PCE en phase DNAPL à un temps t, $n_{PCE_{DNAPL}}(0)$ est le nombre de moles initiales de PCE_{DNAPL}, C_{PCE}^{L} est la concentration molaire de PCE dans la phase aqueuse et V_{Aq} est le volume de la phase aqueuse.

En présence de $KMnO_4$, on considère que la dissolution du PCE est accompagnée par son oxydation conformément à l'équation chimique donnée par l'équation 1.07. Son bilan global instantané devient :

$$n_{PCE_{DNAPL}}(t) = n_{PCE_{DNAPL}}(0) - C^{L}_{PCE} \times V_{Aq} + \frac{C^{L}_{Cl}}{4} \times V_{Aq} \qquad (4.67)$$

où C^{L}_{Cl} est la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse. Le dernier terme de l'équation 4.67 représente la quantité de PCE oxydée.

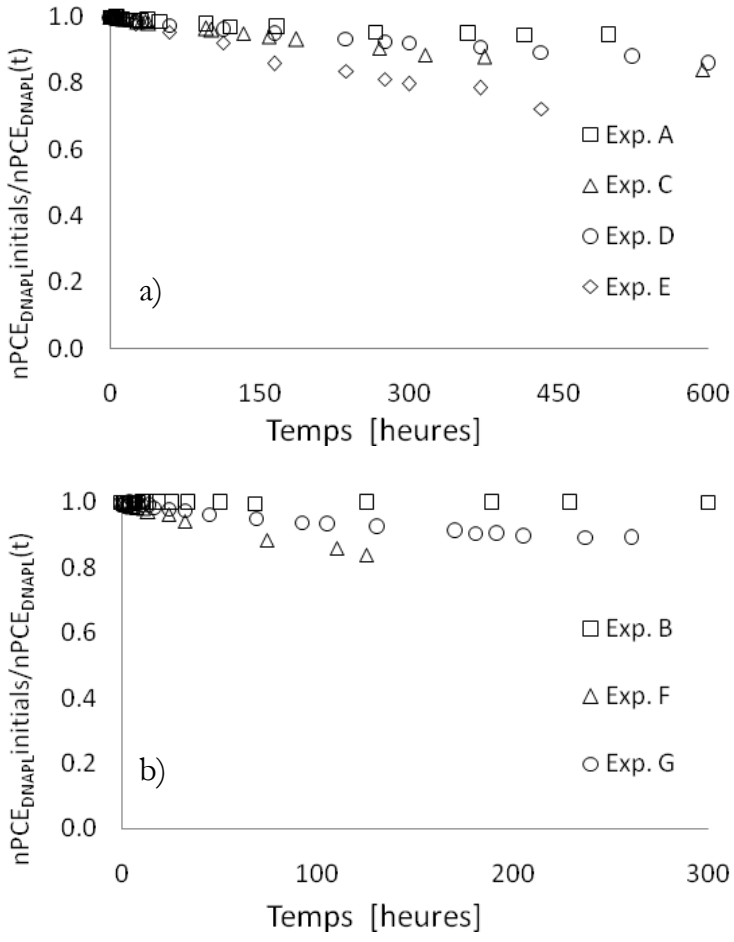


Figure 4.13 Evolution de la quantité normalisée de PCE_{DNAPL} dans les récipients pour les expérimentations A à G : a) pour la cellule 1 (a = 0,285 m^{-1}) et b) pour la cellule 2 (a =10,618 m^{-1}).

Comme mentionné précédemment, les essais ont été suivis et interprétés tant que le volume de PCE dissous reste inférieur à 30% du volume initial. Ceci permet de considérer constants les paramètres de transfert (k_L=constant).

4.4.3.3 Modélisation

Dans un premier temps et afin de valider les coefficients de transfert déterminés expérimentalement, une modélisation des résultats est proposée basée sur la résolution des bilans de matière dans le réacteur. Cette modélisation a été réalisée pour le PCE pour lequel le bilan de matière dans la phase aqueuse du réacteur fermé conduit à l'expression :

$$\frac{dC_{PCE}^{L}}{dt} = k_L a(C_{PCE}^{i} - C_{PCE}) - r \qquad (4.68)$$

avec r, vitesse de la réaction chimique, dont la loi a été déterminée dans le chapitre III :

$$r = 7 \quad 10^{-5} C_{PCE}^{2} C_{KMnO_4}^{1,33} \qquad (4.69)$$

Le logiciel COMSOL Reaction Engineering Lab. version 1.4 a été utilisé pour résoudre ce bilan. Les différents paramètres du système : coefficient de transfert de matière, k_L ; concentration à l'interface égale à la solubilité du PCE dans l'eau, S_{PCE} ; constante cinétique et ordres partiels de réaction (α=2 et β=1,33), déterminés expérimentalement dans le cadre des essais individuels, servent comme variables d'entrée. A ces variables d'entrées ont été ajoutées : l'aire interfaciale spécifique a et les concentrations initiales des solutions d'oxydant, C_{KMnO4} (selon l'expérience concernée).

A titre d'exemple, deux expériences réalisées avec la cellule 1 sont présentées par la suite : il s'agit des expériences C et D. Les résultats expérimentaux sont comparés aux simulations faites à l'aide de COMSOL dans les figures 4.14 et 4.15.

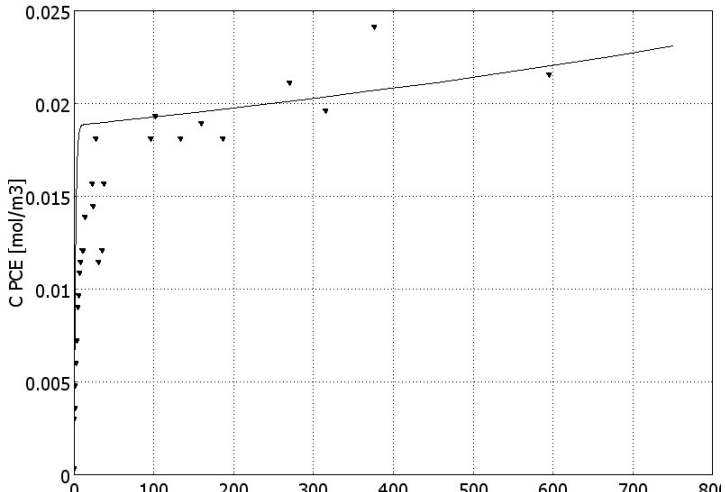


Figure 4.14 Evolution de la concentration de PCE lors de l'expérience C réalisée dans la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}). Les points montrent les résultats expérimentaux et la ligne le résultat de la résolution du bilan de matière sur le PCE dans le réacteur.

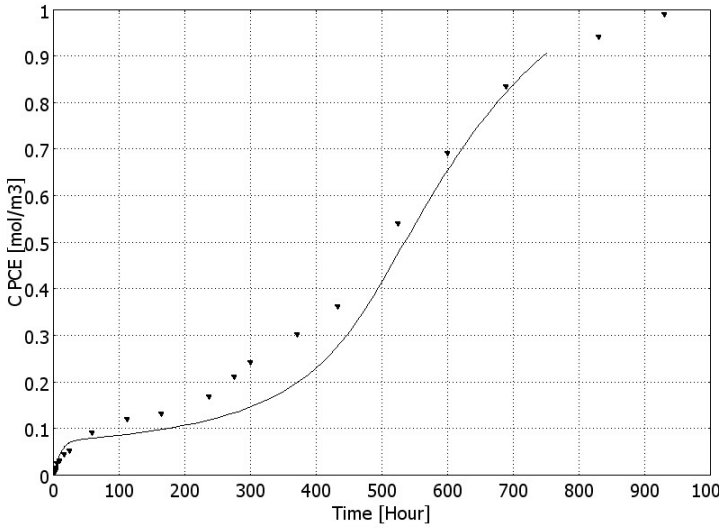


Figure 4.15 Evolution de la concentration de PCE lors de l'expérience D réalisée dans la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}). Les points montrent les résultats expérimentaux et la ligne le résultat de la résolution du bilan de matière sur le PCE dans le réacteur.

Dans le cas de l'essai C, les concentrations du PCE dans la phase aqueuse augmentent, mais elles restent toujours très inférieures à la limite de solubilité. Lors de l'expérience D, la concentration initiale de $KMnO_4$ est moindre et elle diminue pendant l'essai, ce qui conduit à une augmentation de la concentration en PCE. Les paramètres cinétiques et de transfert déterminés au préalable permettent de simuler tout à fait correctement le comportement expérimental.

4.4.3.4 Effet de la réaction chimique d'oxydation sur le transfert de matière

La consommation de PCE par oxydation dans la phase aqueuse peut modifier (en fonction des vitesses relatives de consommation et de transfert) le gradient de

concentration de PCE dans le voisinage de l'interface et implicitement le transfert par rapport aux situations de transfert sans réaction. Si la réaction est très rapide, elle provoque l'augmentation du gradient de concentration dans le film stagnant en réduisant son épaisseur (cas de front de réaction dans le film stagnant). Au contraire, si la réaction est lente, elle n'accélère pas davantage le transfert de matière.

Si l'on transpose cela au niveau de l'oxydation in situ, il peut être considéré que le procédé est efficace si, pour un temps donné de traitement en présence de la réaction chimique, la quantité du polluant éliminé est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la quantité de polluant solubilisée en absence d'oxydant [REITSMA et DAI 2001]. Le critère de Hatta, Ha, et le facteur d'accélération, E_A, permettent d'évaluer ce couplage, comme cela a été développé précédemment (§4.4.2.2.) : lorsque la valeur de Ha, pour des conditions d'opération données, est supérieure à 0,3, on peut espérer une influence de la réaction sur le transport, avec des valeurs de E_A supérieures à 1.

Pour les différentes expériences réalisées en présence d'oxydant, les valeurs de Ha ont été calculées à partir de l'équation 4.55 et présentées dans le tableau 4.03. Pour certains essais (exp. C, E, F), la concentration d'oxydant (très en excès) varie peu et permet d'obtenir des valeurs de Ha qui restent à peu près constantes. Dans ces cas, c'est la valeur initiale qui est indiquée. Dans d'autres cas (exp. D et G), la forte variation de la concentration en oxydant conduit à de valeurs de Ha variant aussi fortement, et ce sont alors les valeurs initiales et finales qui sont notées.

Les valeurs d'E_{AL}, E_A, r_p et F_m (flux maximal en absence de réaction) sont également présentées. Le calcul du facteur d'accélération limite, E_{AL}, a été fait à partir de l'équation 4.51. Pour cela, les coefficients de diffusion du PCE et du $KMnO_4$ dans l'eau recensés dans la littérature ont été utilisés : $D_{PCE} = 9{,}0 \times 10^{-10}$ m^2.s^{-1} et $D_{KMnO4} = 1{,}7 \times 10^{-9}$ m^2.s^{-1}. Les facteurs d'accélération, E_A, ont été calculés par l'équation 4.47 en considérant que le flux transféré avec réaction chimique (rapporté au volume de réacteur) est égale à la vitesse apparente, ce qui est justifié par le fait que les valeurs de Ha sont supérieures à 0,02. Le facteur d'accélération est ainsi considéré comme le rapport entre la vitesse

apparente de la réaction r_p déterminée expérimentalement et le flux maximal transféré F_m par unité de volume de réacteur sans réaction chimique (équation 4.70). Pour rappel, la solubilité du PCE dans l'eau S_{PCE} avait été déterminée comme étant égale à 1,206 mol.m^{-3}.

$$F_m = k_L a C^i_{PCE} = k_L a S_{PCE} \tag{4.70}$$

Les vitesses apparentes expérimentales ont été calculées à partir de la production de Cl^-, par application du bilan de matière sur ce composé dans le réacteur :

$$r_p = \frac{1}{4}\frac{dC^L_{Cl}}{dt} \tag{4.71}$$

Tableau 4.03 Paramètres physiques et critères sans dimensions déterminés pour les différents essais.

Exp.	$k_L a$ **[s^{-1}]**	***Ha***	E_{AL}	**Vitesse apparente**			F_m **[mol.m^{-3}.s^{-1}]**	E_A
				r_p ***expérimentale*** **[mol.m^{-3}.s^{-1}]**	R^2	**Fig.**		
C	1,14 10^{-6}	0,48	28,7	1.71 10^{-6}	0,993	(4,19)	1.37 10^{-6}	1,2
D	1,14 10^{-6}	0,13→0,03	3,8	1.37 10^{-6}	0,975	(4,20)	1.37 10^{-6}	≈ 1
E	1,14 10^{-6}	2,2	277,8	4.48 10^{-5}	0,986	(4,18)	1.37 10^{-6}	3,3
F	3,72 10^{-5}	3,6	475,1	1.60 10^{-4}	0,970	(4,17)	4.49 10^{-5}	3,6
G	3,72 10^{-5}	0,89→0,16	58,5	8,38 10^{-5} 4,13 10^{-5}	0,989/0,964	(4,22)	4.49 10^{-5}	1,9 ≈ 1

La dynamique des valeurs du critère de Hatta pour chaque expérience est donnée figure 4.16. Les valeurs de *Ha* donnant lieu à des transitions de régimes ont été indiquées par les lignes horizontales. La valeur constante de *Ha* pendant la durée d'une expérience (p.ex. C ou E) met en évidence que le processus global ne change pas de régime.

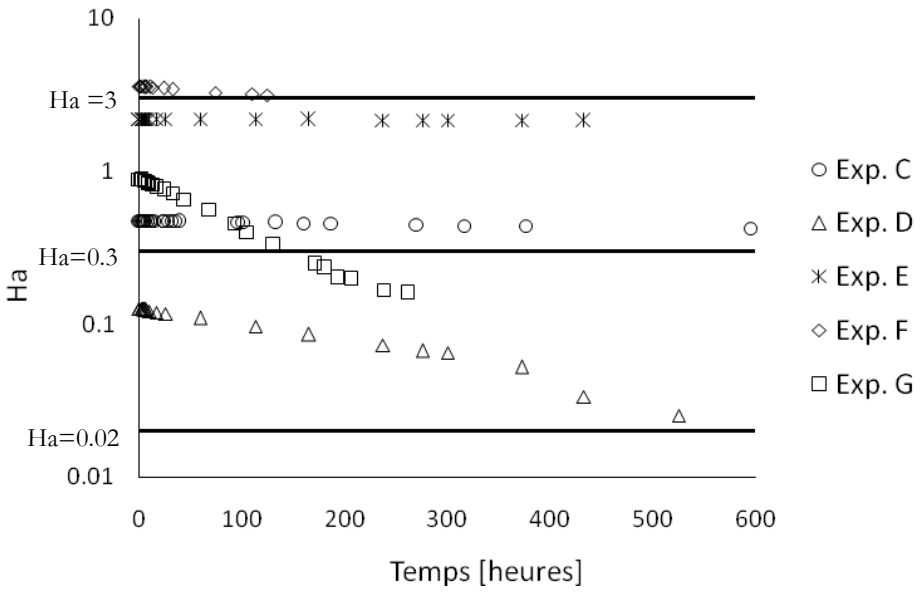


Figure 4.16 Critère de Hatta calculé pour les différents essais et évolution pendant la durée de l'expérience en fonction des conditions expérimentales.

A contrario, comme indiqué précédemment, dans le cas des expérimentations D et G, ***Ha*** diminue considérablement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, à cause d'une consommation importante d'oxydant, et donc la vitesse apparente peut changer. Ainsi, lors de l'expérience G, un changement de régime s'opère tel que le facteur d'accélération diminue de presque 2 (***Ha*** >0,3 en début d'expérience) jusqu'à 1 (***Ha*** < 0,3) à la fin de l'expérience. En effet, la vitesse vraie de la réaction devient limitante du fait de la diminution de la concentration de $KMnO_4$, dont la vitesse vraie dépend.

Dans certains cas, les résultats expérimentaux montrent effectivement que la production de Cl^- est linéaire, ce qui implique que la vitesse apparente de la réaction est restée constante. De ce fait, la vitesse apparente de la réaction a été déterminée expérimentalement par la régression linéaire de ces résultats. Dans les cas où la concentration de Cl^- n'évolue pas linéairement, soit la vitesse apparente est donnée par la vitesse vraie soit plusieurs régimes peuvent être considérés.

4.4.3.5 Calcul des vitesses apparentes et des facteurs d'accélération

Les résultats de chaque expérience sont par la suite analysés en suivant toujours la même démarche : calcul de la vitesse apparente expérimentale, identification de régime et calcul de la vitesse apparente théorique ou du facteur d'accélération, selon les cas.

Expérience F

Dans la figure 4.17, la concentration en Cl^- dans le réacteur est représentée en fonction du temps. L'analyse par régression linéaire a permis de déterminer une vitesse apparente de 1,60 10^{-4} mol.m^{-3}.s^{-1}, avec un coefficient de régression de 0,974. Dans cette expérience, Ha >3, c'est-à-dire que la réaction d'oxydation est rapide et a lieu dans le film stagnant. Lorsque 3 < Ha < E_{AL}, la vitesse apparente est donnée par l'équation [VILLERMAUX 1995, SCHWEICH, 2001], car $E_A \approx Ha$:

$$r_P = a\left(\frac{2}{3}k\left(C_{PCE}^{i}\right)^3\left(C_{KMnO_4}\right)^{1.33}D_{PCE}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.72)$$

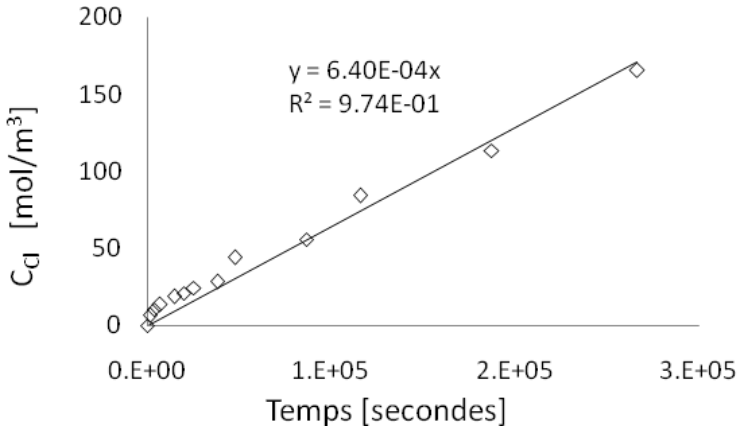


Figure 4.17 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience F. Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne à la droite obtenue par régression linéaire.

La valeur de la vitesse globale calculée avec l'équation 4.72 est de 1,6 10^{-4} mol.m^{-3}.s^{-1} égale à la vitesse apparente déterminée expérimentalement. Par ailleurs, l'égalité d'E_A et Ha est expérimentalement vérifiée.

Expérience E

Dans la figure 4.18, la concentration en Cl^- dans le réacteur est représentée en fonction du temps. L'analyse par régression linéaire a permis de déterminer une vitesse apparente de 4,48 10^{-6} mol.m^{-3}.s^{-1}, avec un coefficient de régression de 0,986.

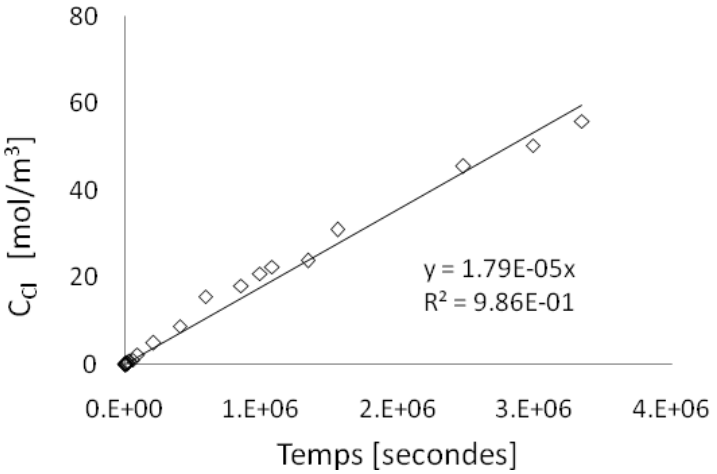


Figure 4.18 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience E. Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne à la droite obtenue par régression linéaire.

Dans le cas de l'expérimentation E, la valeur du critère de Hatta est de 2,2 et reste pratiquement constante pendant le temps d'expérimentation. Pour $0{,}3 < Ha < 3$ [VILLERMAUX, 1995] la réaction chimique est considérée modérément rapide et une partie non négligeable du PCE transféré est consommée dans le film. On retrouve alors le rôle de la réaction chimique d'accélérer le processus et le facteur d'accélération peut être calculé avec la relation :

$$r_P = k_L a C^i_{PCE} E_A \qquad (4.73)$$

Malheureusement, il n'est pas possible dans ce cas et pour des cinétiques chimiques d'ordre quelconque de calculer E_A de manière indépendante, afin de comparer les valeurs.

Expérience C

Dans la figure 4.19, la concentration en Cl^- dans le réacteur est représentée en fonction du temps. L'analyse par régression linéaire a permis de déterminer une vitesse apparente de 1,71 10^{-6} mol.m^{-3}.s^{-1}, avec un coefficient de régression de 0,993.

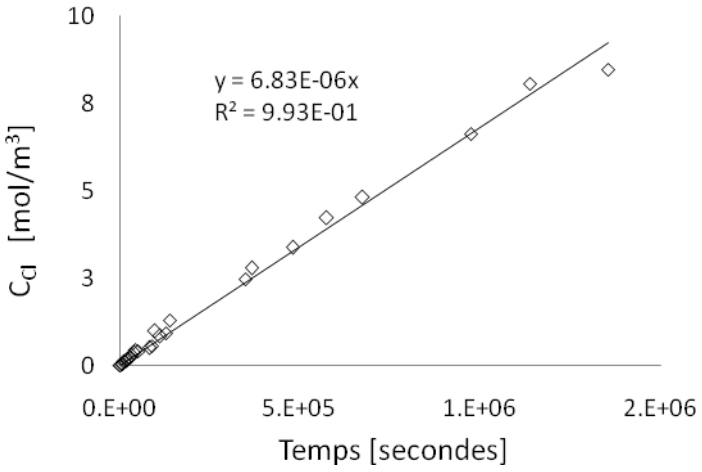


Figure 4.19 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience C. Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne à la droite obtenue par régression linéaire.

Dans ce cas, la valeur de *Ha* reste pratiquement constante et égale à 0,48 pendant le temps d'expérimentation. Le calcule de la vitesse apparente et du facteur d'accélération est similaire au cas de l'expérimentation E. Le facteur d'accélération calculé est de 1,24. Entre les expériences C et E, le seul paramètre modifié était la concentration en oxydant. Il peut alors être constaté l'influence très variable que la réaction chimique peut avoir sur le transfert (facteur d'accélération de 1,2 à 3,3).

Expérience D

Contrairement aux cas précédents, dans l'expérience D, *Ha* diminue de 0,13 à 0,03. La figure 4.20 montre l'évolution de la concentration de Cl^- en solution, qui n'est plus linéaire. Pour les instants initiaux de la réaction la vitesse apparente expérimentalement déterminée est égale au flux maximal de transfert, rapporté au volume du réacteur.

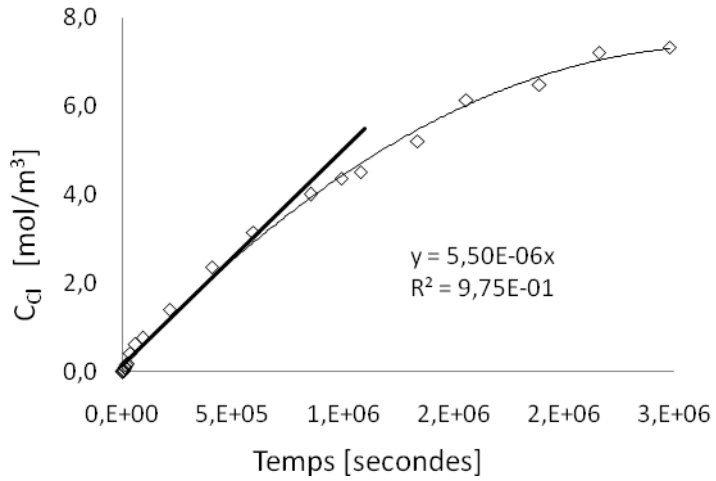


Figure 4.20 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience D. Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne droite a été utilisée pour le calcul de la vitesse apparente de la réaction, lors des étapes initiales. Pour de temps supérieurs à environ 6 10^5 s, la vitesse décroit, la réaction chimique devenant le facteur limitant.

Pour 0,02 < Ha < 0,3 la réaction est lente et se fait essentiellement au sein de la phase aqueuse. La consommation de PCE dans le film est négligeable. Différents cas peuvent apparaître selon que le réactif transféré soit totalement consommé dans la phase liquide ou non. La vitesse apparente peut être calculée selon l'équation 4.74, mais elle doit aussi vérifier la cinétique chimique vraie :

$$r_P = k_L a(C^i_{PCE} - C_{PCE}) = k(C_{PCE})^2 (C_{KMnO4})^{1,33} \qquad (4.74)$$

A titre d'exemple, on peut calculer pour $t \approx 100$ h, avec $C_{PCE} \approx 0{,}10$ mol.m^{-3} (figure 4.10 a) et $C_{KMnO4} \approx 1{,}7$ mol.m^{-3} (figure 4.12 a), la vitesse vraie de la réaction est de 1,4 10^{-6} mol.m^{-3}.s^{-1}, égale donc à la vitesse maximale de transfert F_m.

Cependant, le calcul de la vitesse apparente à partir du transfert ne permet pas de tenir compte du ralentissement dans la production de Cl^-, qui est dû à l'arrêt de la réaction par manque d'oxydant. Dans ces cas, Kim et al. ont défini un facteur (de définition mathématique) similaire à celui d'accélération, $E(t)$, mais de valeur inférieure à 1, qui change en fonction du temps [KIM et GUROL 2005]. L'évolution de $E(t)$ est représentée

dans la figure 4.21 pour l'expérience D et pour des temps supérieurs à 20 heures. Au début de l'expérimentation le facteur ***E(t)*** est proche de 1,2, similaire au facteur d'accélération de l'expérience C (***Ha***=0,48). Au delà de 20 heures, ***E(t)*** continue à décroitre pour tendre asymptotiquement à une valeur nulle au delà de 600 heures d'expérimentation, quand l'oxydant est pratiquement consommé dans la solution.

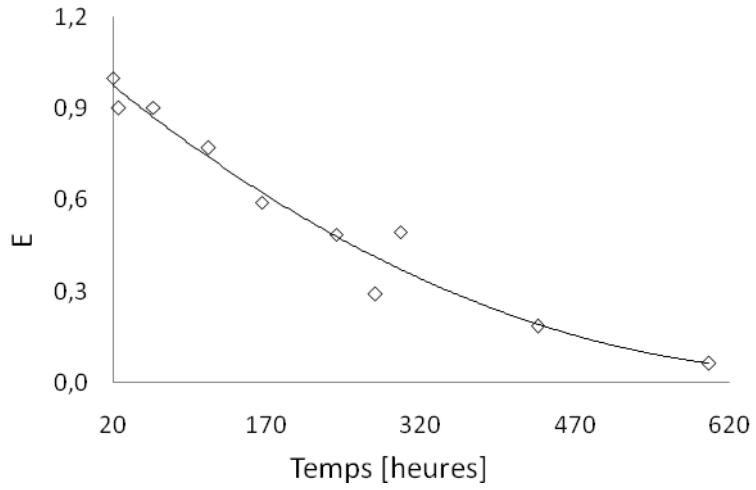


Figure 4.21 Evolution du facteur d'accélération ***E*** en fonction du temps pour l'expérience D.

Expérience G

Comme dans l'expérience D, lors de l'expérience G, ***Ha*** diminue de 0,89 à 0,16. La figure 4.22 montre l'évolution de la concentration de Cl^- en solution, mettant bien en évidence le changement de régime suivi par le système. La vitesse apparente expérimentale obtenue par linéarisation des premiers points expérimentaux (zone 1) est de 8,38 10^{-5} $mol.m^{-3}.s^{-1}$ et permet d'obtenir une valeur du facteur d'accélération de E_A=1,9. La vitesse apparente déterminée expérimentalement dans la deuxième partie de l'expérimentation (zone 2) est 4,13 10^{-5} $mol.m^{-3}.s^{-1}$. Dans la zone 3, la production de Cl^- est très faible (épuisement du $KMnO_4$) et les résultats n'ont pas été exploités.

Comme dans le cas de l'expérimentation D, il est possible d'exprimer le facteur ***E(t)*** qui a été représenté dans la figure 4.23 pour l'expérience G.

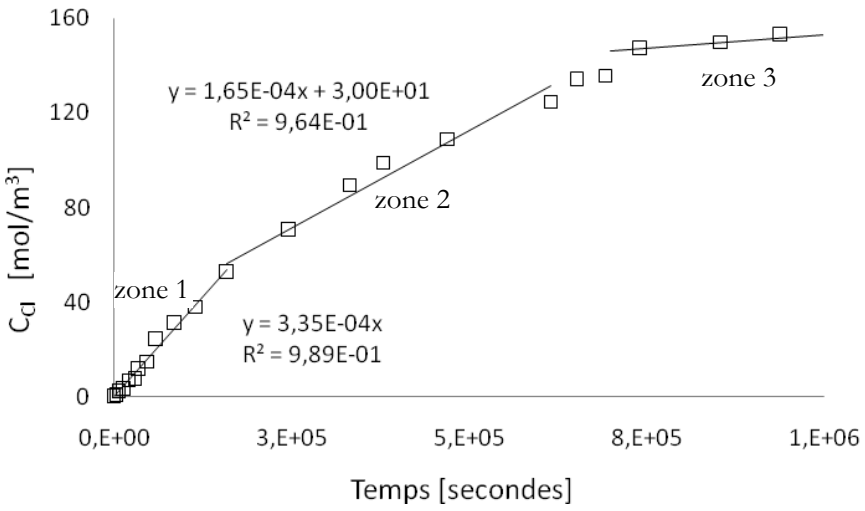


Figure 4.22 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience G. Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne aux fittings par régression linéaire des différents périodes pendant lesquels un régime de fonctionnement pouvait être bien identifié.

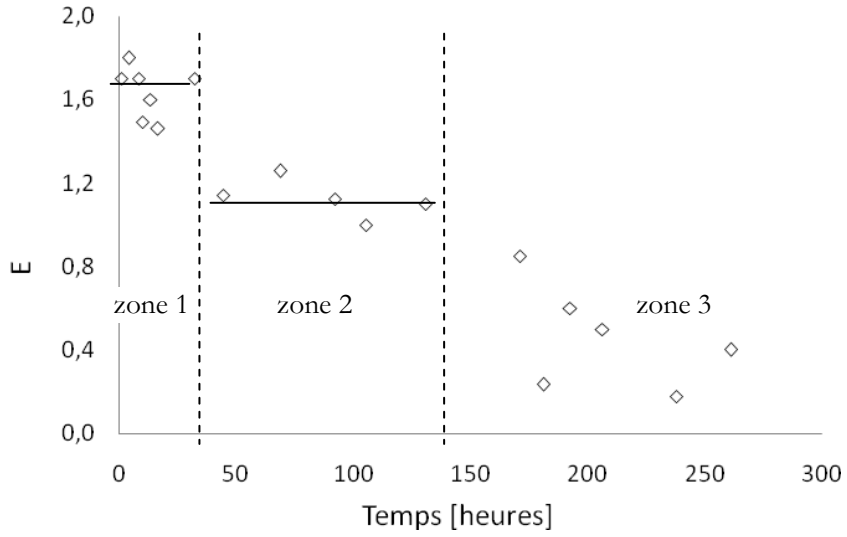


Figure 4.23 Evolution du facteur d'accélération E_A en fonction du temps pour l'expérience G.

Dans la figure 4.23 pour les deux premiers zones, où les vitesses du processus d'oxydation ont été estimées par linéarisation il est possible de considérer des valeurs moyennes pour le facteur $E(t)$. Pour la zone 1, le facteur $E(t) \approx 1{,}7$ est très proche du facteur d'accélération E_A=1,9, calculé avec l'équation 4.47. Pour la zone 2, le facteur $E(t) \approx 1$ correspond bien aux cas théoriques de Ha compris entre 0,3 et 3.

Si les deux dernières expériences discutées, D et G, se ressemblent, le régime de fonctionnement change uniquement lors de l'expérience G (figure 4.18), raison pour laquelle la vitesse apparente peut être exprimée par deux équations différentes.

4.4.3.6. Conclusions

Pour l'ensemble des expérimentations, on observe une augmentation du facteur d'accélération E_A en fonction de la concentration en oxydant, qui influence la vitesse vraie de la réaction. Pour les deux aires interfaciales spécifiques utilisées les tendances sont représentées dans la figure 4.24, par rapport aux valeurs du critère de Hatta.

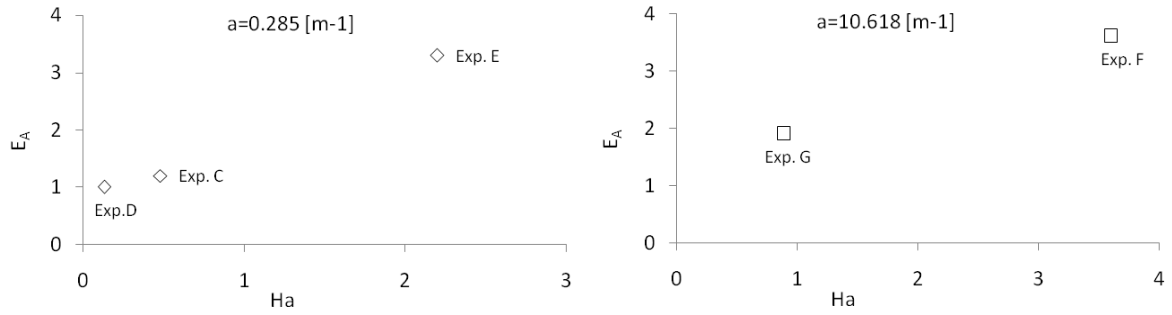


Figure 4.24 Evolution du facteur d'accélération, E_A en fonction de la valeur de Ha. a) pour la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}) et b) pour la cellule 2 (a=10,618 m^{-1}).

Dans les conditions expérimentales choisies, les valeurs du facteur d'accélération pour toutes les expériences sont supérieures à 1, au moins pendant un certain temps au début de l'expérimentation. Néanmoins, les régimes de fonctionnement sont assez variés et très sensibles à la concentration d'oxydant, pouvant aller jusqu'à la limitation par la réaction chimique. Les conditions de concentration locale faible d'oxydant peuvent être rencontrées facilement dans la pratique du procédé, ce qui justifie de s'intéresser de près à sa concentration en milieu poreux, dans l'objectif de prendre en compte correctement (et donc de dimensionner de manière appropriée) la vitesse apparente du procédé. Cette analyse sera abordée lors du chapitre V.

4.5 Conclusions

L'étude de la cinétique du processus d'oxydation en système bi-phasique a été menée avec le PCE en phase DNAPL et le $KMnO_4$ comme oxydant. Ces deux composés sont largement rencontrés dans les activités de décontamination des sites par des méthodes d'oxydation in situ. La cinétique d'oxydation en solution aqueuse (vitesse vraie de la réaction) avait été déterminée préalablement, chapitre 3.

Pour la réalisation de l'étude, un réacteur fermé parfaitement mélangé a été choisi et caractérisé. La concentration dans le réacteur peut être considérée uniforme. Des réservoirs en verre de taille différente (petite taille, cellule 1, et grande taille, cellule 2) ont été fixés dans l'axe central au fond du réacteur, afin de contenir la phase organique. Ils permettaient en outre de maintenir constante et connue l'aire interfaciale. Les paramètres physiques et les conditions hydrodynamiques qui influencent le transfert de matière et la cinétique de réaction : la vitesse d'agitation, la position de l'agitateur et des récipients, la viscosité des solutions aqueuses, la température… ont été maintenues autant que possible identiques.

Les études préliminaires, concernant l'influence de la hauteur du PCE_{DNAPL} dans les récipients, ont permis d'identifier les limites d'exploitation des données expérimentales. De façon générale, une diminution de 30% du volume initial de PCE_{DNAPL} dans la cellule n'introduit pas des changements quantifiables dans les données de transfert de matière. Si ce chiffre peut être atteint dans les essais avec la cellule 1 (récipient de petit volume), il n'a jamais été atteint dans la cellule 2 (récipient de grand volume). Dans tous les cas, des résultats au delà de cette consommation de PCE n'ont pas été exploités.

Le coefficient de transfert de matière k_L pour la dissolution du PCE_{DNAPL} dans l'eau déminéralisée a été déterminé à travers les études de transfert de matière sans réaction chimique, dans les deux cellules. La modélisation du transfert à été réalisée utilisant le modèle du film stagnant de Whitman. Les valeurs du coefficient de transfert obtenues sont :

$k_L = 4{,}0\ 10^{-6}$ m.s^{-1} pour la cellule 1 ($a = 0{,}285$ m^{-1})

$k_L = 3{,}5\ 10^{-6}$ m.s^{-1} pour la cellule 2 ($a = 10{,}618$ m^{-1})

Les valeurs du coefficient de transfert obtenues pour le PCE sont comparables aux valeurs citées dans la littérature pour le trichloréthylène ($k_L = 7\ 10^{-6}$ m.s^{-1}, [URYNOWICZ et SIEGRIST 2005]) réputé plus soluble que le PCE.

Connaissant la loi de la vitesse vraie de la réaction d'oxydation, la concentration de PCE à l'interface (considérée égale à la solubilité du PCE dans l'eau) et le coefficient de transfert dans les conditions d'opération, la valeur du critère de Hatta peut être calculée. Plusieurs régimes de fonctionnement, caractérisés par des valeurs du critère de Hatta allant de 0,03 à 3,6 ont été observés dans les différentes expériences d'oxydation en système bi-phasique, donnant lieu à des vitesses apparentes différentes.

Il a été montré que dans certaines conditions expérimentales le transfert de matière peut être accéléré par la réaction chimique, avec des facteurs d'accélération allant de 1 à 3,3, mais des facteurs inférieurs à 1 ont aussi été constatés, occasionnés par la diminution importante de la concentration d'oxydant, qui ralentit considérablement la consommation du PCE, pouvant devenir l'étape limitante.

Les vitesses apparentes théoriques, proposées en fonction de la valeur du critère de Ha, ont été comparées avec les vitesses apparentes observées expérimentalement par la formation de Cl^- pour accéder aux valeurs des facteurs d'accélération. Ainsi, dans les cas des expériences F, E et C (la concentration en oxydant est en excès et reste constante tout au long de l'essai) la réaction chimique d'oxydation a lieu dans le film stagnant et l'étape limitante du processus d'oxydation de la phase DNAPL est le transfert de matière. Le facteur d'accélération E_A est supérieur à 1.

Pour les expériences D et G (excès de PCE dans le milieu), la concentration en oxydant diminue avec le temps, et la vitesse apparente peut être contrôlée par la vitesse chimique. Dans ces situations, le facteur d'accélération devient inférieur à 1. L'accumulation de PCE dissous dans la solution aqueuse est alors observée.

4.6 Références bibliographiques

[01] Bozga G., Nagy I. Réacteurs Chimiques, Théorie et Applications, Bucuresti : Bren, 2001, 346 p.

[02] Bozga G., Muntean O. Reactoare Chimice, Reactoare eterogene (vol. 2), Bucuresti: Ed. Tehnică, 2001, 632 p.

[03] Coeuret F. L'ingénieur chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés, Nantes : Ouest Éditions, 1994, 240 p.

[04] Dobbins W.E. The nature of the oxygen transfer coefficient in aeration systems. In: McCabe B.J. and Eckenfelder W.W. Jr., Section 2.1 of Biological treatment of sewage and industrial wastes, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1956, pp. 141-148.

[05] Froment G, Bischoff K. Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd Edition, New-York: John Wiley & Sons, 1990, 664 p.

[06] Hikita H., Asai S. Gas absorption with (m, n)-th order irreversible chemical reaction. International Chemical Engineering, 1964, vol. 4, n° 2, pp. 332-340.

[07] Holman H.-Y. N., Javandel I. Evaluation of transient dissolution of slightly water-soluble compounds from a light nonaqueous phase liquid pool. Water Resources Research, 1996, vol. 32, n° 4, pp. 915-923.

[08] Houzelot J.-L. Réacteurs chimiques polyphasés : Couplage réaction/diffusion. Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2000, vol. J 4012, 16 p.

[09] Kim K., Gurol M.D. Reaction of Nonaqueous Phase TCE with Permanganate. Environmental Science & Technology, 2005, vol. 39, n° 23, pp. 9303-9308.

[10] Kleinman L.S., Reed X.B. Interphase Mass Transfer from Bubbles, Drops, and Solid Spheres: Diffusional Transport Enhanced by External Chemical Reaction. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, vol. 34, pp. 3621-3631.

[11] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 2nd Edition, New York: John Wiley & Sons, 1972, 578 p.

[12] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition, New York: John Wiley & Sons, 1999, 668 p.

[13] Lewis J.B. The mechanism mass transfer solutes across liquid liquid interfaces, Part 1: The determination of individual transfer coefficients for binary systems. Chemical Engineering Science, 1954, vol. 3, pp. 248-259.

[14] Lewis J.B. The mechanism mass transfer solutes across liquid liquid interfaces, Part 2: The transfer of organic solutes between solvent and aqueous phases. Chemical Engineering Science, 1954, vol. 3, pp. 260-278.

[15] Reitsma S., Dai Q.L. Reaction-enhanced mass transfer and transport from non-aqueous phase liquide source zones. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, vol. 49, pp. 49-66.

[16] Roizard C., Wild G. Mass transfer with chemical reaction: the slow reaction regime revisited. Chemical Engineering Science, 2002, vol. 57, pp. 3479-3484.

[17] Roizard C., Wild G., Charpentier J.-C. Absorption avec réaction chimique. Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 1997, vol. J 1079, 20 p.

[18] Schweich D. Génie de la réaction chimique, Paris: Technique & Documentation, 2001, 610 p.

[19] Sherwood T.K. The mechanism mass transfer solutes across liquid liquid interfaces. Chemical Engineering Science, 1955, vol. 4, n° 6, pp. 290-291.

[20] Tewari Y.B, Miller M.M, Wasik S.P, Martire D.E. Aqueous solubility of and octanol/ water partitions coefficient of organic compounds at 25°C. Journal of Chemical Engineering Data, 1992, vol. 27, n° 4, pp. 451-454.

[21] Toor H.L., Marchello H.M. Film-penetration model for mass and heat transfer. The American Institute of Chemical Engineers Journal, 1958, vol. 4, pp. 97-101.

[22] Treybal R.E. Mass-Transfer Operations, 3rd Edition, Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981, 784 p.

[23] Turq P., Simonin J.-P. Séparations par distribution entre phases, Mesure des coefficients de diffusion. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse Chimique et Caractérisation, 1990, vol. 1, n° P 1515, pp. 1-17.

[24] Urynowicz M.A., Siegrist R.L. Interphase mass transfer during chemical oxidation of TCE DNAPL in an aqueous system. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, vol. 80, pp. 93-106.

[25] Van Krevelen D.W., Hoftijzer P.J. Kinetics of Simultaneous Absorption and Chemical Reaction. Chemical Engineering Progress, 1948, vol. 44, n° 7, pp. 529-536.

[26] Villermaux J. Génie de la reaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, 2e édition revue et augmentée, Paris : Technique & Documentation, 1995, 44

[27] Wang J., Langemann H. Unsteady Two-Film Model for Mass Transfer Accompanied by Chemical Reaction. Chemical Engineering Science, 1994, vol. 49, n° 20, pp. 3457-3463.

CHAPITRE V

OXYDATION DU PCE EN MILIEU POREUX

CHAPITRE V Oxydation du PCE en milieu poreux

5.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'oxydation du PCE_{DNAPL} dans un milieu poreux saturé avec des solutions de $KMnO_4$ à différentes concentrations. Une fois la cinétique de la réaction d'oxydation déterminée dans le chapitre III, dans le chapitre IV nous avons vu que pour des surfaces d'échange relativement faibles, la réaction chimique pouvait devenir l'étape limitant la vitesse globale du procédé. En effet, selon les conditions opératoires, l'importance relative des phénomènes en série de transfert et réaction pouvant établir des résistances similaires, il est tout à fait intéressant d'étudier ce que ces résistances deviennent lorsque la surface d'échange est très supérieure, comme il arrive en général dans les milieux poreux. Ainsi, l'objectif principal de ce chapitre est de déterminer s'il est possible de dégager des conclusions générales sur les limitations du procédé d'oxydation dans des conditions proches de celles que l'on peut avoir dans les milieux réels.

L'outil expérimental le plus adapté à une telle étude est la colonne de laboratoire contenant le milieu saturé dans lequel se trouve dispersée la phase DNAPL. Deux types principaux d'essais ont été menés : 1) des essais de dissolution du PCE pour la détermination des coefficients de transfert de matière k_L nécessaires au calcul du critère de Hatta et 2) des essais d'oxydation dans des conditions hydrodynamiques similaires, pour la validation des calculs d'étape limitante.

La simulation des zones source de PCE_{DNAPL} a été réalisée par injection du PCE pur dans le milieu poreux saturé en eau déminéralisée, avec un système pousse-seringue. Après la mise au point des protocoles de remplissage de la colonne et d'injection de la phase organique dans le milieu poreux, des études préliminaires de dissolution du PCE dans l'eau en écoulement dans la colonne ont été réalisées. Ces tests ont conduit au choix des volumes initiaux de PCE_{DNAPL} à introduire pour constituer la source du PCE mais aussi de la granulométrie du matériau pour la préparation du milieu poreux. Tous les essais ont été réalisés par circulation ascendante de la phase aqueuse. L'ensemble des protocoles

développés, des expériences réalisées et des résultats obtenus seront décrits. Au préalable, quelques notions de base sur les milieux poreux sont rappelées.

5.2 Notions théoriques sur les milieux poreux

La matrice solide de l'aquifère est un assemblage de grains ou roches entre lesquels existent des « vides » nommés pores. Un milieu poreux est ainsi composé d'une structure solide et des pores. Ces pores peuvent être connectés ou non, et remplis partiellement ou totalement de fluides. En fonction de la nature du matériau solide, les milieux poreux peuvent être :

- des milieux poreux consolidés, ou milieux poreux alvéolaires, considérés comme des matériaux solides pleins de trous « vides » (les roches par exemple)
- des milieux poreux non consolidés, ou milieux poreux granulaires, considérés comme des espaces « vides » remplis par des grains (un lit des grains de sable).

En ce qui suit, notre étude concerne les milieux poreux non consolidés et saturés en eau. Le matériau solide du milieu poreux est considéré non déformable (incompressible).

5.2.1 Propriétés des milieux poreux

Les propriétés d'un milieu poreux, mécaniques, thermiques, électriques ou acoustiques par exemple, dépendent de l'échelle à laquelle on les décrit. La caractérisation géométrique des grains et des pores ainsi que la capacité du milieu poreux à véhiculer ou laisser passer les fluides est possible qu'à partir d'une échelle supérieure de plusieurs ordres de grandeur à l'échelle des pores. Il est donc nécessaire de définir un Volume Elémentaire Représentatif (VER) du milieu [BEAR, 1972]. Le choix du VER doit donc répondre aux critères suivants [MARSILY De, 1981] :

- le VER doit contenir un grand nombre de pores afin d'avoir une moyenne globale significative,
- le VER doit être suffisamment petit pour que les variations des propriétés d'un domaine à l'autre puissent être approchées par des fonctions continues pour pouvoir

introduire l'analyse infinitésimale, sans introduire d'erreur décelable par les instruments de mesure à échelle macroscopique.

D'après les critères ci-dessus, un VER dépend non seulement de la structure du milieu poreux, mais aussi des phénomènes physiques étudiés. Une telle définition appliquée à l'hydrologie est surement subjective, car l'hétérogénéité existe à toutes les échelles d'un milieu poreux et plusieurs hypothèses de modélisation existent pour chaque problème. Il est possible de définir différentes échelles pour décrire les milieux poreux [GAUDET, 1978, CHARLAIX, 1987] :

- l'échelle microscopique, ou échelle des pores. A cette échelle apparaissent les discontinuités entre la phase solide et la phase fluide du milieu poreux.

- l'échelle macroscopique, ou échelle Darcy, est caractérisée par la dimension du VER. Le milieu poreux peut alors être considéré comme continu. Cette échelle est classique en mécanique des fluides. On définit à ce niveau des paramètres locaux qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit, comme la vitesse du fluide ou la concentration en soluté par exemple.

- l'échelle mégascopique prend en compte les variations spatiales des propriétés macroscopiques du milieu.

Il faut noter que le passage d'une échelle à l'autre peut être assez délicat à réaliser et fait appel à des outils mathématiques complexes.

Avant d'aborder l'écoulement dans les milieux poreux, les principales caractéristiques des milieux poreux granulaires qui influencent l'écoulement seront brièvement présentées.

5.2.1.1 Distribution granulométrique

Lorsque les propriétés du milieu doivent être décrites localement, il est nécessaire d'accéder à la distribution des dimensions des grains et des pores. La distribution de taille des grains affecte de nombreuses propriétés du milieu poreux, telles que la porosité, la conductivité hydraulique, la surface spécifique… Généralement la granulométrie est présentée par des histogrammes représentant le pourcentage, brut ou cumulé, des grains

dont le diamètre moyen caractéristique est inférieur à une valeur donnée. Un grand nombre de techniques permettent de déterminer des propriétés des particules qui sont reliées, à travers des modèles, au diamètre des sphères équivalentes. On peut distinguer deux paramètres :

- le diamètre efficace
- le coefficient d'uniformité, U, qui est calculé par l'expression [BOHY, 2003] :

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \tag{5.01}$$

Par convention, si U est compris entre 1 et 2, la granulométrie est uniforme. d_x représente le diamètre moyen caractéristique ou d est le diamètre en dessous duquel se trouvent x% des particules.

5.2.1.2 Porosité

Dans un milieu poreux, différentes types de porosité peuvent être distinguées. La porosité totale ouverte, ε_T, est définie comme le rapport entre le volume poreux du fluide V_p contenu, et le volume total V_T du milieu :

$$\varepsilon_T = \frac{V_p}{V_T} \tag{5.02}$$

avec $$V_p = V_T - \frac{m_s}{\rho_s} \tag{5.03}$$

où, m_s représente la masse du solide et ρ_s sa masse volumique.

La porosité cinématique, ε, ou porosité efficace est définie comme le rapport entre le volume des vides où l'eau peut circuler (hors vides non connectés et culs de sac) et le volume total V_T [MARSILY De, 1981]. Dans un matériel tel que l'argile, la porosité totale est grande mais la porosité cinématique est faible.

La distribution et la dimension des pores sont des paramètres caractérisant la microstructure des milieux poreux. Pour les études d'écoulement, incluant ou pas des réactions, la porosité sera définie à une échelle macroscopique, à l'aide du VER, comme cela peut être observé sur la figure 5.01.

Considérons une porosité locale ε_1, définie comme la porosité d'un élément de volume sphérique de rayon r, centré en un point quelconque du milieu poreux. Pour des rayons plus petits que r_1, la porosité est sensible aux fluctuations microscopiques du milieu. A l'échelle macroscopique, il est possible de définir une porosité moyenne constante ε_1 pour un élément de volume du milieu poreux de rayon compris entre r_1 et r_2. Le milieu poreux peut être considéré alors comme un milieu poreux continu.

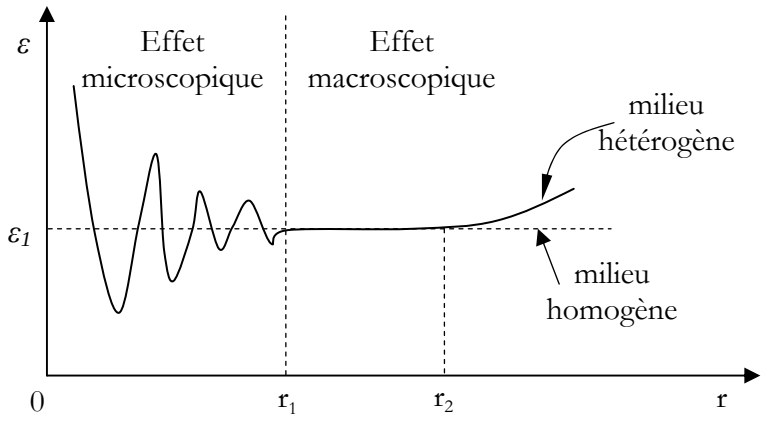


Figure 5.01 Variation de la porosité d'un milieu poreux en fonction de l'échelle sur laquelle la mesure est effectuée [BEAR, 1972].

Les méthodes de caractérisation des milieux poreux permettent la détermination expérimentale de la distribution de la taille des pores (courbes porosimétriques). Plusieurs domaines de porosité sont ainsi définis :

-microporosité : taille des pores inferieure à 20 Å

-mésoporosité : taille des pores entre 20-500 Å

-macroporosité : taille des pores supérieure à 500 Å.

5.2.1.3 Perméabilité

La perméabilité est l'aptitude d'un milieu poreux de se laisser traverser par un fluide sous l'action d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu poreux à l'écoulement du fluide qui le traverse et peut être mesurée par deux paramètres : le coefficient de perméabilité (ou conductivité hydraulique), K, et la perméabilité intrinsèque, k. La perméabilité intrinsèque est une propriété du milieu poreux, indépendante des caractéristiques du fluide. Le coefficient de perméabilité K, en $m.s^{-1}$, est le paramètre reliant la vitesse d'écoulement au gradient hydraulique. Elle dépend de la perméabilité intrinsèque mais aussi de la viscosité dynamique et de la masse volumique du fluide qui y circule. Dans le cas d'un écoulement lent permanent saturé et monodirectionnel, l'équation définissant la vitesse superficielle, v, est défini par la loi de Darcy [MIDOUX, 1967]:

$$v = \frac{Q}{A} = -K \frac{dh}{dx} \qquad (5.04)$$

où Q [$m^3.s^{-1}$] est le débit volumique de fluide qui s'écoule dans le milieu poreux, A [m^2] est la section du milieu poreux, h [m] est la charge hydraulique (hauteur piézométrique) et K [$m.s^{-1}$] est le coefficient de perméabilité. Dans le cas des aquifères, les coefficients de perméabilité se situent en général entre 10^{-9} et 10^{-2} $m.s^{-1}$ [BOHY, 2003].

La perméabilité intrinsèque k, exprimée en m^2, représente le pouvoir de résistance à écoulement à échelle macroscopique et se rapporte au milieu poreux indépendament des caractéristiques du fluide. Elle est donnée par l'équation :

$$k = \frac{K \mu}{\rho g} \qquad (5.05)$$

où, μ [Pa.s] est la viscosité dynamique du fluide, ρ [$kg.m^{-3}$] est la masse volumique et g est l'accélération gravitationnelle. L'unité de la perméabilité intrinsèque est le m^2, mais elle est souvent exprimée en Darcy (Da), dont la définition est donnée par l'équation 5.06 :

$$1\ Da \cong 1\,\mu m^2 = 10^{-12}\ m^2 \qquad (5.06)$$

5.2.1.4 Surface spécifique

Les milieux poreux présentent une grande surface interne due à la structure divisée de la matrice solide. La surface spécifique volumique d'un milieu poreux est le rapport entre la surface totale des grains et le volume total du milieu poreux. Elle s'exprime en $m^2.m^{-3}$. Cette surface a une grande importance pour les phénomènes physico-chimiques faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption ou le transfert de matière.

La surface spécifique croît fortement lorsque le diamètre de grain diminue. Elle est de l'ordre de 10 $cm^2.cm^{-3}$ pour les sables et atteint 500 à 800 $cm^2.cm^{-3}$ pour les argiles. Les méthodes classiques de mesure de la surface spécifique sont basées sur l'adsorption d'un gaz et l'analyse des coupes [MAXIME, 2003].

5.2.1.5 Degré de saturation

Le degré de saturation représente la fraction du volume poreux V_p occupée par un fluide. Dans le cas où tout le volume poreux est rempli par un fluide, le milieu poreux est dit saturé. Si le volume poreux est entièrement occupé par l'air, le milieu poreux est considéré sec. Il faut noter que, dans le cas d'un mélange de deux fluides peu miscibles (par exemple eau/gaz ou eau/hydrocarbures), le milieu est partiellement saturé en chaque fluide. Le degré de saturation se calcule selon l'équation suivante :

$$\theta_i = \frac{V_i}{V_p} \qquad (5.07)$$

où, Θ_i est le degré de saturation par rapport au constituant i, V_i est le volume poreux occupé par le constituant i dans le milieu poreux ayant un volume poreux V_p.

5.2.1.6 Vitesse réelle dans le milieu poreux

Par définition (équation 5.04), la vitesse superficielle (ou vitesse de Darcy) s'exprime par le rapport du débit volumique Q à la section totale du milieu poreux A. Si l'on considère la section réelle de pores A_ε, par où s'effectue réellement l'écoulement, la vitesse moyenne du fluide dans les pores (nommée vitesse réelle ou interstitielle) peut se déterminer avec l'équation :

$$u = \frac{Q}{A_\varepsilon} \tag{5.08}$$

avec $A_\varepsilon = A \cdot \varepsilon$ (5.09)

où ε est la porosité cinématique définie dans la section §5.2.1.2

5.2.2 Ecoulement en milieu poreux homogène et saturé

L'écoulement dans le milieu poreux peut être considéré de deux manières, selon qu'on considère le matériau solide comme constitué d'un réseau de capillaires ou d'un ensemble de grains individuels. Dans le premier cas l'écoulement sera un problème d'hydrodynamique interne, donc assimilé à l'écoulement sous pression dans un réseau de tubes ou conduites. Dans le second cas, l'écoulement sera un problème d'hydrodynamique externe, rapproché à l'écoulement autour des grains individuels compliqué par les interactions de voisinage [MIDOUX, 1967].

En fonction de la composition du fluide en écoulement on peut parler de [LEFEBVRE, 2006] :

- écoulement monophasique, qui traite des questions reliées au déplacement d'un fluide homogène dans les milieux poreux
- écoulement polyphasique, lorsque plusieurs fluides non miscibles sont en mouvement ou déplacement simultané dans le milieu poreux.

L'intérêt relativement récent pour l'écoulement polyphasique est dû aux problèmes de contamination des aquifères par des produits peu miscibles avec l'eau (tels que les produits DNAPL). Dans un écoulement polyphasique, les phases fluides constituent des

parties homogènes mais physiquement distinctes, séparées entre elles par des interfaces comme c'est représenté sur la figure 5.02.

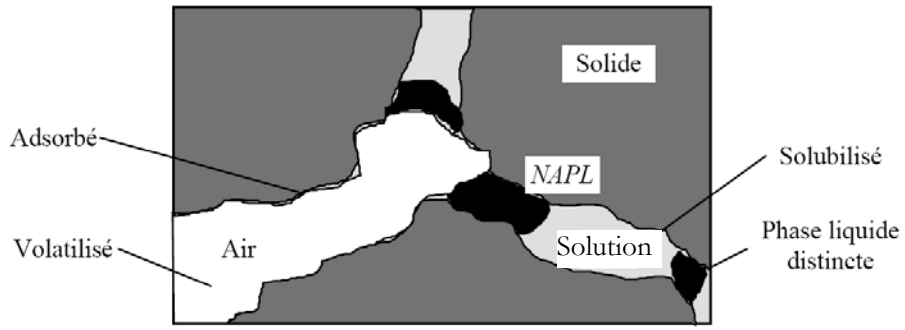


Figure 5.02 Distribution d'un contaminant DNAPL dans un milieu poreux partiellement saturé en eau.

Dans le cas des fluides monophasiques, les forces prises en compte dans les lois d'écoulement sont la viscosité et la gravité [PAIROYS, 2004]. Lors d'écoulement polyphasique, il faut ajouter les forces interfaciales, provenant de l'existence de l'interface entre les phases en contact [LEFEBVRE, 2006]. Ces forces interfaciales jouent un rôle important dans la répartition et le déplacement des fluides dans le milieu poreux. Les principales propriétés caractérisant ces forces interfaciales sont : la tension interfaciale, la mouillabilité et la pression capillaire.

La tension interfaciale représente l'énergie (le travail) requise pour créer une nouvelle unité de surface à l'interface entre deux fluides immiscibles en contact. L'intérêt pour la mouillabilité tient à son influence marquée sur la distribution des fluides immiscibles dans les milieux poreux et à l'impact de cette distribution sur les processus de déplacement des fluides immiscibles. En effet, le fluide mouillant a tendance à se concentrer dans les pores les plus fins. La mouillabilité à aussi un effet sur la saturation résiduelle en DNAPL, lorsque le DNAPL est le fluide non mouillant par rapport à l'eau [LEFEBV²RE, 2006]. Enfin, la pression capillaire dans un milieu poreux est définie comme la différence de pression à l'interface entre deux phases fluides immiscibles lorsqu'elles sont distribuées sous un équilibre statique dans le milieu poreux. Elle affecte la distribution des fluides, surtout dans la zone de contact entre ces fluides immiscibles.

Ces paramètres devront être considérés dans la préparation des essais en colonne car il est souhaitable que la phase DNAPL (PCE_{DNAPL}) reste immobile dans les conditions d'écoulement choisies, une fois injectée dans le milieu poreux qui sera au préalable saturé en eau déminéralisée.

5.2.3 Transport des solutés dans les milieux poreux homogènes

Dans un aquifère, la migration d'un contaminant en solution est généralement le résultat de l'interaction de nombreux mécanismes physiques, chimiques voire biologiques. Un grand nombre de phénomènes susceptibles de se produire dans les eaux souterraines influent sur le devenir des contaminants. Ainsi, Besnard [BESNARD, 2003] énumère : la convection apparaît comme un moyen efficace de transporter le polluant loin de la source, alors que les effets de la dispersion vont se traduire par une augmentation de la taille du panache ; les transformations chimiques permettront une réduction des concentrations des polluants alors que la sorption induit uniquement des retards dans le transport.

Dans le cas du comportement du PCE_{DNAPL} dans un milieu poreux saturé, la convection, accompagnée ou non de dispersion, et la diffusion auront des rôles importants, qui vont probablement intervenir à des échelles différentes : celle du milieu pour la convection et celle de l'interface pour la diffusion. Dans des conditions naturelles, le PCE en solution ou sous la forme DNAPL sera peu altéré par d'autres mécanismes.

Ces mécanismes ont été investigués par des chercheurs issus d'une grande variété de disciplines, comme le génie de procédés, la mécanique des fluides, l'hydraulique, le transfert de chaleur etc. [IMHOFF, 1992]. Dans le cas des milieux poreux, ces modèles ont différents degrés de complexité et intègrent l'effet de la diffusion, de la convection, de la dispersion …, sur le comportement des polluants.

5.2.4 Dissolution de DNAPL dans une solution aqueuse en écoulement dans un milieu poreux

Les contaminants DNAPL retenus dans la porosité des milieux poreux sont difficilement enlevés par des forces hydrauliques [WILSON et CONRAD 1984] à cause des forces interfaciales présentes entre les fluides immiscibles en contact. La dissolution du contaminant est ainsi fréquemment à la base des procédés de dépollution, qu'elle soit ou non suivie d'autres phénomènes (comme des transformations chimiques, physiques ou biologiques). D'un point de vue phénoménologique, la dissolution est régie par le transfert de matière à travers les interphases DNAPL/eau, tendant à établir un état d'équilibre caractérisé par la solubilité.

Les bases du transfert de matière entre d'une part des solides ou des sphères de liquides et d'autre part un fluide en écoulement ont été investiguées pendant les deux dernières décennies [PLANNKUCH, 1984]. Nous présentons uniquement l'acquis concernant les systèmes DNAPL/eau.

Le plus souvent la description des phénomènes de transfert d'un DNAPL vers un fluide en écoulement dans un milieu poreux est réalisée à l'aide de :

-critères adimensionnels, tels que Reynolds (Re, équation 5.10), Sherwood (Sh, équation 5.11) et Schmidt (Sc, équation 5.12) :

$$Re = \frac{u\rho d_p}{\mu} \tag{5.10}$$

$$Sh = \frac{k_L a d_p^2}{D_{PCE}} \tag{5.11}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{PCE}} \tag{5.12}$$

- des variables caractérisant le milieu poreux et les conditions initiales du système telles que la porosité (ε) et la saturation en DNAPL (θ_{DNAPL}), ultérieurement définies.

L'approche la plus générale consiste dans l'utilisation des corrélations empiriques Gilland-Sherwood [KHACHIKIAN et HARMON 2000] permettant de calculer le critère de Sh

(et donc le coefficient de transfert k_L) en fonction des critères adimensionnels et variables caractérisant le système expérimental. Dans le tableau 5.01 certaines de ces corrélations concernant le transfert de matière NAPL/eau en milieu poreux sont recensées.

Dans le cadre de notre étude, la corrélation proposée par [MILLER et al. 1990] a été adoptée :

$$Sh = \beta_1 Re^{\beta_2} \theta_{DNAPL}^{\beta_3} Sc^{\beta_4} \qquad (5.13)$$

où β_1, β_2, β_3 et β_4 sont des paramètres obtenus par ajustement du modèle avec les données expérimentales. Les valeurs habituelles de ces constantes sont précisées dans la section résultats et discutions (§5.4.3.1), notamment pour des conditions opératoires proches des nos expérimentations.

Dans la plupart de ces modèles, le nombre de Sh est calculé à partir de la fraction volumétrique de DNAPL, θ_{DNAPL}, utilisée comme substitute de l'aire interfaciale qui est en général difficile à estimer [MILLER et al. 1990]. Powers [POVERS et al. 1994 b] considère que la diminution de cette interface pendant la dissolution des DNAPL est un paramètre critique pour comprendre le comportement à long terme de ces contaminants.

Tableau 5.01 Corrélations de type Gilland-Sherwood de transfert de matière pour des systèmes NAPL/eau.

Corrélation	**Référence**
$Sh = 37.15\left(\frac{\theta_{DNAPL}}{\varepsilon}\right)^{1.24} Re^{0.61}$	NAMBI et POWERS, 2003

$Sh = 0.47 Re^{0.28} Sc^{0.33} \left(\frac{\theta_{DNAPL}}{1 - S_n} \right)^{1.64} \left(\frac{d_{50}}{\tau L} \right)^{0.15}$	SABA et al, 2001
$Sh = 11.34 Re^{0.28} Sc^{0.33} \left(\frac{\theta_{DNAPL} d_{50}}{\tau L} \right)^{1.04}$	SABA et ILLANGASEKARE, 2000
$Sh = 4.84 Re^{0.22} \theta_{DNAPL}^{1.32}$	EWING, 1996
$Sh = 36.8 Re^{0.65}$	POWERS et al, 1994 a
$Sh = 340 \theta_{DNAPL}^{0.87} Re^{0.71} \left(\frac{d_{50}}{L} \right)^{0.31}$	IMHOFF et al, 1993
$Sh = \beta_1 Re^{\beta_2} \theta_{DNAPL}^{\beta_3} Sc^{\beta_4}$	MILLER et al, 1990

5.2.5 Estimation de l'aire interfaciale spécifique DNAPL/eau

La plupart de méthodes proposées dans la littérature [DOBSON et al. 2006, BRUSSEAU et al. 2009] pour la prédiction des aires interfaciales a des DNAPL en milieux poreux sont basées sur des modèles thermodynamiques et géométriques. Ces méthodes sont capables de prédire des valeurs de a dans un domaine de granulométries du milieu poreux et des saturations en phase DNAPL variées [SARIPALLI et al. 1998].

Le modèle thermodynamique est basé sur la mesure de la quantité du travail réversible nécessaire pour le drainage/imbibition d'un fluide dans un milieu poreux. Le modèle assume que ce travail est relié quantitativement à l'aire interfaciale DNAPL/eau, qui peut être obtenue par intégration des données de pression capillaire, P_c, en fonction de la saturation en eau [DOBSON et al. 2006].

Les modèles géométriques sont basés sur des géométries idéalisées des pores. Pour l'évaluation des aires interfaciales est nécessaire de générer expérimentalement des données pour une gamme de granulométries du milieu poreux et de saturations en DNAPL. Dans ce but un grand nombre des chercheurs utilisent des tests avec des

traceurs interfaciaux (*inter-facial tracer test* ou IFTT). Cette technique est basée sur la caractérisation de l'adsorption, et donc du retard que certains traceurs spécifiques subissent en présence de la phase DNAPL. Les traceurs utilisés sont des surfactants anioniques solubles dans l'eau, immiscibles avec la phase DNAPL et qui s'adsorbent à l'interface DNAPL/eau. La mesure de l'aire interfaciale entre deux fluides non miscibles dans un milieu poreux avec cette méthode peut se faire lorsque les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- l'adsorption est mono-couche
- une molécule de traceur occupe une surface connue sur l'interface DNAPL/eau
- l'introduction du traceur dans le milieu poreux ne change pas la configuration du DNAPL dans le système.

Saripalli [SARIPALLI et al. 1998] a montré que ces hypothèses sont raisonnablement satisfaites dans le cas des concentrations faibles en traceur (< 500 $mg.L^{-1}$) et des saturations en DNAPL, θ_{DNAPL} < 30%. Dans le cas de PCE_{DNAPL} dans un milieu poreux saturé en eau déminéralisée un exemple de résultats de détermination de la surface spécifique est présenté dans la figure 5.03.

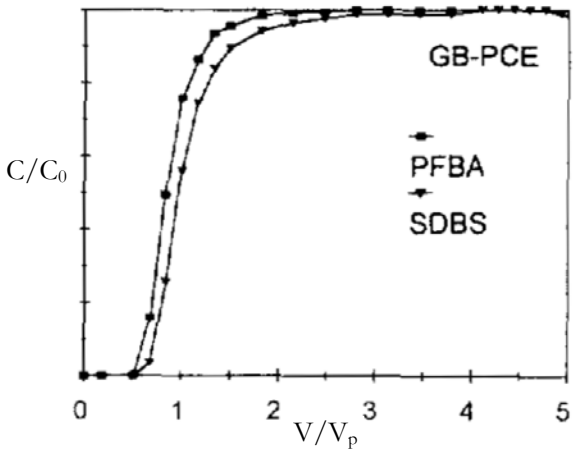


Figure 5.03 Détermination de l'aire interfaciale a dans un système PCE_{DNAPL}/eau en milieu poreux.
Traceurs : SDBS-Sodium dodecyl sulfosuccinate, PFBA-Acide pentafluoreobenzoique.
Milieu poreux constitué de billes de verre (GB) [SARIPALLI et al. 1998]

De manière générale tous les modèles de prédiction de l'aire interfaciale indiquent une diminution de celle-ci lorsque le diamètre moyen de particule du milieu augmente [BRUSSEAU et al. 2009]. Dans le cas du milieu poreux constitué de particules de diamètre moyen (entre 0,3 et 1,2 mm), Dobson et al. [DOBSON et al. 2006] ont observé des valeurs d'aire interfaciale très proches pour les résultats des différents auteurs. Pour une granulométrie donnée du milieu poreux l'aire interfaciale est fonction de la saturation en DNAPL [JAEHYUN et ANNABLE 2005].

5.3 Matériels et méthodes

Les réactifs utilisés dans cette partie de l'étude sont les mêmes que ceux présentés auparavant dans les sections §2.3.1 et §3.3.1. Le KCl a été utilisé comme traceur pour les études de distribution des temps de séjour dans la colonne. Enfin, afin de visualiser l'injection du PCE dans la colonne, le SUDAN IV de pureté 99% (Sigma-Aldrich) à été utilisé pour la coloration du PCE_{DNAPL}.

La matrice solide du milieu poreux a été constituée du sable de Fontainebleau, 99,6% silice, tamisée pour obtenir une granulométrie mono-disperse. Après l'opération de tamisage, les particules ont été lavées avec l'eau déminéralisée.

5.3.1 Dispositif expérimental

Les études ont été menées dans une colonne à moyenne pression en verre borosilicaté de 1 cm de diamètre intérieur (Omnifit). La colonne dispose de deux pistons connectés à des tubes capillaires en Téflon® pour véhiculer les liquides. Les pistons permettent d'ajuster le volume utile de la colonne. Aux extrémités de la colonne, le contact entre le milieu poreux et le piston est réalisé par l'intermédiaire d'un fritté céramique microporeux (0,45 μm). La colonne est alimentée par le bas, en flux ascendant.

Dans la figure 5.04, un schéma de l'installation est présenté. Dans la partie supérieure de la colonne, un piège à bulles (7) constitué d'une membrane en Téflon® hydrophobe, permet d'éliminer les bulles présentes dans la solution aqueuse lors du transfert vers la cuve à recirculation (9). La cuve à recirculation, présentée dans la section §3.3.5, permet l'analyse online, par spectrométrie UV-VIS, des concentrations en $KMnO_4$ et/ou PCE. Le prélèvement des échantillons aqueux pour l'analyse chimique est réalisé utilisant une seringue en verre de 1 mL (6). Le remplissage de la seringue est réalisé par la pression du fluide, générée par la pompe péristaltique d'alimentation de la colonne. Une vanne d'injection/prélèvement à trois voies (5), prévue avec un septum d'injection, vissé directement en haut de la colonne permet de diriger le liquide vers la seringue ou vers le

circuit d'évacuations. Une pompe péristaltique (2) à haute précision, Watsaon-Marlow 205U, alimente la colonne.

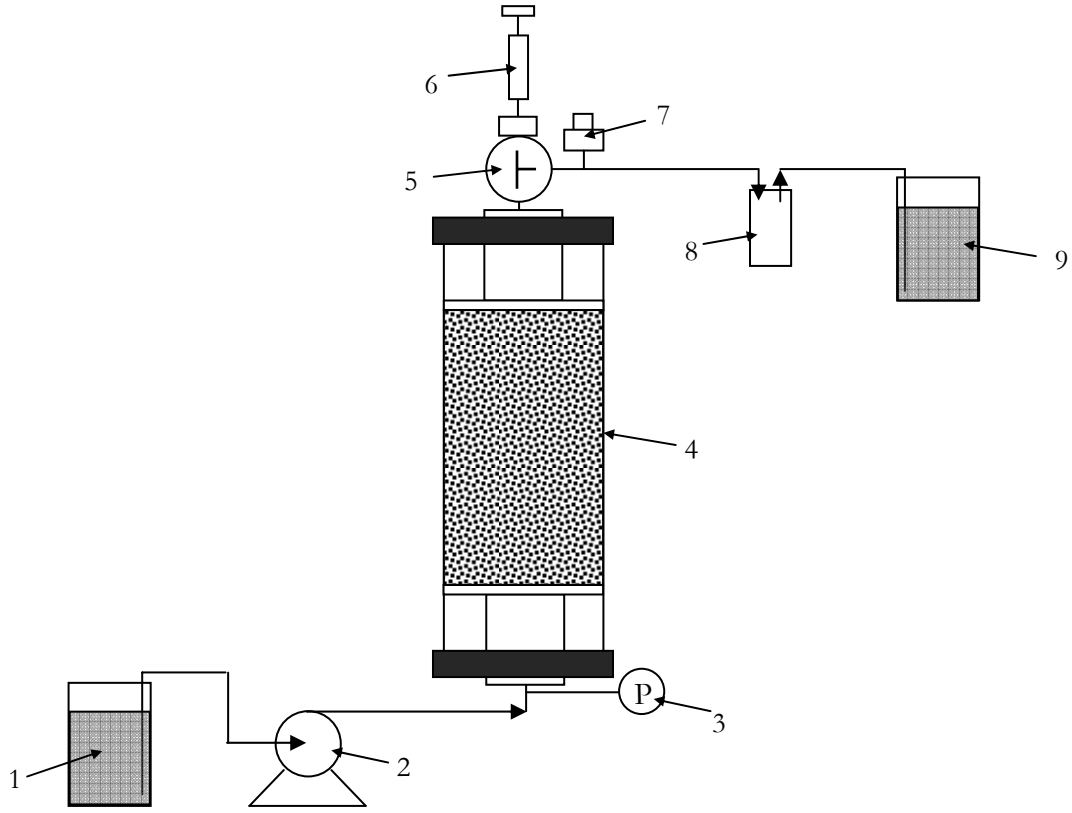


Figure 5.04 Schéma du dispositif expérimental pour les essais en colonne d'oxydation du PCE en système hétérogène : 1 - réservoir d'eau déminéralisée ou de solution oxydante, 2 - pompe péristaltique, 3 - capteur de pression différentielle, 4 - colonne en verre borosilicaté, 5 - vanne de prélèvement à trois voies, 6 - seringue pour prélèvement d'échantillons, 7 - piège à bulles, 8 - réservoir.

Tous les composants du dispositif expérimental sont reliés par des tubes capillaires (0,4 mm diamètre intérieur) fabriqués en Teflon®. Les tuyaux utilisés dans la pompe péristaltique sont en silicone, à haute résistance chimique et permettent une alimentation avec une précision de 0,001 $mL.min^{-1}$. La longueur des tuyaux est la plus courte possible, elle est mesurée et prise en compte (spécialement pour les essais de DTS pour calculer le temps de retard pur).

5.3.2 Mise au point des conditions opératoires

5.3.2.1 Protocole de remplissage de la colonne

Pour effectuer le remplissage de la colonne avec le sable, le piston supérieur est enlevé. Le remplissage se fait sous eau, maintenue par le piston inférieur. Le remplissage de la colonne se fait par tranches : une masse d'environ 1 g de sable est introduite et le milieu est tassé manuellement, en laissant tomber un poids de 250 g d'une hauteur de 10 cm 5 fois. Une nouvelle masse est alors ajoutée, et l'opération répétée jusqu'à l'obtention de la hauteur finale désirée du lit dans la colonne. Une fois le remplissage achevé, le piston supérieur est fixé en contact avec le sable et la colonne est alimentée par un flux ascendant d'eau déminéralisée, pendant 5 heures à un débit de 0,1 $mL.min^{-1}$, pour assurer la saturation.

5.3.2.2 Caractérisation des écoulements dans la colonne

Des études de distribution de temps de séjours ont été réalisées pour caractériser l'hydrodynamique du système, valider le protocole de remplissage et caractériser sa répétabilité (Annexe A). Pour cela, trois colonnes ont été préparées, leurs principales caractéristiques sont recensées dans le tableau 5.02. Le traceur choisi est une solution de KCl 0,013 $mol.L^{-1}$ qui sera alimenté à la colonne dans les mêmes conditions que lors des essais d'oxydation. Il faut préciser que la caractérisation de la colonne a été réalisée en amont de l'injection du PCE et que des études de validation postérieures n'ont pas eu lieu.

Tableau 5.02 Paramètres de remplissage des colonnes pour les études de distribution de temps de séjour

	$H_{lit\ sable}$ [m]	V_T [m^3]	m_{sable} [kg]
Colonne 1	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}98\ 10^{-3}$
Colonne 2	$6{,}50\ 10^{-2}$	$5{,}10\ 10^{-6}$	$8{,}00\ 10^{-3}$
Colonne 3	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$7{,}95\ 10^{-3}$

5.3.2.3 Protocole d'injection de la phase DNAPL dans le milieu poreux saturé en eau

Différentes possibilités d'introduction de la phase DNAPL dans une colonne de laboratoire sont recensées dans la littérature. Parmi les plus rencontrées, on peut citer : l'infiltration gravitationnelle du DNAPL à l'aide de tubes capillaires [PANKOW et CHERRY 1996], l'injection avec une seringue [IMHOFF et al. 1995], le pompage ascendant du DNAPL [GELLER et HUNT 1993], la réalisation des cylindres glacés saturés en DNAPL [KHACHIKIAN et HARMON 2000] etc. Toutes ces méthodes rencontrent des difficultés techniques associées à leur application : faible contrôle du volume du PCE_{DNAPL} injecté lors d'un pompage ascendant, temps long et évaporation lors d'une infiltration gravitationnelle, etc.

Après quelques essais préliminaires, nous avons choisi l'injection descendante de la phase DNAPL dans le milieu à l'aide d'une pousse-seringue (Harvard Apparatus PHD 2000 infusion) dont le schéma est représenté dans la figure 5.05. Le volume de la seringue utilisée est de 100 µL et l'aiguille est de 0,2 mm diamètre intérieur et 10 cm longueur.

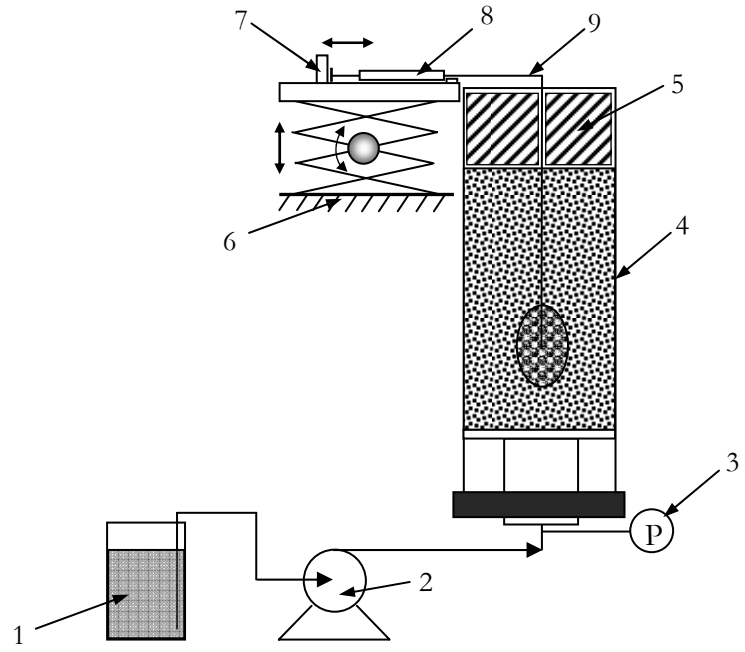


Figure 5.05 Représentation schématique du système d'injection du PCE_{DNAPL} dans le milieu poreux saturé. 1- réservoir de solutions, 2 - pompe péristaltique, 3 - capteur de pression différentielle, 4 - colonne en verre borosilicaté, 5 - cylindre en inox, 6 - support de hauteur variable, 7 - système pousse-seringue, 8 - seringue, 9 - aiguille.

Lors des essais préliminaires, l'emplacement de la phase DNAPL dans le lit de sable saturé a été observé visuellement à l'aide du SUDAN IV qui permet la coloration persistante en rouge du PCE_{DNAPL}. Lorsque le colorant se trouve à une concentration inferieure à 200 $mg.L^{-1}$, il ne change pas les propriétés physiques du PCE telles que la viscosité, la tension interfaciale et la solubilité dans l'eau [MacKINNON et THOMSON 2002] et ne devrait pas, par conséquence, modifier les conditions de formation de la source.

Les conditions finales de réalisation de cette opération ont été définies selon la procédure suivante :

- le piston supérieur de la colonne est enlevé doucement pour ne pas perturber le milieu poreux,
- la seringue remplie d'un volume connu de PCE_{DNAPL} est fixée dans le système pousse seringue,
- le système pousse-seringue est descendu, avec une vitesse lente et constante, à l'aide d'un support à hauteur variable de manière que l'aiguille pénètre dans le lit de sable
- l'aiguille est insérée 5,1 cm dans le lit de sable. Elle est guidée par un tube en inox de manière qu'elle perce dans le centre de la colonne
- une fois que l'aiguille est en place, le PCE_{DNAPL} est injecté à un débit de 100 $\mu L.h^{-1}$
- après l'injection du PCE_{DNAPL}, le système pousse-seringue est remonté à la même vitesse que lors de son introduction, le piston supérieur mis en place et la colonne est prête pour des essais de dissolution et/ou oxydation.

5.3.3 Conditions opératoires

Les colonnes ont été préparées conformément aux protocoles définis précédemment. Toutes les expérimentations ont été menées avec la colonne en position verticale. La température des fluides alimentés a été suivie régulièrement. La variation maximale observée, par rapport à la température ciblée à 20°C, a été de ± 2°C.

L'usure des tuyaux dans la pompe péristaltique peut avoir comme conséquence la variation du débit d'alimentation. Ainsi, le contrôle du débit a été fait régulièrement par empotage. Fréquemment, et toujours pour chaque nouvelle expérimentation, des tuyaux nouveaux ont été installés et calibrés. La variation maximale du débit d'alimentation observée pendant les expérimentations a été de ± 3%.

L'échelle du milieu poreux a été choisie pour la réalisation des zones source de contamination comparables avec les situations réelles des sites contaminés. D'après Khachikian [KHACHIKIAN et HARMON 2000], l'échelle représentative du transfert interfacial en milieu poreux est de l'ordre de quelques centimètres. Dans ce travail, la hauteur du milieu poreux réalisée pour chaque essai est de 6,6 ± 0,1 cm, et la taille de la source de pollution crée est inférieure à 1 cm.

De la même manière, la vitesse réelle d'écoulement des solutions aqueuses dans la colonne a été choisie pour être dans le domaine des vitesses habituelles d'écoulement des eaux souterraines. La vitesse interstitielle choisie est de 5 $m.jour^{-1}$ soit $5{,}8\times10^{-5}$ $m.s^{-1}$.

5.3.3.1 Essais préliminaires

Un certain nombre d'essais ont été faits préalablement avec l'objectif de sélectionner les conditions opératoires, comme le diamètre moyen des particules de sable et la saturation initiale en phase organique (PCE_{DNAPL}) du milieu poreux. Ces conditions déterminent la concentration du PCE dissous/résiduel en sortie de la colonne et leur choix doit assurer le suivi de son évolution. L'objectif est d'avoir une concentration en PCE inférieure à la limite de solubilité, mais suffisamment grande pour être détectable. De plus, la taille des particules doit permettre de mesurer les variations des réponses du système lorsque la saturation en PCE est différente.

Quatre séries de tests, caractérisées par une taille de particule donnée ont été réalisés. Dans chaque série, le volume de PCE_{DNAPL} injecté à été de 50, 100 et 250 µL, alors que les autres paramètres opératoires étaient fixés. Le tableau 5.03 résume les tests réalisés.

Tableau 5.03 Conditions opératoires des essais préliminaires.

Essai	d_p [m]	$H_{lit\ sable}$ [m]	V_T [m³]	m_{sable} [kg]	$\varepsilon_{théo}$ [-]	$V_{PCE\ injecté}$ [m³]	θ_{PCE} %
I	$9{,}00\ 10^{-5}$	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$7{,}95\ 10^{-3}$	0,41	$5{,}00\ 10^{-8}$	2,35
II	$9{,}00\ 10^{-5}$	$6{,}50\ 10^{-2}$	$5{,}10\ 10^{-6}$	$7{,}90\ 10^{-3}$	0,40	$1{,}00\ 10^{-7}$	4,84
III	$9{,}00\ 10^{-5}$	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$8{,}01\ 10^{-3}$	0,41	$2{,}50\ 10^{-7}$	11,89
IV	$3{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}98\ 10^{-3}$	0,42	$5{,}00\ 10^{-8}$	2,35
V	$3{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}50\ 10^{-2}$	$5{,}10\ 10^{-6}$	$8{,}00\ 10^{-3}$	0,40	$1{,}00\ 10^{-7}$	4,84
VI	$3{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$7{,}95\ 10^{-3}$	0,41	$2{,}50\ 10^{-7}$	11,89
VII	$7{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}96\ 10^{-3}$	0,42	$5{,}00\ 10^{-8}$	2,35
VIII	$7{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}50\ 10^{-2}$	$5{,}10\ 10^{-6}$	$7{,}94\ 10^{-3}$	0,41	$1{,}00\ 10^{-7}$	4,84
IX	$7{,}50\ 10^{-4}$	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}98\ 10^{-3}$	0,42	$2{,}50\ 10^{-7}$	11,89
X	$1{,}55\ 10^{-3}$	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$7{,}95\ 10^{-3}$	0,41	$5{,}00\ 10^{-8}$	2,35
XI	$1{,}55\ 10^{-3}$	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}92\ 10^{-3}$	0,42	$1{,}00\ 10^{-7}$	4,84
XII	$1{,}55\ 10^{-3}$	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}97\ 10^{-3}$	0,42	$2{,}50\ 10^{-7}$	11,89

5.3.3.2 Essais de dissolution et d'oxydation

Comme dans le chapitre IV, l'étude a été divisée en deux parties majeures : dans un premier temps, des essais sans oxydant ont été réalisés afin de déterminer les coefficients de transfert du PCE dans le milieu poreux, en suivant la dissolution du PCE_{DNAPL} dans la phase aqueuse (nommés ici essais de dissolution) ; puis, une fois les coefficients d'échange connus, les expériences ont été conduites avec des solutions d'oxydant à différentes concentrations (nommés par la suite essais d'oxydation). Pour tous les essais les paramètres opératoires, débit d'alimentation (Q = $1{,}67\ 10^{-9}$ $m^3.s^{-1}$ ou 0,1 $cm^3.min^{-1}$), hauteur du lit de sable (6,6 ± 0,1 cm) et température (20° C), ont été maintenus identiques.

Les essais de dissolution comportent une seule étape, lors de laquelle de l'eau minéralisée est alimentée en continu et la concentration de PCE dissout, C_{PCE}, est mesurée en sortie. En ce qui concerne les essais d'oxydation, ils comportent 2 étapes :

- Etape 1, d'alimentation en eau déminéralisée, appelée étape de « stabilisation »,
- Etape 2, d'alimentation de la solution de $KMnO_4$, nommée étape d'oxydation,

L'étape 1 a pour objectif d'assurer lors de l'introduction de l'oxydant des conditions similaires à celles obtenues lors des essais de dissolution, ce qui permet d'extrapoler les coefficients de transfert de matière déterminés (réorganisation de la phase organique possible à l'intérieur de la colonne). Cette étape permet aussi la détection en sortie de la concentration en PCE dissout qui servira de référence pour celle obtenue avec oxydant.

Dans le tableau 5.04, l'ensemble des conditions expérimentales sont présentées : deux séries d'expériences ont été conduites avec deux taux de saturation du milieu en PCE_{DNAPL} différents, mais toujours inférieurs à 5%. Chaque série regroupe un essai de dissolution et trois d'oxydation, la concentration de la solution de $KMnO_4$ utilisée dans ces derniers étant de 0,63 ; 6,3 et 63 $mol.m^{-3}$ (0,1 ; 1 et 10 $g.L^{-1}$ de $KMnO_4$), ce qui permet de couvrir différentes situations possibles dans l'application sur site du procédé.

Tableau 5.04 Conditions expérimentales initiales des essais de dissolution et d'oxydation.

Essai	**C_{KMnO4} [$mol.m^{-3}$]**	**θ_{PCE} %**	**Observation**
MP-1	0	2,36	Essai de dissolution
MP-2	63,32		Essai d'oxydation
MP-3	6,33		Essai d'oxydation
MP-4	0,63		Essai d'oxydation
MP-5	0	4,84	Essai de dissolution
MP-6	63,32		Essai d'oxydation
MP-7	6,33		Essai d'oxydation
MP-8	0,63		Essai d'oxydation

La phase aqueuse en sortie de la colonne a été caractérisée par analyse chimique des espèces dissoutes et mesure du pH et de la conductivité. La méthodologie de la préparation des échantillons et les techniques d'analyse ont été présentées dans la section §3.3.5.

5.4 Résultats et discussion

D'un point de vue chronologique, les essais préliminaires permettant la sélection des paramètres essentiels, comme la taille de particule ou la quantité de PCE en phase organique à introduire initialement, ont été réalisés simultanément et des aller-et-retour ont été nécessaires afin de valider les résultats obtenus. Ainsi, vis-à-vis de la présentation linéaire qui peut être faite dans ce mémoire, il est nécessaire de comprendre que pour la réalisation des essais préliminaires des protocoles ont été proposés et partiellement validés, et qu'une fois les conditions choisies à partir ces essais préliminaires, ceux mêmes protocoles ont été validés définitivement. C'est dans ce sens que les résultats seront exposés ici.

5.4.1 Essais préliminaires pour le choix des conditions opératoires: d_p et θ_{PCE}

Les figures 5.06 à 5.09 montrent l'évolution de la concentration du PCE en sortie de colonne (normée par rapport à la solubilité, C_{PCE}/S_{PCE}) avec le nombre de volumes poreux alimentés (essais préliminaires présentées en 5.3.3.1). Dans chaque figure, les résultats obtenus pour une même taille de particule ont été regroupés.

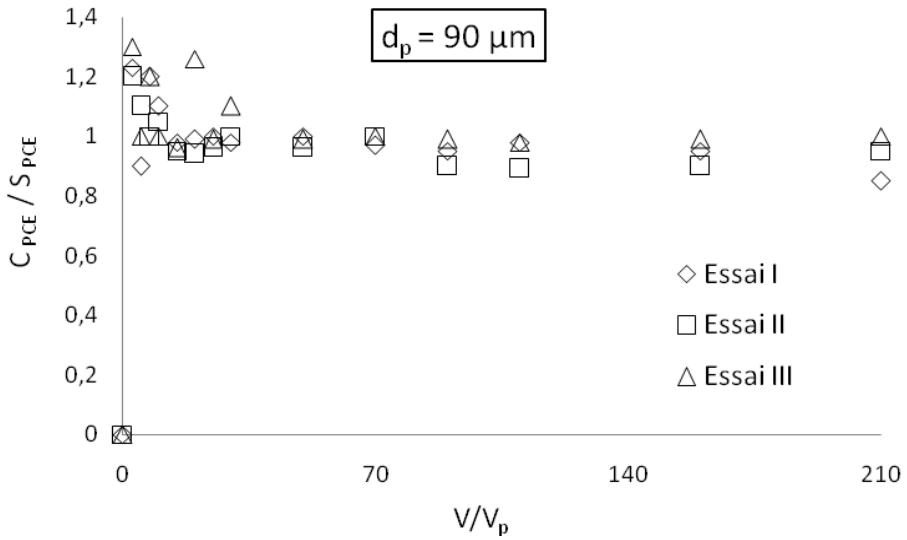


Figure 5.06 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 90 µm

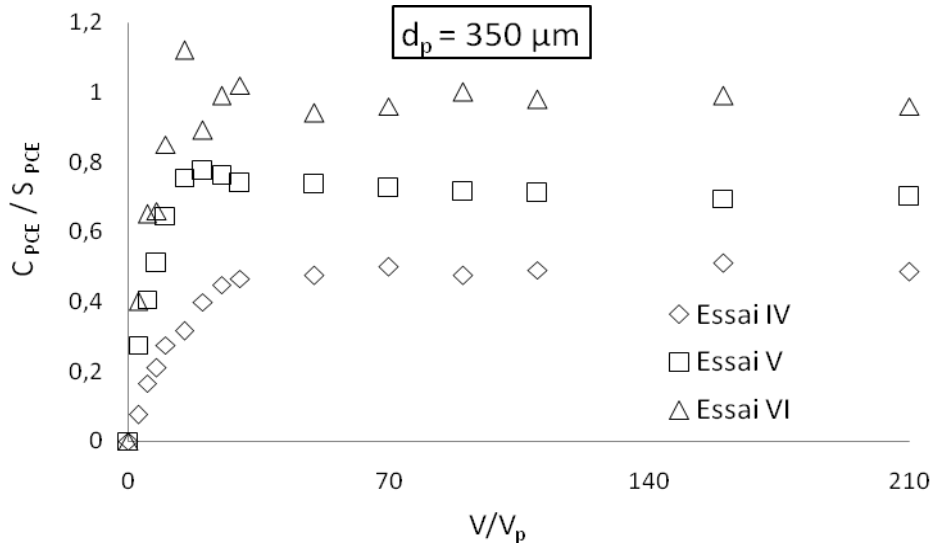


Figure 5.07 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 350 µm

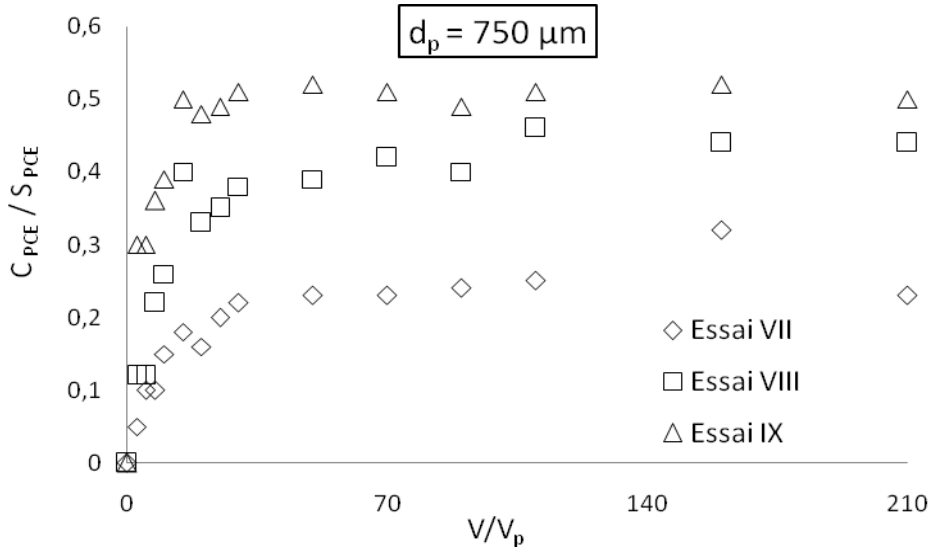


Figure 5.08 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 750 µm

Les résultats sont qualitativement similaires, avec une première étape d'établissement du régime stationnaire, suivi d'une période pendant laquelle la concentration se stabilise (preuve que la modification des conditions de transfert du PCE injectée reste négligeable). La concentration obtenue pendant cette période peut être considérée en régime pseudo-stationnaire [MILLER et al. 1996]. Bien évidement, si l'on continue les essais pendant un temps suffisant, la concentration en sortie diminuera jusqu'à s'annuler, signifiant

l'épuisement de la source de PCE. Ce comportement, que l'on retrouve dans la littérature [GELLER et HUNT 1993, POWERS et al. 1994 b, MILLER et al. 1996, LAMARCHE, 1991 etc], est schématisé dans la figure 5.10.

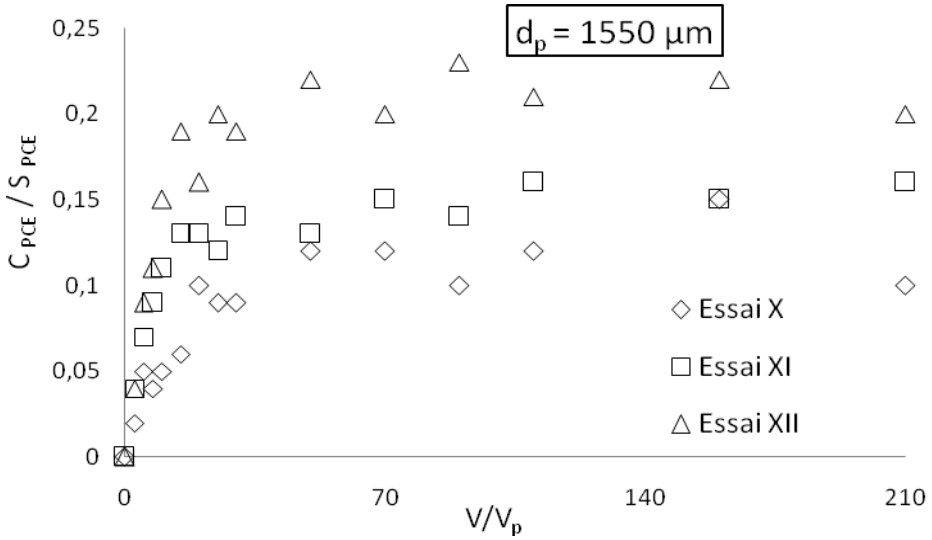


Figure 5.09 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 1550 µm

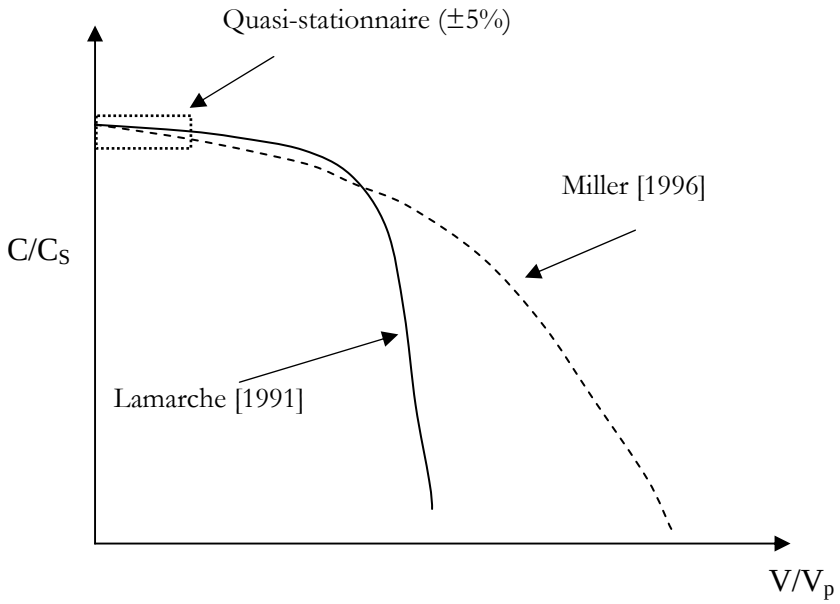


Figure 5.10 Evolution théorique de la concentration lors de la dissolution d'une phase DNAPL dans un milieu poreux, après la mise en régime et la phase de stabilisation initiale atteinte.

Pour les essais réalisés avec des particules de taille moyenne 90 µm (figure 5.06), et contrairement à tous les autres résultats, les concentrations de PCE obtenues en sortie de

la colonne pendant les premiers volumes poreux sont égales, voire supérieures à la solubilité du PCE dans l'eau. Ces valeurs, autant que leur variabilité, semblent montrer qu'une réorganisation de la phase organique s'opère dans la porosité du milieu. En effet, il est possible qu'une fraction de la phase DNAPL injectée initialement soit mobilisée à travers le milieu poreux, ce qui permet d'expliquer les hautes concentrations. Un comportement similaire à été observé par Geller et Hunt [GELLER et HUNT 1993] dans une étude sur la dissolution du toluène dans un milieu poreux saturé et homogène. Enfin, après 40 V_p, la concentration en sortie se stabilise à une valeur proche de la solubilité. Compte tenue du niveau élevée des concentrations obtenues dans ces essais, nous avons considéré que la taille de 90 µm ne répond pas aux critères établis pour la suite du travail (§5.3.3.1).

Tout à fait à l'opposé, pour les lits constitués de particules de 1550 µm de diamètre, la concentration de PCE normée en sortie de colonne est faible (figure 5.09), comprise entre 0,1 et 0,2 et ne répond pas non plus aux critères définis. Enfin, l'analyse et la comparaison des résultats obtenus avec des lits constitués par de particules de 350 et 750 µm sont plus difficiles.

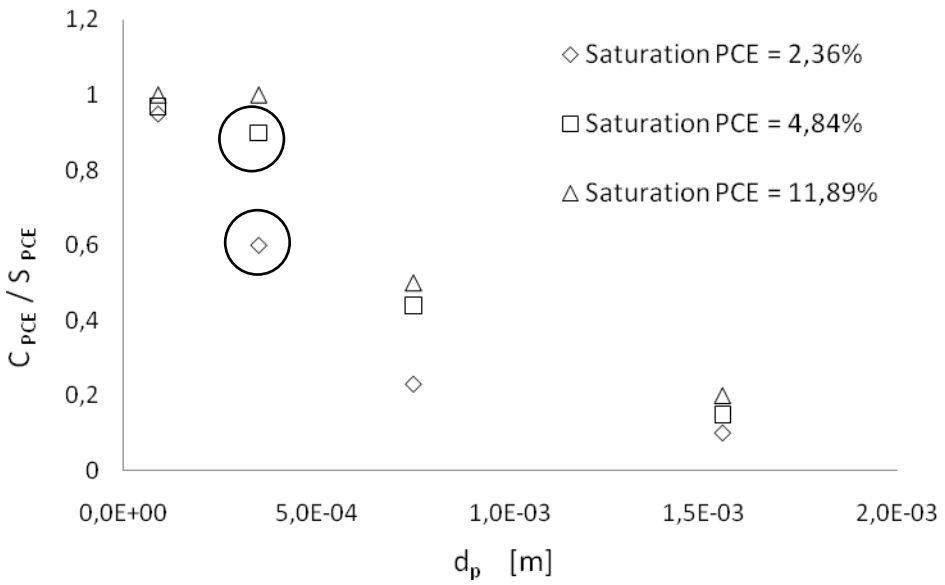


Figure 5.11 Concentrations pseudo-stationaires normées de PCE en sortie de colonne pour tous les essais réalisés. Chaque point représente un de 12 essais du tableau 5.04

La figure 5.11 place les concentrations normées de la période pseudo-stationnaire en fonction de la taille des particules. Deux résultats ont été signalés par un cercle. Ils ont été considérés comme ceux qui répondent le mieux aux critères établis (inférieurs à S_{PCE}, dissemblables et nettement supérieurs à 0). Ils ont été obtenus dans un milieu poreux constitué de particules de 350 µm pour des saturations initiales en PCE_{DNAPL} de 2,36 % 4,84 %. Ces essais seront donc retenus pour la suite des travaux, et seront les seuls exposés.

5.4.2 Analyse de DTS : Validation des protocoles et caractérisation hydrodynamique des colonnes

Une fois le milieu poreux défini et les protocoles mis au point, la distribution de temps de séjour a été mesurée afin de vérifier la reproductibilité de ces derniers, mais surtout de caractériser l'écoulement dans les colonnes. La figure 5.12 montre pour 3 colonnes préparées de manière similaire les résultats expérimentaux obtenus pour des injections échelon de traceur. La reproductibilité des protocoles peut être considérée remarquable.

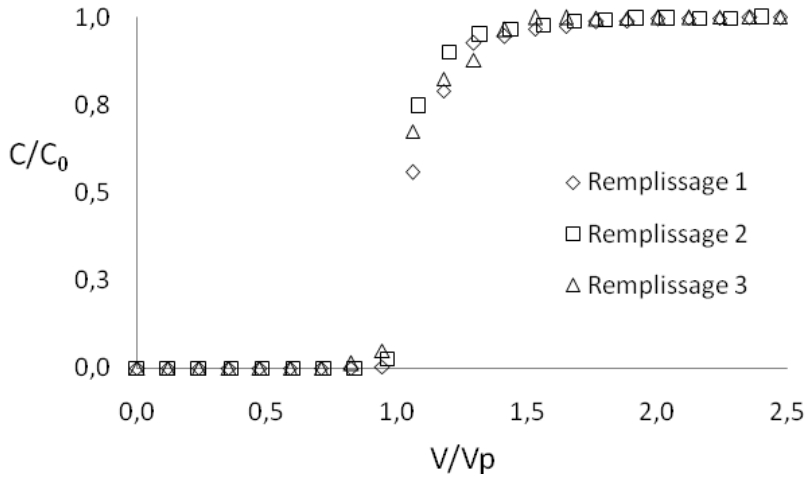


Figure 5.12 Courbes F de la DTS obtenues pour les trois expériences réalisées à l'aide d'une injection échelon de concentration.

Compte tenu des résultats, il peut être avancé que l'écoulement dans la colonne s'approche de celui d'un piston. Le modèle de convection avec dispersion axiale (Annexe A) a été choisi afin de caractériser quantitativement l'écoulement. Les résultats obtenus ont été recensés dans le tableau 5.05 et les résultats théoriques du modèle ont été

comparés aux résultats expérimentaux sous la forme de la courbe E, dans la figure 5.13. Pour l'application du modèle, la colonne a été considérée fermée à la dispersion, car l'injection du traceur et le suivi du signal de sortie ont lieu dans les tubes capillaires.

Tableau 5.05 Propriétés de la colonne et paramètres d'écoulement

		Remplissage 1	**Remplissage 2**	**Remplissage 3**
$\varepsilon = \frac{V_T - \frac{m_{sable}}{\rho_{sable}}}{V_T}$	[-]	0,42	0,40	0,41
$V_p = \int_0^t (1 - C_t / C) dt$	[m³]	2,21 10^{-6}	2,04 10^{-6}	2,12 10^{-6}
$\tau = \frac{V_p}{Q}$	[s]	1326	1224	1284
$\bar{t}_s = \mu_1$	[s]	1332	1272	1293
$\sigma^2 = \mu_2$	[s²]	4,12 10^{-4}	2,72 10^{-4}	3,68 10^{-4}
$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2}$	[-]	0,023	0,017	0,022
$\left(\frac{D}{uL}\right)$	[-]	11,6 10^{-3}	8,4 10^{-3}	11,0 10^{-3}
Pe	[-]	87	118	91

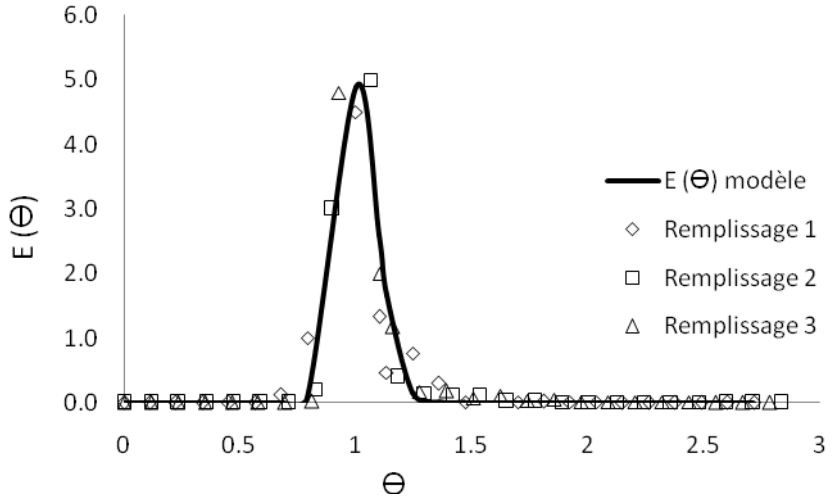


Figure 5.13 Courbes *E(θ)* expérimentales et théoriques déterminées sur trois colonnes.

Il peut être constaté un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle et ce pour les trois colonnes analysées. Le nombre de Péclet obtenu étant proche de 100, l'écoulement dans la colonne a été toujours considéré de type piston. La détermination de la DTS n'a pas été refaite après l'injection du PCE_{DNAPL}.

5.4.3 Essais de dissolution

Comme indiqué dans la partie Matériels et méthodes (§5.3), des essais appelés ici *de dissolution* ont été menés pour la détermination du coefficient de transfert de matière, k_L, du PCE à travers l'interface DNAPL/eau dans le milieu poreux. Ce coefficient de transfert sera ensuite utilisé pour le calcul du critère de Hatta, dans le but de déterminer l'étape limitant l'oxydation du PCE_{DNAPL} avec des solutions de $KMnO_4$ dans les conditions expérimentales de la colonne. Néanmoins, le calcul de k_L n'est pas immédiat car expérimentalement c'est plutôt le produit $k_L a$ qui peut être déterminé. Ainsi, une fois $k_L a$ connu, il faudra estimer la valeur de a, afin d'obtenir le coefficient de transfert k_L.

Chacun des essais de dissolution MP-1 et MP-5, présentés dans le tableau 5.04, a été répété trois fois, compte tenu de la dispersion relativement importante des valeurs de concentration du PCE en sortie de la colonne (C_{PCE}). La figure 5.14 montre les résultats obtenus pour deux expériences MP-1 et deux expériences MP-5, selon la présentation habituelle c'est-à-dire, concentration normée de PCE en sortie de la colonne pendant la période pseudo-stationnaire en fonction du nombre de volumes poreux de solution alimentés.

A partir des résultats expérimentaux de la figure 5.14, un calcul de la quantité totale de PCE éliminée de la colonne pendant cette période pseudo-stationnaire a été réalisé, par intégration numérique sous MATLAB. Ainsi, il a été montré que la quantité de PCE dissout pendant les 200 premiers V_P était inférieure à 15% de la quantité initiale injectée. Cela peut être facilement compris en vue de la faible solubilité du PCE dans l'eau (§2.4) [DRAGA et al. 2009] et conforte l'hypothèse de l'existence d'une période en régime pseudo-stationnaire.

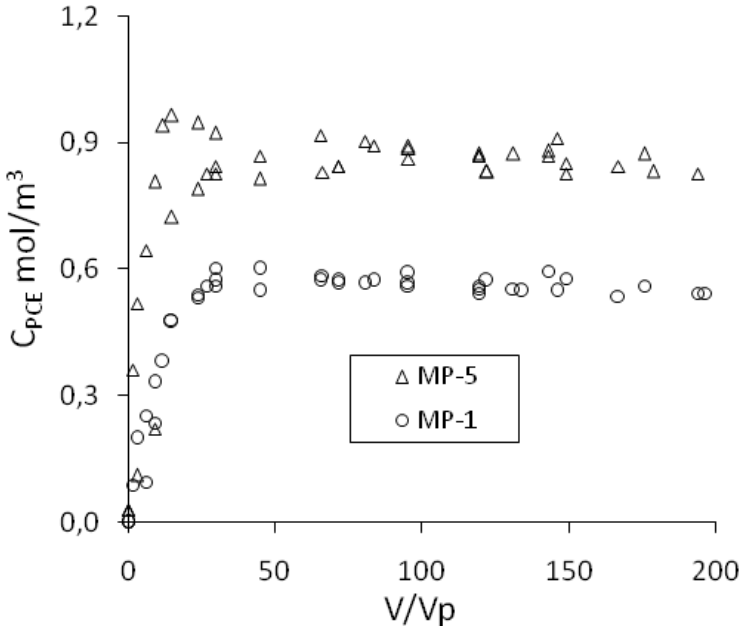


Figure 5.14 Evolution de la concentration normée de PCE dans les effluents des colonnes pendant les essais de dissolution MP-1 et MP-5. La figure montre les résultats de trois expériences pour chaque condition opératoire.

5.4.3.1 Détermination du $k_L a$

Pour un nombre de volumes poreux circulés compris entre environ 25 (établissement du régime) et 200, il est possible de considérer le système en régime pseudo-stationnaire, notamment par rapport à la phase en écoulement. Dans ces conditions, et pour un écoulement de type piston (§5.4.2), le bilan de matière sur le PCE, dans un élément de volume de la colonne contenant la source DNAPL, $dV_{p\text{-}DNAPL}$, s'écrit selon :

$$QdC = k_L a(S_{PCE} - C)\, dV_{p-DNAPL} \qquad (5.14)$$

avec Q débit volumique d'alimentation à la colonne, S_{PCE} solubilité du PCE dans la phase aqueuse et C concentration de PCE dans la phase aqueuse dans $dV_{p\text{-}DNAPL}$.

Les conditions aux limites sont :

A l'entrée du $V_{p\text{-}DNAPL}$, $C = 0$

A la sortie du $V_{p\text{-}DNAPL}$: $C = C_{PCE}$

L'intégration du bilan avec les conditions aux limites indiquées conduit à :

$$k_L a = \frac{Q}{V_{p-DNAPL}} \ln\left(\frac{S_{PCE}}{S_{PCE} - C_{PCE}}\right) \qquad (5.15)$$

Dans l'expression 5.15, C_{PCE} représente la concentration de PCE de la phase aqueuse en sortie de la zone contenant la source. Cette concentration a été considérée égale à celle de sortie compte tenu du fait que l'écoulement dans la colonne est de type piston. Ainsi, le passage de la solution aqueuse à travers la colonne au delà de la zone source ne doit pas modifier la valeur de concentration, bien que celle-ci soit retardée.

Les valeurs de $k_L a$ calculées avec l'équation 5.15 à partir des données expérimentales des essais MP-1 et MP-5 dans la période pseudo-stationnaires sont présentées dans le tableau 5.06 sous l'intitulé « $k_L a$ expérimental ». Les valeurs de C_{PCE} utilisées pour le calcul dans chaque expérience sont aussi indiquées. Ces valeurs de $k_L a$ sont comparées, dans le même tableau, aux valeurs théoriques déterminées à l'aide de corrélations développées dans la littérature et qui ont été exposées dans la section (§5.2.5) :

$$Sh = \beta_1 \mathrm{Re}^{\beta_2} \theta_{DNAPL}^{\beta_3} Sc^{\beta_4} \qquad (5.16)$$

L'application des corrélations nécessite néanmoins la connaissance a priori de certains paramètres d'ajustement (β_i), en principe spécifiques au système étudié. Pour notre cas, nous avons utilisé les valeurs de paramètres proposées par Miller [MILLER et al. 1990] lors de l'étude de la dissolution de toluène dans l'eau dans un milieu poreux constitué de billes de verre. Pour obtenir ses valeurs, il a réalisé 70 essais de dissolution, couvrant une gamme de vitesses d'écoulement de 0,25 à 15,6 m.jour^{-1}, avec des saturations initiales en NAPL de 2,0 % à 22,0 % et pour de diamètres de particule de 400 à 650 μm. Les valeurs des paramètres d'ajustement qu'il a obtenu sont compris dans les gammes :

- $\beta_1 = 12 \pm 2$
- $\beta_2 = 0{,}75 \pm 0{,}08$
- $\beta_3 = 0{,}60 \pm 0{,}21$

- $\beta_4 = 0{,}5$

Les valeurs finales à utiliser sont définies par des corrélations, en fonction notamment du nombre de Reynolds [MILLER et al. 1990], et dans notre travail correspondent à :

- $\beta_1 = 10$
- $\beta_2 = 0{,}67$
- $\beta_3 = 0{,}39$
- $\beta_4 = 0{,}5$

Par ailleurs, l'ensemble des conditions d'opération permettent de calculer Sc et Re, ce qui rend possible le calcul de Sh, et donc du k_La. Pour rappel, le coefficient de diffusion D_{PCE} du PCE dans l'eau est calculé à 9 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (§4.4.3.4). Les valeurs des critères sans dimension déterminées pour les deux conditions d'opération sont indiquées dans le tableau 5.06.

Tableau 5.06 Comparaison des valeurs k_La calculées à partir de données expérimentales des essais de dissolution et par application des corrélations de type Gilland-Sherwood.

Essai	$\frac{C_{PCE}}{S_{PCE}}$	**k_La expérimental s^{-1}**	***Re***	***Sc***	***Sh***	**k_La corrélation s^{-1}**
MP-1	0,55	0,020	7,42 10^{-3}	1,11 10^3	2,89	0,021
MP-5	0,95	0,026	7,42 10^{-3}	1,11 10^3	3,83	0,028

Les valeurs de k_La obtenues par l'expérience et théoriques sont tout à fait cohérentes. Les valeurs données par la corrélation Gilland-Sherwood sont légèrement supérieures probablement dû au fait que la corrélation prend en compte uniquement les conditions initiales. Si on considere que les conditions opératoires ne changent pas (valeurs de Re et Sc constantes) la diminution des valeurs « k_La expérimentales » est due uniquement à la diminution de la saturation en PCE, θ_{DNAPL}, avec le temps.

5.4.3.2 Estimation de l'aire interfaciale a et calcul de k_L

Powers et al. [POWERS et al. 1994 a] ont observé que dans le cas d'un milieu poreux saturé homogène, les principaux paramètres qui influencent l'aire interfaciale sont la fraction volumique de DNAPL, θ_{DNAPL}, le diamètre des particules constituant le milieu poreux d_p, et le mode d'injection de la phase DNAPL.

Selon le mode d'injection et la mobilité de la phase organique, plusieurs morphologies (structures de DNAPL) possibles ont été recensées : des gouttes isolées avec un diamètre d'environ 70% du diamètre de particule [IMHOFF, 1992], groupement de gouttes ou phase DNAPL continue sous différents formes (sphères, cylindres) occupant la plus grand partie du volume poreux de la zone concernée.

Dans ce travail, nous avons observé et photographié la structure résultante de l'injection du PCE_{DNAPL} dans différents milieux poreux par coloration avec SUDAN IV (§5.3.2.3). Dans la figure 5.15 les observations réalisées avec les particules de plus petite taille (90 μm) et avec les plus grosses particules (1250 μm) sont présentées, obtenues avec la même quantité de PCE_{DNAPL} injectée (100 μL) et avec la même vitesse d'injection (100 $\mu L.h^{-1}$).

Il est évident à la vue de ces résultats que l'aire interfaciale développée dans le cas de petites particules est beaucoup plus importante, sous la forme de gouttes connectées ou non, alors que dans le cas de grosses particules, la phase organique est entièrement continue et a une forme « quelconque ».

Dans ce travail, l'aire interfaciale a a été déterminée à l'aide des corrélations proposées par Saripalli pour des conditions de travail similaires, en fonction de θ_{DNAPL} et de d_p [SARIPALLI et al. 1998] (§5.2.5.3) :

$$a = 34{,}4 d_p^{-0.635} \qquad (d_p \text{ en mm}) \tag{5.17}$$

$$a = \frac{5{,}02\,\theta_{DNAPL}^{0{,}66}}{r_p} \tag{5.18}$$

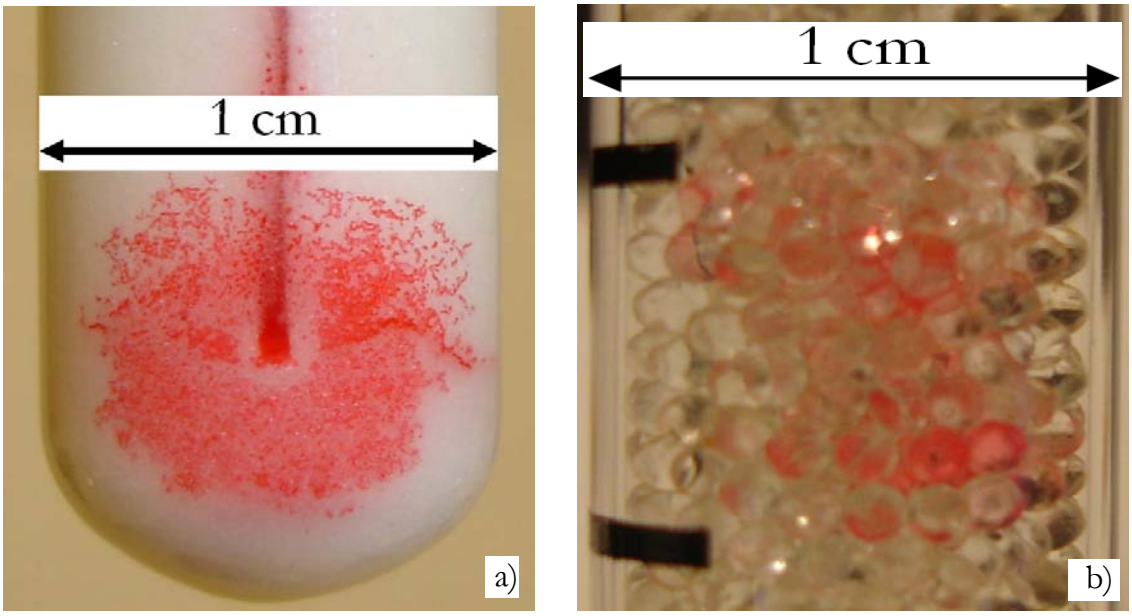


Figure 5.15 Distribution du PCE_{DNAPL} (coloré avec SUDAN IV) dans deux milieux poreux initialement saturés en eau et constitués par des billes de verre de : a) 90 µm et b) 1550 µm. Le débit d'injection du PCE_{DNAPL} a été de 100 $\mu L.h^{-1}$ et le volume injecté de 100 µL

où r_p est le rayon moyen des pores, en cm. Si l'on suppose les particules de sable et les gouttes de PCE_{DNAPL} sphériques (figure 5.16), le rayon moyen de pore est :

$$r_p = \frac{d_p}{12{,}72} \qquad (5.19)$$

Cette équation a été déduite graphiquement dans le cas 2D par mesure du rayon du cercle circonscrit entre 3 sphères de 350 µm diamètre.

L'aire interfaciale déterminée avec l'équation 5.18 représente une surface surestimée car elle considère que les gouttes de PCE_{DNAPL} sont toutes isolées, ce qui n'est pas le cas comme cela a été montré sur la figure 5.15 : une grande partie des gouttes sont regroupées formant des corps de géométries complexes qui définissent l'interface DNAPL/eau.

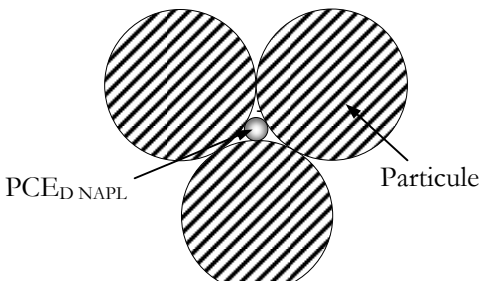


Figure 5.16 Représentation hypothétique de la distribution de PCE_{DNAPL} dans le milieu poreux

Finalement, nous avons estimé les valeurs de l'aire interfaciale dans nos expériences comme une moyenne des valeurs obtenues par les équations 5.17 et 5.18. Elles sont recensées dans le tableau 5.07, avec l'ensemble des paramètres utilisés pour leur calcul.

Tableau 5.07 Estimation des aires interfaciales générées lors de l'injection de PCE_{DNAPL}.

Essai	d_p **[m]**	θ_{DNAPL} **[%]**	a **(éq. 5.17)** $[m^{-1}]$	a **(éq. 5.18)** $[m^{-1}]$	a **(moyen)** $[m^{-1}]$	k_L $[m.s^{-1}]$
MP-1	$3{,}50\ 10^{-4}$	2,36	6700	15400	11050	$\approx 2\ 10^{-6}$ ($1{,}3$ à $3{,}1\ 10^{-6}$)
MP-5	$3{,}50\ 10^{-4}$	4,84	6700	24700	15700	$\approx 2\ 10^{-6}$ ($1{,}0$ à $4{,}0\ 10^{-6}$)

La différence entre les surfaces calculées par les deux équations 5.17 et 5.18 est très importante. Dans ces conditions, il est évident que la valeur en soi n'a pas d'intérêt et c'est uniquement l'ordre de grandeur qui peut être considéré. Ces ordres de grandeur sont en concordance raisonnable avec les valeurs de 6400 m^{-1} à 10700 m^{-1} proposées par [SARIPALLI et al. 1998, JAEHYUN et al. 2005, DOBSON et al. 2006, BRUSSEAU et al. 2009] pour d'autres NAPL (n-décane, fluoro-carbone, n-hexadécane) dans des milieux poreux similaires.

Une fois l'ordre de grandeur de l'aire interfaciale estimé, celui du coefficient de transfert de matière k_L peut aussi être calculé, se basant sur les valeurs de $k_L a$ déterminées en §5.4.3.1. Pour les deux séries d'expériences réalisées, MP-1 et MP-5, l'ordre de grandeur de k_L est de $2\ 10^{-6}$, comme indiqué dans le tableau 5.07. Ces valeurs faibles sont probablement à relier à la faible vitesse d'écoulement dans le milieu.

5.4.4 Essais d'oxydation

Comme cela a été indiqué dans la section §5.3.3.1, les essais d'oxydation présentés dans le tableau 5.04 comprennent deux étapes. La première, relativement courte, permet la stabilisation du système vis-à-vis de la dissolution du PCE_{DNAPL} par alimentation d'eau déminéralisée. La deuxième est l'oxydation proprement dite. Dans tous les essais, toutes les conditions opératoires autres que la concentration de $KMnO_4$ ont été maintenues le plus possible identiques.

5.4.4.1 Calcul du critère de Hatta

A partir des valeurs de k_L déterminées dans le point précédent, et connaissant la vitesse vraie de la réaction, une première estimation de l'ordre de grandeur des critères de Hatta peut être faite, par l'équation 4.64, à condition de connaître les concentrations locales de $KMnO_4$ dans le système.

La concentration de $KMnO_4$ dans les effluents des colonnes a été analysée régulièrement par spectrophotométrie UV-VIS, à l'aide des cuves à recirculation (§3.3.5). Les concentrations mesurées sont présentées dans la figure 5.17, en fonction du nombre de volumes poreux de solution alimentés, pour toutes les expériences d'oxydation réalisées.

Il peut être observé que la concentration de $KMnO_4$ est pratiquement constante pendant les essais. Lorsque la concentration d'alimentation est élevée (C_{KMnO4} égale à 63,32 et 6,33 $mol.m^{-3}$), la consommation d'oxydant par la réaction est non détectable à la sortie de la colonne. Lors des essais avec une concentration d'oxydant en entrée petite (C_{KMnO4} égale à 0,63 $mol.m^{-3}$), une diminution de la concentration est détectée à la sortie de la colonne, mais cette même concentration reste constante pendant le temps de l'expérimentation et notamment dans le période pseudo-stationnaire entre 25 et 200 V_p. Comme pour C_{PCE}, la valeur de C_{KMnO4} locale est considérée égale à celle de sortie, par considération de flux piston.

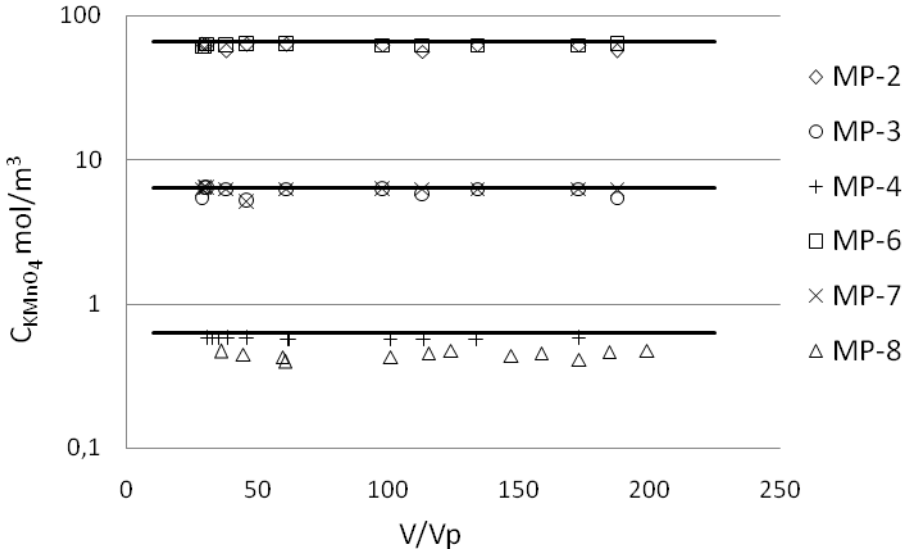


Figure 5.17 Evolution de la concentration d'oxydant en sortie des colonnes. Les droites représentent les concentrations de $KMnO_4$ à l'entrée de la colonne.

A partir de ces valeurs, le nombre de Hatta a été estimé pour les différentes conditions expérimentales étudiées. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 5.08, en valeur moyenne et pour les valeurs extrêmes de k_L.

Les valeurs du critère de Ha, calculées dans ces conditions expérimentales, montrent que l'oxydation du PCE_{DNAPL} dans la colonne est fortement conditionné par la concentration d'oxydant, pouvant passer des conditions de limitation par le transfert aux limitations par la réaction chimique, et cela pour des concentrations de $KMnO_4$ qui peuvent être facilement atteintes dans les conditions naturelles d'application du procédé. Alors que pour les deux concentrations extrêmes (63,32 et 0,63 mol.m^{-3}) le régime de contrôle ne change pas en fonction de la valeur de k_L (pour la gamme considérée), pour la situation intermédiaire (6,33 mol.m^{-3}), on se trouve dans un régime de transition entre les mécanismes limitants, car le nombre de Ha bascule des valeurs supérieures à 0,3 à des valeurs inférieures, selon la valeur de k_L. Dans ces conditions, disposer d'une plus grande précision des valeurs de a et donc de k_L devient un enjeu très important.

Tableau 5.08 Valeurs du critère de Ha dans les essais d'oxydation en milieu poreux.

Essai	θ_{PCE}	k_L **[m.s^{-1}]**	C_{KMnO4} **Entrée**	C_{KMnO4} **Sortie**	**Hatta**

	%		mol.m^{-3}	mol.m^{-3}	
MP-1	2,36	2 10^{-6} (1 à 3 10^{-6})	-	-	-
MP-2			63,32	63,32	1,84 (3,67 – 1,22)
MP-3			6,33	6,33	0,40 (0,79-0,26)
MP-4			0,63	0,57	0,08 (0,16-0,05)
MP-5	4,84	2 10^{-6} (1 à 4 10^{-6})	-	-	-
MP-6			63,32	63,32	1,84 (3,67 – 0,92)
MP-7			6,33	6,33	0,40 (0,79-0,20)
MP-8			0,63	0,44	0,07 (0,13-0,03)

5.4.4.2 Description des zones dans la colonne

Plusieurs phases coexistent dans la colonne : la phase solide représentant la matrice du milieu poreux, les deux phases liquides non miscibles (PCE_{DNAPL} et eau) et la phase gaz (principalement le CO_2 produit par la réaction d'oxydation, équation 1.07). En fonction de la localisation des ces phases et des phénomènes qui ont lieu localement, nous avons distinguée au minimum trois zones le long de l'axe de la colonne, qui sont présentées schématiquement dans la figure 5.18.

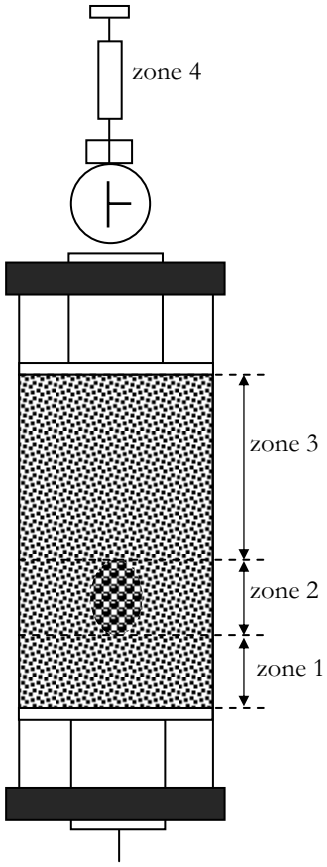


Figure 5.18 Identification des zones de comportement spécifique dans la colonne.

La zone 1 a été définie suite aux observations visuelles pendant l'injection du PCE_{DNAPL} et notamment pendant les essais d'oxydation. Cette zone est exempte de PCE_{DNAPL}, dont l'injection se fait à une hauteur supérieure. La couleur du milieu poreux dans cette zone, balayée en continu par la solution d'alimentation, reste inchangée pendant toute la durée des essais (figure 5.19) et d'une intensité proportionnelle à la concentration de $KMnO_4$. Par ailleurs, le MnO_2 produit par la réaction d'oxydation (équation 1.07), qui n'est pas déplacé dans le milieu poreux (ni transporté par gravité ni par l'écoulement) [SIEGRIST et al. 2002], n'est pas observé ici. On peut donc affirmer que cette zone n'a pas contenu de PCE dissous.

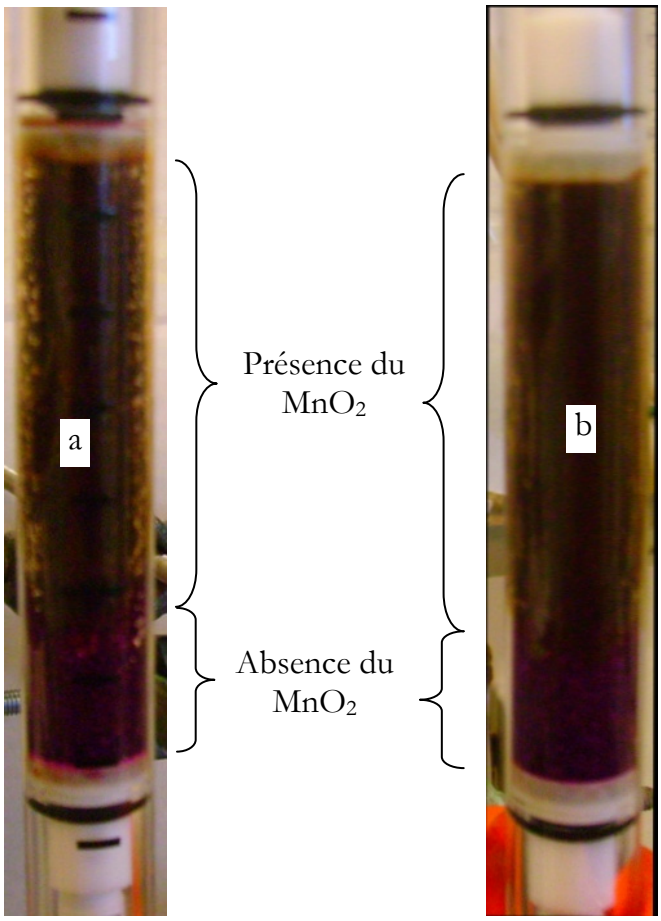


Figure 5.19 Visualisation de la zone 1 à la fin d'un essai d'oxydations : C_{KMnO4} = 63,32 mol.m^{-3}.
a) essai MP-2, b) essai MP-6.

La zone 2 est délimitée en hauteur par la présence du PCE_{DNAPL}. Dans cette zone, le PCE se trouve sous forme de DNAPL et PCE dissous.

La zone 2 peut être caractérisée par les essais de dissolution, à partir de $k_L a$. En effet, si l'on considère que l'écoulement, et donc k_L, n'est pas modifié pendant les tests, la diminution de C_{PCE} au-delà de la période pseudo-stationnaire (~200 V_p) ne peut être que le résultat du changement de l'aire interfaciale, a, qui se réduit au fur et à mesure de la consommation de la source. Pour un temps d'expérimentation t on peut écrire :

$$\frac{(k_L a)_t}{(k_L a)_0} = \frac{k_L a_t}{k_L a_0} = \frac{a_t}{a_0} \qquad (5.20)$$

a_0 représentant l'aire interfaciale initiale.

Si l'on considère que l'aire interfaciale est développée par un nombre N de gouttes de PCE_{DNAPL} sphériques de rayon moyen r, qui se consomment progressivement, il peut être écrit (la diminution de la goutte étant provoquée par le transfert, elle est équivalente pour toutes les gouttes de la même taille, tel que l'on considère ici, en donnant un rayon moyen) :

$$\frac{a_i}{a_0} = \frac{\left(A_{DNAPL/eau}\right)_t / V}{\left(A_{DNAPL/eau}\right)_0 / V} = \frac{N \cdot 4\pi r_{ti}^2}{N \cdot 4\pi r_0^2} = \frac{r_t^2}{r_0^2} \tag{5.21}$$

Il est possible d'estimer la réduction de la taille moyenne des gouttes, par calcul de la quantité de PCE qui est progressivement dissous et éliminé de la colonne. En absence de réaction chimique (essais de dissolution), la quantité de PCE_{DNAPL} qui se trouve à l'instant t dans la colonne est :

$$m_{PCE(t)} = m_{PCE(0)} - Q\int_0^t C_{PCE}\,dt = m_{PCE(0)} - Q\overline{C}_{PCE}\Delta t \tag{5.22}$$

$m_{PCE(0)}$ étant la masse de PCE_{DNAPL} injecté initialement dans la colonne et $\overline{C}_{PCE}$ la concentration moyenne de PCE en sortie de la zone 2 pendant l'intervalle de temps Δt.

Ainsi, connaissant le volume initial de PCE_{DNAPL} introduit V_0, il est possible d'estimer le nombre de gouttes formées N et de suivre avec le temps la diminution de leur taille :

$$N = \frac{V_0}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{m_{PCE(0)}\rho_{PCE}}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{V_t}{\frac{4}{3}\pi r_t^3} = \frac{m_{PCE(t)}\rho_{PCE}}{\frac{4}{3}\pi r_t^3} \tag{5.23}$$

$$\text{Et } a_t = a_0\frac{r_t^2}{r_0^2} = a_0\left(\frac{m_{PCE(t)}}{m_{PCE(0)}}\right)^{2/3} \tag{5.24}$$

Le bilan sur le PCE dans la zone 2 étant donné par l'équation 5.14, à un instant t quelconque s'écrit :

$$QdC = k_L a_t (S_{PCE} - C)\, dV_{p-DNAPL} = k_L a_0 \left(\frac{m_{PCE(t)}}{m_{PCE(0)}} \right)^{2/3} (S_{PCE} - C)\, dV_{p-DNAPL} \qquad (5.25)$$

et avec les mêmes conditions aux limites, il peut être résolu à tout instant *t* conduisant à :

$$C_{PCE(t)} = S_{PCE} \left(1 - e^{-k_L a_0 \left(\frac{m_{PCE(t)}}{m_{PCE(0)}} \right)^{\frac{2}{3}} \tau_2} \right) \qquad (5.26)$$

τ_2 étant le temps de passage de la solution dans la zone 2 :

$$\tau_2 = \frac{V_{p-DANPL}}{Q} \qquad (5.27)$$

L'équation 5.26 permet de calculer C_{PCE} à la sortie de la zone 2, à un instant *t*, lorsque l'on connait la quantité de PCE qui a été éliminée auparavant, en fonction du temps de passage dans la zone 2, qui peut être calculé en premier approche par l'équation 5.27 :

MP-1 :

$$\tau_2 = \frac{V_{p-DANPL}}{Q} = \frac{50\ 10^{-9}\ \mathrm{m}^3}{1{,}67\ 10^{-9}\ \mathrm{m}^3.\mathrm{s}^{-1}} = 30\,\mathrm{s}$$

MP-5 :

$$\tau_2 = \frac{V_{p-DANPL}}{Q} = \frac{100\ 10^{-9}\ \mathrm{m}^3}{1{,}67\ 10^{-9}\ \mathrm{m}^3.\mathrm{s}^{-1}} = 60\,\mathrm{s}$$

Pour les deux conditions de saturation initiales en PCE_{DNAPL}, les figures 5.20 (essai MP-1) et 5.21 (essai MP-5) montrent l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux : les résultats expérimentaux de C_{PCE} sont comparés à la simulation théorique en fonction de la progression du processus (V/V_p).

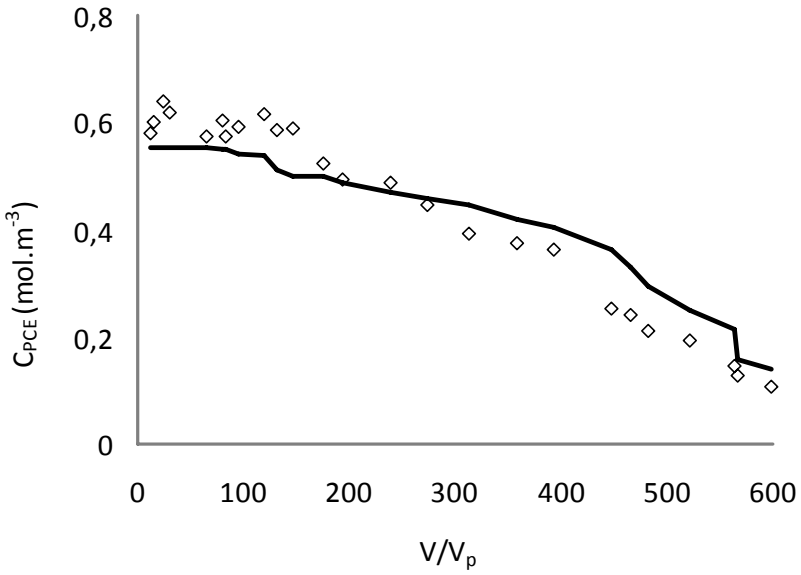


Figure 5.20 Résultats expérimentaux et théoriques (équation 5.26) de concentration de PCE en sortie de colonne, lors des essais de dissolution. Essai MP-1. La masse instantanée a été calculée par l'équation 5.22, avec $\overline{C}_{PCE}$ déterminée à chaque pas de temps, à partir des concentrations théoriques de sortie du pas de temps précédent. Le temps de passage est le théorique (30 s).

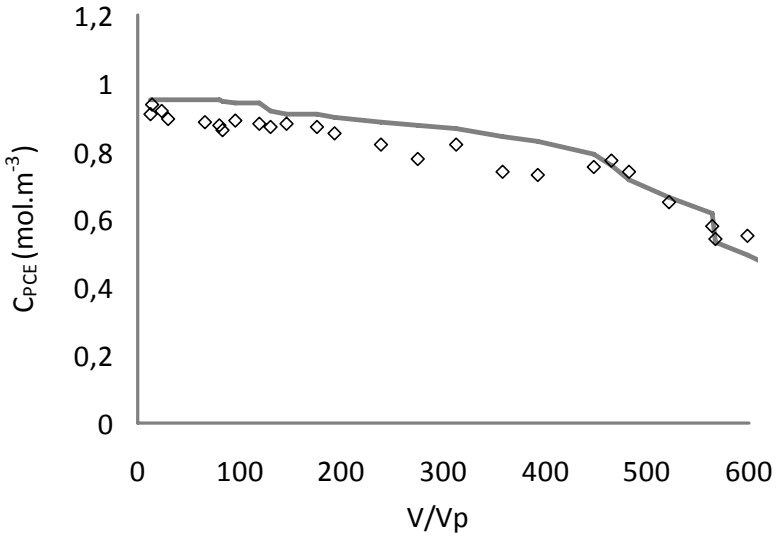
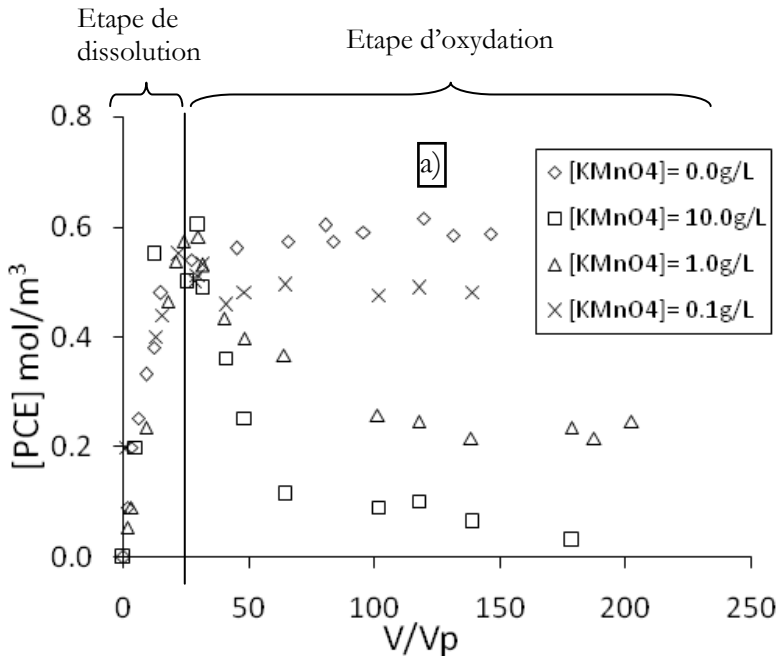


Figure 5.21 Résultats expérimentaux et théoriques (équation 5.26) de concentration de PCE en sortie de colonne, lors des essais de dissolution. Essai MP-5. La masse instantanée a été calculée par l'équation 5.22, avec $\overline{C}_{PCE}$ déterminée à chaque pas de temps, à partir des concentrations théoriques de sortie du pas de temps précédent. Le temps de passage est le théorique (60 s).

Dans la zone 3, lors des essais de dissolution aucun phénomène particulier n'a lieu. L'écoulement étant de type piston, les concentrations en sortie de la colonne peuvent être identifiées à celles de sortie de la zone 2. Lors des essais d'oxydation, dans cette zone aura lieu l'oxydation par le $KMnO_4$ de la solution du PCE dissous. La réaction étant en phase homogène, elle aura lieu suivant la vitesse vraie de la réaction, mais sa progression sera (très) limitée par le faible volume de solution. Dans la figure 5.22 l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors des essais de dissolution et lors des essais d'oxydation sont représentés, sous la forme de concentration de PCE en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux alimentés.



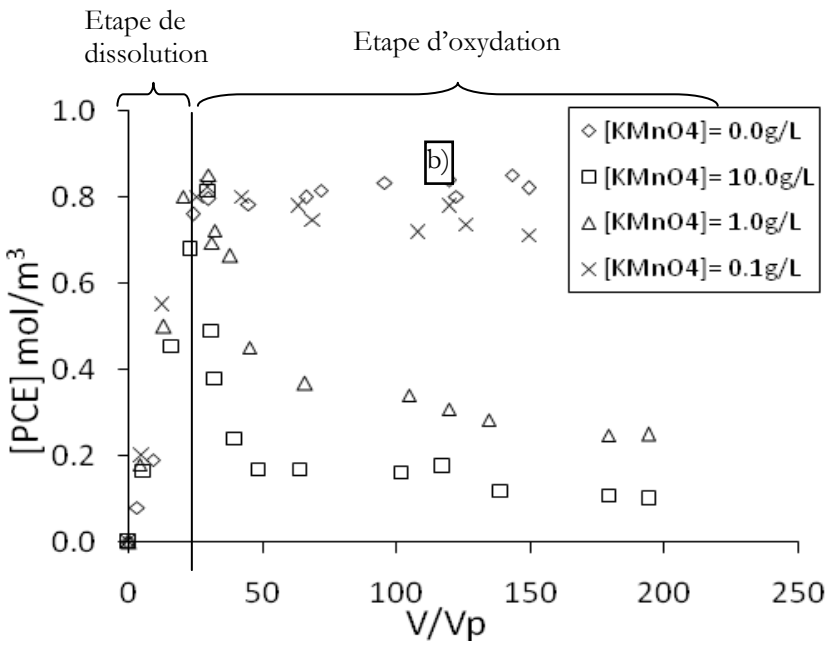


Figure 5.22 Evolution de la concentration de PCE dans l'effluent de la colonne lors des essais d'oxydation a) θ_{DNAPL}=2,36% b) θ_{DNAPL}=4,84%.

La concentration de PCE à la sortie de la colonne, relativement élevée alors que la concentration d'oxydant est aussi importante, met en évidence que le temps de réaction est très faible. En effet, les résultats du nombre de ***Ha*** montrent que, sauf pour les concentrations très élevées de $KMnO_4$, la réaction a fondamentalement lieu au sein de la phase aqueuse et non pas dans le film. S'agissant d'un milieu poreux, le volume de phase aqueuse est naturellement faible, le temps disponible pour la réaction étant estimé à

$$\text{environ } \tau_3 = \frac{V_{p-3}}{Q} = \frac{V_p - V_{p-1} - V_{p-2}}{Q} = \frac{(2{,}18 - 0{,}50 - 0{,}1)\ 10^{-6}}{1{,}67\ 10^{-9}} = 15{,}8 \quad [\text{min}]$$

En ce qui concerne les essais à 63,32 mol.m^{-3} de $KMnO_4$, il peut être observé que C_{PCE} n'est pas nulle, alors que pour les valeurs de ***Ha*** bien supérieures à 0,3 cette concentration devrait être nulle. En outre, compte tenu du faible débit d'alimentation, le temps de prélèvement des volumes minimaux nécessaires pour les analyses chimiques est relativement important comparé au temps de passage dans la zone 3. Ainsi il devrait avoir une influence sur les résultats, conduisant à l'avancement de la réaction pendant le prélèvement.

5.5 Conclusions

L'étude de l'oxydation du PCE à partir d'une source sous la forme DNAPL en milieu poreux a été étudiée. Le milieu poreux modèle a été constitué de particules de sable siliceux monodisperses. Les protocoles de préparation du milieu poreux et des sources de pollution ont été élaborés et caractérisés. La caractérisation de l'hydrodynamique par la DTS permette de considérer que l'écoulement dans la colonne est de type piston.

Deux types d'essais ont été conduits dans les colonnes de laboratoire, à deux taux de saturation du milieu en PCE_{DNAPL} :
- des essais dits de dissolution, qui ont pour objectif la détermination des coefficients de transfert de matière
- des essais dits d'oxydation, lors desquels, suite à l'étape de dissolution, la solution contenant l'oxydant est alimentée. Ils ont pour objectif d'évaluer le procédé en conditions proches des réelles.

Les essais de dissolution ont mis en évidence l'existence (entre 25 et 200 V/V_p) d'un régime considéré pseudo-stationnaire vis-à-vis du solide pendant lequel la concentration du PCE en sortie de la colonne reste constante : la diminution de la taille de la source est négligeable. Le calcul des coefficients de transfert pendant cette phase est relativement aisée.

Les valeurs de k_La déterminées expérimentalement on été comparées aux valeurs calculées par des corrélations, montrant un très bon accord entre les deux approches. Les résultats proposés pour les conditions de travail sont :

- θ_{PCE} = 2,36 % résulte k_La = 0,021 s^{-1}
- θ_{PCE} = 4,84 % résulte k_La = 0,028 s^{-1}

A partir de ces valeurs, et par estimation théorique de l'aire interfaciale spécifique L/L, les coefficients de transfert ont été estimés comme étant de 2×10^{-6} $m.s^{-1}$, égaux pour les deux

θ_{PCE} utilisées, bien que la dispersion de valeurs soit importante. Il semble néanmoins cohérent avec les bases physiques que pour une même vitesse d'écoulement et un même milieu, le coefficient de transfert soit égal quel qui soit la teneur en PCE du milieu.

Les études d'oxydation du PCE_{DNAPL} dans le milieu poreux, avec différentes concentrations de solutions de $KMnO_4$ ont permis de constater que :
- pendant toute la période considérée comme pseudo-stationnaire, la concentration de $KMnO_4$ en sortie de la colonne reste constante, égale à celle de l'alimentation lors que la solution est concentrée (6,33 et 63,32 $mol.m^{-3}$) et relativement plus faible que celle d'alimentation, pour la solution plus diluée (0,63 $mol.m^{-3}$),
- dans ces conditions, et avec tous les autres paramètres connus, il est possible de calculer la valeur du nombre de Ha pour les conditions d'opération utilisées. Les valeurs de Ha sont fortement dépendantes de la concentration de l'oxydant : la réaction chimique contrôle le processus dans le cas des faibles concentrations d'oxydant et le transfert contrôle le processus dans le cas de forte concentration en oxydant. Pour la concentration intermédiaire, le régime est de transition mais l'incertitude dans la valeur de k_L empêche un calcul précis en vue de l'identification de l'étape limitante du processus.
- la concentration de PCE en sortie de la colonne lors des essais d'oxydation n'est jamais nulle, et cela même pour les essais dans lesquels le transfert limite la vitesse apparente. Ceux-ci montrent que le temps de réaction est insuffisant.

5.6 Références bibliographiques

[1] Bear J. Dynamics of fluids in porous media, New York: McGraw-Hill, 1972, 784 p.

[2] Besnard K. Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes, Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire, Thèse Science de la Terre. Rennes : Université de Rennes 1, 2003, 252 p.

[3] Bohy M. Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial, Thèse Mécanique des fluides. Strasbourg : Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2003, 186 p.

[4] Brusseau M.L., Narter M., Schnaar G., Marble J. Measurement and Estimation of Organic-Liquid/Water Interfacial Areas for Several Natural Porous Media, Environmental Science & Technology, 2009, vol. 43, n° 10, pp 3619–3625.

[5] Charlaix E. Dispersion en milieu poreux : Mise en évidence de longueurs caractéristiques, Thèse Physique, Paris : Université Paris 6, 1987.

[6] Dobson R., Schroth M.H., Oostrom M., Zeyer J. Determination of NAPL-Water Interfacial Areas in Well-Characterized Porous Media, Environmental Science & Technology, 2006, vol. 40, n° 3, pp. 815-822.

[7] Draga M., Ciucanu I., Agotici V., Fernandez M.A., Barna R. Quantitative evaluation of perchlorethylene in groundwater before and after its oxidation by helical solid sorbent extraction and gas chromatography, Chemosphere, 2009, vol. 75, pp. 1210-1214.

[8] Ewing, J.E. Effects of Dimensionality and Heterogeneity on Surfactant-Enhanced Solubilization of Non-Aqueous Phase Liquids in Porous Media, M.S. Thesis, Boulder: University of Colorado, 1996, 152 p.

[9] Gaudet J. P. Transferts d'eau et de solutés dans les sols non saturés. Thèse Mesures et simulations, Grenoble : Université scientifique et médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble, 1978, 241 p.

[10] Geller J.T., Hunt J.R. Mass Transfer from Nonaqueous Phase Organic Liquids in Water-Saturated Porous Media, Water Resources Research, 1993, vol. 29, n° 4, pp. 833-845.

[11] Imhoff P.T. Dissolution of a Nonaqueous Phase Liquid in Saturated Porous Media, Thesis, Princeton: Princeton University, 1992, 344 p.

[12] Imhoff P.T., Jaffé P.R., Pinder G.F. An Experimental Study of Complete Dissolution of a Nonaqueous Phase Liquid in Saturated Porous Media, Water Resources Research, 1993, vol. 30, n° 2, pp. 307-320.

[13] Imhoff P.T., Gleyzer S.N., McBride J.F., Vancho L.A., Okuda I., Miller Cass T. Cosolvent-Enhanced Remediation of Residual Dense Nonaqueous Phase Liquids: Experimental Investigation. Environmental Science & Technology, 1995, vol. 29, n° 8, pp. 1966-1976.

[14] Jaehyun C., Annable M.D. Characterization of pore scale NAPL morphology in homogeneous sands as a function of grain size and NAPL dissolution, Chemosphere, 2005, vol. 61, pp. 899-908.

[15] Jaehyun C., Annable M.D., Rao C., Suresh P. Measured Mass Transfer Coefficients in Porous Media Using Specific Interfacial Area, Environmental Science & Technology, 2005, vol. 39, n° 20, pp. 7883-7888.

[16] Khachikian C., Harmon T.C. Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Porous Media: Current State of Knowledge and Research Needs, Transport in Porous Media, 2000, vol. 38, n° 1-2, pp. 3-28.

[17] Lamarche P. Dissolution of Immiscible Organics in Porous Media, PhD Thesis Civil Engineering, Waterloo: University of Waterloo, 1991, 342 p.

[18] Lefebvre R. Écoulement multiphase en milieux poreux, notes de cours, Québec : Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre & Environnement, 2006, 371 p.

[19] MacKinnon L.K., Thomson N.R. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of perchloroethylene pool using permanganate, Journal of Contaminant Hydrology, 2002, vol. 56, pp. 49-74.

[20] Marsily G. de, Hydrogéologie quantitative, Paris : Masson éditions, 1981, 215 p.

[21] Maxime N. Ecoulements dans les milieux poreux : rapport de stage DEA, DEA Mécanique Energétique, Marseille : Ecole Doctorale Mécanique, Physique et Modélisation Université de Provence, Marseille, 2003, 34 p.

[22] Midoux N. Ecoulements dans les milieux poreux, notes de cours, 1967, 75 p.

[23] Miller C.T., Poirier-McNeill M.M., Mayer A.S. Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. Water Resources Research, 1990, vol. 26, n° 11, pp. 2783-2796.

[24] Miller C.M., Valentine R.L., Roehl M.E., Alvarez P. Chemical and Microbiological Assessment of Pendimethalin-Contaminated Soil after Treatment with Fenton's Reagent, Water Research, 1996, vol. 30, n°11, pp. 2579-2586.

[25] Nambi I.M., Powers S.E. Mass Transfer Correlations for Nonaqueous Phase Liquid Dissolution from Regions with High Initial Saturations, Water Resources Research, 2003, vol. 39, n° 2, 1030-1044.

[26] Pairoys F. Etude expérimentale et numérique des écoulements eau/huile dans les milieux poreux vacuolaires, Thèse Mécanique, Bordeaux : Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur, Université Bordeaux 1, 2004, 113 p.

[27] Pankow J.F., Cherry J.A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater History, Behaviour and Remediation, Portland : Waterloo Press, 1996, 522 p.

[28] Pfannkuch H.O. Determination of the contaminant source strength from mass exchange processes at the petroleum-ground-water interface in shallow aquifer systems, In: Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water—Prevention, Detection, and Restoration, Houston, TX. Natl. Water Well Assoc., Worthington, 1984, pp. 111–129.

[29] Powers S.E., Abriola L.M, Dunkin J.S., Weber W.J.Jr. Phenomenological models for transient NAPL-water mass-transfer processes. Journal of Contaminant Hydrology, 1994 a, vol. 16, pp. 1-33.

[30] Powers S.E., Abriola L.M., Weber W.J.Jr., An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates, Water Resources Research, 1994 b, vol. 30, n° 2, pp. 321-332.

[31] Saba T.A., Illangasekare T.H. Effect of Groundwater Flow Dimensionality on Mass Transfer from Entrapped Nonaqueous Phase Liquid Contaminants, Journal of Contaminant Hydrology, 2000, vol.51, n°1-2, pp. 63-82.

[32] Saba T.A., Illangasekare T.H., Ewing J.E. Investigation of Surfactant-Enhanced Dissolution of Entrapped Non-Aqueous Phase Liquid Chemicals in a Two Dimensional Groundwater Flow Field, Journal of Contaminant Hydrology, 2001, vol. 51, pp 63-82.

[33] Saripalli P.K., Rao P.S.C., Annable M.D. Determination of specific NAPL- water interfacial areas of residual NAPLs in porous media using the interfacial tracers technique. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, vol. 30, pp. 375-391.

[34] Siegrist R.L., Urynowicz M.A., Crimi M.L., Lowe K.S. Genesis and effects of particles produced during in situ chemical oxidation using permanganate, Journal of Environmental Engineering, 2002, vol. 128, pp. 1068–1079.

[35] Wilson J.L., Conrad S.H. Is physical displacement of residual hydrocarbons a realistic possibility in aquifer restoration. In: Proceedings, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration, National Water Well Association, Dublin, 1984, pp. 274–298.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

La problématique liée à la pollution des sols a des spécificités qui la différencient très nettement de celle de l'air ou de l'eau. Les procédés de traitement, en général, très coûteux et peu efficaces rencontrent des problèmes d'application dus à l'hétérogénéité des milieux, à l'inaccessibilité des sources, les polluants présents… Ils sont souvent des variantes, voire des évolutions, des procédés industriels classiques, pour lesquels les études nécessaires d'adaptation et d'optimisation, n'ont pas été réalisées, faute de temps et des moyens.

Parmi les procédés de traitement des sols et des nappes, l'oxydation chimique in situ semble adaptée au traitement des solvants chlorés, bien que la mise en œuvre du procédé et les conditions d'opération n'aient pas été réellement optimisées, avec des surcoûts évidents de sur-dimensionnement et des efficacités moindres. Nous nous sommes attachés dans ce travail, à l'étude des phénomènes physico-chimiques à la base du procédé (transfert de matière et réaction chimique), afin de progresser dans leur compréhension et contribuer ainsi à l'optimisation du procédé. Nous avons choisi pour cela le perchloroéthylène en tant que polluant, et le permanganate de potassium comme oxydant.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de mettre au point une méthode d'analyse du composé d'intérêt, reproductible et fiable. La méthode développée est basée sur la micro-extraction en phase solide qui permet la séparation du PCE de la phase aqueuse sous une forme directement utilisable pour analyse en chromatographie en phase gaz, avec un nombre de manipulations réduite. Avec cette méthode, la solubilité du PCE dans l'eau à 20°C a été mesurée. La valeur proposée est de 1,206 $mol.m^{-3}$, cohérente avec d'autres valeurs publiées.

La réaction d'oxydation du PCE par le $KMnO_4$ en phase aqueuse a été étudiée et son stœchiométrie, dans les conditions d'opération utilisées, vérifiée. Elle peut être représentée par l'équation :

$$3\ C_2Cl_4 + 4\ KMnO_4 + 4\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 4\ MnO_2 + 4\ KCl + 8\ HCl$$

La loi de vitesse de cette réaction a été déterminée en réacteur batch, monophasique et uniforme, dans des larges gammes de concentration des réactifs et pour des temps de réaction relativement longs. La loi proposée est de deuxième ordre par rapport au PCE et d'ordre 1,33 par rapport au $KMnO_4$.

$$r = k\, C_{PCE}^{2}\, C_{KMnO_4}^{1,33}, \quad \text{avec } k = 7{,}5\ 10^{-5}\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{2,33}\frac{1}{s}$$

Pour les paramètres cinétiques identifiés (α=2, β=1,33 et k=7,5 10^{-5} $(m^3.mol^{-1})^{2,33}.s^{-1}$) les résultats simulés sont cohérents avec les données expérimentales. Nous avons constaté que, pour les paramètres proposés dans la littérature les concentrations théoriques prédites s'écartent des résultats expérimentaux pour des temps de réaction supérieurs à 150 minutes.

Le réacteur fermé a été aussi utilisé pour la caractérisation cinétique de la réaction d'oxydation du PCE en phase organique. Pour cela, il a été légèrement modifié par introduction d'un réservoir de taille connue (cellule de Lewis). Deux cellules de tailles différentes ont été utilisées, afin d'obtenir des aires interfaciales spécifiques différentes. Dans ce réacteur, l'oxydation du PCE est précédée du transfert du soluté de la phase organique pure à la phase aqueuse, la réaction pouvant avoir lieu au sein de la phase liquide ou dans le film selon les conditions de travail. Cet aspect de la cinétique réactionnelle est fondamentale, car elle permet d'établir où se trouvent les limites du procédé et assoit donc les bases pour les dépasser.

Dans les cellules de Lewis, les coefficients de transfert de matière k_L du PCE dans l'eau ont été déterminés dans des essais dits de dissolution, sans réaction chimique et par application du modèle du film stagnant. Les valeurs du coefficient de transfert obtenues sont similaires à celles publiées pour d'autres solvants chlorés :

k_L = 4,0 10^{-6} $m.s^{-1}$ pour la cellule 1 (a =0,285 m^{-1})
k_L = 3,5 10^{-6} $m.s^{-1}$ pour la cellule 2 (a =10,618 m^{-1})

Connaissant la loi de vitesse de la réaction, le coefficient de transfert dans les conditions d'opération et les concentrations d'oxydant pendant les expériences, il est possible de calculer le nombre de Hatta, pour une réaction générique d'ordre $m+n$:

$$Ha = \frac{1}{k_L}\sqrt{\frac{2}{m+1}k\ D_A(C_A^i)^{m-1}(C_B^L)^n}$$

Ce critère adimensionnel compare dans le film le flux de réaction et celui du transfert, permettant d'identifier les différents régimes de fonctionnement possibles. Dans les conditions expérimentales utilisées, des valeurs de Ha allant de 0,03 à 3,6 ont été observées, fonction particulièrement de la concentration d'oxydant, qui montrent une certaine importance vis-à-vis de la mise en œuvre et de la conduite du procédé :

- lorsque l'oxydant se trouve en grand excès, le contrôle de la réaction est exercé par le transfert, la réaction a lieu dans le film et la réaction a une certaine capacité de pompage. Dans ces conditions, favoriser la création d'une grande aire interfaciale optimise le procédé ;

- lorsque la concentration d'oxydant faible (oxydant limitant), la vitesse de la réaction devient beaucoup plus petite que la capacité du film à transférer la matière. La réaction a lieu au sein de la phase liquide et le transfert est inférieur au maximal possible, car le PCE s'accumule dans la phase aqueuse. Le développement d'une grande surface d'échange n'améliore pas le procédé, qui sera par contre favorisée par une rétention liquide élevée ;

- le travail à des concentrations intermédiaires (proches des rapports stœchiométriques) montre des phénomènes compétitifs, pouvant changer facilement en fonction des conditions de travail, notamment par consommation de l'oxydant. Dans ces conditions, afin d'optimiser le procédé, il est nécessaire de disposer d'une aire interfaciale importante, mais aussi d'une grande rétention liquide.

Les conditions d'opération, et notamment le type de contacteur, ayant une importance non négligeable sur les coefficients de transfert, l'étude a été étendue vers un type de

réacteur simulant davantage les sols pollués. Un travail similaire a donc été réalisé en colonne de laboratoire. Un milieu poreux modèle a été constitué avec de particules de sable de distribution granulométrique étroite autour de 350 µm. Des protocoles de préparation du milieu poreux et de simulation des sources de pollution ont été élaborés et caractérisés. La caractérisation hydrodynamique du système par la DTS permet de considérer que l'écoulement dans la colonne est de type piston. Des expériences ont été réalisées pour deux taux de saturation en PCE (en dessous de 5%) et avec trois concentrations d'oxydant.

Comme dans les réacteurs à réservoirs, le transfert de matière a été étudié de manière indépendante et des coefficients de transfert ont été proposés. Une difficulté additionnelle dans le milieu poreux a été l'évaluation des aires interfaciales développées. Cette difficulté conduit à estimer les coefficients de transfert avec une incertitude plus importante.

Les valeurs de $k_L a$ déterminées expérimentalement on été comparées aux valeurs calculées par les corrélations empiriques Gilland-Sherwood, montrant un très bon accord. Les résultats proposés pour les conditions de travail sont :

- Pour $\theta_{PCE} = 2{,}36\ \% \rightarrow k_L a = 0{,}021\ s^{-1}$
- Pour $\theta_{PCE} = 4{,}84\ \% \rightarrow k_L a = 0{,}028\ s^{-1}$
- Dans les deux cas k_L est comprise entre $1\ 10^{-6}$ m.s^{-1} et $4\ 10^{-6}$ m.s^{-1}

Comme précédemment, à partir des valeurs de k_L, de la vitesse de la réaction et des concentrations en oxydant, les valeurs de Ha peuvent être estimées. Les résultats obtenus sont tout à fait équivalents à ceux déterminés en réacteur fermé.

Ces résultats montrent en outre quelques uns des aspects fondamentaux du procédé qui restent à explorer. Il serait par exemple intéressant, à la vue de ces résultats, de connaître la composition réelle des phases lors de l'application du procédé, car elle revêt une importance majeure dans la détermination de la vitesse vraie de la réaction. Ainsi, déterminer la concentration locale de $KMnO_4$ lors de l'application du procédé permettrait

de savoir (et donc éventuellement d'éviter) des situations de contrôle cinétique, qui réduisent fortement l'efficacité globale du procédé.

Il reste bien sûr à évaluer le rôle de la rétention liquide sur l'efficacité de la réaction, et cela même dans les cas où le transfert apparaît comme limitant. En effet, nous avons observé pendant la réalisation des essais d'oxydation en colonne, que la concentration de PCE dans l'effluent de la colonne n'est jamais nul, et cela même pour la concentration maximale d'oxydant. Il est d'ailleurs intéressant de comparer ce résultat à celui obtenu dans le réacteur fermé à réservoir, avec des concentrations élevées de $KMnO_4$ (Exp. E et F, limitées aussi par le transfert), pendant lesquelles la concentration de PCE dans la phase aqueuse du réacteur était très faible ou nulle. Or la rétention liquide du réacteur batch et bien évidement très supérieure à celle de la colonne.

Cela montre, in fine, que les deux phénomènes à la base de l'oxydation du PCE_{DNAPL} restent très compétitifs, les valeurs du nombre de Hatta étant que très rarement supérieurs à trois, ou alors, que les valeurs délimitant les différents régimes sont éventuellement à ajuster dans les cas des réactions d'ordre total élevé. Dans tous les cas, les implications en termes de l'application du procédé sont extrêmement importantes en vue de l'optimisation, car générer une grande surface d'échange pourrait être moins intéressant que favoriser la rétention liquide, sauf si l'on travaille avec des concentrations d'oxydant très supérieures à celles habituelles (environ 5 $g.L^{-1}$), avec le coût économique que cela engendrerait.

NOMENCLATURE

Nomenclature

a	-coefficient stœchiométrique	-
	-rayon externe de la fibre de silice (chapitre II)	m
	-aire interfaciale spécifique (interface de transfert rapporté à l'unité de volume de réacteur)	$m^2.m^{-3}$
$A_{DNAPL/eau}$	interface de transfert entre le DNAPL et l'eau	m^2
$Å$	angström	m
b	-rayon externe du polymère	m
	-coefficient stœchiométrique	-
$\bar{C}$	moyenne arithmétique de concentration	$mol.m^{-3}$
C_{PCE}	concentration du PCE dans l'eau	$mol.m^{-3}$
C_e	concentration d'un soluté dans l'eau	$mol.m^{-3}$
C_e^i	concentration du soluté à l'interface côté aqueuse	$mol.m^{-3}$
C_e^*	concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse	$mol.m^{-3}$
C_{PCE}^L	concentration du PCE au sein de la phase aqueuse	$mol.m^{-3}$
C_o^i	concentration d'un soluté dans la phase organique en voisinage de l'interface	$mol.m^{-3}$
CV_r	coefficient de variation de la reproductibilité	
d	diamètre de la particule	m
D_{PCE}	coefficient de diffusion du PCE	$m^2.s^{-1}$
Da	Darcy (unité de perméabilité)	m^2
E	énergie d'activation	$kJ.mol^{-1}$
E°	potentiel d'oxydo-réduction	V
F_m	flux maximal transféré	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
G	énergie libre molaire	$J.kg^{-1}$
h	charge hydraulique	m
H_A	constante de Henry	$Pa.m^3.mol^{-1}$
J	densité de flux de matière	$mol.m^{-2}.s^{-1}$

k	-constante de vitesse	
	-perméabilité intrinsèque	m^2
k_0	facteur pré-exponentiel	-
k_L	coefficient de transfert de matière	$m.s^{-1}$
k_{La}	vitesse de transfert de matière	s^{-1}
k_{obs}	pseudo constante cinétique	s^{-1}
K	coefficient de perméabilité	$m.s^{-1}$
m_{PCE}	masse du PCE	kg
m_s	masse du solide	kg
n_{PCE}	nombre de mol de PCE	-
N	nombre de gouttes de DNAPL	-
N_{PCE}	densité de flux de PCE transferé	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
p_A	pression partielle du composé A dans la phase gaz	Pa
P_c	pression capillaire	Pa
Q	débit volumique de fluide	$m^3.s^{-1}$
r	-vitesse de la réaction chimique	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
	-rayon moyen du DNAPL	m
r_p	-rayon moyen des pores	m
	-vitesse expérimentale du processus	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
R	constante de gaz parfait	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
s	fréquence de remplacement (ou renouvellement)	s
S_{PCE}	solubilité du PCE dans l'eau	$mol.m^{-3}$
SD	déviation standard	-
t	temps	s
T	température	°C
u	vitesse moyenne réelle du fluide dans les pores	$m.s^{-1}$
U	coefficient d'uniformité	-
v	vitesse superficielle	$m.s^{-1}$
V	volume	m^3
V_p	volume poreux	m^3
$V_{p\text{-}DNAPL}$	volume poreux occupé par le DNAPL	m^3

$V_{p\text{-}i}$	volume poreux de la zone *i*	m^3
V_T	volume total du réacteur	m^3
z	épaisseur	m

Lettres grecques

α	ordre partiel de réaction	-
β_i	-variables (équation 5.13)	-
	ordre partiel de réaction	-
γ	ordre partiel de réaction	-
δ_L	épaisseur du film stagnant	m
ε	porosité	-
Θ_i	degré de saturation par rapport au constituant *i*	%
μ	viscosité dynamique	Pa.s
π	3,1415…	-
Π_i	produit de *i*	-
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	tension superficielle	$N.m^{-1}$
τ	temps de passage	s

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1.01 Modèle conceptuel du processus de transport des vapeurs à partir d'un déversement de DNAPL 34
Figure 1.02 Comportement du DNAPL dans le souterraine 36
Figure 1.03 Rayon hydraulique Rh et rayon d'action Ra d'une injection. 42
Figure 1.04 Distribution hypothétique du DNAPL résiduelle dans la zone saturée du sous-sol 45
Figure 1.05 Mécanisme d'oxydation du PCE avec $KMnO_4$ 48

Chapitre II

Figure 2.01 Représentation schématique du système de micro-extraction en phase solide par immersion de la fibre dans une solution. 63
Figure 2.02 Influence de l'agitation sur la micro-extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm. 67
Figure 2.03 Influence du temps d'immersion sur la micro-extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm. 68
Figure 2.04 Taux d'extraction du PCE déterminé pour un temps d'immersion de 10 min en présence de différentes concentrations de sel sur fibre PDMS 100 µm. 70
Figure 2.05 Influence du pH sur le taux d'extraction du PCE sur fibre PDMS 100 µm... 71
Figure 2.06 Coefficient de variation de la reproductibilité de la méthode d'analyse 72
Figure 2.07 Effet de la concentration totale et du temps de stabilisation sur la concentration 74
Figure 2.08 Chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de PCE dissout pour différents temps de stabilisation : a) 600 heures et b) 840 heures. 75
Figure 2.09 Détermination expérimentale de la solubilité du PCE dans l'eau 76

Chapitre III

Figure 3.01 Représentation schématique du réacteur 88
Figure 3.02 Concentration de Cl^- en fonction de la quantité du PCE oxydé à volume du mélange réactionnel constant. 92
Figure 3.03 Consommation du $KMnO_4$ dans le réacteur en fonction du PCE oxydé 93
Figure 3.04 Evolution du pH et de la conductivité de la phase aqueouse pendant l'essais appelé « test » 94
Figure 3.05 Evolution de la concentration de PCE dans le réacteur 96
Figure 3.06 Evolution de la concentration de PCE en solution dans experiences 2 à 4. ... 96
Figure 3.07 Evolution de $1/C_{PCE}$ avec le temps pour les expériences en excès de $KMnO_4$ (Exp. 1 à Exp. 4) 97
Figure 3.08 Représentation ln-ln des valeurs de k_{obs} déterminées expérimentalement versus les concentrations initiales de $KMnO_4$, pour Exp. 1 à Exp. 4. 99
Figure 3.09 Validation de l'ordre partial β : comparaison de la fonction $1/C_{KMnO4}^{0.33}$ avec les résultats expérimentaux en fonction du temps de réaction pour Exp. 5 à Exp. 7 101
Figure 3.10 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 8. 102
Figure 3.11 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 9. 103
Figure 3.12 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 8. 104
Figure 3.13 Evolution avec le temps des concentrations des espèces chimiques dans réacteur pour l'expérience 9. 104

Chapitre IV

Figure 4.01 Profils de concentration d'un soluté (PCE) dans un système à deux phases non miscibles en contact 112

Figure 4.02 Profils de concentration d'un soluté (par exemple PCE) suivant la direction « z » du transfert, pour le modèle du film stagnant de Whitman. 114
Figure 4.03 Parcours suivi par un élément de volume pour les modèles de renouvellement à l'interface.....116
Figure 4.04 Profils de concentration au voisinage de l'interface dans le cas générale du transfert d'un soluté A suivi d'une réaction chimique.....122
Figure 4.05 Profils de concentration au voisinage de l'interface en fonction des valeurs du critère de Hatta.....128
Figure 4.06 Représentation schématique du réacteur 133
Figure 4.07 Représentation schématique de la surface de transfert PCE_{DNAPL}/eau.....133
Figure 4.08 Evolution avec le temps de la concentration de PCE dissout dans l'eau pour differents hauteurs initiales de phase DNAPL dans les cellules.....137
Figure 4.09 Evolution de la concentration de PCE dissout dans la phase aqueuse en fonction du temps. 139
Figure 4.10 Evolution des concentrations de PCE dissout dans la phase aqueuse. a) lors de l'utilisation de la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}) et b) lors de l'utilisation de la cellule 2 (a =10,618 m^{-1}). 141
Figure 4.11 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse. 143
Figure 4.12 Evolution de la concentration normalisée de $KMnO_4$ dans la phase aqueuse. 144
Figure 4.13 Evolution de la quantité normalisée de PCE_{DNAPL} dans les récipients pour les expérimentations A à G.....145
Figure 4.14 Evolution de la concentration de PCE lors de l'expérience C réalisée dans la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}).....147
Figure 4.15 Evolution de la concentration de PCE lors de l'expérience D réalisée dans la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}).....147
Figure 4.16 Critère de Hatta calculé pour les différents essais et évolution pour pendant la durée de l'expérience en fonction des conditions expérimentales. 150
Figure 4.17 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience F. 151

Figure 4.18 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience E. 152
Figure 4.19 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience C. 153
Figure 4.20 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience D..... 154
Figure 4.21 Evolution du facteur d'accélération E en fonction du temps pour l'expérience D..... 155
Figure 4.22 Evolution de la concentration de Cl^- dans la phase aqueuse dans l'expérience G..... 156
Figure 4.23 Evolution du facteur d'accélération E_A en fonction du temps pour l'expérience G. 156
Figure 4.24 Evolution du facteur d'accélération, E_A en fonction de la valeur de Ha. a) pour la cellule 1 (a= 0,285 m^{-1}) et b) pour la cellule 2 (a=10,618 m^{-1}). 157

Chapitre V

Figure 5.01 Variation de la porosité d'un milieu poreux en fonction de l'échelle sur laquelle la mésure est effectué 169
Figure 5.02 Distribution d'un contaminant DNAPL dans un milieu poreux partiellement saturé en eau. 173
Figure 5.03 Détermination de l'aire interfaciale a dans un système PCE_{DNAPL}/eau en milieu poreux..... 178
Figure 5.04 Schéma du dispositif expérimental pour les essais en colonne d'oxydation du PCE en système hétérogène..... 181
Figure 5.05 Représentation schématique du système d'injection du PCE_{DNAPL} dans le milieu poreux saturé. 183
Figure 5.06 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 90 µm 188

Figure 5.07 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 350 µm.....189
Figure 5.08 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 750 µm.....189
Figure 5.09 Concentration normée de PCE dans la phase aqueuse en sortie de la colonne en fonction du nombre de volumes poreux pour un lit constitué de particules de sable de 1550 µm.....190
Figure 5.10 Evolution théorique de la concentration lors de la dissolution d'une phase DNAPL dans un milieu poreux, après la mise en régime et la phase de stabilisation initiale atteinte. 190
Figure 5.11 Concentrations pseudo-stationaires normées de PCE en sortie de colonne pour tous les essais réalisés. 191
Figure 5.12 Courbes F de la DTS obtenues pour les trois expériences réalisées à l'aide d'une injection échelon de concentration.....192
Figure 5.13 Courbes $E(\theta)$ expérimentales et théoriques déterminées sur trois colonnes. 193
Figure 5.14 Evolution de la concentration normée de PCE dans les effluents des colonnes pendant les essais de dissolution MP-1 et MP-5. 195
Figure 5.15 Distribution du PCE_{DNAPL} (coloré avec SUDAN IV) dans deux milieux poreux initialement saturés en eau et constitués par des billes de verre de : a) 90 µm et b) 1550 µm. 199
Figure 5.16 Représentation hypothétique de la distribution de PCE_{DNAPL} dans le milieu poreux.....200
Figure 5.17 Evolution de la concentration d'oxydant en sortie des colonnes.....202
Figure 5.18 Identification des zones de comportement spécifique dans la colonne.....204
Figure 5.19 Visualisation de la zone 1 à la fin d'un essai d'oxydations : C_{KMnO4} = 63,32 $mol.m^{-3}$. 205
Figure 5.20 Résultats expérimentaux et théoriques (équation 5.26) de concentration de PCE en sortie de colonne, lors des essais de dissolution. Essai MP-1. 208
Figure 5.21 Résultats expérimentaux et théoriques (équation 5.26) de concentration de PCE en sortie de colonne, lors des essais de dissolution. Essai MP-5.. 208

Figure 5.22 Evolution de la concentration de PCE dans l'effluent de la colonne lors des essais d'oxydation a) θ_{DNAPL}=2,36% b) θ_{DNAPL}=4,84%. 210

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1.01 Principales propriétés physico-chimiques des huit solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés dans les cas de pollution 31
Tableau 1.02 Potentiel d'oxydoréduction de quelques oxydants et indications sur les classes des polluants pour lesquelles leur utilisation est recommandée ou non, en fonction de leur réactivité. 44

Chapitre II

Tableau 2.01 Valeurs de la solubilité du PCE dans l'eau déminéralisée à 25°C référencées dans la littérature scientifique. 62
Tableau 2.02 Composition des solutions utilisées pour l'étude de l'influence de la matrice. 69
Tableau 2.03 Quantités de PCE_{DNAPL} utilisées pour la détermination de la solubilité du PCE dans l'eau. 73
Tableau 2.04 Influence du temps de stabilisation sur la concentration de PCE en phase aqueuse (Concentration « totale » 1000 $mg.L^{-1}$) 74

Chapitre III

Tableau 3.01 Concentrations initiales en PCE et $KMnO_4$ utilisées dans les études de cinétique 89
Tableau 3.02 Paramètres cinétiques obtenus par régression linéaire pour un modèle de pseudo-deuxième ordre lors de l'oxydation du PCE en excès de $KMnO_4$. 98
Tableau 3.03 Ordonnée à l'origine et pente des expériments 5 à 7, obtenus avec un modèle cinetique d'ordre partiel $\beta = 1{,}33$ pour la concentration en $KMnO_4$ 101

Chapitre IV

Tableau 4.01 Caractéristiques géométriques des réservoirs de PCE_{DNAPL} utilisés expérimentalement. 133
Tableau 4.02 Conditions initiales utilisées dans l'étude de la cinétique d'oxydation en système bi-phasique. 135
Tableau 4.03 Paramètres physiques et critères sans dimensions déterminés pour les différents essais. 149

Chapitre V

Tableau 5.01 Corrélations de type Gilland-Sherwood de transfert de matière pour des systèmes NAPL/eau. 176
Tableau 5.02 Paramètres de remplissage des colonnes pour les études de distribution de temps de séjour 182
Tableau 5.03 Conditions opératoires des essais préliminaires. 186
Tableau 5.04 Conditions expérimentales initiales des essais de dissolution et d'oxydation. 187
Tableau 5.05 Propriétés de la colonne et paramètres d'écoulement 193
Tableau 5.06 Comparaison des valeurs $k_L a$ calculées à partir de données expérimentales des essais de dissolution et par application des corrélations de type Gilland-Sherwood. 197
Tableau 5.07 Estimation des aires interfaciales générées lors de l'injection de PCE_{DNAPL}. 200
Tableau 5.08 Valeurs du critère de Ha dans les essais d'oxydation en milieu poreux. 202

ANNEXE A

Annexe A Caractérisation des dispositifs expérimentaux par la distribution de temps de séjours

A.1. Introduction

La caractérisation de l'écoulement dans les réacteurs utilisés dans le cadre de nos études a été réalisée en appliquant l'approche systémique de la détermination de la distribution de temps de séjours (DTS). La méthode consiste dans l'identification, sans perturber le système, des grandeurs globales telles que le volume poreux utile et les temps de séjour des éléments de fluide dans le réacteur, t_s. Ces temps de séjour dépendent du régime hydrodynamique et de la géométrie du réacteur [VILLERMAUX, 1993]. Le principe de la méthode est basé sur l'analyse du comportement d'un système ouvert suite à une perturbation externe connue. La perturbation est réalisée par injection d'un traceur non réactif. Les traceurs sont des espèces chimiquement stables et facilement mesurables qui ont le même comportement en écoulement que le fluide dans lequel ils se trouvent.

A.2 Caractérisation des réacteurs agités

L'objectif de ces essais est de déterminer la vitesse d'agitation pour laquelle le réacteur peut être considéré uniforme, par rapport à la phase aqueuse, et l'interface DNAPL/eau reste intègre.

L'étude a été réalisée avec le réacteur présenté dans la figure A.01, en fonctionnement continu. A l'instant t_0, une perturbation échelon a été réalisée avec une solution de traceur (KCl 0,013 mol.L^{-1}) à un débit constant de 3,7 mL.min^{-1}. L'équipement ne disposant pas de sortie pour le fluide, simultanément, une pompe aspire avec le même débit la solution aqueuse dont la conductivité, λ, est mesurée en continu.

Dans un premier temps, il a été vérifié (résultats non représentés ici) que la présence du réservoir de PCE_{DNAPL} ((2) figure A.01) ne modifie pas la DTS du réacteur.

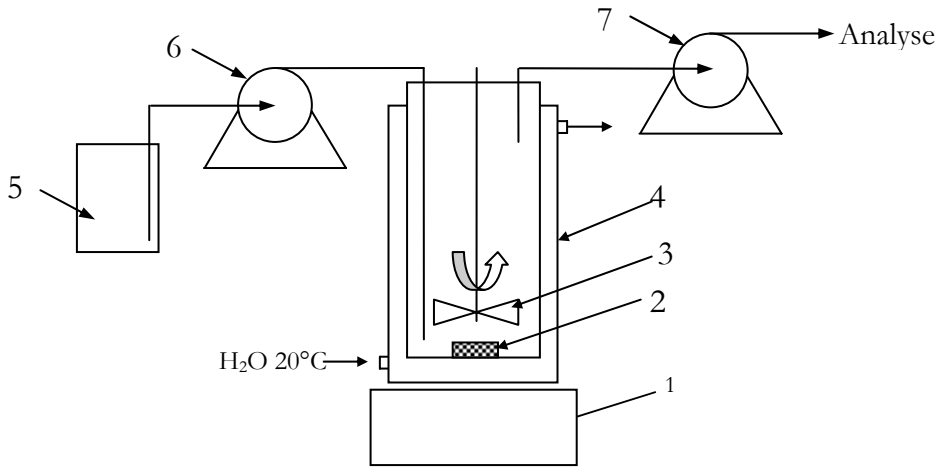


Figure A.01 Schéma du dispositif expérimental pour les essais de DTS pour le réacteur bi-phasique : 1 - plaque d'agitation magnétique, 2 - récipient en verre, 3 - agitateur magnétique, 4 - double enveloppe, 5 - réservoir traceur, 6 et 7 -pompe péristaltique.

Ensuite, trois essais ont été réalisés avec le réservoir de PCE_{DNAPL} mis en place, pour une gamme de vitesses de rotation de l'agitateur comprise entre 100 et 300 rpm (limite imposée pour ne pas perturber l'interface $PCE_{DNAPL/eau}$). Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau A.01

Tableau A.01 Conditions opératoires pour les études de DTS en réacteur agité.

	Vitesse Agitateur rpm	Q **[m³.s⁻¹]**	**V [m³]**	λ_{KCl} **[S.m⁻¹]**	**T [°C]**
Essai 1	100	$6{,}2\ 10^{-8}$	$2{,}7\ 10^{-4}$	0,13	20
Essai 2	200	$6{,}2\ 10^{-8}$	$2{,}7\ 10^{-4}$	0,13	20
Essai 3	300	$6{,}2\ 10^{-8}$	$2{,}7\ 10^{-4}$	0,13	20

Dans la figure A.02 les courbes E(t) expérimentales sont comparées avec la courbe E(t) t, calculé e avec l'éq. A.01, typique d'un réacteur parfaitement agité :

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}_s} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}_s}\right) \qquad \text{(A.01)}$$

où $\bar{t}_s$ est le temps de séjour moyen de KCl dans le réacteur.

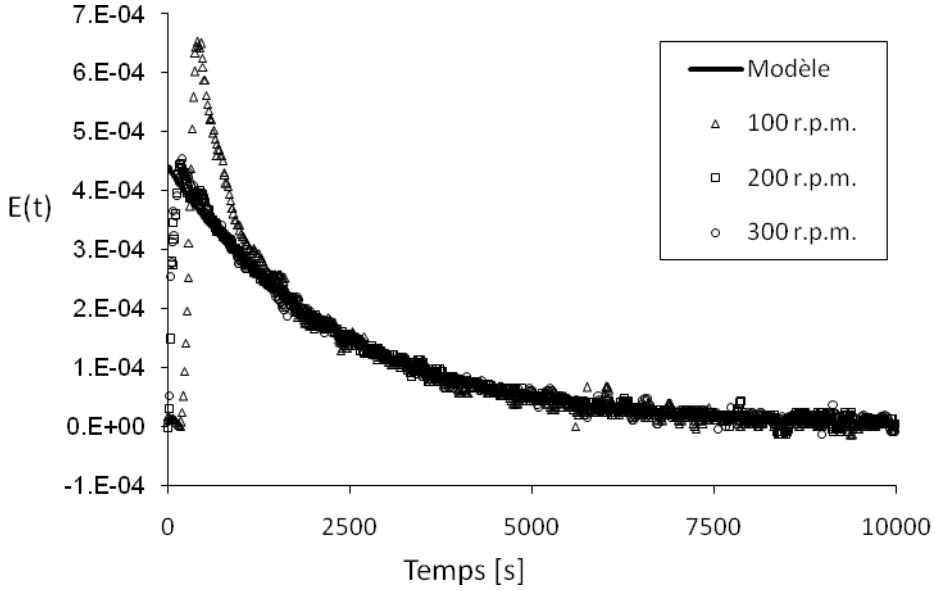


Figure A.02 Comparaison des courbes E(t) expérimentales (points) avec la courbe E(t) modèle (ligne).

Dans la figure A.02 on observe que, pour 200 et 300 rpm, la phase aqueuse est parfaitement agitée et les courbes E(t) sont pratiquement superposées avec la courbe théorique. Une vitesse moyenne de 250 a été retenue pour la suite des essais dans le réacteur fermé.

A.3 Caractérisation de l'écoulement dans les milieux poreux

Les études de DTS pour les colonnes de laboratoire ont un double intérêt : 1) de caractériser l'écoulement dans la colonne et 2) de vérifier la reproductibilité du protocole de remplissage mis au point. Les essais de DTS ont été réalisés dans des paramètres opératoires identiques aux essais de dissolution et d'oxydation (débit d'alimentation (Q = 0,1 $cm^3.min^{-1}$), hauteur du lit de sable (6,6 ± 0,1 cm) et température (20° C)).

Une fois le milieu poreux défini (§5.4.1) et le protocole de remplissage mis au point (§5.3.2.1), 3 colonnes préparées de manière similaire ont été analysées. A l'instant t_0, une injection-échelon (KCl 0,013 $mol.L^{-1}$) a été réalisée. Ensuite, l'évolution avec le temps de

la concentration du traceur (Cl^-) a été suivie. L'analyse du Cl^- a été réalisée conformément à la section §3.3.5. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau A.02.

Tableau A.02 Paramètres opératoires pour les études de DTS.

	$H_{lit\ sable}$ [m]	V_T [m^3]	m_{sable} [kg]	Q [$m^3.s^{-1}$]
Colonne 1	$6{,}70\ 10^{-2}$	$5{,}26\ 10^{-6}$	$7{,}98\ 10^{-3}$	$1{,}67\ 10^{-9}$
Colonne 2	$6{,}50\ 10^{-2}$	$5{,}10\ 10^{-6}$	$8{,}00\ 10^{-3}$	$1{,}67\ 10^{-9}$
Colonne 3	$6{,}60\ 10^{-2}$	$5{,}18\ 10^{-6}$	$7{,}95\ 10^{-3}$	$1{,}67\ 10^{-9}$

Les résultats des études de DTS en colonne ont été présentés dans la §5.4.2. Les bases du modèle d'écoulement piston à dispersion axiale peuvent être retrouvées dans [VILLERMAUX, 1993, LEVENSPIEL, 1972].