

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ**

**PRÉPARÉE À L'INSTITUT UTINAM**

École doctorale n°553

Carnot Pasteur

Doctorat de chimie

Par

M. MAIRE Julien

## **Développement de techniques pour la remédiation d'aquifères pollués par des composés organochlorés**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 29 octobre 2018

### Composition du Jury :

Mme CELLE-JEANTON Hélène	Professeure, Laboratoire Chrono-Environnement, UBFC	Examinatrice Présidente du Jury
M. IGNATIADIS Ioannis	Expert scientifique, Docteur d'État, BRGM	Rapporteur
M. MARTEL Richard	Professeur, INRS (Canada)	Rapporteur
M. FATIN-ROUGE Nicolas	Maître de conférences, Institut UTINAM, UBFC	Directeur de thèse
Mme FILIÂTRE Claudine	Professeure, Institut UTINAM, UBFC	Invitée
M. CAZAUX David	Responsable remédiation environnementale, INOVYN	Invité
M. JOUBERT Antoine	Responsable scientifique, SERPOL	Invité



Développement de techniques pour la remédiation  
d'aquifères pollués par des composés organochlorés

---

Julien Maire



*À la mémoire de ma tante Myriam, qui m'a donné  
tellement plus que juste le goût des sciences.  
Avec la profonde tristesse de ne pas pouvoir  
partager cet accomplissement ensemble.*



# Remerciements

Mes premiers remerciements sont adressés à l'ADEME qui, en accompagnant financièrement le projet SILPHES, m'a permis de réaliser ce travail. Mes remerciements sont adressés tout particulièrement à Guillaume Masselot pour son suivi du projet.

Les rapporteurs, Ioannis Ignatiadis et Richard Martel, l'examinatrice, Hélène Jean-ton, ainsi que les membres du jury invités, Claudine Filiâtre, David Cazaux et Antoine Joubert, me font l'honneur de consacrer une partie de leur temps à l'évaluation de ce travail. Merci.

Merci à Sylvain Picaud, directeur du laboratoire, et Patrick Fievet, à la tête de l'équipe NCM, pour leur accueil au sein de leurs équipes.

Je remercie Nicolas pour l'encadrement de ces travaux. J'aurai appris beaucoup durant ces quelques années. Merci pour la liberté et la confiance que tu m'as accordées pour développer de nouvelles méthodes au laboratoire et pour l'importance de certaines tâches que tu as pu me confier. Toutes ces expériences m'ont rendu plus grand qu'à mon arrivée.

Je tiens à remercier également tous les partenaires du projet SILPHES pour les échanges et la bonne humeur, lors des copils, sur le terrain ou en colloque. Ces moments étaient d'enrichissants moments hors de la routine du laboratoire. Merci Delphine pour ta camaraderie, en particulier lors de l'essai colonne d'un mètre. Un grand merci à Antoine, pour les nombreux bons moments passés ensemble. Merci aussi aux deux autres membres de la *team* Battelle : David et Alain. Merci à vous trois de m'avoir embarqué dans votre voiture à travers la Californie : « *Amazing!* ». En espérant d'autres occasions de travailler à nouveau ensemble.

Merci aux collègues, doctorants et stagiaires pour leur contribution, chacun à leur manière, à ces résultats : Mahmoud, Amandine, Anthony, Yan, Pierre-Alexandre, Charles, Sofia, Hida... Merci Iheb et Samaleh pour la bonne ambiance de travail que vous créez au quotidien. Merci à Nathalie sur qui on peut compter à tout moment. Merci à Sarah de QualiO pour sa gentillesse. Enfin, un merci tout spécial à Manue, un vrai plaisir de travailler avec toi !

Ces remerciements sont aussi l'occasion de regarder un peu plus en arrière et de remercier les personnes qui m'ont amené jusqu'ici. Je pense à ma famille. On dit qu'on ne la choisit pas, je crois que je n'ai alors jamais eu autant de chance. Grand-parents, tantes et oncles, cousines et cousins, ma sœur et sa famille, quel bonheur de se sentir si bien entouré.

Merci à mes parents pour leur amour inconditionnel. Merci à vous de m'avoir encouragé à être qui je suis et d'avoir laissé ma curiosité se développer. Je vous dois beaucoup de qui je suis devenu.

Merci Ben, pour ton soutien, ta patience et ta bienveillance auxquels je n'ai pas encore décelé de limites.

Enfin, merci à mes amis, ceux qui sont présents autour de moi et ceux que la vie à éloignés, plus ou moins loin, mais qui gardent toute leur place ici.

# Structure de la thèse

Ce manuscrit est construit en cinq parties autour des articles publiés par l'auteur.

## **Partie I : Introduction générale**

Dans un premier chapitre, l'introduction aborde le contexte général des sites et sols pollués. Puis, dans le second chapitre, elle s'intéresse de façon plus détaillée aux sites contaminés par des composés organochlorés et au projet SILPHES.

## **Partie II : État de l'art**

Afin de faciliter la compréhension du reste du manuscrit, les trois premiers chapitres de cette partie sont consacrés aux théories des écoulements en milieux poreux, au comportement du surfactant et à celui de la mousse en milieu poreux. Enfin, le dernier chapitre est consacré à un état de l'art sur l'utilisation de la mousse pour la remédiation des sols.

## **Partie III : Remédiation de la zone source**

Cette partie présente les travaux de mise au point et d'évaluation de l'injection de mousse pour l'extraction des phases liquides denses non-aqueuses (DNAPL) en zone source. Chacun des trois chapitres est construit autour d'un article publié par l'auteur<sup>1</sup>. Ces derniers sont présentés dans l'ordre chronologique pour rendre compte de l'amélioration de la technologie avec le temps, du laboratoire au terrain.

## **Partie IV : Remédiation du panache**

Dans cette partie, la publication la plus récente de l'auteur rapporte la mise au point et l'évaluation d'une méthode à base de mousse pour améliorer la délivrance de dihydrogène dans le panache, afin d'y soutenir la biodégradation des composés dissous.

---

1. Les articles sont présentés dans leur version acceptée par l'éditeur, mais ont pu être modifiés légèrement pour prendre en compte les corrections demandées par les membres du jury.

## **Partie V : Conclusion générale**

Elle récapitule les avancées réalisées au cours de cette thèse, les replace dans l'état des connaissances actuelles, et dresse des perspectives pour l'avenir.

La bibliographie, le glossaire et la nomenclature, tous trois communs à l'ensemble du manuscrit, sont disponibles à la fin de ce dernier.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Contexte général : Sites et sols pollués, état des lieux</b>	<b>3</b>
1.1	Les sols et les eaux, deux ressources fragiles au destin lié . . . . .	3
1.2	Les contaminations d'origine anthropique . . . . .	6
1.3	Traitement des contaminations anthropiques . . . . .	12
1.4	Résumé . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Contexte détaillé : Sites contaminés par des DNAPL et projet SILPHES</b>	<b>23</b>
2.1	Sites contaminés par des DNAPL . . . . .	23
2.2	Projet SILPHES . . . . .	32
2.3	Résumé . . . . .	40
<b>II</b>	<b>État de l'art</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>Écoulements en milieux poreux</b>	<b>45</b>
3.1	Écoulements monophasiques . . . . .	45
3.2	Écoulements polyphasiques . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Surfactants et propriétés</b>	<b>61</b>
4.1	Structure et typologie des surfactants . . . . .	61
4.2	Comportement des surfactants en solution . . . . .	63
4.3	Effets des surfactants sur les systèmes physiques . . . . .	65
<b>5</b>	<b>La mousse en milieux poreux</b>	<b>75</b>
5.1	Caractéristiques de la mousse en milieux poreux . . . . .	75
5.2	Processus dynamiques de la mousse en milieux poreux . . . . .	77
5.3	Considérations pratiques . . . . .	84
5.4	Modélisation et prédiction . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Utilisation de solutions et de mousse de surfactant pour la remédiation de sols pollués</b>	<b>97</b>
6.1	Utilisation de solutions de surfactant pour la remédiation des sols . .	98
6.2	Utilisation de la mousse pour la récupération améliorée du pétrole .	102
6.3	Utilisation de mousse pour la remédiation <i>in situ</i> des sols . . . . .	104
6.4	Résumé . . . . .	119

<b>III</b>	<b>Remédiation de la zone source</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>Mise au point et évaluation de la technologie d'extraction de DNAPL à base de mousse</b>	<b>123</b>
7.1	Résumé . . . . .	123
7.2	Abstract . . . . .	124
7.3	Introduction . . . . .	124
7.4	Material and methods . . . . .	126
7.5	Results and discussion . . . . .	132
7.6	Conclusions . . . . .	142
<b>8</b>	<b>Adaptation de la technologie d'extraction pour les sols peu profonds</b>	<b>145</b>
8.1	Résumé . . . . .	145
8.2	Abstract . . . . .	146
8.3	Introduction . . . . .	146
8.4	Material and methods . . . . .	149
8.5	Results and discussion . . . . .	154
8.6	Conclusions . . . . .	163
<b>9</b>	<b>Évaluation terrain de la technologie d'extraction</b>	<b>165</b>
9.1	Résumé . . . . .	165
9.2	Abstract . . . . .	166
9.3	Introduction . . . . .	166
9.4	Materials and methods . . . . .	169
9.5	Results and discussion . . . . .	173
9.6	Conclusions . . . . .	187
<b>IV</b>	<b>Remédiation du panache</b>	<b>189</b>
<b>10</b>	<b>Mise au point et évaluation de la technologie de délivrance améliorée de dihydrogène en nappe</b>	<b>191</b>
10.1	Résumé . . . . .	191
10.2	Abstract . . . . .	192
10.3	Introduction . . . . .	192
10.4	Material and methods . . . . .	195
10.5	Results and discussion . . . . .	201
10.6	Conclusions . . . . .	215
<b>V</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>219</b>
<b>11</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>221</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>225</b>

# Table des figures

1.1	Schéma en coupe d'un sol. . . . .	4
1.2	Schéma en coupe d'un aquifère. . . . .	5
1.3	Mécanismes de transfert du contaminant entre l'eau, l'air, et la surface du sol. . . . .	9
1.4	Poids des 7 familles de contaminants identifiées dans les sols et dans les eaux souterraines des SSP. . . . .	12
1.5	Exemple de schéma conceptuel. . . . .	15
1.6	Démarche d'interprétation de l'état des milieux. . . . .	15
1.7	Coûts et taux d'utilisation de différentes filières de traitement des sols en 2012. . . . .	20
2.1	Aspect typique d'une contamination par un DNAPL. . . . .	24
2.2	Taille médiane des panaches formés par différents contaminants. . . . .	25
2.3	Représentation schématique des stratégies de confinement <i>in situ</i> des zones sources. . . . .	26
2.4	Réduction de la concentration des contaminants dans les eaux souterraines en fonction de la réduction de masse de la zone source. . . . .	27
2.5	Représentation schématique du pompage simple et « <i>up-welling</i> » . . . . .	28
2.6	Histogramme bibliométrique de la remédiation des DNAPL. . . . .	31
2.7	Performances des principales méthodes de traitement <i>in situ</i> des zones sources à l'échelle terrain. . . . .	31
2.8	Vue aérienne du site industriel de Tavaux. . . . .	33
2.9	Schéma conceptuel du site d'études. . . . .	34
2.10	Photographie panoramique des quatre casiers étanches vus depuis la surface. . . . .	39
2.11	Photographie de l'installation pour l'expérimentation au niveau du panache . . . . .	40
3.1	Exemples de perméabilités et conductivités hydrauliques pour différents types de matériaux. . . . .	46
3.2	Illustration de la de saturation. . . . .	47
3.3	Représentation schématique des forces responsables des tensions interfaciales. . . . .	48
3.4	Angle de contact et mouillabilité. . . . .	49
3.5	Représentation schématique de la répartition pendulaire et insulaire. . . . .	49

3.6	Représentation schématique des phases mouillantes et non-mouillantes dans un pore à différentes pressions capillaires. . . . .	51
3.7	Aspect typique d'une courbe de drainage-imbibition pour un sol. . . . .	52
3.8	Courbe de perméabilité relative pour une circulation diphasique dans un milieu poreux. . . . .	53
3.9	Schéma du piégeage par « <i>snap-off</i> ». . . . .	54
3.10	Schéma du piégeage par contournement. . . . .	54
3.11	Courbes de désaturation capillaire, typiques et expérimentales. . . . .	56
3.12	Schéma du modèle pour le calcul de $N_T$ . . . . .	57
3.13	Illustration du phénomène de digitation visqueuse. . . . .	58
3.14	Simulation de l'écoulement de deux fluides pour des $N_M$ différents . . . . .	58
3.15	Représentation graphique des trois modes de déplacement observés par Lenormand <i>et al.</i> (1988) . . . . .	59
4.1	Représentation simplifiée des différents types de surfactants. . . . .	61
4.2	Représentation schématique d'un surfactant anionique absorbé à une interface eau/huile. . . . .	63
4.3	Différentes structures de micelles. . . . .	64
4.4	Évolution schématique de la tension interfaciale en fonction de la concentration de surfactant. . . . .	67
4.5	Arrangement du surfactant sur des surfaces solides hydrophiles ou hydrophobes en fonction de la concentration de surfactant. . . . .	68
4.6	Évolution schématique de la solubilité d'un composé hydrophobe en fonction de la concentration en surfactant. . . . .	69
4.7	<i>Loci</i> de solubilisation de différentes molécules dans des micelles de surfactant . . . . .	69
4.8	Échelle des différents systèmes dispersés . . . . .	70
4.9	Représentation schématique de la typologie de Winsor . . . . .	71
4.10	Représentation schématique de la mousse à différentes échelles. . . . .	72
4.11	Détermination de la moussabilité et de la stabilité de la mousse. . . . .	73
5.1	Photographie d'une lamelle à l'entrée d'un pore. . . . .	76
5.2	Aspect du gaz et de la mousse en micro-modèle. . . . .	76
5.3	Schéma des différents types de mousse rencontrés dans les sols. . . . .	77
5.4	Formation de lamelles par « <i>leave behind</i> ». . . . .	78
5.5	Formation de lamelles par « <i>snap off</i> ». . . . .	78
5.6	Formation de lamelles par « <i>lamellae division</i> ». . . . .	78
5.7	Schéma des domaines de formation des mousses fortes et faibles. . . . .	79
5.8	Murissement d'Ostwald . . . . .	80
5.9	Isotherme de pression de disjonction . . . . .	80
5.10	Effets de Gibbs-Marangoni . . . . .	82

5.11	Représentation schématique des phénomènes d'entrée, d'étalement et de pontage . . . . .	84
5.12	Représentation schématique des trois méthodes d'injection de mousse .	85
5.13	Régimes d'écoulement de la mousse en fonction de FQ . . . . .	86
5.14	Relation entre pression capillaire d'entrée, pression capillaire limite et perméabilité. . . . .	87
5.15	Vitesse de plusieurs types de mousse en fonction de la perméabilité du sol. . . . .	88
5.16	Illustration des différents comportements rhéologiques en milieux poreux anisotropes. . . . .	91
5.17	Illustration du phénomène de « <i>crossflow</i> ». . . . .	92
5.18	Vitesse de circulation de la mousse SAG en fonction de la perméabilité.	93
5.19	Illustration des différentes stratégies d'utilisation de la mousse en milieux anisotropes. . . . .	94
6.1	Schéma des différentes échelles de l'étude de la remédiation des sols. .	97
6.2	Représentation schématique des deux stratégies de SEAR. . . . .	98
6.3	Diagramme pseudo-ternaire pour la formulation de solutions de lavage.	99
6.4	Mobilisation incontrôlée d'un DNAPL lors de l'injection de surfactant. .	100
6.5	Comparaison de la propagation de l'eau et d'une solution de polymère en milieu anisotrope. . . . .	101
6.6	Schéma d'un réservoir pétrolier. . . . .	102
6.7	Bibliométrie des articles sur la mousse en EOR . . . . .	103
6.8	Taux d'utilisation des différentes méthodes d'EOR. . . . .	104
6.9	Bibliométrie des articles sur la mousse en ISER . . . . .	105
6.10	Aspect de la saturation en TCE après l'injection d'une solution de surfactant seule ou sous forme de mousse. . . . .	108
6.11	Mobilisation de p-xylène par la mousse. . . . .	109
6.12	Implantation des puits et topographie de l'aquitard du premier essai terrain. . . . .	110
6.13	Développement de la mousse dans le sol. . . . .	110
6.14	Niveaux du DNAPL avant et après traitement. . . . .	110
7.1	Grain size distribution . . . . .	127
7.2	Water retention curve for fraction of soil used in experiments . . . . .	128
7.3	SDS structure . . . . .	128
7.4	CAPB structure . . . . .	128
7.5	Tergitol 15-S-9 structure. . . . .	128
7.6	Triton-X100 structure . . . . .	129
7.7	Experimental set-up for 1- and 2-D experiments. . . . .	129
7.8	Contaminant emulsification and solubilisation vs. surfactant concentration and surface tension. . . . .	133

7.9	Gas mobility reduction factor vs. surfactant concentration. . . . .	134
7.10	Pressure gradient, effective viscosity and capillary number multiplied by interfacial tension vs. injection velocity. . . . .	135
7.11	Pressure gradient and capillary number multiplied by interfacial tension vs. foam quality for air and CO <sub>2</sub> foams . . . . .	136
7.12	Foam front progression, contaminant recovery and injection pressure vs. recovered liquid volume. . . . .	139
7.13	Scheme of possible set-up for field application. . . . .	141
7.14	Time lapse photographs of strong foam propagation and tracer diffusion during 2-D experiments . . . . .	142
8.1	DHSS structure. . . . .	150
8.2	Schematic representation of the experimental set-up. . . . .	151
8.3	Schematic representation of the three foam types in porous media. . .	153
8.4	Photographs of foam propagation and DNAPL displacement. . . . .	155
8.5	Recovered DNAPL as a function of the number of cycles achieved and MRF . . . . .	157
8.6	Recovered DNAPL as a function of the measured MRF for the increasing $\nabla P$ set points experiment. . . . .	158
8.7	Residual saturation of DNAPL as a function of capillary number. . . . .	160
8.8	DNAPL extraction as a function of injected solution volume. . . . .	160
8.9	Initial and final DNAPL repartition for SF without foam. . . . .	161
9.1	Experimental set-up. . . . .	170
9.2	Field set-up for surfactant flushing with groundwater recirculation and SFF flushing. . . . .	172
9.3	Variations of $\gamma_{o/w}$ with DHSS concentration in lab-tests. . . . .	173
9.4	Equilibrium DNAPL saturation after flushing with different surfactant concentrations. . . . .	174
9.5	Relationship between $\gamma_{o/w}$ and equilibrium DNAPL saturation. . . . .	174
9.6	Remediation technology performances. . . . .	177
9.7	$S_{DNAPL}$ vs. $N_{Ca}$ for mobilization experiments. . . . .	181
9.8	Evolution of DNAPL height in the recovery well and interfacial tension during field SEAR. . . . .	182
9.9	Variation of the water table level and DNAPL interface level in the recovery well during the foam injection test. . . . .	185
9.10	Soil sampled in the cell three weeks after the injection. . . . .	187
10.1	Experimental 2D cell set-up. . . . .	195
10.2	Photographs of H <sub>2</sub> propagation into soil during its incremental injection either alone or as a foam. . . . .	202
10.3	Evolution of $[H_2]_{outflow}$ vs. time for low volume gas injected alone or as a foam. . . . .	206

10.4	Evolution of large volume H <sub>2</sub> into soil, either alone or as a foam. . . .	208
10.5	Surfactant elution over time. . . . .	208
10.6	Evolution of [H <sub>2</sub> ] <sub>outflow</sub> over time for stabilized and unstabilized gas. . .	209
10.7	Stabilized and non-stabilized gas saturation after 300 and 130 s injections	211
10.8	Evolution of the H <sub>2</sub> concentration for stabilized and non-stabilized gas injection cases. . . . .	213
10.9	Groundwater velocity field before, during and after gas injection. . . .	214
10.10	Evolution of mean H <sub>2</sub> concentration at outflow. . . . .	216



# Liste des tableaux

1.1	Propriétés physicochimiques de deux chloroalcènes. . . . .	9
2.1	Exemples de pressions d'entrée requises pour la migration descendante de TCE dans différents sols. . . . .	24
2.2	Propriétés des organochlorés retrouvés dans la phase pure . . . . .	36
2.3	Propriétés des organochlorés dissous retrouvés dans l'eau en aval direct de la zone source . . . . .	37
4.1	Groupements hydrophiles couramment rencontrés dans les surfactants commerciaux. . . . .	62
4.2	Groupements hydrophobes couramment rencontrés dans les surfactants commerciaux. . . . .	62
4.3	Ordre grandeur de la CMC pour les différents types de surfactant. . . . .	65
4.4	MSR pour différents couples surfactant/organochloré. . . . .	70
6.1	Principaux résultats des essais de mobilisation de NAPL rapportés par Roy <i>et al.</i> (1995b, 1994) . . . . .	106
6.2	Principaux résultats des essais de mobilisation de LNAPL rapportés par (Huang et Chang, 2000). . . . .	107
6.3	Principaux résultats d'extraction de PCB rapportés par Wang et Chen (2014). . . . .	113
6.4	Conditions expérimentales évaluées pour le transport de réactifs particulaires. . . . .	116
6.5	Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Shen <i>et al.</i> (2011). . . . .	116
6.6	Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Ding <i>et al.</i> (2013). . . . .	117
6.7	Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Su <i>et al.</i> (2014). . . . .	117
7.1	DNAPL removal efficiency for several treatment fluids during 1-D experiments . . . . .	138
8.1	Surfactant consumption and DNAPL removal yield for the different treatments investigated. . . . .	162

9.1	Capillary, bonding, total trapping numbers and DNAPL saturation for lab-scale experiments. . . . .	176
9.2	Experimental conditions. . . . .	178
10.1	Initial values and boundary conditions for the model. . . . .	203
10.2	Soil and foam properties. . . . .	204

# Première partie

---

Introduction générale



# Contexte général : Sites et sols pollués, état des lieux

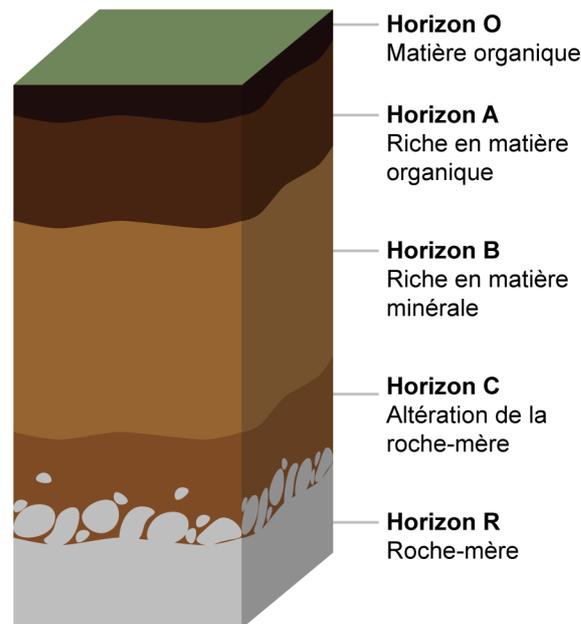
## 1.1 Les sols et les eaux, deux ressources fragiles au destin lié

### 1.1.1 Le sol

Le *sol* est la partie supérieure de la croûte terrestre ; il repose sur le *sous-sol* rocheux. Son épaisseur varie géographiquement, allant de zéro à quelques centaines de mètres, avec une valeur médiane de quatre mètres en Europe (Shangguan *et al.*, 2016).

Le sol est formé lors d'un processus continu, sur plusieurs milliers d'années, appelé *pédogenèse*. Il est le fruit d'interactions complexes entre le climat, la géologie, la végétation, l'activité biologique, le temps et l'utilisation des terres. Au commencement, la roche-mère, élément minéral, est altérée par l'air et l'eau. Elle se fracture et se délite permettant l'installation de plantes pionnières. La matière organique provenant des plantes et des animaux morts forme en surface une litière. Décomposée par la faune du sol, cette dernière est transformée en humus qui se mélange aux éléments minéraux pour créer un sol de plus en plus riche et profond, où s'installent d'autres végétaux et animaux. À cause de ce mode de formation, le sol est un *milieu anisotrope*, organisé en *horizons*, ou *strates*, qui se distinguent les unes des autres par leurs propriétés physicochimiques (figure 1.1). Le réarrangement de ces strates, par exemple lors de glissements, peut laisser place à des volumes plus complexes comme des *biseaux* ou des *lentilles*.

À l'échelle microscopique, le sol est aussi un *milieu poreux* et *hétérogène*, composé de débris de roches, de grains de sable, d'argile, de morceaux de plantes et d'animaux morts. Entre ces particules, existent des espaces plus ou moins gros qu'on appelle *pores*. Ils peuvent mesurer quelques millimètres dans du gravier, mais sont un million de fois plus petit, de l'ordre de 50 nm, dans les argiles. Une partie plus ou moins importante de ces pores est inter-connectée formant un réseau continu dans lequel l'air et l'eau peuvent circuler.

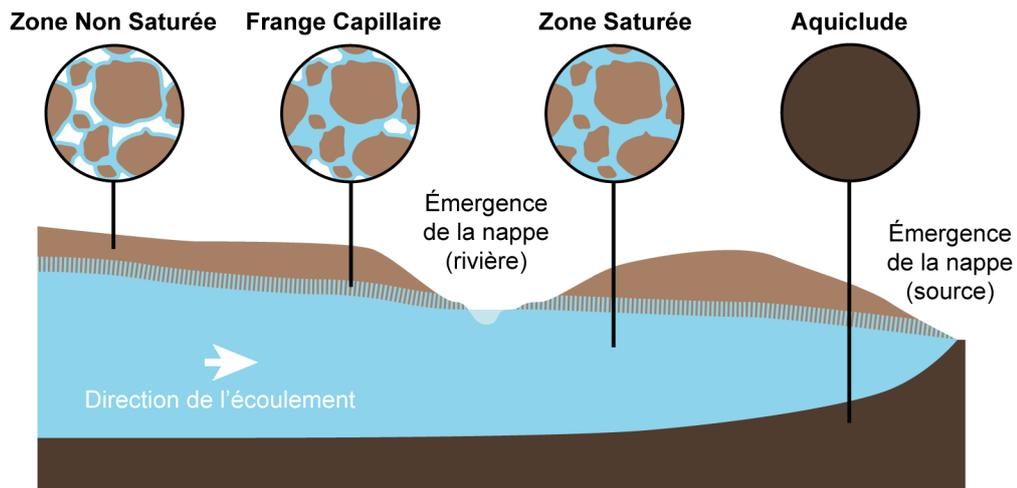


**Figure 1.1:** Schéma en coupe d'un sol.

### 1.1.2 L'aquifère

Lors d'épisodes pluvieux, les eaux météoriques utilisent le réseau poreux du sol pour s'écouler sous l'effet de la gravité, dans un processus appelé *infiltration*. Selon la taille, la *connectivité* et la *tortuosité* du réseau formé par les pores, l'eau, et les autres fluides, y circulent plus ou moins facilement. Par exemple, l'eau circule 10 000 à un million de fois plus rapidement dans un sol sableux grossier que dans de l'argile. La capacité du sol laisser s'écouler les fluides est quantifiée par la *perméabilité*, ou la *conductivité hydraulique* dans le cas de la circulation de l'eau. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre 3.

Les formations géologiques (sol ou roche) suffisamment perméables pour permettre un écoulement significatif de l'eau sont appelées *aquifères*. La présence de formation peu (*aquitards*) à très peu perméables (*aquicludes*), peut provoquer l'accumulation de l'eau dans les pores ou fractures de l'aquifère, y formant alors une *nappe* (figure 1.2). La quantité d'eau pouvant être stockée dépend de la *porosité* du matériau, qui est la fraction de volume vide entre les grains composant ce dernier. Pour un aquifère sableux, avec des porosités typiques de 20 à 40 %, de 200 à 400 l d'eau peuvent-être stockés par mètre cube de sol. La partie de la formation contenant l'eau est appelée *zone saturée*, tandis que la partie la surmontant est appelé *zone non saturée* ou *vadose* (figure 1.2). À la transition entre ces deux zones, on trouve la *frange capillaire* dans laquelle l'eau est retenue par succion capillaire. Avec la variation des apports météoriques selon les saisons, le niveau des aquifères fluctue ; la zone entre les niveaux hauts et bas de la nappe est appelée *zone de battement*.



**Figure 1.2:** Schéma en coupe d'un aquifère (Adapté de Lemièrre *et al.*, 2008).

La figure 1.2 présente le cas simple d'un *aquifère libre*, mais il existe aussi des *aquifères captifs* ou *semi-captifs* contraints, totalement ou en partie, entre deux strates non transmissives. Le *coefficient d'emmagasinement* (sans unité) est utilisé pour caractériser ce confinement. Sa valeur, la quantité d'eau libérée par un prisme vertical de l'aquifère lorsqu'on y abaisse la pression, est faible pour des aquifères captifs mais est proche de la porosité pour des aquifères libres.

L'eau des aquifères circule, plus ou moins rapidement selon la perméabilité du sol et le *gradient hydraulique*, qui est la différence de niveau d'eau par unité de distance horizontale. Pour un gradient hydraulique unitaire, l'eau se déplace de l'ordre de quelques centimètres par an dans des argiles, alors que, dans un aquifère sableux, sa vitesse est de l'ordre de quelques mètres par jour. Pour quantifier le débit de l'aquifère par unité de largeur et de gradient hydraulique, on utilise la *transmissivité* (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) qui est le produit de la conductivité hydraulique par la hauteur de l'aquifère.

### 1.1.3 Sols et eaux, deux ressources vitales en interaction, et menacées

Le sol et l'eau entrent donc en contact durant le cycle de l'eau, liant leurs qualités respectives. En effet, durant ce contact, des échanges bio-physicochimiques se produisent entre eux. Le sol peut parfois épurer l'eau, mais il peut aussi la contaminer, principalement lorsque les eaux entraînent les contaminants du sol par *lixiviation*. Ces échanges sont loin d'être négligeables. Premièrement, car **la quantité d'eau circulant dans les aquifères est très importante**. Les eaux souterraines forment le troisième réservoir d'eau sur Terre (0,68 % du volume total) après les océans (97,25 %) et les calottes glaciaires et glaciers (2,05 %). Cette quantité est bien

supérieure à la quantité d'eau circulant dans les lacs, fleuves et rivières, qui réunis ne représentent que 0,01 % du volume total (Berner et Berner, 1987). Deuxièmement, car **le contact entre l'eau et le sol est généralement prolongé**. Suivant sa vitesse d'écoulement et le volume des aquifères, le *temps de séjour* de l'eau va de quelques jours à plusieurs milliers d'année, avec une valeur moyenne de 1 400 ans, avant de rejoindre les eaux superficielles (de Marsily, 1995).

Le sol et l'eau remplissent tous deux une multitude de fonctions essentielles à la vie. Selon Costanza *et al.* (2014), les services rendus par les écosystèmes à l'être humain étaient de l'ordre de 33 trillions de dollars en 2011, et les sols et les eaux contribuent en grande partie à ce montant. Ce sont donc deux ressources à protéger. Or, de nombreuses menaces pèsent sur les sols aujourd'hui : érosion, imperméabilisation, salinisation, compaction, déclin de matière organique, perte de biodiversité, inondations, glissements de terrain, désertification, et contamination. A cause du lien étroit entre sols et eaux, la dégradation de la qualité des sols entraîne souvent la dégradation de la qualité des eaux le traversant. Malheureusement, alors que la dégradation de la qualité de ces deux ressources peut être très rapide, leur restauration naturelle est bien plus lente et s'inscrit souvent dans la durée.

Cette thèse porte spécifiquement sur la menace liée à la contamination d'origine anthropique des sols et des eaux souterraines, et, en particulier, aux contaminations d'origine industrielle. Lorsqu'une telle contamination survient, l'utilisation du sol comme ressource foncière pour l'habitation, pour un usage récréatif ou pour la production agricole peut devenir impossible. Aussi, si la contamination impacte l'eau, l'utilisation de cette dernière pour la production d'eau potable peut par exemple être interdite. C'est un enjeu majeur puisqu'en France les deux tiers du volume d'eau prélevé pour la production d'eau potable le sont dans des aquifères (Eau France, 2017). De plus, au-delà de ces atteintes directes aux ressources utiles à l'homme, ces dégradations ont également un effet néfaste sur les écosystèmes.

## 1.2 Les contaminations d'origine anthropique

### 1.2.1 Contamination ou pollution ?

Selon le GESAMP (« *Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution* »), une *contamination* désigne la présence dans l'environnement de concentrations élevées d'une ou plusieurs substances, au-delà du fond naturel local. Le terme de *pollution* implique en plus des effets délétères sur le fonctionnement de l'écosystème ou sur l'homme.

## 1.2.2 État des lieux des sites et sols pollués en France

La révolution industrielle a eu des conséquences majeures sur les sols. À cause d'anciennes pratiques sommaires de traitement des déchets, d'infiltration de substances (fuites ou épandages, accidentels ou non) ou de retombées atmosphériques, des contaminants de natures diverses ont contaminé les sols. On estime à près de trois millions le nombre de sites susceptibles d'avoir été contaminés en Europe, et entre 300 000 et 400 000 en France (ADEME, 2014a ; Min. Trans. Éco. Dur., 2018a).

Parmi ces derniers, le site BASOL (Min. Trans. Éco. Dur., 2018b) recense en France, au premier mars 2018, 6 715 sites et sols pollués (SSP) ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Parmi les sites inventoriés, au moins 49,8 % avaient un impact constaté, et 9,3 % étaient sans impact. La présence d'impact pour les autres sites restant indéterminée. Pour les sites où au moins un impact a été constaté, ce sont surtout les eaux qui sont affectées par ces contaminations du sol. En effet, les impacts relevés étaient essentiellement des teneurs anormales dans les eaux souterraines (73 % des sites) et dans les eaux superficielles et/ou sédiments (9 % des sites). Le transfert vers les végétaux et les animaux destinés à la consommation humaine a été observé de façon plus anecdotique (respectivement 0,67 et 0,3 % des sites). Enfin, des impacts sur la santé ont été observés pour 0,5 % des sites, soit 24 sites.

Ainsi, pour réduire les voies de transfert des contaminants vers les personnes, l'utilisation des ressources naturelles a pu être interdite. Pour 1,19 % des sites, un ou plusieurs captages d'alimentation en eau potable (AEP) ont dû être arrêtés. L'utilisation des ressources foncières est aussi souvent interdite en attendant la dépollution. La surface représentée par les sites contaminées est de l'ordre de 100 000 ha en France (Min. Trans. Éco. Dur., 2018a) et la non-utilisation de ces terrains contribue à l'étalement urbain et à la surconsommation d'espace, d'infrastructures et d'énergie. La requalification de ces sites permettrait de restructurer les espaces urbains et de préserver les autres usages fonciers (agricoles, forestiers et espaces naturels) sur les terrains aujourd'hui grignotés par l'urbanisation.

Au premier mars 2018, la majorité des sites répertoriés par BASOL (60 %) étaient traités ou ne nécessitaient pas d'action immédiate (13 % étaient libres de toute restriction et surveillance et 47 % restaient sous surveillance et/ou restriction d'usage). Des suspicions de contamination concernaient 8 % des sites, qui sont alors mis en sécurité en attendant un diagnostic. Environ 18 % des sites présentaient une pollution avérée et leur évaluation était en cours. Enfin, 14 % des sites étaient en cours de travaux.

### 1.2.3 Types de contaminants et comportements

#### Types de contaminants

Un variété importante de contaminants est retrouvée au niveau des SSP. Ces contaminants sont généralement regroupés selon leur structure chimique :

- Hydrocarbures non halogénés
  - Alcanes, alcènes et alcynes
  - Aromatiques monocycliques, dont benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX)
  - hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP)
- Hydrocarbures halogénés
  - Halogéno-alcanes et -alcènes
  - Halogénoarènes, dont les polychlorobiphényles (PCB) et polychloroterphényles (PCT)
- Métaux et métalloïdes
- Autres ions (Sulfates, chlorures, ammonium...)
- Composés cyanurés

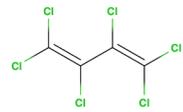
Cependant, ces groupes basés sur la structure, un critère très général, sont réducteurs, et il existe des molécules très diverses, aux comportements tout aussi différents, au sein de chacun. Il n'est donc possible d'établir que des généralités très grossières pour chacun des groupes. Un exemple est donné pour deux organochlorés dans le tableau 1.1 ; les deux composés sont des chloroalcènes mais leurs propriétés physicochimiques sont très différentes. Dans le cadre de la gestion des contaminations, il est donc indispensable d'identifier clairement les composés présents et de les étudier au cas par cas pour déterminer leurs comportements.

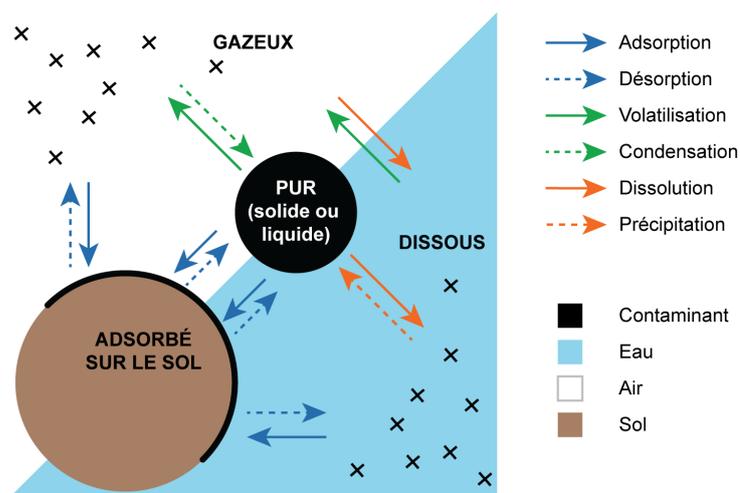
#### Comportement des contaminants

Comprendre le comportement d'un contaminant passe par l'étude de ses propriétés physicochimiques. En affectant l'équilibre de partage du contaminant entre les formes pures (solides ou liquides), absorbées, gazeuses et dissoutes, ces dernières contrôlent la mobilité du contaminant dans l'environnement, et donc la menace qu'il constitue (figure 1.3).

La répartition du contaminant lors de son introduction dans le sol dépend de sa forme physique et de ses propriétés sous cette forme, lui donnant une **capacité à**

**Table 1.1:** Propriétés physicochimiques de deux chloroalcènes (US EPA, 2018).

	 <b>Chloroéthylène</b>	 <b>Hexachlorobutadiène</b>
<b>Type</b>	Chloroalcène	Chloroalcène
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	63	261
<b>Densité</b>	0,98	1,71
<b>Point de fusion (°C)</b>	-155	-21
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	-14	214
<b>Solubilité dans l'eau (mg l<sup>-1</sup>, 25°C)</b>	6 000	3,2
<b>Pression de vapeur (Pa, 25°C)</b>	397 300	27
<b>Log(K<sub>ow</sub>)</b>	1,42	4,78
<b>Cte de Henry (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>	2 816	1 044
<b>K<sub>oc</sub> (l kg<sup>-1</sup>)</b>	23	9 930
<b>Demi-vie de biodégradation (j)</b>	7,2	5,7



**Figure 1.3:** Mécanismes de transfert du contaminant entre l'eau, l'air, et la surface du sol.

**se propager** plus ou moins importante. C'est particulièrement important pour les composés organiques liquides peu solubles dans l'eau. Ces derniers forment une phase distincte de l'eau appelée *phase liquide non-aqueuse (NAPL)*, dont la mobilité dans le sol dépend de sa *viscosité* ( $\mu$ , en Pa s) et de sa *tension interfaciale* avec la surface des grains de sol, et avec l'eau ou l'air selon que cela soit dans la zone saturée ou non ( $\gamma$ , en N m<sup>-1</sup>). Une viscosité et une tension interfaciale faibles facilitent la circulation du NAPL. Lorsque ces NAPL rencontrent l'aquifère, selon leur *densité* ( $d$ , sans unité), elles s'accumulent à la surface de l'aquifère si leur densité est inférieure à 1, formant une phase liquide non-aqueuse légère (LNAPL), ou plongent et s'accumulent au fond de l'aquifère si leur densité est supérieure à 1, formant une phase liquide non-aqueuse dense (DNAPL).

Une fois dans le sol, le risque que le contaminant dégrade la qualité des eaux souterraines, entraînant une extension de la zone contaminée, dépend de sa **capacité à se solubiliser** dans l'eau. Cette capacité dépend principalement de la *solubilité* du composé dans l'eau qui exprime la concentration (en g l<sup>-1</sup>) du composé dans l'eau en équilibre avec sa forme pure. La solubilité décroît généralement avec l'augmentation de la *masse molaire* des composés ( $M$ , en g mol<sup>-1</sup>) et peut être influencée par les conditions du milieu comme la température ou le pH. Les composés sont généralement considérés comme peu solubles en-deçà de 0,15 g l<sup>-1</sup> et très solubles au-delà de 10 g l<sup>-1</sup> (Lemière *et al.*, 2008).

Le risque que le contaminant passe dans les gaz du sol et soit ainsi mobilisé, risquant de pénétrer l'air des bâtiments où des personnes peuvent s'y trouver exposées par inhalation, dépend de sa **capacité à se volatiliser**. Dans le cas où la volatilisation du composé se fait de sa phase condensée vers la phase gazeuse, par exemple en zone non saturée, la volatilisation est facilitée par une masse molaire et une *température d'ébullition* (en °C) faibles ainsi qu'une *pression de vapeur* (en Pa) élevée. Cette dernière exprime la pression exercée par la vapeur du composé en équilibre avec sa phase condensée. Généralement, une température d'ébullition inférieure à 300 °C et une pression de vapeur supérieure à 133 Pa indiquent un comportement volatil (Lemière *et al.*, 2008). Si la volatilisation se fait de la forme dissoute vers la phase gazeuse, la capacité du composé à se volatiliser dépend alors principalement de sa *constante de Henry* (en Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) qui exprime l'équilibre entre la concentration du composé dissous en phase aqueuse et celle en phase gazeuse. Les composés ayant une constante de Henry inférieure à 100 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> sont généralement considérés comme faiblement volatils, tandis qu'au-delà de 500 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, les composés sont très volatils (Lemière *et al.*, 2008). Une fois volatilisé, les risques de transport sont liés à la **capacité de migration des vapeurs** du composé. Cette dernière dépend de la *densité de vapeur* du composé (sans unité) et de son *coefficient de diffusion moléculaire* (en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Une densité inférieure à celle de l'air provoque

un mouvement ascendant des vapeurs, alors qu'une valeur supérieure engendre une accumulation en profondeur.

Le composé possède aussi une certaine **capacité à s'adsorber sur le sol** qui lui est propre et qui réduit sa mobilité. Le *coefficient*  $k_d$  (sans unité) caractérise cette capacité en établissant le ratio des concentrations, à l'équilibre, du composé adsorbé sur le sol et dans la phase aqueuse. En normalisant  $k_d$  par le pourcentage de matière organique dans le sol on obtient le *coefficient*  $K_{OC}$  (sans unité). Si ces coefficients ne sont pas disponibles, le *coefficient*  $k_{OW}$  (sans unité), qui exprime la polarité du composé, peut renseigner sur la capacité du composé à s'adsorber sur le sol. Il est défini en établissant le rapport des concentrations, à l'équilibre, du composé entre une phase n-octanol et la phase aqueuse. Une valeur de  $\log(k_{OW})$  inférieure à 2 indique un composé hydrophile, tandis qu'une valeur de  $\log(k_{OW})$  supérieure à 4 indique un composé hydrophobe, plus susceptible de s'adsorber (Lemière *et al.*, 2008).

Aussi, le *temps de demi-vie* (en j), disponible dans la littérature pour certains composés, peut être utilisé comme une indication grossière de la **stabilité du composé dans le sol**, vis-à-vis de la dégradation biotique et abiotique, et de sa persistance dans l'environnement.

Enfin, d'autres propriétés, comme le potentiel de *bioaccumulation* et la *toxicité*, sont importantes pour l'évaluation des risques, mais n'influencent pas directement la mobilité des composés dans les sols.

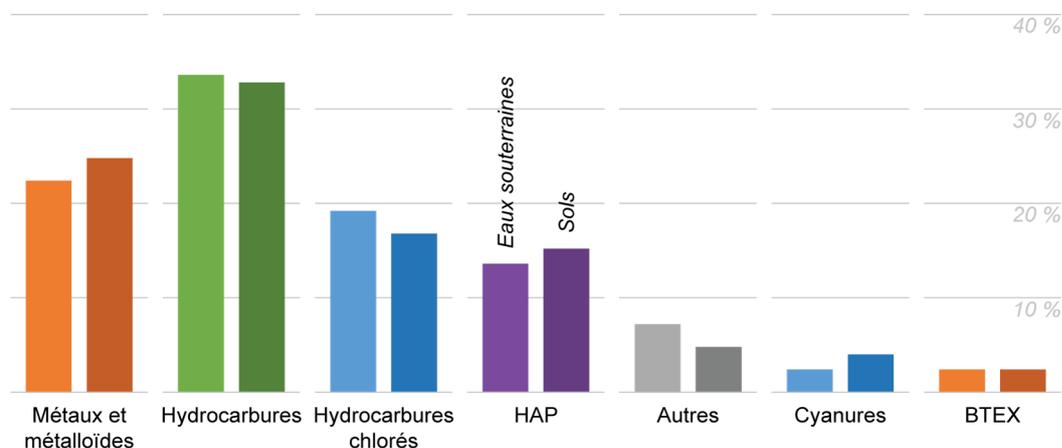
Une étude plus poussée est requise pour certains composés, comme les métaux, dont les propriétés sont influencées par les conditions du milieu. Par exemple, selon le pH et le potentiel redox, le mercure existe dans l'environnement sous diverses formes aux propriétés très différentes ; sous sa forme  $Hg^0$ , le mercure est volatil et insoluble tandis qu'il est soluble et non volatil sous sa forme  $Hg^{2+}$ , et qu'il est relativement inerte sous sa forme  $HgS$  (BRGM, 2003). C'est aussi le cas pour les acides faibles dont le *degré d'ionisation* dépend de leur *pKa* et du pH du milieu. Les eaux souterraines ayant généralement des pH compris entre 5 et 8, les acides avec un *pKa* inférieur à 3–4 sont chargés et plutôt solubles et mobiles dans de telles conditions, alors que ceux avec un *pKa* supérieur à 10 sont moins solubles et donc moins mobiles (Lemière *et al.*, 2008).

La limitation principale de l'étude des propriétés physicochimiques est le fait que les données disponibles dans la littérature le sont pour des composés purs. Or, dans l'environnement les contaminants sont souvent retrouvés en *mélanges*, souvent complexes, avec parfois des sous-produits de dégradations pas toujours bien caractérisés. Les propriétés des composés s'en trouvent modifiées. Par exemple, la solubilité d'un

composé en mélange est proportionnelle à sa *fraction molaire* dans le mélange. Il en est de même pour la volatilité des composés, où en accord avec la loi de Raoult, la *pression partielle* (en Pa) du composé dans la phase gazeuse est limitée par la présence d'autres espèces chimiques.

## Fréquence des différents types de contaminations

Les fréquences auxquelles sont retrouvées les différentes familles de contaminants dans les eaux et dans les sols des sites répertoriés par BASOL sont présentées sur la figure 1.4. Ces fréquences sont quasiment identiques entre les sols et les eaux souterraines, témoignant du lien étroit entre les états de qualité de ces deux ressources.



**Figure 1.4:** Poids des 7 familles de contaminants identifiées dans les sols et dans les eaux souterraines des SSP répertoriés dans BASOL en 2012 (Adapté de Com. Gén. Dév. Dur., 2013).

## 1.3 Traitement des contaminations anthropiques

### 1.3.1 Aspect réglementaire en France

Historiquement, dans le domaine SSP, la législation a d'abord mis l'accent sur l'inventaire de ces derniers. La France a été l'un des premiers pays européens à conduire ce travail d'une façon systématique, avec la mise en place dans les années 1990 de la base de données *BASIAS* qui inventorie les anciens sites industriels et activités en service. Le second inventaire, *BASOL*, a été mis en place en 2000, et répertorie les sites pollués ou potentiellement pollués qui appellent à une action de l'administration. En 2014, la loi ALUR engage l'élaboration par l'État, avant le

premier janvier 2019, des *Secteurs d'Information sur les Sols* (SIS) sur les sites pollués susceptibles de présenter des risques, notamment en cas de changement d'usage.

La législation impose un ensemble de règles particulières aux exploitations industrielles ou agricoles susceptibles de créer des risques ou de provoquer des pollutions ou nuisances. Ces installations, qui sont soumises à déclaration, enregistrement ou autorisation selon leur seuil d'activité, sont sous le régime des *installations classées*. **Tout au long de l'exploitation**, l'exploitant doit démontrer qu'il ne crée pas de conséquences irréversibles en terme d'environnement ou de sécurité. Cela implique par exemple le respect de valeurs limites d'émissions pour les composés dangereux dans leurs rejets, mais aussi une auto-surveillance, notamment des sols et des eaux de surface et souterraines (arrêté du 2 février 1998). Si ces résultats mettent en évidence une pollution, l'exploitant est tenu de déterminer si ses activités sont à l'origine ou non de la pollution constatée et, le cas échéant, de prendre les mesures nécessaires. Aussi, en cas d'incident pouvant porter atteinte tant à la sécurité des personnes qu'à celle de l'environnement, les exploitants sont tenus de le déclarer dans les meilleurs délais à l'inspection des installations classées (article R512-69 du code de l'environnement).

**A la mise à l'arrêt de l'exploitation**, l'exploitant doit placer son site dans un état tel qu'il ne puisse porter atteinte, entre autres, à la santé, à la sécurité, à l'environnement et qu'il permette l'usage futur du site (article L. 512-17 du code de l'environnement). De plus, depuis 2010, la directive européenne dite IED (« *Industrial Emissions Directive* », 2010/75/UE) impose à certaines installations l'établissement d'un rapport de base dressant un état des lieux représentatif de l'état de pollution du sol et des eaux souterraines au droit des installations avant leur mise en service. Lors de la mise à l'arrêt de l'installation, l'état de pollution du sol et des eaux souterraines est comparé au rapport de base. Si l'installation est à l'origine d'une pollution significative du sol et des eaux souterraines, l'exploitant est tenu de remettre le site dans un état au moins similaire à celui décrit dans le rapport de base.

Ces mesures, et d'autres, comme la mise en place du plan «micropolluants 2016-2021» ou «l'action de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau», visent à protéger les populations et l'environnement en entrant en conformité avec, entre autres, la directive cadre européenne sur l'eau (2000/60/CE). Cette dernière, en vigueur depuis 2000, impose aux états de l'UE de prendre les mesures appropriées pour obtenir un bon état des masses d'eau en 2021 (voir en 2027) sur les plans écologiques, hydrogéomorphologiques et physicochimiques. Une directive-fille portant spécifiquement sur les eaux souterraines est venue compléter en 2006 (2006/118/CE). Concernant l'aspect chimique, ces directives établissent des valeurs limites pour un ensemble de composés dans les eaux. Il n'existe pas de telles valeurs limites générales dans les sols. En effet, une contamination immobile en profondeur ne pose pas nécessairement de problème de sécurité tant que la situation reste

inchangée. Ainsi, pour les sols, il n'est pas possible de fixer des valeurs globales couvrant l'ensemble des situations rencontrées. Ces valeurs ne pourraient être que très protectrices et seraient pénalisantes pour de nombreuses situations réelles. On pratique donc une approche de gestion des risques ; les valeurs sont fixées au cas par cas, en prenant en compte les risques réels pour les populations et l'environnement, selon une méthodologie nationale décrite dans la section suivante.

### 1.3.2 Méthodologie nationale

Une méthodologie nationale a été élaborée pour les SSP en 2007 et révisée récemment en 2017 (Dir. Gen. Prev. Risques, 2017). Elle repose sur des principes de *proportionnalité* et de *spécificité*. Cela implique une appréciation au cas par cas, au plus près des réalités effectives de terrain. L'évaluation du risque est fondée sur la réalité des usages, la connaissance des voies de transfert et l'emploi des valeurs de gestion, mais aussi sur l'analyse de faisabilité technique et les démonstrations financières argumentées. La méthodologie met en place les trois outils suivants :

**Le schéma conceptuel.** Un exemple est donné à la figure 1.5. Il permet d'établir un bilan factuel de l'état des milieux du site en vue d'appréhender les relations entre les sources de pollution, les voies de transfert et les enjeux à protéger (populations, ressources naturelles...). Il s'appuie sur une collecte d'informations large et est maintenu à jour au fur et à mesure de l'acquisition des connaissances.

**L'interprétation de l'état des milieux (IEM).** Elle est basée sur l'étude du schéma conceptuel et est réalisée lorsque les usages des milieux sont déjà fixés, pour s'assurer que l'état des milieux est compatible avec ces derniers (figure 1.6). Les résultats des diagnostics obtenus lors de la mise au point du schéma conceptuel sont comparés aux différentes valeurs fournies par la méthodologie pour les situations rencontrées. La démarche est dédiée aux seuls aspects sanitaires. L'objectif est de distinguer les milieux ne nécessitant pas d'action particulière, de ceux qui peuvent faire l'objet d'actions simples, et de ceux nécessitant la mise en œuvre d'un plan de gestion.

**Le plan de gestion.** Il est établi lorsque les usages du site peuvent être choisis, ou lorsque la compatibilité entre les usages fixés et l'état actuel du milieu ne peuvent pas être rendus compatibles par des mesures simples. C'est un document d'orientation qui vise à étudier différents scénarii de gestion d'une pollution. Il inclut en particulier la délimitation des sources de pollution, les objectifs de réhabilitation, les bilans « coûts/avantages » ainsi que des démonstrations financières. Au moins deux scénarii de gestion doivent être présentés, validés si nécessaire par des essais de faisabilité et de traitabilité. Pour les scénarii ne conduisant pas à une élimination totale des sources, une analyse de risque résiduel est réalisée. Le plan de gestion présente

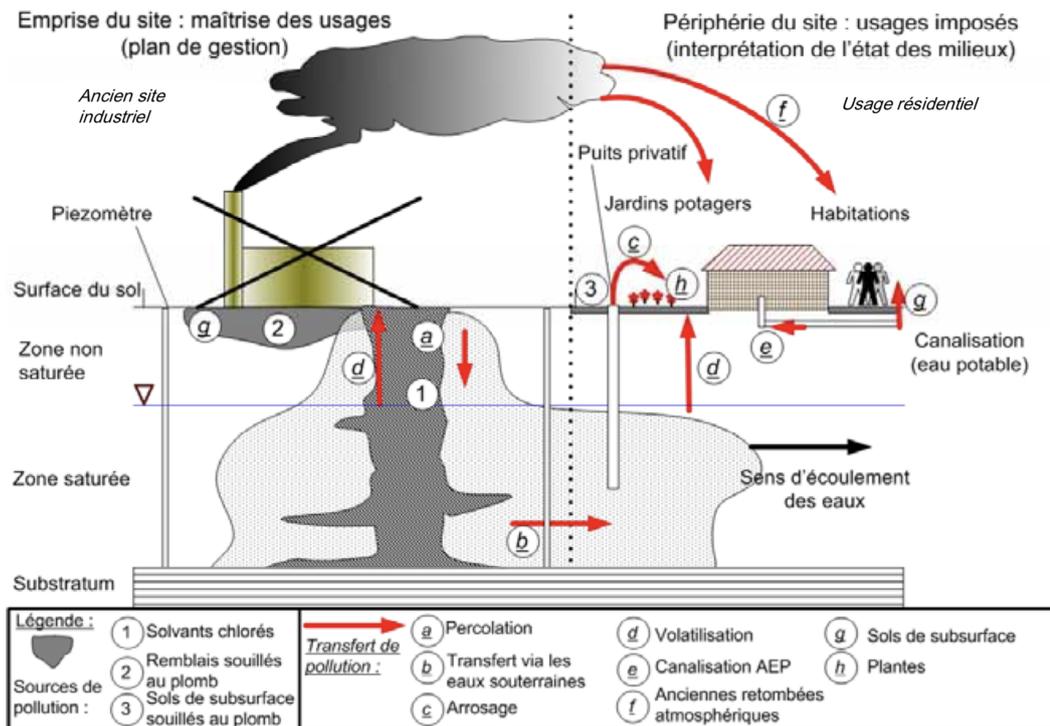


Figure 1.5: Exemple de schéma conceptuel (Min. Éco. Dev. Dur., 2007).

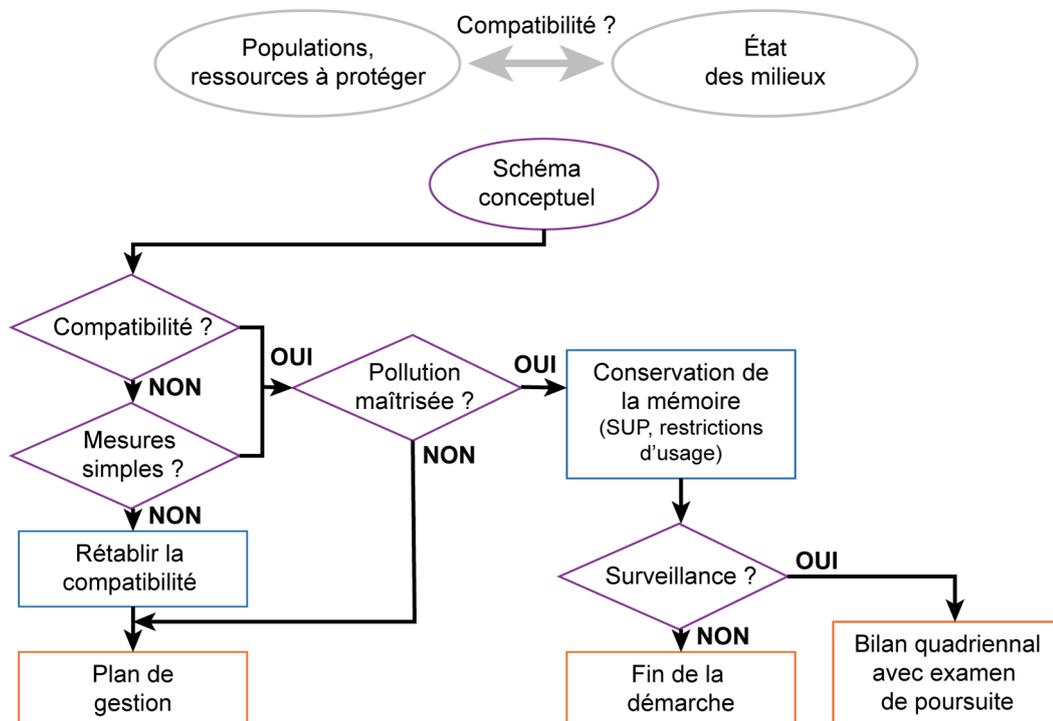


Figure 1.6: Démarche d'interprétation de l'état des milieux (Adapté de Dir. Gen. Prev. Risques, 2017).

également les mesures de surveillance et de contrôle à mettre en œuvre pour s'assurer de l'efficacité des mesures de gestion en phase travaux.

L'ingénierie de dépollution est la dernière étape de la méthodologie. Elle est composée de deux phases, le plan de conception des travaux et le suivi de leur réalisation.

### 1.3.3 Stratégies de gestion et technologies de traitement

Différentes stratégies de gestion et technologies de dépollution existent pour maîtriser ou éliminer les pollutions (BRGM, 2010 ; Khan *et al.*, 2004). Le choix est effectué au cas par cas, en fonction des contaminants, du contexte géologique (profondeur, étendue, perméabilité, zone saturée ou non...), mais aussi en fonction des attentes en termes d'objectifs d'élimination, de durée du traitement et de coût. Des techniques extensives moins coûteuses s'opposent à d'autres, intensives, plus coûteuses mais permettant une requalification plus rapide des sites. Un tour d'horizon des stratégies et technologies disponibles est présenté dans ce chapitre.

#### Stratégies de gestion

Trois stratégies de gestion des SSP sont possibles. Les deux premières, appelées *traitement hors-site* et *traitement sur-site* ont en commun de nécessiter d'excaver le sol contaminé à la pelle mécanique. En retirant ainsi le volume de sol contaminé, elles permettent une requalification très rapides des sites si la contamination n'est ni trop étendue, ni trop profonde. L'excavation du sol contaminé permet également de stopper la dispersion du contaminant vers les eaux souterraines, mais il peut rester nécessaire de traiter l'eau en aval, historiquement contaminée. Pour ces deux stratégies de gestion, la gestion des terres excavées est un enjeu majeur.

Le **traitement hors-site** implique l'envoi de ces dernières, par camion, en installations spécialisées pour leur traitement, stockage ou élimination. Même si le traitement hors-site est coûteux (figure 1.7), sa rapidité et sa simplicité en font une solution économiquement viable pour les petits chantiers. C'est donc la stratégie de gestion privilégiée par les promoteurs immobiliers et aménageurs privés. En France, en 2012, 33 % des huit millions de tonne de terre traitées l'ont été hors-site (ADEME, 2014b).

À l'inverse, lors du **traitement sur-site**, le sol excavé est traité directement sur le site sous forme de tertres. Les terres traitées peuvent ensuite être réutilisées sur place, permettant de réduire le coût du projet de remédiation. Cependant, des restrictions d'usage peuvent être appliquées. Aussi, cette stratégie demande de l'espace pour traiter les terres, et de mettre en place du matériel et du personnel sur-site pour

assurer la remédiation du sol et son suivi. En 2012, 15% du tonnage de sol traité l'a été sur-site (ADEME, 2014b).

Dans la troisième stratégie, le *traitement in situ*, le sol n'est pas excavé, il est laissé en place. Cette stratégie est particulièrement adaptée lorsque l'excavation n'est pas possible, par exemple pour des contaminations profondes, étendues, en zone saturée et/ou localisées sous des bâtiments en activité. De plus, puisque la contamination n'est pas remontée en surface, cette stratégie réduit les risques liés à l'exposition des ouvriers et riverains. En revanche, elle est peu adaptée aux sols peu perméables (US EPA, 2006), et il est plus difficile d'assurer un traitement uniforme et contrôlé que sur le sol excavé qui peut être remanié et homogénéisé. En outre, les traitements *in situ* demandent d'installer sur place des puits et du matériel pour réaliser le traitement, et d'assurer un suivi. Aussi, puisque le sol contaminé est laissé en place durant le traitement, des mesures doivent être prises pour contrôler la contamination des eaux souterraines. Ainsi, le traitement *in situ* est intéressant économiquement surtout pour des sites de taille significative. Toutefois, les techniques de dépollution *in situ* sont en pleine croissance (ADEME, 2014b ; US EPA, 2006) ; en 2012, elles représentaient 52 % du tonnage de sol traité (ADEME, 2014b).

### Stratégies et techniques de traitement

Une fois la stratégie de gestion retenue, une ou plusieurs techniques de traitement doivent être choisies. Les propriétés du contaminant qui influent sur son devenir dans l'environnement (section 1.2.3) sont aussi celles qui permettent de choisir les techniques de dépollution les plus pertinentes, en dehors d'autres contraintes. Pour les deux chloroalcènes donnés en exemple dans le tableau 1.1 (p. 9), les traitements seraient différents : le chloroéthylène est très volatil et il serait judicieux d'utiliser cette propriété pour le récupérer. En revanche, l'hexachlorobutadiène ne l'est pas et d'autres stratégies de traitement doivent être envisagées. Les techniques peuvent être regroupées en quatre stratégies que nous allons détailler : confiner le contaminant, le stabiliser, l'extraire, ou le dégrader. La variabilité des coûts ainsi que les taux d'utilisation des différentes technologies de traitement sont présentés à la figure 1.7.

Les **technologies de confinement** impliquent d'isoler le sol contaminé du reste du milieu pour en bloquer les effets. Si le sol est excavé, le confinement est principalement réalisé en *centres de stockage* adaptés à la dangerosité du sol. Lorsque le traitement est réalisé *in situ*, des barrières physiques que le contaminant ne peut traverser sont mises en place. Il peut s'agir d'entourer la zone contaminée d'une *barrière imperméable aux écoulements* comme une membrane en PEHD, ou des murs

en coulis imperméable. En zone saturée, il est également possible de construire des barrières transmissives appelées *barrières perméables réactives*. Ce sont généralement des tranchées réalisées en aval hydraulique de la zone contaminée et remplies d'un réactif qui fixe le contaminant, comme du charbon actif, ou le dégrade. Le confinement du sol contaminé peut aussi être réalisé en transformant localement le sol en une matrice peu perméable, soit par *malaxage* (« *soil mixing* ») avec des argiles, soit en chauffant le sol au-delà de 1 600 °C pour provoquer sa *vitriification*. Enfin, la contamination peut aussi être confinée sans barrière physique, par *pompage*. Les eaux souterraines ou gaz du sol contaminés sont pompés et traités en surface pour stopper leur dispersion et ses effets. En 2012, les technologies de confinement représentaient 19,1 % du tonnage total de sol traité. Environ 93 % du sol confiné l'était hors-site dans des centres de stockage (figure 1.7).

Les **technologies de stabilisation** reposent généralement sur l'injection d'un réactif, liquide ou particulaire, pour immobiliser le contaminant par sorption, précipitation ou co-précipitation. Cette *stabilisation chimique* est utilisée *in situ* ou sur du sol excavé, principalement pour le traitement de sols contaminés par des métaux, par nature non-dégradables. La stabilisation chimique représentait, en 2012, 5,8 % du tonnage total de sol traités, et était réalisée majoritairement sur-site (88 % du tonnage de sol traité par stabilisation, figure 1.7). De façon plus anecdotique, la *phytostabilisation*, *in situ* ou sur sol excavé, emploie des végétaux pour installer des conditions physicochimiques propices à la stabilisation des contaminants.

Les **technologies d'extraction** sont surtout utilisées *in situ* pour récupérer le contaminant et le faire disparaître des sols et des eaux. Le choix de la technologie dépend principalement des propriétés des contaminants. Si le composé forme un NAPL, alors il est intéressant d'utiliser le *pompage* pour le récupérer sous sa forme pure. Si le composé est volatil, alors il est possible de tirer partie de cette propriété en pompant les gaz du sol, pour récupérer le contaminant sous forme gazeuse. Ceci est appelé « *venting* » (ou « *soil vapor extraction* ») en zone non saturée, et « *sparging* » en zone saturée. Enfin, si le composé est soluble, il peut être extrait en pompant les eaux souterraines. La récupération des formes adsorbées et pures peut être améliorée par un *soutien thermique*. L'apport de chaleur au sol, par chauffage direct ou par injection de vapeur, permet d'accélérer la désorption des contaminants absorbés et de diminuer la viscosité des NAPL. Le pompage peut également être amélioré par un *soutien chimique*. L'injection de surfactant permet de favoriser la désorption des composés et de diminuer la tension interfaciale des NAPL avec l'eau. L'emploi de fortes concentrations de surfactant sur sol excavé ou *in situ* permet d'augmenter la solubilité des contaminants. Ce dernier type d'extraction, appelé *lavage*, a représenté 1 % du tonnage total de sol traité en 2012, et environ 90 % du sol traité par lavage l'a été sur-site (figure 1.7). Enfin, les techniques de *phytoextraction* emploient le système

racinaire de certains végétaux pour extraire les contaminants. Ces derniers peuvent ensuite s'accumuler au sein de la plante, ou être volatilisés vers l'atmosphère.

Enfin, les **technologies de dégradation** visent à détruire le contaminant, idéalement jusqu'à sa minéralisation complète, ou au moins en composés moins dangereux. Elles peuvent être employées *in situ* ou sur du sol excavé. Parmi elles, les technologies de *biodégradation*, peu coûteuses, reposent sur la dégradation des contaminants par les micro-organismes du sol. La bioactivité du sol est encouragée par différentes techniques comme la *bioaugmentation*, dans laquelle des bactéries sont injectées et la *biostimulation*, durant laquelle les conditions sont optimisées pour la biodégradation, en apportant nutriments ou air (« *bioventing* » ou « *biosparging* »). Les technologies de biodégradation ont été les plus utilisées en 2012 en France, représentant 62,9 % du tonnage total de sol traité. Environ 70 % du tonnage traité par biodégradation l'a été de façon *in situ* (figure 1.7). En termes d'utilisation, les technologies de *dégradation thermique*, arrivent ensuite. Elles impliquent de chauffer le sol, excavé ou *in situ*, généralement au delà de 600 °C, pour provoquer la minéralisation des composés sous forme de CO<sub>2</sub>. Ces technologies ont été utilisées pour 5,4 % du tonnage total de sol traité en 2012 en France. Elles ont été employées *in situ* pour 63 % du tonnage et hors-site pour 35 % (figure 1.7). La *dégradation chimique*, qui utilise des réactifs oxydants ou réducteurs, liquides ou particuliers, pour provoquer la dégradation des contaminants a été peu utilisée en 2012 en France, à cause de son coût et des risques associés. Moins de 0,3 % du tonnage total de sol traité l'a été de cette façon. Enfin, les techniques de *phytodégradation* sont utilisées de façon anecdotique, *in situ* ou sur du sol excavé. Les végétaux y sont utilisés pour fournir, autour de leurs racines, un environnement propice à la biodégradation (*phytostimulation*), ou pour dégrader directement le contaminant (*phytotransformation*).

Plusieurs de ces techniques de traitement peuvent être combinées en trains de traitements afin de maximiser l'efficacité par effet synergique. Par exemple, pour un traitement de NAPL *in situ*, le traitement peut être initié par un pompage simple, puis amélioré par un soutien thermique lorsque la limite de pompage est atteinte. Enfin une étape de dégradation chimique peut finir de dégrader le NAPL restant tout en étant accélérée par la chaleur résiduelle du traitement précédent. La dernière étape du train de traitements est souvent l'*atténuation naturelle*. Elle regroupe les processus de dilution/dispersion, adsorption et biodégradation se produisant naturellement dans les sols, et peut finir de ramener, de façon passive, le milieu (sols et eaux) à l'état recherché.



**Figure 1.7:** Coûts et taux d'utilisation de différentes filières de traitement des sols en 2012 (Données extraites d' ADEME, 2014b ; BRGM, 2010).

### 1.3.4 Limitations et perspectives

La réhabilitation des friches industrielles est encouragée par l'urbanisation croissante, mais la requalification de ces sites implique souvent des travaux de remédiation pour rendre les terrains compatibles avec les nouveaux usages. Ces terrains occupés, souvent urbains ou péri-urbains, ont acquis, avec le développement des villes, une forte valeur foncière qui est un levier majeur encourageant les propriétaires de site ou les tiers-demandeurs à engager les travaux de remédiation. Le marché de la dépollution des sols est donc récent et en forte croissance ; Il est passé de 175 à 469 millions d'euro entre 2000 et 2010 (Com. Gén. Dév. Dur., 2012). Les projets d'aménagement représentent environ 70 % du marché de la dépollution, principalement en zone urbaine (Min. Trans. Éco. Dur., 2017).

Des technologies de traitement sont arrivées à maturité, mais aucune n'est universelle, ni clé en main. De ce fait, la composante « ingénierie » représente toujours le tiers du marché (Com. Gén. Dév. Dur., 2012). Ainsi, le besoin de recherche et de développement de méthodes de dépollution innovantes est clairement fléché par l'ADEME (2014a).

Cependant, de nombreux enjeux scientifiques et techniques restent encore en suspens pour le développement de telles technologies, avec de meilleures caractéristiques en termes de ratio coût-efficacité et plus universelles. C'est surtout le cas pour les technologies *in situ* qui requièrent d'injecter ou de récupérer efficacement des fluides de façon contrôlée dans le sol, en dépit de l'anisotropie locale du sol. Y assurer une propagation uniforme des fluides demande des technologies de traitement et de suivi robustes, adaptées et peu sensibles à l'anisotropie.

## 1.4 Résumé

Les sols et les eaux sont deux ressources indispensables à l'homme. L'atteinte à la qualité des sols entraîne quasi-systématiquement une contamination des eaux à cause des fortes interactions existant entre ces deux ressources. Cette atteinte peut survenir rapidement, mais ses effets s'inscrivent généralement dans la durée si la restauration du milieu n'est pas aidée. Parmi ces atteintes, les contaminations d'origine anthropiques ont explosé avec la révolution industrielle. De nombreux contaminants aux structures et comportements variés se sont retrouvés dans l'environnement. Le traitement de ces pollutions est basé sur une approche de résolution au cas par cas, les objectifs de dépollution étant basés sur l'évaluation des risques pour les populations et les ressources à protéger. La remise en état des SSP demande des technologies particulières qui doivent répondre à un ensemble de contraintes

techniques. Ainsi, plusieurs stratégies de gestion, et de nombreuses technologies de traitement sont disponibles. Toutefois, le besoin de technologies plus adaptées est clairement affiché par les instances en charge de ces problématiques, en particulier pour les traitements *in situ*. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, par la recherche, le développement et l'évaluation de procédés de traitement des sols *in situ*, plus efficaces, pour permettre de ramener les sols et eaux contaminés plus rapidement à un état acceptable. Elle porte en particulier sur les sites contaminés par des DNAPL de composés organochlorés (COC), que nous allons décrire plus en détails dans le chapitre suivant.

# Contexte détaillé : Sites contaminés par des DNAPL et projet SILPHES

## 2.1 Sites contaminés par des DNAPL

### 2.1.1 Origines des contaminations

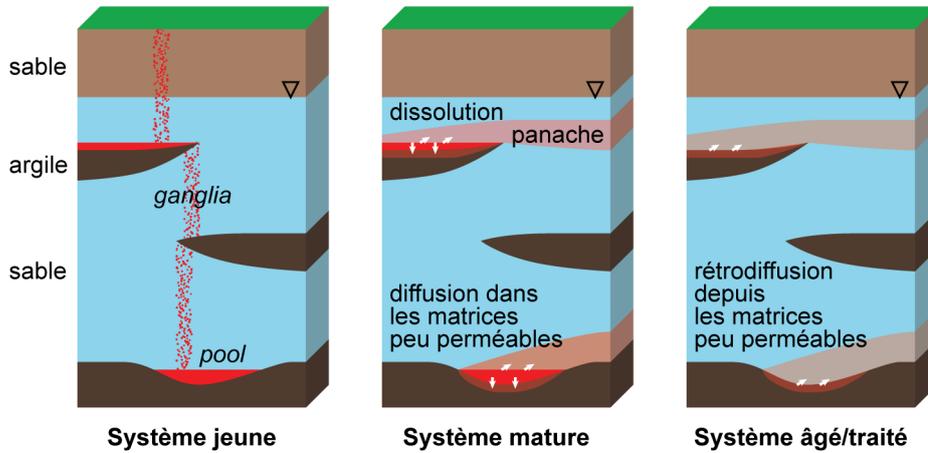
Plusieurs types de composés peuvent former des DNAPL lorsqu'ils sont déversés dans les sols. On a rapporté des DNAPL formés par des goudrons de houille (conservation du bois, usine à gaz, cokerie), par des PCB (isolant électrique), par certains pesticides, ou par du mercure (Kavanaugh *et al.*, 2003). Mais la plupart des contaminations de sites par des DNAPL ont été causées par le rejet de solvants chlorés, et c'est à ces derniers que nous nous intéressons dans cette thèse.

La grande occurrence de sites contaminés par des solvants chlorés est due à l'utilisation courante de ces derniers par l'industrie, par exemple pour le dégraissage des métaux. En effet, ils présentent un très bon pouvoir solvant, sont ininflammables, et sèchent rapidement. Cependant, en raison de la prise de conscience de leurs impacts environnementaux et sanitaires, depuis plusieurs décennies leur utilisation a fortement diminué (INRS, 2005). Néanmoins, à cause de cette importante utilisation historique, la contamination des sols et des eaux par les hydrocarbures chlorés est toujours observée sur 17 à 19 % des sites répertoriés en France par BASOL Com. Gén. Dév. Dur. (2013).

### 2.1.2 Anatomie d'une contamination type

C'est dans les années 1970 que la contamination de certains aquifères par des organochlorés a commencé à être mise en évidence. Cependant, ce n'est que depuis la moitié des années 1980, grâce au paradigme de migration et de devenir des DNAPL développé par Schwille, que nous avons une compréhension globale des mécanismes associés à ce type de contamination (Jackson, 2006 ; Schwille, 1984 ; Schwille et Pankow, 1988). C'est le modèle que nous utilisons toujours aujourd'hui.

Il se base sur les propriétés des composés des DNAPL pour expliquer l'aspect typique de ce type de contaminations (figure 2.1).



**Figure 2.1:** Aspect typique d'une contamination par un DNAPL à différents stades de vieillissement (Adapté de Stroo *et al.*, 2012).

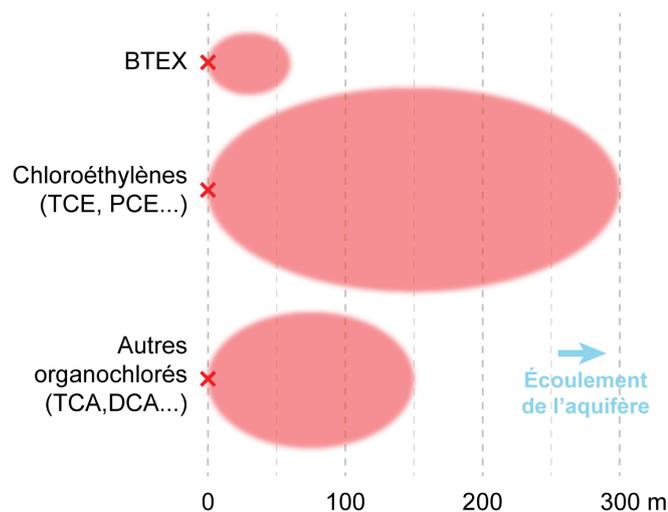
Lors de la contamination, ce sont la densité élevée du DNAPL, sa viscosité faible et sa tension interfaciale avec l'eau qui contrôlent son écoulement. Le DNAPL s'écoule verticalement, à travers les zones les plus transmissives du sol et est dévié ou arrêté par les couches géologiques les moins perméables, comme les argiles, qu'il ne peut pas traverser (tableau 2.1). Sur ces strates il s'accumule et forme des « *pools* ». Les « *pools* » et le DNAPL resté piégé sous forme de « *ganglia* » le long de la descente forment ensemble la *zone source*, qui est caractérisée par la présence des COC sous forme d'une phase organique non-miscible à l'eau.

**Table 2.1:** Exemples de pressions d'entrée requises pour la migration descendante de trichloroéthylène (TCE) dans différents sols (NRC, 2009).

Milieu	Pression d'entrée requise (cm TCE)
Fracture 500 $\mu\text{m}$ d'ouverture	3
Fracture 100 $\mu\text{m}$ d'ouverture	15
Sable propre ( $K = 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ )	45
Fracture 20 $\mu\text{m}$ d'ouverture	75
Sable limoneux ( $K = 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ )	286
Argile ( $K = 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ )	4 634

Le devenir du DNAPL dans le temps est, lui, plutôt gouverné par la solubilité relativement faible des composés et leur grande stabilité face à la dégradation naturelle. Ainsi, les zones sources persistent durant des décennies, voir des siècles avant de disparaître complètement, par dissolution et dégradation (Henry et Warner, 2002). Pendant cette durée, le DNAPL impacte la qualité des eaux souterraines dans lesquelles il se dissout. À l'aval hydraulique, il se forme un *panache* d'eau contaminée,

dans lequel les COC sont présents uniquement sous forme dissoute. Les panaches observés pour ce type de contamination sont souvent plus étendus que pour les autres types de contamination (figure 2.2) car la demi-vie des COC dans des conditions naturelles de dégradation est de plusieurs années (Farhat *et al.*, 2005). Compte tenu de la forte toxicité de ces produits, les concentrations tolérées dans les eaux de boisson sont faibles (quelques  $\mu\text{g l}^{-1}$  ou moins, Arrêté du 11 janvier 2007). De fait, même si la solubilité de ces composés est faible, les concentrations généralement retrouvées dans les panaches dépassent de plusieurs ordres de grandeur les limites réglementaires, entraînant la fermeture de points de captage AEP.



**Figure 2.2:** Taille médiane, vue du ciel, des panaches formés par différents contaminants (Adapté de Fisher *et al.*, 1998).

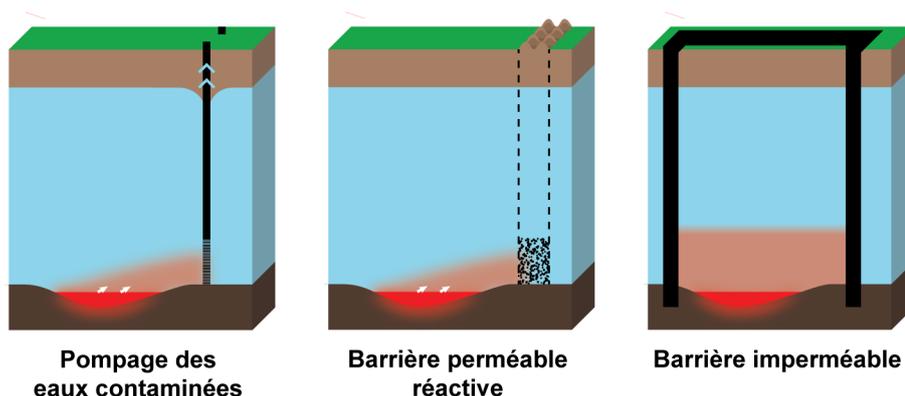
À terme, ou grâce à un traitement, la zone source disparaît. Cependant, les COC ont pu s'adsorber sur les particules de sol et diffuser dans les matrices peu perméables pendant des années. Ainsi, à cause de la *désorption* et de la *rétro-diffusion* de ces composés, la contamination de l'aquifère peut se maintenir pendant une certaine durée après la disparition de la zone source, mais dans de moindres proportions. On parle alors d'*effet rebond*.

### 2.1.3 Remédiation des sites contaminés par des DNAPL

La remédiation de sites contaminés par des DNAPL a longtemps été l'une des plus difficiles à réaliser et elle représente toujours des défis techniques et économiques majeurs (Kavanaugh *et al.*, 2003). Deux stratégies peuvent permettre de résoudre le problème de contamination des eaux souterraines, principales voies de transfert : Le confinement, ou l'épuisement de la zone source par extraction ou dégradation.

## Confinement ou épuisement de la zone source

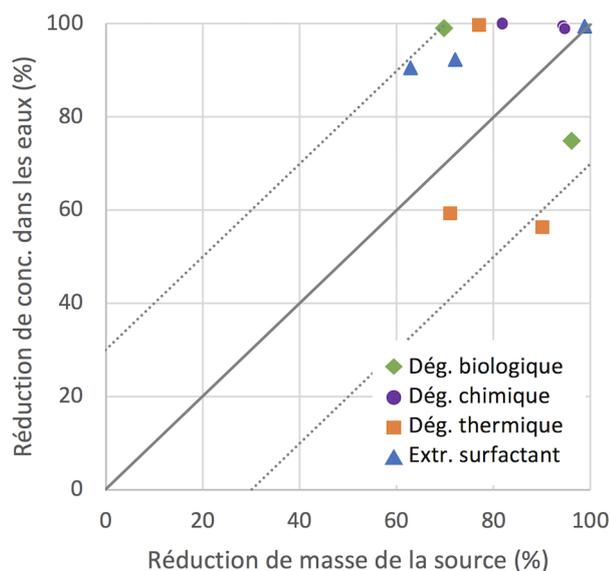
Historiquement, le confinement de la zone source a souvent été préféré. Il est usuellement réalisé par pompage/traitement (PT) des eaux souterraines en aval de la zone source, et présente un coût perpétuel important (30 000 à 4 000 000 \$ an<sup>-1</sup> ; Kavanaugh *et al.*, 2003). La construction de barrières perméables réactives (BPR) ou de murs de confinement (Kavanaugh *et al.*, 2003) sont aussi rapportées. Ces techniques, illustrées dans la figure 2.3, ne traitent pas l'origine du problème, la zone source, et doivent être maintenues aussi longtemps que cette dernière persiste.



**Figure 2.3:** Représentation schématique des stratégies de confinement *in situ* des zones sources.

Des technologies sont pourtant disponibles depuis une trentaine d'année pour réduire la quantité de contaminant formant la zone source, avec plusieurs avantages (Kavanaugh *et al.*, 2003) : tout d'abord, c'est généralement la partie la plus mobile du DNAPL qui est éliminée en premier, permettant ainsi de **réduire la mobilité de la phase non-miscible**. Un autre avantage est la **diminution de la masse de DNAPL** qui permet en conséquence de **diminuer l'impact sur les eaux souterraines**. En effet, il est désormais clairement établi qu'une diminution de masse de DNAPL au niveau de la zone source s'accompagne d'une réduction de la contamination des eaux souterraines en aval (figure 2.4). De la variabilité existe d'un site à l'autre, selon l'architecture du DNAPL, mais selon McGuire *et al.* (2006), à moyen terme, les concentrations observées dans les eaux souterraines sont réduites dans des proportions proches à la réduction de la zone source. Cela entraîne, en retour, une réduction de l'étendue du panache (Falta *et al.*, 2005). La diminution de la masse de DNAPL permet également de **réduire la durée du traitement** de plusieurs années, et ainsi les coûts associés (Newell et Adamson, 2005). Enfin, les autres traitements et mesures mis en place sur le site peuvent également être arrêtés plus rapidement.

Cependant, les stratégies d'épuisement de la source présentent certaines limites, en particulier celles liées à la **caractérisation du site**. La délimitation des zones sources de DNAPL est connue pour être difficile à réaliser. Or une mauvaise estimation de la



**Figure 2.4:** Réduction de la concentration des contaminants dans les eaux souterraines en fonction de la réduction de masse de la zone source pour 11 sites et différentes stratégies de traitement (Adapté de McGuire *et al.*, 2006).

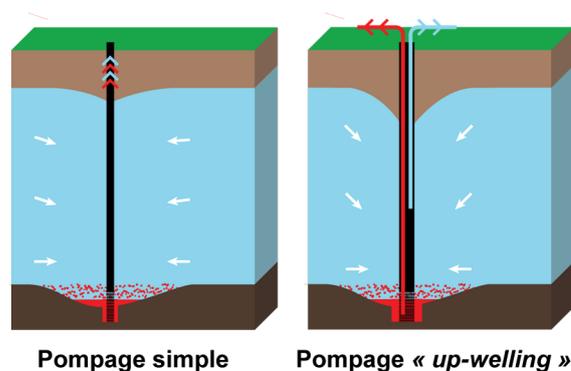
localisation du DNAPL, de sa masse, etc... peut entraîner des échecs dans l'atteinte des objectifs de traitement fixés (Stroo *et al.*, 2012). En conséquence, historiquement, beaucoup de propriétaires de site ne se sont pas risqués à engager des travaux pour épuiser les zones sources (Kavanaugh *et al.*, 2003). Aussi, épuiser les zones sources risque d'entraîner un **changement de morphologie du DNAPL** qui peut s'accompagner d'un effet rebond à cause de l'augmentation de la surface de contact entre le DNAPL et l'eau (Stroo *et al.*, 2012). Certaines technologies de traitement peuvent aussi entraîner un changement des conditions physiques, géochimiques et microbiennes pouvant causer une dégradation de l'état de l'aquifère et/ou avoir des effets négatifs sur les autres technologies de remédiation employées sur le site. Enfin, il existe également des **limitations liées au site** comme la présence d'un sous-sol trop anisotrope et/ou de trop faible perméabilité, empêchant d'envisager une disparition complète du DNAPL (Atteia *et al.*, 2017 ; Kavanaugh *et al.*, 2003).

Aujourd'hui, la délimitation des zones sources est bien meilleure grâce à de nouveaux outils de diagnostic, et l'épuisement des zones sources est encouragé par la méthodologie nationale qui précise clairement que lorsque des pollutions concentrées sont diagnostiquées, la priorité est d'abord de déterminer les modalités de leur suppression (Dir. Gen. Prev. Risques, 2017). Même si les coûts associés au confinement, déjà initié sur de nombreux sites, peuvent être réduits en accélérant la disparition de la zone source, le capital à investir pour les travaux est très important et les risques associés doivent être mesurés.

## Techniques d'épuisement de la zone source

Différentes technologies sont disponibles pour épuiser la zone source. Elles ont déjà été présentées de façon sommaire dans la section 1.3.3. Nous discuterons ici plus en détail leurs avantages, inconvénients et coûts pour le traitement des DNAPL. En revanche, la théorie des mécanismes en jeu à l'échelle des pores sera présentée dans l'état de l'art.

Différentes technologies d'extraction et de dégradation sont applicables pour épuiser la zone source. Cependant, à cause des grandes quantités de contaminant souvent présentes sur ce type de sites, l'extraction est souvent la stratégie la moins coûteuse et la plus sûre. L'**extraction par pompage** (figure 2.5), notamment, est souvent préférée car elle représente souvent une solution efficace et économique pour récupérer une quantité importante du DNAPL. Cependant, si cela est vrai en début de traitement lorsque la quantité de DNAPL est importante, l'efficacité du pompage décroît rapidement lorsque la quantité de DNAPL dans le milieu diminue, principalement à cause de chemins de circulation préférentiels de l'eau et du piégeage capillaire du DNAPL dans les pores les plus petits (section 3.2.7). Ainsi, la limite technoéconomique du pompage est généralement assez haute, laissant une importante quantité de DNAPL dans le sol. Cette technologie ne peut pas être utilisée seule.



**Figure 2.5:** Représentation schématique du pompage simple et « up-welling ».

Le pompage simple peut être amélioré par « **up welling** » (figure 2.5). Deux pompes sont alors utilisées, une première pompe située au dessus du DNAPL fait circuler l'eau à haut débit pour créer une zone de dépression au niveau du puits de pompage. Une seconde pompe située au fond du puits refoule le DNAPL vers la surface lorsque la quantité accumulée est suffisante. En accélérant la vitesse de pompage, il se crée un gradient de pression plus important dans la zone traitée, capable de déplacer davantage de DNAPL. Cependant, ici encore, les vitesses de pompage nécessaires à une récupération totale du DNAPL ne peuvent pas être atteintes sur le terrain (Boulding, 1996).

Une autre manière d'améliorer le pompage est de réduire la viscosité du DNAPL grâce à un **soutien thermique**. Pour ce faire, le sol est chauffé soit par injection de vapeur, par chauffage résistif ou par conduction. Le coût est généralement plus élevé que pour les autres technologies, en particulier dans les aquifères circulant rapidement, mais peut être compétitif dans certaines situations, en particulier pour les sols de faible perméabilité ou fracturés, (ADEME, 2014b; McDade *et al.*, 2005; Stroo *et al.*, 2012).

Enfin, le pompage peut être amélioré par **soutien chimique**. Du surfactant, parfois accompagné d'autres additifs, est injecté en amont de la zone à traiter pour mobiliser le DNAPL, soit en le libérant des forces capillaires qui le retiennent, soit en facilitant sa dissolution dans l'eau. Ces stratégies peuvent largement améliorer la récupération, cependant, de grandes quantités de surfactant sont généralement utilisées (Atteia *et al.*, 2013) et des risques de perte de contrôle de la mobilité du DNAPL sont réels (Pennell *et al.*, 1996). De plus, en sortie de traitement, séparer l'eau du contaminant solubilisé demande des technologies coûteuses (Hanafiah *et al.*, 2018; Stroo *et al.*, 2012). Cette technologie est donc relativement chère, 504 \$ m<sup>-3</sup> selon l'analyse de McDade *et al.* (2005), principalement à cause du coût des réactifs. Mais selon l'auteur, un tel traitement peut rester très compétitif par rapport à un pompage/traitement prolongé. Nous reviendrons en détail sur l'utilisation de surfactant pour la récupération de DNAPL dans le chapitre 6.

Si le DNAPL est formé de contaminants volatils, alors le pompage peut être complété par une **extraction par « sparging »**. Elle repose sur une injection d'air dans la zone saturée. Le contaminant diffuse dans les bulles d'air alors qu'elles remontent, et est récupéré dans la zone non saturée. Le « sparging » est simple à mettre en place et relativement économique. Si besoin, un traitement thermique peut être utilisé en soutien pour augmenter la volatilisation du contaminant.

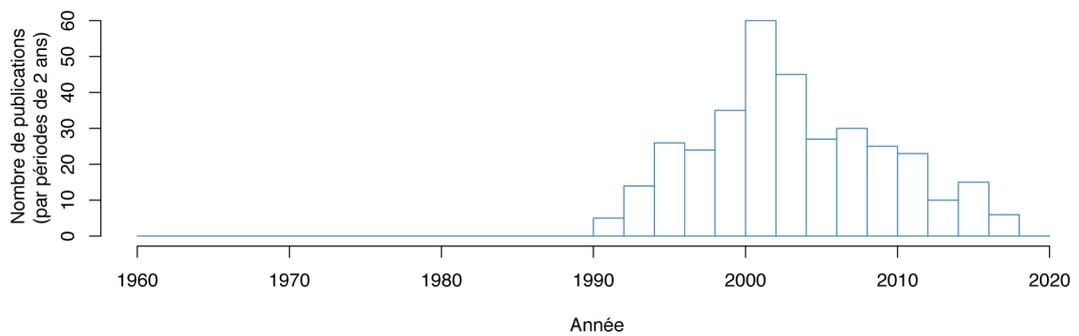
Les technologies employant une stratégie de dégradation chimique sont généralement trop coûteuses pour être utilisées directement, mais peuvent être intéressantes pour compléter une phase d'extraction après laquelle une partie importante du DNAPL aura déjà été éliminée. La dégradation peut se faire par **oxydation ou réduction chimique** (ISCO et ISCR). Des oxydants (par ex. : permanganate, persulfate, réactif de Fenton, etc...) ou des réducteurs (par ex. : Fer<sup>0</sup>, dithionite, etc...) sont injectés dans la zone source pour dégrader les COC. L'utilisation de ces technologies est limitée par le coût élevé des réactifs (3,3 à 4,4 \$ kg<sup>-1</sup> pour le permanganate, et davantage pour le Fer<sup>0</sup>; McDade *et al.*, 2005; Stroo *et al.*, 2012), les risques de formation de sous-produits dangereux, l'apparition d'importants effets rebonds ou des traitements incomplets (McGuire *et al.*, 2006; Stroo *et al.*, 2012). Le coût médian de traitement reporté par McDade *et al.* (2005) est de 164 \$ m<sup>-3</sup>. L'efficacité du traitement de dégradation peut être améliorée par l'injection conjointe de surfactant

(S-ISCO/R) qui permet d'améliorer le contact entre les réactifs et le contaminant, accélérant ainsi la cinétique de dégradation (Besha *et al.*, 2017).

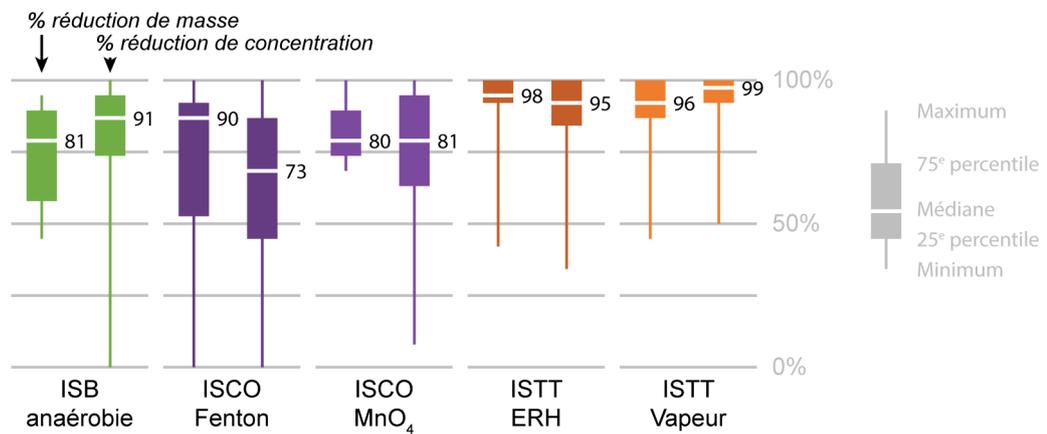
Sous certaines conditions, la **biodégradation** peut être une alternative très économique à la dégradation chimique. Toutes les technologies de biodégradation vues à la section 1.3.3 sont applicables. Un coût médian de 38 \$ m<sup>-3</sup> est rapporté pour la biostimulation (McDade *et al.*, 2005). Cependant, ces technologies sont lentes, et potentiellement affectées par les fortes concentrations de COC présentes au niveau de la zone source (Stroo *et al.*, 2012). En effet, la déchloration totale des composés pourrait ne pas être toujours possible en zone source (Christ *et al.*, 2005). Adamson *et al.* (2003) rapportent par exemple que la biodégradation du TCE s'interrompt à la formation du *cis*-dichloroéthylène (*cis*-DCE) au niveau de la zone source, mais que la déchloration totale est attendue en aval, dans le panache, où l'effet de dilution réduit la toxicité des composés. La bioremédiation est donc particulièrement pertinente en zone source une fois que le résiduel de DNAPL a déjà été très fortement éliminé.

## Limites et perspectives

L'ensemble des technologies évoquées pour l'épuisement des zones sources est aujourd'hui arrivé à maturité. Aussi, la recherche sur la remédiation des DNAPL semble ralentir (figure 2.6). Cependant, il est toujours difficile d'atteindre une restauration suffisante de ce type de sites. McGuire *et al.* (2006) analysent les retours d'expérience de 59 sites contaminés par des DNAPL de COC, traités par bioremédiation, oxydation chimique, surfactant/cosolvant et traitement thermique. Ces technologies sont efficaces pour traiter de tels sites, avec une réduction des concentrations médianes supérieure à 88 %. Cependant, des effets rebonds sont parfois observés et pour aucun des 59 sites les concentrations réglementaires pour l'eau potable n'ont été atteintes pour l'ensemble des composés. Stroo *et al.* (2012) dressent le même bilan. Quoique des réductions de contamination d'un à deux ordres de grandeur ont pu être obtenues (figure 2.7), l'atteinte des critères de clôture ou la restauration complète restent marginales. Les expériences des dernières décennies montrent donc que la communauté scientifique n'a pas réussi à développer des techniques capables de restaurer l'ensemble des sites contaminés à un coût raisonnable. La remédiation des DNAPL est complexe et le développement de nouvelles technologies de traitement, ainsi qu'une association plus synergique des technologies actuelles permettraient de maximiser les chances de réussite et l'efficacité économique (Stroo *et al.*, 2012). Aussi, les outils de simulation numériques joueront certainement un rôle de plus en plus important pour optimiser les traitements (Giraud *et al.*, 2018 ; Huang *et al.*, 2003 ; Kazemzadeh-Parsi *et al.*, 2015 ; Zheng et Wang, 2005).



**Figure 2.6:** Histogramme du nombre d'articles publiés, par périodes de deux ans, sur la remédiation des DNAPL. Source : Google Scholar. Critères : présence de «DNAPL»+«remediation» ou «DNAPL»+«treatment» dans le titre.



**Figure 2.7:** Performances des principales méthodes de traitement *in situ* des zones sources à l'échelle terrain : bioremédiation (ISB) anaérobie, oxydation chimique (ISCO. Par réactif de Fenton ou permanganate), et traitement thermique (ISTT. Par chauffage résistif (ERH) ou injection de vapeur). Adapté de Stroo *et al.* (2012).

## 2.2 Projet SILPHES

### 2.2.1 Présentation du projet

Le projet «Solutions Innovantes de Lutte contre les Produits Halogénés dans les Eaux Souterraines» (SILPHES) a été financièrement soutenu et accompagné par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) dans le cadre du programme « Économie Circulaire » des « Investissements d'Avenir ». Il se concentre sur la recherche et la démonstration de technologies pour la caractérisation et la remédiation de zones sources et panaches formés par des organochlorés, à la fois aux échelles du laboratoire et du terrain. Les essais réalisés visaient à mieux comprendre le comportement des DNAPL, à développer de nouvelles technologies de remédiation et à les évaluer dans les conditions réelles à travers des bilans avantages/coûts/risques. Démarré en 2013, le projet s'est achevé en 2018, impliquant un consortium composé des neuf partenaires suivants :

- **Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)** : Organisme public de référence dans le domaine des sciences de la Terre, pour la gestion des ressources et des risques, du sol et du sous-sol. Impliqué principalement dans la communication (interne et externe), les essais de traitabilité et les analyses technoéconomiques et multicritères.
- **INOVYN** : Entreprise de la chimie. Elle mis à disposition le site d'étude dont l'entreprise a la charge du passif environnemental, et a assuré la coordination du projet en la personne de David Cazaux.
- **INTERA** : Entreprise internationale de consulting en géosciences. Impliquée principalement pour le monitoring de la dépollution (tests de traçage par partition, PITT) et sa modélisation.
- **Laboratoire Chrono-Environnement** : Unité mixte de recherche, Université de Franche-Comté - CNRS. Impliquée dans le développement d'une méthode de suivi spatio-temporelle de la contamination par échantillonnage dans le tissu des arbres.
- **Laboratoire Institut Utinam** : Unité mixte de recherche, Université de Franche-Comté - CNRS. Le laboratoire était en charge du développement et de l'évaluation au laboratoire de différentes technologies innovantes de dépollution. Le laboratoire a été directement impliqué dans les tâches «Laboratoire sur le traitement du résiduel» et «Atténuation naturelle dynamisée». Plusieurs approches à base de mousses de surfactant ont été étudiées : (1) utiliser la mousse pour déplacer le DNAPL et le récupérer par pompage, (2) l'utiliser pour améliorer la délivrance de Fe<sup>0</sup> dans la zone source, (3) l'utiliser pour améliorer la délivrance de H<sub>2</sub> dans la panache.

- **MAHYTEC** : Entreprise développant des techniques de stockage d'énergie innovantes. Impliquée principalement pour le développement de réservoirs de dihydrogène pour le traitement du panache.
- **REMEA** : Société du groupe Solétanche Bachy. Spécialiste de la dépollution des sols. Impliquée principalement dans l'application et l'évaluation terrain des techniques de délivrance de réactifs et de malaxage.
- **SERPOL** : Société du groupe SERFIM. Spécialiste de la dépollution des sols. Impliquée dans l'application et l'évaluation terrain des techniques de pompage de phase pure, du traitement du panache, ainsi que le développement d'une unité de traitement autonome en énergie.
- **SIXENSE** : Entreprise spécialisée dans les mesures géophysiques. Impliquée principalement pour la caractérisation de la contamination et le suivi de la dépollution par des techniques géophysiques.

## 2.2.2 Site d'étude

Le projet s'est déroulé sur le site de l'usine Inovyn de Tavaux, implanté dans le Jura depuis 1930. Le site est toujours en activité et s'étend sur une superficie de 300 ha (figure 2.8). L'électrolyse du chlorure de sodium y est réalisée pour la production de chlore puis la synthèse de composés chimiques chlorés et de polymères.



**Figure 2.8:** Vue aérienne du site industriel de Tavaux (Crédits photo : Google).

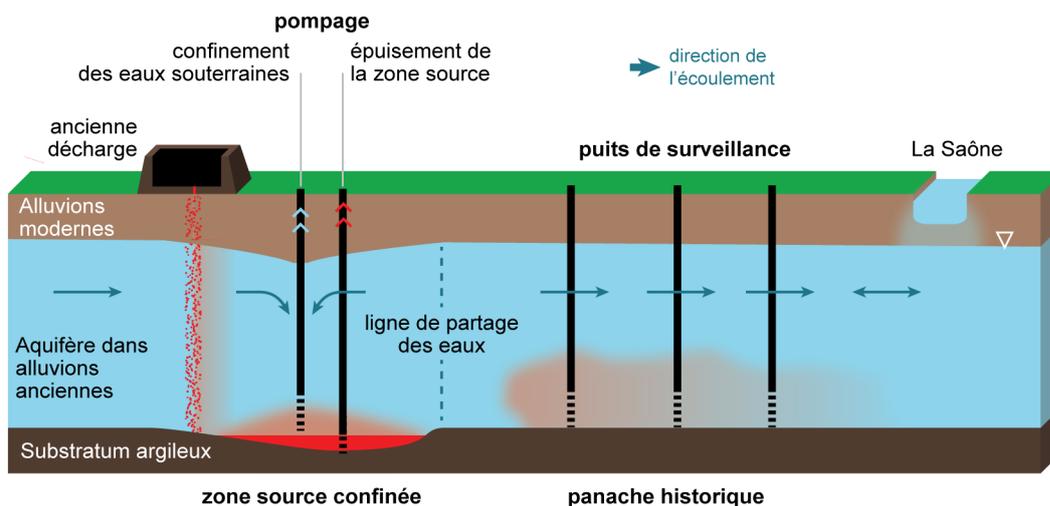
## Contexte hydrogéologique

L'usine est située sur la plaine alluviale entre le Doubs et la Saône. La stratigraphie locale se compose (du haut vers le bas) :

- d'alluvions modernes, sur 2 à 4 m d'épaisseur, peu perméables, leur conductivité hydraulique varie entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$   $\text{m s}^{-1}$ .
- d'alluvions anciennes grossières, constituées de dépôts hétérogènes du Doubs, sur 5 à 10 m d'épaisseur. Selon la proportion d'argile dans les graviers, la conductivité hydraulique se situe entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$   $\text{m s}^{-1}$ .
- d'un substratum marneux (plio-quadernaire) de très faible perméabilité ( $K \approx 10^{-9}$   $\text{m s}^{-1}$ ). Il est parfois surmonté de sables fins silteux voir argileux.

Le substratum marneux constitue un aquiclude sur lequel une nappe circule, dans les alluvions anciennes (figure 2.9). Cette dernière est rechargée principalement par le Doubs et les précipitations. Elle se dirige vers la Saône (direction NOO) à une vitesse moyenne de 100 à 400  $\text{m an}^{-1}$ . Elle est semi-captive sous les alluvions modernes. Son battement s'effectue sur 1 à 3 m d'épaisseur avec une faible variation de débit entre les saisons. Localement, au niveau de la zone d'étude, des conductivités hydrauliques de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$   $\text{m s}^{-1}$  ont été mesurées, le toit de la nappe oscille entre 2 et 4 m et l'aquiclude se situe entre 10 et 12 m de profondeur.

## Historique de la contamination



**Figure 2.9:** Schéma conceptuel du site d'études (coupe SE-NO). Les échelles ne sont pas respectées.

De 1964 à 1986, l'usine a exploité une décharge interne pour ses déchets organochlorés. Cette dernière, réalisée dans une alvéole en argile, était située au milieu

des bassins de décantation (figure 2.8). En 1987, une contamination des eaux souterraines par les organochlorés a été détectée, remettant en cause l'étanchéité de la décharge. Environ 30 000 tonnes de COC ont migré dans la nappe et ont été arrêtés par le substratum marneux (figure 2.9), constituant une zone source localisée dans le mètre le plus profond des alluvions anciennes. Cette dernière est constituée essentiellement de chloroalcanes et de chloroalcènes lourdement chlorés (tableau 2.2). La densité du mélange est de 1,6 et sa tension interfaciale avec l'eau du site de  $37 \text{ mN m}^{-1}$ .

Un panache de composés organochlorés dissous et de sel, s'est formé avant la prise de mesures correctives (figure 2.9). Il circule dans les deux mètres les plus profonds de l'aquifère à cause de sa densité élevée. On y retrouve les molécules les plus solubles (tableau 2.3<sup>1</sup>).

## Mesures correctives en place au démarrage du projet

**Au niveau du panache**, un confinement des eaux souterraines par rabattement hydraulique de la nappe sous l'usine est en service sur le site depuis 1975 pour contenir une contamination par des chlorures. Il a été renforcé par des puits supplémentaires rapidement après la découverte de la contamination. Il permet d'isoler la zone source du reste de la nappe. Grâce à ces mesures, le panache n'est plus alimenté par la zone source, mais le panache historique continue sa progression avec la nappe. L'eau pompée pour assurer le confinement est traitée par stripage pour éliminer la contamination essentiellement volatile puis rejetée en surface. L'efficacité du confinement est suivie grâce à un réseau de plus de 200 piézomètres. Le panache historique a été estimé comme le danger prioritaire en raison de l'impact hors-site. L'instauration de servitudes d'utilité publique (SUP) par arrêtés interpréfectoraux interdit depuis 2003 certains usages des eaux souterraines là où le risque a été considéré comme inacceptable. Un traitement de biodégradation *in situ* a été testé entre 2003 et 2010 à l'échelle pilote sur une portion du site. Il a donné des résultats mitigés, mais pas assez probants pour une poursuite du traitement. Il semblerait en effet que des zones riches en argiles, imprégnées historiquement en COC, agissent comme des sources secondaires alimentant le panache. En 2010, le bilan décennal réglementaire montre une réduction de la concentration des organochlorés, confirmant la résorption du

---

1. L'arrêté du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique fixe les concentrations limites suivantes dans les eaux destinées à la consommation humaine :  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  pour le chloroéthylène,  $3 \mu\text{g l}^{-1}$  pour le 1,2-dichloroéthane, et  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  pour la somme du tri- et du tétrachloroéthylène. Pour les eaux brutes destinées à la production de l'eau destinée à la consommation humaine, l'arrêté ne spécifie pas de concentration limite pour ces composés mais impose une concentration d'hydrocarbures inférieure à  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , et de carbone organique total inférieure à  $10 \text{ mg l}^{-1}$ .

**Table 2.2.** Propriétés des organochlorés retrouvés dans la phase pure, dans les conditions normales de température et de pression. (US EPA, 2018).

	%m dans le DNAPL	M (g mol <sup>-1</sup> )	d	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Solubilité dans l'eau (mg l <sup>-1</sup> )	μ (mPa s)
Hexachloro-1,3-butadiène (C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> )	58	261	1,71	29	1 175	-21	214	3,2	1,6
Hexachloroéthane (C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	16	237	1,81	27	394	187	187	119	/
Tétrachloroéthylène (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	8	166	1,58	2466	1793	-17	121	201	0,72
Pentachlorobenzène (C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> )	3,5	250	1,67	0,13	71	86	277	0,83	3,2
Octachlorocyclopentène (C <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub> )	2,5	344	1,91	5,3	6,25	40	283	0,10	/
Tétrachlorure de carbone (CCl <sub>4</sub> )	2	154	1,65	15 332	2 796	-23	77	794	0,88
Tétrachlorobenzènes (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , 3 isomères)	1,5	216	1,55-1,57	0,7-7,4	77-160	46-78	244-259	0,60-5,9	2,2-2,3
Trichloroéthylène (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )	1	131	1,44	9 200	998	-84	87	1 096	0,62
Hexachlorobenzène (C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )	1	285	1,76	0,0013	172	230	316	0,0062	2,5
Pentachloroéthane (C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> )	1	203	1,69	466	200	-29	162	481	1,7
Tétrachloroéthanes (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , 2 isomères)	0,5	168	1,52-1,56	616-1600	37-253	-70-43	131-145	1072-2957	1,3-1,5
Autres, non identifiés	5	/	/	/	/	/	/	/	/

**Table 2.3:** Propriétés des organochlorés retrouvés dans l'eau en aval direct de la zone source, dans les conditions normales de température et de pression (US EPA, 2018).

	$C_{recherche}$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	M ( $\text{g mol}^{-1}$ )	d	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry ( $\text{Pa m}^3$ $\text{mol}^{-1}$ )	$T_{\text{fusion}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{ébullition}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Solubilité dans l'eau ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\text{mPa s}$ )
<b>1,2-Dichloropropane</b> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ )	180	113	1,13	7 100	286	-100	96	2 800	0,52
<b>cis 1,2-Dichloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ )	122	97	1,24	27 500	682	-65	54	4 700	0,46
<b>Trichloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ )	110	131	1,44	9 200	998	-84	87	1 100	0,62
<b>1,1-Dichloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ )	50	97	1,22	80 000	2 645	-122	31	2 250	0,42
<b>Cis 1-Chloroprop-1-ène</b> ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ )	26	77	0,95	67 600	458	-59	36	2 370	0,31
<b>Tétrachloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ )	22	166	1,58	2466	1 793	-17	121	200	0,72
<b>1,2-Dichloroéthane</b> ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )	19	99	1,17	10 520	117	-35	83	8 520	0,52
<b>2-Chloroprop-1-ène</b> ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ )	16	77	0,95	109 200	41	-138	23	2 610	0,32
<b>Chloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ )	13	63	0,98	397 300	2 816	-155	-14	6 030	0,27
<b>1,1,1,2-Tétrachloroéthane</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ )	7	168	1,56	1 600	253	-70	131	1 070	1,5
<b>trans 1,2-Dichloroéthylène</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ )	5	97	1,24	27 200	682	-60	52	4 700	0,46
<b>1,1,2-Trichloroéthane</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ )	5	133	1,36	3 070	83	-36	114	4 400	0,88

panache. Cependant sa disparition totale, basée sur l'atténuation naturelle sera lente, de l'ordre d'un siècle.

**Au niveau de la zone source**, une stratégie d'épuisement par pompage du DNAPL a été initiée en 2007. Le système fonctionne de façon stable depuis mi-2010 et a été élargi en 2012. Fin 2017, la quantité de COC extraits était de 600 tonnes. Le produit récupéré est incinéré sur le site. Des travaux de caractérisation en haute résolution de la zone source par des méthodes géophysiques ont été réalisés entre 2011 et 2012 et complétés par l'établissement de modèles d'écoulements basés sur les données des 10 années précédentes. Ils ont permis d'améliorer la connaissance de la zone source afin d'optimiser le dispositif pour l'épuisement de cette dernière.

### 2.2.3 Enjeux et moyens du projet

**Concernant la zone source**, les enjeux portent sur la mise au point et l'évaluation de méthodes pour la résorption de cette dernière une fois le pompage de la phase libre terminée. À cause de son étendue et de sa profondeur (–10 à –12 m), seules d'autres techniques *in situ* peuvent être envisagées pour poursuivre le traitement. De plus, certaines des technologies courantes, listées à la section 2.1.3, ne peuvent pas être envisagées pour ce site. Le « *sparging* » et la biodégradation par exemple ont été écartés étant donné la faible volatilité (tableau 2.2) et la forte récalcitrance des COC de la zone source. Le traitement thermique a été envisagé pour évaluation dans le projet afin d'abaisser la limite technique de pompage en diminuant la viscosité du DNAPL. Cependant, compte-tenu de la vitesse d'écoulement de la nappe, cette solution très énergivore n'a pas été retenue. Suite aux essais de traitabilité encourageant, ce sont les techniques suivantes qui ont finalement été évaluées à l'échelle du terrain :

- **Le pompage amélioré par « *up welling* »**. L'abaissement de la limite de pompage avec ce soutien hydrodynamique a été évalué par l'entreprise SERPOL directement à l'échelle du terrain.
- **L'injection de surfactant à faible concentration**, comme soutien au pompage, sans solubilisation. L'évaluation à l'échelle du laboratoire, abordée en détail dans le chapitre 9, a été réalisée par le laboratoire UTINAM. L'essai terrain a été conduit par l'entreprise SERPOL. La mobilisation sous forme solubilisée a été rejetée à cause des risques de mobilisation incontrôlée du DNAPL et du coût associé au traitement des larges volumes d'eaux polluées qui auraient été générés.
- **L'injection de mousse en soutien au pompage**, dont la mise au point par le laboratoire UTINAM fait l'objet principal de cette thèse (chapitres 7 à 9). Les essais terrain ont été conduits par REMEA.

- **L'injection de réactifs de réduction chimique *in situ* (ISCR).** Le fer, micro- et nano-métrique, a été évalué pour la dégradation des COC dans la zone source, ainsi que plusieurs moyens de le délivrer : malaxage et tubes à manchette pour REMEA ou délivrance par la mousse pour UTINAM.

Dans l'objectif de démonstration du projet, quatre casiers étanches de 10 m par 10 m de côté ont été réalisés au-dessus d'une portion de la zone source (figure 2.10). Leurs parois, réalisées par « *trenchmixing* » du sol avec un mélange d'argile et de ciment, descendent s'ancrer dans le substratum argileux du site. Ainsi ces casiers permettent l'évaluation des technologies du projet à l'échelle terrain tout en permettant la réalisation de bilans de masse complets en croisant différentes techniques de suivi : volumétrie, carottages, PITT, géophysique...



**Figure 2.10:** Photographie panoramique des quatre casiers étanches vus depuis la surface. Tous font 10 m de côté et leurs parois imperméables s'ancrent dans le substratum argileux (Crédits photo : Q. Giraud).

**Concernant le panache**, qui n'est plus alimenté par la zone source et qui est en cours d'atténuation naturelle, l'enjeu porte sur le développement et l'évaluation de technologies pour accélérer sa résorption là où les concentrations sont les plus importantes. Différentes technologies classiques de biostimulation ont été évaluées. La biostimulation par injection de dihydrogène était particulièrement pertinente dans le projet, car ce gaz est un sous-produit généré par le procédé d'électrolyse en place sur le site. Ainsi, un stockage de  $H_2$ , adapté au terrain, à base d'hydrures, a été développé par le partenaire MAHYTEC. L'entreprise SERPOL a comparé sur le terrain l'effet de l'injection directe du  $H_2$  à travers des diffuseurs, à l'injection d'amendements fermentescibles, sur la biodégradation. Aussi, UTINAM a mis au point une méthode de délivrance améliorée de  $H_2$  en nappe par le biais de mousse. Son développement sera présenté en détail dans le chapitre 10.

Pour l'évaluation terrain des techniques de biostimulation dans le panache, deux zones expérimentales avaient aussi été préparées (figure 2.11). Ces zones étaient localisées en aval hydraulique du site, là où des concentrations de COC élevées avaient été mesurées. Les eaux les plus contaminées se trouvaient dans le mètre juste au-dessus de l'aquiclude. Les deux zones étaient équipées d'un puits d'injection

et un réseau de piézomètres amont et aval pour évaluer l'efficacité des traitements.



**Figure 2.11:** Photographie de l'installation pour l'expérimentation au niveau du panache. Au premier plan, les piézomètres aval d'une des deux zones expérimentales (Crédits photo : A. Joubert).

## 2.3 Résumé

La contamination de sites par des DNAPL, en particulier par des organochlorés, est répandue. Les composés forment une zone source relâchant des composés qui forment un large panache à l'aval. Ces contaminations s'inscrivent sur de longues échelles de temps durant lesquelles l'usage des ressources peut être rendu impossible. Historiquement, le traitement privilégié pour ce type de sites consistait en un simple confinement de la zone source. Désormais, grâce à une meilleure connaissance de ces contaminations et grâce à des technologies plus efficaces pour délimiter et traiter les zones sources, l'accent est mis sur l'épuisement de ces dernières. Cependant les technologies actuelles d'épuisement, bien que permettant d'éliminer de grandes quantités de contaminant, ne permettent que rarement d'atteindre des concentrations permettant la requalification directe du site. Ainsi, le projet SILPHES, visait à développer et évaluer de nouvelles technologies pour ce type de contaminations, de l'échelle du laboratoire à la complexité d'un site réel. Ce manuscrit rapporte le travail effectué dans le cadre de ce projet, pour développer et évaluer plusieurs

technologies innovantes à base de mousse de surfactant pour la remédiation des zones sources et des panaches.

Après cette explication du contexte, et avant de passer à la présentation de nos travaux, nous allons changer d'échelle et détailler les mécanismes associés à la contamination et la remédiation, à l'échelle des pores. Nous décrivons ensuite les caractéristiques et l'intérêt des surfactants et de la mousse pour la dépollution des sols. Enfin, une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur l'utilisation de la mousse pour la dépollution des sols sera présentée, permettant de situer le présent travail dans le *corpus* des connaissances actuelles.



# Deuxième partie

---

État de l'art



# Écoulements en milieux poreux

Ce chapitre fait le point sur les phénomènes impliqués lors de l'écoulement de fluides dans des milieux poreux. Après une description rapide des *écoulements monophasiques*, nous présenterons davantage les écoulements *polyphasiques*, plus en rapport avec nos travaux.

## 3.1 Écoulements monophasiques

L'écoulement est dit monophasique lorsque le fluide qui circule est le seul présent dans le milieu poreux, le saturant complètement. Dans ce type d'écoulement, la *perméabilité* du milieu poreux est un paramètre majeur qui caractérise l'aptitude du milieu à laisser le fluide s'écouler sous l'effet d'un gradient de pression. C'est une grandeur macroscopique, dont la valeur dépend de l'écoulement du fluide à l'échelle microscopique ; ce dernier est régi par les lois de Navier-Stokes et de Hagen-Poiseuille. Cependant, nous ne présenterons ici que les modèles macroscopiques de la perméabilité de Darcy et de Kozeny-Carman qui correspondent le mieux aux échelles concernées par l'étude.

### 3.1.1 Lois de Darcy et de Kozeny-Carman

La **loi de Darcy (1856)** décrit l'écoulement macroscopique d'un fluide Newtonien, non compressible, au sein d'un milieu poreux supposé uniforme. La *perméabilité intrinsèque* du milieu relie la vitesse de circulation du fluide, à la viscosité de ce dernier, et au gradient de pression appliqué selon la relation :

$$u = \frac{\nabla P k}{\mu} \quad (3.1)$$

où  $u$  est la vitesse de Darcy du fluide (en  $\text{m s}^{-1}$ ,  $u = Q/A$  où  $Q$  est le débit en  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  et  $A$  la section de la surface étudiée en  $\text{m}^2$ ),  $\nabla P$  est le gradient de pression appliqué (en  $\text{Pa m}^{-1}$ ,  $\nabla P = \Delta P / \Delta L$  où  $\Delta P$  la perte de charge en Pa observée sur la longueur  $\Delta L$  en m),  $k$  est la perméabilité intrinsèque du milieu ( $\text{m}^2$ ) et  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide (Pa s).

Cette loi empirique est, entre autres, utilisée pour déterminer expérimentalement la perméabilité intrinsèque des milieux poreux, en mesurant gradient de pression et vitesse lors de la circulation d'un fluide de viscosité connue.

La **loi de Kozeny (1927) et Carman (1937)**, dérivée de la loi de Hagen-Poiseuille, est semi-empirique. Elle relie la perméabilité du milieu aux propriétés géométriques de ce dernier (éq. 3.2). Pour la validité du modèle, les particules composant le milieu doivent être sphériques, aux dimensions uniformes et connues.

$$k = \frac{\phi^3 D_p^2}{72(1 - \phi)^2 \tau} \quad (3.2)$$

où  $D_p$  est le diamètre des particules (m) et  $\tau$  est la tortuosité du milieu poreux (sans unité). La **porosité** ( $\phi$ , sans unité, éq. 3.3) est le rapport entre l'espace vide dans le milieu, appelé **volume poreux** ( $V_{poreux}$  ou PV), et le volume total occupé par le milieu ( $V_{total}$ ). Sa valeur varie entre 0 et 1.

$$\phi = \frac{V_{poreux}}{V_{total}} \quad (3.3)$$

La valeur de perméabilité d'un matériau granulaire est d'autant plus grande que l'espace entre les grains le composant est large (figure 3.1).

$k$ ( $\mu\text{m}^2$ )	1000	100	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$K$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$
Matériau	graviers	sables grossiers à fins		sables très fins, limons grossiers		limons fins, argiles				
Interprétation qualitative	très grande		grande	moyenne	petite	très petite				

**Figure 3.1:** Exemples de perméabilités et conductivités hydrauliques pour différents types de matériaux (Adapté de Calvet, 2003).

La **conductivité hydraulique** du matériau ( $K$ , en  $\text{m s}^{-1}$ ) est aussi parfois utilisée pour caractériser la facilité avec laquelle l'eau circule dans le milieu. Elle est exprimée en  $\text{m s}^{-1}$  et est reliée à la perméabilité par la formule suivante :

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (3.4)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'eau ( $\text{kg m}^{-3}$ ) et  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $\text{N kg}^{-1}$ ).

La conversion suivante entre perméabilité intrinsèque et conductivité hydraulique tient lieu pour l'eau à 25 °C :  $1 \text{ m}^2 = 9,81 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ .

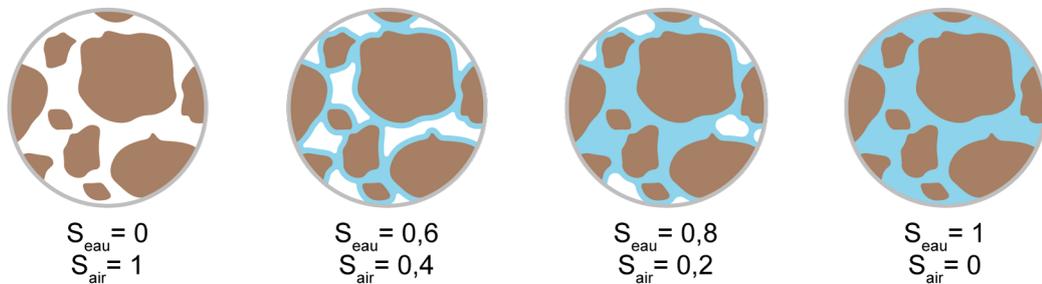
## 3.2 Écoulements polyphasiques

Un écoulement est dit *polyphasique* lorsque le fluide qui circule n'est pas le seul présent dans le milieu poreux. Pour rester simple, les notions seront expliquées pour des écoulements diphasiques. Cependant des situations plus complexes ne sont pas rares, notamment dans nos travaux où des écoulement triphasiques ont lieu (eau/air/DNAPL).

### 3.2.1 Saturation

Puisque plusieurs fluides non-miscibles coexistent dans le milieu poreux, le premier paramètre à définir est leur *saturation*. Elle caractérise, pour chaque fluide la proportion du volume poreux que ce dernier occupe (figure 3.2, éq. 3.5). Elle est comprise entre 0 et 1, et la somme des saturations de l'ensemble des fluides est égale à 1.

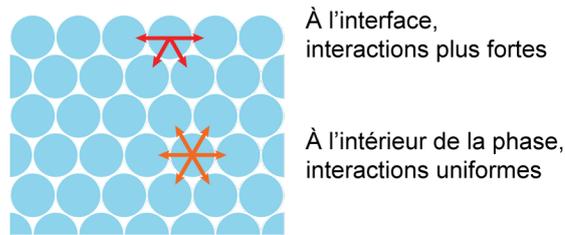
$$S_{fluide} = \frac{V_{fluide}}{V_{poreux}} \quad (3.5)$$



**Figure 3.2:** Illustration de la de saturation pour un système air/eau.

### 3.2.2 Tension interfaciale

Lorsque des fluides non-miscibles se côtoient, les molécules à l'interface ne peuvent pas former d'interactions uniformes comme au cœur de chaque phase (figure 3.3). Cet excès d'énergie est compensé en renforçant les liaisons intermoléculaires entre les molécules proches de l'interface. Cette excès de force à l'interface est appelée *tension interfaciale (IFT)*, elle est symbolisée par  $\gamma$ , et exprimée en  $\text{N m}^{-1}$ . En d'autres



**Figure 3.3:** Représentation schématique des forces responsables des tensions interfaciales.

termes, la tension interfaciale est la quantité minimale d'énergie à fournir pour élargir l'aire de l'interface d'une unité (éq. 3.6).

$$\delta W = \gamma dA \quad (3.6)$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale et  $\delta W$  est le travail à fournir pour créer la surface  $dA$ .

La tension interfaciale apparaît aux interfaces entre liquides non miscibles, ou entre un liquide et un gaz, mais aussi lorsqu'un liquide ou un gaz est en contact d'un solide.

La tension interfaciale entre un liquide et l'air, est souvent appelée *tension de surface*. Elle se mesure expérimentalement.

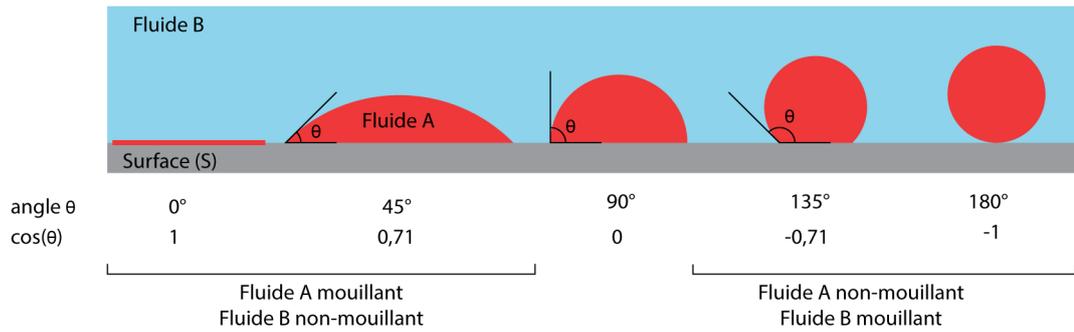
La tension interfaciale entre deux liquides, A et B, non-miscibles, se mesure expérimentalement ou peut être calculée à partir de la tension de surface de chacun des deux liquides, selon l'équation suivante :

$$\gamma = \gamma_A + \gamma_B - 2\gamma_{AB} \quad (3.7)$$

où  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont respectivement les tension de surface des fluides A et B, et  $\gamma_{AB}$  est l'énergie d'interaction par unité de surface à travers l'interface.

### 3.2.3 Angle de contact et mouillabilité

Ces tensions interfaciales, entre les fluides et avec les surfaces, influencent leur répartition dans le milieu poreux par l'apparition d'un *angle de contact* ( $\theta$ , en  $^\circ$ ) formé par les deux fluides au point de contact des 3 phases (figure 3.4). L'angle de contact est généralement mesuré expérimentalement par la mesure de l'angle que forme une goutte d'un premier fluide déposé sur la surface immergée dans le second fluide.



**Figure 3.4:** Angle de contact et mouillabilité.

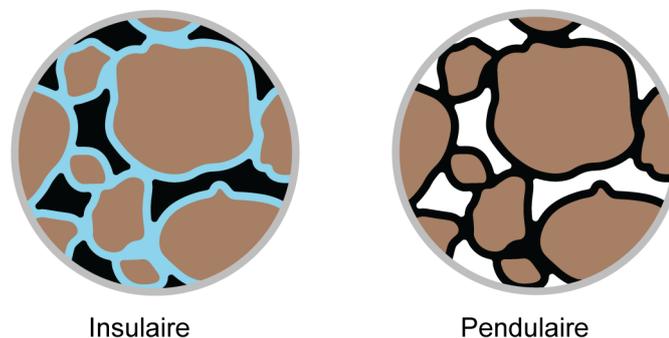
Selon la loi de Young-Dupré, l'angle de contact formé à l'équilibre est fonction des tensions interfaciales entre les deux fluides A et B, et entre chacun des fluides (A et B) et la surface S :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SB} - \gamma_{SA}}{\gamma_{AB}} \quad (3.8)$$

où  $\gamma_{AB}$ ,  $\gamma_{SA}$ ,  $\gamma_{SB}$  sont respectivement les tensions interfaciales entre les fluides A et B, entre le fluide A et la surface S, et entre le fluide B et la surface S.

On utilise le concept de *mouillabilité* pour décrire les résultats. Si l'angle formé est inférieur à  $90^\circ$ , alors le fluide déposé a une plus grande affinité pour la surface que l'autre fluide. Le fluide déposé est considéré comme le fluide « mouillant », et la surface, « mouillable » pour ce fluide. Dans le cas contraire ( $\theta > 90^\circ$ ) le fluide déposé a moins d'affinité pour la surface ; il est considéré comme « non-mouillant », et la surface comme « non-mouillable » pour ce dernier.

Cette affinité relative des différents fluides pour la surface du milieu est importante pour comprendre la répartition des NAPL dans les sols. Suivant que la contamination a lieu en zone saturée ou non (second fluide : air ou eau respectivement), les COC adoptent un comportement mouillant ou non-mouillant résultant en une distribution différente, comme illustré à la figure 3.5.



**Figure 3.5:** Représentation schématique de la répartition pendulaire et insulaire du contaminant, en noir (Adapté de Renard, 2007). A gauche, le contaminant est la phase non-mouillante en présence d'eau. A droite, en présence d'air, le contaminant est la phase mouillante.

La mouillabilité n'est fixe ni dans l'espace ni dans le temps. Le sol étant hétérogène par nature, certaines particules le composant sont plus ou moins mouillables au fluide étudié. On parle alors de milieu à *mouillabilité mixte*. La mouillabilité des matériaux change aussi avec le temps, provoquant des changements de morphologie de la contamination. En zone saturée, un NAPL est la phase non-mouillante lors de la contamination (répartition insulaire, figure 3.5). Cependant, avec les années, l'eau finit souvent par être éliminée des zones très saturées en contaminant, le NAPL devient alors la phase mouillante (répartition pendulaire, figure 3.5). La difficulté à mobiliser une phase mouillante par une phase non-mouillante est à l'origine de la récalcitrance des contaminations anciennes.

### 3.2.4 Pression capillaire

La tension interfaciale présente entre deux fluides non-miscibles induit une différence de pression à leur interface. Cette dernière est appelée *pression capillaire* ( $P_c$ , en Pa). L'équation de Laplace-Young relie le rayon de courbure de l'interface à la différence de pression entre les deux milieux. Pour une bulle ou goutte sphérique, la pression capillaire dépend de la tension interfaciale et du rayon de la bulle ou de la goutte (éq. 3.9).

$$P_c = \frac{4\gamma}{r} \quad (3.9)$$

où  $r$  est le rayon de la bulle ou de la goutte (m) et  $\gamma$  la tension interfaciale entre les deux fluides.

Pour une demi-sphère, par exemple en milieu poreux où les bulles et les gouttes, contraintes par la tortuosité, sont souvent asymétriques, l'angle de contact intervient dans le calcul de la pression capillaire :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos(\theta) \quad (3.10)$$

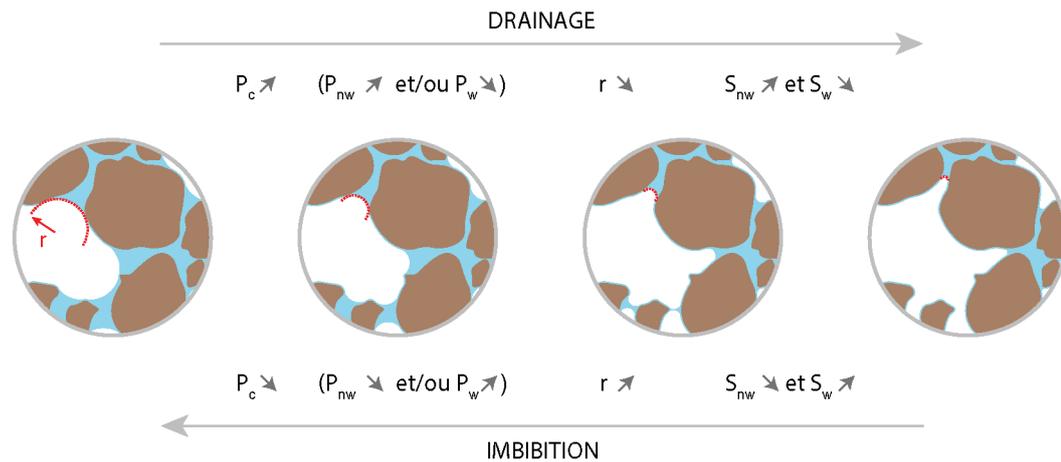
En milieu poreux, la pression capillaire peut aussi être exprimée comme la différence de pression entre les phases non-mouillantes et mouillantes :

$$P_c = P_{nw} - P_w \quad (3.11)$$

où  $P_{nw}$  et  $P_w$  sont respectivement les pressions (en Pa) au sein des phases non-mouillantes et mouillante.

### 3.2.5 Drainage et imbibition

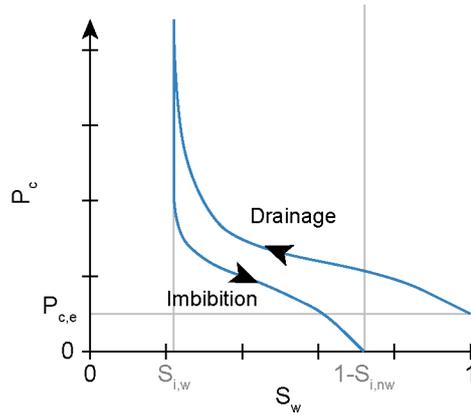
En milieu poreux, la pression capillaire est directement liée à la saturation des différents fluides (figure 3.6). L'augmentation de la pression capillaire entraîne une réduction du rayon de courbure de l'interface entre les deux fluides qui permet à la phase non-mouillante d'occuper davantage d'espace dans les pores. On parle de *drainage*. A l'inverse, une diminution de la pression capillaire entraîne une réduction de la saturation de la phase non-mouillante. On parle alors d'*imbibition*.



**Figure 3.6:** Représentation schématique des phases mouillantes (en bleu) et non-mouillantes (blanc) dans un pore à différentes pressions capillaires. Pour illustration, un des rayons de courbure est marqué en rouge.

La relation entre la saturation d'un fluide dans le milieu poreux et la pression capillaire dépend des propriétés de la matrice (distribution de tailles de pores et mouillabilité) et des fluides en présence (tensions interfaciales). Ainsi, la relation doit être établie expérimentalement par la réalisation de courbes d'imbibition/drainage (figure 3.7). L'eau est initialement la phase mouillante, puis sa saturation diminue (drainage) lorsque la pression capillaire est augmentée, puis inversement (imbibition). Les courbes de drainage et d'imbibition ne sont pas identiques à cause de phénomènes d'hystérèse. On peut voir sur ces courbes trois paramètres importants :

- **La pression d'entrée** ( $P_{c,e}$ ), qui est la pression capillaire minimale à dépasser avant que la phase non-mouillante puisse pénétrer dans le sol. Elle est d'autant plus grande que les pores sont petits.
- **La saturation irréductible de la phase mouillante** ( $S_{i,w}$ ), qui correspond à la quantité de phase mouillante, très fortement liée au sol, qui est inamovible.
- **La saturation irréductible de la phase non-mouillante** ( $S_{i,nw}$ ), qui représente la quantité de phase non-mouillante qui reste piégée dans le sol après l'imbibition.



**Figure 3.7:** Aspect typique d'une courbe de drainage-imbibition pour un sol.

Les courbes obtenues expérimentalement sont généralement modélisées grâce au modèle empirique de capillarité de Van Genuchten (1980), ci-dessous :

$$S_w = (1 + (\alpha P_c)^n)^{-m} \quad (3.12)$$

où  $\alpha$  et  $n$  sont les valeurs à ajuster, avec  $m = 1 - 1/n$ .

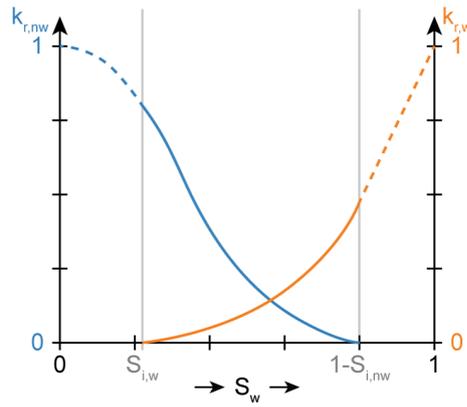
### 3.2.6 Perméabilité effective et relative

Lors des écoulements multiphasiques, la présence de plusieurs phases diminue la perméabilité de chacune d'entre elles. Ce phénomène est connu sous le nom d'*effet Jamin*. Dans ces conditions, la loi de Darcy ne s'applique plus. On admet que chacun des fluides suit indépendamment toujours la loi de Darcy, mais avec une perméabilité inférieure à la perméabilité intrinsèque ( $k$ ) du milieu. On attribue alors à chaque fluide une perméabilité relative ( $k_r$ ) et effective ( $k_e$ ) qui prennent en compte la présence d'autres phases et la saturation de chacune d'elles, selon la relation suivante :

$$k_{e,fluid} = k_{r,fluid} k \quad (3.13)$$

La figure 3.8 présente un exemple de variation des perméabilités relatives de deux fluides dans un système diphasique huile/eau, en fonction de la saturation en eau. Plus une phase est présente, plus la perméabilité effective de l'autre phase diminue. Cependant, puisque les écoulements sont principalement régis par des phénomènes interfaciaux et capillaires, la perméabilité relative des deux phases n'évolue pas de façon linéaire avec leur saturation ; Aussi, la somme des différentes perméabilités relatives varie et est rarement égale à 1.

Les modèles de Mualem (1976) et de Parker (1989) sont utilisés pour recalculer les perméabilités relatives des phases mouillantes et non-mouillantes à partir des



**Figure 3.8:** Courbe de perméabilité relative pour une circulation diphasique dans un milieu poreux (Adapté de Dake, 1978).

paramètres ajustés par le modèle de Van Genuchten (éq. 3.12). Les relations sont les suivantes :

$$k_{r,w} = \sqrt{S_{e,w}(1 - (1 - S_{e,w}^{1/m})^m)^2} \quad (3.14)$$

$$k_{r,nw} = \sqrt{1 - S_{e,w}(1 - S_{e,w}^{1/m})^{2m}} \quad (3.15)$$

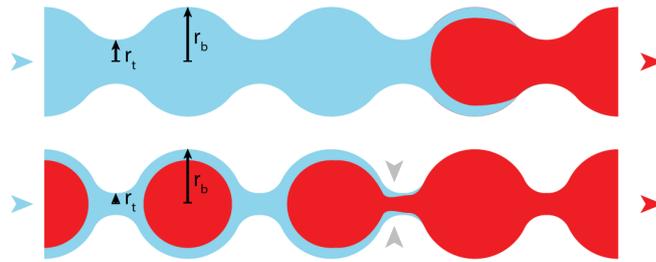
### 3.2.7 Piégeage capillaire

Lors de l'écoulement des fluides, dans certaines conditions, une portion de ces derniers peut se retrouver piégée par les forces capillaires.

#### Piégeage par « *snap-off* »

Le phénomène de « *snap-off* » peut provoquer le piégeage de la phase non-mouillante lors de son écoulement (figure 3.9). À cause des différences de rayons de courbure le long du pore, la phase mouillante s'accumule à proximité de la gorge du pore. Si cette dernière s'accumule en quantité suffisante, une lentille peut se former et provoquer la rupture de la continuité de la phase non-mouillante. Certaines conditions de mouillabilité et de forme de pores sont requises pour que le « *snap-off* » puisse se produire. Il a par exemple été montré par Kovscek *et al.* (2007) qu'il était nécessaire que le rayon du corps ( $r_b$ ) du pore soit au moins deux fois supérieur au rayon de sa gorge ( $r_t$ ).

Pour que ces gouttelettes piégées dans les pores puissent ensuite se déplacer, la phase non-mouillante doit se déformer pour atteindre un rayon de courbure inférieur à la gorge du pore suivant. La pression capillaire minimale nécessaire pour atteindre



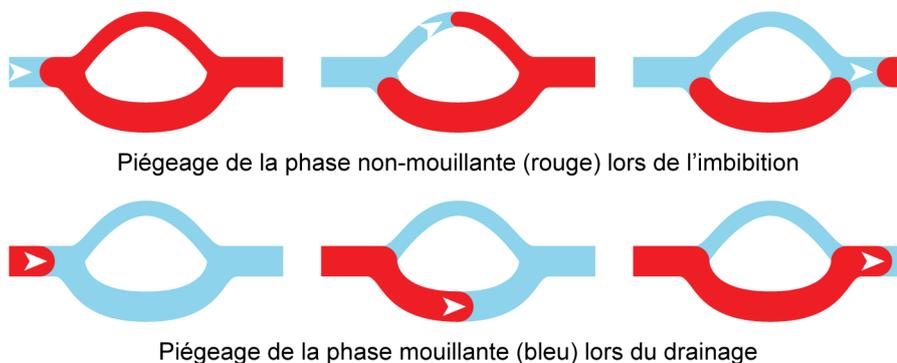
**Figure 3.9:** Schéma du piégeage par « *snap-off* ». Dans le réseau poreux en haut, le ratio  $r_b/r_t$  des pores est faible, le piégeage par « *snap-off* » n'a pas lieu. En bas, le ratio  $r_b/r_t$  des pores est grand, le piégeage par « *snap-off* » se produit (Adapté de Holtz, 2010).

une telle déformation est appelée *pression capillaire d'entrée*  $P_{c,e}$ . Elle se calcule à partir de la loi de Laplace-Young, en utilisant le rayon de la gorge à traverser comme rayon de courbure pour l'interface (éq. 3.16).

$$P_{c,e} = \frac{2\gamma}{r_{gorge}} \cos(\theta) \quad (3.16)$$

### Piégeage par contournement

Lors de l'invasion du milieu poreux par la phase mouillante (imbibition), une partie de la phase non-mouillante peut être piégée par contournement (« *bypassing* », figure 3.10). La phase mouillante envahit d'abord les pores les plus petits, là où la pression capillaire est la plus élevée. Si les forces visqueuses ne sont pas suffisantes, les pores les plus gros peuvent rester emplis de phase non-mouillante. A l'inverse, en cas de drainage (invasion par la phase non-mouillante), une partie de la phase mouillante peut rester bloquée à cause du contournement des pores les plus petits.



**Figure 3.10:** Schéma du piégeage par contournement (Adapté de Holtz, 2010).

### 3.2.8 Dissolution et dispersion

Bien que les contaminants puissent être piégés de façon capillaire ou adsorbés, ils se dissolvent tout de même dans les eaux souterraines. Le flux de transfert de masse du NAPL vers la phase aqueuse est proportionnel à la surface d'échange, au coefficient de dissolution et à la différence de concentration du composé entre sa concentration aqueuse réelle et sa solubilité (Charbeneau, 2006) :

$$J_{diss} = k_D(C_e - C) \quad (3.17)$$

où  $J_{diss}$  est le flux de transfert de matière entre le NAPL et la phase aqueuse ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $k_D$  est le coefficient de dissolution ( $\text{m s}^{-1}$ ) et  $C$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations réelles et à l'équilibre du composé dans la phase aqueuse ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Une fois dissous, le contaminant dans la phase aqueuse se disperse, parfois sur de longues distances. Il se disperse de lui-même, au sein de la phase aqueuse, par *diffusion*, des zones de forte concentration vers les zones les moins concentrées. Cette diffusion se produit même sans mouvement des eaux souterraines, mais elle est généralement lente en milieu poreux. Par conséquent, la vitesse de dissolution peut être limitée par la vitesse de diffusion si c'est le seul mécanisme de dispersion présent. Le contaminant dissous peut également circuler avec la phase aqueuse, par *advection* (ou *convection*), à la faveur, par exemple, de l'écoulement de la nappe. Une circulation rapide de la nappe entraîne rapidement les composés dissous, favorisant une dissolution plus rapide des NAPL. Diffusion et advection sont aussi les deux mécanismes régissant la mobilité des contaminants volatilisés dans les gaz du sol.

### 3.2.9 Nombres adimensionnels

Selon la loi de Newton, la mobilité des différentes phases est régie par la résultante de toutes les forces s'appliquant sur chacune d'entre elles (gravitaire, visqueuse, capillaire...). Différents nombres adimensionnels ont été développés pour mieux comprendre et prédire les écoulements en établissant des rapports entre ces différentes forces en présence.

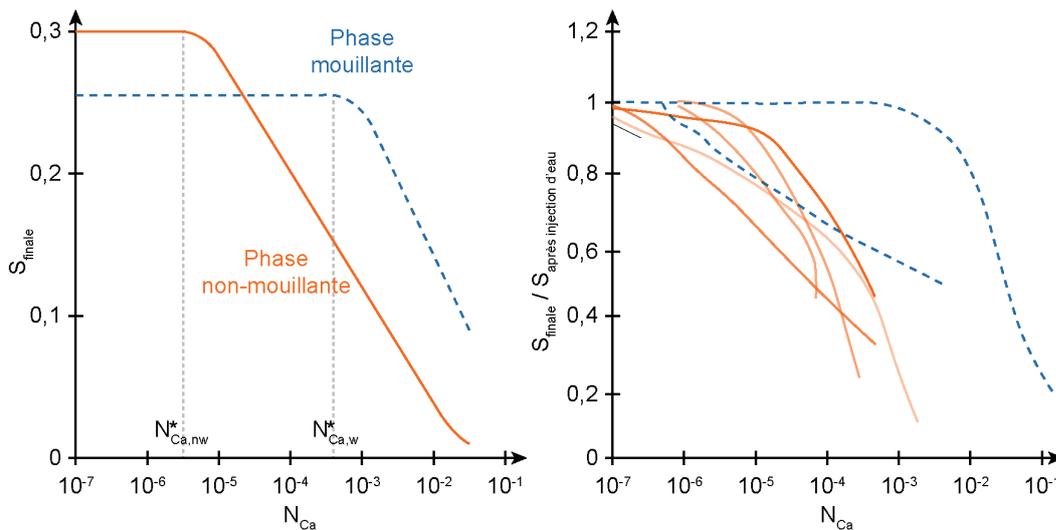
## Le nombre capillaire ( $N_{Ca}$ )

Le nombre capillaire exprime le rapport entre forces visqueuses et capillaires (Jeong, 2005) :

$$N_{Ca} = \frac{u\mu}{\gamma \cos(\theta)} \quad (3.18)$$

où  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) et  $\mu$  ( $\text{Pa s}$ ) sont respectivement la vitesse de Darcy et la viscosité du fluide déplaçant,  $\gamma$  ( $\text{N m}^{-1}$ ) est la tension interfaciale entre fluide déplacé et déplaçant, et  $\theta$  l'angle de contact ( $^\circ$ ) entre le fluide injecté et le fluide déplacé, au contact du solide.

Formulé différemment, le nombre capillaire est le rapport entre les forces de mobilisation et de rétention qui agissent sur une gouttelette de phase non-mouillante dans le sol. Le nombre capillaire a été relié expérimentalement à la saturation des différentes phases dans le milieu (figure 3.11) et est utilisé pour tracer des courbes de désaturation capillaire. La saturation de la phase à mobiliser est stable en dessous du nombre capillaire critique  $N_{Ca}^*$ , puis décroît jusqu'à parfois atteindre zéro. L'aspect des courbes varie d'une expérience à l'autre (figure 3.11) à cause des effets de la perméabilité, de la mouillabilité et du ratio de viscosité entre fluides injectés et déplacés (Guo *et al.*, 2017). Ce nombre est très utilisé dans l'industrie pétrolière pour estimer les saturations résiduelles limites de pétrole en fonction des fluides de mobilisation injectés et de leur débit.



**Figure 3.11:** Courbes de désaturation capillaire, typiques à gauche (Adapté de Lake, 1989), et expérimentales à droite (Adapté de Guo *et al.*, 2017).

## Le nombre de Bond ( $N_B$ )

Le nombre de Bond (« *Bond number* » ou « *Eötvös number* ») est le rapport entre la gravité apparente (gravité et poussée d'Archimède) et les forces interfaciales (Li *et al.*, 2007) :

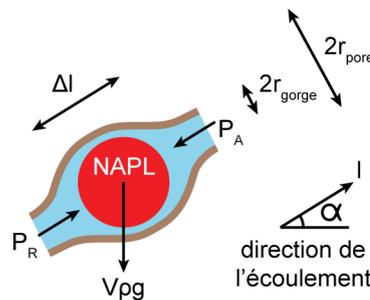
$$N_B = \frac{\Delta\rho g k_e}{\gamma \cos(\theta)} \quad (3.19)$$

où  $\Delta\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) est la différence de densité entre fluide déplacé et déplaçant,  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $\text{N kg}^{-1}$ ) et  $k_e$  ( $\text{m}^2$ ) est la perméabilité effective du fluide déplaçant.

Il sert à estimer la mobilisation verticale de gouttelettes survenant lorsque la tension interfaciale diminue. Une valeur de  $N_B$  faible ( $<1$ ) indique que l'impact des forces interfaciales est supérieur aux forces gravitaires. Au contraire, lorsque  $N_B$  est élevé ( $>1$ ), les forces gravitaires l'emportent.

## Le nombre de piégeage total ( $N_T$ )

Le nombre de piégeage total (« *Total trapping number* ») fait le bilan des forces gravitaires, visqueuses et capillaires, s'exerçant sur les gouttelettes de phase non-mouillante (figure 3.12). Il a été développé pour calculer et prédire la force résultante à l'origine de la mobilisation d'un résiduel de NAPL dans les aquifères.



**Figure 3.12:** Schéma du modèle pour le calcul de  $N_T$ . Le pore est orienté dans la direction  $l$  formant un angle  $\alpha$  avec l'horizon. La pression et les forces gravitaires qui agissent pour mobiliser la gouttelette sont contrées par les forces capillaires qui la retiennent immobile (Adapté de Pennell *et al.*, 1996).

Il se calcule à partir du nombre capillaire et du nombre de Bond (Pennell *et al.*, 1996), comme suit :

$$N_T = \sqrt{N_{Ca}^2 + 2N_{Ca}N_B \sin(\alpha) + N_B^2} \quad (3.20)$$

Pour un écoulement horizontal ( $\sin(\alpha) = 0$ ) l'équation se simplifie en :

$$N_T = \sqrt{N_{Ca}^2 + N_B^2} \quad (3.21)$$

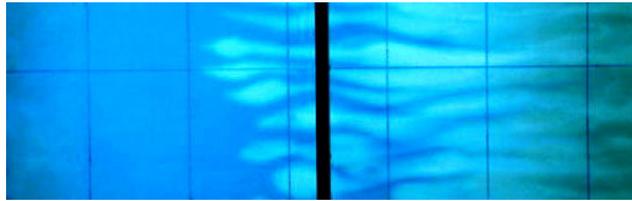
Pour un écoulement vertical ( $\sin(\alpha) = 1$ ), et dans la direction de la poussée d'Archimède, on obtient :

$$N_T = |N_{Ca} + N_B| \quad (3.22)$$

### Le rapport des mobilités ( $N_M$ )

Cette quantité<sup>1</sup> fait le rapport entre les viscosités du fluide injecté (A) et du fluide déplacé (B) pour prédire le type d'écoulement (éq. 3.23 ; Lenormand *et al.*, 1988). Lorsque  $N_M$  est inférieure à 1, on observe un écoulement digité, à l'inverse, pour  $N_M > 1$  le déplacement est de type piston (figures 3.13 et 3.14).

$$N_M = \frac{\mu_A}{\mu_B} \quad (3.23)$$



**Figure 3.13:** Illustration du phénomène de digitation visqueuse en milieu homogène lors de l'injection d'eau (à gauche) pour déplacer de l'isopropanol;  $N_M \sim 0,37$  (Renard, 2007).



**Figure 3.14:** Simulation de l'écoulement de deux fluides pour des  $N_M$  différents et  $N_{Ca} = 1$  (Adapté de Lenormand *et al.*, 1988).

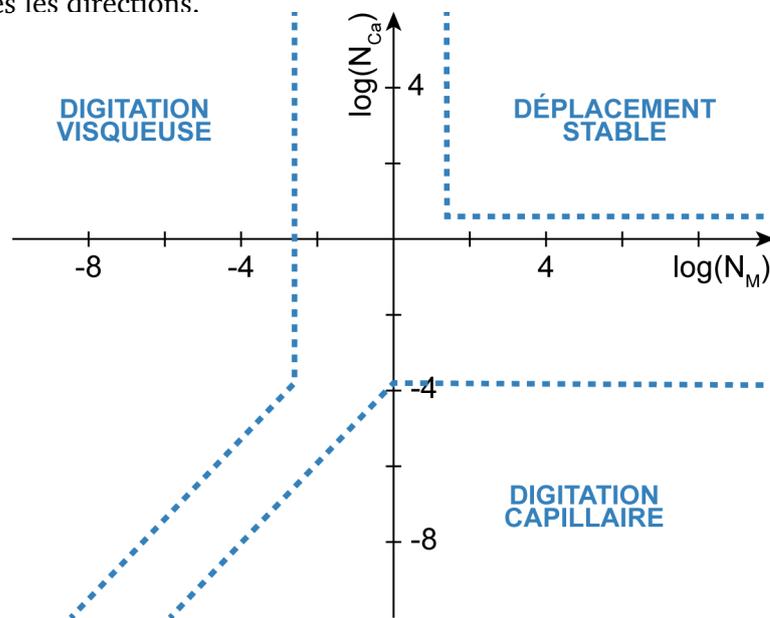
Une forme plus complète, qui fait le rapport entre les mobilités ( $k_r \mu$ ) est aussi trouvée dans la littérature (Dake, 1978). Le rapport et son interprétation sont inversés.

$$N_M = \frac{k_{r,A} \mu_B}{k_{r,B} \mu_A} \quad (3.24)$$

1. Ce rapport est souvent symbolisé par la lettre "M" dans la littérature, cependant, pour limiter les conflits entre symboles dans ce manuscrit, nous l'appellerons ici «  $N_M$  ».

En étudiant la propagation de fluides non-miscibles en milieu poreux, Lenormand *et al.* (1988) ont observé 3 domaines caractérisés par un mode de déplacement particulier. Ces zones apparaissent graphiquement lorsque le nombre capillaire est représenté en fonction du rapport des mobilités  $N_M$  (figure 3.15) :

- Un **déplacement stable** est observé lorsque  $N_{Ca}$  et  $N_M$  sont élevés. La force principale est la viscosité du fluide injecté. Visuellement, l'écoulement se fait sous forme d'un front plat.
- Un écoulement de type **digitation visqueuse** apparaît lorsque  $N_M$  est faible. La force principale est la viscosité du fluide déplacé. Visuellement, les digitations se déplacent en direction de la sortie.
- Un écoulement de type **digitation capillaire** est observé pour des  $N_{Ca}$  faibles. Les forces capillaires l'emportent. Les digitations observées se propagent dans toutes les directions.



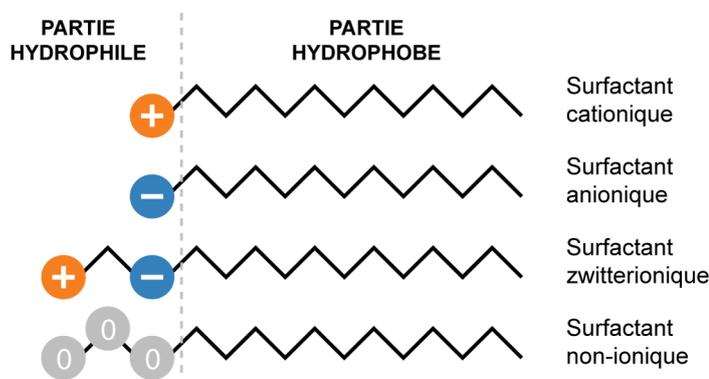
**Figure 3.15:** Représentation graphique des trois modes de déplacement observés par Lenormand *et al.* (1988) en fonction de  $N_{Ca}$  et  $N_M$  (Adapté de Lenormand *et al.*, 1988).



# Surfactants et propriétés

## 4.1 Structure et typologie des surfactants

Un *surfactant*, aussi appelé *tensioactif*, est une molécule organique amphiphile, c'est à dire composée de deux parties structurales aux polarités différentes. Il est constitué généralement d'une chaîne carbonée, hydrophobe, et d'une structure plus ou moins complexe, hydrophile. Les surfactants sont souvent classés selon la charge de leur partie hydrophile (figure 4.1) : les surfactants cationiques et anioniques possèdent une ou plusieurs charges, respectivement positives et négatives. Les surfactants zwitterioniques possèdent à la fois des charges positives et négatives, mais leur charge nette est nulle. Enfin, les surfactants non-ioniques ne possèdent pas de charges.



**Figure 4.1:** Représentation simplifiée des différents types de surfactants.

De nombreuses variantes de groupements hydrophiles et hydrophobes existent. Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les différents structures couramment rencontrées dans les surfactants commerciaux. Aussi, la partie hydrophile n'est pas nécessairement située au bout de la chaîne hydrophobe, elle peut être interne, donnant des surfactants à double chaîne carbonée. Le nombre de variantes possibles est énorme, il existe des milliers de surfactants commerciaux.

**Table 4.1:** Groupements hydrophiles couramment rencontrés dans les surfactants commerciaux (Adapté de Farn, 2008).

Type	Exemple	Structure
Anionique	Sulfate	$-\text{OSO}_2\text{O}^-$
	Sulfonate	$-\text{SO}_2\text{O}^-$
	Éther sulfate	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{O}^-$
	Éther phosphate	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$
	Éther carboxylate	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^-$
	Carboxylate	$-\text{CO}_2^-$
Cationique	Ammonium primaire	$-\text{N}^+\text{H}_3$
	Ammonium secondaire	$-\text{N}^+(\text{R})\text{H}_2$
	Ammonium tertiaire	$-\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$
	Ammonium quaternaire	$-\text{N}^+(\text{R})_3$
Zwitterionique	Amine Oxyde	$-\text{N}^+(\text{R})_3\text{O}^-$
	Bétaïne	$-\text{N}^+(\text{R})_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
	Aminocarboxylate	$-\text{N}^+\text{H}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
Non-ionique	Polyoxyéthylène (éthoxylate)	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Acétylénique	$-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{OH})-$
	Monoéthanolamine	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	Diéthanolamine	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
	Polyglucoside	$-\text{O}(\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10})_n\text{H}$

**Table 4.2:** Groupements hydrophobes couramment rencontrés dans les surfactants commerciaux (Adapté de Farn, 2008).

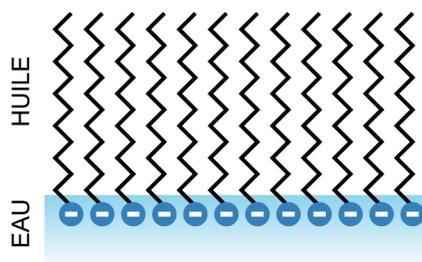
Groupe	Exemple	Structure
Alkylbenzène	Dodécyle-benzène	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Alkyle linéaire (saturé)	n-dodécyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-$
Alkyle ramifié (saturé)	2-éthylhexyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
Alkyle linéaire (non saturé)	Oleyle	$(\text{cis}-)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$
Alkylphényl (ramifié)	Nonylphényle	$\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{isomères ramifiés})\text{C}_6\text{H}_4-$
Polyoxypropylène		$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$
Polysiloxane		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})(\text{CH}_3)]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

## 4.2 Comportement des surfactants en solution

À cause de leur caractère amphiphile, les molécules de surfactant sont sujettes en solution à des phénomènes d'*adsorption aux interfaces* et d'*agrégation sous forme de micelles*. Ces deux phénomènes donnent aux surfactants leur comportement particulier. Nous allons d'abord décrire ces deux phénomènes, puis nous poursuivrons à la section 4.3 par les effets qui en découlent sur les systèmes physiques.

### 4.2.1 Adsorption aux interfaces

Pour satisfaire les affinités de ses deux parties structurales, le surfactant migre et s'organise aux interfaces (eau/air, eau/solide, eau/huile), comme montré sur la figure 4.2. Selon la densité à l'interface, la chaîne hydrophobe repose à l'interface ou s'érige.



**Figure 4.2:** Représentation schématique d'un surfactant anionique absorbé à une interface eau/huile.

La densité des molécules de surfactant absorbés à l'interface augmente avec leur concentration en solution, jusqu'à saturation ; Elle est limitée par l'encombrement des molécules et les forces de répulsion entre ces dernières. Ces deux paramètres dépendent de la structure du surfactant et peuvent être influencés par la formulation finale. Par exemple, la répulsion électrostatique limitant la densité d'adsorption des surfactants ioniques peut être réduite en ajustant le pH ou en augmentant la force ionique de la formulation afin d'écranter la charge du surfactant (Farn, 2008 ; Rosen et Kunjappu, 2012).

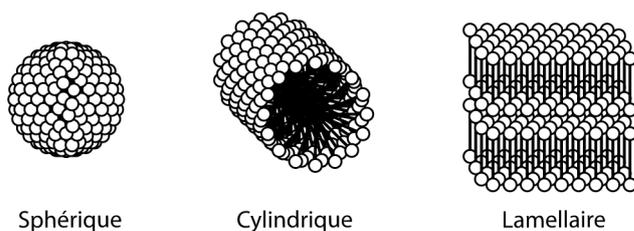
L'adsorption est également influencée par la température. L'augmentation de cette dernière diminue l'adsorption des surfactants ioniques, mais l'effet est relativement faible (Rosen et Kunjappu, 2012). A l'inverse, l'augmentation de la température augmente l'adsorption des surfactants non-ioniques à cause de la déshydratation des groupements polyoxyéthylène de leur tête polaire.

L'adsorption du surfactant aux interfaces n'est pas un processus instantané. Elle est limitée par la vitesse de diffusion des molécules et celle de leur organisation

aux interfaces. Elle est de l'ordre de la milliseconde pour les surfactants courants, et augmente avec la taille de la molécule (Myers, 1990).

## 4.2.2 Agrégation en micelles

Une autre façon pour ces molécules de satisfaire leur caractère amphiphile est l'agrégation. Les molécules de surfactant, présentes sous forme de monomères à faible concentration, s'auto-assemblent en structures appelées *micelles* au delà de leur *concentration micellaire critique (CMC)*. En phase aqueuse, les parties apolaires se regroupent pour former un cœur hydrophobe alors qu'à l'extérieur sont exposées les parties hydrophiles. L'inverse est observé dans les phases organiques. Comme montré sur la figure 4.3, plusieurs types de phases micellaires peuvent exister selon la forme géométrique du surfactant, appelée paramètre d'empilement (*packing parameter*). Les micelles formées sont thermodynamiquement stables et en équilibre dynamique avec le monomère en solution. Le temps de résidence d'une molécule de surfactant au sein d'une micelle est estimé entre 10  $\mu\text{s}$  et 1 ms (Myers, 1990).



**Figure 4.3:** Différentes structures de micelles (Adapté de Farn, 2008).

La valeur de la CMC est une donnée très importante car plusieurs propriétés colligatives des solutions sont modifiées au-delà. Il est important de ne pas la confondre avec la limite de solubilité du surfactant, il s'agit de deux phénomènes distincts.

La valeur de la CMC est influencée par la **température**. Elle est minimale aux alentours de 25 °C pour les surfactants ioniques, et aux alentours de 50 °C pour les surfactants non-ioniques. En effet, deux effets antagonistes liés à la température doivent se compenser (Rosen et Kunjappu, 2012) : D'un côté, l'augmentation de la température cause une diminution de l'hydratation des groupements hydrophiles, favorisant la micellisation. D'un autre côté, elle perturbe l'arrangement des molécules d'eau autour de la partie hydrophobe, défavorisant la micellisation. Aussi, une température minimale, spécifique à chaque surfactant, appelée *température de Krafft* (ou point de Krafft), est requise pour que les micelles se forment. En-dessous de cette température, la formation de ces dernières est impossible car la limite de solubilité du surfactant y est inférieure à la CMC.

La valeur de la CMC est aussi affectée par la **structure du surfactant**. Au niveau **du groupement hydrophile**, la charge de la tête polaire influence la CMC, comme montré dans le tableau 4.3. Par ailleurs, la CMC augmente avec la taille et le nombre de groupements hydrophiles, la présence de groupements hydrophiles fortement ionisés (sulfate et ammonium quaternaire), et leur positionnement interne sur la chaîne carbonée. À l'inverse, la CMC diminue avec le nombre de groupements polyoxypropylène pour les surfactants non-ioniques, ou avec une liaison forte des surfactants ioniques avec des contre-ions, selon la théorie de Debye-Hückel (Myers, 1990). Au niveau de la **chaîne hydrophobe**, la valeur de la CMC augmente la ramification, le taux d'insaturation, la présence de groupements polaires (O et OH) et/ou si le groupement méthyle terminal est remplacé par un groupement trifluorométhyle. À l'inverse, la valeur de la CMC diminue lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe augmente, ou si cette dernière est de type fluorocarbonée (Myers, 1990).

**Table 4.3:** Ordre grandeur de la CMC pour les différents types de surfactants dans l'eau pure Schramm, 2000.

Type de surfactant	CMC typique (M)
Non-ionique	$10^{-5}$ à $10^{-4}$
Anionique	$10^{-3}$ à $10^{-2}$
Zwitterionique	$10^{-3}$ à $10^{-1}$

La valeur de la CMC est également affectée par la **formulation**. L'addition d'électrolytes aux surfactants ioniques, ou la présence de composés polaires (comme les alcools et amides), de fructose et de xylose, abaissent la valeur de la CMC. Pour les surfactants de type «acide faible», un pH élevé fait augmenter la valeur de la CMC. Pour les surfactants zwitterioniques, un pH hors de la zone isoélectrique du surfactant produit le même effet. Enfin, la présence d'urée, de formamide, de sels de guanidinium, d'éthylène glycol et d'esters solubles dans l'eau font également augmenter la CMC (Myers, 1990).

### 4.3 Effets des surfactants sur les systèmes physiques

Les deux mécanismes, d'adsorption aux interfaces et d'agrégation en micelles entraînent différents effets sur les systèmes physiques, qui sont présentés dans ce chapitre.

Comme expliqué précédemment, ces deux mécanismes dépendent des propriétés structurales des surfactants. Cependant, anticiper la performance d'un surfactant pour tel ou tel effet à partir de sa seule structure est difficile sans passer par l'expérimentation (Myers, 1990). Bien sûr, il existe des généralités, et le bon sens du chimiste peut aider à la sélection. Cependant, il existe peu de modèles quantitatifs. La plus grande réussite a été l'indice de balance hydrophile/lipophile (HLB) des surfactants. Cet indice est déterminé expérimentalement, ou calculé en utilisant différentes formules empiriques basées sur la structure du surfactant. Ces dernières sont très largement disponibles dans la littérature pour le lecteur intéressé (Rosen et Kunjappu, 2012). Nous retiendrons simplement que dans le premier modèle, développé par Griffin (1949) pour les surfactants non-ioniques, le calcul se base sur le pourcentage relatif des parties hydrophiles et hydrophobes de la molécule, que le résultat oscille sur une échelle sans unité de 0 à 20, et que différentes gammes de valeurs de HLB ont été reliées à des effets particuliers des surfactants sur les systèmes physiques. Cet indice a été ensuite étendu aux surfactants ioniques par le méthode de Davies (1957), dans laquelle les valeurs de HLB peuvent dépasser 20. Cependant, l'utilisation courante de plusieurs surfactants dans les formulations chimiques pour bénéficier d'effet synergiques (Rosen et Kunjappu, 2012), peut invalider l'utilisation de l'indice HLB.

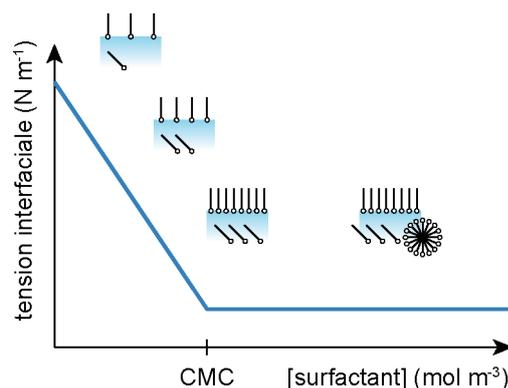
### 4.3.1 Abaissement des tensions interfaciales

Le surfactant qui s'adsorbe aux interfaces perturbe les forces cohésives entre les molécules de fluide qui y sont présentes (section 3.2.2), causant un abaissement de la tension interfaciale, en accord avec la *théorie de Gibbs (1928)* :

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (4.1)$$

où  $d\gamma$  est le changement de la tension interfaciale ( $\text{N m}^{-1}$ ),  $T$  (K) est la température,  $R$  ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) est la constante des gaz parfaits,  $\Gamma$  ( $\text{mol m}^{-2}$ ) est l'excès de concentration de chacun des composés à l'interface, et  $a$  est l'activité de chaque composé dans le fluide.

La valeur de tension interfaciale atteinte dépend de la **concentration du surfactant**. Comme montré à la figure 4.4, jusqu'à la CMC l'augmentation de la densité de molécules de surfactant adsorbées aux interfaces, avec l'augmentation de la concentration en surfactant dans la phase aqueuse, cause la diminution de la tension interfaciale. Au-delà de la CMC, la tension interfaciale atteint un plateau, appelé *tension interfaciale limite*, dont la valeur dépend de l'équilibre du surfactant entre interface et micelles (Burlatsky *et al.*, 2013).



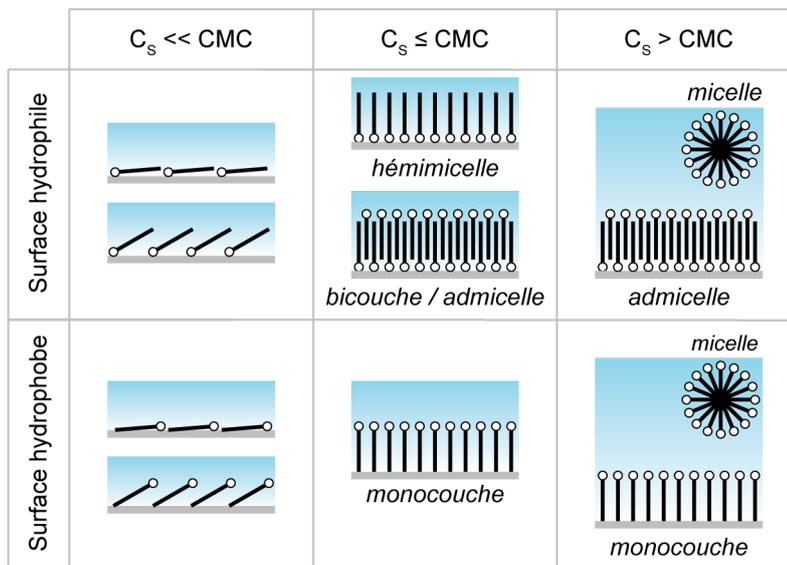
**Figure 4.4:** Évolution schématique de la tension interfaciale en fonction de la concentration de surfactant (Adapté de Rosen et Kunjappu, 2012).

La capacité à abaisser la tension interfaciale dépend des mêmes paramètres que ceux qui régissent l'adsorption à l'interface, à savoir, la **nature du surfactant** et la **formulation finale**. Par exemple, à la même concentration, on observe généralement des tensions interfaciales plus faibles pour les surfactants non-ioniques que pour les surfactants ioniques, car la répulsion électrostatique entre ces derniers limite leur densité à l'interface. Aussi, la **température** influe sur les tensions interfaciales. Généralement, ces dernières décroissent lorsque la température augmente à cause de l'augmentation de l'entropie à l'interface (Myers, 1990 ; Phongikaroon *et al.*, 2005). L'expérimentation est nécessaire pour quantifier les effets de chaque paramètre, compte-tenu de la difficulté à modéliser des systèmes aussi complexes (Sheng, 2015).

La théorie de Gibbs est complétée par la *théorie de Marangoni et al. (1872)* qui décrit les changements temporels de tension interfaciale lorsque l'interface est modifiée. Par exemple, en cas d'étirement local de cette dernière, la densité de molécules absorbées diminue et, selon la théorie de Gibbs, la tension interfaciale augmente. Par effet Marangoni, un mouvement d'eau a lieu des zones de plus faible tension interfaciale vers la zone étirée, pour rétablir l'homogénéité de la tension interfaciale. Cet effet est ralenti par les forces visqueuses du fluide et n'est significatif que pour des concentrations faibles de surfactant (Rosen et Kunjappu, 2012). Dans le cas de concentrations importantes, la diffusion et l'adsorption du surfactant directement depuis la solution vers l'interface peut-être plus rapide que l'effet Marangoni pour rétablir l'homogénéité de la tension interfaciale. Dans tous les cas, les changements de tensions interfaciales ne sont pas instantanés et peuvent être caractérisés par des mesures de *tension interfaciales dynamiques*.

### 4.3.2 Adsorption et modification de la mouillabilité des surfaces

Le surfactant s'adsorbe sur les surfaces grâce à des interactions hydrophobes, électrostatiques ou des réactions acido-basiques. L'arrangement du surfactant adsorbé sur les surfaces dépend de la nature de ce dernier, de sa concentration et des propriétés de la surface (figure 4.5). Le surfactant peut modifier les propriétés des surfaces, en neutralisant les charges de surface et/ou en inversant la mouillabilité, comme dans le cas des hémimicelles et monocouches présentées à la figure 4.5.

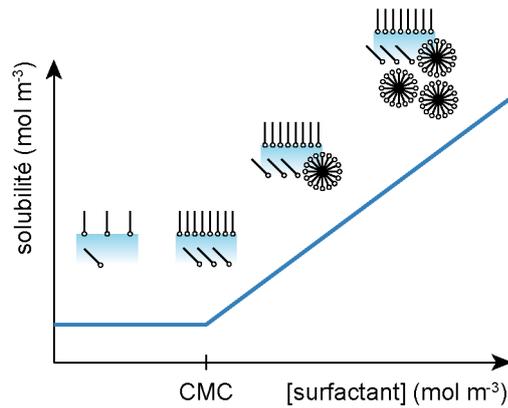


**Figure 4.5:** Représentation schématique des arrangements possibles du surfactant sur des surfaces solides hydrophiles ou hydrophobes en contact avec l'eau, en fonction de la concentration de surfactant (Adapté de Farn, 2008).

La tendance à s'adsorber et à modifier la mouillabilité des surfaces dépend en partie de la structure du surfactant : généralement, les surfactants avec une valeur de HLB comprise entre 7 et 9 sont particulièrement adaptés à une utilisation comme agent de mouillage (Tadros, 2006).

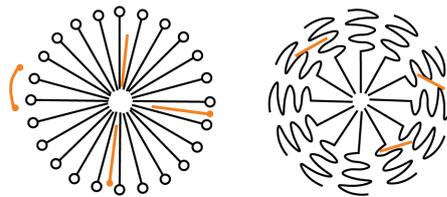
### 4.3.3 Solubilisation

Alors qu'en deçà de la CMC, la présence de surfactant n'a pas d'effet notable sur la solubilisation des molécules hydrophobes dans la phase aqueuse, au-delà de la CMC, le surfactant développe des propriétés solubilisantes liées à l'apparition de micelles (figure 4.6). L'intérieur des micelles, hydrophobe, crée dans la phase aqueuse une nouvelle phase dans laquelle les composés faiblement polaires peuvent s'accumuler, permettant d'améliorer leur solubilité. Les micelles, en accueillant le solubilisé, peuvent devenir des *micelles gonflées*.



**Figure 4.6:** Évolution schématique de la solubilité d'un composé hydrophobe en fonction de la concentration en surfactant (Adapté de Rosen et Kunjappu, 2012).

La *capacité solubilisante* du surfactant dépend de l'affinité du solubilisé pour ses micelles et de la portion de la micelle qui accueille ce dernier. En effet, différentes zones de stockage ont été identifiées dans les micelles, selon la polarité du solubilisé (figure 4.7).



**Figure 4.7:** Loci de solubilisation de molécules aux polarités différentes (en orange) dans des micelles de surfactant ionique à gauche et non-ionique à droite (Adapté de Rosen et Kunjappu, 2012).

Le rapport de solubilisation molaire (MSR) quantifie la capacité solubilisante du surfactant pour le composé solubilisé. Il représente le nombre de moles de solubilisé par mole de surfactant micellisé (éq. 4.2). Dans la figure 4.6, le MSR est donné par la valeur de la pente de la droite au-delà de la valeur de la CMC.

$$MSR = \frac{C_{aq,obs} - C_{aq,CMC}}{C_S - CMC} \quad (4.2)$$

où  $C_{aq,obs}$  et  $C_{aq,CMC}$  représentent respectivement les concentrations du solubilisé observées en phase aqueuse, à la concentration en surfactant  $C_S$  et à la CMC.

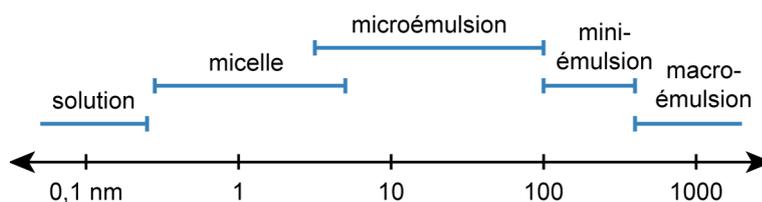
De façon générale, les capacités solubilisantes augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée et les surfactants non-ioniques sont plus efficaces que les surfactants ioniques (Myers, 1990). Aussi, une valeur de HLB comprise entre 15 et 18 indique une bonne performance du surfactant comme agent solubilisant (Tadros, 2006). Les exemples du tableau 4.4 en sont une illustration.

**Table 4.4:** MSR pour le tétrachloroéthylène (PCE) et le 1,2-dichloroéthylène (1,2-DCE) dans différentes solutions de surfactants (Adapté de Shiau *et al.*, 1994). Le SDS est un surfactant anionique. Les T-MAZ sont des surfactants non-ioniques à base de sorbitane. Le 28 possède une partie hydrophile plus grosse que le 20, mais il présente la même partie hydrophobe. Le 60 possède une partie hydrophobe plus longue que le 20, mais il a la même partie hydrophile.

Surfactant					MSR	
Nom	Type	Partie hydrophobe	Partie Hydrophile	HLB	PCE	1,2-DCE
SDS	Anionique	Monolaurate (C12)	Sulfate	-	0,39	1,37
T-MAZ 28	Non-ionique	Monolaurate (C12)	80 EO	19,2	0,45	2,46
T-MAZ 20	Non-ionique	Monolaurate (C12)	20 EO	16,7	2,27	7,49
T-MAZ 60	Non-ionique	Monostéarate (C18)	20 EO	14,9	3,15	6,91

#### 4.3.4 Émulsification

Tandis que lors de la solubilisation le solubilisé est dans la même phase que la solution solubilisante, menant à un système thermodynamiquement stable, l'émulsion est une dispersion fine, thermodynamiquement instable, d'une phase dans une autre. Selon sa taille, l'émulsion est dénommée macro-, mini-, ou micro-émulsion (figure 4.8). Les microémulsions se distinguent, notamment, par leur faible taille ( $< 100$  nm) et le faible travail à fournir pour leur formation. Elles apparaissent lorsque la tension interfaciale entre les deux fluides est proche de zéro ( $< 1 \text{ mN m}^{-1}$ ) (Myers, 1990 ; Rosen et Kunjappu, 2012).



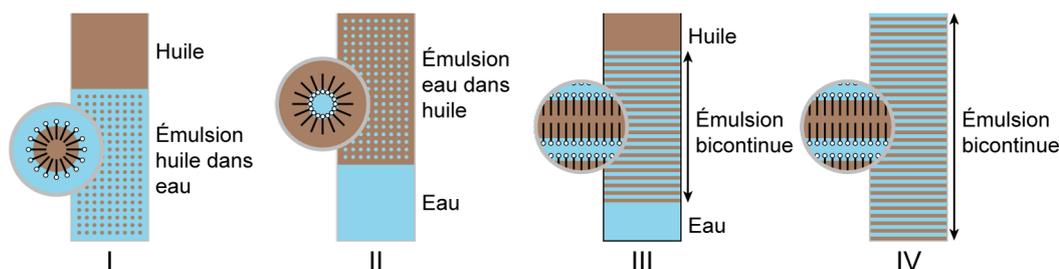
**Figure 4.8:** Échelle des différents systèmes dispersés (Adapté de Myers, 1990).

Les microémulsions sont utilisées pour la récupération améliorée du pétrole ou la récupération de NAPL (Bera et Mandal, 2015 ; Martel *et al.*, 1998b). Les conditions optimales pour leur formation sont déterminées en faisant varier, dans des tubes, les proportions d'huile, d'eau et de surfactant. Les résultats obtenus sont classés selon la typologie de Winsor (figure 4.9) :

- Winsor I : Système diphasique, composé d'une émulsion d'huile dans l'eau stabilisée par le surfactant et d'un excès d'huile.

- Winsor II : Système diphasique, composé d'une émulsion d'eau dans l'huile stabilisée par le surfactant et d'un excès d'eau.
- Winsor III : Système triphasique, avec apparition d'une troisième phase (émulsion bicontinue) entre l'huile et l'eau.
- Winsor IV : Système monophasique, analogue à un Winsor III mais sans excès d'eau ou d'huile.

Les résultats de ces essais sont généralement représentés dans un diagramme ternaire (% eau / % huile / % surfactant).



**Figure 4.9:** Représentation schématique de la typologie de Winsor (Adapté de Myers, 1990).

Les capacités émulsifiantes du surfactant sont reliées à sa **structure chimique**. Des surfactants avec une valeur de HLB entre 3 et 6, et entre 8 et 18, seront respectivement performants pour former des émulsions eau dans huile, et huile dans eau (Tadros, 2006).

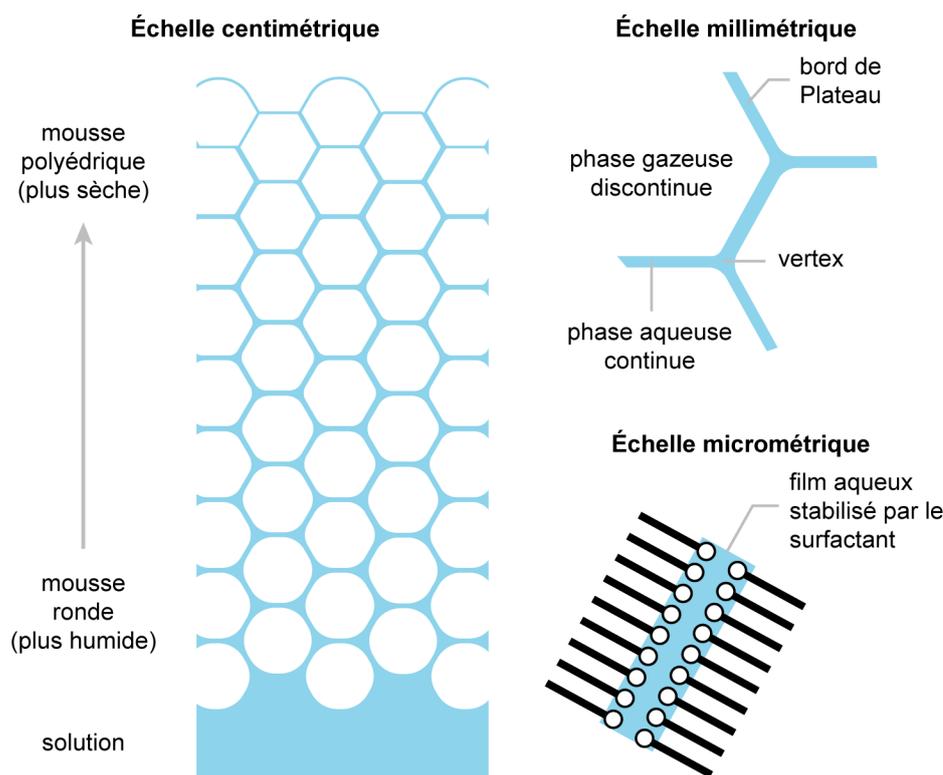
### 4.3.5 Moussage

La présence de surfactant en solution peut permettre la formation de mousse. Cette dernière est un matériau diphasique, constitué de bulles de gaz dans une phase aqueuse continue. Les bulles sont séparées par de fins films aqueux, stabilisés par le surfactant, qui se rejoignent pour former des bords de Plateau et des vertex (figure 4.10). Un travail doit être fourni pour la formation de la mousse, et le mélange formé est métastable.

Un des paramètres importants de la mousse à cette échelle est le *facteur de qualité de la mousse (FQ)* qui désigne le volume d'air présent dans un volume de mousse selon l'équation 4.3 (Mitchell, 1970).

$$FQ = \frac{V_{air}}{V_{mousse}} \quad (4.3)$$

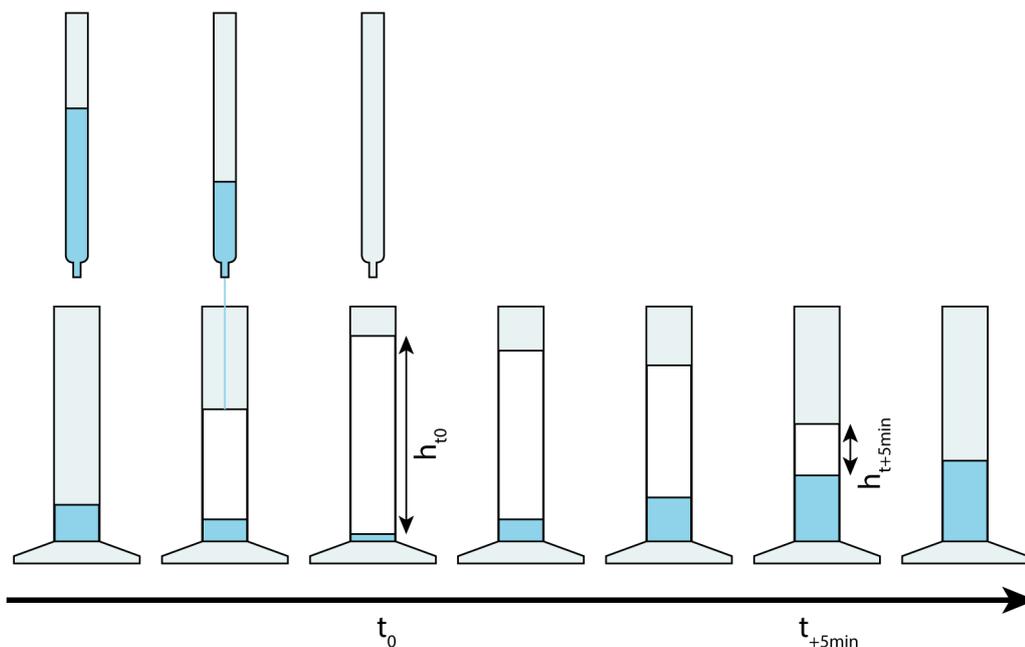
Tous les surfactants n'ont pas la même capacité moussante. Les propriétés moussantes d'un surfactant sont généralement décrites par deux caractéristiques : La *moussabilité*, qui exprime le volume de mousse formé pour un travail donné, et



**Figure 4.10:** Représentation schématique de la mousse à différentes échelles.

la *stabilité* dans le temps de la mousse formée. La moussabilité est couramment mesurée grâce à la méthode normalisée de Ross-Miles (ASTM, 2015). Cette méthode repose sur la mesure de la hauteur de mousse formée après avoir fait s'écouler un volume donné de solution de surfactant dans une éprouvette contenant un volume donné de la même solution de surfactant (figure 4.11). Cependant, dans le cas d'une mousse peu stable, on préférera utiliser la méthode de Bikerman (1938). Cette dernière repose sur l'injection continue d'air dans la solution de surfactant à travers un fritté. La moussabilité est évaluée en mesurant la hauteur de mousse lorsque cette dernière n'évolue plus ( $v_{formation} = v_{destruction}$ ). Pour les deux méthodes, la stabilité est appréciée en mesurant le volume de mousse persistant après une durée définie (figure 4.11).

La moussabilité et la stabilité de la mousse sont influencées par la **structure du surfactant**. Les liens sont complexes, simplement de grandes généralités ont pu être établies, et elles ne sont souvent valides que pour certaines familles de surfactants (Borchardt, 1987). Cependant, il est établi que la chaîne hydrophobe joue un rôle majeur (Beneventi *et al.*, 2001). Si elle est trop longue, le surfactant est trop lent à diffuser vers les interfaces eau/air pour les stabiliser. À l'inverse, si la chaîne carbonée est trop courte, le surfactant diffuse plus rapidement vers l'interface, mais il est alors incapable de diminuer suffisamment la tension de surface pour assurer la stabilité de



**Figure 4.11:** Détermination de la moussabilité et de la stabilité de la mousse selon la méthode de Ross-Miles (ASTM, 2015). Les résultats sont donnés sous la forme d'un couple de valeurs : la hauteur de mousse à  $t_0$  exprimant la moussabilité et la hauteur de mousse à  $t_{+5min}$  permettant d'apprécier la stabilité de la mousse dans le temps.

la mousse. La balance entre ces deux phénomènes antagonistes doit être trouvée. Les surfactants avec une partie hydrophobe de 12 à 16 carbones donnent généralement de bons résultats. Les surfactants avec une structure ramifiée ou un groupement hydrophile interne moussent généralement moins bien. Aussi, les surfactants non-ioniques sont de moins bon agents moussants que les surfactants ioniques à cause de leur tête polaires de grande taille (Myers, 1990).

La moussabilité du surfactant augmente avec sa **concentration** jusqu'à la CMC, où la tension de surface est minimale. La moussabilité décroît à nouveau avec l'augmentation de la concentration en surfactant au-delà de la CMC. Cela est causé par la diminution de l'élasticité du film, le rendant plus fragile (section 5.2.2; Schramm, 2000).

Enfin, la moussabilité et la stabilité de la mousse formée dépendent également de la **température** et de la **composition de la formulation** finale (surfactants en mélange, additifs, pH, salinité...).

Les propriétés de la mousse au sein des milieux poreux sont discutées dans le chapitre suivant.



## La mousse en milieux poreux

Dans ce chapitre, consacré à la mousse, nous n'aborderons pas les propriétés et le comportement de cette dernière hors du sol, car il est établi depuis plus de 20 ans que ce comportement est peu représentatif du comportement en milieu poreux (Hanssen, 1993). Certaines corrélations ont été observées dans certaines conditions mais elles sont loin d'être généralisées Jones *et al.* (2016) et Osei-Bonsu *et al.* (2017). Cependant, l'étude de la mousse en flacon, notamment pour la moussabilité et la stabilité, permet une sélection rapide des surfactants, moins lourdes que les essais en milieux poreux. Toutefois, les résultats ne doivent pas être extrapolés outre-mesure.

Ce chapitre présente donc principalement les mécanismes relatifs à la mousse en milieu poreux. Dans une première partie nous présenterons ces mécanismes à l'échelle microscopique, puis dans une seconde partie nous expliquerons ce que cela implique à l'échelle macroscopique pour l'applicabilité de ce fluide dans le domaine de la remédiation des sols.

### 5.1 Caractéristiques de la mousse en milieux poreux

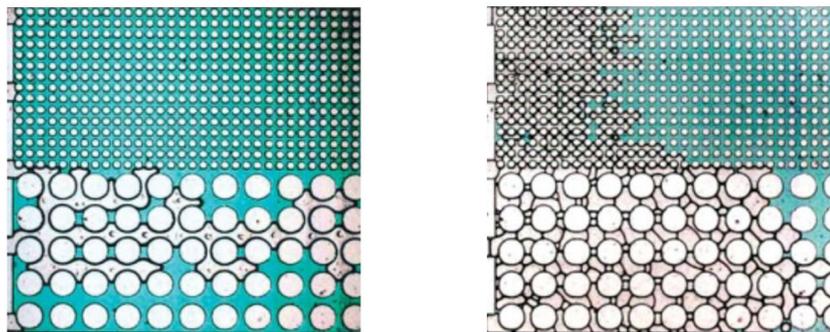
#### 5.1.1 Composition

Comme hors du sol, la mousse en milieux poreux est composée d'une phase gazeuse rendue discontinue par une phase aqueuse continue. Les films séparant les bulles sont aussi stabilisés par du surfactant, mais dans le sol ces films sont appelés *lamelles* (figure 5.1). En l'absence d'autres fluides, la phase aqueuse de la mousse est nécessairement la phase mouillante, et le gaz la phase non mouillante. La figure 5.2 présente du gaz s'écoulant sous forme d'une phase continue ou sous forme de mousse dans un micro-modèle. On peut clairement distinguer les lamelles et observer leur effet : alors que le gaz seul se déplace en utilisant les chemins de moindre résistance dans le sol, en présence de mousse sa propagation est modifiée. En effet, ces lamelles sont pourvues d'une certaine élasticité. Ainsi, elles cherchent à réduire leur aire, et se retrouvent généralement au niveau des gorges de pores. Elles dévient le flux de

gaz (figure 5.2) ou le bloquent complètement. Il faut alors fournir une différence de pression de part et d'autre de la lamelle pour qu'elle s'étire et se déplace, ou qu'elle rompe, laissant passer une partie du gaz, avant d'éventuellement se reformer (« *break and re-form* »; Holm, 1968). Le gradient de pression est donc la force motrice de la mobilisation de la mousse. À cause de cette pression supplémentaire à fournir pour que le gaz se déplace, la viscosité apparente du gaz sous forme de mousse est supérieure à la viscosité du gaz seul.



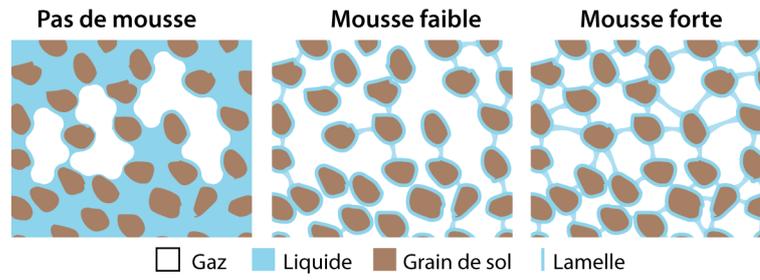
**Figure 5.1:** Photographie au microscope à balayage électronique d'une lamelle à l'entrée d'un pore (Kutay et Schramm, 2004). Les déchirures de la lamelle proviennent de la préparation de l'échantillon.



**Figure 5.2:** Aspect du gaz (à gauche) et de la mousse (à droite) lors de leur injection en micro-modèle anisotrope (Ma *et al.*, 2012). L'eau est colorée en bleu, et le gaz et la mousse sont injectés par la gauche.

### 5.1.2 Viscosité de la mousse en milieux poreux

À l'échelle du pore selon la densité de lamelles, la circulation du gaz est plus ou moins entravée, demandant une pression d'écoulement plus ou moins importante à l'échelle macroscopique (figure 5.3). Cette résistance, est appelée *texture* de la mousse. On appelle *mousse forte*, celle dont la résistance à l'écoulement est importante à cause d'une forte densité de lamelles dans le sol. À l'inverse, la *mousse faible*, parfois aussi appelée *mousse à phase gazeuse continue* (Prud'homme, 2017), entrave peu la circulation du gaz, car la densité de lamelles dans le sol est faible.



**Figure 5.3:** Schéma des différents types de mousse rencontrés dans les sols. (Adapté de Dholkawala *et al.*, 2007).

Bien qu'à l'échelle microscopique les mécanismes soient complexes, pour quantifier cette résistance, on peut faire la simplification que la mousse est un fluide monophasique. On peut alors, à l'échelle macroscopique, la considérer comme un fluide visqueux dont la *viscosité apparente* est calculée en utilisant la loi de Darcy (éq. 3.1) et les valeurs de gradient de pression et de débit mesurées lors de l'expérience. Pour la mousse forte, la viscosité apparente de la mousse peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du gaz seul.

Le caractère « fort » ou « faible » de la mousse peut aussi être évalué par des rapports adimensionnels comme le *facteur de réduction de mobilité (MRF)* et le *facteur de résistance (RF)*. Ces deux facteurs sont définis ainsi :

$$\text{MRF} = \frac{\Delta P_{\text{surfactant+gaz}}}{\Delta P_{\text{eau+gaz}}} \quad (5.1)$$

$$\text{RF} = \frac{\Delta P_{\text{surfactant+gaz}}}{\Delta P_{\text{eau}}} \quad (5.2)$$

où  $\Delta P_{\text{surfactant+gaz}}$ ,  $\Delta P_{\text{eau+gaz}}$  et  $\Delta P_{\text{eau}}$  sont respectivement les différences de pression observées lors de l'injection de surfactant et de gaz, lors de l'injection d'eau et de gaz sans surfactant, et lors de l'injection d'eau. Les pressions doivent être relevées pour toutes autres conditions expérimentales identiques, c'est à dire : débit, longueur et section de colonne...

## 5.2 Processus dynamiques de la mousse en milieux poreux

Comme en milieu non confiné, au sein du sol, les films séparant les bulles ne sont pas stables. Ainsi, la viscosité apparente que développe la mousse dépend du rapport entre la vitesse de formation des lamelles et de leur destruction.

## 5.2.1 Formation de la mousse

### Mécanismes de formation

Trois mécanismes ont été identifiés comme générateurs de lamelles au sein du sol. Le premier est le « *leave behind* ». Lorsque le gaz se déplace il crée des lamelles parallèles à sa direction de propagation (figure 5.4). On appelle parfois la mousse formée « *mousse de drainage* ». Ces lamelles n'entravent pas le passage du gaz et font peu augmenter la viscosité apparente de la mousse.

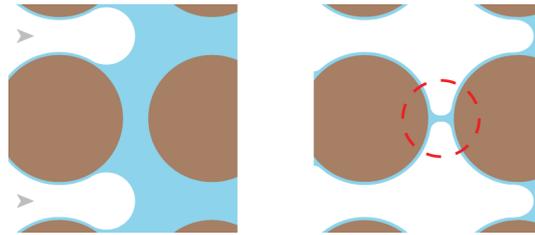


Figure 5.4: Formation de lamelles par « *leave behind* » (Adapté de Kovscek et Radke, 2003).

Le deuxième mécanisme est le « *snap-off* », qui génère des lamelles perpendiculaires à la direction de propagation du gaz et qui entravent son déplacement (figure 5.5). Le « *snap-off* » est considéré comme le mécanisme principal de la formation des lamelles, et de l'apparition de mousse forte dans les sols (Kovscek *et al.*, 2007).

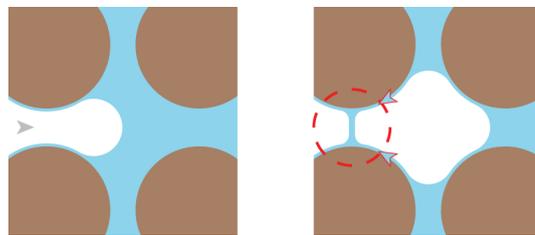


Figure 5.5: Formation de lamelles par « *snap off* » (Adapté de Kovscek et Radke, 2003).

Le « *lamellae division* », se produit lorsqu'une lamelle rencontre une bifurcation. Elle peut alors se diviser en deux nouvelles lamelles (figure 5.6). C'est un processus qui multiplie le nombre de lamelles au cours de la propagation de la mousse.

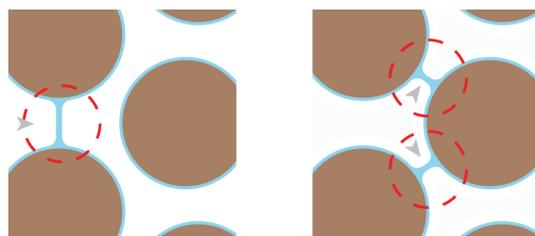
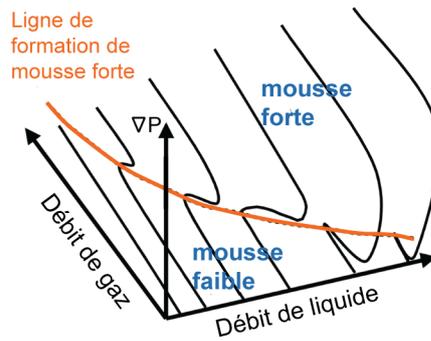


Figure 5.6: Formation de lamelles par « *lamellae division* » (Adapté de Kovscek et Radke, 2003).

## Conditions dynamiques de formation

Comme montré dans la figure 5.7, il existe une vitesse ou une pression d'injection minimale à dépasser pour que de la mousse forte puisse se former dans les milieux poreux, en initiant le « *snap-off* » (Gauglitz *et al.*, 2002). La pression à dépasser diminue avec la perméabilité du sol, selon une relation de type  $1/k$ , indiquant un lien entre pression à dépasser et taille des pores (Gauglitz *et al.*, 2002).



**Figure 5.7:** Schéma des domaines de formation des mousses fortes et faibles en fonctions des débits de liquide et de gaz (Adapté de Gauglitz *et al.*, 2002).

### 5.2.2 Destruction de la mousse

À l'échelle du pore, différents mécanismes peuvent provoquer la destruction des lamelles. Lors de la disparition de ces dernières, les bulles fusionnent et reforment une phase gazeuse continue possédant une faible viscosité apparente (mousse faible à inexistante).

#### Le mûrissement d'Ostwald

Le *mûrissement* ne repose pas sur la rupture de la lamelle. Il est dû au transfert de gaz entre bulles par diffusion de gaz à travers cette dernière. En effet, si deux bulles qui se côtoient ont des tailles différentes, alors, en accord avec la loi de Laplace-Young (éq. 3.9), la pression du gaz dans la bulle la plus petite est supérieure à la pression du gaz dans la bulle la plus grosse. Un phénomène lent de diffusion du gaz survient alors à travers la lamelle, de la bulle la plus petite vers la plus grosse, provoquant davantage son renflement et, à terme, la disparition de la plus petite bulle (figure 5.8).

Dans les autres mécanismes présentés ensuite, la lamelle rompt, entraînant instantanément la fusion de deux bulles.

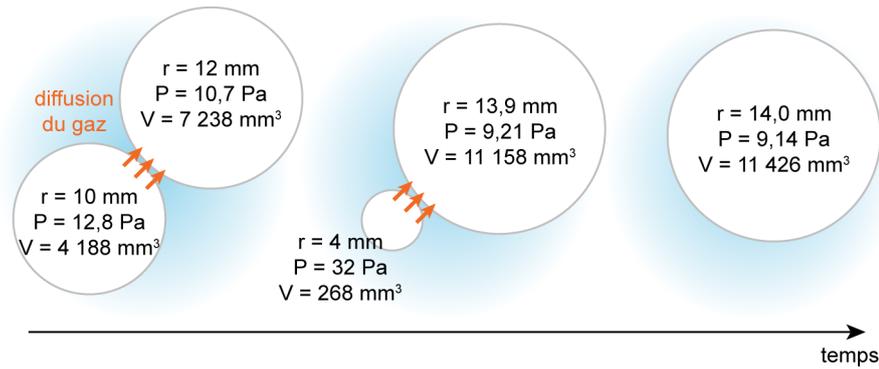


Figure 5.8: Murissement d'Ostwald (valeurs pour  $\gamma_{eau/air} = 32 \text{ mN m}^{-1}$ ).

### Amincissement du film de surfactant

Entre les deux surfaces d'un film s'exercent des forces d'attraction, causées par les forces de van der Waals ( $\Pi_{vw}$ ), et des forces de répulsion constituées des forces de répulsion électrostatiques entre les surfactants des deux interfaces ( $\Pi_{el}$ ) et des forces d'hydratation/stériques ( $\Pi_{sh}$ ). La *pression de disjonction* ( $\Pi$ , Pa) est la résultante de ces forces (figure 5.9). Lorsqu'elle est positive, elle maintient les deux surfaces du film éloignées l'une de l'autre. À l'inverse, elle peut devenir négative lorsque le film s'amincit suffisamment pour que les forces de van der Waals l'emportent et provoquent la rupture du film. Un tel amincissement peut être causé par un assèchement, un étirement rapide du film ou des vibrations.

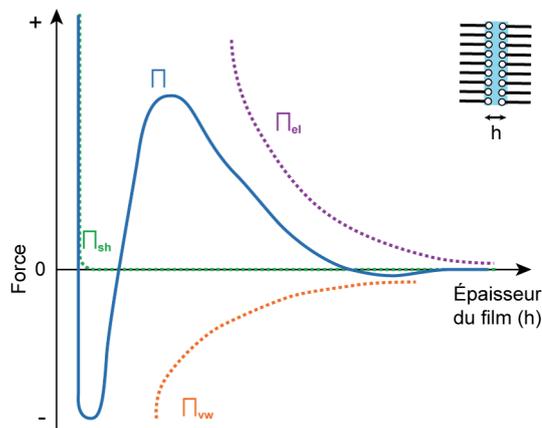


Figure 5.9: Isotherme de pression de disjonction (Adapté de Aronson *et al.*, 1994).

En milieux poreux, l'épaisseur des lamelles est liée à la saturation en eau, et donc à la pression capillaire dans le sol (section 3.2.5). Lorsque la pression capillaire augmente, les lamelles s'affinent et peuvent rompre si la pression capillaire dépasse la *pression capillaire limite* ( $P_c^*$ ). La valeur de cette dernière dépend des propriétés du surfactant utilisé et de la composition de la formulation.

## Manque d'élasticité du film

L'*élasticité* du film est sa capacité à restaurer son épaisseur après un amincissement. Par exemple, lors d'un étirement du film, la densité de surfactant absorbé aux interfaces s'abaisse brusquement, et cause une augmentation locale de la tension interfaciale par *effet Gibbs* (section 4.3.1). Lors du retour à l'état d'équilibre, le film peut, ou non, restaurer son épaisseur par *effet Marangoni* (section 4.3.1). S'il n'en est pas capable, il s'amincit jusqu'à rompre.

L'élasticité est influencée par la **concentration en surfactant** (figure 5.10). Si la concentration de surfactant est trop faible, il n'existe pas d'élasticité et le film aminci ne peut retrouver son épaisseur, restant fragilisé. En cas de concentration intermédiaire, après étirement, le surfactant absorbé à la surface se déplace pour compenser la différence de tension interfaciale qui est apparue. En se déplaçant il apporte avec lui l'eau sous-jacente, permettant de rétablir l'épaisseur du film. Enfin, si la concentration en surfactant est trop importante, la différence de tension interfaciale est corrigée par la diffusion de molécules de surfactants directement depuis la solution. L'épaisseur du film n'est pas restaurée et le film reste fragilisé. Dans la pratique, l'élasticité est maximale lorsque la concentration de surfactant est proche de la CMC.

Il existe un lien entre **structure du surfactant** et élasticité des films, mais c'est un équilibre délicat (Beneventi *et al.*, 2001). Un surfactant avec une chaîne hydrophobe courte migre rapidement aux interfaces, mais ne permet pas de réduire suffisamment la tension superficielle pour stabiliser la mousse. À l'inverse, un surfactant avec une chaîne hydrophobe trop longue abaisse davantage la tension superficielle mais demande trop de temps pour diffuser jusqu'aux interfaces.

Ainsi, l'élasticité des films est critique pour leur déplacement en milieux poreux. En effet, les phénomènes d'étirement et compression sont fréquents lors de la propagation de la mousse. Des corrélations entre la viscosité de la mousse en milieux poreux et l'élasticité des films ont été établies expérimentalement (Li *et al.*, 2006; Schramm et Green, 1995).

## Adsorption du surfactant

La perte de surfactant par adsorption sur le sol ou aux interfaces avec des phases organiques peut causer une diminution de la concentration du surfactant en solution et aux interfaces eau/air. Cela peut empêcher la formation de la mousse, ou, pour

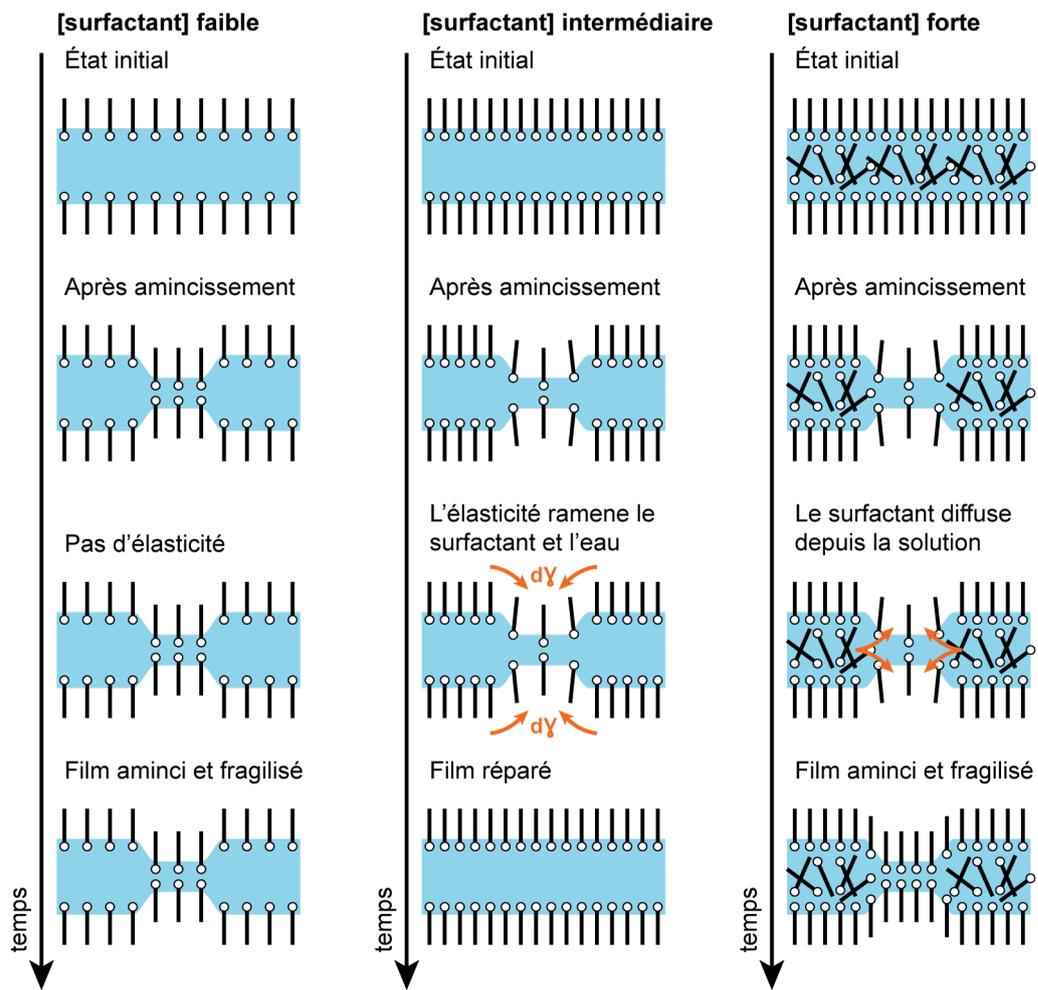


Figure 5.10: Effet de Gibbs-Marangoni lors de l'étirement d'un film (Adapté de Pugh, 1996).

des lamelles déjà formées, provoquer leur rupture par manque d'élasticité et de forces répulsives entre leurs deux interfaces.

### Présence d'une phase organique

La présence de gouttelettes de phase organique peut déstabiliser les films. Cet effet peut être prédit par le calcul de plusieurs coefficients, à partir des différentes tensions interfaciales entre les constituants du système.

Le *coefficient d'entrée EC* (« *entering* »; éq. 5.3; Simjoo *et al.*, 2013), s'il est positif indique que la gouttelette de phase organique peut passer de la phase aqueuse vers l'interface (figure 5.11). C'est une première condition indispensable à la déstabilisation.

$$EC = \gamma_{w/g} + \gamma_{o/w} - \gamma_{o/g} \quad (5.3)$$

où  $\gamma_{w/g}$ ,  $\gamma_{o/w}$  et  $\gamma_{o/g}$  sont respectivement les tensions interfaciales entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, entre la phase organique et la phase aqueuse, et entre la phase organique et la phase gazeuse.

Une fois à l'interface, la gouttelette, peut s'étaler d'un coté de la lamelle si le *coefficient d'étalement SC* (« *spreading* »; éq. 5.4; Simjoo *et al.*, 2013) est positif. En s'étalant, la gouttelette entraîne l'eau sous-jacente par effet Marangoni, causant l'amincissement local du film puis sa rupture (figure 5.11).

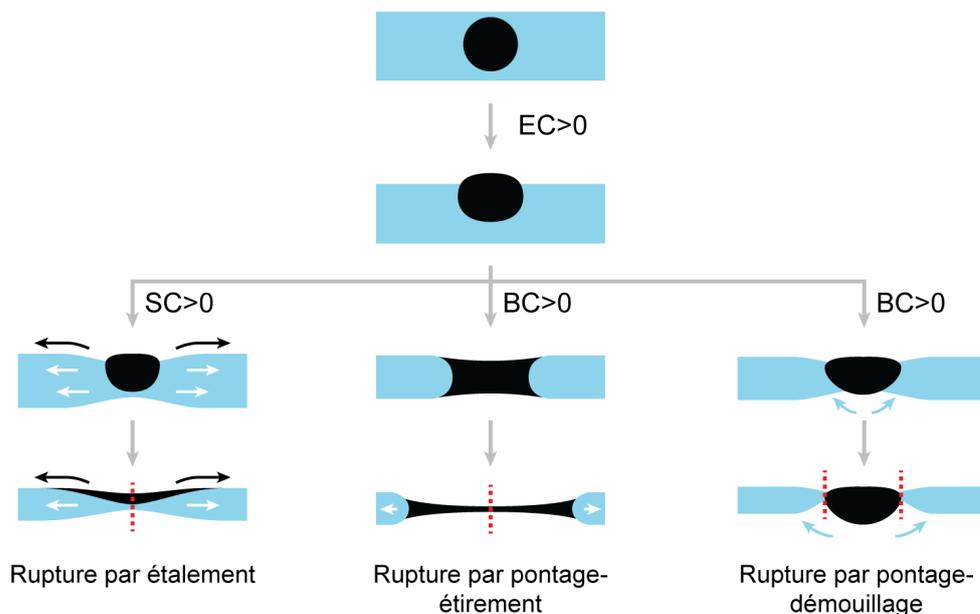
$$SC = \gamma_{w/g} - \gamma_{o/w} - \gamma_{o/g} \quad (5.4)$$

Par ailleurs, la gouttelette peut aussi relier les deux interfaces de la lamelle si le *coefficient de pontage BC* (« *bridging* »; éq. 5.5; Simjoo *et al.*, 2013) est positif. Selon l'angle de contact entre la phase organique et l'eau, la rupture survient alors à l'occasion d'un étirement ou spontanément par démouillage (figure 5.11).

$$BC = \gamma_{w/g}^2 + \gamma_{o/w}^2 - \gamma_{o/g}^2 \quad (5.5)$$

L'effet déstabilisant peut également être prédit par le calcul du *nombre lamellaire  $N_L$*  (« *lamella number* »; éq. 5.6; Simjoo *et al.*, 2013). Lorsque  $N_L$  est inférieur à 1, la mousse n'est pas déstabilisée. Au-dessus de 7 la mousse est instable. Entre les deux, un comportement intermédiaire est observé.

$$N_L = \frac{\Delta P_c}{\Delta P_R} = \frac{r_{goutte} \gamma_{w/g}}{r_{Plateau} \gamma_{o/w}} \quad (5.6)$$



**Figure 5.11:** Représentation schématique des phénomènes d’entrée, d’étalement et de pontage par une gouttelette d’huile dans un film aqueux (Adapté de Abdolahi *et al.*, 2005).

où  $\Delta P_c$  est la pression capillaire dans les bords de Plateau (section 4.3.5) et  $\Delta P_R$  est la différence de pression à travers l’interface entre la phase organique et la phase aqueuse.

## 5.3 Considérations pratiques

Ces mécanismes microscopiques influencent les propriétés macroscopiques de la mousse. Il est nécessaire de comprendre leurs impacts à cette échelle pour avoir les meilleures chances de succès lors de l’utilisation de la mousse pour la dépollution.

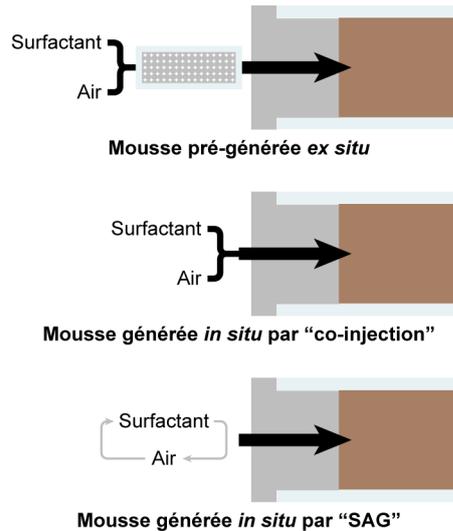
### 5.3.1 Injection de la mousse

#### Choix de la méthode d’injection

Différentes méthodes d’injection peuvent être utilisées pour provoquer l’apparition de mousse dans le sol (figure 5.12). La mousse peut être *pré-générée* avant son injection : soit par injection de la solution de surfactant et d’air à travers un milieu poreux, soit par leur mélange turbulent (ex : rotor). Les bulles pré-générées doivent avoir une taille en relation avec la taille des pores dans lesquels elles circulent ; si les bulles sont significativement plus petites que la taille des pores, la mousse se

déplace comme un fluide peu visqueux, à cause du manque d'interactions avec le sol. A l'inverse, si les bulles sont significativement plus grosses, un comportement de type mousse faible est observé (résultats internes, non publiés).

Il est également possible de former la mousse directement dans le milieu poreux en y injectant gaz et solution de surfactant. On parle alors de mousse *générée in situ*. Si le gaz et la solution sont injectés simultanément on parle de *co-injection*. La mousse peut aussi être formée par *injection cyclique de solution de surfactant et de gaz (SAG)*.



**Figure 5.12:** Représentation schématique des trois méthodes d'injection de mousse utilisées au laboratoire.

Ces trois techniques présentent des avantages et des inconvénients. L'expérience montre que la mousse pré-générée, dont la formation des lamelles ne dépend pas du sol, développe rapidement une forte viscosité dans le sol. Cependant, elle demande davantage de pression pour se propager. En SAG, les lamelles sont formées dans le sol; la mousse apparaît plus lentement, mais la pression pour propager la mousse est plus faible (Blaker *et al.*, 1999; Maire *et al.*, 2018a). Enfin, la co-injection présente généralement un comportement intermédiaire.

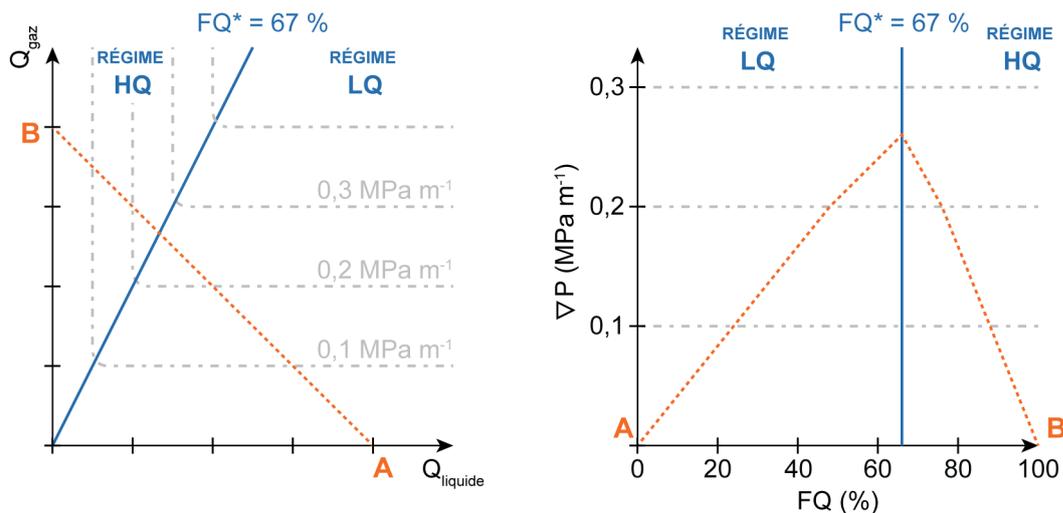
### Effet du débit ou de la pression d'injection

L'injection de l'air et de la solution de surfactant doit être suffisamment rapide. D'une part pour former efficacement des lamelles dans le sol (section 5.2.1). D'autre part, pour que la durée du traitement soit aussi courte que possible. Cependant, la pression augmente avec la vitesse d'injection, de façon généralement linéaire. Or, la pression au point d'injection ne doit pas être trop grande, car le sol pourrait se fracturer et se soulever. Les différents retours d'expérience de fracturation rapportés

par l'US EPA (1993) indiquent que des pressions supérieures à  $100 \text{ kPa m}^{-1}$  sont susceptibles d'initier la fracturation. Pour rester en deçà de cette limite, la vitesse d'injection doit être limitée, et d'autant plus que la perméabilité du sol est faible. Des essais au laboratoire ont montré qu'à débit d'injection fixe, la pression augmente selon une relation de type  $1/k$  lorsque la perméabilité diminue (Maire *et al.*, 2018a), en accord avec la loi de Darcy.

### Effet du facteur de qualité

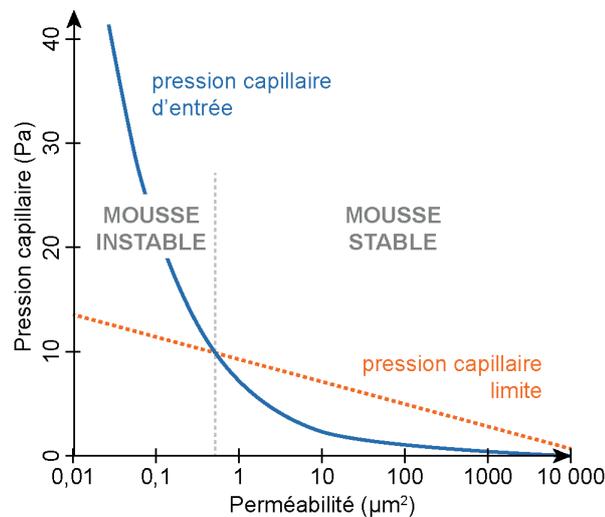
Deux régimes d'écoulement, présentés à la figure 5.13, ont été mis en évidence en fonction du FQ (section 4.3.5) de la mousse injectée (Alvarez *et al.*, 1999 ; Osterloh et Jante, 1992). **Le régime LQ** (« *low quality* ») gouverne le comportement de la mousse lorsque FQ est faible. Dans ce régime, la viscosité de la mousse augmente avec la valeur de FQ jusqu'à atteindre une valeur maximale, au facteur de qualité critique FQ\*. L'écoulement est contraint par le piégeage capillaire des bulles dans le milieu poreux (figure 5.3) et le gradient de pression est indépendant de la vitesse d'injection de la phase liquide. Au delà de FQ\*, **le régime HQ** (« *high quality* ») contrôle l'écoulement de la mousse. Dans ce régime, la viscosité diminue avec l'augmentation de la proportion d'air. C'est la capacité des lamelles à résister à des pressions capillaires élevées qui régit l'écoulement et le gradient de pression est indépendant de la vitesse d'injection de la phase gazeuse. Il existerait, dans ce régime, un mécanisme de rétroaction maintenant la pression capillaire du milieu égale à  $P_c^*$  (Zhang *et al.*, 2009). La valeur de FQ\* dépend de la valeur de la pression capillaire limite de la mousse, et donc de la formulation de surfactant (section 5.2.2).



**Figure 5.13:** Régimes d'écoulement de la mousse en fonction de FQ (Adapté de Alvarez *et al.*, 1999). La ligne A-B matérialise un changement du FQ de 0 à 100 % pour un débit total fixe.

### 5.3.2 Domaine d'applicabilité

Deux limites de perméabilité peuvent être données pour l'applicabilité de mousse dans les sols. La **limite basse** est régie par la pression capillaire limite (section 5.2.2) ; En effet, lorsque la perméabilité décroît, la taille des pores diminue, et la pression capillaire nécessaire à l'entrée du gaz dans ces pores augmente (éq. 3.16). La pression capillaire d'entrée peut alors dépasser la pression capillaire limite, provoquant la rupture des films (figure 5.14). La **limite haute** peut survenir pour des raisons techniques dans les sols les plus perméables. En effet, des débits d'injection importants peuvent être nécessaires pour initier la formation des lamelles par « *snap-off* » lorsque les pores sont gros (Maire *et al.*, 2018a).

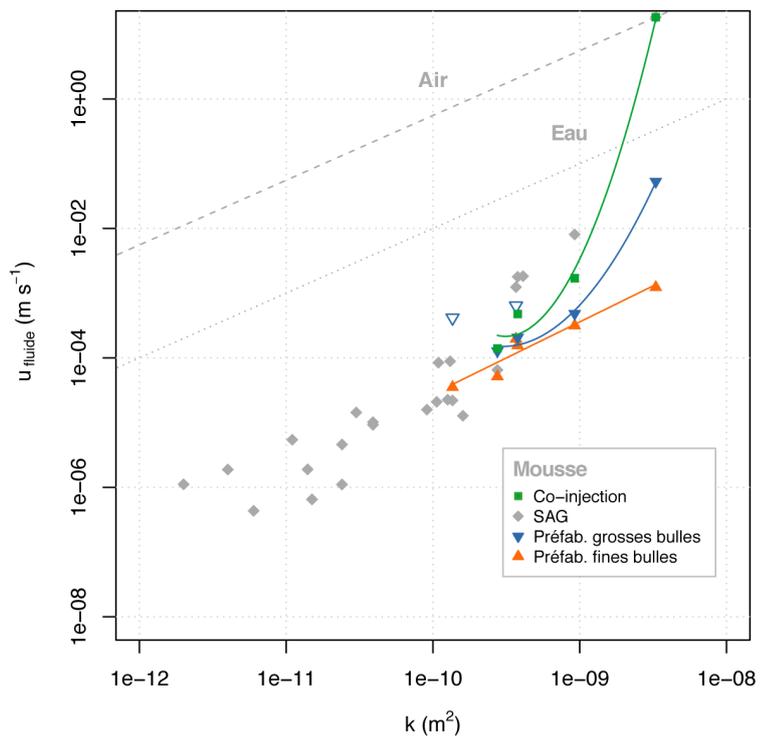


**Figure 5.14:** Relation entre pression capillaire d'entrée, pression capillaire limite et perméabilité (Adapté de Khatib *et al.*, 1988).

Les travaux de Maire *et al.* (2018a) ont montré qu'en choisissant un mode d'injection de la mousse adapté, cette dernière peut être utilisée dans une large gamme de perméabilités, représentatives des milieux sédimentaires (du  $\mu\text{m}^2$  à plus de 1000  $\mu\text{m}^2$ ). En effet, la figure 5.15 montre qu'avec les bonnes conditions d'injection, il est possible de former dans le sol une mousse environ 10 000 fois plus visqueuse que l'air sur l'ensemble des perméabilités étudiées.

### 5.3.3 Formulation chimique

En remédiation, pour résister aux mécanismes de destruction des lamelles, le surfactant, en plus de bonnes propriétés moussantes, doit présenter la capacité à former de la mousse résistante aux pressions capillaires élevées et à la présence d'autres composés chimiques dans le milieu (phase organique, salinité élevée...). De plus, au-delà de l'efficacité du traitement, des contraintes environnementales



**Figure 5.15:** Vitesse de circulation, de l'air, de l'eau et de plusieurs types de mousses (Co-injection, SAG, pré-générée à fines ou grosses bulles), pour un gradient de pression constant de  $\nabla P = 100 \text{ kPa m}^{-1}$ , dans des sols de perméabilité différente (Adapté de Maire *et al.*, 2018a).

(toxicité, biodégradabilité...) et économiques (disponibilité commerciale, coût...) s'ajoutent au cahier des charges pour établir la formulation.

Le surfactant devrait être utilisé à une concentration aussi faible que possible pour limiter les coûts et son impact. Cela est possible en : (1) travaillant à une concentration proche de la CMC la moussabilité y est maximale, et la solubilisation des composés organiques négligeable. (2) choisissant un surfactant avec une faible valeur de CMC. (3) choisissant un surfactant qui s'adsorbe peu sur les sols pour limiter les pertes qu'il faudrait compenser.

Le surfactant devrait également être biodégradable pour ne pas persister dans l'environnement inutilement. La biodégradabilité dépend de la structure du surfactant (Myers, 1990). De manière générale, alors que la nature du groupement hydrophile a peu d'effet sur la biodégradabilité, la structure du groupement hydrophobe joue un rôle majeur. La vitesse de biodégradation augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe, mais, une ramification importante, notamment au niveau du groupement alkyle terminal, est un facteur de récalcitrance. Cependant, en cas de traitement long, un surfactant trop biodégradable peut poser des problèmes de colmatage des puits d'injection par développement de biomasse (Fiorenza, 2000). Ainsi le caractère biodégradable est à moduler selon la durée du traitement.

Enfin, le surfactant, ainsi que ses sous-produits de dégradation, doivent présenter une forte innocuité, notamment pour l'homme et pour les micro-organismes du sol qui participent à l'atténuation naturelle. Ceci proscrit l'utilisation de certains surfactants, comme ceux de type alkylphénol éthoxylates. Lors de leur dégradation, ces derniers forment des alkylphénols, soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens et cancérogènes. Ces sous-produits sont également persistants dans l'environnement et désormais retrouvés de façon ubiquiste sur Terre (Mao *et al.*, 2012). Notons cependant que l'effet de la présence de surfactants sur les bactéries lors de la dépollution des sols est complexe ; des effets allant de l'inhibition à la stimulation de biodégradation des contaminants ont été rapportés dans la littérature, et aucune tendance générale n'a pu être établie (Volkering *et al.*, 1997).

Il n'y a pas dans la littérature de consensus sur un surfactant particulier à utiliser pour la raison que, parmi les milliers de surfactants disponibles, certains s'avèrent plus adaptés à certaines stratégies de traitement que d'autres (Mao *et al.*, 2015 ; Mulligan *et al.*, 2001 ; Paria, 2008). Une grande variété de surfactants a donc été essayée. Pour des questions environnementales, certains auteurs ont évalué au laboratoire des biosurfactants (Mulligan et Wang, 2006). Ces derniers sont produits par des bactéries à partir de matières brutes peu coûteuses (huiles végétales, mélasses,...). Cependant, ces surfactants sont émergents et leur disponibilité commerciale est limitée par les défis liés à leur production à grande échelle (Almeida *et al.*, 2018).

En revanche, la production de surfactants bio-sourcés, notamment à partir d'huile de coco ou de palme, est maintenant aussi courante que la production de surfactant à partir du pétrole (Patel, 2008).

### 5.3.4 Utilisation de la mousse en milieu anisotrope

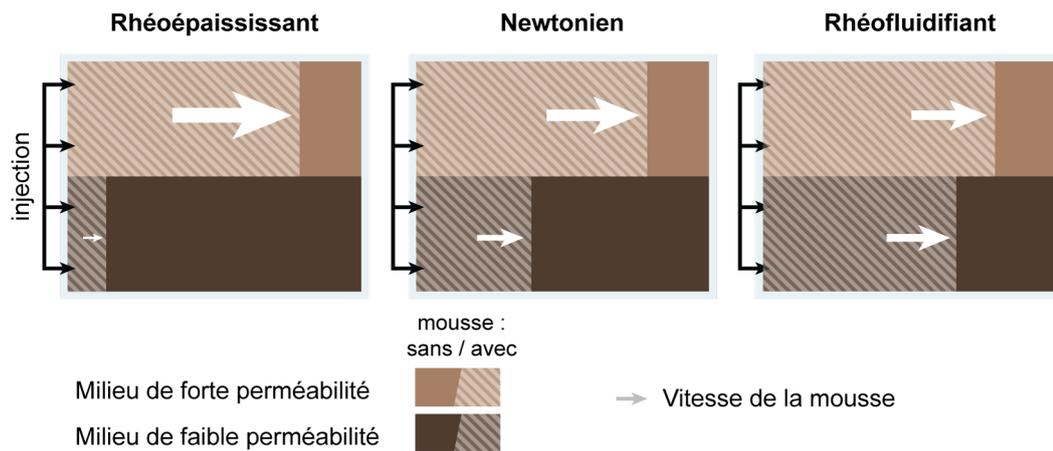
En milieu isotrope, l'intérêt à utiliser de la mousse repose principalement sur sa forte viscosité, permettant d'améliorer l'homogénéité du traitement en réduisant l'effet des forces verticales (gravité et poussée d'Archimède) et de la digitation visqueuse (section 3.2.9). Dans les milieux anisotropes, pour lesquels il est encore plus difficile d'assurer l'homogénéité du traitement, la mousse permet en plus de réduire la circulation préférentielle dans les zones les plus perméables grâce à des propriétés rhéologiques particulières.

#### Comportement rhéologique de la mousse

À cause de son caractère diphasique et de son instabilité, établir le comportement rhéologique de la mousse est difficile. L'utilisation des rhéomètres classiques pose de nombreux défis, et le comportement de la mousse en « *bulk* » dans ces rhéomètres est peu représentatif de son comportement en milieux poreux (Heller et Kuntamukkula, 1987 ; Herzhaft, 1999). Ainsi, la rhéologie de la mousse en milieu poreux est étudiée principalement par des essais d'injection au sein de matériaux poreux, qui grâce à la loi de Darcy permettent le calcul de viscosités apparentes.

Il a été montré que la mousse peut avoir, en milieux poreux, un comportement non-Newtonien. Il est de type rhéofluidifiant en régime LQ, et Newtonien à rhéoépaississant en régime HQ (Alvarez *et al.*, 1999). Dans ces régimes d'écoulement non-Newtonien, la viscosité de la mousse varie avec le taux de cisaillement, autrement dit, la perméabilité. Dans le régime rhéoépaississant, la mousse est plus visqueuse dans les zones de faible perméabilité, alors que dans le régime rhéofluidifiant, c'est l'inverse (figure 5.16). Ce dernier comportement est particulièrement intéressant, par rapport à un fluide Newtonien comme l'eau, pour réduire l'effet de l'anisotropie sur l'homogénéité du traitement. Alors que le fluide Newtonien circule préférentiellement dans les horizons les plus perméables, la mousse, en régime rhéofluidifiant, est moins affectée par l'anisotropie (figure 5.16).

Ce caractère rhéofluidifiant, et les avantages pour une injection homogène en milieu anisotrope, sont souvent rappelés dans la littérature. Cependant, l'analyse plus récente des publications portant sur la propagation de la mousse en milieux anisotropes, est plus nuancée (ci-après, d'après Maire *et al.*, 2018a).

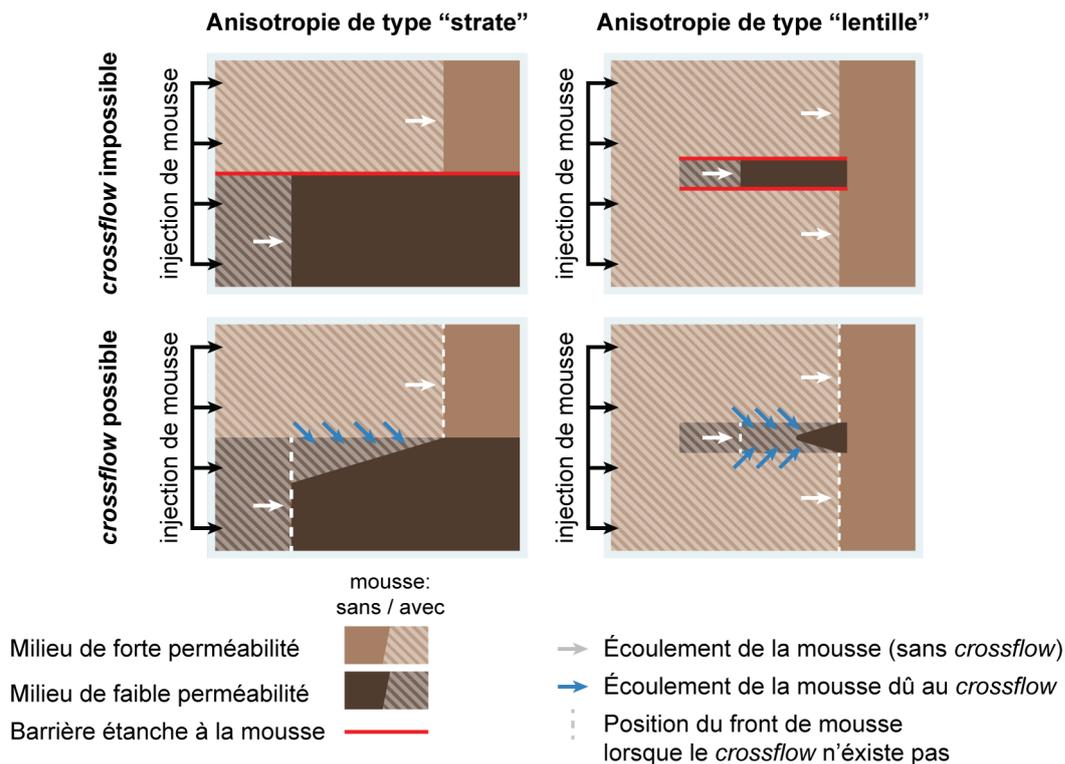


**Figure 5.16:** Illustration des différents comportements rhéologiques en milieux poreux anisotropes.

Deux types d'anisotropies ont été étudiés dans la littérature : la stratification ou les lentilles. Dans l'anisotropie stratifiée, une zone de forte perméabilité (HPZ) est déposée au-dessus ou en dessous d'une zone de faible perméabilité (LPZ), comme cela apparaît lors de dépôts sédimentaires. Dans l'anisotropie de type « lentilles », des petites LPZ sont intégrées dans de larges HPZ, ou inversement.

L'observation d'une relative insensibilité de la mobilité de la mousse à l'anisotropie du milieu a surtout été faite dans le cas d'anisotropies de type « lentille » (Bertin *et al.*, 1999 ; Zhao *et al.*, 2016 ; Zhong *et al.*, 2010). Bertin *et al.* (1999) ont montré que lorsque les deux sols sont en contact capillaire, la mousse se propage à la même vitesse dans tout le milieu. Cependant, les auteurs rapportent également que lorsque la communication latérale entre la HPZ et la LPZ était coupée, la mousse circulait plus rapidement dans la HPZ, comme un fluide Newtonien. Le caractère rhéofluidifiant observé initialement ne semble donc pas dû aux propriétés rhéologiques intrinsèques de la mousse, mais plutôt au phénomène de « *crossflow* ». Ce phénomène décrit l'entrée de la mousse depuis la HPZ dans la LPZ par les côtés de cette dernière. Si la LPZ est suffisamment fine, la mousse l'envahit par tous ses cotés, donnant l'impression d'un fluide insensible à l'anisotropie (figure 5.17). Mais cette observation n'est valide que pour les conditions étudiées, et ne doit pas être extrapolée.

Cela est confirmée par les travaux étudiant les milieux stratifiés (Bouzid *et al.*, 2018a,b ; Conn *et al.*, 2014 ; Del Campo Estrada, 2014 ; Kavscek et Bertin, 2003 ; Li *et al.*, 2010 ; Ma *et al.*, 2012 ; Nguyen *et al.*, 2005 ; Singh et Mohanty, 2017). Dans ces expériences, la mousse n'a pas montré d'insensibilité à l'anisotropie du milieu. Le « *crossflow* » a bien été observé dans la plupart des cas, mais cette fois-ci, la LPZ ayant une taille plus importante, le « *crossflow* » n'a pas été suffisant pour

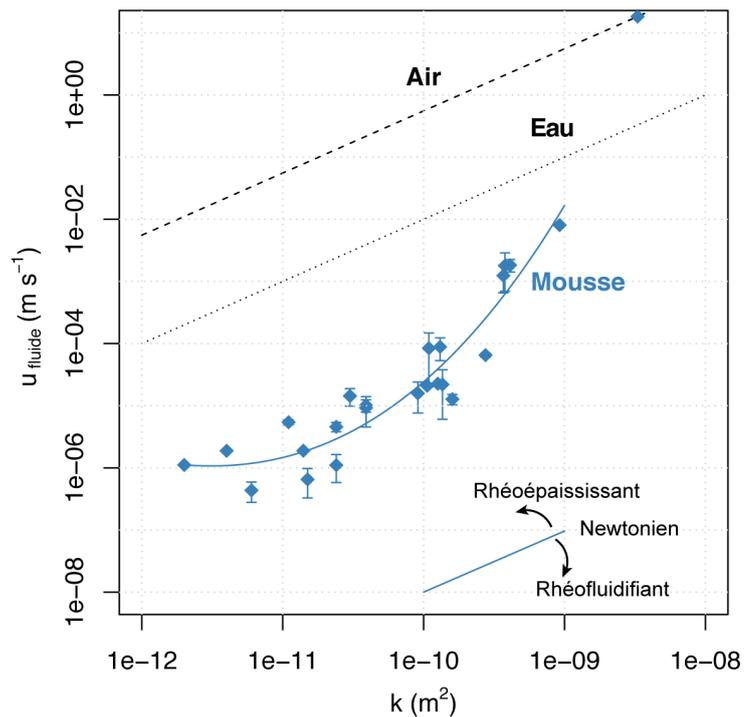


**Figure 5.17:** Illustration du phénomène de « *crossflow* » lors de l'écoulement de la mousse dans deux types de milieux anisotropes.

l'envahir complètement et donner l'impression d'un fluide insensible à l'anisotropie (figure 5.17). À notre connaissance, la seule observation d'une quasi-insensibilité à l'anisotropie stratifiée, pour les conditions testées, a été rapportée par Longpré-Girard *et al.* (2016), mais les détails fournis dans l'article ne permettent pas d'en connaître la raison.

L'absence de comportement fortement rhéofluidifiant, intrinsèque à la mousse, est également rapportée dans les travaux de Khatib *et al.* (1988) et Maire *et al.* (2018a) qui ont étudié la propagation de la mousse dans plusieurs sols. Dans les expériences rapportées par Maire *et al.* (2018a), la vitesse de propagation de la mousse formée en SAG a été mesurée dans 24 sols, un à un, en colonne 1-D, pour un gradient de pression d'injection de  $100 \text{ kPa m}^{-1}$ . Cette vitesse de propagation est représentée sur la figure 5.18 en fonction de la perméabilité. Dans ces conditions expérimentales, la mousse n'a pas montré d'effet rhéofluidifiant important et généralisé ; au contraire, le comportement est même plutôt rhéoépaississant pour les perméabilités les plus élevées.

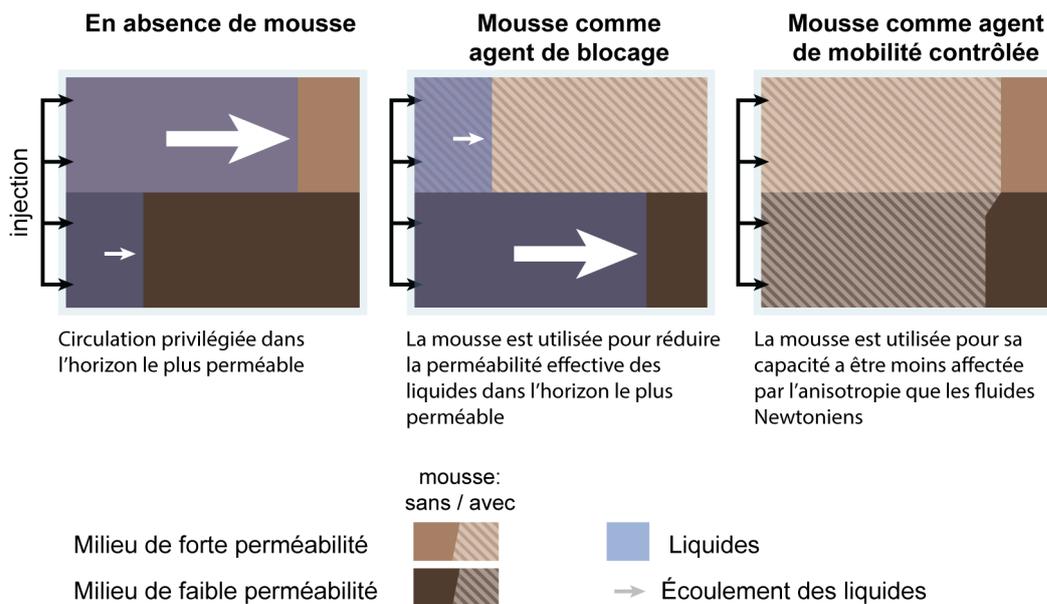
Étant donné l'état de la littérature actuelle, nous pouvons en conclure que la mousse a certainement un comportement rhéologique non-Newtonien, parfois rhéofluidifiant, mais pas suffisamment pour affirmer que celle-ci est insensible à toute anisotropie de perméabilité.



**Figure 5.18:** Vitesse de circulation de l'eau, de l'air et de la mousse dans 24 sols de perméabilités différentes, pour un gradient de pression d'injection de  $100 \text{ kPa m}^{-1}$  (Adapté de Maire *et al.*, 2018a). Une pente de 1 indique un comportement Newtonien, si elle est supérieure à 1, le comportement est rhéoépaississant, enfin, si elle est inférieure à 1, le comportement est rhéofluidifiant.

## Stratégies de traitement

La mousse permet d'envisager deux types de stratégies en milieu anisotrope (figure 5.19) : D'une part, elle peut être utilisée comme *agent de mobilité contrôlée*. L'objectif est alors d'utiliser les propriétés rhéofluidifiantes de la mousse (sous certaines conditions) pour permettre un balayage plus uniforme du milieu anisotrope. D'autre part, la mousse peut être utilisée comme *agent de blocage* chargé de réduire la perméabilité effective des liquides au sein des HPZ par effet Jamin (section 3.2.6) afin de les rediriger dans les LPZ.



**Figure 5.19:** Illustration des différentes stratégies d'utilisation de la mousse en milieux anisotropes.

### 5.3.5 Comparaison avec les solutions de polymères

Les solutions de polymères, tels que les polysaccharides ou polyacrylamides, sont, comme la mousse, employées pour leurs propriétés visqueuses et rhéofluidifiantes afin d'améliorer le balayage des milieux poreux (Thomas, 2008). Cependant, contrairement à la mousse dont les propriétés macroscopiques dépendent de mécanismes complexes à l'échelle microscopique, les solutions de polymères sont des fluides monophasiques intrinsèquement visqueux et rhéofluidifiants. De ce fait, les propriétés de ces dernières sont davantage prédictibles (Cannella *et al.*, 1988). De plus, sur de longues distances, la ségrégation des deux phases composant la mousse, causée par les forces verticales, peut nuire à la stabilité de cette dernière, alors que les solutions de polymères, monophasiques, n'y sont pas sensibles. Néanmoins, l'utilisation de solutions de polymères présente aussi quelques faiblesses (Farzaneh et Sohrabi, 2013 ; Haberman *et al.*, 2005 ; Robert *et al.*, 2006). D'abord, le cisaillement lors de

leur propagation peut altérer leurs propriétés visqueuses avec le temps. Ensuite, la biodégradation rapide de certains polymères promeut l'activité bactérienne qui peut provoquer le colmatage des puits d'injection. Enfin, à cause de la présence d'agrégats microscopiques, ou micro-gels, lors de la préparation des solutions, une étape d'ultrafiltration est nécessaire pour éviter le colmatage du milieu. La comparaison rhéologique de la mousse et des solutions de polymères en milieu poreux a été initiée dans l'article de Maire *et al.* (2018a). Les propriétés observées pour la mousse ont été comparées aux observations rapportées par Martel *et al.* (1998c) pour une solution de xanthane ( $1 \text{ g l}^{-1}$ ). Les deux fluides semblent montrer un comportement rhéologique semblable. D'un point de vue économique, les coûts d'injection d'une solution de polymère ou de mousse sont similaires.

## 5.4 Modélisation et prédiction

De nombreux modèles ont été développés pour simuler le comportement de la mousse. Cependant, le fait que le comportement macroscopique de la mousse repose sur un ensemble complexe de mécanismes microscopiques rend difficile sa prédiction. Dans cette section nous présentons les grands types de modèles, sans entrer dans le détail de ces derniers. Le lecteur intéressé trouvera davantage d'information dans Hematpour *et al.* (2018) et Ma *et al.* (2015).

Tous les modèles de propagation de la mousse sont basés sur la diminution de la mobilité du gaz dans le milieu poreux. C'est la façon d'obtenir la valeur de réduction de mobilité qui les différencie.

Les modèles du type « *global equilibrium population balance models* » ou « *dynamic texture models* » calculent la texture de la mousse en modélisant les phénomènes de création et de destruction des lamelles dans les pores. Puis, la réduction de mobilité du gaz est recalculée selon cette texture. Ce sont des modèles mécanistiques qui sont généralement basés sur des équations de conservation et la résolution d'équations différentielles partielles. Ce sont les modèles les plus complexes, demandent de définir de nombreux paramètres qui sont difficiles à déterminer expérimentalement, et une importante puissance de calcul. Néanmoins, ce sont les modèles les plus justes.

Les modèles du type « *local equilibrium population balance models* » calculent également la réduction de mobilité du gaz en modélisant la texture de la mousse, mais en utilisant cette fois-ci une équation algébrique. Ceci permet de réduire la puissance de calcul nécessaire à la convergence du modèle, mais nécessite de faire l'hypothèse que la vitesse de formation des lamelles est égale à celle de leur

destruction. Ces modèles sont semi-empiriques.

Il existe aussi le « *bubble-population correlation model* », également semi-empirique. Il est basé sur un calcul algébrique de la texture, mais ne fait pas l'hypothèse de l'égalité des vitesses de formation et de destruction des lamelles. L'évolution de la texture de la mousse est exprimée en fonction des propriétés du milieu (porosité, perméabilité et pression capillaire) et de l'évolution de la saturation en gaz mobile.

Il existe aussi des modèles appelés « *implicit texture models* » qui occultent l'aspect mécanistique et ne cherchent pas à lier la mobilité du gaz à la texture de la mousse. Ce sont des modèles empiriques qui modifient la perméabilité relative du gaz, ou sa viscosité, à partir de quelques paramètres obtenus expérimentalement. Étant donné leur simplicité, ces modèles demandent peu de puissance de calcul et sont les plus adaptés pour des études de simulation.

Enfin il existe d'autres types de modèles ne rentrant pas dans les catégories précédentes, dont les « *percolation models* » basés sur la modélisation des écoulements dans des pores reliés par un réseau de capillaires hétérogènes, ainsi que les « *fractionnal flow models* » basés sur la méthode des caractéristiques.

Il n'existe pas de modèle ni d'approche permettant de couvrir l'ensemble des situations. Les modèles disponibles à ce jour donnent généralement des résultats acceptables pour l'écoulement de mousse en régime permanent. Cependant, seuls les modèles mécanistiques permettent de modéliser des phénomènes transitoires (Hematpour *et al.*, 2018).

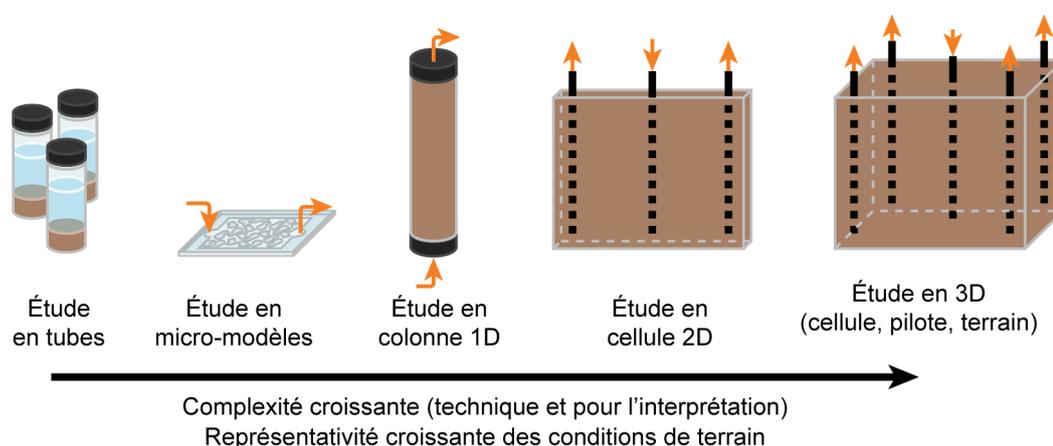
Selon Ma *et al.* (2015), il existe différents défis liés à ces modèles. Le premier est le choix du bon modèle, il existe par exemple plus de huit modèles simplement pour la catégorie « *dynamic texture models* ». En outre, les études comparatives et approfondies entre les différents modèles ne sont pas assez nombreuses pour faire un choix éclairé (Hematpour *et al.*, 2018). L'obtention des paramètres nécessaires au modèle retenu est le second défi. Les auteurs rapportent aussi le besoin de modèles pour prédire les changements d'échelles, ainsi que le besoin d'intégrer l'effet déstabilisant des phases organiques à la modélisation.

Malgré tout, la modélisation de la mousse est désormais incluse dans certains simulateurs de réservoirs géologiques utilisés par l'industrie pétrolière (ECLIPSE, STARS ou UTCHEM) permettant de simuler des injections de mousse pour la récupération améliorée de pétrole (Hematpour *et al.*, 2018). À ce jour, la simulation de mousse pour la remédiation n'est pas aussi avancée.

## Utilisation de solutions et de mousse de surfactant pour la remédiation de sols pollués

Dans ce chapitre, l'intérêt, et les limites, à utiliser des solutions de surfactants pour la remédiation des sols sont d'abord exposés. Ensuite, après avoir évoqué le développement historique de l'utilisation de la mousse pour la récupération améliorée du pétrole (EOR), un état de l'art est consacré à son utilisation pour la remédiation des sols.

Avant d'entrer dans le détail de la littérature, précisons les différentes échelles expérimentales utilisées pour l'étude de la remédiation des sols (figure 6.1). Les petites échelles d'étude, simples, rapides et peu coûteuses à mettre en œuvre s'opposent aux plus grandes échelles, plus complexes techniquement et pour leur interprétation, mais plus représentatives des conditions de terrain. Une démarche d'étude par complexité croissante est donc souvent utilisée.



**Figure 6.1:** Schéma des différentes échelles de l'étude de la remédiation des sols (Inspiré de Martel *et al.*, 1998d). L'orientation et l'agencement des points d'injection et de récupération sont donnés à titre d'exemple.

## 6.1 Utilisation de solutions de surfactant pour la remédiation des sols

Grâce à leur capacité à abaisser les tensions interfaciales et à augmenter la solubilité des composés peu solubles, les surfactants ont permis d'améliorer de nombreuses techniques de remédiation, notamment *in situ* (Deshpande *et al.*, 1999 ; Kim *et al.*, 2016 ; Mao *et al.*, 2015 ; Mulligan *et al.*, 2001).

Une des applications les plus courantes des surfactants en remédiation est l'amélioration du pompage des NAPL en zone saturée, souvent appelée : remédiation d'aquifère améliorée par du surfactant (SEAR). C'est une technologie mature, pour laquelle de nombreux retours d'expériences sont disponibles (US EPA, 2000). Concrètement, sur le terrain, des puits sont installés en amont et en aval hydraulique de la zone à traiter. Le surfactant est injecté en amont alors que les puits aval servent à la récupération du surfactant et du contaminant, assurant le confinement hydraulique (par pompage) de la zone durant le traitement (figure 6.2). Parfois, un plan à 5 puits est utilisé, un puits d'injection central étant entouré de 4 puits de récupération (Robert *et al.*, 2016). Les fluides pompés sont traités sur site, avec ou sans récupération du surfactant, ou évacués pour un traitement hors-site. La concentration de surfactant employée dépend de l'objectif de traitement et de l'approche conduite.

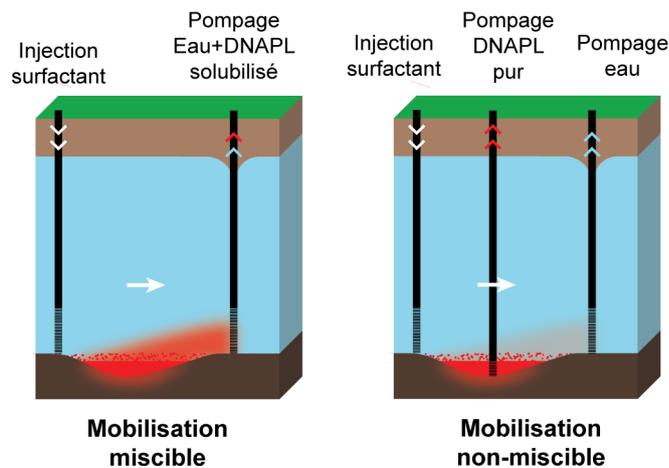


Figure 6.2: Représentation schématique des deux stratégies de SEAR.

### 6.1.1 Deux approches : mobilisation non-miscible et solubilisation

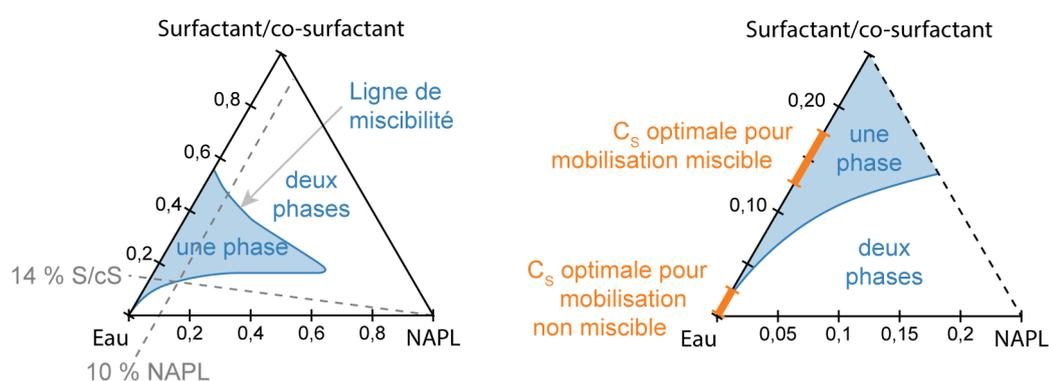
Nous avons vu que le pompage simple des NAPL est rapidement limité. En effet, il repose sur la viscosité et la vitesse de circulation de l'eau, modestes dans les sols.

L'ajout de surfactant permet d'améliorer l'extraction des NAPL de deux manières : soit en augmentant leur mobilité par diminution des forces interfaciales (mobilisation non-miscible), soit en augmentant leur solubilisation en nappe (mobilisation miscible). Le mécanisme dominant dépend de la concentration en surfactant employée (section 4.3).

La *mobilisation non-miscible* repose sur la capacité du surfactant à abaisser la tension interfaciale entre l'eau et le NAPL, libérant une partie de ce dernier autrement retenu par les forces capillaires. Puisque les tensions interfaciales sont minimales à la valeur de la CMC et pour limiter les risques de dissémination par solubilisation, la concentration de surfactant utilisée dépasse rarement cette valeur.

Au contraire, la *mobilisation miscible* implique l'utilisation du surfactant à des concentrations bien au-delà de sa CMC, permettant ainsi d'augmenter la solubilité apparente du NAPL grâce à la présence de micelles. Les surfactants choisis pour ces traitements doivent présenter un MSR important avec le contaminant (section 4.3.3). Parfois, pour augmenter encore davantage la solubilité des NAPL, des co-solvants, le plus souvent des alcools (éthanol, méthanol, isopropanol...) sont ajoutés à la formulation (St-Pierre *et al.*, 2004). Parfois, par exemple lors de composés visqueux, l'ajout d'un solvant au surfactant et à l'alcool est nécessaire à la bonne récupération du NAPL (Martel *et al.*, 1998b).

L'optimisation de la formulation est souvent basée sur la réalisation de diagrammes de phases pseudo-ternaires en tubes (figure 6.3), ces derniers étant rapides à réaliser et pertinents pour prédire l'efficacité de la mobilisation en milieux poreux (Martel et Gélinas, 1996 ; Martel *et al.*, 1993 ; St-Pierre *et al.*, 2004).

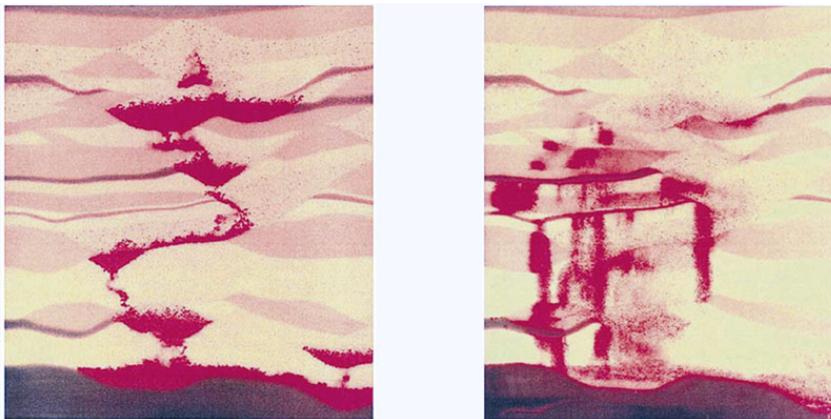


**Figure 6.3:** Diagramme pseudo-ternaire pour la formulation de solutions de lavage (Adapté de Martel *et al.*, 1993). En SEAR, l'attention se porte sur la partie en bas à gauche du premier diagramme, agrandie sur le diagramme de droite. Pour l'exemple donné, si une saturation de 10 % de NAPL est présente dans le milieu, la formulation surfactant/co-surfactant doit être utilisée à une concentration au-delà de 14 % pour que la mobilisation miscible ait lieu.

### 6.1.2 Intérêt et limites

L'intérêt majeur du SEAR est d'abaisser la limite technique de pompage, permettant de continuer à extraire rapidement de grandes quantités de contaminant avec un coût modéré. Selon l'« *Interstate Technology and Regulatory Council* » (2013) dans des conditions favorables, pour un aquifère homogène et avec une stratégie de dissolution agressive, le traitement peut être réalisé avec de très faibles volumes de solution de surfactant, de l'ordre de deux à trois volumes poreux (PV).

Cependant, ces technologies présentent plusieurs inconvénients. L'un d'entre eux concerne l'existence de risques de mobilisation incontrôlée des NAPL mobilisés ou solubilisés (figure 6.4). L'abaissement des tensions interfaciales, en diminuant le piégeage capillaire, peut provoquer la chute verticale des DNAPL sous l'effet de leur densité. Ainsi, la mobilisation non-miscible est préférée pour les LNAPL, ou les DNAPL lorsqu'un aquiclude de faible perméabilité ( $K < 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ ) et d'épaisseur suffisante est présent pour arrêter la chute verticale de la phase pure (ITRC, 2013). Au contraire, lors de la mobilisation miscible, les risques sont plutôt liés à une perte de contrôle de la propagation horizontale du contaminant solubilisé, mais ils peuvent être maîtrisés par la mise en place d'un confinement hydraulique de la zone traitée.

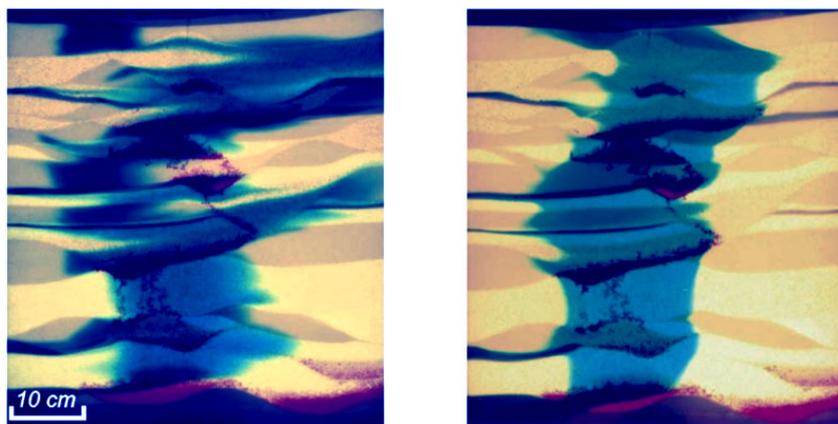


**Figure 6.4:** Mobilisation incontrôlée d'un DNAPL (en rouge) dans un sol anisotrope, lors de l'injection de surfactant (Conrad *et al.*, 2002).

Par ailleurs, certaines caractéristiques propres aux sites sont connues pour limiter l'efficacité du SEAR. Par exemple, la circulation des fluides de traitement est trop lente dans les sols de faible perméabilité. Aussi, au sein des sols fracturés ou anisotropes, il est difficile d'assurer une circulation homogène des fluides de traitement et l'efficacité est limitée par le mauvais contact entre la solution de lavage et le contaminant (ITRC, 2013 ; Martel et Gélinas, 1996 ; Robert *et al.*, 2017). À titre d'exemple, Robert *et al.* (2016) ont conduit des essais de traçage pour préparer un

traitement de SEAR. Ils rapportent que dans le volume de sol balayé par la solution de traceur, seul 30% du volume poreux a été emprunté par le traceur pour circuler.

Le balayage plus homogène du sol par la solution de surfactant peut être amélioré par l'injection de solutions de polymères (figure 6.5; Robert *et al.*, 2006). Le xanthane est généralement préféré car il est soluble à faible température et il présente un comportement rhéofluidifiant marqué (Martel *et al.*, 1998a). La solution de polymère peut être injectée avant la solution de lavage (Robert *et al.*, 2006), après cette dernière (Martel *et al.*, 1998d), ou les deux à la fois (Martel *et al.*, 1998c, 2004). L'injection initiale a montré un intérêt pour réduire la propagation préférentielle de la solution de lavage, et l'injection finale de polymère est utilisée pour déplacer la solution de lavage avec une propagation de type piston. Les polymères se sont également montrés efficaces lorsqu'ils sont inclus directement dans la solution lavante pour augmenter sa viscosité (Dwarakanath *et al.*, 1999). Cependant, les résultats peuvent parfois être décevants, les solutions de polymères n'étant pas exempte de toute circulation préférentielle (Robert *et al.*, 2011).



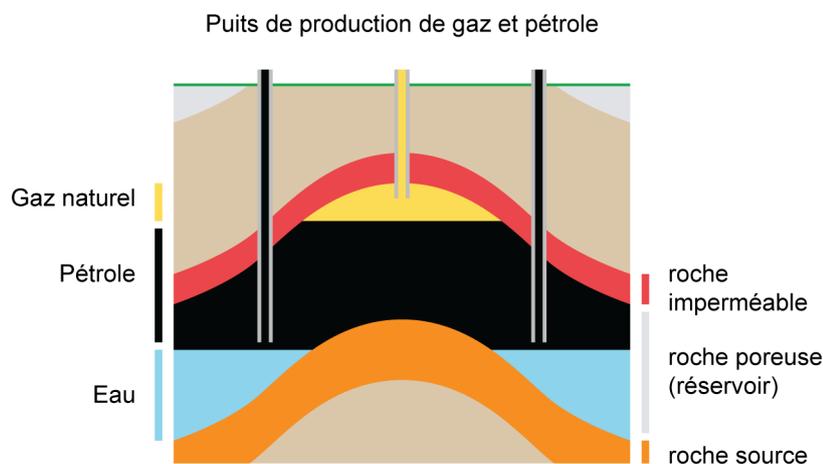
**Figure 6.5:** Comparaison de la propagation de l'eau (en bleu, à gauche) et d'une solution de polymère (en bleu, à droite) en milieu anisotrope (17 à 632  $\mu\text{m}^2$  selon les zones), pour les mêmes conditions d'injection (Robert *et al.*, 2006).

Ainsi, la conception de traitements de SEAR est complexe. Elle demande des connaissances pluridisciplinaires, en particulier en écoulements multiphasiques, ainsi qu'une bonne connaissance de la zone à traiter (structure lithologique, délimitation du NAPL...). De plus, la formulation chimique de la solution de traitement doit être optimisée pour le NAPL et le sol du site, demandant un important travail préliminaire au laboratoire. Les travaux de Martel *et al.* (2005) en sont un exemple, de bons résultats d'extraction au laboratoire ne se sont pas traduits par de si bons résultats sur le terrain à cause d'autres composés présents sur le site ayant provoqué la formation d'un gel. Cela a demandé une nouvelle itération de formulation au laboratoire pour solubiliser ce gel lors du traitement.

Les coûts rapportés pour le SEAR varient entre 70 et 210 € m<sup>-3</sup> selon les spécificités des sites (ITRC, 2013). La mobilisation non-miscible est généralement moins coûteuse que la mobilisation miscible, car les concentrations de surfactant utilisées sont plus faibles et les effluents sont plus à simples à traiter lorsqu'ils ne contiennent pas de contaminant solubilisé en phase micellaire. La réduction des coûts des traitements de SEAR est en principe possible par la récupération et la réutilisation des réactifs de traitement coûteux (ITRC, 2013 ; Mao *et al.*, 2015). Cette dernière demande cependant des techniques de séparation souvent complexes ; c'est un domaine de recherche actif (Hanafiah *et al.*, 2018 ; Liu *et al.*, 2016 ; Mousset *et al.*, 2014 ; Muñoz-Morales *et al.*, 2017 ; Trelu *et al.*, 2017 ; Xu *et al.*, 2018).

## 6.2 Utilisation de la mousse pour la récupération améliorée du pétrole

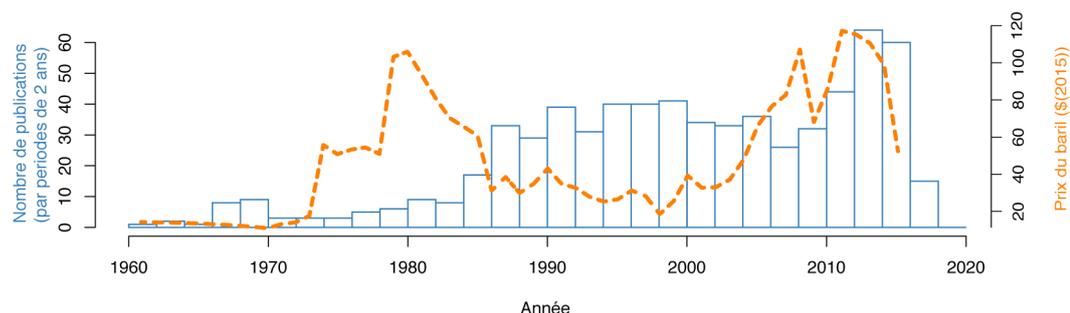
Les exploitants pétroliers ont été les premiers à s'intéresser aux propriétés visqueuses et non-Newtoniennes de la mousse. L'objectif était d'augmenter la quantité de pétrole extraite des réservoirs, la limite technoéconomique de récupération étant plutôt faible, en moyenne seulement 20 à 40 % du pétrole initialement en place est récupéré (Muggeridge *et al.*, 2014).



**Figure 6.6:** Schéma d'un réservoir pétrolier de type « piège par anticlinal ».

Au début de l'exploitation d'un réservoir pétrolier (figure 6.6), la **production primaire** se fait sans efforts, une première fraction du pétrole sort naturellement à cause de la pression régnant au sein du réservoir. Toutefois, cette dernière diminue rapidement, et seul 10 à 20 % du pétrole peut être récupéré ainsi (Geffen, 1973 ; Lake *et al.*, 2014). Au début de l'ère industrielle, le nombre de réservoirs exploités permettait de satisfaire la demande, et récupérer davantage n'était pas économique-

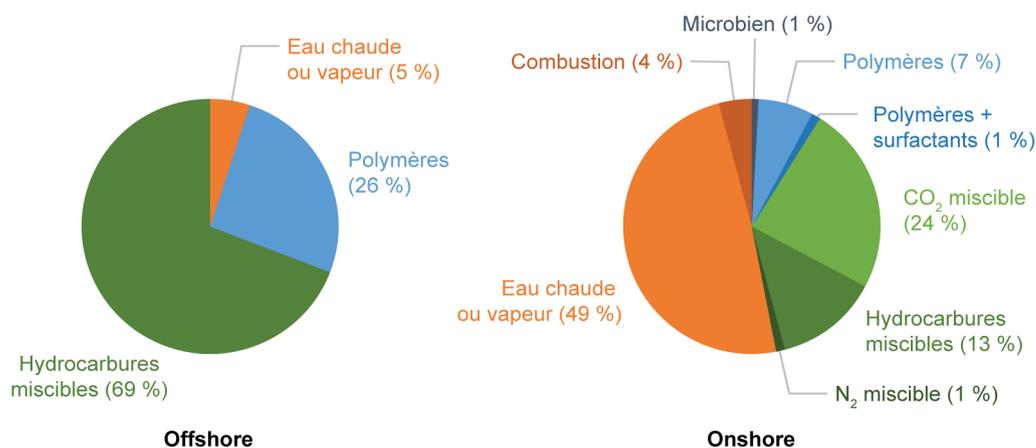
ment intéressant. Ainsi, la **production secondaire** ne s'est développée qu'à partir du premier choc pétrolier ; l'augmentation du prix du baril justifiant alors de chercher à améliorer la récupération du pétrole. Durant la production secondaire, on injecte un fluide, souvent de l'eau, pour remettre le réservoir sous pression et augmenter la quantité de pétrole extraite. Cependant, l'eau injectée suit des chemins préférentiels et ne balaie pas le réservoir de façon uniforme. Avec le temps, une quantité de plus en plus importante d'eau, appelée « *water cut* », est récupérée avec le pétrole, jusqu'à atteindre la limite économique de la production secondaire. En général, 10 à 40 % du pétrole initialement présent est récupéré lors de cette phase, portant en moyenne à 35 % la quantité récupérée du pétrole initialement. Depuis quelques années, à cause du troisième choc pétrolier et la raréfaction des ressources exploitables, il devient intéressant d'extraire encore davantage de pétrole de ces réservoirs. Ainsi, les exploitants pétroliers lancent parfois une phase de **production tertiaire**, qui utilise des agents chimiques, tels que des surfactants, ou physiques, tels que l'injection de vapeur d'eau. Cependant, comme l'eau, l'efficacité de ces fluides est limitée par leur faible viscosité et l'hétérogénéité géologique au sein des réservoirs. Les fluides injectés ne balayent donc qu'une partie du pétrole contenu dans le réservoir, conduisant au développement de l'utilisation d'autres fluides tels que le CO<sub>2</sub> supercritique, la mousse de surfactant ou les solutions de polymères. Parmi eux, la mousse est étudiée activement depuis le milieu des années 1980 (figure 6.7).



**Figure 6.7:** Histogramme du nombre d'articles publiés sur la mousse pour la récupération améliorée du pétrole, par la société des ingénieurs pétroliers (SPE) et par périodes de deux ans, et courbe d'évolution prix du baril de pétrole.

L'intense recherche menée par l'industrie pétrolière a permis de mieux comprendre les phénomènes de formation et de propagation de la mousse dans les milieux poreux. Plus de 40 essais pilotes et terrain d'utilisation de la mousse pour l'EOR ont été rapportés dans la littérature (Farzaneh et Sohrabi, 2013 ; Turta et Singhal, 2002). La stratégie de *blocage* a été évaluée sur de courtes distances pour forcer les fluides chargés de récupérer le pétrole à circuler dans les zones initialement moins bien balayées. La stratégie de *contrôle de mobilité* a, elle, été évaluée pour balayer complètement le réservoir, par injection de mousse à l'échelle de l'année, compte-tenu de la grande distance entre les puits. De nombreux essais ont été couronnés de succès. Par exemple, dans les meilleures conditions, la récupération du pétrole par l'injection

de vapeur sous forme de mousse a permis d'augmenter la vitesse d'extraction du pétrole de 1,5 à 5 fois sur des durées allant jusqu'à 2 ans, permettant d'extraire 6 à 12 % du pétrole initialement en place (Turta et Singhal, 2002). En outre, l'utilisation de la mousse semble plus intéressante économiquement que l'injection d'eau seule, ou en alternance avec du gaz (Tayari *et al.*, 2018). Ainsi, les bénéfices à utiliser la mousse font consensus (Farzaneh et Sohrabi, 2013 ; Talebian *et al.*, 2014 ; Turta et Singhal, 2002). Cependant, à cause de difficultés conceptuelles, opérationnelles, et de l'absence d'outils de prédiction suffisamment simples, l'utilisation de cette technologie est anecdotique (figure 6.8 ; Ahmed *et al.*, 2017 ; Talebian *et al.*, 2014). Les essais pilote et terrain ont montré deux difficultés principales : d'une part, la difficulté à assurer la stabilité de la mousse, en particulier vis-à-vis de l'adsorption. D'autre part, la difficulté à garder le contrôle de la réduction de mobilité du gaz. Celle-ci ne doit pas devenir trop importante pour pouvoir maintenir une vitesse de propagation du gaz suffisante (Farzaneh et Sohrabi, 2013).

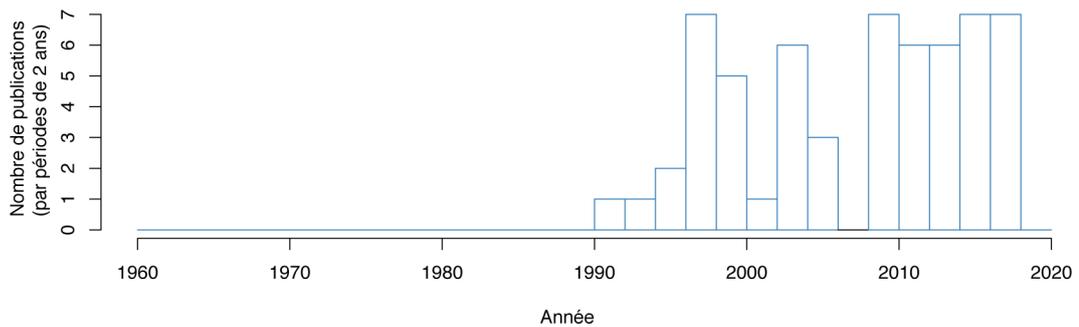


**Figure 6.8:** Taux d'utilisation des différentes méthodes d'EOR. L'utilisation de la mousse est anecdotique. (Adapté de Hematpour *et al.*, 2018).

### 6.3 Utilisation de mousse pour la remédiation *in situ* des sols

La communauté scientifique ne s'est intéressée à l'utilisation de la mousse pour la remédiation des sols que depuis les années 1990, avec l'essor des traitements *in situ* (figure 6.9). Il y a de nombreuses analogies entre l'EOR et l'extraction de NAPL. Cependant, le transfert de technologie entre ces deux domaines n'est pas évident à cause de différences majeures. Il existe d'abord des différences de contexte : l'industrie pétrolière exploite des gisements dans des roches formées de sables consolidés avec de très faibles perméabilités, alors que les sols ont souvent des perméabilités environ 1 000 à 100 000 fois supérieures. Il existe aussi des différences de moyens dans ce qui peut être entrepris. En moyenne, la récupération du pétrole

a lieu à 1 500 m de profondeur (EIA, 2018), et de fortes pressions peuvent être appliquées pour déplacer la mousse visqueuse. En revanche, dans les sols, plus proches de la surface, la pression au point d'injection ne devrait pas dépasser  $100 \text{ kPa m}^{-1}$  de profondeur pour ne pas risquer de fracturer et soulever le sol (US EPA, 1993). Il existe enfin des différences d'objectif : des rendements d'extraction modérés en EOR (20 à 40 %; Muggeridge *et al.*, 2014) sont satisfaisants, alors qu'en remédiation de SSP, l'objectif est d'arriver à une concentration de contaminant suffisamment faible pour en maîtriser l'impact, souvent dans un délai restreint.



**Figure 6.9:** Nombre de publications, par périodes de deux ans, traitant de l'utilisation de la mousse pour la dépollution de sols. Le premier pic correspond à la préparation et à la valorisation du premier essai à l'échelle terrain.

La mousse a été évaluée dans plusieurs stratégies de remédiation que nous allons détailler. Ces essais ont souvent été réalisés au laboratoire, et plus rarement à l'échelle terrain. L'essai terrain du projet SILPHES, que ce travail a préparé, est le deuxième rapporté dans la littérature. Notons que certains travaux, bien que rattachés à la thématique de la remédiation ont été réalisés sans contaminant et visaient principalement à mieux comprendre l'effet de différents paramètres comme la perméabilité, ou les paramètres d'injection, sur la propagation de la mousse (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Maire *et al.*, 2018a; Roostapour et Kam, 2012; Roostapour *et al.*, 2014; Wang et Chen, 2013; Wang *et al.*, 2015b; Wu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2016). Nous ne les détaillerons pas ici.

### 6.3.1 Utilisation de la mousse pour l'extraction de NAPL

#### Travaux à l'échelle du laboratoire

Les premiers essais rapportés d'extraction de NAPL par de la mousse ont été réalisés en colonne par Roy et ses collègues aux États-Unis. Ils ont concerné successivement un DNAPL et un LNAPL dans des sols peu perméables (Roy *et al.*, 1995b, 1994). Les essais ont été réalisées en utilisant des aphrons (bulles de gaz de 100 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre,  $FQ \sim 65\%$ ) formés par mélange turbulent d'une solution de laurylsulfate de

sodium (SDS) à une concentration proche de sa CMC. Leur efficacité a été comparée à l'injection d'eau pure et de solution de surfactant (tableau 6.1). Les résultats montrent globalement une meilleure efficacité des aphrons. Cependant, les résultats sont mitigés ; dans les meilleures conditions, les aphrons ont éliminés seulement 23 % et 38 % du DNAPL et du LNAPL restant après l'injection d'eau. L'effet marqué de l'orientation de la colonne lors de l'injection des aphrons ne semble pas provenir de la différence de densité des fluides, mais témoignerait plutôt d'une forte sensibilité des aphrons à la ségrégation gravitaire. En utilisant une concentration supérieure à la CMC, les auteurs ont observé une émulsion en sortie, sans que cela n'ait permis d'augmenter significativement la récupération des NAPL.

**Table 6.1:** Principaux résultats des essais de mobilisation de NAPL rapportés par Roy *et al.* (1995b, 1994). Rendements de récupération de deux NAPL dans différentes conditions après l'injection de 6 PV de fluide de traitement. La flèche indique le sens de propagation du fluide de traitement dans la colonne.

Publication	Contamination	Sol ( $\mu\text{m}^2$ )	Surf.	Eau	Surf.	Aphrons
Roy <i>et al.</i> (1994)	DNAPL de solvants chlorés en mélange	0,17	1 CMC	↓ 43 % ↑ 42 % → 41 %	↓ 47 % ↑ 45 % → 48 %	↓ 56 % ↑ 47 % → 49 %
			3,8 CMC	↓ 20 %	↓ 44 %	↓ 51 %
Roy <i>et al.</i> (1995)	LNAPL de fluide de transmission automatique	0,13	1 CMC	↓ 20 % ↑ 33 %	↓ 42 % ↑ 41 %	↓ 50 % ↑ 41 %
			3,8 CMC	↓ 20 %	↓ 40 %	↓ 55 %

Ensuite, les travaux de Rothmel *et al.* (1998) rapportent l'utilisation d'aphrons (FQ~65–75 %) pour éliminer un résiduel de DNAPL de TCE d'un sable relativement grossier (0,5 mm de diamètre). Des tests d'émulsification du TCE en tube ont été conduits pour 26 surfactants, cationiques, anioniques et non-ioniques. Ils ont permis de sélectionner douze surfactants, qui ont ensuite été discriminés sur leur biocompatibilité avec des bactéries capables de réaliser la déhalogénéation. Les taux de survie des bactéries ont été maintenus au-delà de 15 % après 7 jours de contact pour seulement quatre de ces surfactants, deux anioniques et deux non-ioniques. L'un d'entre eux ne formant pas une mousse très stable a été éliminé. Finalement, trois surfactants, à une concentration de  $1 \text{ g l}^{-1}$  (0,6 à 90 CMC selon le surfactant) ont été comparés pour la mobilisation du TCE. L'évaluation a d'abord porté sur la capacité des solutions et des aphrons à mobiliser le DNAPL vers le haut. Ni l'eau pure, ni les solutions de surfactant n'ont pu déplacer ce dernier. Même sous forme d'aphrons, seul le lauryléther sulfate de sodium (SLES) a réussi à mobiliser le DNAPL vers le haut. Contrairement aux autres surfactants, il a formé une mousse stable, et visqueuse ( $\nabla P = 110\text{--}340 \text{ kPa m}^{-1}$ ), qui s'est propagée dans le sol, entraînant le DNAPL jusqu'à la sortie de la colonne. L'extraction a été encore améliorée lorsque les

aphrons ont été injectés en alternance avec de l'eau, sans que les raisons ne soient clairement identifiées. Cette extraction par alternance mousse/eau a été comparée à l'extraction par « *sparging* » et par la solution de surfactant dans une autre série d'expériences pour lesquelles des bilans de masse ont été établis. Seulement 12 % du DNAPL a été éliminé de la colonne par la solution de surfactant. Le « *sparging* » en a éliminé 34 %. Malgré sa volatilité, seul 17 % du TCE a été extrait dans la phase gazeuse. Enfin, 67 % du résiduel a été éliminé par l'alternance eau/mousse, laissant dans le sol des concentrations de TCE inférieures à  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ . Environ 11 % du TCE a été extrait dans la phase gazeuse de la mousse. Un seul des 26 surfactants initiaux a permis d'obtenir ces résultats, en respectant la contrainte de biocompatibilité ; cela souligne l'important travail de formulation qui peut être nécessaire aux technologies de dépollution à base de mousse.

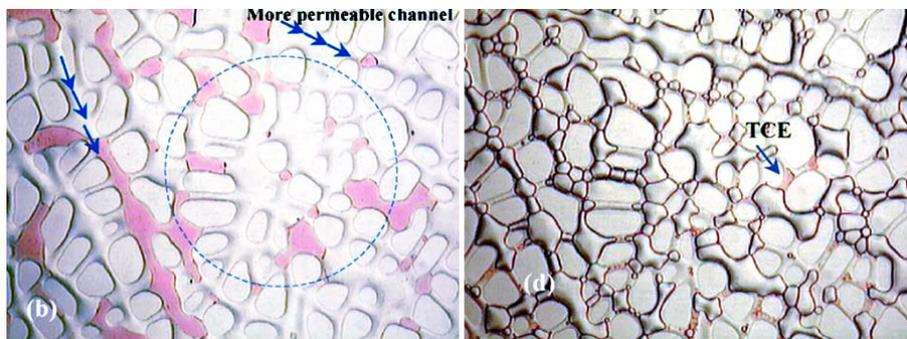
Peu après, l'effet de la concentration du surfactant et du facteur de qualité sur la récupération d'un LNAPL de n-pentadécane dans un milieu constitué de billes de verre de 1 mm ont été rapportés (Huang et Chang, 2000). La colonne était verticale et l'injection descendante. Le surfactant non-ionique (Triton SP-190) a été évalué à 4 et 10 CMC. L'extraction a été meilleure pour la mousse que la solution de surfactant, et cela d'autant plus que la concentration de surfactant et que le facteur de qualité étaient élevés (tableau 6.2). En effet, les auteurs ont observé une propagation digitée du gaz, causée par la déstabilisation accrue de la mousse lorsque le facteur de qualité et la concentration de surfactant étaient faibles.

**Table 6.2:** Principaux résultats des essais de mobilisation de NAPL en colonne rapportés par (Huang et Chang, 2000). Rendements d'extraction du LNAPL dans différentes conditions après l'injection de 9 PV de fluide de traitement.

Contamination	Sol	Surf.	Eau	Surf.	Mousse	FQ (%)
LNAPL de n-pentadécane	Billes de verre (1 mm)	4 CMC	0 %	26 %	36 %	83
					45 %	91
		10 CMC	0 %	26 %	46 %	83
					84 %	91

Entre 2000 et 2009, aucun essai sur sol n'est rapporté. Seuls des travaux étudiant les mousses dans des micro-modèles en verre ( $k=17-23 \mu\text{m}^2$ ) ont été publiés (Jeong, 2005 ; Jeong et Corapcioglu, 2003, 2005 ; Jeong *et al.*, 2000). Ces travaux, en permettant une observation visuelle à l'échelle du pore, ont permis de mieux comprendre les mécanismes en jeu lorsque la solution de surfactant anionique (sodium oléfine sulfonate, de 1,7 à 27 CMC) et la mousse déplacent un DNAPL ou un LNAPL (figure 6.10). Les auteurs rapportent l'intérêt de la mousse pour déplacer du TCE très efficacement sans chercher à atteindre des tensions interfaciales ultra-

faibles, ce qui permet d'éviter la mobilisation verticale incontrôlée du composé. La meilleure efficacité de la mousse par rapport aux solutions a été attribuée à l'effet Jamin, qui permet un meilleur balayage de l'espace poreux. Cependant, cette amélioration peut être réduite par l'effet déstabilisant des contaminants sur la mousse. Ce dernier dépend de la nature du contaminant, le dodécane par exemple a un effet déstabilisant plus marqué sur la mousse que le TCE (Jeong et Corapcioglu, 2003). Cette déstabilisation provoque une diminution de la viscosité de la mousse et de la saturation en gaz dans le micro-modèle, et entraîne une mobilisation moins efficace. En étudiant l'effet du FQ, les auteurs ont observé, contrairement à Huang et Chang (2000), que l'extraction du TCE est meilleure pour des FQ modérés (50 et 66 %), car la mousse se déstabilise pour le FQ le plus élevé (85 %). Enfin, ils rapportent que le nombre capillaire (section 3.2.9) est un excellent indicateur pour lier conditions d'injection et efficacité de mobilisation non-miscible.

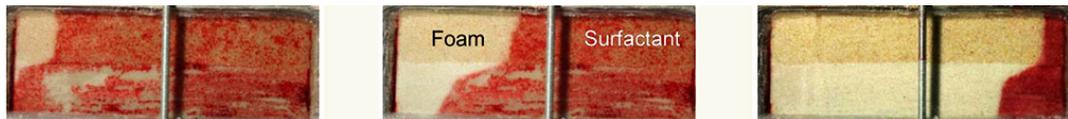


**Figure 6.10:** Aspect de la saturation en TCE, en rose, après l'injection d'une solution de surfactant seule, à gauche, ou sous forme de mousse, à droite (Jeong et Corapcioglu, 2003).

En 2009, Couto *et al.* rapportent la comparaison de différents types de mousses pour la dépollution de différents sables (160 à 1 400  $\mu\text{m}^2$ ) contaminés par un LNAPL de diesel. Le surfactant utilisé était le SDS, à des concentration de 1, 3 et 5 CMC. La solution de surfactant seule a permis d'éliminer 35 % de la contamination, la mousse préfabriquée en a éliminé 88 % et les aphrons 96 % après l'injection de 1,5 à 4 PV. La concentration en surfactant n'a pas eu d'effet sur l'extraction. Les aphrons ont demandé trois fois moins de pression pour se déplacer que la mousse traditionnelle, mais la consommation en surfactant a été cinq fois supérieure à cause d'un facteur de qualité certainement plus faible (FQ=98–99 % pour la mousse préfabriquée, valeur non disponible pour les aphrons).

À partir de 2015, les travaux de cette thèse commencent à être publiés : Maire *et al.* (2015), Maire et Fatin-Rouge (2017b) et Maire *et al.* (2018c). Ils seront présentés dans les chapitres 7 à 10.

En 2016, Longpré-Girard *et al.* publient des essais de dépollution d'un sol contaminé par un LNAPL de p-xylène (BTEX). L'évaluation a été réalisée dans un milieu anisotrope reconstitué en cellule 2D, composé de deux strates de perméabilité 12 et 32  $\mu\text{m}^2$ . Le surfactant (lauramine oxyde) a été utilisé à une concentration de 91 CMC. Les travaux mettent en évidence l'effet de contrôle de mobilité de la mousse (figure 6.11). Tandis que 2,8 PV de solution seule ont été nécessaires pour balayer l'ensemble des deux strates, l'injection de 1,8 PV de mousse a suffi à obtenir le même effet. Le bilan de masse montre que la majorité du p-xylène (65 %) a été transporté par la mousse sous forme gazeuse, tandis que 19 % ont été récupérés sous forme de phase pure, et 16 % sous une forme solubilisée.

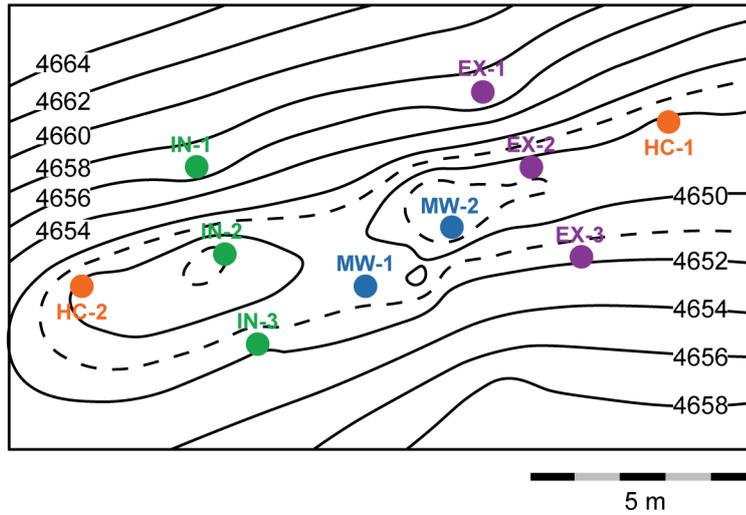


**Figure 6.11:** Mobilisation de p-xylène (en rouge) par la mousse en milieu anisotrope (Longpré-Girard *et al.*, 2016). La strate supérieure est la HPZ.

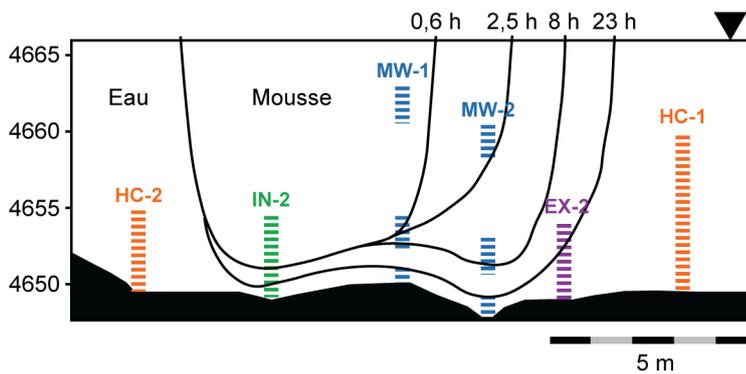
### Première évaluation terrain

En 1997, Hirasaki et son équipe ont préparé et réalisé la première évaluation terrain de la technologie mousse (Fiorenza, 2000 ; Hirasaki *et al.*, 1997a,b ; Szafranski *et al.*, 1998). Sur leur site d'études, d'environ 4 m par 6 m, un DNAPL composé à 70 % de TCE reposait dans les récessions d'un aquitard argileux (figure 6.12). Le point le plus bas de l'aquitard se situait à -14 m et la surface de l'aquifère était à -8,5 m sous la surface du sol. La perméabilité était relativement élevée (10 à 100  $\mu\text{m}^2$ ). Les carottages ont montré que le DNAPL se trouvait dans les zones de plus faible perméabilité, et qu'un simple lavage au surfactant aurait été inefficace. La stratégie retenue a donc été d'utiliser la mousse comme un fluide de blocage, pour faciliter le lavage du DNAPL dans les LPZ par une solution de surfactant ( dihexylsulfosuccinate (DHSS)) optimisée pour émulsifier et solubiliser ce dernier.

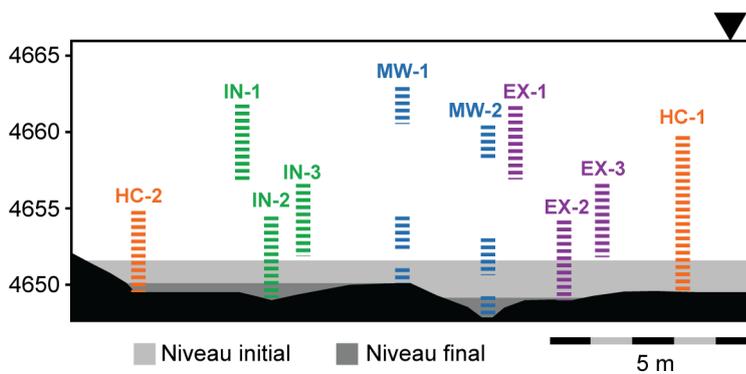
L'installation, présentée à la figure 6.12, comprenait une rangée de trois puits d'injection (IN-\*) faisant face à une rangée de trois puits d'extraction (EX-\*). Deux puits étaient situés entre ces deux rangées pour suivre le traitement (MW-\*), et deux puits extérieurs à la zone de traitement (HC-\*) ont servi au confinement hydraulique de la zone. L'injection a été conduite en alternance sur les différents puits. De l'air était injecté pendant deux heures, en alternance dans chacun des puits d'injection, entre les injections de surfactant, pour former la mousse. Au total, 3,2 PV de solution de surfactant ont été injectés durant les trois jours de traitement.



**Figure 6.12:** Implantation des puits et topographie de l'aquitard (Adapté de Fiorenza, 2000). L'altitude est en pied, 1 pied=0,3 m.



**Figure 6.13:** Développement de la mousse dans le sol (Adapté de Fiorenza, 2000).



**Figure 6.14:** Niveaux du DNAPL avant et après traitement (Adapté de Fiorenza, 2000).

L'essai terrain a été un succès. La mousse s'est développée au dessus de la zone à traiter, limitant la circulation inutile de fluide de traitement dans cette zone (figure 6.13). L'injection de traceurs a permis d'évaluer que la mousse avait réduit de 50 % le volume de sol balayé par la solution de surfactant. La quantité de DNAPL a été abaissée de  $79,5 \pm 26,5$  l à  $9,84 \pm 7,57$  l dans la zone traitée (diminution de 88 % selon les PITT et les carottages, figure 6.14). A la fin du traitement, la saturation de DNAPL dans le volume traité était de 0,03 % ( $77 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cependant, la quantité de DNAPL récupérée (140 l), plus grande que les estimations initiales par PITT et carottage, pourrait indiquer une entrée de DNAPL dans la zone d'étude lors du traitement.

Le traitement a coûté  $116\,000 \text{ € m}^{-3}$  de DNAPL récupéré (Fiorenza, 2000) ; Les coûts étaient principalement dûs aux coûts opérationnels (50 %) et à l'élimination des contaminants récupéré (24 %). Les auteurs ont estimé le coût comparable aux autres technologies d'épuisement des zones sources.

### 6.3.2 Utilisation de la mousse pour l'extraction de composés adsorbés

Les premiers travaux rapportant l'utilisation de mousse pour l'extraction de composés adsorbés ont été réalisés par Roy et son équipe dans les années 1990. Les auteurs ont notamment étudié l'utilisation d'aphrons en colonne pour extraire différents contaminants adsorbés dans des matériaux peu perméables ( $0,2$  à  $0,4 \mu\text{m}^2$ ). Les résultats sont mitigés. Dans le cas de l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4-D), un herbicide soluble dans les conditions expérimentales (environ  $6 \text{ g l}^{-1}$ ), l'injection d'une solution de surfactant anionique (dodécylbenzènesulfonate de sodium) à 1 CMC sous forme d'aphrons a permis d'augmenter entre 20 et 80 % la quantité de 2,4-D extraite par gramme de surfactant (Roy *et al.*, 1992). L'amélioration de l'efficacité a été d'autant plus importante que le sol était peu contaminé. Dans le cas de l'hexachlorobenzène, les tests d'extraction utilisant un biosurfactant à 5 et 10 CMC n'ont pas montré de différence significative entre les aphrons et la solution de surfactant à la même concentration (Kommalapati *et al.*, 1998). Les mêmes observations ont été rapportées pour le naphthalène, avec un surfactant neutre utilisé entre 1 et 333 CMC (Roy *et al.*, 1995a). Pour ce composé semi-volatile, il a été montré que la fraction de naphthalène éliminée dans la phase gazeuse des aphrons diminue avec l'augmentation de la concentration en surfactant. Les pressions d'injection mesurées dans ces expériences, plus faibles de 30 % pour les aphrons que pour la solution, laissent imaginer que la mousse n'a pas développé une viscosité suffisante pour permettre d'améliorer le balayage du milieu.

Parallèlement, une autre équipe a rapporté l'utilisation de mousse préfabriquée à travers des disques poreux, pour décontaminer des sables provenant de sites pollués par des HAP (Chowdiah *et al.*, 1998 ; Kilbane *et al.*, 1997). Une amélioration singulière de l'extraction des HAP, en particuliers des lourds, a été obtenue par une formulation de surfactant utilisant un mélange d'eau/éthanol comme solvant. L'addition d'éthanol a permis d'augmenter la solubilisation des HAP et de diminuer le gradient de pression nécessaire à la propagation de la mousse dans le milieu. Cependant, les faibles gradients de pression rapportés témoignent d'une mousse faible, aux lamelles fragiles, plus sensible aux effets gravitaires. Néanmoins, ces travaux ont montré que même pour des composés faiblement volatils, comme les HAP de trois à cinq cycles, une fraction majeure de ces derniers est extraite dans la phase gazeuse de la mousse.

De même, Mulligan et Eftekhari (2003), ont montré que l'amélioration du traitement d'un sol contaminé par du pentachlorophénol (PCP), un fongistatique conservateur du bois, par la mousse était principalement dû, quoiqu'il soit faiblement volatil, à son transport dans la phase gazeuse de la mousse (50–70 % environ de la quantité extraite). La mousse a été préfabriquée à partir des surfactants Triton X-100 et JBR425 (rhamnolipide), à des concentrations de 67 et 333 CMC respectivement. Deux sols, un sable ( $71 \mu\text{m}^2$ ) et des limons ( $0,1 \mu\text{m}^2$ ) ont été utilisés pour comparer les profils d'extraction et les gradients de pression. En jouant sur les débits d'injection et des FQ élevés (80 à 90 %), les gradients de pression pour la propagation de la mousse sont restés sous  $100 \text{ kPa m}^{-1}$ . Pour les deux sols, la mousse a apporté une amélioration significative de l'extraction (+235 %) par rapport à la solution de surfactant seule, mais l'extraction a été plus lente dans le sol le moins perméable.

En 2009, Boonamnuyvitaya *et al.* rapportent de nouveau l'utilisation d'aphrons, pour laver un sol contaminé au pyrène. Alors qu'un lavage à l'eau pure n'a permis d'éliminer que 11 % du pyrène après vingt heures de traitement, l'ajout de surfactant a amélioré l'élimination. Que ce soit sous forme de mousse ou de solution, l'élimination a crû avec la concentration du surfactant. Cependant, elle restait meilleure pour les aphrons que pour la solution de surfactant seule (respectivement 55 et 47 % pour  $C_S=3 \%$  et 78 et 68 % pour  $C_S=7 \%$ ).

En 2014, les premiers travaux réalisés sur la mousse par notre équipe ont été publiés dans le manuscrit de thèse d'Ahmed Mohamed. Ils relatent l'étude des cinétiques d'extraction diphasiques d'hydrocarbures de sols sableux ( $40 \mu\text{m}^2$ ), historiquement contaminés par de la créosote, en utilisant différents surfactants à 2 % (8 à 140 CMC selon le surfactant). Ils ont confirmé que la plupart des HAP de deux à cinq cycles avaient été majoritairement extraits dans la phase gazeuse de la mousse et que leur répartition entre les phases liquides et gazeuses était liée à la concentration micellaire et à leur constante de Henry. À cette occasion, des essais terrain pour

l'injection de mousse d'extraction en zone non saturée ont été rapportés. Quoique inachevés pour des raisons techniques, ils ont, d'une part, révélé la difficulté à assurer la propagation de la mousse en zone non saturée et, d'autre part, confirmé l'extraction majoritaire des HAP en phase gazeuse à travers un bilan matière.

Les essais en colonne rapportés par Wang et Chen ont confirmé l'intérêt d'utiliser des mousses (préfabriquées, FQ~95 %) pour la dépollution de sables (0,12 à 0,20 mm et 0,38 à 0,83 mm) contaminés par des PCB (Wang et Chen, 2012, 2014). Deux surfactants non ioniques (TX-100 et Brij35) ainsi qu'un surfactant anionique (SDS) ont été évalués de 0,42 à 42 CMC. Les auteurs rapportent qu'au delà de 1,7 CMC, le mécanisme de dissolution est amélioré par la mousse qui assure un meilleur balayage du volume poreux du sol (tableau 6.3). Les auteurs confirment que le gain en efficacité d'extraction, entre la solution de surfactant et la mousse, est d'autant plus grand que la perméabilité du sol est faible. Ainsi, en milieu anisotrope, l'utilisation de mousse réduit la différence de rendement d'extraction entre les zones de perméabilités différentes.

**Table 6.3:** Principaux résultats d'extraction de PCB rapportés par Wang et Chen (2014). Pourcentage d'extraction pour deux sols après l'injection de 30 PV d'un des deux fluides de traitement à différentes concentrations de surfactant (TX-100).

Sol	Solution				Mousse			
	0,42 CMC	1,7 CMC	8,3 CMC	42 CMC	0,42 CMC	1,7 CMC	8,3 CMC	42 CMC
<b>Fin</b>	13 %	23 %	38 %	64 %	12 %	19 %	46 %	79 %
<b>Moyen</b>	20 %	29 %	47 %	79 %	15 %	23 %	53 %	85 %

En 2017, d'autres chercheurs ont comparé l'extraction d'un insecticide, le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), en cellule 2D contenant deux sols de perméabilité différentes, arrangés sous la forme de lentille ou de strates (Lv *et al.*, 2017; Wang et Chen, 2017). Malgré l'anisotropie, l'élimination du DDT par la mousse a été amélioré de 35 à 47 % par rapport à la solution de surfactant seule. De plus, alors qu'une différence d'élimination du DDT de 3,5 % était observée entre les deux types d'anisotropies (strates et lentilles) lors de l'utilisation de la solution, la différence n'était plus que de 1,3 % lors de l'utilisation de la mousse. Par ailleurs, différents surfactants ont été évalués par Lv *et al.* (2017), et l'extraction observée n'était pas simplement fonction de leurs capacités solubilisantes en tube. Leurs capacités à s'adsorber peu sur le sol et à bien mousser se sont révélées tout aussi importantes, car ces deux phénomènes influent sur la viscosité de la mousse et donc l'efficacité du balayage du volume poreux.

Récemment, des chercheurs ont étudié l'ajout de nanoparticules à la mousse pour améliorer la stabilité de cette dernière lors de la remédiation d'un sol contaminé par du diesel (Chattopadhyay et Karthick, 2017; Karthick et Chattopadhyay, 2017). La solution de surfactant non ionique, dopée par les nanoparticules de silice, a permis d'extraire 61,5 % du diesel. Sous forme de mousse, cette solution a permis d'augmenter l'extraction jusqu'à 94,5 %. En effet, les nanoparticules en s'adsorbant aux interfaces peuvent stabiliser la mousse par répulsion électrostatique (Hunter *et al.*, 2008), permettant d'améliorer significativement la durée de vie de la mousse (Rodrigues *et al.*, 2011), et l'efficacité du balayage. Ici, les nanoparticules hydrophobes ont davantage amélioré l'extraction que celles hydrophiles, grâce à une stabilisation plus forte de la mousse. L'utilisation de nanoparticules pour améliorer la stabilité de la mousse dans les milieux poreux provient là encore de l'industrie pétrolière, où l'étude de ces dernières pour l'EOR est très active (Sun *et al.*, 2017). Ces nanoparticules sont malheureusement coûteuses. Cependant, d'autres matériaux plus bruts, comme les argiles, se sont également montrés efficaces pour augmenter la stabilité de la mousse, et pourraient offrir une alternative plus abordable (Wang *et al.*, 2015a).

Alors que l'extraction, par la mousse, des composés organiques adsorbés a été bien étudiée, son étude pour l'extraction des contaminants métalliques est plus anecdotique. À notre connaissance, une seule évaluation a fait l'objet de publications (Mulligan et Wang, 2006; Wang et Mulligan, 2004). Elle a concerné un sol sableux dopé par des sels de Cd(II) et Ni(II). Utilisé sous forme de mousse, avec des facteurs de qualité entre 90 et 99 %, un biosurfactant de type rhamnolipide à 166 CMC, s'est révélé plus efficace de 19 et 34 % pour l'extraction respective du Cd et du Ni que la solution seule grâce à un balayage plus uniforme du milieu par la mousse.

### 6.3.3 Utilisation de la mousse pour la délivrance de réactifs pour la dégradation et la stabilisation

En 1998, Rothmel *et al.* ont rapporté le premier essai d'utilisation de la mousse (aphrons) pour transporter des bactéries ENV-435 capables de dégrader le TCE. L'évaluation, en colonne, a consisté en une première injection de mousse pour éliminer un DNAPL, suivie d'une seconde injection pour délivrer les bactéries chargées de dégrader le résiduel. Les détails de l'article concernant le choix des surfactants et l'élimination du résiduel ont été déjà discutés à la page 106. Concernant le transport des bactéries, les auteurs ont comparé leur délivrance par l'eau, les solutions et mousses de trois surfactants à  $0,5 \text{ g l}^{-1}$ . Tandis qu'avec l'eau seulement 28 % des bactéries ont pu traverser la colonne, le transport a été amélioré par les solutions de surfactant, portant cette quantité à 62 %, indépendamment du surfactant étudié. Lorsque la mousse a été utilisée, les résultats ont varié d'un surfactant à l'autre : le pourcentage

de bactéries récupérées en sortie a été de 29 % à 85 %. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le SLES. L'efficacité de ce couplage mobilisation/bioaugmentation a été évaluée par des bilans matière. Lorsque la mobilisation du DNAPL a été menée par la solution de SLES à  $1 \text{ g l}^{-1}$ , seul 12 % du TCE a été éliminé et la grande quantité restant dans le sol a tué les bactéries apportées lors de la phase de bioaugmentation. Au contraire, la mousse du même surfactant a éliminé 67 % du TCE, abaissant sa concentration à moins de  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ . Les bactéries injectées par la suite ont survécu et ont porté l'élimination du TCE jusqu'à 95–99 %.

Hirasaki *et al.* (2005) ont travaillé sur l'utilisation de la mousse pour améliorer la délivrance de dihydrogène (gaz) dans des aquifères contaminés par des COC. Grâce à sa viscosité, la mousse a été choisie pour élargir le rayon de distribution de  $\text{H}_2$  en zone saturée. Huit surfactants ont été évalués en bioréacteur sur la base de leur moussabilité et de leur toxicité envers les microorganismes déchlorateurs (McGuire et Hughes, 2003). Alors que certaines souches n'ont pas été affectées (*Sulfurospirillum* spp. et *Dehalobacter* spp.), la présence de surfactant a provoqué la lyse cellulaire de *Dehalococcoides* spp. Dans ces conditions, la déchloration du PCE jusqu'au dichloroéthylène (DCE) a été observée, mais s'est arrêtée à ce stade. Les auteurs en ont conclu que la biodégradation complète n'était pas possible dans la mousse, mais plus en aval, grâce à la dilution du surfactant dans la nappe. Des essais en bac 3D (60 cm de côté) et en pilote (5,5 par 2,1 m en surface et 1,8 m de profondeur) ont été réalisés en utilisant de l'air plutôt que du  $\text{H}_2$ , après avoir vérifié que les comportements de ces deux gaz étaient similaires. Ces essais ont permis de montrer que le gaz injecté sous forme de mousse se distribue plus largement dans le sol et de façon plus dense. L'extrapolation des résultats par un modèle réalisé dans le logiciel de simulation multiphasique UTCHEM indique que l'espacement des puits pour l'injection du  $\text{H}_2$  pourrait être multiplié par deux. Cependant, les gains en termes d'efficacité de traitement, notamment les cinétiques de dissolution, n'ont pas été quantifiés. Ainsi, le développement de la seconde technologie abordée dans cette thèse se base sur ces premiers travaux (partie IV).

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'utilisation de la mousse pour la délivrance de réactifs particuliers de 20 nm à  $10 \mu\text{m}$  de diamètre en colonne de sols insaturés (Ding *et al.*, 2013 ; Shen *et al.*, 2011 ; Srirattana *et al.*, 2017 ; Su *et al.*, 2014 ; Tsai *et al.*, 2009). Le tableau 6.4 rapporte les différentes conditions expérimentales. Ces travaux ont été réalisés sur des sables relativement perméables et la mousse employée était soit préfabriquée, avec un facteur de qualité important, soit formée par agitation (aphrons).

Les publications s'accordent sur le fait que les concentrations de particules retrouvées dans le réseau aqueux formant la mousse sont les mêmes concentrations que celles retrouvées dans les solutions ayant été utilisées pour former la mousse (Shen

**Table 6.4:** Conditions expérimentales évaluées pour le transport de réactifs particulaires.

Publication	Particules étudiées	Surfactants étudiés	Sol (mm)	Mousse
Tsai <i>et al.</i> (2009)	Fe <sup>0</sup> 10 μm C=34 g l <sup>-1</sup>	SPAN60/SDS et TX100 C=0,2 à 4 %	0,60 à 0,85	Aphrons FQ>90 %
Shen <i>et al.</i> (2011)	Polystyrène 100 nm et 1 μm C=20 g l <sup>-1</sup>	6 surfactants C=0,5 et 1 %	0,22 à 0,45 0,80 à 1,25	Préfab. FQ>95 %
Ding <i>et al.</i> (2013)	Fe <sup>0</sup> 109 nm C=0,9-4,4 g l <sup>-1</sup>	SLES et Tween 80 C=0,5 et 1 %	0,22 à 0,45 0,45 à 0,60 0,80 à 1,25	Préfab. FQ>95 %
Su <i>et al.</i> (2014)	Fe <sup>0</sup> 20- 100 nm C=2,8 g l <sup>-1</sup>	SDS C=0,2 à 1 %	0,25 à 0,50 0,50 à 0,90 0,90 à 1,40	Aphrons FQ N. D.
Srirattana <i>et al.</i> (2017)	Fe <sup>0</sup> d <sub>50</sub> < 50 nm C=50-100 g l <sup>-1</sup>	SLES C=3 %	0,45 à 0,85	Préfab. FQ>95 %

*et al.*, 2011 ; Su *et al.*, 2014). L'effet des particules sur la stabilité de la mousse s'est avéré inexistant indépendamment de la taille des particules et de la nature du surfactant dans certaines publications (Shen *et al.*, 2011 ; Srirattana *et al.*, 2017). Dans d'autre, l'effet a été positif ou négatif selon le surfactant utilisé (Tsai *et al.*, 2009)

Les résultats des différentes publications ayant étudié le transport de différents types de particules en milieu poreux sont rapportés dans les tableaux 6.5 à 6.7

**Table 6.5:** Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Shen *et al.* (2011) en milieu insaturé. Quantité de Fe<sup>0</sup> ayant traversé la colonne de sable 0,8–1,25 mm lorsqu'injecté avec de l'eau ou de la mousse pour C<sub>S</sub>=0,5 et 1 %. (a) La valeur est de 92,5 % en milieu saturé. (b) La valeur est de 86,4 % pour un sable plus fin (0,22-0,45 mm).

Diamètre des particules (μm)	Quantité de fer ayant traversé la colonne (%)		
	Eau	Mousse C <sub>S</sub> =0,5 %	Mousse C <sub>S</sub> =1 %
0,1	N. D.	93,7	91,3
1	45,6 <sup>a</sup>	85,3	89,4 <sup>b</sup>

La solution de surfactant et la mousse ont toujours permis d'améliorer le transport des particules, même lorsque ces dernières étaient très concentrées (100 g l<sup>-1</sup> ; Srirattana *et al.*, 2017), ou de grosse taille (10 μm ; Tsai *et al.*, 2009). Dans les expériences de Ding *et al.* (2013) et Shen *et al.* (2011) la mousse a offert les meilleurs résultats dans toutes les situations. À l'inverse, dans l'article de Su *et al.* (2014), la mousse est meilleure que la solution de surfactant seulement pour le sol le

**Table 6.6:** Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Ding *et al.* (2013) : Quantité de fer ayant traversé les colonnes de sable pour [SLES]=0,5 %. Les concentrations de fer employées ont varié entre 0,9 et 3 g l<sup>-1</sup> selon les expériences. (a) 70,3 % pour [SLES]=1 %. (b) 72,6 % pour [Tween 20]=0,5 %

Sable	Quantité de fer ayant traversé la colonne (%)		
	Eau	Solution	Mousse
Fin	N. D.	N. D.	27,6
Moyen	N. D.	34,5	65,5
Grossier	28,0	49,0	70,3 <sup>a,b</sup>

**Table 6.7:** Principaux résultats des essais de transport de particules rapportés par Su *et al.* (2014) : Quantité de Fe<sup>0</sup> ayant traversé les colonnes de sable.

Sable	Quantité de fer ayant traversé la colonne (%)						
	Eau	Surfactant			Mousse		
		C <sub>s</sub> =0,2 %	C <sub>s</sub> =0,5 %	C <sub>s</sub> =1 %	C <sub>s</sub> =0,2 %	C <sub>s</sub> =0,5 %	C <sub>s</sub> =1 %
Fin	6,5	21,4	4,1	3,4	20,6	24,6	60,8
Moyen	17,4	68,7	62,1	43,6	59,7	39,6	13,8
Grossier	29	47,5	66,5	71,2	20,3	45,8	69,1

plus fin. Grâce à sa viscosité, la mousse permet de réduire la filtration des particules par le milieu et d'assurer leur distribution plus uniforme le long de la colonne de sol. Cependant, les concentrations observées chutent généralement de manière linéaire ou exponentielle avec la distance de propagation (Ding *et al.*, 2013 ; Srirattana *et al.*, 2017 ; Su *et al.*, 2014), et rares sont les expériences où une distribution homogène a été observée (Shen *et al.*, 2011). L'effet de la concentration de surfactant sur l'amélioration de la distribution n'est pas clairement établi ; alors que l'effet n'est pas significatif dans Ding *et al.* (2013) et Shen *et al.* (2011), il apparaît majeur, et ne semble pas suivre de logique claire, pour la solution et la mousse dans Su *et al.* (2014).

La délivrance de fer zéro-valent nanoparticulaire (nZVI) a été étudiée durant cette thèse, mais le travail n'a pas fait l'objet de publication et les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

Zhong *et al.* (2010) ont étudié la propagation de mousse préformée dans quatre milieux insaturés avec des perméabilités allant de 5,8 à 567 μm<sup>2</sup>, pour préparer la délivrance de réactifs. Ils rapportent l'intérêt de la viscosité de la mousse pour augmenter la délivrance latérale autour des puits d'injection. Comme observé par Ahmed Mohamed (2014), la propagation de la mousse est cependant ralentie dans

ces milieux initialement secs. Les lamelles de mousses se rompent à cause de l'avidité du sol sec pour l'eau, qui conduit à des pressions capillaires très élevées. Les lamelles déstabilisées forment donc un front d'hydratation derrière lequel la mousse progresse. Comme en milieu saturé, la viscosité de la mousse dans ce milieu diminue lorsque le facteur de qualité augmente de 95 à 99 % (régime de haute qualité, section 5.3.1), et la pression de propagation de la mousse diminue avec l'augmentation de la perméabilité. Zhong *et al.* (2009) rapporte l'évaluation en colonne de la mousse pour la délivrance de polysulfure de calcium (CPS) dans un sol insaturé afin d'immobiliser du Cr(VI). Lorsque le CPS a été injecté sous forme de mousse, la quantité de chrome mobilisé, de façon indésirable, par lixiviation lors de l'injection du CPS a été réduite de 38 %. Zhong *et al.* (2011) ont comparé l'efficacité de la vectorisation du CPS par la solution seule, la mousse et une solution épaissie par un polymère. La comparaison a été réalisée dans une cellule 2D présentant une anisotropie de perméabilité. Les deux liquides visqueux se sont montrés efficaces pour améliorer la délivrance latérale des réactifs en zone non saturée et notamment dans les lentilles de faible perméabilité.

Dans notre équipe, Iheb Bouzid travaille depuis 2016 à la mise au point d'une technologie de délivrance d'oxydants, améliorée par la mousse, pour traiter des sols insaturés contaminés par des HAP (Bouzid *et al.*, 2018a, 2017, 2018b). Une technique d'injection séquentielle (mousse puis oxydant liquide) a été mise au point pour s'affranchir de l'incompatibilité entre surfactant et oxydant, et les gains en terme d'uniformité de délivrance de l'oxydant ont été quantifiés dans différentes anisotropies de perméabilité et de contamination. Par ailleurs, Samaleh Idriss Ahmed compare l'utilisation de mousse et de solutions de polymères pour améliorer la délivrance de réactifs liquides et particulaires afin de réaliser la stabilisation *in situ* du mercure en zone non saturée.

#### 6.3.4 Utilisation de la mousse pour le confinement de zones sources

Portois *et al.* (2018a, 2018b) ont tiré profit de l'effet Jamin (section 3.2.6) pour réduire le débit d'eau circulant au contact d'une zone source de DNAPL, et ainsi le flux de contaminant dissous vers le panache. Sur le terrain, une injection de mousse a été réalisée en amont de la zone source, provoquant une réduction de la conductivité hydraulique locale de plus de cent fois. Des valeurs de 17 à 48 fois ont été observées trois mois après l'injection, attestant de la persistance de la réduction de perméabilité. Les concentrations de contaminant mesurées dans le panache en aval de la zone confinée par la mousse, après trois mois, indiquent une diminution d'un facteur 4,4 du flux de contaminant depuis la zone source.

## 6.4 Résumé

La mousse, obtenue à partir d'une solution de surfactant, conserve les mêmes bénéfices en matière d'abaissement des tensions interfaciales et de solubilisation des contaminants hydrophobes. En outre, elle possède une forte viscosité qui permet un meilleur balayage du sol, notamment dans les milieux anisotropes. Aussi, composée principalement d'air, la mousse a un prix de production modeste. De fait, la recherche sur l'utilisation de la mousse, initialement pour récupération améliorée du pétrole, s'est étendue à des problématiques environnementales dans les années 1990. Depuis, la mousse a été évaluée et s'est montrée efficace pour diverses stratégies de remédiation.

La mousse a été utilisée avec succès, à l'échelle du laboratoire, et quelque fois sur le terrain, pour améliorer l'extraction de NAPL, et de composés adsorbés, métalliques ou organiques. En général, la mousse a significativement amélioré l'extraction des contaminants par rapport à la solution de surfactant seule. L'extraction par la phase aqueuse est améliorée du fait que la mousse force la solution à mieux balayer les pores par effet Jamin. Par ailleurs, la mousse améliore aussi l'extraction des composés volatils et semi-volatils par le biais de sa phase gazeuse. La mousse s'est montrée particulièrement intéressante pour améliorer le traitement des LPZ dans les sols anisotropes. La mousse a aussi été évaluée au laboratoire pour améliorer la délivrance homogène de réactifs, notamment dans la zone non saturée où la gravité et l'anisotropie contrôlent les écoulements et limitent le rayon d'influence des traitements. Les efforts de recherche ont surtout concerné le transport de réactifs particuliers. Depuis peu on commence aussi à s'intéresser à l'utilisation de la mousse pour améliorer la délivrance de réactifs de stabilisation ou de dégradation liquides. L'étude de l'utilisation de la mousse pour améliorer la délivrance de réactifs gazeux en zone saturée a seulement été abordée. Enfin, la mousse a également été utilisée avec succès sur le terrain pour confiner un NAPL.

Malgré des résultats très prometteurs, l'utilisation de mousse présente certaines difficultés. Parmi elles, son comportement métastable en fait un fluide difficile à maîtriser. Cependant, des améliorations sont possibles, d'une part, grâce la mise au point de formulations conjuguant capacité à mousser, contrôle des pressions et biocompatibilité. D'autre part, grâce à l'ajustement des paramètres d'injection (débits, facteurs de qualité...). Cependant, ces ajustements passent par une expérimentation au laboratoire. Il reste donc encore beaucoup de travail avant que les technologies de dépollution à base de mousse ne soient adoptées par les traiteurs de sol.

La présente thèse s'inscrit donc dans la problématique, le contexte technique, et la littérature que nous venons de présenter. Elle traite de la mise au point et de

l'évaluation de nouvelles méthodes de traitement *in situ* à base de mousse : d'une part pour extraire un DNAPL au niveau de la zone source, que nous allons voir dans la partie suivante, et d'autre part afin de délivrer un réactif gazeux au niveau du panache (partie IV).

# Troisième partie

---

Remédiation de la zone source



# Mise au point et évaluation de la technologie d'extraction de DNAPL à base de mousse

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Maire, J., Coyer, A. et Fatin-Rouge, N. (2015). Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated compounds-DNAPLs. *Journal of Hazardous Materials* 299, p. 630–638. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2015.07.071. Le candidat a contribué directement à la réalisation des essais, la collecte des données, l'interprétation des résultats et leur publication.

## 7.1 Résumé

L'utilisation de mousse de surfactant pour la remédiation d'un sol saturé contaminé par un DNAPL a été étudiée à l'échelle du laboratoire. En dépit de la présence du DNAPL, de la mousse très stable a été obtenue en utilisant un mélange de cocamidopropyle bétaine (CAPB) et de SDS à 0.05 %. La mousse a été évaluée sous différentes conditions d'injection et a été comparée à des méthodes de remédiation utilisées couramment. La mousse forte a amélioré de façon significative le taux de récupération du DNAPL, qui a atteint jusqu'à 98 %, grâce à la propagation d'un front de mousse plat, avec une faible dissolution ( $<0,5 \text{ g l}^{-1}$ ) et une faible consommation de surfactant ( $<10 \text{ g kg}^{-1}$  DNAPL récupéré). Les effets de paramètres importants (ratio gaz/liquide, vitesse d'injection, nature du gaz) et des méthodes de production de la mousse sur le gradient de pression ( $\nabla P$ ), sur l'efficacité de la remédiation et sur la consommation de surfactant ont été étudiés. Même pour les vitesses d'injection faibles ( $4 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), les nombres capillaires étaient suffisamment élevés ( $\sim 8 \times 10^{-3}$ ) pour pousser le DNAPL efficacement. Le DNAPL a réduit le gradient de pression de propagation de la mousse à cause de son effet déstabilisant. L'utilisation de  $\text{CO}_2$  comme gaz a réduit le gradient de pression pour la propagation de la mousse de 35 %. Les gradients de pression ont aussi été diminués de 25 % pour des ratio gaz/liquide inférieurs à 75 %, alors que l'élimination du DNAPL est restée importante. Cette technologie devrait limiter les risques d'étalement de la contamination et les coûts de traitement.

## 7.2 Abstract

The use of surfactant foam for the remediation of a DNAPL was investigated at bench-scale. Despite the presence of the DNAPL, high foam stability was obtained for a mixture of cocamidopropyl betaine and dodecylsulfate at 0.05%. Foams were assessed in different injection conditions and were compared to commonly used remediation methods. Strong foams improved significantly the DNAPL recovery yield, which amounted up to 98%, owing to the propagation of a flat foam front, with low dissolution ( $<0.5 \text{ g l}^{-1}$ ) and surfactant consumption ( $<10 \text{ g kg}^{-1}$  DNAPL recovered). The effects of important parameters (gas to liquid ratio, injection velocity, gas nature) and methods for foam production on pressure gradient ( $\nabla P$ ), remediation efficiency and surfactant consumption were investigated. Even for low injection velocities ( $4 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), capillary numbers were high enough ( $\sim 8 \times 10^{-3}$ ) to push the DNAPL efficiently. DNAPL lowered  $\nabla P$  for foam propagation because of its destabilising effect. The use of  $\text{CO}_2$  as gas reduced the  $\nabla P$ s for foam propagation by 35%.  $\nabla P$ s were also decreased by 25% for gas to liquid ratios lower than 75% whereas DNAPL removal remained high. This technology should lower spreading risks and treatment costs.

## 7.3 Introduction

COC are hazardous common contaminants in soil and groundwater as a result of spillages. They descend to the aquitard as a result of their high density and low solubility. In source zones, they are present as dense non-aqueous phase liquids (DNAPL), where contaminants are released long term into groundwater as large plumes, which hinder the use of water. The natural removal of DNAPL is estimated to last from decades to centuries (ITRC, 2002). Thus, DNAPL are a persistent threat to human health and to the environment. DNAPL are often difficult to remove, as their lack of accessibility represents a real challenge for cleaning-up operations.

The source treatment technologies for biorecalcitrant DNAPL of non-volatile compounds are mainly PT and surfactant enhanced soil flushing. The former is limited by depth, high density and by the aggressiveness of COC. Typical recovery rates do not exceed 60% for their highest values (ITRC, 2002). The latter increases the DNAPL mobilisation owing to the interfacial tension reduction between DNAPL and water, and due to the contaminant solubilisation into micelles. It enables a fast DNAPL mobilisation, but it is controversial because of the risks associated to uncontrolled mobilisation (Abriola *et al.*, 2005; ITRC, 2013; Ramsburg *et al.*, 2005). Moreover, since contaminants are associated with surfactants in micelles, the technologies used for the treatment of leachates are much more complex and expensive than for the

PT method (Ang and Abdul, 1994; Hirasaki *et al.*, 2011; López-Vizcaíno *et al.*, 2012; Vane *et al.*, 2001). The costs and limits of technologies still hinder remediation efforts, especially in deep saturated zones (ITRC, 2004). Consequently, there are still challenges, since many DNAPL-contaminated sites cannot be brought to regulatory criteria within a reasonable time frame, because of lack in efficient technologies for their removal.

In the petroleum industry, foams have been used for EOR in heterogeneous geological layers for decades. Lot of works report fundamental knowledge about mechanisms implied in foam generation and propagation in pores of homogeneous and heterogeneous soils (Bertin *et al.*, 1999; Kovscek and Radke, 2003). Foams in porous media appear as gas bubbles separated by thin liquid films (lamellae) blocked at pore throats. These lamellae have to stretch to go through pores or break, opposing resistance to the flow. This gives to the foam an important apparent viscosity that diverts flow from big pores to smaller pores. Foam flow is reduced as lamella density increases. Finely textured foams are called *strong foams*. However most of the fundamental work do not consider the presence of an organic phase in porous media whereas foam propagation can be affected by the latter since organic phase can enter lamellae and destabilize it (Farajzadeh *et al.*, 2012). Work has been done to quantify oil recovery using foam process (Farajzadeh *et al.*, 2010) to take into account this detrimental effect.

*In situ* environmental remediation (ISER) using foam has similarities with EOR, however precedent work for EOR can not be easily transposed to ISER: On one hand, EOR takes place thousands meters below ground surface (bgs) and is considered satisfactory when recovery yields achieve 50–90%. On the other hand remédiation environnementale *in situ* (ISER) occurs only some meters bgs and remaining contaminant should be at the parts per million (ppm) level or less (Kilbane *et al.*, 1997). Hence ISER is more challenging, requiring lower pressure gradient to avoid soil heaving while requiring better sweeping efficiency.

Some authors studied foam propagation by taking into account constraints resulting from low depth injection but without contaminant (Chowdiah *et al.*, 1998; Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Roostapour *et al.*, 2014). Other assessed foams as a way to remove adsorbed contaminant (HAP, Diesel, Metals, PCP, PCB...) in 1-D models (Boonamnuyvitaya *et al.*, 2009; Couto *et al.*, 2009; Mulligan and Eftekhari, 2003; Mulligan and Wang, 2006; Wang and Chen, 2012, 2014) and 2-D models (Kilbane *et al.*, 1997). Foams were shown to be more effective than solution flushing, especially in low permeability soils. Dissolution in micelles was shown to be the main mechanism involved. However, the situation is different when considering pores filled with DNAPL. DNAPL and foam form a complex 3-phases system in porous media. Micromodel studies (Jeong and Corapcioglu, 2003, 2005; Jeong *et al.*, 2000)

bring important knowledge on forces acting on DNAPL mobilization by foam, but do not account for the complexity of natural soils. Previous work (Rothmel *et al.*, 1998) realized in 1-D column showed that DNAPL mobilisation using foam was more effective by injecting pre-made foams than injecting solution. Authors showed dramatic effect of surfactant formulation on recovery but did not explore injection parameters effects. Some injection parameters were explored (injection rate and gas to liquid ratio) in 2-D cell experiments by other authors (Hirasaki *et al.*, 1997b), but only SAG injection was considered. In this process, foams are generated by injecting cyclically surfactant solution then gas instead of injecting gas and air at the same time. This process can be less effective than co-injection since it requires more pore volume of surfactant solution to reach stationary state and gas mobility reduction can be lower (Turta and Singhal, 2002). These authors have evaluated SAG process at field scale (Hirasaki *et al.*, 1997a) in order to block high porosity zones and improve the sweeping of surfactant solution in low porosity zones. However, the surfactant used was poorly biodegradable and very concentrated (4%, much larger than the CMC), leading to risks for DNAPL solubilisation and bioremediation. The numerous parameters involved are far to be completely explored for optimal process applicability.

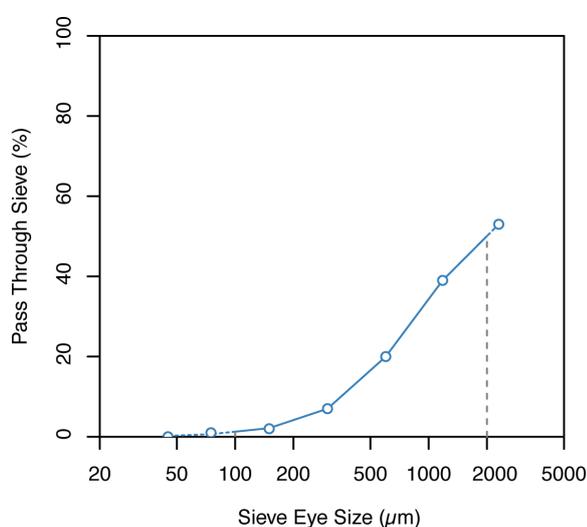
Within the SILPHES project (French acronym for Innovative Solutions to Fight Against Halogenated Compounds in Groundwater), we are assessing the challenging recovery of a DNAPL mainly composed of recalcitrant, semi-volatile and poorly soluble COC situated at high depth using foams. First, a biodegradable surfactant formulation able to make stable foams at low concentration in the presence of DNAPL will be selected. Then several types of foams (pre-generated foams and SAG) and injection parameters (gas type, factor of quality, injection speed, concentration) will be explored, and discussed with regards to  $\nabla P$ , surfactant consumption, DNAPL removal efficiency, fragmentation and dissolution. One- and 2-D cell experiments will be realized. We will particularly discuss in this paper the applicability of process to field scale since this lab-scale experiments prepare field evaluation of the process. Applicability, both economically and technically, will have to fulfill constraints and goals of ISER to be validated.

## 7.4 Material and methods

### 7.4.1 Soil

The soil used in this study was taken from a polluted site in France, where a leakage of COC occurred in the late 1960's. A DNAPL of contaminants migrated into the soil, down to the aquitard's floor, situated 10 m below the surface. The soil

was collected upstream from the DNAPL, in the same alluvial geological layer as the one in which it lies. The raw soil was sieved under running water in order to collect only a selected fraction between 0.1 and 2 mm for the experiments<sup>1</sup>. Soil porosity was 35% (void volume measured using water), its intrinsic permeability was  $40 \mu\text{m}^2$  and its pH was 8.9. Grain size distribution and water retention curve are presented in figs. 7.1 and 7.2. Natural organic content of the soil was found to be negligible. Soil samples were contaminated by the black DNAPL pumped from the site. The DNAPL density was  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$  (mass measurement of a known volume) and its main components were hexachlorobutadiene (58%), hexachloroethane (16%), perchloroethylene (8%) and pentachlorobenzene (3.5%) (Measured in headspace by GC-FID, Column: PDMS, Vector gas: He). Water solubility at 25°C for these COC was respectively 4, 50, 200, and  $0.83 \text{ mg l}^{-1}$  (Elvers *et al.*, 1989).

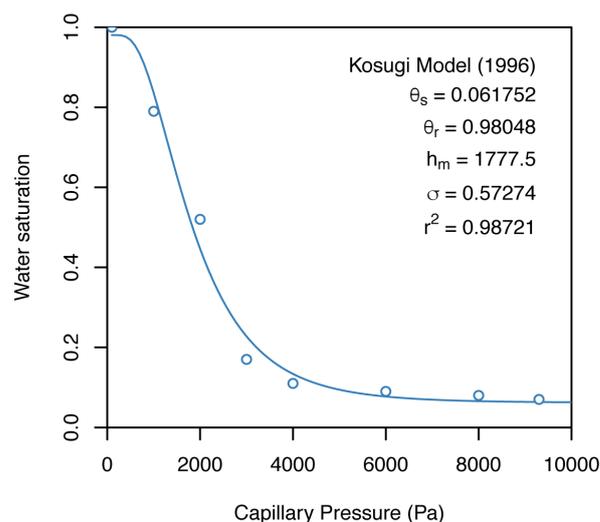


**Figure 7.1:** Grain size distribution for raw soil up to  $2300 \mu\text{m}$ . Selected fraction for experiments was  $100\text{--}2000 \mu\text{m}$ .

## 7.4.2 Chemicals

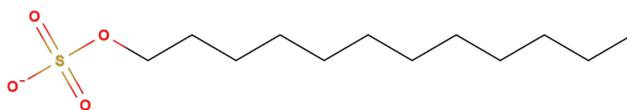
More than 20 surfactants were screened. The present study focuses onto the following compounds: SDS: fig. 7.3, anionic,  $\text{CMC}=0.24\%$  (Rosen and Kunjappu, 2012), biodegradable (Ash, 2004), purity  $>95\%$ , supplied by KAO Corporation; CAPB, fig. 7.4, zwitterionic,  $\text{CMC}=0.063\%$  (data from supplier), biodegradable (Ash, 2004), supplied by EOC Group; Tergitol 15-S-9, fig. 7.5, non-ionic,  $\text{CMC}=5.2 \times 10^{-3}\%$  (data from supplier), biodegradable (Ash, 2004), purity  $>99\%$ , supplied by Sigma-Aldrich; and Triton-X100, fig. 7.6, non-ionic,  $\text{CMC}=0.015\%$  (Jönsson *et al.*, 2006), reagent grade, supplied by Prolabo). All solutions were prepared with de-ionised water.

1. The coarsest fraction was removed to limit circulation artifacts against column and box walls. The finest was then removed so that permeability remained close to the one observed on-site.

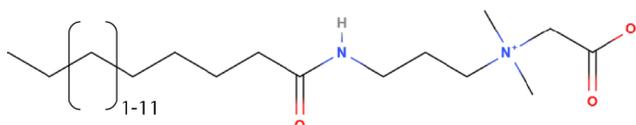


**Figure 7.2:** Water retention curve for fraction of soil used in experiments (100–2000  $\mu\text{m}$ ).

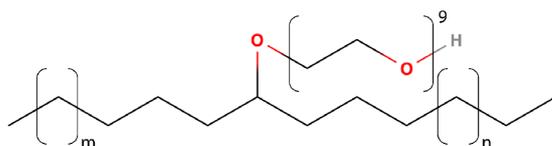
Acetone (HPLC grade, Fischer) was used for spectrophotometric measurements. Compressed air and carbon dioxide (purity > 99.9%) were supplied by Air Liquide.



**Figure 7.3:** SDS structure (This figure was not presented in the original article).



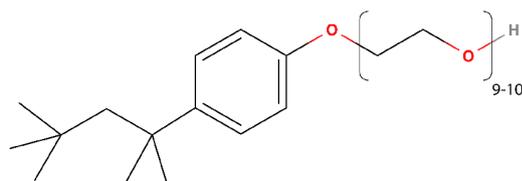
**Figure 7.4:** CAPB structure. Because it is prepared from natural coco oil, hydrocarbon chain length can vary but 12C-length is the most represented form (48%) (This figure was not presented in the original article).



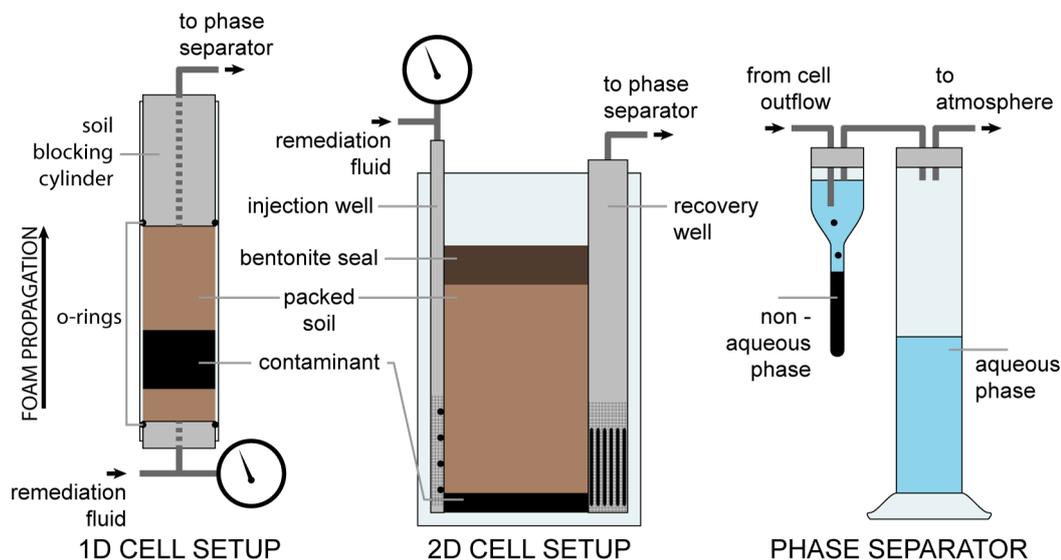
**Figure 7.5:** Tergitol 15-S-9 structure,  $m+n=2-6$  (This figure was not presented in the original article).

### 7.4.3 Screening tests in solution

The foam behavior was studied in the presence of DNAPL. The contaminant was introduced (1%w) into surfactant solutions, before being shaken vigorously for 20 s. The size distribution and density of emulsion droplets in foam films was measured by high-resolution photography using the ImageJ software (Schneider



**Figure 7.6:** Triton-X100 structure (This figure was not presented in the original article).



**Figure 7.7:** Experimental set-up for 1- and 2-D experiments. Contaminant extracted from soil was split whether it was solubilized or not using the phase separator.

*et al.*, 2012). Soluble concentrations for chlorinated compounds were measured in supernatant using a UV-vis method, after the foam destabilization and sedimentation of suspensions.

#### 7.4.4 Experimental set-up and procedures

The experimental set-up used for the remediation experiments carried out in 1- and 2-D cells is schematically shown in fig. 7.7. Pre-generated foams were made before injection by passing a surfactant solution and gas simultaneously through a short soil column (2 cm). Alternatively, *in situ* foams were made by co-injecting solution and gas directly into the soil or using SAG. Pre-determined gas and surfactant solutions flow rates were applied for each experiment to obtain the desired foam flow and FQ (which is the ratio of the gas volume to the total foam volume ; Mulligan and Eftekhari, 2003) and were maintained until the end. The liquid flow was controlled with a syringe pump (Pilot A2, Fresenius Vial) or a peristaltic pump (7520-57, Masterflex) equipped with a flow meter (FL2045, Omega) according to flow needs. The gas flow was controlled with a flow meter (FL1341, Omega) connected to a gas

cylinder. The gas flow and the FQ were expressed in standard conditions. A pressure gauge was placed before the soil entrance, in order to measure injection pressure.

For 1D-measurements, the soil was packed into a glass column (internal diameter (i.d.): 3.6 cm) partly filled with water to enable a good settlement without entrapped air and was compacted by hitting with a rubber stick while filling. Soil was maintained in place using plastic grids. The column was held vertically. Fluids were injected at its bottom and the outflow was recovered at the top, at the atmospheric pressure. For core-flood experiments involving DNAPL, the core height was 5 cm. A known volume of DNAPL (5 ml) was introduced and mixed rapidly with the soil at the bottom of the cell (fig. 7.7).

2-D experiments were performed in a glass cell (soil bed dimensions were 8 cm wide, 3 cm thick, 10 cm high). An injection well (aluminum, i.d.: 4 mm) punched at its bottom was set on the left side, and a recovery well (PVC, 16 mm outside diameter (o.d.), 4 mm i.d.) set on the opposite side enabled the fluid recovery at its bottom (fig. 7.7). Two centimeters of soil were introduced in the cell partly filled with water and mixed with 10 ml of DNAPL, and then clean soil was packed above and compacted using rubber stick while filling. At last, a layer of bentonite (5 cm) was deposited on top and held in place to isolate the cell from atmosphere and prevent any deformation of soil due to pressure. The contaminated soil was let for one hour before starting treatment.

The system pressure ( $P$ ) is described as follows:

$$P = P_{f,pre-gen} + P_{f,propag} + P_{hydro} \quad (7.1)$$

where  $P_{f,pre-gen}$  is the pressure required to pre-generate foam,  $P_{f,propag}$  is the pressure required to propagate foam into soil and  $P_{hydro}$  is the pressure imposed by the water column. In this paper all pressures reported were measured at the soil entrance after the hydrostatic pressure was subtracted. The number PV injected was calculated as the ratio of the volume of surfactant solution to the void volume of soil.

The injected flows are expressed as an injection velocity  $u$ , called superficial velocity (or Darcy's velocity) as follows:

$$u = \frac{Q_{liquid} + Q_{gas}}{A} = \frac{Q_{foam}}{A} \quad (7.2)$$

where  $Q_{liquid}$ ,  $Q_{gas}$  and  $Q_{foam}$  are fluid flow rates for the liquid, gas and the foam phases respectively and  $A$  is the core cross sectional area. It must not be mistaken for foam front propagation velocity.

The gas MRF is the ratio of pressure gradients for the propagation with and without surfactant (Aarra *et al.*, 2014).

$$MRF = \frac{\nabla P_{foam}}{\nabla P_{nofoam}} \quad (7.3)$$

The effective viscosity of the foam is derived from the Darcy's law:

$$\mu_{app} = \frac{kA}{Q_{foam}} \nabla P \quad (7.4)$$

where  $k$  is the intrinsic permeability and  $\nabla P$  is the pressure gradient.

The capillary number ( $N_{Ca}$ ) is the ratio of viscous forces on capillary forces. It is described as the most important parameter for DNAPL removal by foam (Jeong and Corapcioglu, 2003). In this study, the equation is defined according to eq. 5 in (Jeong, 2005):

$$N_{Ca} = \frac{u\mu_{app}}{\gamma \cos \theta} = \frac{k\nabla P}{\gamma \cos \theta} \quad (7.5)$$

where  $\gamma$  and  $\theta$  are the interfacial tension and contact angle between wetting and non-wetting mobile phases, respectively, and  $k$  is the intrinsic permeability.

#### 7.4.5 Determination of mass balances for DNAPL

Mass balance calculations were performed from the DNAPL extraction results obtained in 1- and 2-D experiments. As shown in fig. 7.7, the experimental set-up made possible the measurement of contaminants still present in the treated soil, as recovered in the phase separator as a pure phase and as dissolved in the water phase of foams. The total contaminant concentration in the treated soil and in the aqueous phase of foams after experiments, were measured as explained below. The DNAPL recovered in the phase separator was then dissolved in acetone and absorbance was measured at 340 nm for accurate determinations. Knowing the initial mass of DNAPL introduced into the soil, mass balance calculations were performed. Using the spectrophotometric determinations described below, the lost amounts were found negligible (<1%).

## 7.4.6 Analytical methods

### Determination for total COC in aqueous solution

A UV-vis method (Specord 250 Analyticjena spectrophotometer) was used to measure the soluble total COC concentration in aqueous solution, in terms of the DNAPL black colour due to some non-volatile compounds. In spite of being an overall measurement, this method was found easier, cheaper and more accurate than the GS-MS headspace method, as the free fraction of contaminants in solution and hence measured concentrations in headspace were influenced both by the nature and the concentration of surfactant (Zhang *et al.*, 2006). The method was checked by comparative measurements using GC-MS in headspace, after the signal intensity was corrected because of the presence of surfactant at a given concentration. The measurements were carried out at 400 nm since the surfactants did not absorb light at this wavelength. A calibration curve for aqueous solution ( $[\text{COC}]_{\text{tot}}: 0-1.1 \text{ g l}^{-1}$ ) was built by solubilizing DNAPL in 5% Triton-X100 solution.

### Determination for total COC in soils

At the end of each test, the soil was taken back from the glass vessel and then put into a Soxhlet extractor. Contaminants were extracted with acetone heated at 90°C for 90 min. The extracts (~50 ml) were possibly diluted before analysis with a UV-vis method at 340nm, using a calibration curve ( $[\text{COC}]: 0-4.2 \text{ g l}^{-1}$ ). This method was cheaper and more accurate than GS-MS, because of the high dilution factors required in the latter.

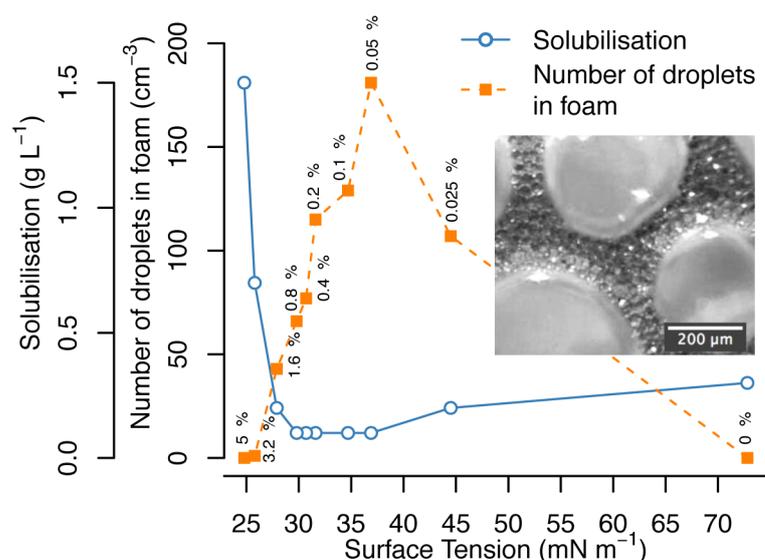
### Other measurements

Surface tension of aqueous solutions were measured by the drop weight method (Alp-baz *et al.*, 1988). This method was used to determine the CMC-value for the CAPB-SDS blend.

## 7.5 Results and discussion

## 7.5.1 Screening for surfactants and their concentrations

A preliminary selection of surfactants for the chemical formulation of the foaming solution was performed considering bulk measurements carried out in the presence of DNAPL. The formulation was obtained considering both foam stability and contaminant solubility. Best results were obtained for mixtures of anionic and zwitterionic surfactants that offered long-lasting foams able to carry DNAPL droplets. Some of them stayed entrapped for hours to days in Plateau borders. Many droplets (5–30  $\mu\text{m}$  diameter) were incorporated into foam films for a 9:1 mixture of CAPB and SDS (fig. 7.8). Their amount increased with surfactant concentration ( $C_S$ ) to a maximal value for  $C_S \sim 0.05\%$  and surface tension  $\sim 37 \text{ mN m}^{-1}$ , then it decreased rapidly to zero. DNAPL solubilisation increased rapidly for a total  $C_S > 0.8\%$  and  $< 30 \text{ mN m}^{-1}$ . DNAPL solubilisation is the result of surfactant micelles (Paria, 2008). Plots for surface tension vs.  $C_S$  were the same with and without DNAPL, and displayed a break at 0.06%, showing that these surfactants adsorb preferentially at the air/water interface. In this situation, micelles appeared well above the CMC determined from surface tension measurements, because of DNAPL emulsification and surfactant adsorption at the DNAPL/water interface.



**Figure 7.8:** Contaminant emulsification and solubilisation vs. surfactant concentration and surface tension. Insert: DNAPL droplets emulsified in Plateau borders.

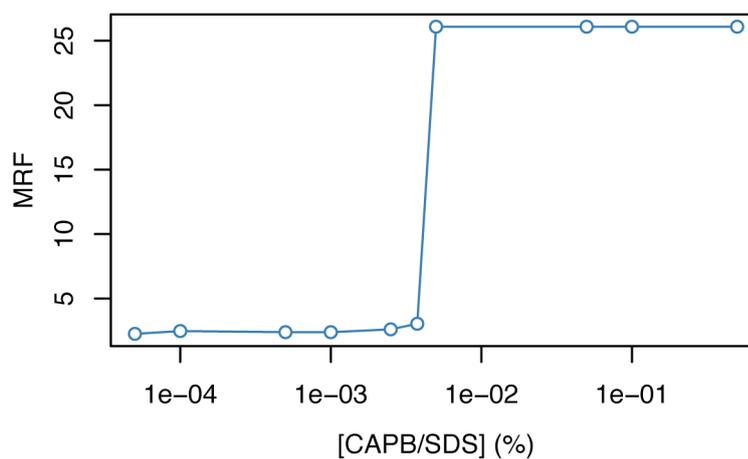
The role of betaine surfactants as anionic surfactant foam booster with or without NAPL has been reported previously (Basheva *et al.*, 2000). Boosting effect is attributed to electrostatic interactions between the electropositive quaternary ammonium of betaine surfactant and the electronegative polar structure of the anionic surfactant (Gao *et al.*, 2017). A correlation was shown between the enhanced SDS-foam stability in the presence of zwitterionic surfactants and higher barriers to oil drop entry in foam films (Basheva *et al.*, 2001). It has been attributed to a strong

strengthening of the water-air barrier to droplet entry. By adding betaine surfactants to SDS, foam-lifetimes increased more than 9 times and reached a maximum for total  $C_S$  in the range from 0.05 to 0.2%.

## 7.5.2 1-D experiments in soil

### Effect of surfactant concentration on foamability

Using low  $C_S$  is desirable for both economics and in order to avoid negative impacts on bioactivity (Rothmel *et al.*, 1998) or on water quality in the plume. In order to validate if the optimal  $C_S$  observed in batch experiments (0.05%) would be enough to generate strong foam in this soil, its minimal value was determined by increasing the  $C_S$  in the aqueous solution co-injected with air into the soil in absence of DNAPL. At steady state, a break for the MFR-values was observed for  $C_S \sim 0.005\%$  (fig. 7.9). Whereas weak foams were observed (MRF $\sim 2$ ) below this concentration, strong

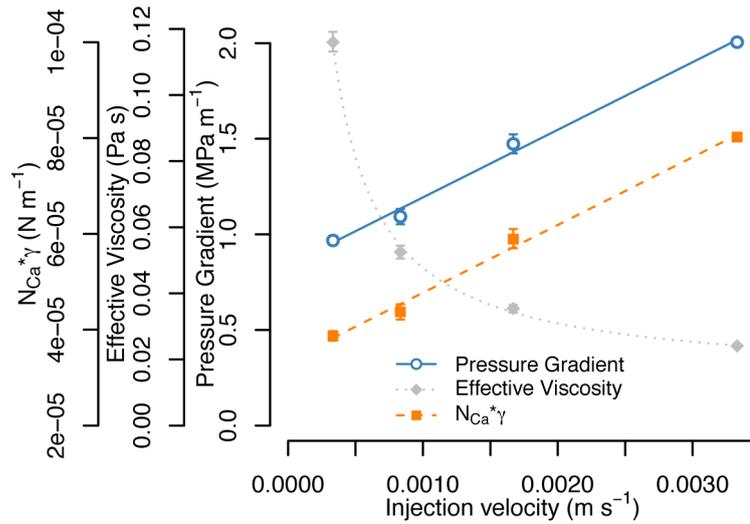


**Figure 7.9:** Gas mobility reduction factor vs. surfactant concentration (CAPB-SDS, *in situ* foam, FQ=50%,  $u=8.3 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ).

foams (MRF $\sim 26$ ) were generated for larger ones. The MRF-value did not change with further increase in  $C_S$  up to 0.5%. This behavior shows that as observed in bulk aqueous solutions, foams may be produced in soil pores for  $C_S$  far below the CMC in agreement with previous work (Apaydin *et al.*, 1998; Mannhardt and Svorstøl, 2001).

### Effects of foam velocity on pressure drop and capillary number

For practical application dealing with DNAPL removal from contaminated ground, it is of main importance to understand the behavior of strong foams with their



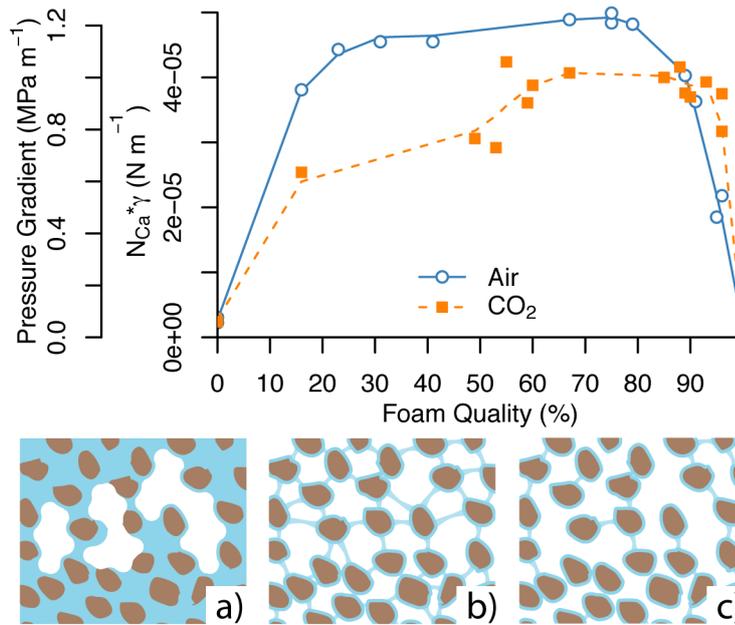
**Figure 7.10:** Pressure gradient, effective viscosity and capillary number multiplied by interfacial tension vs. injection velocity ( $[\text{CAPB-SDS}] = 0.05\%$ ,  $u = 8.3 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ). Foam exhibits a pseudo-plastic behaviour.

propagation rate. The effect of injection rate on drop pressure for the propagation of foam generated in situ (FQ=90%) is shown in fig. 7.10. The FQ-value was selected because it is often reported for practical applications (Couto *et al.*, 2009; Mulligan and Eftekhari, 2003). The foam exhibited a pseudo-plastic behavior, since its apparent viscosity quickly decreased with injection velocity and reached a plateau, in agreement with previous observations (Gautepllass *et al.*, 2015). It is explained by the pressure gradient needed to overcome surface tension forces that hold the lamellae in pore throats (Dicksen *et al.*, 2002). The capillary number is of importance, since residual saturation in the flushed core decreases when it grows (Del Campo Estrada, 2014).  $N_{Ca}$  increases linearly with the pressure gradient (fig. 7.10) as expected from eq. 7.5.

Considering  $\gamma \sim 5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  at the DNAPL/water interface (Jeong and Corapcioglu, 2003), the calculated value for  $N_{Ca}$  ( $8 \times 10^{-3}$ ) is sufficiently high, even at low velocities ( $3.3 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), to ensure that remediation will be efficient since it is considered that an efficient remediation happens for  $N_{Ca} > 10^{-3}$  (Del Campo Estrada, 2014). However, this minimal pressure gradient is high for field application and imposes short distances between injection and recovery wells. So, we explored several parameters to lower the pressure gradients required for foam propagation.

## Effects of the injected gas volume fraction and gas nature on pressure gradients

Pressure gradients were plotted vs. FQ for air and CO<sub>2</sub> (fig. 7.11). The plots present similar shapes for the two gases and as reported in literature (Ma *et al.*, 2013) one can see two distinctive foam regimes at low and high FQ, with a breaking point at FQ\*.



**Figure 7.11:** Top: Pressure gradient and capillary number multiplied by interfacial tension vs. foam quality for air and CO<sub>2</sub> foams ([CAPB-SDS]=0.05%, *in situ* foam,  $u=8.3 \times 10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>). Bottom: Schemes for foam regimes: a) free bubbles, b) strong foam, c) weak foam.

FQ\* depends on soil capillary characteristics and on  $P_c^*$ , the capillary pressure at which lamellae become unstable, that depends on surfactant formulation (Alvarez *et al.*, 1999). For air, FQ\* = 75%. Below FQ\*,  $P_c < P_c^*$  and drop pressure is proportional to gas velocity as this regime is dominated by bubble trapping and mobilization. Bubbles are about the size of a pore. Near FQ\*, lamellae density and apparent viscosity of foam are maximal. Above FQ\*,  $P_c > P_c^*$ , lamellae become unstable, some collapse, bubbles get bigger, and a feedback mechanism maintains  $P_c \sim P_c^*$ . In this regime, drop pressure decreases as a function of liquid velocity. The use of CO<sub>2</sub> as a gas, allows a significant reduction of drop pressures required to make and move foams (Farajzadeh *et al.*, 2009; Gauglitz *et al.*, 2002). In agreement with previous results carried out in similar conditions (Aarra *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2008) it can be observed that using CO<sub>2</sub> instead of air reduced the drop pressure by 20 to 35% for FQ in the range 15–75% (fig. 7.11). We also observe that the FQ\* was shifted to 90%. These differences are the result of the higher solubility of CO<sub>2</sub> in water and the tension reduction at the gas/liquid and gas/solid interfaces, which change the

wettability of pores (Farajzadeh *et al.*, 2009). Strong foams are needed to enhance the sweeping efficiency, but moderate drop pressure is required in order to avoid fracturation and upheaval of the ground. FQ and gas nature can be adjusted to lower pressure gradient. However, these parameters should be carefully tuned since decreasing lamellae density could decrease removal efficiency.

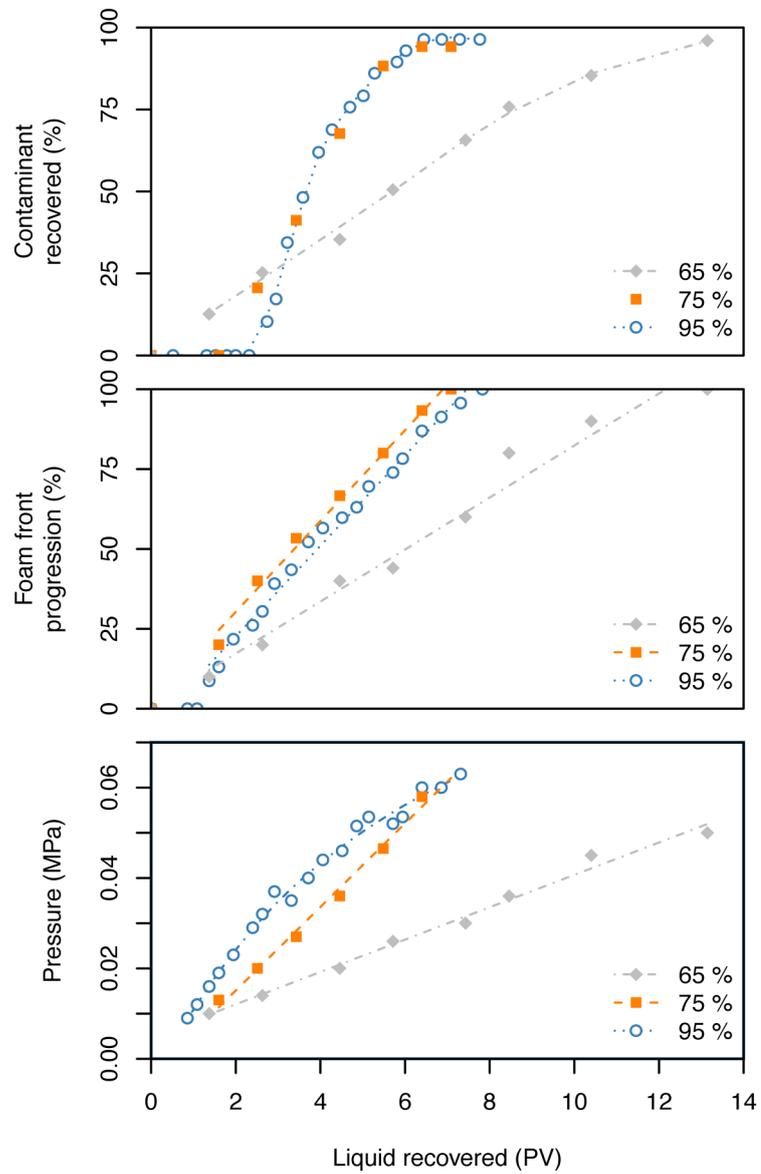
### Comparison for DNAPL removal efficiency

Considering the presence of DNAPL in the soil, experiments were carried out (fig. 7.7) in order to compare the removal efficiency of several remediation fluids or methods using the CAPB-SDS blend. Removal efficiencies using air sparging or flushing with a 5% Tergitol solution were added for comparison. The experiments were stopped when the removal yield for contaminant extraction reached a plateau. Mass balance results after treatments are summarized in table 7.1. As expected, air-sparging was unable to remove these COC, despite the DNAPL spreading through gas over a short distance within the soil. Hence, the entrapped DNAPL essentially made of semivolatile compounds is mobilized outside the soil, either as solubilized in the aqueous phase or as DNAPL droplets. The use of the CAPB-SDS formulation injected as solution or weak foam gave similar removal yields: coarsely 30%, mainly recovered as DNAPL. However, the amount of injected surfactant solution to reach the plateau was 7.6-times less when the soil was flushed with the weak foams. This is the result of a better sweeping efficiency: a higher apparent viscosity for weak foams than for solutions (fig. 7.10), since lamellas blocked in throats divert the flow into other pores. The use of strong foams still reduced the gas mobility by 14–20 times because of the high lamellae density, and resulted in a big enhancement of the DNAPL recovery yield (93–97%), mainly as pure phase. The effect of FQ near the  $FQ^*$ -value (75% for air) on DNAPL recovery yield using strong foams was further investigated. The same experimental conditions were used except that FQ-values were 65, 75 and 95% respectively. Results are shown in fig. 7.12 and table 7.1. Figure 7.11 showed that in absence of contaminant  $\nabla P$  should be lower for FQ=95% than for FQ=75% (1.39 and 1.95 MPa m<sup>-1</sup> respectively for *ex situ* foam).

However, in the presence of DNAPL, the  $\nabla P$  were lower and close (1.11 and 1.02 MPa m<sup>-1</sup>, for FQ=75 and 95%, respectively), because of the contaminant effect on foam stability. The DNAPL can get emulsified in lamellae if capillary pressure is high enough (pinch off mechanism at Plateau borders ; Farajzadeh *et al.*, 2012). Droplets in films that had no dramatic effect in static bulk foam can destabilize foam in porous media. Indeed compressions and extensions of lamellae create surface tension gradients that could locally allow the entrance, spreading or bridging of the contaminant at the interface, causing film destabilization. Because of the latter,

**Table 7.1:** DNAPL removal efficiency for several treatment fluids during 1-D experiments ( $u=6.7\times 10^{-4}$  m s $^{-1}$  except for SAG alternating surfactant and gas every 5 min,  $u_{surfactant}=1.7\times 10^{-4}$  m s $^{-1}$  and  $u_{gas}=3.7\times 10^{-4}$  m s $^{-1}$ ). Surfactant: [CAPB-SDS]=0.05% for all experiments except for flushing: [Tergitol]=5%. \* For this calculation, value of  $P_{no-foam}$  for air was used instead of value for CO $_2$  to allow direct comparison of pressure gradient between gases.

	Injected volumes during experiment (PV)			Contaminant distribution after experiment (% of introduced mass)				Gas MRF	Foam front propagation velocity (m s $^{-1}$ )	Surfactant used ( $G_{surf}$ , kg $^{-1}$ DNAPL removed)
	Liquid	Gas	Liquid + Gas	Remaining in soil	Recovered as DNAPL	Recovered solubilized				
<b>No Foam</b>										
Air only	-	145.2	-	100	0	-	-	-	-	-
Surfactant solution only	27.4	-	-	71	27	2	-	-	-	104
<b>Air Foam</b>										
FQ = 65%	13.1	24.3	37.4	2	97	1	14	5.2 10 $^{-5}$	14	
FQ = 75%	7.1	21.3	28.4	6	93	1	19	6.7 10 $^{-5}$	8	
FQ = 95%	7.8	156.0	163.8	3	96	1	18	1.4 10 $^{-5}$	9	
FQ = 99%	3.6	353.0	356.6	69	31	0	4	No foam front	13	
SAG	25.7	57.6	82.3	51	46	2	1	No foam front	57	
<b>CO<math>_2</math> Foam</b>										
FQ = 75%	26.7	80.1	106.8	2	97	1	14*	1.7 10 $^{-5}$	29	
<b>Flushing</b>										
Solubilizing surfactant	34.3	-	-	3	44	53	-	-	3861	



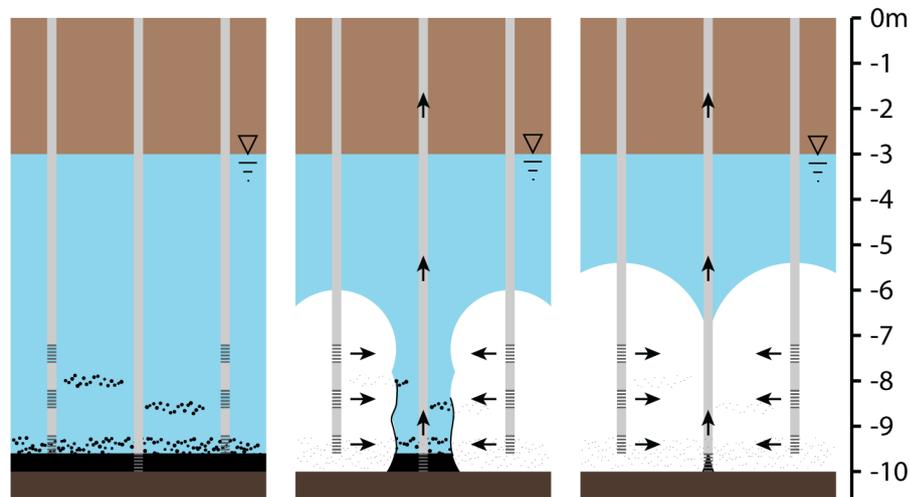
**Figure 7.12:** Foam front progression, contaminant recovery and injection pressure vs. recovered liquid volume ( $[CAPB-SDS]=0.05\%$ , ex situ foam,  $u=6.7\times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ).

strong foam front propagation was lowered (respectively 3.7 and 10.2 times slower in the presence of contaminant than in absence for FQ=75 and 95%) but was not stopped since destabilized foam solution pushed DNAPL by lowering its interfacial tension until foam can progress. The reduction for  $\nabla P$  and foam flow in the presence of a DNAPL was previously reported (Cui, 2014). It was observed that the foam front progression, and as a result pressure and DNAPL-recovery yields, did not depend on FQ between 75 and 95%, as expected from  $\nabla P$ -values in the presence of DNAPL. Conversely, these parameters linearly depended on the amount of surfactant solution recovered (fig. 7.12). Hence, both foam propagation and DNAPL recovery were 5-times slower for FQ=95% than for 75%. A different behavior was observed for FQ=65%. Although the removal yields were similar,  $\nabla P$  measured in the presence of DNAPL was 22% lower than for FQ=75% and surfactant consumption was almost twice (table 7.1 and fig. 7.12). Thus, below FQ\*, the  $\nabla P$  decreased significantly because of some connected pores filled with solution. In spite of slightly higher surfactant consumption, this strategy is promising to reach  $\nabla P$  compatible with field application. Strong CO<sub>2</sub>-foams displayed the same removal yield as air-foams while  $\nabla P$  decreased to 0.73MPa (35% reduction), but their propagation velocity was 4.8 times lower and surfactant consumption increased by 3.6 times. The use of the SAG injection gave a halfway yield between weak and strong foams obtained from gas and surfactant co-injection. Thus, the use of SAG is more interesting than continuous injection of weak foams, since its MRF-value is 1 and surfactant consumption remains low. Flushing the contaminated soil with the 5% Tergitol solution removed 97% of the initial amount of DNAPL, mainly as dissolved (53%). However, the number of PV of surfactant solution injected was coarsely twice the number used for strong CAPB-SDS foams and surfactant consumption 200-times higher. Finally, spreading risks and the treatment of the recovered fluids must be taken into consideration for practical applications, since the management of two separated liquid phases (as it is the case for PT operations) is better than an aqueous solution with dissolved and stabilized contaminant. Risks, treatment tools and costs differ strongly (Fatin-Rouge and Ahmed Mohamed, 2014; US EPA, 1997). The use of CAPB-SDS foams allowed recovering the DNAPL almost exclusively as a pure phase with very low dissolved contaminant concentrations. A simple treatment using a liquid phases separator is expected after foam destabilization. However, these benefits require higher injection pressures.

### 7.5.3 Cell-experiments with DNAPL-contaminated soil

Several 2D-experiments were carried out in a glass cell in order to observe the behaviour of foam in DNAPL-contaminated soil and to define the best conditions for DNAPL recovery. A dramatic change was observed in gas and DNAPL propagation depending on how weak or strong the foams were. Weak foams propagated without

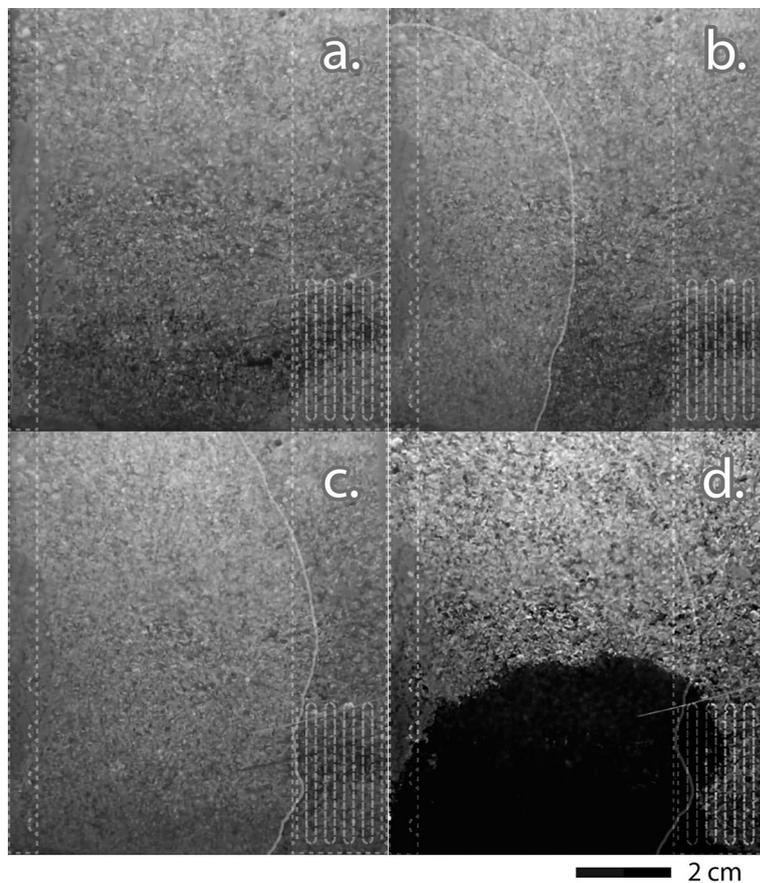
foam front, but a preferential vertical flow happened which was unable to push efficiently the DNAPL. In contrast, when pre-generated foams were injected, strong foams were observed spreading everywhere they could around injection points, as shown in fig. 7.13.



**Figure 7.13:** Scheme of possible set-up for field application. In the saturated zone (blue), injected foam (white) would push the DNAPL (black) to recovery wells where it would be pumped.

Injecting the pre-generated foam at the bottom of the cell resulted in a foam dome expanding around the injection point. However, as the foam dome was expanding, some slipped under the DNAPL and a fraction of the latter was lifted up and could not be easily recovered. Moreover, considering the relation between the duration of the injection ( $t$ ) and the propagation length of the foam from the injection well in the 3D-cell, we observed that when using a cylindrical instead of a punctual foam-diffuser, the average distance of the foam propagation varied as  $t^{1/2}$  or  $t^{1/3}$ , respectively. Hence, a screened injection well was preferred. As shown in fig. 7.14 a,b,c the foam was expanding in a strong and flat vertical front. The DNAPL was efficiently pushed along the horizontal axis towards the recovery wells, without fragmentation. The foam front progressed at the same velocity either in contact with the DNAPL (lower part) or not (upper part), because as long as foam destabilizes it stops progressing elsewhere until pressures equalize. At the end of the experiment, 78% of the DNAPL was recovered outside the cell as pure phase and 4% was removed as dissolved. However, as observed in fig. 7.14 c, when the foam reached the recovery well and stopped, some DNAPL was trapped behind it and could not be recovered. On the basis of this experiment, the calculated surfactant mass required using the strong foams was  $28 \text{ g kg}^{-1}$  of recovered DNAPL, which is several orders of magnitude lower than expected for the DNAPL dissolution (Atteia *et al.*, 2013). After the foam treatment, 3.5 PV of Tergitol (5%w) were then injected to keep on removing the remaining DNAPL. As strong foams reduce water permeability into porous media by several orders of magnitude (Bernard and Jacobs, 1965), the Tergitol solution and

the dissolved contaminant remained confined between the injection and recovery wells (fig. 7.14 d). As shown previously (Hirasaki *et al.*, 1997a), this strategy offers a better efficiency and reduces spreading risks. This supplementary solubilizing step increased the removal yield up to 88%. The absence of DNAPL fragmentation during



**Figure 7.14:** a., b., c.: Time lapse photographs (0, 30 and 60 min) of strong foam propagation during 2-D experiments in the presence of DNAPL (darker at the bottom) ( $[CAPB-SDS]=0.05\%$ , ex-situ foam,  $FQ=75\%$ ,  $Q_{foam}=40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ). d. Tracer diffusion showing how the solubilizing solution was distributed. Dashed structures are injection and recovery wells on the left and right respectively.

the treatment is promising in relation to the rebound effects generally observed in plume after treatments (Stroo *et al.*, 2012). Further experiments showed that strong CAPB-SDS foams may be generated *in situ*, despite high amounts of contaminant. However, getting favorable capillary conditions for foam generation took 10 times longer, requiring more surfactant solution.

## 7.6 Conclusions

Strong CAPB-SDS foams were shown to be very effective for the recovery of a COC DNAPL as pure phase at low surfactant concentration. Their effectiveness was the result of high capillary numbers even at low velocity. Strong and flat fronts developed

around injection wells, without DNAPL fragmentation or enhanced dissolution. Macro-physical mechanisms to lower  $\nabla P$  were explored in this work. Pressure gradients were decreased using CO<sub>2</sub> as gas instead of air or lowering the gas fraction of foam below its critical value. These changes did not affect removal yield, however, they increased the surfactant consumption and may decrease foam propagation rate. Work is currently carried out to further lower  $\nabla P$  using formulation. Further efforts to lower pressure gradients are carried out as reducing lamella resistance to mobilization through surfactant formulation has proven effective to lower the pressure gradient (Schramm and Green, 1995). First results are promising since foam propagation using other surfactants required lower  $\nabla P$ , while propagating faster and maintaining high removal efficiency.



## Adaptation de la technologie d'extraction pour les sols peu profonds

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2017b). Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *Journal of hazardous materials* 321, p. 247–255. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2016.09.017. Le candidat a contribué directement à la réalisation des essais, la collecte des données, l'interprétation des résultats et leur publication.

### 8.1 Résumé

Un procédé innovant combinant mousse de surfactant et lavage par du surfactant (SF) pour la remédiation d'un sol saturé peu profond contaminé par le résiduel d'une phase liquide dense non-aqueuse a été étudié à l'échelle du laboratoire. Premièrement, de la mousse a été formée par injection dans le sol du surfactant DHSS et d'azote en alternance (procédé SAG) à pression constante. L'effet de la consigne du gradient de pression ( $\leq 90 \text{ kPa m}^{-1}$ ) sur la récupération du DNAPL a été étudié. Le front de mousse a déplacé le DNAPL avec une propagation de type piston et rapide ( $1,8 \text{ m j}^{-1}$ ) en dépit des gradients de pression faibles. 34–60 % du résiduel de DNAPL a été extrait avec une faible consommation de surfactant ( $< 0,4 \text{ kg kg}^{-1}$  DNAPL éliminé). Ensuite, un agent solubilisant (Tergitol) a été injecté dans le sol, précédemment traité par la mousse, pour améliorer l'élimination du DNAPL. L'élimination a atteint 95 % après l'injection de seulement 2 PV d'agent solubilisant. À titre de comparaison, quand l'agent solubilisant a été injecté sans prétraitement par la mousse, 40 PV auraient été requis pour atteindre une élimination de 90 %. En considérant le procédé dans son ensemble, la technologie que nous avons développée demande dix fois moins de surfactant que la technologie de lavage traditionnelle. Cette technologie est particulièrement adaptée pour les sols très peu profonds où la pression d'injection doit rester faible pour éviter le soulèvement du sol.

## 8.2 Abstract

An innovative process combining surfactant foam and surfactant flushing (SF) for the remediation of a shallow saturated soil contaminated with a dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) residual was investigated at bench-scale. First, foam was formed by injecting DHSS surfactant and nitrogen in alternation in soil (SAG process) at constant pressure. The effect of pressure gradients set point ( $\leq 90 \text{ kPa m}^{-1}$ ) on DNAPL recovery was investigated. Foam front mobilized DNAPL with a piston-like fast propagation ( $1.8 \text{ m d}^{-1}$ ) despite the low pressure gradients. 34–60% of DNAPL residual was extracted with low surfactant consumption ( $<0.4 \text{ kg kg}^{-1}$  DNAPL removed). Then, a solubilizing agent (Tergitol) was injected into soil, previously treated with foam, to improve the DNAPL removal. It led a removal up to 95% whereas only 2 pore volume (PV) of solubilizing solution were injected. As a comparison, when the solubilizing agent was injected without foam pre-treatment, 40 PV would have been required to lead the removal up to 90%. Considering the overall treatment, the technology we developed requires ten times less surfactant than the traditional SF technology. This technology is especially suitable for very shallow soils where injection pressure has to be kept at a low level to avoid soil heaving.

## 8.3 Introduction

COC are hazardous common contaminants in soil and groundwater as a result of spillages. They percolate to the aquitard because of their high density and low solubility. In source zones, they are present as dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), where contaminants are long term released into groundwater as large plumes, which prevent the use of water. The natural removal of DNAPLs is estimated to last from decades to centuries (ITRC, 2002). Thus, DNAPLs are a persistent threat to human health and to the environment. PT technology is commonly used for DNAPL treatment. However, because of the DNAPL's high density, low solubility and high interfacial tension with water ( $\gamma_{o/w}$ ), PT is not effective for mass removal (NRC, 1994). SEAR can be used to complete removal after PT. Surfactant solution is injected in the aquifer to improve DNAPL's solubility through micellar solubilization, but it will also lead to unwanted  $\gamma_{o/w}$  lowering that may cause uncontrolled downward migration of the DNAPL (Fountain *et al.*, 1991). Moreover a high quantity of surfactant is usually needed (Atteia *et al.*, 2013), and technologies to remove DNAPL stabilized in micelles from wastewater are expensive (López-Vizcaíno *et al.*, 2012; Sabatini *et al.*, 1998). Consequently, there are still challenges: Many DNAPL-contaminated sites cannot be brought to regulatory criteria within a reasonable time frame, because of a lack in efficient technologies for their removal.

In the petroleum industry, foam technology has been used for the EOR in heterogeneous geological layers for decades. Many studies report fundamental knowledge about mechanisms involved in foam generation and propagation in pores of homogeneous and heterogeneous soils (Bertin *et al.*, 1999; Kovscek and Radke, 2003). Foam in porous media appears as gas bubbles separated by thin liquid films (lamellae) blocked at pore throats. These lamellae have to stretch to go through pores or break, opposing resistance to gas flow. This gives to the foam an important apparent viscosity that diverts flow from big pores to smaller ones. ISER using foam has similarities with EOR, but also major differences: On one hand, EOR takes place thousands meters bgs and is considered satisfactory when recovery yields reach 50–70%; On the other hand, ISER occurs only some meters bgs and remaining contaminant should be at the ppm level or less (Kilbane *et al.*, 1997). Hence ISER is more challenging, requiring low pressure injection to avoid soil fracturing (about  $100 \text{ kPa m}^{-1}$  of depth US EPA, 1993) while requiring better sweeping efficiency.

Foam can be used in two ways: firstly, as a blocking agent. Foam is used to block high permeability zones to improve treatment fluid sweeping in low permeability zones; or, secondly, as a mobility control agent. Foam is used as the treatment fluid, since it will propagate at the same velocity in all permeability zones (Bertin *et al.*, 1999). In a previous article (Maire *et al.*, 2015), the authors proved the efficiency of foam injection to mobilize a DNAPL pool to recovery wells in a saturated soil with minimal dissolution. Several parameters were shown to be adjustable in order to reduce the pressure gradient  $\nabla P$  required for foam propagation. However,  $\nabla P$  remained high and would have limited the use of this technology for deep soils or small highly contaminated zones, where a high wells density would have been economically acceptable.

In order to reduce the wells density, the  $\nabla P$  has to be lowered so that the pressure at the injection point does not exceed the pressure at which soil fractures and upheavals. Though this limiting pressure is critical for field applicability, it was scarcely considered in literature.

Field trials for EOR have shown that SAG process maintains good foam injectivity where continuous gas and solution injection (pre-made foam or co-injection foam) can lead to blockage (Blaker *et al.*, 1999). During this process, solution and gas slugs are injected alternately. This process allows for strong foam front (required to avoid gravity override) and low  $\nabla P$  for propagation because foam between front and injection well foam collapses during gas injection (Farajzadeh *et al.*, 2016). The gas and solution slugs ratio is the most critical parameter for a successful SAG (Salehi *et al.*, 2014), it should be finely tuned for each application in order to avoid the fingering of weak foam through strong foam front. The SAG process is recent

and most of the literature still describes the use of co-injection process (Shokrollahi *et al.*, 2014).

The only field assessment of foam ISER reported, to our knowledge, used a SAG process to generate foam (Hirasaki *et al.*, 1997a). Foam was used as a blocking agent that was formed in the most permeable horizon in order to divert surfactant solution to a less permeable horizon where the DNAPL was. The approach developed in our study is different in the way that foam is used as the mobile phase for pure phase COC recovery in a homogeneous horizon.

The injection was conducted using both SAG process and a constant pressure injection. During a constant pressure injection, the injected fluid flow fluctuates according to the permeability reduction caused by the foam present in soil. Indeed, it is reported that the gas injection flow must reach a certain threshold in order to generate strong foam in porous media (Gauglitz *et al.*, 2002). Foam strength then balances around a fixed value since, on the one hand, when strong foam appears in soil, the injection flow will decrease and foam generation will stop and, on the other hand, if foam gets too weak, injection flow will increase and strong foam will be generated. This process avoids total blocking and allows to maintain a good injectivity.

However, while in a previous work the DNAPL removal was  $>90\%$  due to  $\nabla P$  greater than  $1 \text{ MPa m}^{-1}$  (Maire *et al.*, 2015), here, lowering it below  $100 \text{ kPa m}^{-1}$  may bring a lower DNAPL removal. In this context, in order to complete the DNAPL elimination, we suggest to continue the foam injection with the injection of a surfactant solution able to dissolve residual DNAPL remaining after foam treatment. Due to the Jamin effect (increase in resistance to liquid flow in porous medium caused by the presence of gas bubbles) caused by foam in soil, the mobilization of solubilized DNAPL should be more efficient and less dangerous than traditional SEAR. To the best of our knowledge, this synergic coupling of foam and flushing was never reported. The closest work was reported by Cao *et al.* (2015) who injected two surfactants in alternation for EOR, the first one was injected in order to generate foam in soil, the second one was injected to lower  $\gamma_{o/w}$ . The efficiency of DNAPL extraction using foam coupled with SF will be assessed for  $\nabla P$  set points from 30 to  $90 \text{ kPa m}^{-1}$ . The foam injectivity and the DNAPL extraction will be compared for each  $\nabla P$ . Moreover, SF will be compared with or without foam pre-treatment.

Here, we present a novel foam-based remediation technology for DNAPL recovery that can be used for shallow soils. It aims at enhancing source zone remediation by pushing back the limits of pure phase recovery allowed by using PT, and improving SEAR treatment of the residual both in terms of risks and efficiency. It extends our previous innovative work where foam was used as a flushing fluid to recover the

DNAPL in a controllable way and with low contaminant dissolution in the aqueous phase. Here, special care is given to the field applicability of this technology in shallow soils. For the first time we describe the injection of a solubilizing solution after the foam flushing to further improve DNAPL removal.

## 8.4 Material and methods

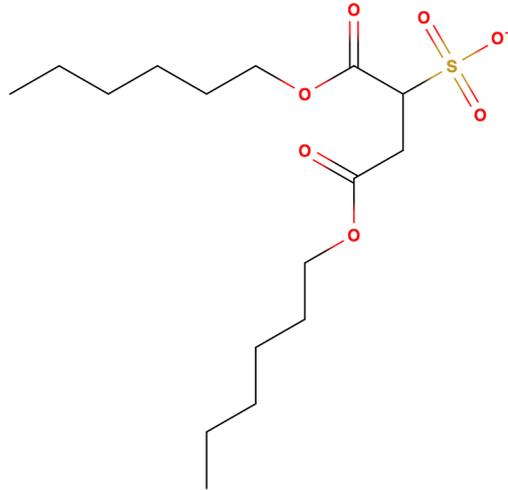
### 8.4.1 Soil and contaminant

The soil used in this study was taken from a polluted site in France, where a leakage of COC occurred in the late 1960s. A DNAPL of contaminants migrated into the soil, down to the aquitard's floor, situated 10 m below the surface. The soil was collected upstream from the DNAPL, in the same alluvial geological layer as the one in which it lays. The raw soil was sieved under running water in order to collect a selected fraction between 0.1 and 2 mm for the experiments. The soil porosity was 35%, its intrinsic permeability was  $40 \mu\text{m}^2$ . The natural organic content of the soil was found to be insignificant. Soil samples were contaminated by the black DNAPL pumped from the site. The DNAPL density was  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$  and its main components were hexachlorobutadiene (58%), hexachloroethane (16%), perchloroethylene (8%), and pentachlorobenzene (3.5%). Additional information about soil and contaminants characteristics can be found elsewhere (Maire *et al.*, 2015).

### 8.4.2 Chemicals

The blend of surfactant (CAPB/SDS) that was shown to be a very good foaming agent in previous work (Maire *et al.*, 2015) was not able to generate strong foam when injected using the SAG process. In fact, mechanisms for foam formation are different: During the injection of pre-made foam or co-injection of solution and gas, the water content of foam is held constant. On the contrary, during SAG, the cyclic injection of solution and gas modifies the soil saturation alternately (Afsharpoor *et al.*, 2010). During gas injection in SAG mode, the capillary pressure can exceed the limit capillary pressure ( $P_c^*$ ) at which foam lamellae collapse.  $P_c^*$  depends among other parameters on the surfactant nature (Khatib *et al.*, 1988). For SAG EOR, the success depends on the surfactant ability to withstand extreme capillary pressures happening during gas injection (Kibodeaux and Rossen, 1997). Consequently, we assessed several formulations. One of them, containing dihexylsulfosuccinate (DHSS, Aerosol MA-80, Cytec, anionic, CMC=1.5%, fig. 8.1), previously reported (Hirasaki *et al.*, 1997b), was the most effective foaming agent during SAG in this contaminated soil. DHSS quickly lowers the interfacial tensions due to its short and ramified

hydrophobic tails. However, this formulation will have to be further improved in future work as the surfactant is not highly biodegradable (Franzetti *et al.*, 2006)<sup>1</sup> and a high concentration is required (4% compared to 0.05% for CAPB/SDS in previous work (Maire *et al.*, 2015). Another surfactant, Tergitol 15S9 (Sigma, non-ionic, CMC=0.005%), was used as the solubilizing agent during surfactant flushing. Since water on the study site contained  $[\text{NaCl}] = 9 \text{ g l}^{-1}$ , the water used for the experiments and the prepared solutions contained NaCl at the same level. Acetone (HPLC grade, Fisher) was used for spectrophotometric measurements. Compressed nitrogen (purity > 99,999%) was supplied by Air Liquide.



**Figure 8.1:** DHSS structure (This figure was not presented in the original article).

### 8.4.3 DNAPL solubility measurement

A surfactant solution (10 ml,  $[\text{DHSS}] = 4\%$  in saline) and an excess of DNAPL (500  $\mu\text{l}$ ) were mixed in closed glass tubes. Tubes were shaken for 24 hours, then the DNAPL solubilized fraction was measured using spectrophotometric measurement of the aqueous phase (Maire *et al.*, 2015).

### 8.4.4 Interfacial tension measurement

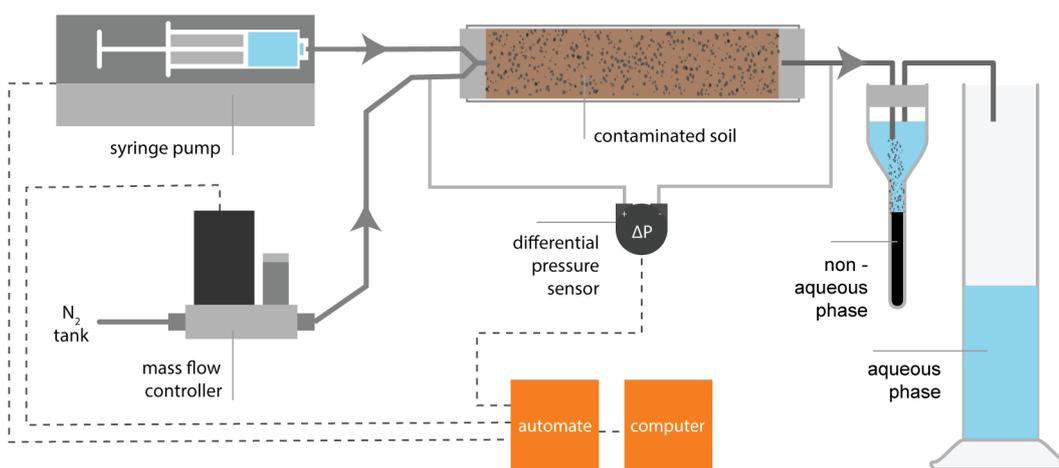
The IFT between DNAPL and aqueous phase ( $\gamma_{o/w}$ ) was measured by the pendant drop method (Tropea and Yarin, 2007). Briefly, the extremity of a capillary glass (o.d. = 1.65 mm) containing DNAPL was plunged in surfactant solution. DNAPL was slowly released (1–10  $\text{ml h}^{-1}$ ) using a syringe pump (Pilot A2, Fresenius Vial) to form drops of DNAPL at capillary extremity. Drops formation was video recorded and images of drops hanging before they fall down were extracted. Those images were

1. DHSS is not "readily biodégradable" in the terms of OECD 301D method (Biodegradation closed bottle test). However, aerobic tests confirmed DHSS biodegradability (Fiorenza, 2000).

imported in software ImageJ (Schneider *et al.*, 2012) to perform IFT-measurement using dedicated plugin (Daerr and Mogne, 2016).

### 8.4.5 Experimental set-up

The experimental set-up used for the remediation experiments is summarized in fig. 8.2.



**Figure 8.2:** Schematic representation of the experimental set-up for foam and surfactant injection in DNAPL contaminated soil.

The soil was packed into a vertical glass column (i.d.: 3.6 cm), partly filled with saline to enable a good settlement without entrapped air. While filling, a known volume of DNAPL (0.2 PV) was introduced and mixed with the soil, then compacted by hitting the column with a rubber stick. The soil sample was held in place using plastic grids. The total soil sample length was 15 cm (1 PV = 52 ml). In order to mimic field application where the DNAPL pools and residual will be pushed laterally, the column was set horizontally. The system was let for one hour before starting the treatment. Surfactant solution and gas were injected from one side. Effluent outflowed at the other side at the atmospheric pressure and was directed to a phase separator (Maire *et al.*, 2015).

In order to keep a low injection pressure, foam was formed in soil using SAG process. Moreover, the injection occurred at a constant pressure instead of a constant flow. Cycles of 1/6 PV solution and 1/3 PV gas were injected alternately. Solution and gas were injected using a syringe pump (Pilot A2, Fresenius Vial,  $Q_{max} = 3 \text{ ml min}^{-1}$ ) and a mass flow controller (SLA5850, Brooks,  $Q_{max} = 70 \text{ sccm}$ ) respectively. The pressure at the injection point was monitored using a differential pressure sensor (MPX5010DP and MPX5100DP, Freescale). A custom program on a computer, linked to an automate (Arduino Uno, Arduino) was used to control the injection cycles and

to suspend temporarily the injection when the pressure exceeded the pressure set point.

Before the foam injection, for every prepared column, six cycles were realized with saline (without surfactant) and gas to make sure that the introduced DNAPL could not be mobilized by water only, and to calculate the MRF (see section 8.4.7). Then, surfactant solution ([DHSS]=4% in saline) and gas were alternatively injected in soil in order to generate foam. MRF and DNAPL recovery were recorded after each cycle. The experiment was stopped when the foam front reached the column outflow.

Four  $\nabla P$  set points were studied (30, 50, 70 and 90 kPa m<sup>-1</sup>). Two replicates were carried out for each  $\nabla P$  set point. One more experiment was carried out by gradually increasing  $\nabla P$  set point from 30 to 90 kPa m<sup>-1</sup> during the experiment.

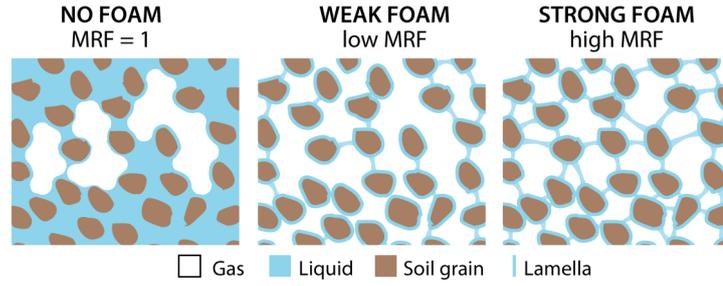
For  $\nabla P=30$  and 90 kPa m<sup>-1</sup>, the foam injection was completed by the injection of a solubilizing solution ([Tergitol]=10% in saline). Tergitol injection was done at the same  $\nabla P$  set point as the foam injection. The effluent was recovered in different glass tubes in order to quantify the solubilized DNAPL outflow.

#### 8.4.6 Mass balance for DNAPL

Mass balance calculations were performed from the DNAPL extraction results. As shown in Maire *et al.* (2015), the experimental set-up made possible the measurement of contaminants still present in the treated soil, as recovered in the phase separator as a pure phase and as dissolved in the water phase of foam. A spectrophotometric method described elsewhere (Maire *et al.*, 2015) was used to determine the DNAPL concentration. The initial mass of DNAPL introduced into the soil being known, mass balance calculations were performed. Using the spectrophotometric determinations described below, the lost amounts were found negligible (<1%).

#### 8.4.7 MRF calculation

The mobility reduction factor (MRF) shows how the lamellae of foam prevent the gas propagation in soil. The highest the lamellae density in soil is, the biggest the MRF will be (fig. 8.3). MRF was calculated for each injection cycle.



**Figure 8.3:** Schematic representation of the three foam types in porous media Dholkawala *et al.* (Adapted from 2007).

The MRF is calculated from the ratio of apparent gas viscosity in presence and in absence of foaming surfactant solution:

$$\text{MRF} = \frac{\mu_{app,foam}}{\mu_{app,nofoam}} \quad (8.1)$$

$\mu_{app,foam}$  and  $\mu_{app,nofoam}$  are the apparent viscosity during the injection with and without surfactant respectively (Pa s).

The apparent viscosity depends on soil characteristics (constant value for experiment) and the pressure difference across the column ( $\Delta P$ , Pa) to fluid flow ( $Q$ ,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) ratio.

$$\mu_{app} = \frac{kA}{L} \frac{\Delta P}{Q} = \text{constant} \times \frac{\Delta P}{Q} \quad (8.2)$$

$k$  is the soil permeability ( $\text{m}^2$ ),  $A$  ( $\text{m}^2$ ) and  $L$  (m) are the column sectional area and length respectively.

Since in the literature most injection experiments are of constant flow type ( $Q_{foam} = Q_{nofoam}$ ), MRF (dimensionless) is often expressed in its simplified form:

$$\text{MRF} = \frac{\mu_{app,foam}}{\mu_{app,nofoam}} = \frac{\text{constant} \times \frac{\Delta P_{foam}}{Q}}{\text{constant} \times \frac{\Delta P_{nofoam}}{Q}} = \frac{\Delta P_{foam}}{\Delta P_{nofoam}} \quad (8.3)$$

For experiments where foam is injected at a constant pressure ( $\Delta P_{foam} = \Delta P_{nofoam}$ ), MRF can be simplified this way:

$$\text{MRF} = \frac{\mu_{app,foam}}{\mu_{app,nofoam}} = \frac{\text{constant} \times \frac{\Delta P}{Q_{foam}}}{\text{constant} \times \frac{\Delta P}{Q_{nofoam}}} = \frac{Q_{nofoam}}{Q_{foam}} \quad (8.4)$$

However, for the highest set points, without foam, the set point could not be reached because of the pump flow limitation. Then, to be rigorous, MRF-values were calculated without presuming neither  $\Delta P_{foam} = \Delta P_{nofoam}$  or  $Q_{foam} = Q_{nofoam}$ , but from measured flows and pressures:

$$\text{MRF} = \frac{\mu_{app,foam}}{\mu_{app,nofoam}} = \frac{\text{constant} \times \frac{\Delta P_{foam}}{Q_{foam}}}{\text{constant} \times \frac{\Delta P_{nofoam}}{Q_{nofoam}}} = \frac{Q_{nofoam}}{Q_{foam}} \frac{\Delta P_{foam}}{\Delta P_{nofoam}} \quad (8.5)$$

with  $Q_{foam} = V_{slug}/t_{foam}$  and  $Q_{nofoam} = V_{slug}/t_{nofoam}$

where  $V_{slug}$  ( $\text{m}^3$ ) is the gas slug volume (1/3 PV),  $t_{foam}$  and  $t_{nofoam}$  (s) are the time required to inject gas slug with and without surfactant respectively,  $\Delta P_{foam}$  and  $\Delta P_{nofoam}$  (Pa) are the average pressure during gas injection with and without surfactant.

## 8.5 Results and discussion

### 8.5.1 DNAPL solubilization by DHSS

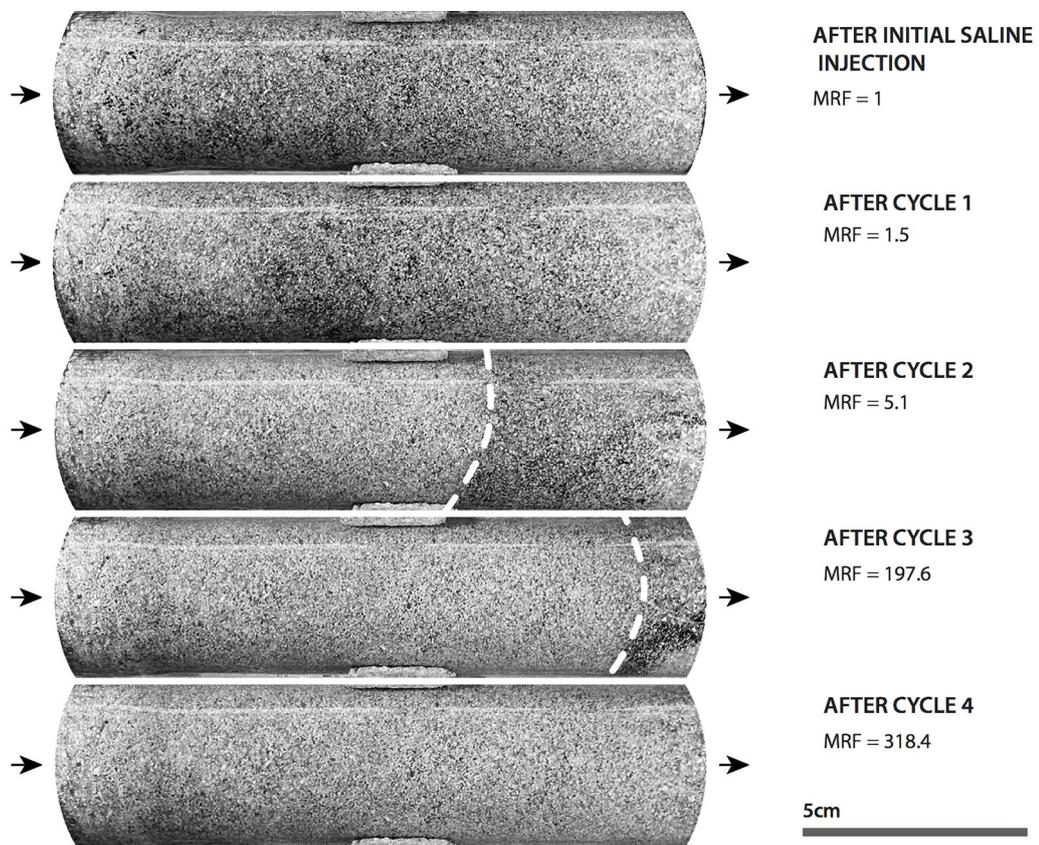
DNAPL solubility in water is  $0,35 \pm 0.07 \text{ g l}^{-1}$ . In 4% DHSS, it is  $4.4 \pm 0.7 \text{ g l}^{-1}$ . During experiments, 0.67 PV were injected before the foam front reached the column exit and 3% of initial DNAPL amount could have been dissolved in the DHSS solution.

### 8.5.2 $\gamma_{o/w}$ lowering by DHSS

$\gamma_{o/w}$  between DNAPL and saline was  $21.2 \pm 1.7 \text{ mN m}^{-1}$ , but it decreased to  $0.9 \pm 0.1$  in presence of 4% DHSS. This coincides with the previously reported value of  $0.56 \text{ mN m}^{-1}$  between PCE and a blend of dihexyl-/dioctyl-sulfosuccinate (4:1, 4%w) (Pennell *et al.*, 1996).

### 8.5.3 DNAPL recovery by foam injection

Foam propagates as a visible flat front (fig. 8.4) that pushes DNAPL away to outflow. This behavior was observed in previous work (Maire *et al.*, 2015) and is in agreement with Lenormand *et al.* (1988) who predict a gas displacement at the transition between capillary fingering and stable displacement for the viscosity and capillary number observed here. Front flattening is only possible when foam withstands DNAPL contact and gains an important viscosity. For all set points assessed, four cycles (0.67 PV solution and 1.33 PV gas) were needed for the foam front to reach the column outflow. A little more than 1 PV of gas was injected, indicating that only a small fraction was not stabilized as a foam. After foam injection, gas saturation was  $79 \pm 5\%$  of PV, no significant trend was observed between  $\nabla P$  set point and the final gas saturation.



**Figure 8.4:** Photographs of foam propagation and black DNAPL displacement (from left to right) after each SAG cycle. Set point =  $70 \text{ kPa m}^{-1}$ . When clearly visible, foam front was emphasized by a white dotted line.

During all the experiments, MRF increased with the number of injection cycles achieved (fig. 8.5). This increase seems to be delayed when compared to DNAPL recovery, i.e. most of the DNAPL was extracted during the first cycles while MRF-values were still low. After cycle 2, DNAPL has been efficiently pushed by the foam front while the MRF was still low (fig. 8.4). After cycle 3, 30 to 40 % of DNAPL

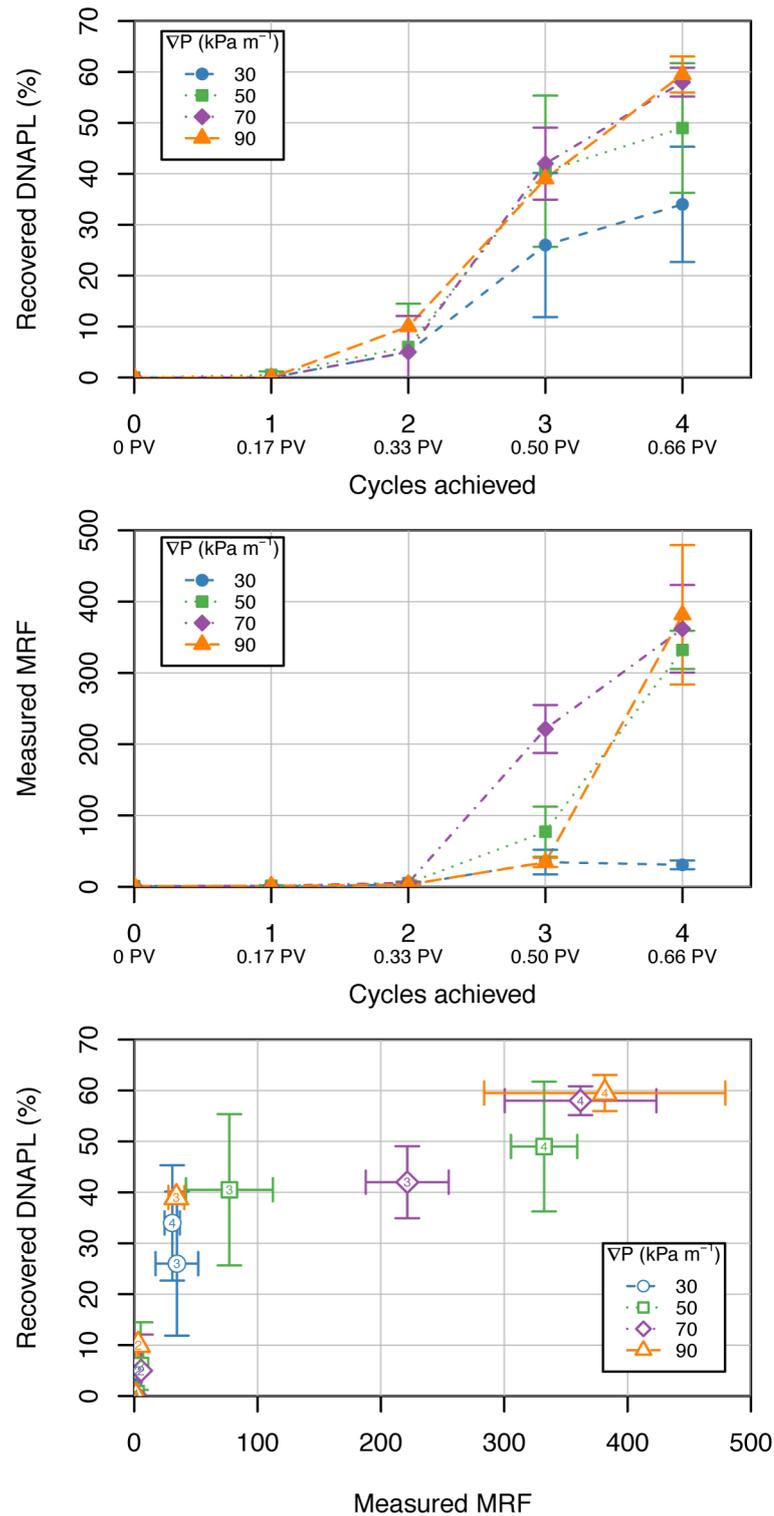
originally in place (OIP) was recovered while  $MRF < 50$ . Moreover, the high MRF values reached on the last cycles (300 to 400) did not translate in such an important increase in recovered DNAPL.

DNAPL seems to be mobilized only at the foam front (fig. 8.4). At first, the DNAPL trapped by capillary forces is released because of the presence of surfactant that lowers  $\gamma_{o/w}$ . Lowering  $\gamma_{o/w}$  in presence of surfactant was shown to be an effective phenomenon for non-miscible mobilization of DNAPL (Martel *et al.*, 1998d; Pennell *et al.*, 1994, 1996; Rathfelder *et al.*, 2003). Then, the gas bubbles penetration into soil pores pushes forward released DNAPL. Both phenomena contribute to the piston-like displacement of DNAPL at the foam front.

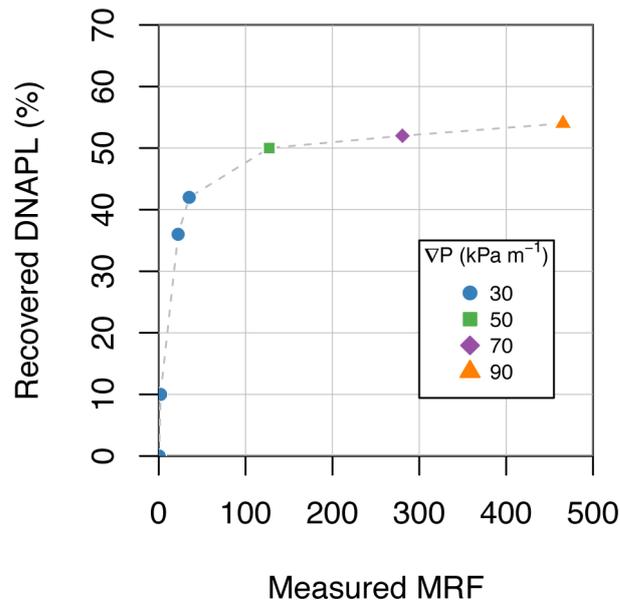
As foam propagates, stronger foam may appear at the back of foam front since the DNAPL that may have negative effect on foam formation has been partially removed. This strong foam increases MRF-value. It is unclear from previous experiments whether foam strengthening at the back of the front is playing a significant role in DNAPL recovery. So, an additional experiment was led (fig. 8.6): four injection cycles were done with set point  $30 \text{ kPa m}^{-1}$ , then it was gradually increased to 50, 70 and  $90 \text{ kPa m}^{-1}$  in the next cycles. The four cycles with  $\nabla P = 30 \text{ kPa m}^{-1}$  propagated the foam front up to the outflow and 42% of DNAPL-OIP were recovered, while the maximal MRF-value was 35. The next cycles with an increased  $\nabla P$  allowed a maximal DNAPL recovery of 54% while the MRF-value reached 465. Between the last cycle at 30 and the one at  $90 \text{ kPa m}^{-1}$ , the MRF-value was multiplied by 13 while only 12% more DNAPL-OIP were recovered. This confirms that, in these conditions, the MRF increase at the back of the front does not play a major role in DNAPL recovery.

Since DNAPL mobilization occurs mostly at foam front, foam injection can be limited to one pass and the treatment could be completed in a short time. Foam front propagated in the column at the average velocity of  $1.8 \pm 0.7 \text{ m d}^{-1}$ . We did not observed any significant trend between foam front propagation velocity and  $\nabla P$  set point. Keeping injecting foam once the front reached the recovery well, even with higher set point, might not be economically relevant given the small amount of DNAPL recovered afterwards.

However, even if it is not the primary phenomenon for DNAPL mobilization, a high MRF is important for the treatment to be successful. A high MRF-value indicates that strong foam is present in the soil and that all pathways by which gas could flow are occupied by foam. This is critical because it promotes lateral propagation of foam. The foam front has to reach the outflow for the process to be complete. In weak foam (low MRF), gas would not be sufficiently stabilized by lamellae and the gravity override would limit the lateral propagation of the foam. Jeong and Corapcioglu



**Figure 8.5:** Top: Recovered DNAPL as a function of the number of cycles achieved and the volume of solution injected. Middle: Measured MRF as a function of the number of cycles achieved and the volume of solution injected. Bottom: Recovered DNAPL as a function of the measured MRF (Number in symbol is the cycle number).



**Figure 8.6:** Recovered DNAPL as a function of the measured MRF for the increasing  $\nabla P$  set points experiment.

(2005) studied forces acting on TCE mobilization by foam in a glass micromodel. Their results show that extracted TCE amount does not depend on  $\gamma_{o/w}$  lowering only, but also on a sufficient foam viscosity to sweep all the pores (front flattening) and not only preferential pathways (fingering). Similar conclusions were drawn by Cao et al. (Cao *et al.*, 2015) who studied enhanced oil recovery in glass micromodel and sand packs.

Final DNAPL recovery seems to be correlated to the  $\nabla P$  applied for injection (fig. 8.5). For  $\nabla P=30 \text{ kPa m}^{-1}$ , final MRF-value was 30 and DNAPL recovery 34%, while for  $90 \text{ kPa m}^{-1}$ , final MRF was 381 and DNAPL recovery 60%. Two mechanisms may be considered: (1) The highest  $\nabla P$  could have pushed out gas bubbles in smaller soil pores. The gas would have then moved out more DNAPL. However, final gas saturation in column did not show significant relationship with  $\nabla P$  set point. It can be concluded that gas did not entry smaller pores at higher  $\nabla P$ . (2) Since gas saturation was the same, then, for the highest  $\nabla P$  the solution may have flowed faster across the pathways that were not occupied by foam (small pores and around gas bubbles). A better sweeping with surfactant solution may cause a better DNAPL recovery.

Final recovery does not increase linearly with  $\nabla P$  set point (fig. 8.5). The capillary number ( $N_{Ca}$ , dimensionless) is commonly used to quantify the potential mobiliza-

tion of organic phases trapped in a porous medium (Jeong, 2005). It is expressed this way:

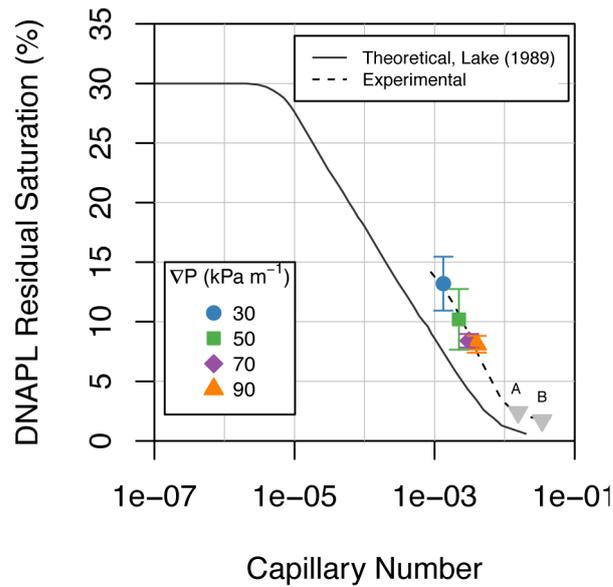
$$N_{Ca} = \frac{u\mu_{app}}{\gamma \cos \theta} = \frac{k\nabla P}{\gamma} = \nabla P \times \text{constant} \quad (8.6)$$

where  $\mu_{app}$  is the injected fluid apparent viscosity (Pa s),  $u$  is the fluid velocity ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\gamma$  is the tension at the DNAPL/solution interface ( $\text{N m}^{-1}$ ),  $k$  is the intrinsic permeability of medium ( $\text{m}^2$ ) and  $\nabla P$  is the pressure gradient ( $\text{Pa m}^{-1}$ ).

When  $k$  and  $\gamma_{o/w}$  are unchanged, then the capillary number is a linear function of  $\nabla P$ . However, Lake (1989) linked final wetting and non-wetting phases saturations to capillary number and showed that the relationship was not linear (Figure 6). Below  $N_{Ca} < 10^{-5}$  (e.g. during PT), the DNAPL residual after treatment is constant (30%). Between  $10^{-5}$  and  $10^{-2}$ , the residual saturation after treatment decreases according to a logarithmic law. The residual saturation will decrease as  $\nabla P$  increases or  $\gamma_{o/w}$  decreases. A first part of the DNAPL can be easily extracted, but the effort to extract more DNAPL will increase exponentially ( $N_{Ca}$  has to be multiplied 10 times to decrease the saturation rate and bring it to 8%).

Capillary numbers were calculated for experiments and added onto fig. 8.7. Two more points labelled "A" and "B" obtained from previous work in similar conditions (unpublished) were also added. A is the result of a DHSS SAG injection at a constant pressure of  $350 \text{ kPa m}^{-1}$  and B is the result of an injection of a pre-made DHSS foam. Experimental points describe the same logarithmic behavior than theoretical points though a slight shift (due to different pore size distribution; Lake, 1989) can be observed. The relationship between  $N_{Ca}$  and DNAPL residual saturation was fitted by exponential curve ( $15.31 \times \exp(-\nabla P/0.8867) + 1.935$ ). While  $\nabla P$  was multiplied by 3 between  $\nabla P = 30$  and  $90 \text{ kPa m}^{-1}$ , the final saturation decreased modestly from 13.2 to 8.1%. As described in previous work for another surfactant (Maire *et al.*, 2015), DHSS surfactant is suitable for higher DNAPL recoveries but injection pressure set point required might be incompatible with shallow soils treatment.

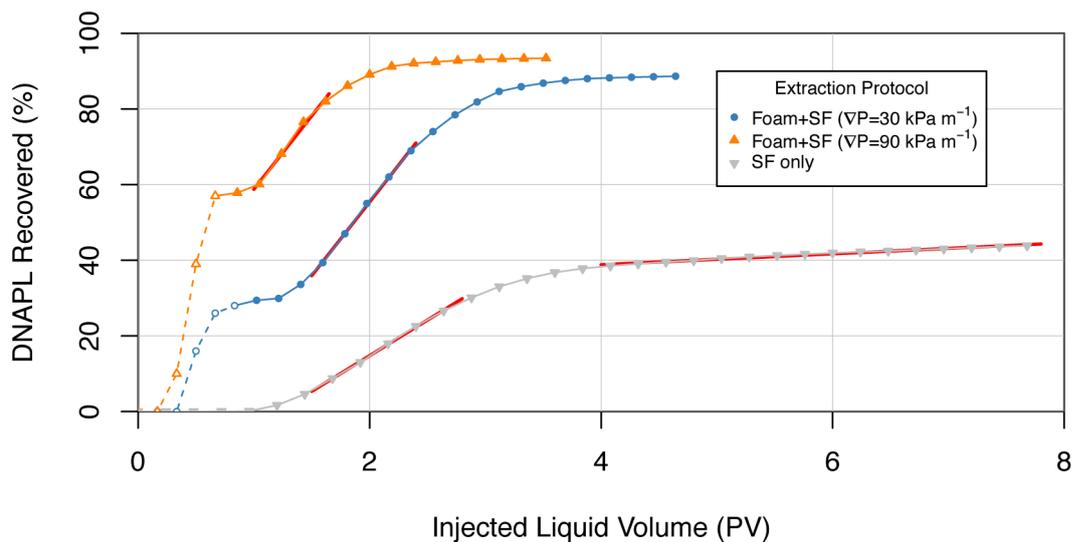
Hence, (1) DNAPL is primarily mobilized at the foam front due to the  $\gamma_{o/w}$  reduction. (2) Foam strength (MRF) has not a critical effect on DNAPL extraction, but it is important for foam to have a good lateral propagation to reach the recovery well. (3) The higher the  $\nabla P$  is, the higher the extracted DNAPL will be, but according to an exponential relationship and only up to a certain value.



**Figure 8.7:** Residual saturation of DNAPL as a function of capillary number (from Lake, 1989), experimental data from this work and from unpublished work (A: DHSS SAG foam injection at 500 kPa m<sup>-1</sup>, B: Pre-made DHSS foam injection).

#### 8.5.4 Residual DNAPL extraction after foam treatment by SF

Once the foam treatment is completed, a solution of 10% Tergitol was injected. This formulation was chosen because it proved to be efficiently able to solubilize DNAPL. It will be used to compare the efficiency for the SF treatment with or without a foam pre-treatment (fig. 8.8).

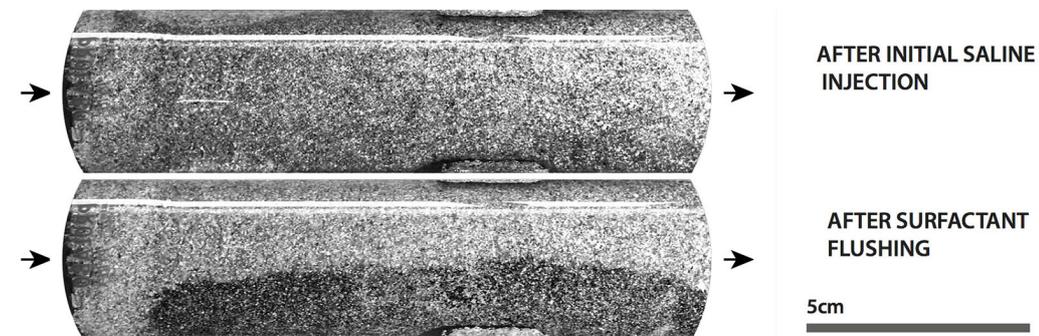


**Figure 8.8:** DNAPL extraction as a function of injected solution volume for foam+SF protocol and SF-only protocols. Empty marks and dashed lines are the extraction by the foam process. Solid marks and lines are the extraction by the flushing process.

When SF is preceded by foam treatment, 85% of the DNAPL residual in place after foam pre-treatment is extracted (fig. 8.8). For set point  $\nabla P=30 \text{ kPa m}^{-1}$ , extracted DNAPL increased from 28 to 89% after 3 PV of solubilizing solution injected. For set point  $\nabla P=90 \text{ kPa m}^{-1}$ , it increases from 57 to 95% after 2 PV injected. The two curves show a linear region where the solubilization is maximal. The slope is identical ( $38.9\% \text{ PV}^{-1}$  or  $130 \text{ g DNAPL l}^{-1}$ ) for the two  $\nabla P$  set points assessed. Since the final gas saturation was identical, the Jamin effect improved the treatment in the same way.

The set point for SF not preceded by foam experiment was set to  $\nabla P=30 \text{ kPa m}^{-1}$ , however this pressure was never reached and the injection was limited by the maximal pump flow of  $3 \text{ ml min}^{-1}$ .

If foam is not present in soil, two dissolution regimes can be distinguished on the curve (fig. 8.8): (1) between 0 and 4 PV, the slope indicates a fast dissolution, though 2 times slower than in the presence of foam ( $18.8\% \text{ PV}^{-1}$  or  $65 \text{ g l}^{-1}$ ). The extraction is 40% after 4 PV. (2) After 4 PV, the dissolution stabilizes to a slower regime ( $1.44\% \text{ PV}^{-1}$ , or  $5 \text{ g l}^{-1}$ ) because the surfactant lowered  $\gamma_{o/w}$  and caused the sinking of the DNAPL residual to the bottom of the column (fig. 8.9). Then the solubilizing solution only goes through the hydrophilic part of the column and the dissolution only occurs at the reduced interface between the two phases. This uncontrolled mobilization is the main danger of SF (Atteia *et al.*, 2013). The extrapolation of the second slope shows that about 40 PV of solubilizing solution would be needed to reach an extraction of 90%.



**Figure 8.9:** Initial (top) and final (bottom) DNAPL repartition for SF without foam.

The DNAPL sinking was not observed in the presence of foam because the Jamin effect slowed it down. This enabled to maintain a high exchange surface that is necessary for an efficient solubilization (Wu *et al.*, 2016).

The foam / SF treatment offers several advantages over traditional SF: (1) the foam process extracts a fair amount of DNAPL, residual amount to be removed by SF is smaller. (2) After foam injection, gas fills  $79 \pm 5\%$  of PV, less solution is needed to

**Table 8.1:** Surfactant consumption and DNAPL removal yield for the different treatments investigated.

	Consumption for the foam treatment (kg surf. kg <sup>-1</sup> DNAPL)	Consumption for the SF treatment (kg surf. kg <sup>-1</sup> DNAPL)	Consumption for the whole process (kg surf. kg <sup>-1</sup> DNAPL)	Overall extraction yield (%)
Foam + SF (30 kPa m <sup>-1</sup> )	0.37	1.96	1.46	89
Foam + SF (90 kPa m <sup>-1</sup> )	0.15	2.45	1.04	95
SF alone (extrapolated > 8 PV)	/	~14	~14	~90

replace the solution contained in the soil. (3) Gas bubbles remain in the center of the biggest pores, they divert the solution from preferential pathways and force it to flow through the smallest pores and against the walls of the bigger pores, i.e. where the residual DNAPL is. (4) Gas bubbles maintain high exchange surface for solubilization by preventing DNAPL droplets downward migration and coalescence.

Surfactant consumptions were calculated for each phase of the treatment and compared (table 8.1). Foam injection is the less consuming phase of the process (<0.4 kg surfactant kg<sup>-1</sup> DNAPL recovered). Considering the whole treatment, foam-SF consumes 10 times less surfactant than SF alone, and it enables better removal yields in shorter times. While 14 kg surfactant kg<sup>-1</sup> DNAPL removed might seem high, this value is in accordance with field experiments reported in literature: According to Atteia *et al.* (2013), SF gives moderate results for chlorinated solvents and surfactant consumption can reach values as high as 200 kg surfactant kg<sup>-1</sup> DNAPL removed.

Finally, while 2 or 3 PV of wastewater would have been generated during the foam-SF treatment, 40 would have been produced during the SF treatment alone. This difference is important since the treatment of soil-leachates is challenging and expensive. Significant portion of operating costs of SF (as high as 38%) is associated to wastewater treatment (NAVFAC, 2002). Indeed, the inexpensive air or stream stripping has moderate efficiency since the surfactant generates foam during treatment and stabilizes the contaminant in the aqueous phase. Expensive membrane-based / pervaporation technologies to selectively separate volatile contaminants from the aqueous stream or off-site management (300 to 800 \$ m<sup>-3</sup> NAVFAC, 2002) are usually required. Moreover, foam promotes non-miscible DNAPL recovery, and most of the DNAPL can be separated from water with simple decantation.

## 8.6 Conclusions

The foam process allows to quickly enhance pure DNAPL recovery after PT operations. Two factors were shown to play a crucial role in the DNAPL mobilization by foam : low  $\gamma_{o/w}$  is required so that DNAPL is released from capillary trapping, and sufficient foam strength (high MRF) is required for good foam lateral propagation. Using the foaming formulation investigated here, the foam treatment enables to extract quickly 34 to 60% of DNAPL residual after PT as a pure phase easy to separate from wastewater and with very low surfactant consumption. The DNAPL recovery increased as  $\log(\nabla P)$ . The deeper the treatment occurs, the better the DNAPL recovery is since higher pressure gradient leads to increased capillary numbers for the flushing foam. However, results show that the foam treatment is also suitable for shallow soils thanks to the SAG process at constant injection pressure. The propagation velocity measured in a  $40 \mu\text{m}^2$  permeability soil with  $\nabla P$  as low as  $30 \text{ kPa m}^{-1}$  was  $1.8 \text{ m d}^{-1}$ . However, for very shallow soils, low pressure gradient has to be used in order to avoid soil heaving, then DNAPL recovery might not be maximal after foam treatment. To further achieve DNAPL recovery, a solubilizing solution can be injected after foam flushing. For the highest  $\nabla P$  set point assessed ( $90 \text{ kPa m}^{-1}$ ), the foam-SF treatment enabled to recover  $>90\%$  of initial DNAPL amount with a 2 PV injection of surfactant solution and a surfactant consumption of  $1 \text{ kg surfactant kg}^{-1}$  of recovered DNAPL. This process is economically appealing when compared to traditional surfactant flushing : Surfactant consumption and volume of effluent produced are ten times lower using successive flushing with foam and surfactant solution instead of the latter treatment alone, thanks to enhanced pure phase recovery and sweeping efficiency. Moreover, foam pushes the DNAPL in a controlled manner and heavy precautions taken for zone confinement during traditional SF might be lightened. Our main objectives are now: to enhance formulation to reduce the concentration of surfactant needed, to assess this process on soil of different permeabilities since the recovery rates might be affected and finally, to assess the process at field scale using a  $1000 \text{ m}^3$  *in situ* pilot.



# Évaluation terrain de la technologie d'extraction

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P. Y., Dumestre, A. et Fatin-Rouge, N. (2018c). Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *Science of the Total Environment* 612, p. 1149–1158. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2017.08.309. Le candidat a contribué directement, pour la partie laboratoire, à la réalisation des essais, la collecte des données et l'interprétation des résultats. L'expérimentation sur le terrain a été réalisée par les partenaires industriels du projet, le candidat a été impliqué dans l'interprétation des résultats et a coordonné la rédaction de la publication.

## 9.1 Résumé

La mobilisation non-miscible et le lavage par la mousse ont été évalués en tant que technologies économes en surfactant, pour la récupération améliorée d'un résiduel de DNAPL sur un site contaminé par des composés chlorés lourds. Des expériences préliminaires dans des conditions bien contrôlées ont démontré les mécanismes en jeu dans ces technologies de remédiation et leurs limites. De plus, nous avons caractérisé les technologies en fonction de leur consommation en surfactant (par kilogramme de DNAPL récupéré) et la saturation finale en DNAPL atteinte. Le lavage par la mousse de surfactant (SFF) a conduit à une saturation de DNAPL plus basse que la mobilisation non-miscible, grâce à sa plus forte viscosité. Cependant, son efficacité est fortement corrélée au gradient de pression ( $\nabla P$ ) utilisé durant l'injection, et qui est limité par les risques de fracturation du sol. Les deux technologies ont été testées dans des cellules sur le terrain (10 m × 10 m × 10 m) délimitées par des parois en ciment/bentonite ancrées dans le substratum argileux. La couche de sol la plus profonde était la plus contaminée. Elle était composée d'un sol limono-sableux et avait une conductivité hydraulique moyenne de  $10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ . Les résultats terrain montrent que nous devrions désormais modéliser la propagation des fluides de lavage pour concevoir des installations efficaces pour récupérer le DNAPL déplacé.

## 9.2 Abstract

Immiscible mobilization and foam flushing were assessed as low surfactant consuming technologies, for the enhanced recovery of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) residual at a site contaminated by heavy chlorinated compounds. Preliminary experiments in well-controlled conditions demonstrated the phenomena involved in these remediation technologies and their limitations. Furthermore, we characterized the technologies according to by their surfactant consumption (per kg of DNAPL recovered) and the final DNAPL saturation reached. Surfactant foam flushing (SFF) produced lower DNAPL saturation than immiscible mobilization, thanks to its higher viscosity. However, its efficiency is strongly correlated to the pressure gradient ( $\nabla P$ ) used during injection, and that is limited by risks of soil fracturing. The two technologies were tested in field cells (10 m  $\times$  10 m  $\times$  10 m) delimited by cement/bentonite walls anchored in the clayey substratum. The deepest soil layer was the most contaminated. It was composed of silt-sandy soil and had an average hydraulic conductivity of  $10^{-4}$  m s $^{-1}$ . Field results show that we should now model flushing fluid propagation to design efficient set-ups for recovering the displaced DNAPL.

## 9.3 Introduction

COC have been released for decades into the environment because of use in anthropogenic activities like chemistry, pharmacy and agriculture (Académie des sciences, 2000; Hildenbrand *et al.*, 2015, 2016). COC are widespread contaminants in soil and groundwater because of their low degradability and, for the lightest and most polar compounds, their relatively high water solubility. The presence of dense non-aqueous phase liquids, *DNAPLs*, of COC in these media is the result of spillages. These DNAPLs percolate to the aquitard because of their high density and low solubility. As the free phase moves downwards, it leaves behind a discontinuous residual phase of compounds in the contaminated soils. There, DNAPL droplets are trapped by capillary forces in narrow soil pores. However, the water permeability of the contaminated strata increases as water saturation. Pure and residual phases feed plumes of dissolved COC for the long term, which may prevent water use because of drinking water and indoor air standards (Ireland EPA, 2014; WHO, 2010).

Source zones of COC are a serious environmental liability, since they are challenging to remediate (ITRC, 2002; Stroo *et al.*, 2012). PT, technology is commonly used for DNAPL treatment, but typical recovery rates do not exceed 60% even at their highest values (ITRC, 2002). Indeed, because of DNAPL's high density, low solubility and high interfacial tension with water ( $\gamma_{o/w}$ ), PT is not effective for mass removal

(NRC, 1994). Older PT technology has progressively moved from targeting source zone containment to remediation through the SEAR, approach, whereas in the meantime ISCO or ISCR or biodegradation have been developed for plume treatment of non-volatile COC (Scherer *et al.*, 2000). Surfactant flushing is used to manage low saturation index of the organic phase i.e. the residual phase. Surfactant flood increases the DNAPL removal through three mechanisms: (1) mobilization owing to  $\gamma_{o/w}$  reduction that arises when surfactant concentration ( $C_S$ ) is lower than its critical micellar concentration (CMC), (2) emulsification, like microemulsion phases for  $C_S \approx \text{CMC}$  and (3) dissolution of contaminants into micelles that arises when  $C_S$  exceeds the CMC-value in pores (Paria, 2008; Rosen and Kunjappu, 2012). Mobilization starts when the sum of viscous and buoyancy forces exceeds the capillary forces of the contaminated medium (Duffield *et al.*, 2003; Jeong, 2005; Li *et al.*, 2007; Pennell *et al.*, 1996). However, this strategy is controversial because of the risks associated to the uncontrolled sinking of DNAPLs beyond the influence zones of extracting wells and penetration in less permeable zones (Rathfelder *et al.*, 2003; Robert *et al.*, 2006). Microemulsions with sizes about 100 nm are smaller than the average pore sizes of permeable soil material and travel quite freely. However, to produce them *in situ* requires tedious lab work to build up the required complex phase diagrams and often needs the addition of large amounts of inorganic salts (Martel *et al.*, 1993; Szafranski *et al.*, 1998). Moreover, the low surfactant to COC ratio (typically ranging from 15 to 30%) may lead to dense plume sinking beyond the influence of extracting wells (Oostrom *et al.*, 1999; Robert *et al.*, 2006). Finally, dissolving COC in micelles is unpopular, because of the large amounts of surfactant required, considering the low surfactant solubilization capacity values (Butler and Hayes, 1998; Damrongsiri *et al.*, 2010) and the huge amount of highly contaminated wastewater with water stabilized pollutants that requires the use of costly purification technologies (Ahn *et al.*, 2008; Ahn *et al.*, 2007; Ahn *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2005; Sabatini *et al.*, 1998).

The limitations of the above technologies for soil flushing are acknowledged (Atteia *et al.*, 2013; Szafranski *et al.*, 1998; Taylor *et al.*, 2001), because of the reasons given and soil anisotropy (both in terms of geology and pollution). The need for increased viscous pressure of the injected phase to overcome trapping forces is well documented and has boosted the use of polymer solutions and SF in EOR (Jeong, 2005; Lake, 1989). The basic concept for making *in situ* mobility control with foams is to inject gas with a surfactant solution. Many studies report fundamental knowledge about mechanisms involved in foam generation and propagation in pores of homogeneous and heterogeneous soils (Bertin *et al.*, 1999; Kovscek and Radke, 2003). Foam in porous media appears as gas bubbles separated by thin liquid films (lamellae) blocked at pore throats. These lamellae must stretch to go through pores or break, opposing resistance to gas flow. This gives an important apparent viscosity to the foam that diverts flow from big pores to smaller ones. Hence, foam can be

used in two ways: firstly, as a blocking agent. Foam is used to block high permeability zones to improve treatment fluid sweeping in low permeability zones; or, secondly, as a mobility control agent. Foam is used as the treatment fluid, since it will propagate at the same velocity in all permeability zones (Bertin *et al.*, 1999; Khatib *et al.*, 1988). However, this approach is less popular than injecting a polymer solution, because foam's mobility is less predictable. Nevertheless, SF is potentially more efficient than polymer flushing to remove non-aqueous phase liquids and significant progress has been made in the last decade.

ISER using foam has similarities with EOR, but also major differences: on the one hand, EOR takes place thousands of meters bgs and average recovery yields reach only 20-40% (Muggeridge *et al.*, 2014); on the other hand, ISER occurs only some meters bgs and remaining contaminants should be at the ppm level or less (Kilbane *et al.*, 1997). Hence ISER is more challenging, requiring low pressure injection to avoid soil fracturing (about 100 kPa m<sup>-1</sup> of depth; US EPA, 1993) while requiring better sweeping efficiency. In previous articles (Maire *et al.*, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017b), authors proved the efficiency of SFF flushing to mobilize a DNAPL pool of heavy and biorecalcitrant COC ahead of recovery wells in a saturated soil with minimal dissolution and low pressure gradient ( $\nabla P$ ). The SAG mode of injection was selected to avoid soil fracturing. The SAG technology is recent and most of the literature still describes the use of co-injection process (Shokrollahi *et al.*, 2014). SAG aims to maintain good foam injectability where continuous gas and solution injection (pre-made foam or co-injection foam) can lead to blockage (Blaker *et al.*, 1999). During this process, solution and gas slugs are injected alternately. This process allows for a strong foam front (required to avoid gravity override) and low  $\nabla P$  for propagation because foam between front and injection well foam collapses during gas injection (Farajzadeh *et al.*, 2016). The gas and solution slugs' ratio is the most critical parameter for a successful SAG (Salehi *et al.*, 2014). It should be finely tuned for each application to avoid the fingering of weak foam through strong foam front.

The need to document and quantify how new DNAPL treatment technologies perform has been stated repeatedly since the early nineties. This study investigates the use of SF flood to remove a residual phase of heavy and recalcitrant chlorinated compounds from a contaminated alluvial aquifer. To the best of our knowledge, the only field assessment of foam ISER used a SAG process to generate foam in an anisotropic geology (Hirasaki *et al.*, 1997b). Foam was used as a blocking agent that was formed in the most permeable horizon to divert a surfactant solution to a less permeable horizon where the DNAPL was. Our approach uses the foam differently, as the mobile phase for pure phase COC recovery in a homogeneous horizon. Here, we have compared the SFF performance with some surfactant flood technologies well-known both at lab- and field-scales.

## 9.4 Materials and methods

### 9.4.1 Study site

The Tavaux site is a large chloralkali chemical plant located in the center-east of France. From the 1980s to 2007, a historical DNAPL pool of several hectares was physically confined by pumping while migration was monitored. The DNAPL rapidly migrated from a landfill and reached a static state within a shallow water table sandy aquifer on top of a clayey substratum 10 m bgs. The DNAPL pool thicknesses was observed to be from 20 cm to 150 cm according to substratum morphology. In the context of the SILPHES project, four concrete cubic cells were dug above the DNAPL source zone, confining a part of the DNAPL pool thanks to cement/bentonite walls (trenches of mixed soils).

### 9.4.2 Chemicals

We used DHSS as the surfactant (Aerosol MA-80, Cytec, anionic, 80%, CMC = 1.5% of commercial product or 1.2% DHSS). It was used as received from the producer. It was primarily selected for its ability to make foam when foam is generated in porous medium using the SAG process. It was also able to efficiently lower the interfacial tension between DNAPL and water ( $\gamma_{o/w}$ ). Consequently, we used it to mobilize the residual DNAPL phase at lab- and field-scales.

### 9.4.3 Lab studies

#### Soil, water and contaminant

The soil was collected at the study site, upstream from the contaminated area, in the same alluvial geological layer as the one in which the DNAPL laid. The raw soil was sieved under running water to collect a selected fraction between 0.08 and 2.5 mm for the experiments. The porosity of the selected material was 35%, its intrinsic permeability was  $40 \mu\text{m}^2$ . The natural organic content of the soil was found to be insignificant.

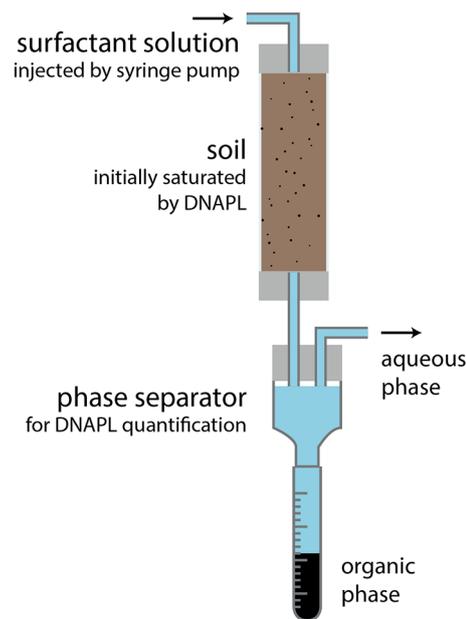
The ionic composition of water is known to affect  $\gamma_{o/w}$ . Hence, for lab-trials to be representative of field conditions, an artificial groundwater was prepared by dissolving 0.039g of  $\text{MgCl}_2$  and 0.914g  $\text{CaCl}_2$  in one liter of deionized water, based on the ionic balance of the site's groundwater. Surfactant solutions were prepared with this artificial groundwater.

Soil samples were contaminated by the black DNAPL pumped from the site. The DNAPL density was  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$ . Its main components were hexachlorobutadiene (58%), hexachloroethane (16%), perchloroethylene (8%), and pentachlorobenzene (3.5%). Additional information about soil and contaminant characteristics can be found elsewhere (Maire *et al.*, 2015).

### Interfacial tension measurement

The IFT between DNAPL and aqueous phase ( $\gamma_{o/w}$ ) was measured for DHSS solutions with concentration varying from 0 to 1.5% by the pendant drop method. Details are given elsewhere (Maire and Fatin-Rouge, 2017b).

### Immiscible mobilization experiments



**Figure 9.1:** Experimental set-up.

A vertical glass column ( $L = 9 \text{ cm}$ , i.d. =  $2.5 \text{ cm}$ , fig. 9.1) was filled with a known amount of DNAPL (15 ml). Dry soil was added and compacted into the DNAPL so that the soil was fully saturated with DNAPL. Since field objectives were to extract the DNAPL at the deepest point of the clayey substratum, the main driving force being gravity, we decided for lab experiments to hold the 1D-column vertically and inject solution at the top while recovering DNAPL at the bottom. The cell outflow was directed to a phase separator to quantify the amount of DNAPL recovered. Several DHSS solutions with concentration varying from 0 to 1.5% were injected successively. Each solution was injected until the amount of DNAPL recovered

stopped increasing, with a minimum of 10 PV. Solution injection was carried out using two syringe pumps (Pilot A2, Fresenius). Injection Darcy's velocity ( $u$ ) was set to  $1.25 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  ( $u_{pore} = 3.58 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ) to match the expected injection velocity used in field-tests.

#### 9.4.4 Field tests set-up

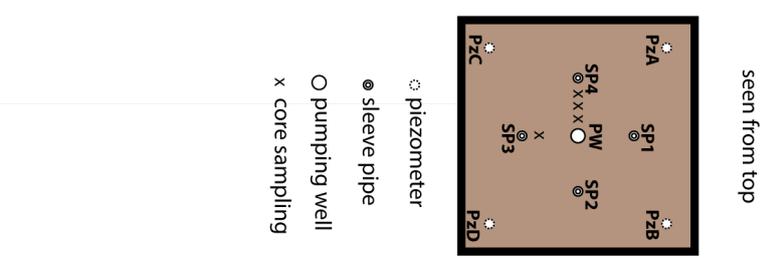
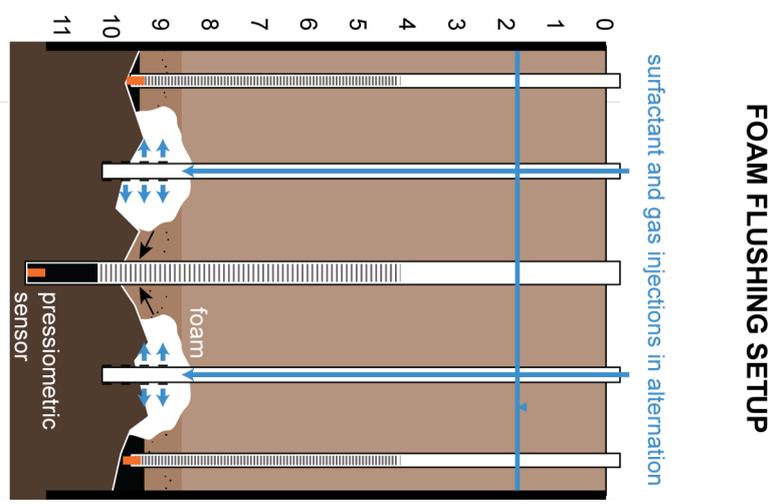
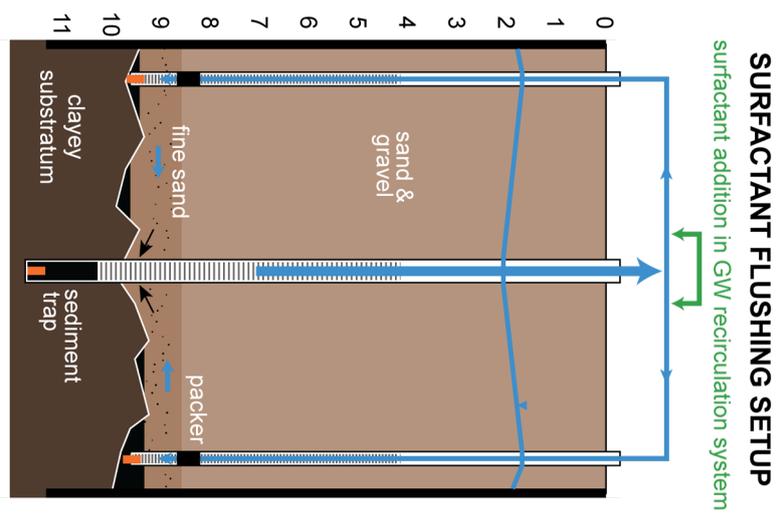
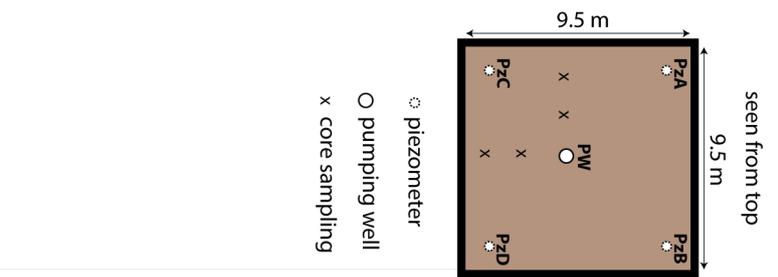
##### Flushing with groundwater and with surfactant solutions

One of the four cells was used to assess immiscible mobilization by surfactant flushing on DNAPL impregnated sands at the bottom of the aquifer (fig. 9.2). The first treatment step initiated in this cell was “up-welling PT”, described by Cazaux *et al.* (2014). Up-welling PT consists in pumping groundwater in the central recovery well (HDPE, o.d.=170 mm), creating a hydraulic pressure decrease, and reinjecting this water at the bottom of the four wells (HDPE, o.d.=80mm) located in each corner of the cells, creating a hydraulic pressure increase and a convective hydraulic pressure toward the recovery well. Packers were settled in the injection wells 9 m bgs and water pumping in recovery well was also settled in this horizon to force, as far as possible, water circulation at the bottom of the aquifer. The water flow rate was fixed around  $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . This recirculating configuration aimed at accumulating all free mobile DNAPL in the recovery well equipped with a 2.5 m deep sediment trap anchored into the clayey substratum. Therefore, the accumulated DNAPL was pumped by a pneumatic device. In one month, free mobile DNAPL was pumped using this up-welling PT technology up to a technical limit (asymptotic recovery was reached) ending the first treatment step.

Then surfactant flushing was launched to decrease the residual DNAPL as far as possible. A dosimetric pump for surfactant injection was added to the pumping and reinjection system used for the up-welling PT technique and the water flow rate was decreased to  $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Water table and DNAPL interface variations were measured and recorded using pressiometric probes (VEGAWELL 52 model).

##### Surfactant foam flushing

Another cell, also pre-treated by up-welling PT using the technique described above, was used to test SFF flushing technology on DNAPL impregnated sands at the bottom of the aquifer. The SFF flushing treatment consisted in injecting a surfactant solution and gas using the SAG method described in previous articles (Maire *et al.*, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017b). Injection was carried out between 9 and 9.5 m bgs,



**Figure 9.2:** Field set-up for surfactant flushing with groundwater recirculation and SFF flushing.

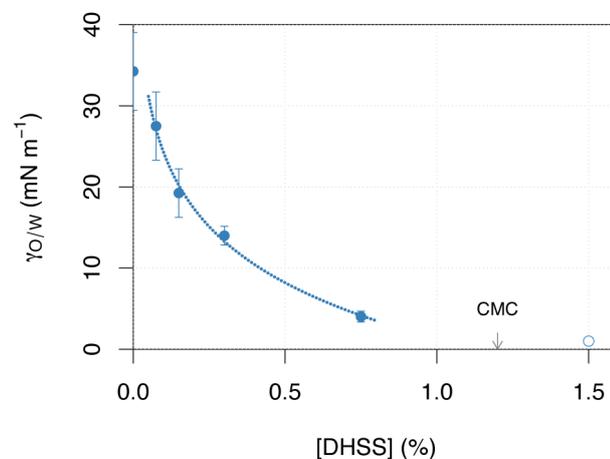
which corresponds to the DNAPL impregnated sands layer, using four sleeve pipes and packers. The sleeve pipes were situated around the recovery well, about 3 m from it. Water table and DNAPL interface were measured as reported in the upper paragraph.

## 9.5 Results and discussion

### 9.5.1 Lab-scale results

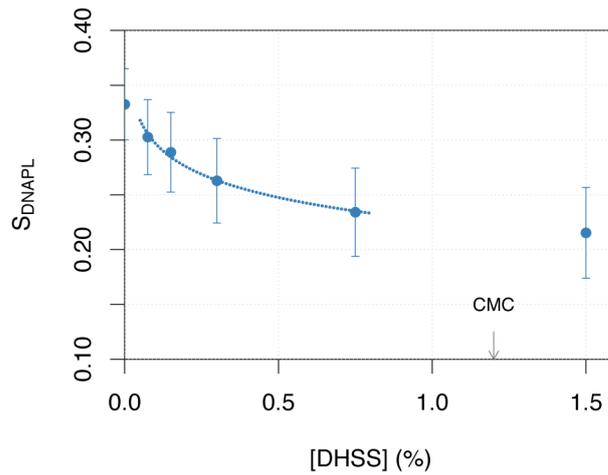
#### Immiscible mobilization

**$\gamma_{o/w}$  change with surfactant concentration** The fig. 9.3 reports the effect of surfactant concentration on the lowering the  $\gamma_{o/w}$  between DNAPL and artificial groundwater. The  $\gamma_{o/w}$  was  $34.3 \pm 4.8 \text{ mN m}^{-1}$  in the absence of surfactant. Increasing surfactant concentration led to a logarithmic  $\gamma_{o/w}$  decrease ( $\gamma_{o/w}(C_S) = -22.951 \times \log(C_S) + 1.2945$ ,  $R^2 = 0.99$ ). For  $C_S=1.5\%$ , the  $\gamma_{o/w}$ -value could not be measured by the pendant drop method, because it was too low. It was approximated to be  $1 \text{ mN m}^{-1}$ .



**Figure 9.3:** Variations of  $\gamma_{o/w}$  with DHSS concentration in lab-tests. The dotted line is the logarithmic fit of experimental data.  $\gamma_{o/w}$  could not be measured accurately for  $C_S=1.5\%$ .

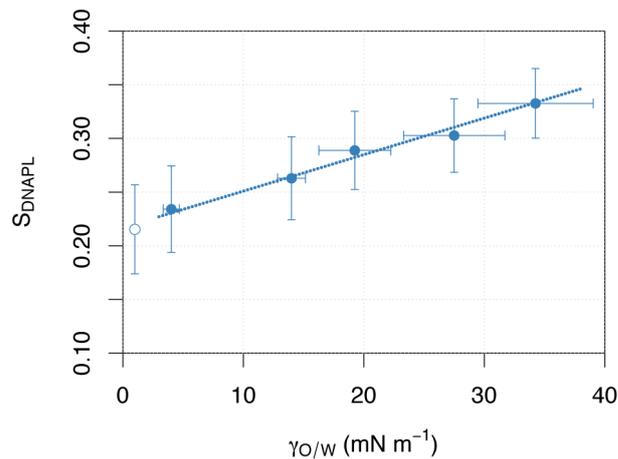
**DNAPL extraction as a function of DHSS concentration** Figure 9.4 reports the DNAPL saturation after flushing with different surfactant concentrations. The injection of 10 PV of artificial groundwater without surfactant was equivalent to the PT recovery process. A large amount of DNAPL was released from the DNAPL saturated soil during the recirculation of 4 first PV of water. After that, recovery did not change. At the end of this injection, DNAPL saturation ( $S_{\text{DNAPL}}$ ) was  $0.33 \pm 0.03$ .



**Figure 9.4:** Equilibrium DNAPL saturation after flushing with different surfactant concentrations. Dotted line is logarithmic fit of experimental data.

This residual saturation agrees with typical residual saturation observed after a PT treatment, known to be inefficient for total DNAPL removal (ITRC, 2002).

Increasing surfactant concentration further decreased  $S_{DNAPL}$ . For each concentration increase, the organic phase was released during the first 4 to 6 PV of solution injected then recovery did not further evolve. Experimental data was successfully fitted by using a logarithmic function:  $S_{DNAPL}(C_S) = -0.0704 \log(C_S) + 0.2264$  ( $R^2 = 0.99$ ). According to that logarithmic function, at CMC value,  $S_{DNAPL}$  should be lowered to 0.23 without increased dissolution.



**Figure 9.5:** Relationship between  $\gamma_{O/W}$  and equilibrium DNAPL saturation.

Finally, the injection of a solution with a surfactant concentration of 1.5% (above CMC) did not significantly improve DNAPL recovery ( $S_{DNAPL} = 0.22 \pm 0.04$ ). Moreover, significant DNAPL dissolution began since the outflow's aqueous phase was observed to change from clear to milky brown.

A linear relationship ( $S_{DNAPL} = 0.0034 * \gamma_{o/w} + 0.2169$ ,  $R^2 = 0.99$ ) was observed between  $\gamma_{o/w}$  and equilibrium  $S_{DNAPL}$  (fig. 9.5). According to this relationship,  $S_{DNAPL}$  is not expected to decrease below 0.217 when  $\gamma_{o/w} = 0$ . However, theoretically, at  $\gamma_{o/w} = 0$ , all capillary forces trapping DNAPL droplets should be released, and only solution flow and buoyancy forces should act on droplets mobilization. In this experimental set-up, since the injection is descendant and DNAPLs are denser than water, we would expect a total theoretical DNAPL recovery at  $\gamma_{o/w} = 0$ . Previous work reported the complete removal of PCE from a soil column mostly by immiscible mobilization using a surfactant solution (Pennell *et al.*, 1994, 1996).  $\gamma_{o/w}$  was  $0.09 \text{ mN m}^{-1}$ . However, to reach such a low  $\gamma_{o/w}$ , surfactant concentrations above CMC were used in that work. Authors report that it led to an increase of DNAPL solubility from  $200 \text{ mg l}^{-1}$  in water to  $71\,720 \text{ mg l}^{-1}$ . Authors also observed the formation of a macroemulsion. In these conditions, it can hardly be compared to mobilization when surfactant concentration is below CMC since other mechanisms occur. We assume that the difference we observed here is due to the fact that surfactant solution was injected in oil-wet soil, initially fully saturated with DNAPL. Hence surfactant solution must have percolated through the soil with a fingering behavior ( $\mu_{water} < \mu_{DNAPL}$ ) and not all the DNAPL was contacted by surfactant. This preferential surfactant solution flow was visually observed by other authors (Jeong, 2005) who studied TCE mobilization by surfactant solution in a glass micromodel ( $\gamma_{o/w} \approx 5 \text{ mN m}^{-1}$ ). Because of the preferential pathways, they were not able to lower DNAPL saturation below 41% after 25 PV of solution injected.

For every surfactant concentration assessed, capillary, bonding, and total trapping numbers ( $N_{Ca}$ ,  $N_B$  and  $N_T$ ) were calculated (table 9.1). The capillary number relates viscous to capillary forces:

$$N_{Ca} = \frac{u\mu_{app}}{\gamma \cos \theta} \quad (9.1)$$

Where  $u$  is the Darcy's velocity of solution,  $\mu_{app}$  the solution's viscosity and  $\theta$  the contact angle between the two phases on the solid. Solution viscosity was considered to be water's viscosity.

The bonding number relates buoyancy to capillary forces:

$$N_B = \frac{\Delta\rho g k k_{rw}}{\gamma \cos \theta} \quad (9.2)$$

Where  $\Delta\rho$  is the density difference between the two phases,  $g$  is the gravitational constant,  $k$  is the intrinsic permeability of porous medium and  $k_{rw}$  is the relative per-

**Table 9.1:** Capillary, bonding, total trapping numbers and DNAPL saturation for lab-scale experiments. \*Values for  $C_S=1.5\%$  were estimated for  $\gamma_{o/w} = 1 \text{ mN m}^{-1}$

[DHSS] (%)	0	0.075	0.15	0.3	0.75	1.5
$N_{Ca}$ ( $\times 10^{-6}$ )	3.68	4.46	6.58	8.93	31.3	125 *
$N_B$ ( $\times 10^{-6}$ )	1.49	2.11	3.34	5.15	20.6	90.0 *
$N_T$ ( $\times 10^{-6}$ )	5.17	6.57	9.92	14.1	51.8	215 *
$S_{DNAPL}$	0.33	0.30	0.29	0.26	0.23	0.22

meability to the aqueous solution. The relative permeability to water was retrieved from desaturation curves on this soil (Colombano *et al.*, 2017). The total trapping number relates viscous and buoyancy forces to the capillary forces acting to retain DNAPL droplets.

Considering the experimental set-up used at the lab scale, the following relationship holds:

$$N_T = |N_B + N_{Ca}| \quad (9.3)$$

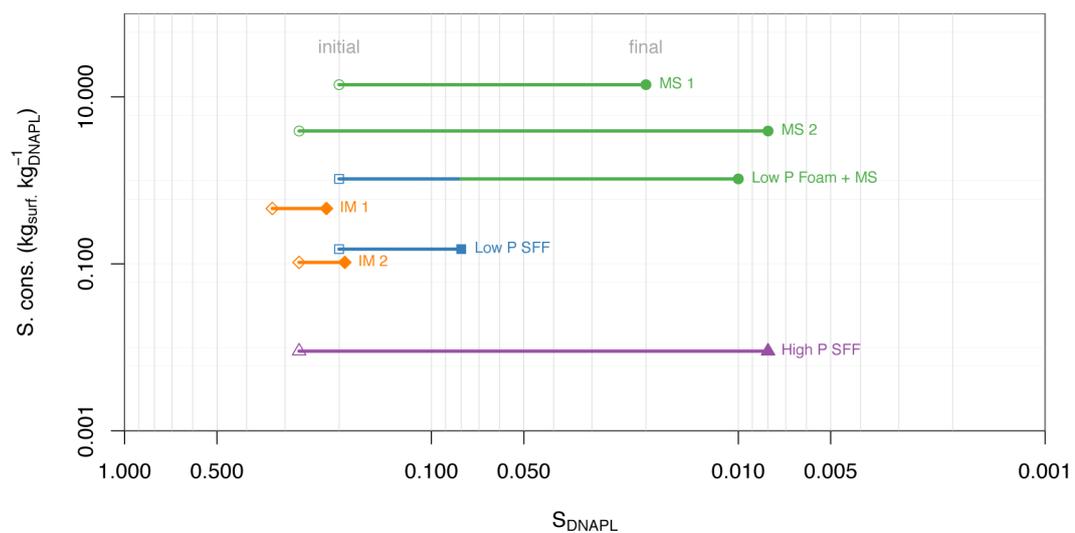
Pennell *et al.* (1996) report  $N_{Ca}$  being 0.4 to 4.7-fold the value of  $N_B$  depending on surfactant formulation. Here,  $N_{Ca}$  is 1.5 to 2.5-fold superior to  $N_B$  indicating that viscous forces dominate over buoyancy forces during the experiments. Pennell *et al.* (1996) showed that a critical value for  $N_T$  (between  $2 \times 10^{-5}$  and  $5 \times 10^{-5}$ ) had to be reached to initiate DNAPL mobilization. However, their experiments started with an initial  $S_{DNAPL}$  of 0.11 (1.0 here); consequently, a correlation between  $N_T$  and mobilization at initial  $S_{DNAPL} > 0.11$  cannot be determined from their work. They report  $S_{DNAPL}$  to decrease to 0.10 at  $N_T \approx 3 \times 10^{-5}$ , to 0.04 at  $N_T \approx 10^{-4}$  and to 0.01 at  $N_T \approx 1 \times 10^{-3}$ . Here  $N_T$  increased by 40-fold with surfactant concentration up to  $2.15 \times 10^{-4}$ . However,  $S_{DNAPL}$  only decreased from 0.33 to 0.22 in the meantime. The final saturation is higher than that observed by the authors for similar  $N_T$ . Hence it seems to confirm the assumption that DNAPL recovery was here limited by preferential flow of surfactant solution.

By modifying the surfactant formulation, better results could be obtained. Some authors used polymer to increase viscous pressure and sweeping efficiency of surfactant solutions to improve DNAPL mobilization (Longino and Kueper, 1999; Martel *et al.*, 1998d). However, our goal here was not to obtain total DNAPL removal since assessment of zero-valent iron injection was planned after this treatment. The objective was to assess whether it was economically interesting to inject a low amount of surfactant for partial immiscible mobilisation before iron injection. Indeed, it did

release of a part of the trapped DNAPL and reduced the amount of iron needed. Lab results show that surfactant solution at a concentration near CMC should be used on the field since it would be able to maximize DNAPL recovery while not dissolving or emulsifying DNAPL. However, since the final DNAPL saturation only decreased with  $\log(C_S)$ , economic efficiency decreases while treatment objectives increase. Therefore, a lower DHSS concentration of 1% was recommended to be used on the field.

### Comparison to other flushing treatments

This process was compared to results obtained for other flushing treatments assessed by authors with the same soil and contaminant. Figure 9.6 reports the different experiments. Each one is represented by two points: saturation at the beginning and at the end of the experiment. Experiments are ordered on the y-axis according to the surfactant consumption. There were slight protocol variations between the experimental series, which are reported in table 9.2.



**Figure 9.6:** Remediation technology performances (MS: Micellar Solubilization, IM: Immiscible Mobilization, SFF: Surfactant Foam Flooding).  $S_{DNAPL}$  for PT was 0.33.

As stated before, PT does not require surfactant and reduced  $S_{DNAPL}$  from 1 to 0.33. The high amount of DNAPL being removed with no surfactant makes this process to seem economical. However, it is inefficient to recover DNAPL droplets trapped in narrow pores by capillary forces. This spread DNAPL residual contaminates groundwater for decades. Hence, PT cannot be considered to be a complete treatment technology. This treatment was used in field preparation, to remove high amount of DNAPL with reduced cost, before more technical treatments were assessed.

Experiment	Column orientation	Surfactant	Injection mode	Injection velocity (m s <sup>-1</sup> )	VP (kPa m <sup>-1</sup> )	Reference
Micellar solubilization MS1	1D, Horizontal	Tergitol 15-S-9, 10%	No foam Constant flow	5.0 x 10 <sup>-5</sup>	1.3*	(Maire and Farin-Rouge, 2017)
MS 2	1D, Vertical, Ascendant flow	Tergitol 15-S-9, 5%	No foam Constant Flow	6.7 x 10 <sup>-4</sup>	17*	(Maire et al., 2015)
Low P SFF + MS	1D, Horizontal	DHSS 4% then Tergitol 15-S-9 10%	SAG Constant pressure	Variable	90	(Maire and Farin-Rouge, 2017)
Immiscible mobilization IM 1	1D, Vertical, Descendant flow	DHSS, 1.2%	No foam Constant flow	1.3 x 10 <sup>-4</sup>	3.1*	This work
IM 2	1D, Vertical Ascendant flow	CAPB/SDS 9:1, 0.05%	No foam Constant flow	6.7 x 10 <sup>-4</sup>	17*	(Maire et al., 2015)
Low P SFF	1D, Horizontal	DHSS, 4%	SAG Constant pressure	Variable	90	(Maire and Farin-Rouge, 2017)
High P SFF	1D, Vertical Ascendant flow	CAPB/SDS 9:1, 0.05%	Premade, FQ=95% Constant flow	6.7 x 10 <sup>-4</sup>	1020	(Maire et al., 2015)
PT	1D, Vertical Descendant flow	No surfactant	No foam Constant flow	1.3 x 10 <sup>-4</sup>	3.1*	This work

**Table 9.2:** Experimental conditions. \* approx., calculated from permeability.

Immiscible mobilization by lowering  $\gamma_{o/w}$  with surfactant concentration below CMC, further reduced  $S_{DNAPL}$  by 33% (0.22) during IM1. This technology did not require much surfactant (0.10 to 0.46 kg kg<sup>-1</sup> of recovered DNAPL) but it was not able to bring DNAPL saturation below 0.22 with these experimental conditions. Results show that viscous forces are too low to allow for good contact with DNAPL, leading to fingering (Jeong and Corapcioglu, 2005) and irreducible DNAPL saturation. Moreover, despite its ability to mobilize DNAPL with low surfactant consumption, this technology did not receive much interest because gravity will make the released DNAPL to sink. That limits its use to sites where subsurface characterization ensures that uncontrolled mobilization of DNAPL can be contained. Here, the accurate topological characterization of the site geology in the source zone area showed the presence of an impervious clayey substratum on which DNAPL accumulated. Hence, we decided to assess this remediation technology at field scale.

Higher surfactant concentrations were used at the lab scale to assess “micellar solubilization” technology (MS1 & MS2). Low residual saturations were reached for MS1 (0.008), but it required a lot of surfactant (3.9 kg kg<sup>-1</sup>). Moreover, those results were obtained in a favorable set-up. The 1D column was held vertical and injection was ascendant, meaning that surfactant solution was forced to circulate through the DNAPL even if the DNAPL sunk. This treatment was also assessed with horizontal injection to better mimic field conditions (MS2). At surfactant contact, DNAPL residual quickly sunk down to the bottom of the cell, where it formed a DNAPL pool. This is a known drawback of micellar solubilization: the dissolution process is the most efficient at high surfactant concentration, but it also extremely reduces  $\gamma_{o/w}$ , causing an uncontrolled downward migration of DNAPL. After the DNAPL pool formed, the surfactant solution circulated only above the pool. The exchange surface area between DNAPL and the surfactant solution was limited to the external pool surface area. Hence, dissolution efficiency was much lower: surfactant consumption was 14 kg kg<sup>-1</sup> to reach a DNAPL saturation of 0.02. A review of data from field applications even reports surfactant consumptions up to 200 kg kg<sup>-1</sup> of DNAPL removed (Atteia *et al.*, 2013). This costly and risky process was not assessed at the field scale.

Different types of foam were assessed. The first type was premade before injection. They required a high pressure gradient (1.02 MPa m<sup>-1</sup>) to propagate into the soil but DNAPL extraction was excellent (Final  $S_{DNAPL}$  = 0.008) with the lowest surfactant consumption (0.009 kg kg<sup>-1</sup>). This is by far the most efficient process. Other advantages were: (1) no excessive DNAPL dissolution since  $C_S \approx$  CMC, (2) low volume of solution at outflow and (3) fast and controlled foam propagation with low sensitivity to soil anisotropy (Khatib *et al.*, 1988).

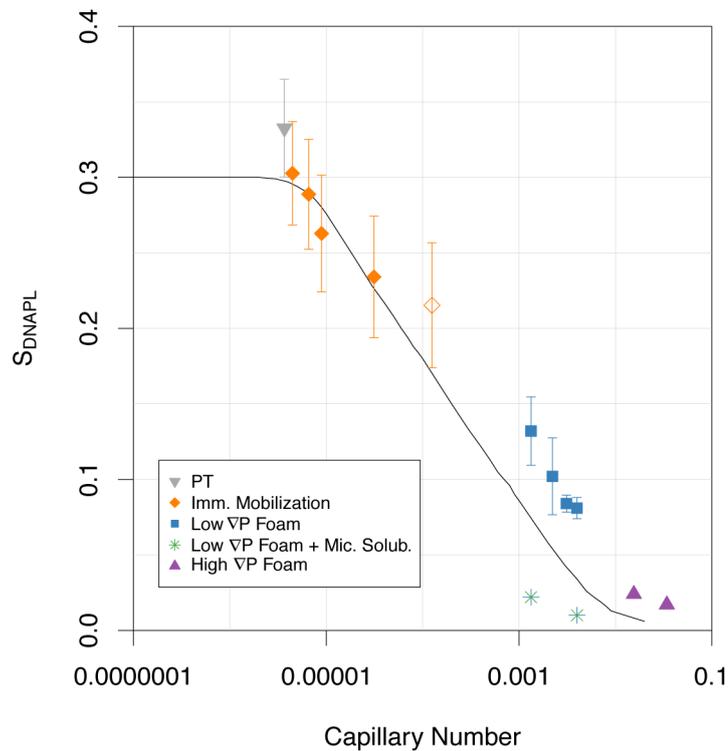
However, such high pressure gradients cannot be used in shallow soils since it may lead to soil fracturing and heaving. SAG foam was used next since its propagation required a lower pressure gradient. Unfortunately, process performance was shown to be directly dependent on injection pressure, demonstrating that viscous pressure is a critical parameter for DNAPL recovery (Maire and Fatin-Rouge, 2017b). Foam injected with a pressure gradient of  $90 \text{ kPa m}^{-1}$  brought DNAPL saturation down to 0.08 with a surfactant consumption of  $0.15 \text{ kg kg}^{-1}$ . Surfactant consumption was similar to the immiscible mobilization process while the lower final DNAPL saturation was reached when foam was used. As visually observed in micromodels (Jeong and Corapcioglu, 2005), lowered  $\gamma_{o/w}$  is not sufficient for DNAPL removal. The viscosity of the injected fluid should also be high to limit preferential flow and increase DNAPL removal. Foam does not only reduce  $\gamma_{o/w}$ . In addition, pore throats blocked by lamellae give foam an important apparent viscosity (up to billion times the gas viscosity alone). High viscosity foam is needed for high DNAPL removal; however, it requires high pressure to propagate. Therefore, low  $\nabla P$  SFF cannot be considered as a self-sufficient process to achieve remediation since final  $S_{\text{DNAPL}}$  is still high.

A hybrid technology was then developed for shallow soils where high pressure foam cannot be used (Maire and Fatin-Rouge, 2017b). It combines two treatments. First, low pressure foam is injected to efficiently recover a major part of the DNAPL. Then, a micellar solubilization treatment is applied by injecting high concentration surfactant into the volume of soil occupied by foam. It led to a final DNAPL saturation of 0.01, like micellar solubilization. It gets the benefits of the foam process listed above. Moreover, during the second part of the treatment, foam was demonstrated to enhance micellar solubilization. Gas bubbles created in pore bodies during foam injection reduced the DNAPL relative permeability. It prevented droplets from falling, since as shown by Pennell *et al.* (1996), gravity forces have less effect on DNAPL mobilization when permeability is reduced. Since DNAPL did not sink, it maintained a high exchange surface area with the solubilizing solution. DNAPL dissolution was fast and efficient. Surfactant consumption was more than 10 times lower ( $1.04 \text{ kg kg}^{-1}$ ) than for micellar solubilization treatment.

The downside of the foam technology is the critical tuning needed for injection parameters and formulation to get the highest foam viscosity while maintaining the injection pressure below soil's maximal admissible pressure (Maire *et al.*, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017b). Both are required to ensure the best DNAPL extraction without risk of soil fracturing and heaving.

The foam process was selected to be assessed at field-scale. Low pressure SFF was used (SAG injection method). However, the selected process to complete DNAPL elimination was not micellar solubilization. As for the field cells where immiscible

mobilization was assessed, we decided to complete COC's removal using zero valent iron.



**Figure 9.7:**  $S_{DNAPL}$  vs.  $N_{Ca}$  for mobilization experiments using water alone, surfactant solution, low and high  $\nabla P$  foams and low  $\nabla P$  foam completed by micellar solubilization). Curve is theoretical data from Lake (1989).

To summarize, on fig. 9.7, experimental data for mobilization experiments were added to the figure from a previous publication (Maire and Fatin-Rouge, 2017b). These and previous results from authors are plotted against a theoretical curve (Lake, 1989). It relates final  $S_{DNAPL}$  to capillary number. Though different treatment processes were involved, all those points (except hybrid treatment where micellar solubilization was involved) can be joined and show the same trend as the theoretical curve. Final DNAPL saturation shows to be a logarithmic function of capillary number. The shift observed between the theoretical curve and experimental data is due to different pore size distribution (Lake, 1989). First PT treatment is ineffective at reaching DNAPL saturation below 0.3. It is unable to release trapping forces in the finer pores. Residual saturation can be lowered by lowering  $\gamma_{o/w}$  (increase  $N_{Ca}$ ), but residual saturation remains above 0.2. To further increase  $N_{Ca}$  and decrease  $S_{DNAPL}$ , with comparable  $\gamma_{o/w}$  reduction, the viscosity of the injected fluid must be increased. Low pressure foam with moderate viscosity can lower  $S_{DNAPL}$  to 0.08. To reach almost complete DNAPL removal, more viscous foam can be injected, lowering  $S_{DNAPL}$  to 0.01. When shallow soil is contaminated, low pressure foam can be followed by micellar solubilization to reach 0.01 saturation.

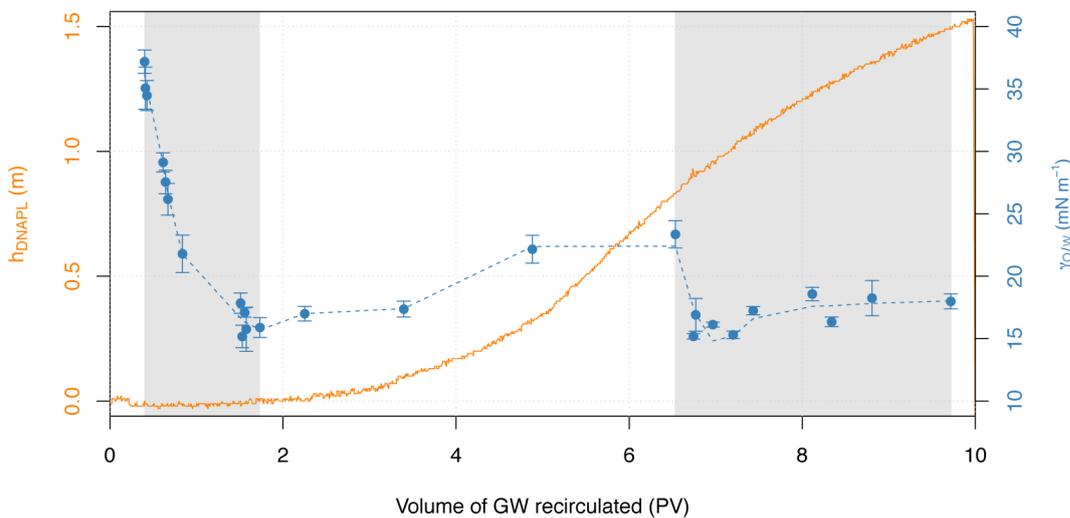
## 9.5.2 Field-scale results

### Flushing with groundwater and with surfactant solutions

Figure 9.8 describes the evolution of  $\gamma_{o/w}$  and the water/DNAPL interface altitude in the recovery well as a function of the volume of water reinjected.

Pore volume was estimated at 180 m<sup>3</sup> considering a measured porosity of 20%. The initial DNAPL thickness in the cell was around 55 cm above clayey substratum (average thickness of the 4 piezometers and the recovery well). The estimated amount of DNAPL in the cell was 10 m<sup>3</sup>.

According to lab results, 6.6 m<sup>3</sup> of DNAPL should have been pumped during upwelling PT. However, only 1 m<sup>3</sup> of DNAPL was recovered. One cause could be the uneven substratum topography. Indeed, preliminary geophysical data and drillings showed high frequency variations in the substratum altitude. The difference of clayey substratum altitude between the four corners of the cell was about 30 cm. Moreover, the recovery well was not located in the deepest part of the cell. Therefore, it is difficult to be sure that all DNAPL was pumped as DNAPL could have moved preferentially to piezometer B where the clay altitude was the lowest and which was further from the recovery well than A or D piezometers (fig. 9.2).



**Figure 9.8:** Evolution of DNAPL height in the recovery well (full line) and interfacial tension (dashed line) during field SEAR (two continuous injection periods in grey).

A first injection of 200 l of surfactant was done at 0.08% volumetric concentration for 1.7 PV. The concentration was lower than lab recommendations because of high surfactant viscosity in field conditions, which limited its injection flow.  $\gamma_{o/w}$  decreased from 37.2 to 15 mN m<sup>-1</sup> whereas no significant evolution of DNAPL thickness was observed in the recovery well.  $\gamma_{o/w}$  was lowered more than expected

from lab work for this surfactant concentration, probably because of differences in ionic composition of water. After surfactant injection, recirculation was maintained. One PV later after surfactant injection stopped,  $\gamma_{o/w}$  slowly increased. It was attributed to degradation/dilution/adsorption processes. However, at the same time, DNAPL thickness started to increase continuously in sediment trap.

The inertia observed between the end of surfactant injection and the beginning of DNAPL accumulation in the sediment trap can be explained by preferential flow of surfactant solution in the cell. Even if packers had been installed in the lowest part of the four piezometers, those were screened from the bottom up to 4 m depth and filling materials between tube and aquifer allowed surfactant to pass through upper aquifer layer, which was more permeable. This low surfactant solution velocity in the deepest layer might have caused two effects: (1)  $\gamma_{o/w}$  decreased more slowly in the deepest strata than the upper one and DNAPL might not have been totally contacted by surfactant solution. (2) water velocity was too low in the deepest strata to push the released DNAPL ahead to the recovery well.

A second surfactant injection phase (200 l) was carried out at 0.5% volumetric concentration after 6.5 PV recirculation of water, to theoretically lower  $\gamma_{o/w}$  to  $8 \text{ mN m}^{-1}$  (fig. 9.3).  $\gamma_{o/w}$  immediately decreased after starting this new injection. However,  $\gamma_{o/w}$  did not decrease below  $15 \text{ mN m}^{-1}$ . This value was identical to the first injection, even if surfactant concentration was doubled. Inefficiency of the second injection to lower  $\gamma_{o/w}$  could be due to a decrease of water's salinity during recirculation. Initially, water between 0 to -8 m had an average conductivity of  $1.4 \text{ mS cm}^{-1}$ , while average conductivity was  $3.3 \text{ mS cm}^{-1}$  between -8 to -10 m. Water was pumped around -9 m. Hence, water reinjected initially had a higher salinity helping for  $\gamma_{o/w}$  reduction. Then, because of water recirculation in all cell height, salinity could have been averaged by mixing. This decrease of salinity in the flushed layer could have decreased the efficiency of surfactant flushing test.

After 10 PV, DNAPL thickness in recovery well has continuously increased up to 1.5 m above the initial height. It represents 35 l of DNAPL accumulated in the sediment trap. The surfactant flushing test had to be stopped after 10 PV, but the DNAPL thickness in the recovery well was still increasing. As the second surfactant injection was launched while the effect of the first trial had not finished, the effect of the second injection cannot be clearly discriminated from the effect of the first injection. Hence, we might suppose that the 35 l of DNAPL recovered were only due to the first 200 l of surfactant injected. The surfactant consumed would be in that case:  $3.12 \text{ kg kg}^{-1}$ . But for all reasons described in the above discussion, it cannot be clearly established that all surfactant flushed the entire volume of impregnated soil and that all DNAPL released was captured by the recovery well. Hence, this consumption is probably overestimated.

At the end of the surfactant flushing test, no DNAPL was observed in the injection wells. However, soil cores that were drilled in the cell revealed the presence of DNAPL droplets at sampling points (fig. 9.2).

Laboratory results predicted a residual  $S_{\text{DNAPL}}$  of 0.27 if  $\gamma_{o/w}$  decreased to  $15 \text{ mN m}^{-1}$ . Theoretically,  $0.6 \text{ m}^3$  of DNAPL were expected to be released and accumulated near the recovery well. However, only 35 l were collected (1.2% of the expected amount). This amount is probably underestimated since tests had to be stopped though DNAPL was still accumulating in the sediment trap. However, it seems hardly credible that it could have reached  $0.6 \text{ m}^3$ .

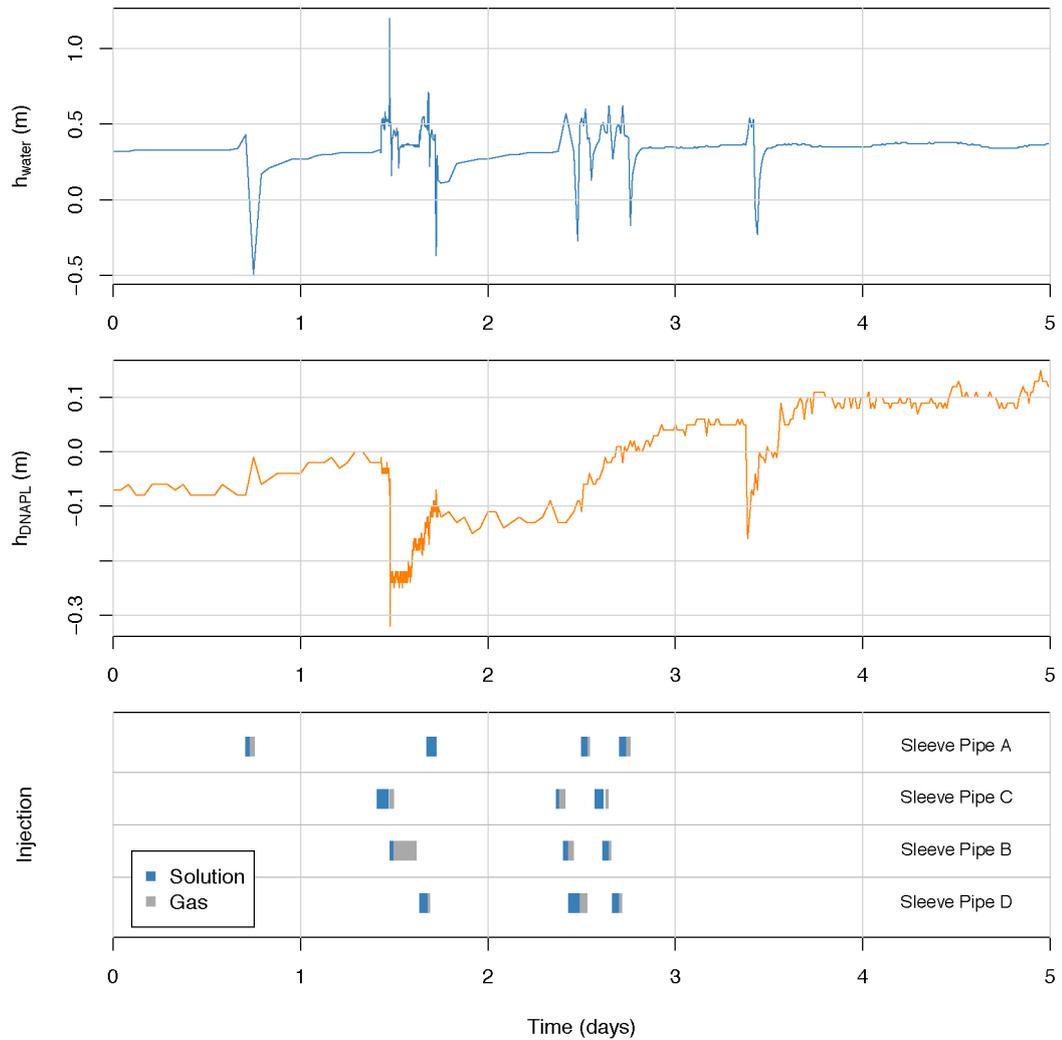
This low recovery probably has the same causes as the delay between  $\gamma_{o/w}$  decrease and DNAPL accumulation. In addition, another hypothesis could be that significant DNAPL volume could have been released by interfacial tension decrease but, as for PT, released residual might have turned into pools in topographic recesses.

Finally, methodologic differences between lab- and field-scales could explain moderate success on the field. Lab experimentation was performed in 1D with recent pollution of sieved and disturbed soil. Even though permeability was similar, porosity was higher than for undisturbed soil. Hence, capillary forces trapping the DNAPL were lower and the later might have been easier to mobilize, but it should not have impacted results to such an extent and, as stated before, numerous factors changed when upscaling from a 1-D model soil column to a 3-D pilot scale in real conditions.

The high frequency variation of clayey substratum could be a limit of the test and of the surfactant flushing application. More technical limitations (bad control of solution flow) could be addressed with an adapted injection set-up.

### **Flushing with surfactant foams**

In this cell, the estimated amount of DNAPL initially in place was supposed to be  $8.3 \text{ m}^3$ . During up-welling PT,  $7.6 \text{ m}^3$  was recovered. The fig. 9.9 shows how the pressiometric probe signals changed in the recovery well during the foam injection test. The probes signals seem to be correlated with the different injection phases (liquid and gas) and with the injection cycles. Probe signal recordings showed varying water table and DNAPL interface height during injections that then stabilized until the next injection cycle. The same trend was observed in every piezometer.



**Figure 9.9:** Variation of the water table level and DNAPL interface level in the recovery well during the foam injection test. The spike during day 3 is due to water injection for pipes cleaning.

The variations in pressure measured by sensors seem to indicate foam formation. Indeed, those sensors measure the water pressure head at two depths to monitor the water table and DNAPL heights (based on density). Since the foam is less dense than water the pressure above the sensor should decrease when it reaches the recovery well. So, pressure sensors should register decreases in water table and DNAPL height. We assume that is what we observed here in the recovery well. Indeed, the foam injection in tube A during day 1 did influence the water table signal briefly but did not influence the DNAPL height signal. Therefore, we assume that foam had not reached the recovery well yet, and that only non-stabilized gas had. By contrast, during day 2, the injection in pipe C caused a substantial pressure reduction as measured by the two sensors. We concluded that foam had reached the recovery well since the very low foam density ( $\approx 100 \text{ kg m}^{-3}$ ) strongly affects the pressure sensors measurements. The way the signal slowly returned to the baseline between days 2 and 3 could indicate foam destabilization in wells and/or DNAPL accumulation. When injections started again on day 3, the pressure recorded by the deepest sensors gradually increased. At the end (day 5), the pressure sensed by the deepest sensor was higher than the initial pressure. We assume that this is because of the presence of DNAPL in the recovery well. However, a mix of DNAPL, water and foam must coexist in the well, and because of the foam's low density, we assume that the amounts of DNAPL calculated from the pressure measurements are substantially underestimated. Therefore, it appears that pressure measurements were not pertinent to quantify mobilized DNAPL during SFF. Those measurements should be confirmed by direct measurements of DNAPL heights using bailers.

In the cell used to assess surfactant flushing, no foam was injected, only solution. There, pressure data did not show significant water table variations. This emphasizes the assumption that the signal peaks observed here are due to gas and foam reaching the wells. These data are also correlated with visual observations of foam exiting wells during foam injection.

Sleeve pipes were drilled half way between the cell's walls and the recovery well (fig. 9.2). Since foam is known to develop radially around injection wells, DNAPL was pushed by foam not only to the recovery well but also to the cell's corners. Even if pressure measurements are not pertinent enough for quantitative measurement, pressure sensors indicated that DNAPL height increased by 15 cm in PzA, 1cm for PzB, and 6cm for PzB and PP. That agrees with substratum topography. PzD and PzA were the deepest points known in the cell. So, this indicates that DNAPL accumulated at the deepest points of the cell. The sleeve pipes positioning was not optimal for DNAPL gathering in the central recovery well.

Moreover, for technical reasons, it was not possible to inject into all four sleeve pipes simultaneously to gather DNAPL in the recovery well and piezometers. We injected

into the sleeve pipes two by two. That means that mobilized DNAPL movement could not be controlled to make it converge to extraction point. It probably moved back and forth as injections happened in different sleeve pipes. These set-up flaws should be addressed to maximize DNAPL recovery.

In spite of that, we did observe process efficiency in the field. Core soil samples were obtained three weeks after the foam injection test, at various points of the cell. Foam was observed in the soil samples (fig. 9.10) and at various depths, specifically in the targeted sand layer but also in the upper sandy gravel layer. This proved that injection with the SAG method successfully formed foam in the fine sand strata that was the treatment's target. The presence of foam in soil three weeks after injection also proved that the foam had a relatively long lifetime in the soil.

Finally, whereas DNAPL droplets were still visible at the bottom of soils cores in the cell treated by surfactant flushing, no DNAPL droplets were seen in the cores drilled in the cell treated by SFF (fig. 9.10). This might indicate that the foam was effectively able to push the DNAPL droplets, as observed at the laboratory scale.



**Figure 9.10:** Soil sampled in the cell three weeks after the injection.

After this foam injection, we plan zero-valent iron injection. It should benefit from the persistent presence of foam, as was observed for solubilization (Maire and Fatin-Rouge, 2017b). Foam gas bubbles reduced permeability in the fine sand stratum and the sand and gravel strata above. This should help with targeting iron's delivery to the fine sand stratum.

## 9.6 Conclusions

Immiscible mobilization and surfactant foam flushing for the recovery of DNAPL residual were compared at lab- and field-scales and showed very different behaviors.

Well-controlled conditions in lab experiments improved our understanding of the phenomena involved in DNAPL residuals recovery and the associated risks. For immiscible mobilization, despite the benefits of  $\gamma_{o/w}$  reduction and decreasing capillary trapping of DNAPL, the substantial residual limit saturation ( $\approx 0.2$ ) seems hard to overcome in the absence of solubilization. This limit would be the result of fingering and surfactant's preferential flow paths due to its insufficient viscosity. By contrast, surfactant foam flushing showed high efficiency since viscous forces were high while  $\gamma_{o/w}$  is decreased. The final residual DNAPL saturation decreased with  $\log(\nabla P)$  or  $\log(N_{Ca})$ .

However, the optimal results obtained in well-controlled conditions do not reflect the DNAPL recoveries in field-tests. The gap between lab- and field-tests results from poor understanding of local characteristics at field-scale and of technologies used. These demand expertise, specific equipment and modelling. Moreover, field-tests also require time and monitoring to reach optimal conditions. The use of immiscible mobilization in real conditions requires the preliminary characterization of substratum properties (at least topology and vertical hydraulic conductivity) to set recovery wells at the lowest topographic points and anticipate and prevent complications. Moreover, stratification phenomena (geological and hydrodynamical) induce preferential pathways for the flushing fluid and reduce the treatment efficiency. In contrast, SFF flushing was shown to be less sensitive to heterogeneity. However, it requires modelling for the propagation of SAG foams to set up an efficient design for the recovery of the displaced DNAPL.

# Part IV

---

Remédiation du panache



# Mise au point et évaluation de la technologie de délivrance améliorée de dihydrogène en nappe

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Maire, J., Davarzani, H., Colombano, S. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Innovative targeted H<sub>2</sub>-delivery technology for the bioremediation of aquifers contaminated by dissolved chlorinated compounds. *Chemosphere*. Soumis. Le candidat a contribué directement, pour la partie laboratoire, à la réalisation des essais, la collecte des données et l'interprétation des résultats. Le développement du modèle numérique a été réalisé par le BRGM. Le candidat a coordonné la rédaction de la publication.

## 10.1 Résumé

L'injection de dihydrogène (H<sub>2</sub>) gazeux est une solution prometteuse pour améliorer la biodéhalogénéation réductrice des contaminants dans les eaux souterraines. Cependant, sa délivrance ciblée aux bons endroits dans les panaches, et sur une durée de temps suffisante pour la bioremédiation, est difficile. Dans cet article, la capacité de la mousse de surfactant à retenir le H<sub>2</sub> dans la zone saturée et à améliorer sa délivrance sous forme dissoute a été comparée au « *biosparging* » traditionnel. Pour ce faire, le H<sub>2</sub> gazeux a été injecté soit seul, soit sous forme de mousse, dans une cellule 2D saturée remplie de billes de verre. Cette dernière était en permanence balayée par de l'eau désoxygénée pour simuler l'écoulement de la nappe, et le H<sub>2</sub> a été étudiée à la fois sur la distribution de sa phase gazeuse dans la cellule, et sur les concentrations dissoutes en aval de la zone d'injection. Les résultats expérimentaux sont discutés conjointement avec les prédictions obtenues par modélisation. Tous deux montrent que le comportement visqueux de la mousse permet de retenir efficacement de grands volumes de H<sub>2</sub> gazeux, de façon dense, autour du point d'injection, rendant possible la délivrance ciblée de ce réactif. De plus, la dissolution du gaz dans l'eau de l'aquifère a été plus stable et persistante quand le gaz était injecté sous forme de mousse. Enfin, le gaz séquestré sous forme de mousse dévie de façon persistante le flux d'eau souterraine hors de la zone traitée, malgré l'élution

rapide du surfactant. Ainsi, si l'injection de H<sub>2</sub> sous forme de mousse est ciblée sur les zones présentant des concentrations de contaminant élevées, en plus d'améliorer la remédiation, la mousse peut réduire la diffusion du contaminant vers les eaux souterraines.

## 10.2 Abstract

Dihydrogen (H<sub>2</sub>) gas injection is a promising option to enhance the reductive biodehalogenation of contaminants in groundwater. However, its targeted delivery at the right places in plumes, and for the long times required for bioremediation is challenging. In this paper, the ability of surfactant foam to retain H<sub>2</sub> in the saturated zone and to enhance its release in the dissolved form was compared to traditional biosparging. To do so, H<sub>2</sub> gas was injected, either alone, or as a foam, in 2D saturated cell packed with glass beads. This cell was continuously flushed with deoxygenated water to mimic aquifer circulation, and H<sub>2</sub> was studied both in terms of gas distribution in the cell and dissolved concentrations downstream the injection zone. Experimental results are discussed in conjunction with predictions obtained using modeling. Both show that the viscous behavior of foam allows to efficiently retain great volumes of H<sub>2</sub> gas in a dense manner around the injection point, making possible targeted delivery of this reagent. Moreover, the gas dissolution in groundwater showed to be steadier and more persistent when gas was injected as a foam. Finally, the sequestered gas in the form of foam diverts persistently the groundwater flow from the treated zone despite the fast elution of surfactant. Hence, when H<sub>2</sub> foam injection is targeted to plume's contaminant concentration hotspots, on top of enhancing bioremediation, it can reduce contaminant diffusion to groundwater.

## 10.3 Introduction

The wide use of COC in the past caused the contamination of numerous sites. Because COC show high density and low solubility, they form deep source zones made of DNAPL that dissolve slowly in the aquifer and cause a contamination plume downstream for decades to centuries (Stroo *et al.*, 2012). Because of COC recalcitrance, plume usually impact wide areas for which in situ treatments are the only relevant solution (Fisher *et al.*, 1998). Among the latter, bioremediation represents a cost-effective solution with widespread acceptance and documented success (US EPA, 2013). However, reductive conditions are often required for bacteria to degrade COC (NAVFAC, 2004; US EPA, 2013; Vogel *et al.*, 1987), and only 20% of the COC contaminated sites show sufficient natural attenuation. Indeed,

biodegradation rate is often limited by the amount of electron donors (e-donors) available to bacteria (Fisher *et al.*, 1998). Hence, the biostimulation technique aims at providing those e-donors to support biodegradation. Dihydrogen ( $H_2$ ) was found to be an effective e-donor, since bacteria were observed to quickly degrade PCE to ethene in its presence (Distefano *et al.*, 1992; Edstrom *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2007; Ma *et al.*, 2003). Moreover, because of its strong reducing activity,  $H_2$  can quickly set-up reducing conditions in the treated zone (Newell and Aziz, 2003).  $H_2$  can be injected directly into the soil or can be formed through the fermentation of organic amendments. However, the flux of  $H_2$  depends on the technique.

On the one hand, the direct injection of  $H_2$  gas in the aquifer (biosparging) is typically conducted using weekly, high flow and low volume, injections to generate localized pools of  $H_2$  bubbles around wells, that then slowly dissolve (Fisher *et al.*, 1998; Newell and Aziz, 2001). However, gas may leave the treatment zone quickly, because of buoyancy forces. The use of membranes to ensure  $H_2$ -delivery enhances its dissolution. However, numerous wells are required to develop sufficiently high exchange surface, and membrane fouling was reported (Clapp *et al.*, 2004; Edstrom *et al.*, 2005; Fang *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2003). On the other hand, fermentable amendments are slowly degraded by bacteria to produce  $H_2$  and acetate, that can further be used by dechlorinating bacteria (Koenigsberg *et al.*, 2006). Yearly injection of viscous amendments is often sufficient, making it a passive technique (Koenigsberg *et al.*, 2006). However,  $H_2$  flux is limited by fermentation rates.

The  $H_2$ -flux needed to support dechlorination is controversial, since dechlorinating bacteria compete for  $H_2$  with other bacteria, especially methanogens. On the one hand, it was reported that  $H_2$ -concentration should be kept low (2–11 nM ; Yang and McCarty, 1998) so that dechlorinators can outcompete methanogens (Ballapragada *et al.*, 1997; Ferguson and Pietari, 2000; He *et al.*, 2002; Smatlak *et al.*, 1996; Yang and McCarty, 1998). Hence, fermentable compounds would be best suited, since they release slowly low  $H_2$ -concentrations typically ranging from 0.1 to 1  $\mu$ M (Koenigsberg *et al.*, 2006). On the other hand, it was also reported that dechlorinators can compete for  $H_2$  even at  $[H_2] > 50 \mu$ M (Fisher *et al.*, 1998; Newell *et al.*, 1997), and field assessments with  $[H_2]$  from 100 to 330  $\mu$ M were successful and full dechlorination of PCE to ethene observed (Edstrom *et al.*, 2005; Newell and Aziz, 2001, 2003). Hence, even if competition occurs, process does not fail. For example, Ma *et al.* (2003) reported nearly complete degradation from PCE to ethene even though 94% of  $H_2$  was used by methanogens when  $[H_2]$  was as high as 60  $\mu$ M. Moreover, direct  $H_2$ -injection remains especially attractive for the remediation of highly contaminated zones and fast groundwater flow, where high flux of  $H_2$  is required (Distefano *et al.*, 1992). For example, it could benefit to the remediation of plume zones where former high levels of contamination cause

back-diffusion from LPZ. Remediation of such sites is known to take longer and to be more costly (US EPA, 2013).

This work is part of the French SILPHES project, where innovative solutions for the remediation of aquifers contaminated by chlorinated solvents were assessed at field-scale. H<sub>2</sub> gas was used considering that: it is a highly available by-product of the on-site electrolytical process, back-diffusion of COC and biodegradation in the plume were observed. Indeed, the presence of a highly contaminated LPZ just above the aquiclude was discovered to be responsible for the long-term contamination of the rest of the aquifer. Pilot assessment of traditional biostimulation techniques, using lactate or H<sub>2</sub> diffusion through membrane modules, did not prove to be effective on this site. Hence, it was assumed that the flux of H<sub>2</sub> brought by these methods would not be sufficient (or sufficiently targeted toward the LPZ) to support the biodegradation in the back-diffusing LPZ at the bottom of the aquifer.

Hence, here we report the development of a new technology to enhance the targeted delivery of H<sub>2</sub> at the bottom of the aquifer. It aims at injecting H<sub>2</sub> periodically with surfactant solution to form localized H<sub>2</sub> foam pools in the most contaminated layer flushed by the aquifer.

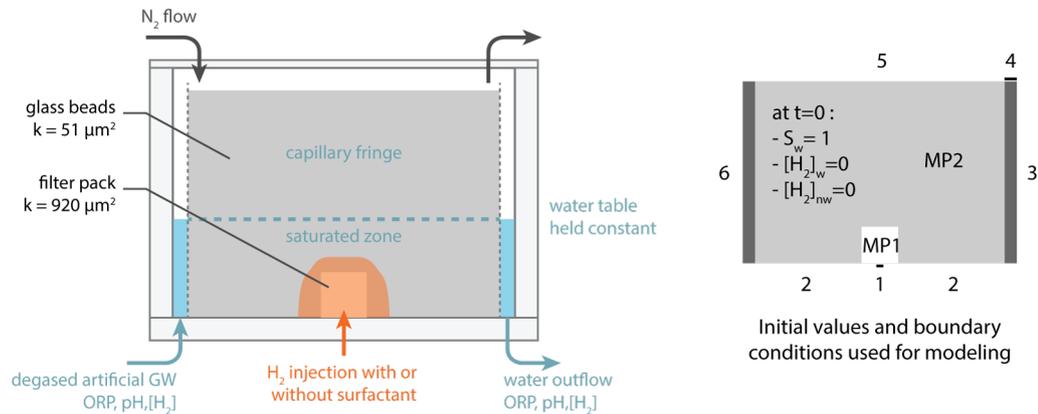
The idea to use foam for H<sub>2</sub> delivery was previously raised by Hirasaki *et al.* (2005), but the work was limited to surfactant selection and desaturation measurements. Kinetics of H<sub>2</sub> dissolution were not considered, while it is of major importance since surfactant foam can have positive and negative effects on H<sub>2</sub>-dissolution and the balance must be established. Indeed, it is known that water circulation is slowed down within the foam, while in the meantime, H<sub>2</sub>-saturation and exchange surface are higher. Here we compare and discuss such dissolution kinetics after injecting H<sub>2</sub> alone or as a foam.

The technology presented here comes with a model aiming at simulating H<sub>2</sub>-propagation and dissolution, when gas is injected alone or with surfactant, to better understand the governing phenomena. In many works, gas injection into groundwater (sparging) in porous media is modeled using the Darcy's law for two-phase flow (Dijke *et al.*, 1995; Jang and Aral, 2009; Thomson and Johnson, 2000; Tsai, 2007). To take foam characteristics into account, those laws can be used but gas mobility reduction must be considered by modifying the relative permeability of gas or gas viscosity. Generally, one can divide the modeling foam flow in porous media on two main approaches: local equilibrium (semi)-empirical models and mechanistic population balance models (Ma *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2009). The population balance model suits better to pore-scale studies. Hence, here, we used an empirical model based on MRF to include the effects of foam on gas mobility reduction (Rosman and Kam, 2009).

## 10.4 Material and methods

### 10.4.1 Experimental set-up

A two-dimension cell (internal dimensions: length 30.5, height 22.5, width 2 cm) was built using polymethyl methacrylate (fig. 10.1).



**Figure 10.1:** On the left : Experimental 2D cell set-up. Glass beads were used as model soil. H<sub>2</sub> was injected alone or as a foam into the filter pack. Aquifer velocity: 1 m d<sup>-1</sup>. N<sub>2</sub> sweeping of headspace was used to remove H<sub>2</sub> that broke through soil. On the right: Problem geometry, initial values and boundary conditions used for modeling

**Soil construction** Glass beads (Silibeads, 200–300 μm) were used as a model soil because of their colorless transparency, chemical inertness, and the material permeability ( $k$ ) close to the one of study site soil ( $k = 51 \mu\text{m}^2$ , porosity ( $\phi$ ): 0.36). They were packed under water to ensure consistent packing and full water saturation at the beginning of the experiments. To mimic field set-up, a filter pack (high permeability zone made around wells) was made above the H<sub>2</sub>-injection point (4×3.5 cm, Silibeads glass beads 1–1.3 mm,  $k = 920 \mu\text{m}^2$ ,  $\phi = 0.36$ ).

**Groundwater circulation** Two screened wells (plastic tubes, diamètre externe (o.d.): 2 cm) were placed on both sides of the cell so that a hydraulic gradient could be set. A constant flow (0.9 ml min<sup>-1</sup>, SIMDOS 10 pump, KNF) was imposed in the upstream well. The water level was held at constant height in the downstream well (6.5 cm). Hence, the saturated zone (SZ) was topped by a capillary fringe (CF ; fig. 10.1). Because of the capillary forces, the capillary fringe remained fully saturated when the water level was decreased to 6.5 cm after soil packing. The average water velocity was determined by dye tracing. It was 1.35 and 0.82 m d<sup>-1</sup> in the saturated zone and the capillary fringe, respectively, and was 1.05 m d<sup>-1</sup> on average within the cell. At this velocity, the pressure drop across the medium

was negligible: piezometric levels were the same in the up- and downstream wells. Synthetic groundwater used had a concentration of  $5.5 \text{ g l}^{-1}$  of  $\text{Cl}^-$  (NaCl) to mimic field conditions, and was degassed and purged by  $\text{N}_2$ -gas before use to maintain anoxic conditions.

**Dihydrogen injection** A hole into the cell wall, below the filter pack, was used to inject  $\text{H}_2$  gas. The latter was slowly injected by increments of 5 ml. To inject  $\text{H}_2$  as a foam, 5 ml of 0.05%w surfactant solution was injected before each 5 ml gas injection.

**Surfactant selection** The surfactant can impact bacteria consortia when toxic to the latter (Hirasaki *et al.*, 2005; Yeh *et al.*, 1999). However, surfactant might also be fermented and contribute to  $\text{H}_2$  production (Pavlostathis *et al.*, 2003; Yeh and Pavlostathis, 2001). Here we chose to use a 9:1 mixture of zwitterionic (CAPB) and anionic (SDS) surfactants (detailed characteristics in Maire *et al.*, 2015). They were both selected because they were biodegradable (Ash, 2004) and formed stable foam at the used concentrations.

**Headspace renewal** The cell was hermetically sealed. On the top of the cell, two holes on both sides were used to constantly sweep headspace with  $\text{N}_2$ -gas. It allowed to maintain anoxic condition and remove  $\text{H}_2$ -gas that could have broken through the soil.

## 10.4.2 Analytical methods

**Determination of surfactant concentration** Surfactant concentrations were determined by measuring CAPB concentration (90%w in surfactant blend). According to Rodier *et al.* (2009), a complex between surfactant and alizarin dye was formed under acidic condition. It was then extracted in chloroform and its concentration was measured using a spectrophotometer (Specord 250, Analytik Jena) at 430 nm.

**Determination of dissolved  $\text{H}_2$  concentration** Dihydrogen concentration at cell outflow ( $[\text{H}_2]_{\text{outflow}}$ ) was measured periodically. According to Robinson and Conklin (1959), the method relied on permanganate reduction by dissolved  $\text{H}_2$  at  $75^\circ\text{C}$ , followed by spectrophotometric measurement at 425 nm. The presence of surfactant was found to alter the measurement, since it was also reducing permanganate. To solve this issue, several calibration curves at different surfactant concentrations were established to allow corrections for surfactant presence. Limit of quantification (LoQ) was  $0.05 \text{ mg l}^{-1}$ .

**Electrochemical monitoring** Oxydation reduction potential (ORP) at in- and outflow was logged every 30 minutes (C862, Consort). However, large offsets were observed from one experiment to another, hence we will not discuss absolute values. However, for each experiment a relationship between dissolved  $[H_2]$  and ORP at outflow, in the form  $[H_2]_{outflow} = 10^{\frac{ORP-b}{a}}$ , was observed. Parameters  $a$  and  $b$  were fitted for each experiment using nonlinear least-square method. Hence, continuous ORP measurements were used to interpolate  $[H_2]_{outflow}$  between periodical measurement of the latter. pH was also measured periodically.

### 10.4.3 Determination of $H_2$ retention and its effect on groundwater circulation

The aim of this experiment set was to observe  $H_2$  propagation into soil, whether it was injected alone or in presence of surfactant, and to quantify the maximal amount of  $H_2$  that could be retained into soil. To do so, 10 ml of  $H_2$  was injected every five minutes throughout the filter pack. A photograph was taken right after injection. Piezometric levels, up- and down-stream, were let to stabilize and were recorded. Injections were continued until no more changes in  $H_2$  saturation was observed. After the last injection of foamed- $H_2$ , dye-tracing (fluorescein) was conducted to quantify the reduction of effective water permeability ( $k_{e,w}$ ) in the zone occupied by foam.

### 10.4.4 Kinetic study of $H_2$ dissolution

In this experiment set, the dissolution of  $H_2$  was monitored along time, whether it was injected as a gas or as a foam. Two initial conditions were studied: **(1) small amounts of  $H_2$  injected.** 10 ml of  $H_2$  (0.03 PV) was injected at  $t_0$  and  $t_{0+24h}$  and its dissolution was monitored for seven days. Initial amounts of  $H_2$  trapped into the soil were identical whether gas was injected alone or as foam. It allowed to assess the effect of foam on dissolution kinetics. **(2) larger amount of  $H_2$  injected.** 50 ml (0.16 PV) of  $H_2$  was injected at  $t_0$  and its dissolution was monitored for fourteen days. Because of gas breakthrough when injected alone, the initial amounts of  $H_2$  trapped into the soil were different. It allowed to discuss a more realistic mass balance.

## 10.4.5 Theoretical model and numerical simulation

To better understand the physical behavior of gas injection and H<sub>2</sub>-dissolution, a theoretical model was developed for the experimental set-up upon a previously published model (Davarzani *et al.*, 2015).

### Model

The model is based on the multiphase generalized Darcy's law. The conservation equation for each immiscible phase can be written as (Bear, 2013):

$$\frac{\partial(\phi S_{\alpha} d_{\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (u_{\alpha} \rho_{\alpha}) = R \quad (10.1)$$

where  $\phi$  is the porosity,  $S_{\alpha}$ ,  $d_{\alpha}$  and  $u_{\alpha}$  are the fluid saturation, density and Darcy velocity for the  $\alpha$  phase (wetting (w) or non-wetting (nw) phase),  $t$  is the time, and  $R$  a source or sink term. Here, the wetting phase is water.

The generalized Darcy's law describes fluid flow in porous media as:

$$u_{\alpha} = \frac{k k_{r,\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\nabla P_{\alpha} - d_{\alpha} g) \quad (10.2)$$

here  $k$  is the intrinsic permeability,  $k_{r,\alpha}$  is the relative permeability of  $\alpha$  phase,  $P_{\alpha}$  the  $\alpha$  phase pressure,  $\mu_{\alpha}$  the  $\alpha$  phase dynamic viscosity and  $g$  the gravity constant. These coupled equations allow to solve the pressures field as variables. Considering saturations, the following equation holds:

$$S_w + S_{nw} = 1 \quad (10.3)$$

The Van Genuchten's model was used to express the link between the effective water saturation  $S_{e,w}$  and the capillary pressure head  $H_c$  (Van Genuchten, 1980)

$$S_{e,w} = \frac{1}{(1 + (aH_c)^n)^m} \text{ with } H_c = \frac{P_c}{d_w g} \quad (10.4)$$

where  $a$  and  $n$  are the Van Genuchten soil parameters ( $m = 1 - 1/n$ ) and  $P_c = P_{nw} - P_w$  is the capillary pressure. The capillary pressure between surfactant solution and air ( $P_{c(fa)}$ ) can be calculated from the capillary pressure between pure water and air ( $P_{c(wa)}$ ) as:

$$P_{c(fa)} = P_{c(wa)} \frac{\gamma_{fa}}{\gamma_{wa}} \quad (10.5)$$

where  $\gamma_{fa}$  and  $\gamma_{wa}$  are the interfacial tensions between foam surfactant solution and air and between pure water and air, respectively. The relative permeability coefficients can be calculated using the Mualem model (Mualem, 1976):

$$k_{r,w} = \sqrt{S_{e,w}}(1 - (1 - S_{e,w}^{1/m})^m)^2 \quad (10.6)$$

$$k_{r,nw} = \sqrt{1 - S_{e,w}}(1 - S_{e,w}^{1/m})^{2m} \quad (10.7)$$

To model the foam behavior, the empirical model that considers the MRF was used (Rosman and Kam, 2009). MRF was used to obtain the effective foam viscosity from the gas viscosity ( $\mu_g$ ) as:

$$\mu_{nw} = \mu_g, \text{ for non-stabilized gas injection} \quad (10.8)$$

$$\mu_{nw} = \mu_g \times \text{MRF}, \text{ for foamed gas injection} \quad (10.9)$$

## Gas dissolution and solute transfer

The  $\text{H}_2$  concentration in water at equilibrium is related to the gaseous concentration according to Henry's law:

$$[\text{H}_2]_{w(eq)} = [\text{H}_2]_{nw}/K_H \quad (10.10)$$

where  $[\text{H}_2]_{nw}$  and  $[\text{H}_2]_{w(eq)}$  are the  $\text{H}_2$  concentrations at the equilibrium in the gas phase and in the water phase, respectively, and  $K_H$  is the dimensionless Henry's constant, which at 20°C amounts to 52.44 (Mackay and Shiu, 1981). The Henry's law is a good approximation, but it may not be valid due to complexity of foam behavior. Still, in this study, it is assumed that  $\text{H}_2$  partition between liquid and gas phases follows Henry's law.

Dissolved gas in the liquid phase is also transported by advection, dispersion and diffusion (Clifford and Webb, 2006). Then, the mass balance for  $\text{H}_2$  dissolved in water is given by (Bear, 2013):

$$\phi \frac{\partial(S_w d_w [\text{H}_2]_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (d_w [\text{H}_2]_w u_w - D_{\text{H}_2,w}^* \nabla(d_w [\text{H}_2]_w)) = d_w \dot{m} \quad (10.11)$$

where  $\dot{m}$  is a source term corresponding to gas dissolution in water and  $D_{\text{H}_2,w}^*$  the effective diffusion coefficient of  $\text{H}_2$  into the saturated porous medium. The

non-equilibrium mass transfer term,  $\dot{m}$ , can be written as follows (Sleep and Sykes, 1989):

$$\dot{m} = K_L \frac{a_{ws}}{a_{ws-max}} ([H_2]_{w(eq)} - [H_2]_w) \quad (10.12)$$

where  $K_L$  is the overall mass transfer coefficient ( $s^{-1}$ ) and  $a_{ws}$  and  $a_{ws-max}$  represents the specific interfacial area ( $m^{-1}$ ) and its maximum value, respectively. Here, we considered that the transfer of dissolved  $H_2$  across the gas-liquid interface is a function of the difference between the equilibrium  $H_2$  concentration in water ( $[H_2]_{w,eq}$ ) and the actual  $H_2$  concentration ( $[H_2]_w$ ).

Gas dissolution also depends on specific surface area of the air-water interface. The total specific air-water interfacial area ( $a_{ws}$ ) is related to water saturation through the empirical equation proposed by Peng and Brusseau (2005). One can expect increased exchange surface in the case of foam since gas is split in smaller bubbles because of lamellae. However, no relationship between  $a_{ws}$  and  $S_w$  was available in the literature for foam, hence the previous relationship was used for both cases.

Because the  $H_2$  gas injected is pure, the  $H_2$  injected gas concentration can be calculated from the total gas pressure ( $P_{nw}$ ) according to the ideal gas law. We consider that during the  $H_2$  dissolution process, water vapor and  $N_2$  replaces dissolved  $H_2$ , neglecting bubble coalescence. Taking into account  $H_2$  gas diffusion and advection, its mass balance in the gas phase,  $[H_2]_{nw}$  is given by (Bear, 2013):

$$\phi \frac{\partial(S_{nw} d_{nw} [H_2]_{nw})}{\partial t} + \nabla \cdot (d_{nw} [H_2]_{nw} u_{nw} - D_{H_2,nw}^* \nabla(d_{nw} [H_2]_{nw})) = -d_{nw} \dot{m} \quad (10.13)$$

Its effective diffusion coefficient into the porous medium is given by:

$$D_{H_2,\alpha}^* = \tau \phi S_{n\alpha} D_{H_2,\alpha} \quad (10.14)$$

The tortuosity ( $\tau$ ) can be estimated as (Millington and Quirk, 1961):

$$\tau = \frac{(\phi S_{n\alpha})^{7/3}}{\phi^2} \quad (10.15)$$

### Initial values and boundary conditions

The model geometry was built according to the experimental set-up (fig. 10.1). However, the whole cell was considered as the saturated zone, in order to simplify the model, considering that water velocities in the capillary fringe and the saturated zone were similar. The initial values and boundary conditions necessary to run the numerical model are given in table 10.1.

The boundary conditions for water pressure were fixed to zero flux ( $n \cdot d_w u_w = 0$ ) except for boundary 4 and 6 where atmospheric pressure and a horizontal velocity were imposed. For gas phase, the boundary conditions were zero-flux, except at boundary 1, where an injection velocity was imposed during gas injection. However, this boundary condition was zero-flux after gas injection ceased.

Zero-flux condition stand at boundaries 1 to 3 and 5 for aqueous concentration, outlet (convective flux) was set at boundary 4 and zero concentration was set at the inlet of boundary 6. Boundary conditions for gas concentration were fixed to zero-flux at boundaries 2 through 6. As mentioned above, because the H<sub>2</sub> gas injected was pure, the concentration of H<sub>2</sub> gas at boundary 1 during gas injection was calculated from the total gas pressure ( $P_{nw}$ ) comes from multiphase generalized Darcy's law solution, according to :

$$[\text{H}_2]_{g,injected} = \frac{P_{nw}M}{RT} \quad (10.16)$$

where  $T$  is water temperature (293.15 K),  $M$  is H<sub>2</sub> molar mass (2.02 g mol<sup>-1</sup>) and  $R$  is the gas constant (8.314 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). This boundary condition was switched to zero-flux after gas injection period. At the beginning of the experiment ( $t = 0$ ), the water pressure value was set to the hydrostatic pressure and the gas pressure was set to zero in all domains. H<sub>2</sub> concentrations in water and gas phases were set to zero everywhere at  $t = 0$ .

Foam and soil properties used for the model are listed in table 10.2.

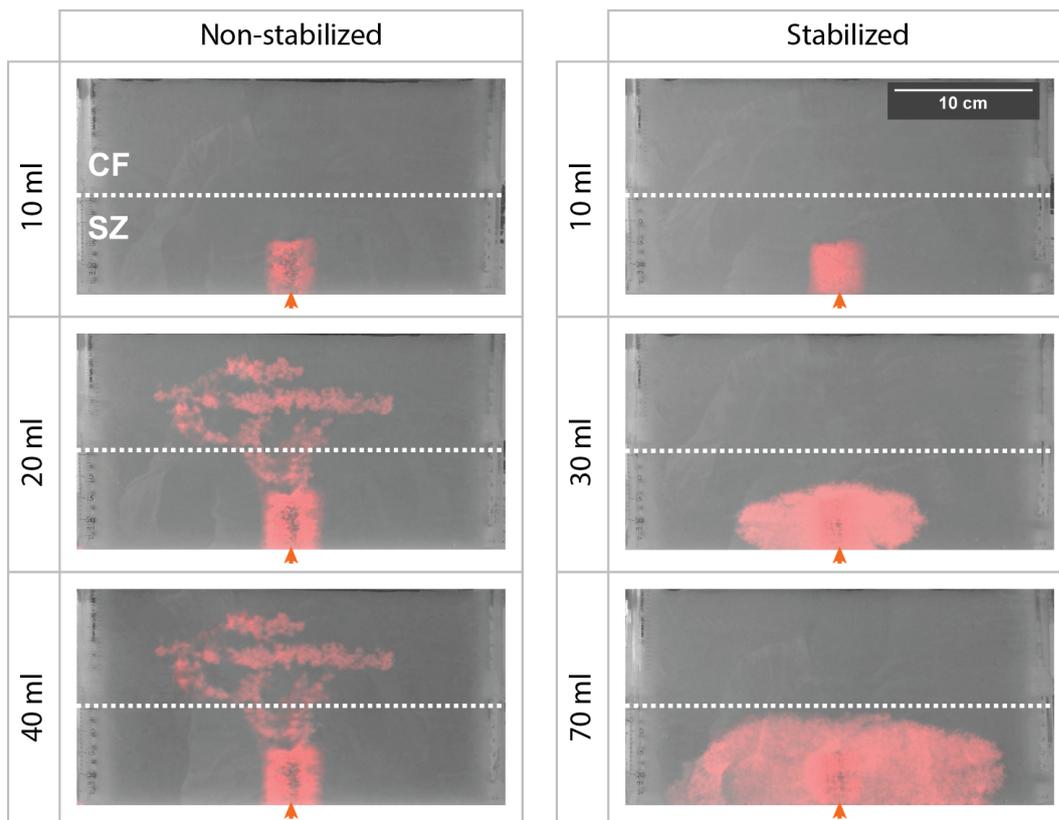
The left and right cavities shown in fig. 10.1 are considered as highly permeable porous media. The flow regime in these cavities were considered as a single liquid phase flow. The coupled flow and solute transport equations were solved numerically using COMSOL Multiphysics ®.

## 10.5 Results and discussion

### 10.5.1 Determination of H<sub>2</sub> retention and its effect on groundwater circulation

The propagation of H<sub>2</sub> in soil, when injected either as gas or foam, is shown in fig. 10.2.

When gas was injected alone, it first saturated the filter pack. Then, it quickly propagated vertically in the soil because of its very low density and viscosity compared to



**Figure 10.2:** Photographs of  $H_2$  propagation into soil during its incremental injection either alone (left) or as a foam (right). Presence of  $H_2$  was digitally emphasized by red color. Dashed line is the limit between SZ and CF. Groundwater flows from left to right.

**Table 10.1:** Initial values and boundary conditions for pressures (top) and H<sub>2</sub> concentrations (bottom).

Boundary number	Equation for $P_w$	Boundary number	Equation for $P_{nw}$
1, 2, 3 and 5	$n \cdot d_w u_w = 0$	2, 3, 4, 5 and 6	$n \cdot d_{nw} u_{nw} = 0$
4	$P_w = P_{out}$	1	$n \cdot d_{nw} u_{nw} = d_{nw} u_{in}$ during gas injection $n \cdot d_{nw} u_{nw} = 0$ after gas injection
6	$n \cdot d_w u_w = d_w u_h$		
Boundary number	Equation for $[H_2]_g$	Boundary number	Equation for $[H_2]_{aq}$
1	$[H_2]_g = \frac{P_{nw} M}{RT}$ during gas injection $-n \cdot N_t = 0$ after gas injection	1, 2, 3 and 5	$-n \cdot N_t = 0$
2, 3, 4, 5 and 6	$-n \cdot N_t = 0$	4	$-n \cdot D^* \nabla [H_2]_{aq} = 0$
		6	$[H_2]_{aq} = 0$

water. This fingering behavior is typical of gas injection in the saturated zone. After 20 ml H<sub>2</sub> injected (6.6% PV), gas broke through glass beads to the top-cell. All the gas injected hereafter used the same channels to flow and no more evolution of H<sub>2</sub> saturation was observed. Conversely, when gas was injected with surfactant, foam formed and it propagated quite sideways with a compact front, typical of viscous fluids, as previously reported (Maire *et al.*, 2015). This behavior resulted from the presence of lamellae that hinder gas propagation and give foam a very high apparent viscosity. Those lamellae are water films stabilized by surfactant, resting at pore throats and making the gas phase discontinuous. Conversely to previous report where aquifer was static, here, foam did not propagate at the same speed in every direction. It seemed to be flattened at the bottom of the cell. This behavior was observed repeatedly when foam was injected while hydraulic gradient was imposed into the cell. Hence, this shape is probably due to groundwater circulation above the foam. This dense and controlled foam propagation allows gas to be injected in a targeted manner at the bottom of the aquifer, into the post impacted permeable layer. 70 ml of H<sub>2</sub> (23.3% PV) were injected with no breakthrough. It is 3.5 times the amount of gas retained when not stabilized by surfactant. Moreover, if the cell had been larger, then, the difference would have been even more since, here, H<sub>2</sub> injections had to be stopped since foam started entering in lateral wells. Beside allowing targeted delivery, foam can allow to store higher amounts of H<sub>2</sub> without losses.

**Table 10.2:** Soil and foam properties.

Parameters		Value	
Name	Description	Porous Medium 1	Porous Medium 2
$\phi$	Porosity	0.36	0.36
k	Intrinsic permeability	$9.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$5.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2$
h	Height	3 cm	20 cm
w	Width	4 cm	26.8 cm
$d_w$	Water density	$998.2 \times \text{kg m}^{-3}$	
$\mu_w$	Water viscosity	$1.002 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	
$d_{nw}$	Foam density	$200 \text{ kg m}^{-3}$	
$\mu_{nw}$	Foam viscosity	$\text{MRF} \times \mu_g$	
MRF	Mobility Reduction Factor	2000	
$d_g$	H <sub>2</sub> gas density	$8.99 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$	
$\mu_g$	H <sub>2</sub> gas viscosity	$8.8 \times 10^{-6} \text{ Pa s}$	
$u_{in}$	H <sub>2</sub> and foam injection velocity	$0.02 \text{ m s}^{-1}$	
$u_h$	Horizontal inlet water velocity	$1.16 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} (1 \text{ m d}^{-1})$	
$P_{out}$	Outlet water pressure	0 Pa	
$a$ and $n$	Estimated Van Genuchten parameters for pure water/air case	5.7 and 17.8	

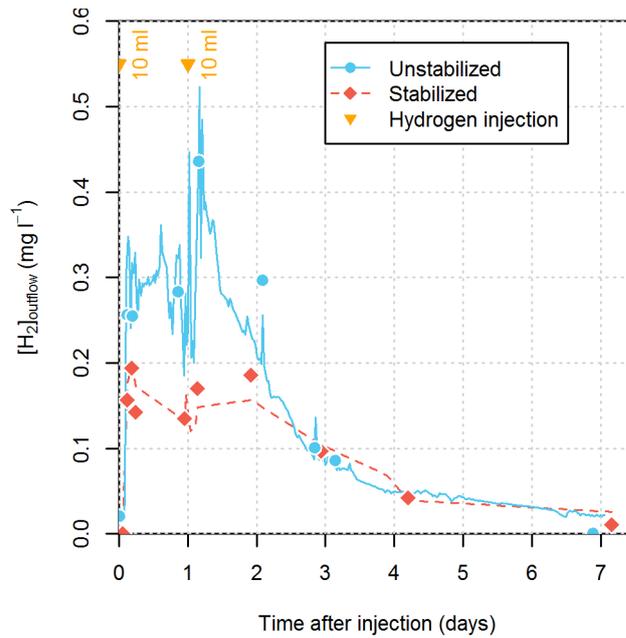
Besides increasing storing abilities, because of lamellae, foam increases gas/water exchange surface and smaller bubbles also means higher internal pressure, according to the capillary pressure. Hence, the dissolution rate of stabilized gas could be expected to be higher than for unstabilized gas. However, we observed that water circulation within the foam zone was reduced because of the presence of gas bubbles in pores (Jamin effect). Dye tracing revealed that  $k_{r,w}$  was lowered by 5-times ( $k_{r,w} = 0.2$ ) when compared to the water saturated soil. Hence, water can only flow slowly through the foam's water network, mostly bypassing the foam zone. Still, the presence of foam did not cause any noticeable rise of the water table upstream. The foam was let for 48h and dye tracing was realized again. Despite foam decay,  $k_{e,w}$  was still reduced 1.6-times ( $k_{r,w} = 0.63$ ) after two days. It agrees with other works showing effect of foam on gas and water circulation more than 100 days after injection (Portois *et al.*, 2018a; Rossen *et al.*, 2017). Permeability reduction caused by foam can be useful since water will bypass the treated zone, lowering contaminant spreading as previously reported (Portois *et al.*, 2018b). Moreover, the water percolating through foam will enrich itself with dissolved  $H_2$ . The next section will balance opposite effects on  $H_2$  dissolution by studying kinetics.

## 10.5.2 Kinetic study of $H_2$ dissolution

### Injection of small volumes of $H_2$

Because of the low volume of gas injected in this experiment, either the gas was foamed or not, no breakthrough was observed and gas only saturated the filter pack. Hence, an equal amount of  $H_2$  was initially trapped into the soil. The evolution of the  $[H_2]_{outflow}$  along time is reported in fig. 10.3.

For both injection techniques,  $[H_2]_{outflow}$  increased abruptly after the first gas injection up to few tenths of ppm. The second  $H_2$  injection at  $t_{0+24h}$  caused a significant increase of  $[H_2]_{outflow}$  when gas was injected alone. It was expected since as the volume of gas trapped increased, the exchange surface also did. Conversely, this was not observed for stabilized gas. It is probably because of the low water permeability inside the foam. It confirms that  $H_2$  dissolution mostly takes place at foam periphery. After the second injection,  $[H_2]_{outflow}$  decreased exponentially with time for both cases:  $[H_2]_{outflow}(t) = 10^{-0.202t-0.592}$  ( $R^2=0.93$ ) and  $[H_2]_{outflow}(t) = 10^{-0.129t-0.821}$  ( $R^2=0.89$ ), for gas alone and foamed gas, respectively. Ratio of rate constants indicates that when gas was injected as a foam, its dissolution rate was reduced by 36%. After seven days,  $[H_2]_{outflow}$  reached LoQ, even though gas bubbles were still visible in the cell. However, gas composition of the remaining bubbles is unknown.  $H_2$  dissolved in water until equilibrium was reached, while dissolved  $N_2$



**Figure 10.3:** Evolution of  $[H_2]_{outflow}$  vs. time for low volume gas injected alone or as a foam. Two  $H_2$  injections were made at  $t_0$  and  $t_{0+24h}$ . Dots are actual measurements of  $[H_2]_{outflow}$  the lines are  $[H_2]_{outflow}$  calculated from ORP monitoring.

and water vapor diffused to the gas phase. Hence,  $[H_2]$  in gas phase decreases over time, causing the decrease of dissolution rates in agreement with previous reports (Balcke *et al.*, 2007).

For both injection techniques,  $[H_2]_{outflow}$  remained below  $H_2$  solubility ( $1.6 \text{ mg l}^{-1}$  in standard conditions). Observed  $[H_2]_{outflow}$  were 10 to 20% of the solubility value at their best. Two phenomena could explain it: (1) Either gas was stabilized or not, it remained trapped into the filter pack, that represented 25% of the cell's cross section area. Hence, water that circulated through the filter pack could have locally reached  $H_2$  saturation, but water sampling at outflow was integrative of the whole cell's cross section. Hence, this water was diluted by the water that passed above the filter pack. (2) The presence of gas bubbles in pores of filter pack reduced the relative permeability to water in this zone (Jamin effect). It probably emphasized the first phenomenon, since less water passed through the filter pack, further limiting contact between water and gas.

$[H_2]_{outflow}$  was lower when  $H_2$  was injected as a foam. For the first two days, it was almost half the value compared to unstabilized gas. Hence, additional mechanisms slowed the dissolution. This can be explained considering the presence of a monolayer of surfactant around gas bubbles, or the permeability reduction caused by foam. On the one hand, the presence of a surfactant monolayer at gas/water interface is known to cause an interfacial resistance that reduces gas permeation (Farajzadeh *et al.*, 2008). The magnitude of this effect is related to the molecular structure

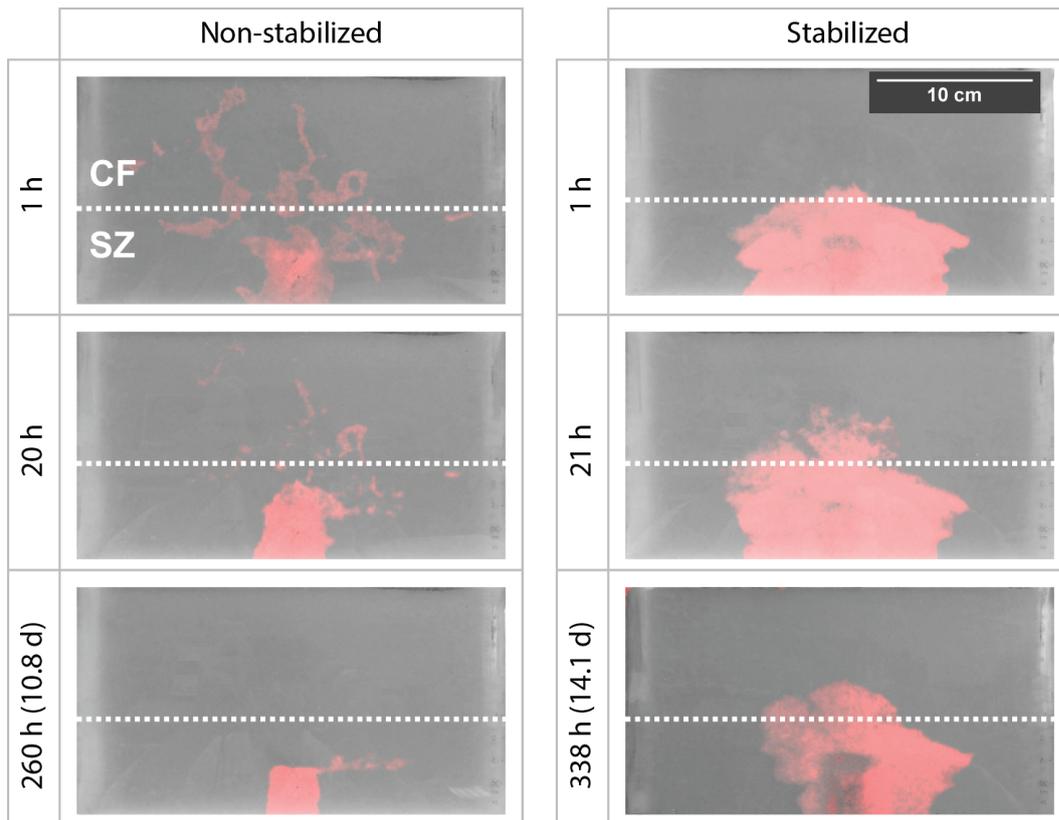
of surfactant and to gas nature. However, this effect should be moderated here since among other gases,  $H_2$  show one of the highest permeation rate throughout monolayers (Princen *et al.*, 1967). Additionally, the surfactants used here had relatively short hydrophobic and hydrophilic parts, that are less prone to reduce gas permeation than surfactant with longer moieties (Farajzadeh *et al.*, 2008). Moreover, preliminary experiments indicated that monolayer effect on dissolution rates was negligible. On the other hand, the effective permeability reduction to water among the foam zone (as reported in section 10.5.1), could have caused more water to bypass the zone occupied by foamed  $H_2$ , leading to lower dissolution rates. The ratio of concentration between unstabilized and stabilized  $H_2$  (about 2) seems to be consistent with the order of effective permeability reduction reported above. Hence, observations were due mostly to low reduction within foam, and, in a minor proportion, to permeation reduction through interfaces caused by surfactant monolayer.

After 7 days,  $[H_2]_{\text{outflow}}$  reached LoQ while some gas bubbles of unknown composition were observed into the soil, yet. Mass balance on  $H_2$  was realized by integrating  $[H_2]_{\text{outflow}}$  over the time of experiment, using ORP fitted data (see section 10.4.2). It indicates that 46 and 67% of injected  $H_2$  dissolved in water when foam was stabilized or not, respectively, confirming the better remanence of foamed  $H_2$ .

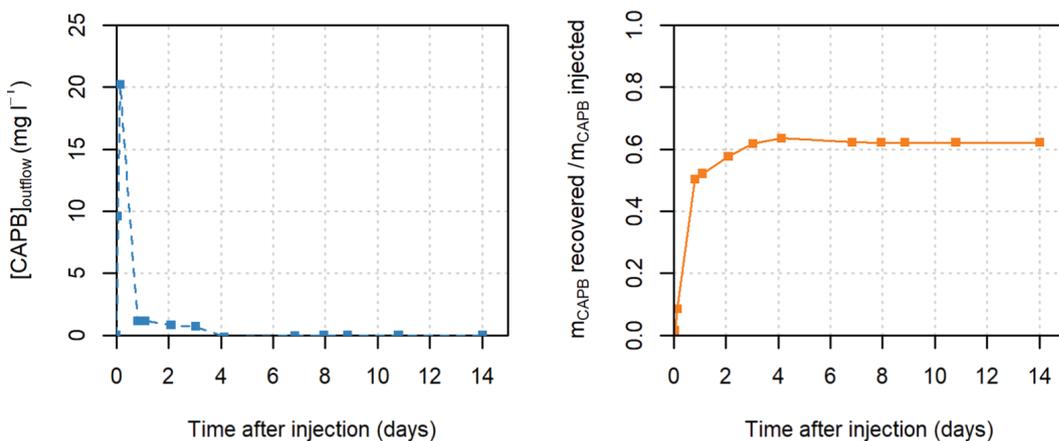
### 10.5.3 Injection of a large volume of $H_2$

The volume of  $H_2$  injected in this experiment was above breakthrough volume for unstabilized gas volume.  $H_2$  distribution into the soil is shown in fig. 10.4; As observed in section 10.5.1, when injected alone, gas broke through the soil after about 25 ml injection. Only that amount, that represented about 50% of injected volume, remained available for dissolution. Conversely, when injected with surfactant, all the 50 ml gas injected turned into foam with no breakthrough observed. Hence, all the injected  $H_2$  remained available for dissolution.

The evolution of injected gas vs. time after  $H_2$  injection is reported in fig. 10.4. Gas disappearance was clearly visible as bubbles dissolved. For stabilized gas, major surfactant elution by groundwater was observed during the first hours (half-life about 10h, see fig. 10.5), since a major fraction of surfactant was not trapped into the foam. However, considering the 5-times permeability reduction observed previously, it is estimated that surfactant left also lamella within few days. This could have emphasized natural foam decay (lamellae rupture and bubble coarsening) that leads to the formation of lower bubble density over time, more likely to breakthrough. However, only a minor foam decay was observed in the first 24 hours. It caused the release of a part of the gas from the foam zone, but gas did not breakthrough.



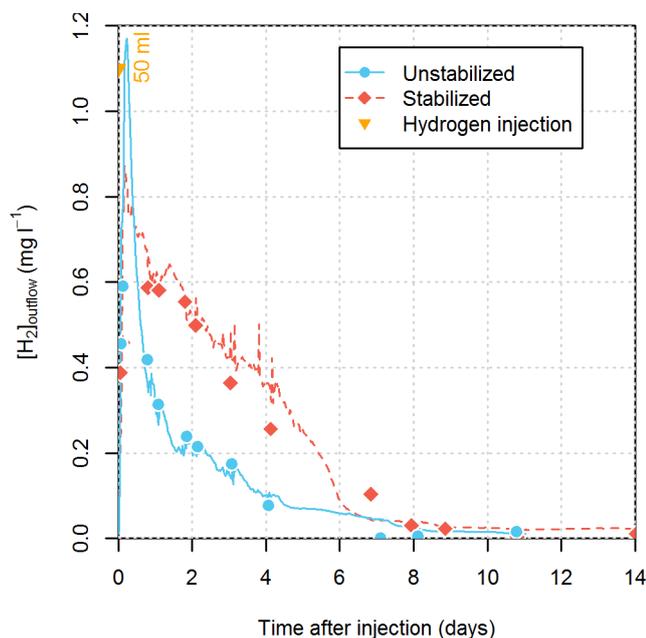
**Figure 10.4:** Evolution of large volume  $H_2$  into soil, either alone (left) or as a foam (right), photographed at different times after injection. Dashed line is the limit between SZ and CF. Presence of  $H_2$  was digitally emphasized by red color. Groundwater flows from left to right.



**Figure 10.5:** Surfactant (CAPB) elution over time. Measured concentrations are plotted on the left while concentrations integration over time are plotted on the right. Mass balance indicates 64% recovery of the amount of surfactant injected. This underestimation might be attributed to adsorption of surfactant on glass beads and at gas water interfaces but is probably mostly due to insufficient sampling frequency during the first hours (night-time). More than 80% of the amount of surfactant that was recovered has leached out during the first 24 hours.

Moreover, after the first day, no more gas was released (56 PV of groundwater was injected by the end of the experiment). Surfactant presence is necessary so that gas turn into foam, leading to high water desaturation. However, it was not required to maintain gas in place after foam was injected (capillary trapping of gas bubbles). In fig. 10.4, it can be observed how the foam pillow gets eroded on its upstream side because of bubbles dissolution. As in section 10.5.2, though gas bubbles (unknown composition) were still visible in the cell, experiments were stopped when  $[H_2]_{\text{outflow}}$  was observed to remain below LoQ for several days.

Figure fig. 10.6 reports the evolution of  $[H_2]_{\text{outflow}}$  vs. time. Compared to section 10.5.2, because of larger amount of gas injected led to larger occupation of the cell's cross-section,  $[H_2]_{\text{outflow}}$  was higher than for previous experiments. As in section 10.5.2, unstabilized  $H_2$  dissolved more quickly than stabilized gas:  $[H_2]_{\text{outflow}}(t) = 10^{-0.139t-0.09}$  ( $R^2=0.90$ ) and  $[H_2]_{\text{outflow}}(t) = 10^{-0.156t-0.358}$  ( $R^2=0.98$ ), for stabilized and unstabilized gas, respectively. The ratio of rate constants indicates that when gas was injected as a foam its dissolution rate was reduced by 11%, because foamed  $H_2$  dissolved mostly at the upstream periphery of the foam pool. Interestingly, cumulative effects of higher volume of gas trapped and slower dissolution (as discussed earlier) allowed foam to maintain higher and more stable  $[H_2]$  for a longer time.



**Figure 10.6:** Evolution of  $[H_2]_{\text{outflow}}$  over time for stabilized and unstabilized gas. Dots are actual measurements of  $[H_2]_{\text{outflow}}$ . Lines are  $[H_2]_{\text{outflow}}$  calculated from ORP monitoring.

The integration of  $[H_2]_{\text{outflow}}$  over time indicates that 44% of the amount of gas injected dissolved when gas was not stabilized. In contrast, 88% of the  $H_2$  injected dissolved when stabilized. The remaining 12% was probably in the bubbles visible on

the final picture (see fig. 10.3). The main difference is explained by gas breakthrough during its injection when it was not stabilized. When considering the volume of gas remaining trapped after injection (and not the amount of gas injected), for both stabilized and unstabilized gas, 88% of H<sub>2</sub> trapped dissolved after injection.

Dye tracing performed at the end of the experiment (after 338 h) with stabilized gas still indicates a  $k_{e,w}$  reduction of 1.7-times in the zone occupied by foam ( $k_{r,w} = 0.59$ ). This value is close to the one observed in section 10.5.1 after 48 h. It confirms that gas still hinders water propagation even after surfactant elution and partial H<sub>2</sub> dissolution. Moreover, while 88% of H<sub>2</sub> dissolved after 338 h, permeability reduction and visual observation (fig. 10.3) do not show such dramatic changes in gas phase saturation. Hence, it confirms gas phase composition shifting from H<sub>2</sub> to N<sub>2</sub> and water vapor.

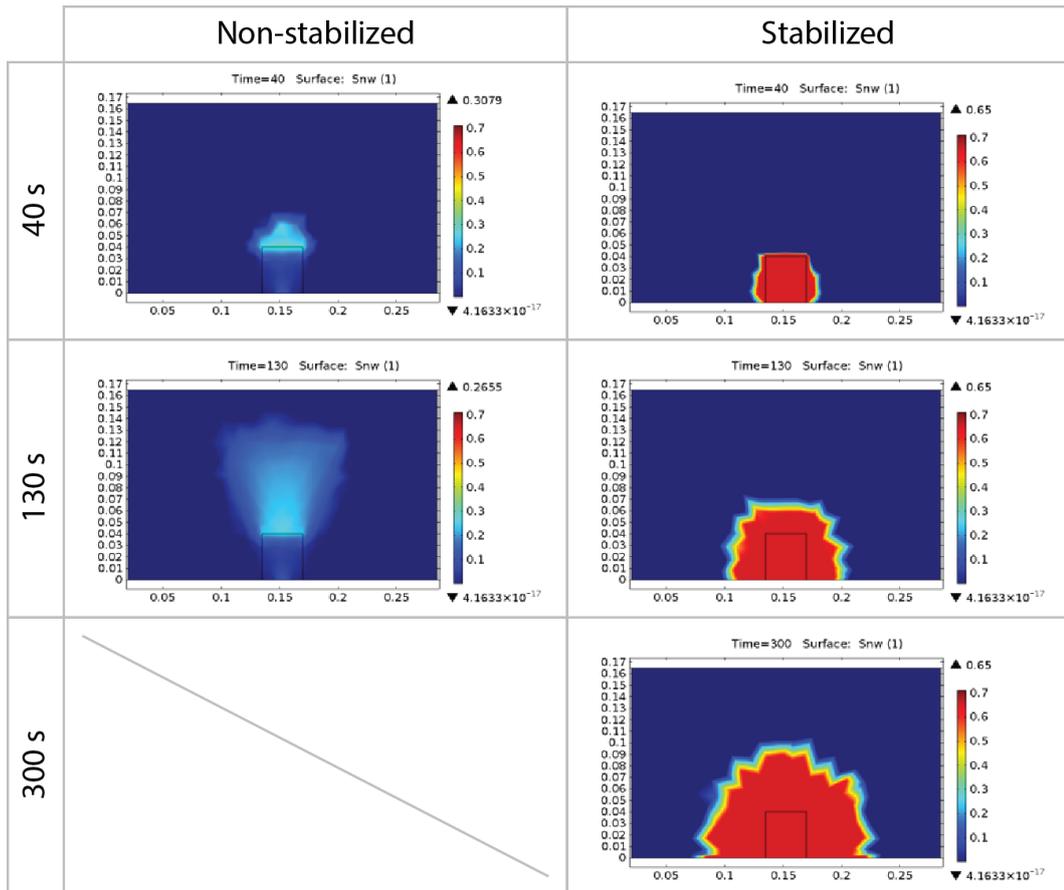
#### 10.5.4 Numerical simulation

The numerical simulation results are discussed in two sub-sections of H<sub>2</sub> injection and dissolved H<sub>2</sub> concentration, respectively. The main goal was to couple foam injection and dissolved gas transport. The effect of foam texture was not considered in this study.

##### H<sub>2</sub> gas injection

First, a horizontal velocity of  $u_h = 1.05 \text{ m d}^{-1}$  was imposed and the model was run for one day to produce the same conditions as for the experimental set-up before injecting the gas. Then, the boundary condition 1 (see fig. 10.1) was set to gas injection flow for non-wetting phase and H<sub>2</sub> concentration was set to  $[\text{H}_2]_g$  (see table 10.1). Foam injection was modeled for 300 s with a flow of  $10 \text{ ml min}^{-1}$  and then stopped to mimic the experimental protocol where 50 ml of H<sub>2</sub> was injected. The foam MRF-value was hand-adjusted to produce the same height of foam as for experimental data: a value of 2000 gave good results and is consistent with previously reported values (Maire *et al.*, 2018a). Non-stabilized gas was injected only for 130 s, to mimic the lower volume of gas retained into the soil and avoid the deviation of the gas by top boundary condition in the model. The results for gas saturation evolution during stabilized and non-stabilized gas injection are shown in fig. 10.7.

The results show more vertical and lower desaturation for the non-stabilized gas. As observed experimentally. Non-stabilized gas passed first through the high permeability medium (MP1) and was trapped in the lower permeability medium



**Figure 10.7:** Stabilized and non-stabilized gas saturation after 300 and 130 s injections, respectively.

(MP2). Conversely, the desaturation for the foam case is more homogeneous for two porous media MP1 and MP2. The radius of influence for stabilized gas injection was quite circular (dome shape) whereas the well-known conical shape was observed for non-stabilized gas. The water saturation is much lower in the foam zone than in the gas-sparged zone. All those results agree with experimental observations (see section 10.5.3).

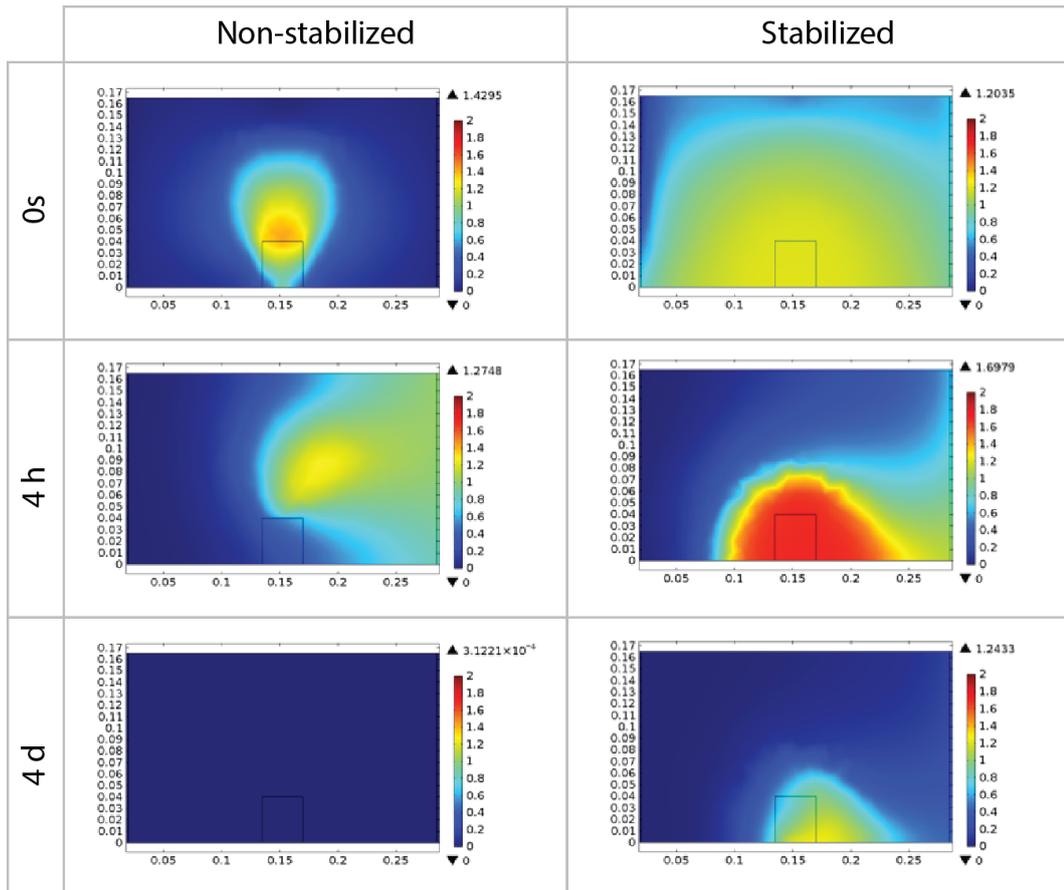
## Dissolved gas concentration

In this next step, the dissolved gas transport occurred with vertical and horizontal advection and dispersion.

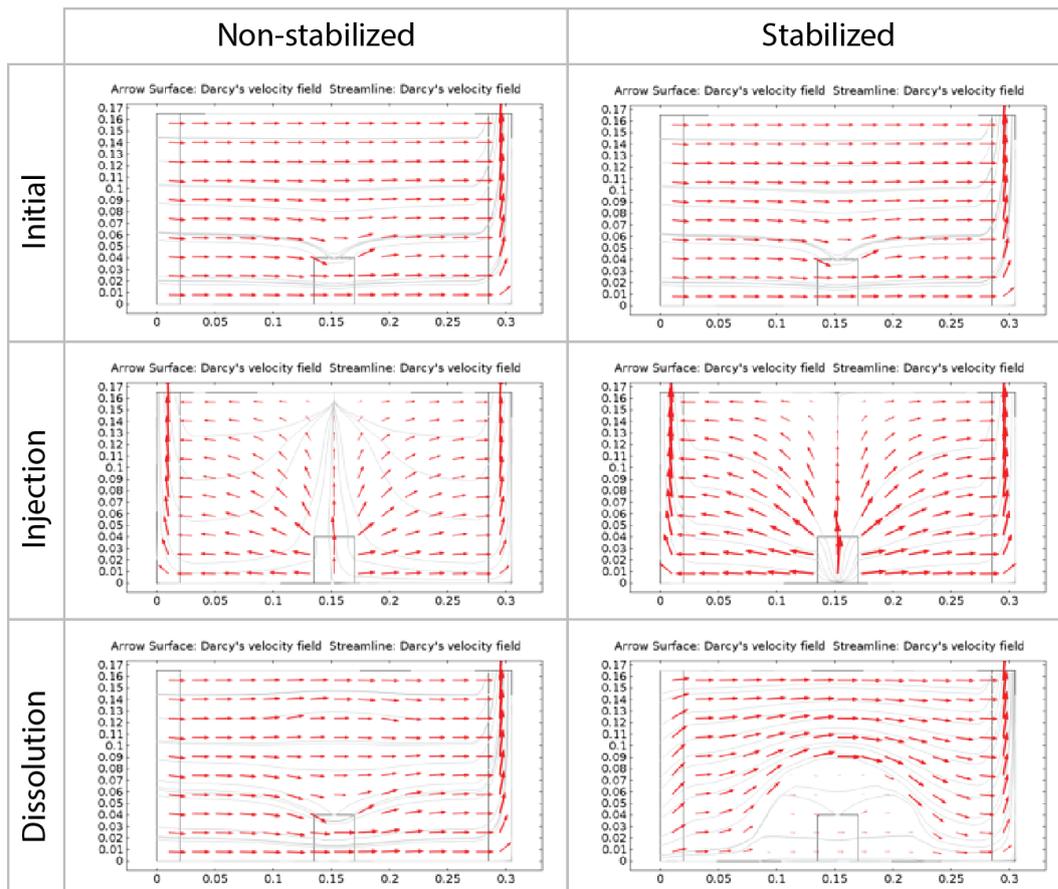
To model gas dissolution, the boundary condition 1 was then changed to zero-flux for non-wetting phase and  $H_2$  concentration. Therefore, the solute transport occurred mainly with the horizontal water flow and diffusion. The two models, for stabilized and non-stabilized cases, were run for 10 days.  $H_2$  concentration fields are plotted in fig. 10.8 for different times. As shown in Figure fig. 10.7, because  $H_2$  saturation was higher when injected as a foam, the value and distribution of  $H_2$ -concentration is higher for the case of stabilized gas injection. In agreement with experimental observations, the foam zone was eroded upstream and remanence was higher than for the non-stabilized gas. As expected, the maximum  $H_2$  solubility is close to the one in standard conditions.

As shown in fig. 10.9, before gas injection the simulated flow path was horizontal except at the interface between the two porous media where there was a deviation of the streamlines. The streamlines became then more vertical during the gas injection, for the both cases. This means that the gas injection pushed water at the top of the cell and the solute transport because of the advection occurs more vertically. In this step, a fast distribution of the dissolved gas through the cell was observed. This distribution was better dispersed through the cell in the case of stabilized gas, because foam pushed water everywhere. Then, the stabilized gas injection deviated the horizontal groundwater flow, during the gas dissolution period. In this step, the solute transport by advection, in the absence of the vertical pressure gradient, was more horizontal, in agreement with experimental observations. Conversely, non-stabilized gas did not change the groundwater flow.

The modelled evolution of average  $[H_2]_{\text{outflow}}$  (boundary 4) for stabilized and non-stabilized gas are depicted in fig. 10.10 against experimental data, for the same overall mass transfer coefficient  $K_L = 1 \text{ s}^{-1}$ . As observed experimentally,  $[H_2]_{\text{outflow}}$  reached a maximum value and then gradually decreased to zero. Op-



**Figure 10.8:** Evolution of the H<sub>2</sub> concentration fields (mg l<sup>-1</sup>) for stabilized and non-stabilized gas injection cases, directly, 4 hours and 4 days after injection.



**Figure 10.9:** Groundwater velocity field, logarithmic arrows and streamlines, before, during and after gas injection.

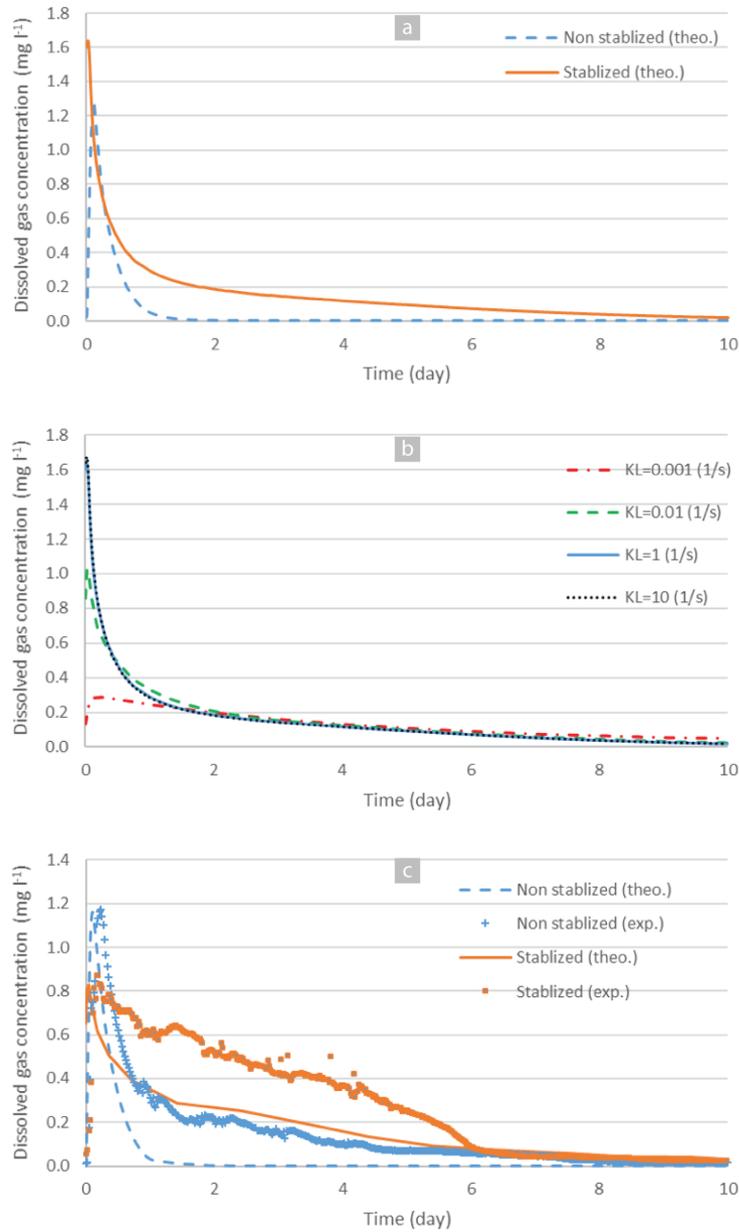
positively to the experimental measurements, the maximum value of the dissolved concentration for foam injection was higher than for non-stabilized gas injection. Nevertheless, the slower decrease of  $[H_2]_{\text{outflow}}$  for stabilized gas injection than for non-stabilized gas injection agrees with experimental results. After less than two days,  $[H_2]_{\text{outflow}}$  reached zero for non-stabilized gas. In contrast, for stabilized gas injection,  $[H_2]_{\text{outflow}}$  reached zero after more than 6 days.

To study the impact of  $K_L$  on the kinetic of dissolution, the evolution  $[H_2]_{\text{outflow}}$  is plotted for different values of  $K_L$  in fig. 10.10. Results show that increasing  $K_L$  mainly increased the highest value of  $[H_2]_{\text{outflow}}$ , but not its tail.

Because changing  $K_L$ , shifts only the peak of the dissolved gas concentration curves, its values were fitted to match the experimental maxima for stabilized and non-stabilized gas. The values were  $0.0065 \text{ s}^{-1}$  and  $0.79 \text{ s}^{-1}$ , for stabilized and non-stabilized gas, respectively, indicating a slower dissolution kinetic for stabilized gas. As shown in fig. 10.10, the model captured quite well the behavior of the different injection scenarios, despite it underestimated  $H_2$  concentrations at the outlet. This discrepancy may occur because the model does not consider the structure of the foam (disconnected bubbles) and vertical movements of gas bubbles during the dissolution phase.

## 10.6 Conclusions

$H_2$  stabilization in aquifers using surfactant foam was assessed as a method to improve biostimulation in contaminated plume zones. It proved to be efficient to form high density  $H_2$  source zones into the soil.  $H_2$  can be delivered in a targeted way where it is required the most, and especially at the bottom of the aquifer where COCs concentration is often the highest. With foam-stabilized gas, vertical gas breakthrough is not observed, and all the amount of  $H_2$  injected remains trapped and available for dissolution in groundwater. Its dissolution was also shown to be steadier and to last longer, mostly because of low reduction in the foam zone. It was shown that once in place,  $H_2$  does not move dramatically despite surfactant elution. Moreover, since foamed  $H_2$  reduces water effective permeability into the treated zones, it helps to divert the groundwater flow out of the treatment zone, lowering contaminant flux in the plume, and helps to set highly reducing conditions locally to favor biodegradation. Moreover this technology is attractive because it needs neither costly equipment nor to stay in the field. A numerical model, based on coupling generalized Darcy's law for flow and dissolved gas transport, was used to simulate the experimental set-up. The used model captured the behavior of gas injection and dissolution in the water-saturated porous media, especially the delayed



**Figure 10.10:** Evolution of mean H<sub>2</sub> concentration at outflow a)  $K_L = 1 \text{ s}^{-1}$  for both cases, b) for stabilized gas injection with different  $K_L$  and c) comparison between experimental data and theoretical results.

release of  $H_2$  in groundwater for the stabilized gas. However, it underestimates  $[H_2]_{outflow}$ , because of its simplicity. This work focused on the technical development and assessment of this new technology through gas placement, dissolution kinetics, local permeability changes and groundwater flow direction. Given the promising results, biological aspects, including biodegradation rates, should be considered, assessed and compared to traditional biostimulation strategies.



# Part V

---

Conclusion générale



## Conclusion générale

Le travail de cette thèse contribue à la recherche pour la mise au point de technologies plus efficaces pour le traitement des SSP ; notamment par l'utilisation de la mousse de surfactant comme fluide de traitement. La mousse a déjà été évaluée pour différentes stratégies de traitement dans la littérature, et les résultats rapportés sont souvent très prometteurs ; ceux de cette thèse ne font pas exception. Cependant, trop de travaux se contentent d'une démonstration rapide à l'échelle du laboratoire, sans se soucier de la réalité du terrain, ce qui nuit à la robustesse et à l'applicabilité des techniques.

Ici, nous avons développé et évalué deux méthodes innovantes, à base de mousse, pour la dépollution de la zone source et du panache, des sites contaminés par des DNAPL d'organochlorés. Bien que ce travail ait été principalement réalisé au laboratoire, l'objectif « démonstrateur technologique » du projet SILPHES a permis de travailler au plus près des besoins de nos partenaires industriels, pour préparer l'évaluation à l'échelle terrain.

**Concernant le traitement de la zone source**, la technologie visait à utiliser la mousse pour rassembler le DNAPL vers des puits d'extraction. La technologie développée a été continuellement comparée aux technologies classiques, dans les mêmes conditions, permettant de démontrer son efficacité et son intérêt. Les résultats obtenus au laboratoire montrent notamment que la mousse améliore l'extraction du DNAPL grâce à deux effets : d'une part, elle libère le DNAPL autrement retenu par les forces capillaires, en abaissant les tensions interfaciales grâce à ses propriétés tensioactives. D'autre part, la forte viscosité qu'elle développe, au sein du milieu poreux, lui assure un déplacement uniforme, poussant efficacement le DNAPL libéré vers les puits d'extraction. En outre, cette mobilisation a utilisé de faibles quantités de surfactant, limitant la dissolution des COC et les coûts de traitement associés. Enfin, les résultats montrent que le nombre capillaire est un outil très pertinent pour prédire l'extraction non-miscible du DNAPL à partir des conditions d'injection.

Cependant, les essais ont montré la difficulté à conjuguer à la fois bonne extraction et pression d'injection faible. Les résultats montrent que la quantité de DNAPL extraite est proportionnelle à la pression d'injection. Ainsi, de gros efforts ont été nécessaires pour trouver une formulation chimique et un mode d'injection

permettant une récupération acceptable du DNAPL à faible pression. Aussi, pour assurer une bonne extraction dans les sols les plus superficiels, une technologie hybride mousse/solubilisation a été proposée.

L'évaluation terrain réalisée par nos partenaires a permis de démontrer que l'utilisation de cette technologie est possible à l'échelle du terrain. Même si le suivi volumétrique du DNAPL extrait n'a pas été possible, l'efficacité du traitement a été constatée visuellement lors de forages. Cependant, comme pour l'ensemble des technologies de traitement *in situ*, l'évaluation terrain met en avant le besoin d'avoir une bonne connaissance des caractéristiques géologiques de la zone à traiter.

L'analyse technoéconomique réalisée dans le cadre du projet SILPHES indique que la technologie développée est économiquement abordable. Dans cette analyse ont été comparés : pompage simple, pompage amélioré par « *up-welling* », par injection de surfactant, et par la mousse. Le train de traitement « *up-welling* »/surfactant/mousse a un coût 1,6 à 2,1 fois supérieur au coût du pompage traditionnel. Cependant, les rendements épuratoires peuvent atteindre 90 %, contre seulement 55 % pour le pompage simple. Les coûts unitaires de traitement, incluant celui des eaux, sont de 2 895 et 5 427 €  $m^{-3}$  de DNAPL récupéré, respectivement, pour un sol sableux et un sol limoneux ; soit un surcoût de 20 à 50 % par rapport au pompage simple.

Le succès de ces travaux justifie donc de poursuivre la recherche sur l'amélioration de cette technologie. Plusieurs pistes de travail ont été identifiées :

- le développement de formulations de surfactant fonctionnant à plus faible concentration,
- l'évaluation de l'influence de l'anisotropie du milieu sur le comportement de la mousse et l'extraction du DNAPL,
- l'évaluation de la technologie à l'échelle du terrain, avec un suivi adapté et détaillé.

**Concernant le traitement du panache**, l'objectif était d'améliorer la délivrance de  $H_2$  pour encourager la biodégradation des organochlorés dissous. Cela incluait notamment d'améliorer la délivrance de ce réactif gazeux dans la couche de sables fins profonde du panache, responsable de la contamination des eaux par rétro-diffusion. Pour ce faire, une technique d'injection de  $H_2$  sous forme de mousse a été mise au point. Elle a été ensuite comparée à l'injection de  $H_2$  non stabilisé, dans un modèle d'aquifère 2D. Contrairement au  $H_2$  non stabilisé, la mousse a permis, d'une part, de retenir le  $H_2$  autour du point d'injection, au plancher de l'aquifère, là où la contamination est la plus forte. D'autre part, à cause de la plus grande quantité de  $H_2$  retenue, et de la diminution de la perméabilité effective à l'eau au sein de la mousse, cette dernière a permis une délivrance plus rémanente et régulière du  $H_2$ . Cela devrait permettre de réduire la fréquence des injections sur le terrain.

Enfin, la mousse réduit la vitesse de l'eau là où elle est injectée. Ainsi, correctement placée, en plus de contribuer à la biodégradation des contaminants, elle pourrait mécaniquement réduire leur flux depuis les sables fins vers l'aquifère. Comparée aux autres méthodes de délivrance, l'injection de H<sub>2</sub> sous forme de mousse libère un flux de H<sub>2</sub> supérieur aux procédés basés sur la fermentation, et permet un traitement plus rémanent et plus ciblé que l'injection de H<sub>2</sub> gazeux non stabilisé.

Cette technologie n'a pas été évaluée sur le terrain, mais a tout de même été incluse à l'analyse technoéconomique, sur la base d'estimations. L'injection de lactate a été comparée à l'injection de H<sub>2</sub> gazeux stabilisé ou non sous forme de mousse. L'injection de H<sub>2</sub> sous forme de mousse représenterait la technologie la moins coûteuse. Elle serait 10 à 18 % moins chère que l'injection de lactate. L'injection de H<sub>2</sub> non stabilisé serait en revanche la plus coûteuse, 25 à 45 % plus cher que l'injection de lactate.

Maintenant que l'intérêt de cette technologie a été démontré, il serait intéressant :

- d'intégrer la dimension biologique à son évaluation ; si ce mode d'injection est intéressant d'un point de vue physique (ciblage et rémanence), améliore-t-il la biodégradation ? En effet, le surfactant utilisé pour la formation de la mousse pourrait avoir un effet, positif ou négatif, sur la biodégradation qu'il conviendrait d'évaluer.
- de réaliser une évaluation terrain comparative, telle que planifiée initialement dans le projet SILPHES, pour valider les bénéfices de cette nouvelle technologie de traitement.

Plus globalement, **l'utilisation de mousse pour la remédiation des sols** ouvre de nouveaux horizons, grâce aux propriétés visqueuses et tensioactives de ce fluide. Cependant, cette viscosité peut aussi être un inconvénient si elle est mal contrôlée. Malheureusement, elle est difficilement prédictible et les formulations de surfactant et les conditions d'injection restent aujourd'hui à adapter pour chaque contexte. Davantage de recherche est donc nécessaire pour rendre ces technologies à base de mousse plus faciles à déployer pour le maître d'œuvre. Plusieurs pistes ont été identifiées :

- le développement de modèles et outils numériques pour aider à la conception et à la conduite de tels traitements.
- l'étude d'autres fluides visqueux, comme les solutions de polymères. Ces solutions ont une viscosité intrinsèque, plus contrôlable, mais aussi certains inconvénients par rapport à la mousse. Leur comparaison pour les différentes stratégies de remédiation devrait être conduite en détail.
- la multiplication des essais terrain. Seuls trois ont été rapportés dans la littérature à ce jour. L'évaluation de l'intérêt, de l'applicabilité et de la viabilité économique des technologies repose sur de tels essais.

- le développement de techniques de suivi, peu coûteuses, de la formation et de la propagation de la mousse. En effet, comme pour tous les traitements *in situ*, les essais terrain ont montré la difficulté à évaluer l'homogénéité du traitement dans le sol.

# Bibliographie

- Aarra, M. G., Skauge, A., Solbakken, J. et Ormehaug, P. A. (2014). Properties of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-foams as a function of pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 116, p. 72–80. DOI : 10.1016/j.petrol.2014.02.017 (cf. p. 131, 136).
- Abdolahi, F., Moosavian, M. et Vatani, A. (2005). The Mechanism of Action of Antifoams. *Journal of Applied Sciences* 6, p. 1122–1129. DOI : 10.3923/jas.2005.1122.1129 (cf. p. 84).
- Abriola, L. M., Drummond, C. D., Hahn, E. J., Hayes, K. F., Kibbey, T. C. G., Lemke, L. D., Pennell, K. D., Petrovskis, E. A., Ramsburg, C. A. et Rathfelder, K. M. (2005). Pilot-Scale Demonstration of Surfactant-Enhanced PCE Solubilization at the Bachman Road Site. 1. Site Characterization and Test Design. *Environmental Science and Technology* 6, p. 1778–1790. DOI : 10.1021/es0495819 (cf. p. 124).
- Académie des sciences (2000). *Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*. TEC & DOC (cf. p. 166).
- Adamson, D. T., McDade, J. M. et Hughes, J. B. (2003). Inoculation of a DNAPL source zone to initiate reductive dechlorination of PCE. *Environmental Science & Technology* 37.11, p. 2525–2533. DOI : 10.1021/es020236y (cf. p. 30).
- ADEME (2014a). *Sites et sols pollués : Etude sur le panorama des financements disponibles en France pour la recherche et la mise en place de solutions innovantes*. Rapp. tech. (cf. p. 7, 21).
- ADEME (2014b). *Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et eaux souterraines pollués en France en 2012*. Rapp. tech. (cf. p. 16, 17, 20, 29).
- Afsharpoor, A., Lee, G. et Kam, S. (2010). Mechanistic simulation of continuous gas injection period during surfactant-alternating-gas (SAG) processes using foam catastrophe theory. *Chemical Engineering Science* 65.11, p. 3615–3631. DOI : 10.1016/j.ces.2010.03.001 (cf. p. 149).
- Ahmed Mohamed, M. (2014). „Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques.“ Thèse de doct. Université de Franche-Comté (FR) (cf. p. 112, 117).
- Ahmed, S., Elraies, K. A., Tan, I. M. et Mumtaz, M. (2017). A Review on CO<sub>2</sub> Foam for Mobility Control : Enhanced Oil Recovery. In : *ICIPEG 2016*. Sous la dir. de M. Awang, B. M. Negash, N. A. Md Akhir, L. A. Lubis et A. G. Md. Rafek. Singapore : Springer Singapore, p. 205–215. DOI : 10.1007/978-981-10-3650-7\_17 (cf. p. 104).

- Ahn, C. K., Kim, Y., Woo, S. et Park, J. (2008). Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 154.1, p. 153–160. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2007.10.006 (cf. p. 167).
- Ahn, C. K., Kim, Y. M., Woo, S. H. et Park, J. M. (2007). Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon. *Chemosphere* 69.11, p. 1681–1688. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2007.06.018 (cf. p. 167).
- Ahn, C. K., Woo, S. H. et Park, J. M. (2010). Selective adsorption of phenanthrene in nonionic-anionic surfactant mixtures using activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 158.2, p. 115–119. DOI : 10.1016/j.cej.2009.12.014 (cf. p. 167).
- Almeida, D. G. de, Brasileiro, P. P. F., Rufino, R. D., Luna, J. M. de et Sarubbo, L. A. (2018). Production, formulation and cost estimation of a commercial biosurfactant. *Biodegradation*, p. 1–11. DOI : 10.1007/s10532-018-9830-4 (cf. p. 89).
- Alpbaz, M., Bilgesu, A. et Tutkun, O. (1988). The measurement of interfacial tension by drop-weight method. *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara, Series B* 34, p. 103–112 (cf. p. 132).
- Alvarez, J., Rivas, H. et Rossen, W. (1999). A unified model for steady-state foam behavior at high and low foam qualities. In : *IOR 1999-10th European Symposium on Improved Oil Recovery*. DOI : 10.3997/2214-4609.201406323 (cf. p. 86, 90, 136).
- Ang, C. C. et Abdul, A. S. (1994). Evaluation of an Ultrafiltration Method for Surfactant Recovery and Reuse During In Situ Washing of Contaminated Sites : Laboratory and Field Studies. *Groundwater Monitoring & Remediation* 14.3, p. 160–71. DOI : 10.1111/j.1745-6592.1994.tb00477.x (cf. p. 125).
- Apaydin, O. G., Bertin, H., Castanier, L. M., Kavscek, A. R. et Reid, T. (1998). „An experimental investigation of foam flow in homogeneous and heterogeneous porous media“. Thèse de doct. Stanford University (cf. p. 134).
- Aronson, A. S., Bergeron, V., Fagan, M. E. et Radke, C. J. (1994). The influence of disjoining pressure on foam stability and flow in porous media. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 83.2, p. 109–120. DOI : 10.1016/0927-7757(94)80094-4 (cf. p. 80).
- Ash, M. (2004). *Handbook of green chemicals*. Synapse Info Resources (cf. p. 127, 196).
- ASTM (2015). *Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-Active Agents ASTM D1173 - 07(2015)*. [http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D1173-07\(2015\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D1173-07(2015)). DOI : 10.1520/D1173-07R15 (cf. p. 72, 73).
- Atteia, O., Estrada, E. D. C. et Bertin, H. (2013). Soil flushing : a review of the origin of efficiency variability. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 12.4, p. 379–389. DOI : 10.1007/s11157-013-9316-0 (cf. p. 29, 141, 146, 161, 162, 167, 179).
- Atteia, O., Jousse, F., Cohen, G. et Höhener, P. (2017). Comparison of residual NAPL source removal techniques in 3D metric scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 202, p. 23–32. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2017.04.006 (cf. p. 27).
- Balcke, G. U., Meenken, S., Hoefler, C. et Oswald, S. E. (2007). Kinetic Gas-Water Transfer and Gas Accumulation in Porous Media during Pulsed Oxygen Sparging. *Environmental Science & Technology* 41.12, p. 4428–4434. DOI : 10.1021/es062890+ (cf. p. 206).

- Ballapragada, B. S., Stensel, H. D., Puhakka, J. A. et Ferguson, J. F. (1997). Effect of Hydrogen on Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes. *Environmental Science & Technology* 31.6, p. 1728–1734. DOI : 10.1021/es9606539 (cf. p. 193).
- Basheva, E. S., Ganchev, D., Denkov, N. D., Kasuga, K., Satoh, N. et Tsujii, K. (2000). Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops. *Langmuir* 16.3, p. 1000–1013. DOI : 10.1021/1a990777 (cf. p. 133).
- Basheva, E. S., Stoyanov, S., Denkov, N. D., Kasuga, K., Satoh, N. et Tsujii, K. (2001). Foam boosting by amphiphilic molecules in the presence of silicone oil. *Langmuir* 17.4, p. 969–979. DOI : 10.1021/1a001106a (cf. p. 133).
- Bear, J. (2013). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation (cf. p. 198–200).
- Beneventi, D., Carre, B. et Gandini, A. (2001). Role of surfactant structure on surface and foaming properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 189.1-3, p. 65–73. DOI : 10.1016/S0927-7757(01)00602-1 (cf. p. 72, 81).
- Bera, A. et Mandal, A. (2015). Microemulsions : a novel approach to enhanced oil recovery : a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 5.3, p. 255–268. DOI : 10.1007/s13202-014-0139-5 (cf. p. 70).
- Bernard, G. G. et Jacobs, W. (1965). Effect of foam on trapped gas saturation and on permeability of porous media to water. *Society of Petroleum Engineers Journal* 5.04, p. 295–300. DOI : 10.2118/1204-PA (cf. p. 141).
- Berner, E. K. et Berner, R. A. (1987). *Global Water Cycle : Geochemistry and Environment*. Prentice Hall (cf. p. 6).
- Bertin, H. J., Apaydin, O. G., Castanier, L. M. et Kovscek, A. R. (1999). Foam Flow in Heterogeneous Porous Media : Effect of Crossflow. *SPE Journal*. DOI : 10.2118/56009-PA (cf. p. 91, 125, 147, 167, 168).
- Besha, A. T., Bekele, D. N., Naidu, R. et Chadalavada, S. (2017). Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. *Environmental Technology & Innovation*. DOI : 10.1016/j.eti.2017.08.004 (cf. p. 30).
- Bikerman, J. (1938). The unit of foaminess. *Transactions of the Faraday Society* 34, p. 634–638. DOI : 10.1039/TF9383400634 (cf. p. 72).
- Blaker, T., Celius, H., Lie, T., Martinsen, H., Rasmussen, L. et Vassenden, F. (1999). Foam for gas mobility control in the Snorre field : the FAWAG project. In : *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/78824-PA (cf. p. 85, 147, 168).
- Boonamnuayvitaya, V., Jutaporn, P., Sae-ung, S. et Jarudilokkul, S. (2009). Removal of pyrene by colloidal gas aphrons of a biodegradable surfactant. *Separation and Purification Technology* 68.3, p. 411–416. DOI : 10.1016/j.seppur.2009.06.018 (cf. p. 112, 125).
- Borchardt, J. (1987). Foaming Agents for EOR : Correlation of Surfactant Performance Properties With Chemical Structure. In : *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/16279-MS (cf. p. 72).
- Boulding, J. R. (1996). *EPA environmental assessment sourcebook*. CRC Press (cf. p. 28).

- Bouزيد, I., Maire, J., Ahmed, S. I. et Fatin-Rouge, N. (2018a). Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam. *Chemosphere*. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2018.07.081 (cf. p. 91, 118).
- Bouزيد, I., Maire, J., Brunol, E., Caradec, S. et Fatin-Rouge, N. (2017). Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5.6, p. 6098–6106. DOI : 10.1016/j.jece.2017.11.038 (cf. p. 118).
- Bouزيد, I., Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Surfactant foam enhanced persulfate delivery for the remediation of anisotropic soils contaminated by hydrocarbons. *Chemosphere*. Soumis (cf. p. 91, 118).
- BRGM (2003). *Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments*. Rapp. tech. (cf. p. 11).
- BRGM (2010). *Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices*. Rapp. tech. (cf. p. 16, 20).
- Burlatsky, S. F., Atrazhev, V. V., Dmitriev, D. V., Sultanov, V. I., Timokhina, E. N., Ugolkova, E. A., Tulyani, S. et Vincitore, A. (2013). Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* 393, p. 151–160. DOI : 10.1016/j.jcis.2012.10.020 (cf. p. 66).
- Butler, E. C. et Hayes, K. F. (1998). Micellar solubilization of nonaqueous phase liquid contaminants by nonionic surfactant mixtures : effects of sorption, partitioning and mixing. *Water Research* 32.5, p. 1345–1354. DOI : 10.1016/S0043-1354(97)00360-6 (cf. p. 167).
- Calvet, R. (2003). *Le Sol, Propriétés et fonctions*. Éditions France Agricole (cf. p. 46).
- Cannella, W., Huh, C. et Seright, R. (1988). Prediction of xanthan rheology in porous media. In : *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/18089-MS (cf. p. 94).
- Cao, R., Yang, H., Sun, W. et Ma, Y. Z. (2015). A new laboratory study on alternate injection of high strength foam and ultra-low interfacial tension foam to enhance oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 125, p. 75–89. DOI : 10.1016/j.petrol.2014.11.018 (cf. p. 148, 158).
- Carman, P. C. (1937). Fluid flow through granular beds. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 15, p. 150–166. DOI : 10.1016/S0263-8762(97)80003-2 (cf. p. 46).
- Cazaux, D., Colombano, S., Joubert, A., Dumestre, A. et Lecuelle, G. (2014). Optimized Physical Recovery of DNAPL using upwelling technique and geostatistical analysis at large field scale. In : *BATTELLE Chlorinated Conference Proceedings* (cf. p. 171).
- Charbeneau, R. J. (2006). *Groundwater hydraulics and pollutant transport*. Waveland Press (cf. p. 55).
- Chattopadhyay, P. et Karthick, R. A. (2017). Characterization and Application of Surfactant Foams Produced from Ethanol-Sodium Lauryl Sulfate-Silica Nanoparticle Mixture for Soil Remediation. *Macromolecular Symposia* 376.1. DOI : 10.1002/masy.201600182 (cf. p. 114).

- Chowdiah, P., Misra, B., Kilbane, J., Srivastava, V. et Hayes, T. (1998). Foam propagation through soils for enhanced in-situ remediation. *Journal of hazardous materials* 62.3, p. 265–280. DOI : 10.1016/S0304-3894(98)00191-5 (cf. p. 112, 125).
- Christ, J. A., Ramsburg, C. A., Abriola, L. M., Pennell, K. D. et Löffler, F. E. (2005). Coupling aggressive mass removal with microbial reductive dechlorination for remediation of DNAPL source zones : a review and assessment. *Environmental Health Perspectives* 113.4, p. 465–477. DOI : 10.1289/ehp.6932 (cf. p. 30).
- Clapp, L. W., Semmens, M. J., Novak, P. J. et Hozalski, R. M. (2004). Model for In Situ Perchloroethene Dechlorination via Membrane-Delivered Hydrogen. *Journal of Environmental Engineering* 130.11, p. 1367–1381. DOI : 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:11(1367) (cf. p. 193).
- Clifford, K. et Webb, S. (2006). *Gas Transport in Porous Media. Theory and Applications of Transport in Porous Media*. T. 20. Springer (cf. p. 199).
- Colombano, S., Davarzani H. and van Hullebusch, E., Ignatiadis, I., Huguenot, D., Guyonnet, D. et Deparis, J. (2017). Drainage-imbibition tests and pumping of heavy chlorinated solvents in saturated porous media : measurements and modeling of the effects of thermal and chemical enhancement. In : *AquaConSoil Conference Proceedings* (cf. p. 176).
- Com. Gén. Dév. Dur. (2012). *La dépense de réhabilitation des sites et sols pollués en France*. Rapp. tech. (cf. p. 21).
- Com. Gén. Dév. Dur. (2013). *Basol : Un Panorama sur les Sites et Sols Pollués ou Potentiellement Pollués, Nécessitant une Action es Pouvoirs Publics*. Rapp. tech. (cf. p. 12, 23).
- Conn, C. A., Ma, K., Hirasaki, G. J. et Biswal, S. L. (2014). Visualizing oil displacement with foam in a microfluidic device with permeability contrast. *Lab on a Chip* 14.20, p. 3968–3977. DOI : 10.1039/c41c00620h (cf. p. 91).
- Conrad, S. H., Glass, R. J. et Peplinski, W. J. (2002). Bench-scale visualization of DNAPL remediation processes in analog heterogeneous aquifers : surfactant floods and in situ oxidation using permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* 58.1-2, p. 13–49. DOI : 10.1016/S0169-7722(02)00024-4 (cf. p. 100).
- Costanza, R., Groot, R. de, Sutton, P., Ploeg, S. van der, Anderson, S. J., Kubiszewski, I., Farber, S. et Turner, R. K. (2014). Changes in the global value of ecosystem services. *Global Environmental Change* 26, p. 152–158. DOI : 10.1016/j.gloenvcha.2014.04.002 (cf. p. 6).
- Couto, H. J., Massarani, G., Biscaia, E. C. et Sant Anna, G. L. (2009). Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. *Journal of hazardous materials* 164.2, p. 1325–1334. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.09.129 (cf. p. 108, 125, 135).
- Cui, L. (2014). „Application of Foam for Mobility Control in Enhanced Oil Recovery (EOR) Process“. Thèse de doct. Rice University, USA (cf. p. 140).
- Daerr, A. et Mogné, A. (2016). Pendant\_Drop : an ImageJ plugin to measure the surface tension from an image of a pendant drop. *Journal of Open Research Software* 4.1. DOI : 10.5334/jors.97 (cf. p. 151).
- Dake, L. (1978). *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Elsevier (cf. p. 53, 58).

- Damrongsiri, S., Tongcumpou, C., Weschayanwivat, P. et Sabatini, D. (2010). Solubilization of dibutyltin dichloride with surfactant solutions in single and mixed oil systems. *Journal of hazardous materials* 181.1, p. 1109–1114. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2010.05.129 (cf. p. 167).
- Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*. Victor Dalmont (cf. p. 45).
- Davarzani, H., Colombano S. and Fatin-Rouge, N., Joubert, A. et Cazaux, D. (2015). Modeling of the foam injection in porous media : application to treatment of the polluted soils. In : *7th International Conference on Porous Media & Annual Meeting*. Padova, Italy (cf. p. 198).
- Davies, J. (1957). A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, Butterworths Scientific Publication, London* 426 (cf. p. 66).
- de Marsily, G. (1995). *L'eau*. Flammarion (cf. p. 6).
- Del Campo Estrada, E. (2014). „Écoulements de mousse pour la dépollution d'aquifères“. Thèse de doct. Université de Bordeaux (FR) (cf. p. 91, 135).
- Del Campo Estrada, E., Bertin, H. et Atteia, O. (2015). Experimental Study of Foam Flow in Sand Columns : Surfactant Choice and Resistance Factor Measurement. *Transport in Porous Media* 108.2, p. 335–354. DOI : 10.1007/s11242-015-0479-8 (cf. p. 105, 125).
- Deshpande, S., Shiau, B., Wade, D., Sabatini, D. et Harwell, J. (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research* 33.2, p. 351–360. DOI : 10.1016/S0043-1354(98)00234-6 (cf. p. 98).
- Dholkawala, Z. F., Sarma, H. et Kam, S. (2007). Application of fractional flow theory to foams in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57.1, p. 152–165. DOI : 10.1016/j.petrol.2005.10.012 (cf. p. 77, 153).
- Dicksen, T., Hirasaki, G. J. et Miller, C. A. (2002). Conditions for foam generation in homogeneous porous media. In : *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/75176-MS (cf. p. 135).
- Dijke, M. van, Zee, S. van der et Duijn, C. van (1995). Multi-phase flow modeling of air sparging. *Advances in Water Resources* 18.6, p. 319–333. DOI : 10.1016/0309-1708(95)00028-H (cf. p. 194).
- Ding, Y., Liu, B., Shen, X., Zhong, L. et Li, X. (2013). Foam-Assisted Delivery of Nanoscale Zero Valent Iron in Porous Media. *Journal of Environmental Engineering* 139.9, p. 1206–1212. DOI : 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000727 (cf. p. 115–117).
- Dir. Gen. Prev. Risques (2017). *Introduction à la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués*. [http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Intro\\_Methodo\\_SSP\\_2017.pdf](http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Intro_Methodo_SSP_2017.pdf) (cf. p. 14, 15, 27).
- Distefano, T. D., Gossett, J. M. et Zinder, S. H. (1992). Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture. *Applied and environmental microbiology* 58 11, p. 3622–9 (cf. p. 193).

- Du, D.-X., Beni, A. N., Farajzadeh, R. et Zitha, P. L. (2008). Effect of water solubility on carbon dioxide foam flow in porous media : an X-ray computed tomography study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.16, p. 6298–6306. DOI : 10.1021/ie701688j (cf. p. 136).
- Duffield, A., Ramamurthy, R. et Campanelli, J. (2003). Surfactant enhanced mobilization of mineral oil within porous media. *Water, Air, and Soil Pollution* 143.1, p. 111–122. DOI : 10.1023/A:1022829204883 (cf. p. 167).
- Dwarakanath, V., Kostarelos, K., Pope, G. A., Shotts, D. et Wade, W. H. (1999). Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology* 38.4, p. 465–488. DOI : 10.1016/S0169-7722(99)00006-6 (cf. p. 101).
- Eau France (2017). *BULLETIN N2 : PRELEVEMENTS QUANTITATIFS SUR LA RESSOURCE EN EAU*. Rapp. tech. (cf. p. 6).
- Edstrom, J., Semmens, M., Hozalski, R., Clapp, L. et Novak, P. (2005). Stimulation of Dechlorination by Membrane-Delivered Hydrogen : Small Field Demonstration. *Environmental Engineering Science* 22.3, p. 281–293. DOI : 10.1089/ees.2005.22.281 (cf. p. 193).
- EIA (2018). *Average Depth of Crude Oil and Natural Gas Wells*. [https://www.eia.gov/dnav/pet/pet\\_crd\\_welldep\\_s1\\_a.htm](https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_crd_welldep_s1_a.htm). Visite le 12 juillet 2018 (cf. p. 105).
- Elvers, B., Hawkins, S. et Russey, W. (1989). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley Online Library (cf. p. 127).
- Falta, R. W., Rao, P. S. et Basu, N. (2005). Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones : I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *Journal of Contaminant Hydrology* 78.4, p. 259–280. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2005.05.010 (cf. p. 26).
- Fang, Y., Hozalski, R., Clapp, L., Novak, P. et Semmens, M. (2002). Passive dissolution of hydrogen gas into groundwater using hollow-fiber membranes. *Water Research* 36.14, p. 3533–3542. DOI : 10.1016/S0043-1354(02)00046-5 (cf. p. 193).
- Farajzadeh, R., Andrianov, A., Krastev, R., Hirasaki, G. J. et Rossen, W. R. (2012). Foam-oil interaction in porous media : Implications for foam assisted enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science* 183-184, p. 1–13. DOI : 10.1016/j.cis.2012.07.002 (cf. p. 125, 137).
- Farajzadeh, R., Andrianov, A. et Zitha, P. L. (2010). Investigation of immiscible and miscible foam for enhancing oil recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49.4, p. 1910–1919. DOI : 10.1021/ie901109d (cf. p. 125).
- Farajzadeh, R., Eftekhari, A., Hajibeygi, H., Kahrobaei, S., Meer, J. van der, Vincent-Bonnieu, S. et Rossen, W. (2016). Simulation of instabilities and fingering in surfactant alternating gas (SAG) foam enhanced oil recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34, p. 1191–1204. DOI : 10.1016/j.jngse.2016.08.008 (cf. p. 147, 168).
- Farajzadeh, R., Krastev, R. et Zitha, P. L. (2008). Foam film permeability : Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science* 137.1, p. 27–44. DOI : 10.1016/j.cis.2007.08.002 (cf. p. 206, 207).

- Farajzadeh, R., Andrianov, A., Bruining, H. et Zitha, P. L. (2009). Comparative study of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> foams in porous media at low and high pressure- temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.9, p. 4542–4552. DOI : 10.1021/ie801760u (cf. p. 136, 137).
- Farhat, S., Blanc, P. de, Newell, C. et Gonzales, J. (2005). *SourceDK : Remediation Timeframe Decision Support System. User's Manual*. (Cf. p. 25).
- Farn, R. J. (2008). *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons (cf. p. 62–64, 68).
- Farzaneh, S. A. et Sohrabi, M. (2013). A review of the status of foam application in enhanced oil recovery. In : *EAGE Annual Conference & Exhibition incorporating SPE Europec*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/164917-MS (cf. p. 94, 103, 104).
- Fatin-Rouge, N. et Ahmed Mohamed, M. (2014). The Reuse of Remediation Fluids for the Treatment of SVOCs in Residual of Source Zones : Experience : Feedback and Assessments. In : *SARCLE Symposium* (cf. p. 140).
- Ferguson, J. et Pietari, J. (2000). Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents. *Environmental Pollution* 107.2, p. 209–215. DOI : 10.1016/S0269-7491(99)00139-6 (cf. p. 193).
- Fiorenza, S. (2000). *NAPL removal : surfactants, foams, and microemulsions*. Lewis Publ. (cf. p. 89, 109–111, 150).
- Fisher, R., Newell, C., Hughes, J. et Johnson, P. (1998). Direct Hydrogen Addition and Pulse Biosparging for the in-Situ Biodegradation of Chlorinated Solvents. In : *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water : Prevention, Detection and Remediation Conference 1998*, p. 350–359 (cf. p. 25, 192, 193).
- Fountain, J. C., Klimek, A., Beikirch, M. G. et Middleton, T. M. (1991). The use of surfactants for in situ extraction of organic pollutants from a contaminated aquifer. *Journal of Hazardous Materials* 28.3, p. 295–311. DOI : 10.1016/0304-3894(91)87081-C (cf. p. 146).
- Franzetti, A., Di Gennaro, P., Bevilacqua, A., Papacchini, M. et Bestetti, G. (2006). Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation. *Chemosphere* 62.9, p. 1474–1480. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2005.06.009 (cf. p. 150).
- Gao, F., Liu, G. et Yuan, S. (2017). The effect of betaine on the foam stability : Molecular Simulation. *Applied Surface Science* 407. DOI : 10.1016/j.apsusc.2017.02.087 (cf. p. 133).
- Gauglitz, P. A., Friedmann, F., Kam, S. I. et Rossen, W. R. (2002). Foam generation in homogeneous porous media. *Chemical Engineering Science* 57.19, p. 4037–4052. DOI : 10.1016/S0009-2509(02)00340-8 (cf. p. 79, 136, 148).
- Gauteplass, J., Chaudhary, K., Kovscek, A. R. et Fernø, M. A. (2015). Pore-level foam generation and flow for mobility control in fractured systems. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 468, p. 184–192. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2014.12.043 (cf. p. 135).
- Geffen, T. (1973). Oil production to expect from known technology. [Tertiary recovery]. *Oil & Gas Journal* 71 :19 (cf. p. 102).

- Gibbs, J. W. (1928). *The collected works of J. Willard Gibbs, volume I : thermodynamics*. Yale University Press (cf. p. 66).
- Giraud, Q., Gonçlvès, J., Paris, B., Joubert, A., Colombano, S. et Cazaux, D. (2018). 3D numerical modelling of a pulsed pumping process of a large DNAPL pool : In situ pilot-scale case study of hexachlorobutadiene in a keyed enclosure. *Journal of Contaminant Hydrology* 214, p. 24–38. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2018.05.005 (cf. p. 30).
- Griffin, W. (1949). Classification of surface-active agents by "HLB". *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, p. 311–326 (cf. p. 66).
- Guo, H., Dou, M., Hanqing, W., Wang, F., Yuanyuan, G., Yu, Z., Yansheng, W. et Li, Y. (2017). Proper Use of Capillary Number in Chemical Flooding. *Journal of Chemistry*. DOI : 10.1155/2017/4307368 (cf. p. 56).
- Haberman, M., Martel, R., Gabriel, U., Lefebvre, R. et Trepanier, L. (2005). Study of the behaviour of shear thinning polymers during their injection in homogeneous porous media. In : *58th Canadian Geotechnical Conference and 6th Joint CGS/IAH Conference*. Saskatoon, Canada (cf. p. 94).
- Hanafiah, S. A., Mohamed, M. A., Caradec, S. et Fatin-Rouge, N. (2018). Treatment of heavy petroleum hydrocarbons polluted soil leachates by ultrafiltration and oxidation for surfactant recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6.2, p. 2568–2576. DOI : 10.1016/j.jece.2018.03.055 (cf. p. 29, 102).
- Hanssen, J. E. (1993). Foam as a gas-blocking agent in petroleum reservoirs I : Empirical observations and parametric study. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 10.2, p. 117–133. DOI : 10.1016/0920-4105(93)90036-E (cf. p. 75).
- He, J., Sung, Y., Dollhopf, M. E., Fathepure, B. Z., Tiedje, J. M. et Löffler, F. E. (2002). Acetate versus Hydrogen as Direct Electron Donors To Stimulate the Microbial Reductive Dechlorination Process at Chloroethene-Contaminated Sites. *Environmental Science & Technology* 36.18, p. 3945–3952. DOI : 10.1021/es025528d (cf. p. 193).
- Heller, J. P. et Kuntamukkula, M. S. (1987). Critical review of the foam rheology literature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26.2, p. 318–325. DOI : 10.1021/ie00062a023 (cf. p. 90).
- Hematpour, H., Mahmood, S. M., Nasr, N. H. et Elraies, K. A. (2018). Foam flow in porous media : Concepts, models and challenges. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. DOI : 10.1016/j.jngse.2018.02.017 (cf. p. 95, 96, 104).
- Henry, S. M. et Warner, S. D. (2002). *Chlorinated solvent and DNAPL remediation : Innovative strategies for subsurface cleanup*. ACS Publications (cf. p. 24).
- Herzhaft, B. (1999). Rheology of aqueous foams : a literature review of some experimental works. *Oil & gas science and technology* 54.5, p. 587–596. DOI : 10.2516/ogst:1999050 (cf. p. 90).
- Hildenbrand, Z. L., Carlton Jr, D. D., Fontenot, B. E., Meik, J. M., Walton, J. L., Taylor, J. T., Thacker, J. B., Korlie, S., Shelor, C. P. et Henderson, D. (2015). A comprehensive analysis of groundwater quality in the Barnett Shale region. *Environmental Science & Technology* 49.13, p. 8254–8262. DOI : 10.1021/acs.est.5b01526 (cf. p. 166).

- Hildenbrand, Z. L., Carlton, D. D., Fontenot, B. E., Meik, J. M., Walton, J. L., Thacker, J. B., Korlie, S., Shelor, C. P., Kadjo, A. F. et Clark, A. (2016). Temporal variation in groundwater quality in the Permian Basin of Texas, a region of increasing unconventional oil and gas development. *Science of the Total Environment* 562, p. 906–913. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.04.144 (cf. p. 166).
- Hirasaki, G. J., Hughes, J. B. et Miller, C. A. (2005). *Foam Delivery of Hydrogen for Enhanced Aquifer Contacting and Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents*. Rapp. tech. Rice Univ., Houston (TX) (cf. p. 115, 194, 196).
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Szafranski, R., Tanzil, D., Lawson, J. B., Meinardus, H., Jin, M., Londergan, J. T., Jackson, R. E., Pope, G. A. et Wade, W. H. (1997a). Field Demonstration of the Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation. In : *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 5-8 October, San Antonio, Texas*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/39292-MS (cf. p. 109, 126, 142, 148).
- Hirasaki, G. J., Miller, C., Szafranski, R., Lawson, J. et Akiya, N. (1997b). Surfactant/foam process for aquifer remediation. In : *International symposium on oilfield chemistry*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/37257-MS (cf. p. 109, 126, 149, 168).
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Raney, O. G., Poindexter, M. K., Nguyen, D. T. et Hera, J. (2011). Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes. *Energy & Fuels* 25.2, p. 555–561. DOI : 10.1021/ef101087u (cf. p. 125).
- Holm, L. (1968). The mechanism of gas and liquid flow through porous media in the presence of foam. *SPE Journal* 8.04, p. 359–369. DOI : 10.2118/1848-PA (cf. p. 76).
- Holtz, M. H. (2010). *Optimizing Permanent CO2 Sequestration in Brine Aquifers : Example from the Upper Frio, Gulf of Mexico*. Sous la dir. de M. Grobe, J. C. Pashin et R. L. Dodge. AAPG. DOI : 10.1306/St591317 (cf. p. 54).
- Huang, C.-W. et Chang, C.-H. (2000). A laboratory study on foam-enhanced surfactant solution flooding in removing n-pentadecane from contaminated columns. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 173.1-3, p. 171–179. DOI : 10.1016/S0927-7757(00)00604-X (cf. p. 107, 108).
- Huang, Y. F., Li, J. B., Huang, G. H., Chakma, A. et Qin, X. S. (2003). Integrated Simulation-Optimization Approach for Real-Time Dynamic Modeling and Process Control of Surfactant-Enhanced Remediation at Petroleum-Contaminated Sites. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 7.2, p. 95–105. DOI : 10.1061/(ASCE)1090-025X(2003)7:2(95) (cf. p. 30).
- Hunter, T. N., Pugh, R. J., Franks, G. V. et Jameson, G. J. (2008). The role of particles in stabilising foams and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 137.2, p. 57–81. DOI : 10.1016/j.cis.2007.07.007 (cf. p. 114).
- INRS (2005). *Panorama de l'Utilisation des Solvants en France fin 2004*. Rapp. tech. (cf. p. 23).
- Ireland EPA (2014). *Drinking Water Parameters : Microbiological, Chemical and Indicator Parameters in the 2014 Drinking Water Regulations*. Rapp. tech. (cf. p. 166).
- ITRC (2002). *DNAPL Source Reduction : Facing the Challenge*. Rapp. tech. (cf. p. 124, 146, 166, 174).
- ITRC (2004). *Strategies for Monitoring the Performance of DNAPL Source Zone Remedies*. Rapp. tech. (cf. p. 125).

- ITRC (2013). *Technical and Regulatory Guidance for Surfactant cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones*. Rapp. tech. (cf. p. 100, 102, 124).
- Jackson, R. E. (2006). Friedrich Schille : An Historical Appreciation. *Groundwater* 44.5, p. 768–770. DOI : 10.1111/j.1745-6584.2006.00209.x (cf. p. 23).
- Jang, W. et Aral, M. M. (2009). Multiphase Flow Fields in In-situ Air Sparging and its Effect on Remediation. *Transport in Porous Media* 76.1, p. 99–119. DOI : 10.1007/s11242-008-9238-4 (cf. p. 194).
- Jeong, S.-W. (2005). Evaluation of the use of capillary numbers for quantifying the removal of DNAPL trapped in a porous medium by surfactant and surfactant foam floods. *Journal of Colloid and Interface Science* 282.1, p. 182–187. DOI : 10.1016/j.jcis.2004.08.108 (cf. p. 56, 107, 131, 159, 167, 175).
- Jeong, S.-W. et Corapcioglu, M. Y. (2003). A micromodel analysis of factors influencing NAPL removal by surfactant foam flooding. *Journal of Contaminant Hydrology* 60.1, p. 77–96. DOI : 10.1016/S0169-7722(02)00054-2 (cf. p. 107, 108, 125, 131, 135).
- Jeong, S.-W. et Corapcioglu, M. Y. (2005). Force analysis and visualization of NAPL removal during surfactant-related floods in a porous medium. *Journal of hazardous materials* 126.1, p. 8–13. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2005.06.015 (cf. p. 107, 125, 156, 179, 180).
- Jeong, S.-W., Corapcioglu, M. Y. et Roosevelt, S. E. (2000). Micromodel study of surfactant foam remediation of residual trichloroethylene. *Environmental Science & Technology* 34.16, p. 3456–3461. DOI : 10.1021/es9910558 (cf. p. 107, 125).
- Jones, S., Van Der Bent, V., Farajzadeh, R., Rossen, W. et Vincent-Bonnieu, S. (2016). Surfactant screening for foam EOR : Correlation between bulk and core-flood experiments. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 500, p. 166–176. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2016.03.072 (cf. p. 75).
- Jönsson, A.-S., Jönsson, B. et Byhlin, H. (2006). A concentration polarization model for the ultrafiltration of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 304.1, p. 191–199. DOI : 10.1016/j.jcis.2006.08.030 (cf. p. 127).
- Karthick, R. A. et Chattopadhyay, P. (2017). Remediation of Diesel Contaminated Soil by Tween-20 Foam Stabilized by Silica Nanoparticles. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 8.3, p. 194–198. DOI : 10.18178/ijcea.2017.8.3.655 (cf. p. 114).
- Kavanaugh, M. C., Suresh, P. et Rao, C. (2003). *The DNAPL remediation challenge : Is there a case for source depletion ?* Rapp. tech. US EPA (cf. p. 23, 25–27).
- Kazemzadeh-Parsi, M. J., Daneshmand, F., Ahmadfard, M. A., Adamowski, J. et Martel, R. (2015). Optimal groundwater remediation design of pump and treat systems via a simulation-optimization approach and firefly algorithm. *Engineering Optimization* 47.1, p. 1–17. DOI : 10.1080/0305215X.2013.858138 (cf. p. 30).
- Khan, F. I., Husain, T. et Hejazi, R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* 71.2, p. 95–122. DOI : 10.1016/j.jenvman.2004.02.003 (cf. p. 16).
- Khatib, Z., Hirasaki, G. J. et Falls, A. (1988). Effects of capillary pressure on coalescence and phase mobilities in foams flowing through porous media. *SPE reservoir engineering* 3.03, p. 919–926. DOI : 10.2118/15442-PA (cf. p. 87, 92, 149, 168, 179).

- Kibodeaux, K. et Rossen, W. (1997). Coreflood study of surfactant-alternating-gas foam processes : implications for field design. In : *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/38318-MS (cf. p. 149).
- Kilbane, J., Chowdiah, P., Kayser, K. J., Misra, B., Jackowski, K. A., Srivastava, V., Sethu, G., Nikolov, A., Wasan, D. et Hayes, T. (1997). Remediation of contaminated soils using foams. *Land Contamination and Reclamation* 5.1, p. 41–54 (cf. p. 112, 125, 147, 168).
- Kim, H., Ahn, D. et Annable, M. D. (2016). Enhanced removal of VOCs from aquifers during air sparging using thickeners and surfactants : Bench-scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 184, p. 25–34. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2015.11.002 (cf. p. 98).
- Koenigsberg, S., Willett, A. et Sutherland, M. (2006). Controlled Release Electron Donors : Hydrogen Release Compound (HRC) : An Overview of a Decade of Case Studies. *Bioremediation Journal* 10.1-2, p. 45–57. DOI : 10.1080/10889860600842837 (cf. p. 193).
- Kommalapati, R. R., Valsaraj, K. T., Constant, W. et Roy, D. (1998). Soil flushing using colloidal gas aphron suspensions generated from a plant-based surfactant. *Journal of Hazardous Materials* 60.1, p. 73–87. DOI : 10.1016/S0304-3894(97)00156-8 (cf. p. 111).
- Kovscek, A. R. et Bertin, H. J. (2003). Foam mobility in heterogeneous porous media. *Transport in Porous Media* 52.1, p. 17–35. DOI : 10.1023/A:1022368228594 (cf. p. 91).
- Kovscek, A. R. et Radke, C. J. (2003). Fundamentals of Foam Transport in Porous Media. In : American Chemical Society. Chap. 3, p. 115–163. DOI : 10.1021/ba-1994-0242.ch003 (cf. p. 78, 125, 147, 167).
- Kovscek, A. R., Tang, G.-Q. et Radke, C. (2007). Verification of Roof snap off as a foam-generation mechanism in porous media at steady state. *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects* 302.1-3, p. 251–260. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2007.02.035 (cf. p. 53, 78).
- Kozeny, J. (1927). Über kapillare leitung der wasser in boden. *Royal Academy of Science, Vienna, Proceedings Class I* 136, p. 271–306 (cf. p. 46).
- Kutay, S. et Schramm, L. L. (2004). Structure/performance relationships for surfactant and polymer stabilized foams in porous media. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 43.02. DOI : 10.2118/04-02-01 (cf. p. 76).
- Lake, L. W. (1989). *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ (cf. p. 56, 159, 160, 167, 181).
- Lake, L. W., Johns, R. T., Rossen, W. R. et Pope, G. A. (2014). *Fundamentals of enhanced oil recovery*. Society of Petroleum Engineers Richardson, TX (cf. p. 102).
- Lee, M., Kang, H. et Do, W. (2005). Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research* 39.1, p. 139–146. DOI : 10.1016/j.watres.2004.09.012 (cf. p. 167).
- Lee, I.-S., Bae, J.-H. et McCarty, P. L. (2007). Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE. *Journal of Contaminant Hydrology* 94.1, p. 76–85. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2007.05.003 (cf. p. 193).

- Lemière, B., Seguin, J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., Darmendrail, D., Conil, P., Bodéan, F., Fauconnier, D., Hubé, D. et Colombano, S. (2008). *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes*. Document du BRGM 300 (cf. p. 5, 10, 11).
- Lenormand, R., Touboul, E. et Zarcone, C. (1988). Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics* 189, p. 165–187. DOI : 10.1017/S0022112088000953 (cf. p. 58, 59, 155).
- Li, R. F., Yan, W., Liu, S., Hirasaki, G. J. et Miller, C. A. (2010). Foam mobility control for surfactant enhanced oil recovery. *SPE Journal* 15.04, p. 928–942. DOI : 10.2118/113910-PA (cf. p. 91).
- Li, Y., Zhang, P., Zhao, G. Q., Cao, X. L., Wang, Q. W. et Wang, H. Y. (2006). Effect of equilibrium and dynamic surface activity of surfactant on foam transport in porous medium. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 272.1-2, p. 124–129. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2005.07.037 (cf. p. 81).
- Li, Y., Abriola, L. M., Phelan, T. J., Ramsburg, C. A. et Pennell, K. D. (2007). Experimental and numerical validation of the total trapping number for prediction of DNAPL mobilization. *Environmental Science & Technology* 41.23, p. 8135–8141. DOI : 10.1021/es070834i (cf. p. 57, 167).
- Liu, J., Zhang, Y., Sun, X. et Hu, W. (2016). Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons from rhamnolipid solution by activated carbon adsorption. *Environmental Earth Sciences* 75.22. DOI : 10.1007/s12665-016-6264-3 (cf. p. 102).
- Longino, B. L. et Kueper, B. H. (1999). Effects of capillary pressure and use of polymer solutions on dense, non-aqueous-phase liquid retention and mobilization in a rough-walled fracture. *Environmental Science & Technology* 33.14, p. 2447–2455. DOI : 10.1021/es980752h (cf. p. 176).
- Longpré-Girard, M., Martel, R., Robert, T., Lefebvre, R. et Lauzon, J. M. (2016). 2D sandbox experiments of surfactant foams for mobility control and enhanced LNAPL recovery in layered soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 193, p. 63–73. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2016.09.001 (cf. p. 92, 109).
- López-Vizcaíno, R., Sáez, C., Cañizares, P. et Rodrigo, M. A. (2012). The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment. *Separation and Purification Technology* 88, p. 46–51. DOI : 10.1016/j.seppur.2011.11.038 (cf. p. 125, 146).
- Ly, C., Chen, J. et Wang, X. (2017). Evaluation of surfactant performance in in situ foam flushing for remediation of dichlorodiphenyltrichloroethane-contaminated soil. *International Journal of Environmental Science and Technology* 14.3, p. 631–638. DOI : 10.1007/s13762-016-1175-0 (cf. p. 113).
- Ma, K., Lontas, R., Conn, C. A., Hirasaki, G. J. et Biswal, S. L. (2012). Visualization of improved sweep with foam in heterogeneous porous media using microfluidics. *Soft Matter* 8.41, p. 10669–10675. DOI : 10.1039/c2sm25833a (cf. p. 76, 91).
- Ma, K., Lopez-Salinas, J. L., Puerto, M. C., Miller, C. A., Biswal, S. L. et Hirasaki, G. J. (2013). Estimation of parameters for the simulation of foam flow through porous media. Part 1 : the dry-out effect. *Energy & Fuels* 27.5, p. 2363–2375. DOI : 10.1021/ef302036s (cf. p. 136).

- Ma, K., Ren, G., Mateen, K., Morel, D. et Cordelier, P. (2015). Modeling techniques for foam flow in porous media. *SPE Journal* 20.03, p. 453–470. DOI : 10.2118/169104-PA (cf. p. 95, 96, 194).
- Ma, X., Novak, P., Clapp, L., Semmens, M. et Hozalski, R. (2003). Evaluation of polyethylene hollow-fiber membranes for hydrogen delivery to support reductive dechlorination in a soil column. *Water Research* 37.12, p. 2905–2918. DOI : 10.1016/S0043-1354(03)00111-8 (cf. p. 193).
- Mackay, D. et Shiu, W. Y. (1981). A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10.4, p. 1175–1199. DOI : 10.1063/1.555654 (cf. p. 199).
- Maire, J., Brunol, E. et Fatin-Rouge, N. (2018a). Shear-thinning fluids for gravity and anisotropy mitigation during soil remediation in the vadose zone. *Chemosphere* 197, p. 661–669. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2018.01.101 (cf. p. 85–88, 90, 92, 93, 95, 105, 210).
- Maire, J., Coyer, A. et Fatin-Rouge, N. (2015). Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated compounds-DNAPLs. *Journal of Hazardous Materials* 299, p. 630–638. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2015.07.071 (cf. p. 108, 123, 147–152, 155, 159, 168, 170, 171, 180, 196, 203, 257).
- Maire, J., Coyer, A., Fatin-Rouge, N., Jacquet, R., Cazaux, D., Colombano, S., Joubert, A., Dumestre, A., Kaifas, D., Triger, A., Klein, P.-Y., Giraud, Q. et Paris, B. (2016a). Surfactant foam technology for saturated DNAPL source-zone remediation. In : *10th Battelle Chlorinated Conference*. Com. orale. Palm Springs, USA (cf. p. 257).
- Maire, J., Davarzani, H., Colombano, S. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Innovative targeted H<sub>2</sub>-delivery technology for the bioremediation of aquifers contaminated by dissolved chlorinated compounds. *Chemosphere*. Soumis (cf. p. 191, 257).
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2017a). Enhanced Hydrogen Delivery in Plume Groundwater Using Surfactant Foam Technology. In : *14th International AquaConSoil Conference*. Poster. Lyon, FR (cf. p. 258).
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2017b). Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *Journal of hazardous materials* 321, p. 247–255. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2016.09.017 (cf. p. 108, 145, 168, 170, 171, 180, 181, 187, 257).
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018a). Development of an innovative technology for the remediation of soils contaminated by chlorinated solvents. In : *Journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur*. Com. orale. Besançon, FR (cf. p. 258).
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Development of an innovative technology for the remediation of soils contaminated by chlorinated solvents. In : *4e journée des géochimistes organiciens français*. Com. orale. Lyon, FR (cf. p. 258).
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018c). Développement de méthodes de dépollution innovantes pour les sols contaminés par des organochlorés. In : *Journée des doctorants du laboratoire UTINAM*. Com. orale. Besançon, FR (cf. p. 257).
- Maire, J., Fatin-Rouge, N., Colombano, S., Davarzani, H., Avril, C., Dumestre, A., Joubert, A. et Cazaux, D. (2016b). Surfactant Foam Technology for Enhanced Hydrogen Delivery in Plume Groundwater. In : *10th Battelle Chlorinated Conference*. Poster. Palm Springs, USA. DOI : 10.13140/RG.2.1.3397.3363 (cf. p. 258).

- Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P. Y., Dumestre, A. et Fatin-Rouge, N. (2018c). Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *Science of the Total Environment* 612, p. 1149–1158. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2017.08.309 (cf. p. 108, 165, 257).
- Mannhardt, K. et Svorstøl, I. (2001). Surfactant concentration for foam formation and propagation in Snorre reservoir core. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 30.2, p. 105–119. DOI : 10.1016/S0920-4105(01)00107-3 (cf. p. 134).
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. et Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils : a review. *Journal of hazardous materials* 285, p. 419–435. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2014.12.009 (cf. p. 89, 98, 102).
- Mao, Z., Zheng, X.-F., Zhang, Y.-Q., Tao, X.-X., Li, Y. et Wang, W. (2012). Occurrence and biodegradation of nonylphenol in the environment. *International journal of molecular sciences* 13.1, p. 491–505. DOI : 10.3390/ijms13010491 (cf. p. 89).
- Marangoni, C., Stefanelli, P. et Liceo, R. (1872). Monografia sulle bolle liquide. *Il Nuovo Cimento* 7.1, p. 301–356 (cf. p. 67).
- Martel, K. E., Martel, R., Lefebvre, R. et Gélinas, P. J. (1998a). Laboratory Study of Polymer Solutions Used for Mobility Control During In Situ NAPL Recovery. *Groundwater Monitoring & Remediation* 18.3, p. 103–113. DOI : 10.1111/j.1745-6592.1998.tb00734.x (cf. p. 101).
- Martel, R., Foy, S., Saumure, L., Roy, A., Lefebvre, R., Therrien, R., Gabriel, U. et Gélinas, P. J. (2005). Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery under a building with an in situ technology using micellar solutions. *Canadian Geotechnical Journal* 42.3, p. 932–948. DOI : 10.1139/t05-027 (cf. p. 101).
- Martel, R. et Gélinas, P. J. (1996). Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers. *Groundwater* 34.1, p. 143–154. DOI : 10.1111/j.1745-6584.1996.tb01874.x (cf. p. 99, 100).
- Martel, R., Gélinas, P. J. et Desnoyers, J. E. (1998b). Aquifer washing by micellar solutions : 1 Optimization of alcohol-surfactant-solvent solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* 29.4, p. 319–346. DOI : 10.1016/S0169-7722(97)00029-6 (cf. p. 70, 99).
- Martel, R., Gélinas, P. J., Desnoyers, J. E. et Masson, A. (1993). Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers. *Groundwater* 31.5, p. 789–800. DOI : 10.1111/j.1745-6584.1993.tb00852.x (cf. p. 99, 167).
- Martel, R., Gélinas, P. J. et Saumure, L. (1998c). Aquifer washing by micellar solutions : 3 Field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Québec, Canada). *Journal of Contaminant Hydrology* 30.1, p. 33–48. DOI : 10.1016/S0169-7722(97)00031-4 (cf. p. 95, 101).
- Martel, R., Hébert, A., Lefebvre, R., Gélinas, P. et Gabriel, U. (2004). Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *Journal of Contaminant Hydrology* 75.1, p. 1–29. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2004.03.007 (cf. p. 101).
- Martel, R., Lefebvre, R. et Gélinas, P. J. (1998d). Aquifer washing by micellar solutions : 2 DNAPL recovery mechanisms for an optimized alcohol-surfactant-solvent solution. *Journal of Contaminant Hydrology* 30.1, p. 1–31. DOI : 10.1016/S0169-7722(97)00030-2 (cf. p. 97, 101, 156, 176).

- McDade, J. M., McGuire, T. M. et Newell, C. J. (2005). Analysis of DNAPL source-depletion costs at 36 field sites. *Remediation Journal* 15.2, p. 9–18. DOI : 10.1002/rem.20039 (cf. p. 29, 30).
- McGuire, T. M. et Hughes, J. B. (2003). Effects of surfactants on the dechlorination of chlorinated ethenes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22.11, p. 2630–2638. DOI : 10.1897/02-94 (cf. p. 115).
- McGuire, T. M., McDade, J. M. et Newell, C. J. (2006). Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. *Groundwater Monitoring & Remediation* 26.1, p. 73–84. DOI : 10.1111/j.1745-6592.2006.00054.x (cf. p. 26, 27, 29, 30).
- Millington, R. et Quirk, J. (1961). Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society* 57, p. 1200–1207. DOI : 10.1039/TF9615701200 (cf. p. 200).
- Min. Éco. Dev. Dur. (2007). *Schéma conceptuel et modèle de fonctionnement*. [http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Schema\\_Conceptuel.pdf](http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Schema_Conceptuel.pdf) (cf. p. 15).
- Min. Trans. Éco. Dur. (2017). *Sites et sols pollués*. <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites-et-sols-pollues>. Visité le 1er mars 2018 (cf. p. 21).
- Min. Trans. Éco. Dur. (2018a). *BASIAS*. <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/inventaire-historique-des-sites-industriels-et-activites-de-service-basias/>. Visité le 1er mars 2018 (cf. p. 7).
- Min. Trans. Éco. Dur. (2018b). *BASOL*. <https://basol.developpement-durable.gouv.fr>. Visité le 1er mars 2018 (cf. p. 7).
- Mitchell, B. J. (1970). „Viscosity of foam“. Thèse de doct. University of Oklahoma (USA). (cf. p. 71).
- Mousset, E., Oturan, N., Hullebusch, E. D. van, Guibaud, G., Esposito, G. et Oturan, M. A. (2014). Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process - Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. *Water Research* 48, p. 306–316. DOI : 10.1016/j.watres.2013.09.044 (cf. p. 102).
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12.3, p. 513–522. DOI : 10.1029/WR012i003p00513 (cf. p. 52, 199).
- Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T. et Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 372.2006. DOI : 10.1098/rsta.2012.0320 (cf. p. 102, 105, 168).
- Mulligan, C. N., Yong, R. N. et Gibbs, B. F. (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil : a review. *Engineering Geology* 60.1-4, p. 371–380. DOI : 10.1016/S0013-7952(00)00117-4 (cf. p. 89, 98).
- Mulligan, C. N. et Eftekhari, F. (2003). Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Engineering Geology* 70.3, p. 269–279. DOI : 10.1016/S0013-7952(03)00095-4 (cf. p. 112, 125, 129, 135).

- Mulligan, C. N. et Wang, S. (2006). Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam. *Engineering Geology* 85.1, p. 75–81. DOI : 10.1016/j.enggeo.2005.09.029 (cf. p. 89, 114, 125).
- Muñoz-Morales, M., Braojos, M., Sàiez, C., Cañizares, P. et Rodrigo, M. (2017). Remediation of soils polluted with lindane using surfactant-aided soil washing and electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 339, p. 232–238. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2017.06.021 (cf. p. 102).
- Myers, D. (1990). *Surfaces, interfaces and colloids*. Wiley-Vch New York etc. (cf. p. 64–67, 69–71, 73, 89).
- NAVFAC (2002). *Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual*. Rapp. tech. (cf. p. 162).
- NAVFAC (2004). *Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents*. Rapp. tech. (cf. p. 192).
- Newell, C. J., Fisher, R. T. et Hughes, J. (1997). *Direct hydrogen addition for the in-situ biodegradation of chlorinated solvents*. Rapp. tech. Ground Water Publishing Co., Westerville, OH (United States) (cf. p. 193).
- Newell, C. J. et Adamson, D. T. (2005). Planning-level source decay models to evaluate impact of source depletion on remediation time frame. *Remediation Journal* 15.4, p. 27–47. DOI : 10.1002/rem.20058 (cf. p. 26).
- Newell, C. J. et Aziz, C. E. (2001). Two novel methods for enhancing source zone bioremediation : direct hydrogen addition and electron acceptor diversion. In : *Proceedings of the 6th International Symposium on In-Situ and On-Site Bioremediation*. Citeseer (cf. p. 193).
- Newell, C. J. et Aziz, C. E. (2003). A hydrogen recirculation system for the treatment of TCE-impacted groundwater. In : *Proceedings of the Seventh International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium (Orlando, FL)* (cf. p. 193).
- Nguyen, Q. P., Currie, P. K. et Zitha, P. L. (2005). Effect of crossflow on foam-induced diversion in layered formations. *SPE Journal* 10.01, p. 54–65. DOI : 10.2118/82270-PA (cf. p. 91).
- NRC (1994). *Alternatives for ground water cleanup*. National Academies Press. DOI : 10.17226/2311 (cf. p. 146, 167).
- NRC (2009). *Groundwater and Soil Cleanup : Improving Management of Persistent Contaminants*. The National Academies Press. DOI : 10.17226/9615 (cf. p. 24).
- Ostrom, M., Hofstee, C., Walker, R. et Dane, J. (1999). Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium : 1. Spill behavior and initial dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology* 37.1, p. 159–178. DOI : 10.1016/S0169-7722(98)00153-3 (cf. p. 167).
- Osei-Bonsu, K., Grassia, P. et Shokri, N. (2017). Relationship between bulk foam stability, surfactant formulation and oil displacement efficiency in porous media. *Fuel* 203, p. 403–410. DOI : 10.1016/j.fuel.2017.04.114 (cf. p. 75).
- Osterloh, W. et Jante, J. M. (1992). Effects of gas and liquid velocity on steady-state foam flow at high temperature. In : *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers. DOI : 10.2118/24179-MS (cf. p. 86).

- Paria, S. (2008). Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science* 138.1, p. 24–58. DOI : 10.1016/j.cis.2007.11.001 (cf. p. 89, 133, 167).
- Parker, J. (1989). Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics* 27.3, p. 311–328. DOI : 10.1029/RG027i003p00311 (cf. p. 52).
- Patel, M. (2008). Surfactants Based on Renewable Raw Materials. *Journal of Industrial Ecology* 7, p. 47–62. DOI : 10.1162/108819803323059398 (cf. p. 90).
- Pavlostathis, S. G., Prytula, M. T. et Yeh, D. H. (2003). Potential and Limitations of Microbial Reductive Dechlorination for Bioremediation Applications. *Water, Air, and Soil Pollution : Focus* 3.3, p. 117–129. DOI : 10.1023/A:1023913330677 (cf. p. 196).
- Peng, S. et Brusseau, M. L. (2005). Impact of soil texture on air-water interfacial areas in unsaturated sandy porous media. *Water Resources Research* 41.3. DOI : 10.1029/2004WR003233 (cf. p. 200).
- Pennell, K. D., Jin, M., Abriola, L. M. et Pope, G. A. (1994). Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. *Journal of Contaminant Hydrology* 16.1, p. 35–53. DOI : 10.1016/0169-7722(94)90071-X (cf. p. 156, 175).
- Pennell, K. D., Pope, G. A. et Abriola, L. M. (1996). Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing. *Environmental Science & Technology* 30.4, p. 1328–1335. DOI : 10.1021/es9505311 (cf. p. 29, 57, 154, 156, 167, 175, 176, 180).
- Phongikaroon, S., Hoffmaster, R., Judd, K. P., Smith, G. B. et Handler, R. A. (2005). Effect of Temperature on the Surface Tension of Soluble and Insoluble Surfactants of Hydrodynamical Importance. *Journal of Chemical & Engineering Data* 50.5, p. 1602–1607. DOI : 10.1021/je050074w (cf. p. 67).
- St-Pierre, C., Martel, R., Gabriel, U., Lefebvre, R., Robert, T. et Hawari, J. (2004). TCE recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions : phase diagrams and sand column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 71.1, p. 155–192. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2003.09.010 (cf. p. 99).
- Portois, C., Boeije, C., Bertin, H. et Atteia, O. (2018a). Foam for Environmental Remediation : Generation and Blocking Effect. *Transport in Porous Media*. DOI : 10.1007/s11242-018-1097-z (cf. p. 118, 205).
- Portois, C., Essouayed, E., Annable, M. D., Guiserix, N., Joubert, A. et Atteia, O. (2018b). Field demonstration of foam injection to confine a chlorinated solvent source zone. *Journal of Contaminant Hydrology*. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2018.04.003 (cf. p. 118, 205).
- Princen, H., Overbeek, J. et Mason, S. (1967). The permeability of soap films to gases : II. A simple mechanism of monolayer permeability. *Journal of Colloid and Interface Science* 24.1, p. 125–130. DOI : 10.1016/0021-9797(67)90286-X (cf. p. 207).
- Prud'homme, R. (2017). *Foams : Theory : Measurements : Applications*. Routledge (cf. p. 76).
- Pugh, R. J. (1996). Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Advances in Colloid and Interface Science* 64, p. 67–142. DOI : 10.1016/0001-8686(95)00280-4 (cf. p. 82).

- Ramsburg, C. A., Pennell, K. D., Abriola, L. M., Daniels, G., Drummond, C. D., Gamache, M., Hsu, H. L., Petrovskis, E. A., Rathfelder, K. M., Ryder, J. L. et Yavaraski, T. P. (2005). Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman Road site. 2. System operation and evaluation. *Environmental Science and Technology* 39.6, p. 1791–1801. DOI : 10.1021/es049563r (cf. p. 124).
- Rathfelder, K. M., Abriola, L. M., Singletary, M. A. et Pennell, K. D. (2003). Influence of surfactant-facilitated interfacial tension reduction on chlorinated solvent migration in porous media : Observations and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology* 64.3, p. 227–252. DOI : 10.1016/S0169-7722(02)00205-X (cf. p. 156, 167).
- Renard, F. (2007). *Transport polyphasique réactif en milieu poreux. Notes de cours.* (Cf. p. 49, 58).
- Robert, T., Martel, R., Conrad, S. H., Lefebvre, R. et Gabriel, U. (2006). Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant–polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model. *Journal of Contaminant Hydrology* 86.1, p. 3–31. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2006.02.013 (cf. p. 94, 101, 167).
- Robert, T., Martel, R., Lefebvre, R., Lauzon, J.-M. et Morin, A. (2017). Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation. *Journal of Contaminant Hydrology* 204, p. 57–65. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2017.07.006 (cf. p. 100).
- Robert, T., Martel, R. et Lefebvre, R. (2011). Use of an intermediate scale physical model for 3D in situ trials of LNAPL remediation technology trials. In : *Geohydro2011, Joint IAHCNC, CANQUA and AHQ conference.* Quebec, Canada (cf. p. 101).
- Robert, T., Martel, R., Lefebvre, R., Lauzon, J.-M. et Morin, A. (2016). Field Tracer Test for the Design of LNAPL Source Zone Surfactant Flushing. *Groundwater Monitoring & Remediation* 36.2, p. 68–82. DOI : 10.1111/gwmr.12164 (cf. p. 98, 100).
- Robinson, R. H. et Conklin, D. B. (1959). Colorimetric Determination of Hydrogen Dissolved in Water. *Analytical Chemistry* 31.9, p. 1598–1599. DOI : 10.1021/ac60153a001 (cf. p. 196).
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. et Brunet, R. (2009). *L'analyse de l'eau-9e éd. : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.* Dunod (cf. p. 196).
- Rodrigues, J. A., Rio, E., Bobroff, J., Langevin, D. et Drenckhan, W. (2011). Generation and manipulation of bubbles and foams stabilised by magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 384.1-3, p. 408–416. DOI : 10.1029/RG027i003p00311 (cf. p. 114).
- Roostapour, A. et Kam, S. I. (2012). Modeling foam delivery mechanisms in deep vadose-zone remediation using method of characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 243, p. 37–51. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2012.09.014 (cf. p. 105).
- Roostapour, A., Lee, G., Zhong, L. et Kam, S. I. (2014). Model fit to experimental data for foam-assisted deep vadose zone remediation. *Journal of hazardous materials* 264, p. 460–473. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2013.09.016 (cf. p. 105, 125).
- Rosen, M. J. et Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena.* John Wiley & Sons (cf. p. 63, 64, 66, 67, 69, 70, 127, 167).

- Rosman, A. et Kam, S. I. (2009). Modeling Foam-diversion Process Using Three-phase Fractional Flow Analysis in a Layered System. *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 31.11, p. 936–955. DOI : 10.1080/15567030701752875 (cf. p. 194, 199).
- Rossen, W. R., Ocampo, A., Restrepo, A., Cifuentes, H. D. et Marin, J. (2017). Long-Time Diversion in Surfactant-Alternating-Gas Foam Enhanced Oil Recovery From a Field Test. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 20.01, p. 1–7. DOI : 10.2118/170809-PA (cf. p. 205).
- Rothmel, R. K., Peters, R. W., St. Martin, E. et DeFlaun, M. F. (1998). Surfactant foam/bioaugmentation technology for in situ treatment of TCE-DNAPLs. *Environmental Science & Technology* 32.11, p. 1667–1675. DOI : 10.1021/es970980w (cf. p. 106, 114, 126, 134).
- Roy, D., Kongara, S. et Valsaraj, K. (1995a). Application of surfactant solutions and colloidal gas aphon suspensions in flushing naphthalene from a contaminated soil matrix. *Journal of Hazardous Materials* 42.3, p. 247–263. DOI : 10.1016/0304-3894(95)00018-P (cf. p. 111).
- Roy, D., Tamayo, A. et Valsaraj, K. T. (1992). Comparison of Soil Washing Using Conventional Surfactant Solutions and Colloidal Gas Aphon Suspensions. *Separation Science and Technology* 27.12, p. 1555–1568. DOI : 10.1080/01496399208029223 (cf. p. 111).
- Roy, D., Kommalapati, R. R., Valsaraj, K. T. et Constant, W. D. (1995b). Soil flushing of residual transmission fluid : Application of Colloidal Gas Aphon suspensions and conventional surfactant solutions. *Water Research* 29.2, p. 589–595. DOI : 10.1016/0043-1354(94)00171-3 (cf. p. 105, 106).
- Roy, D., Valsaraj, K. T., Constant, W. D. et Darji, M. (1994). Removal of hazardous oily waste from a soil matrix using surfactants and colloidal gas aphon suspensions under different flow conditions. *Journal of Hazardous Materials* 38.1, p. 127–144. DOI : 10.1016/0304-3894(94)00028-X (cf. p. 105, 106).
- Sabatini, D. A., Harwell, J. H., Hasegawa, M. et Knox, R. (1998). Membrane processes and surfactant-enhanced subsurface remediation : results of a field demonstration. *Journal of Membrane Science* 151.1, p. 87–98. DOI : 10.1016/S0376-7388(98)00170-7 (cf. p. 146, 167).
- Salehi, M. M., Safarzadeh, M. A., Sahraei, E. et Nejad, S. A. T. (2014). Comparison of oil removal in surfactant alternating gas with water alternating gas, water flooding and gas flooding in secondary oil recovery process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 120, p. 86–93. DOI : 10.1016/j.petrol.2014.05.017 (cf. p. 147, 168).
- Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L. et Alvarez, P. J. (2000). Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. *Critical Reviews in Microbiology* 26.4, p. 221–264. DOI : 10.1080/10408410091154237 (cf. p. 167).
- Schneider, C. A., Rasband, W. S. et Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9.7, p. 671–675. DOI : 10.1038/nmeth.2089 (cf. p. 128, 151).
- Schramm, L. L. (2000). *Surfactants : fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press (cf. p. 65, 73).

- Schramm, L. L. et Green, W. H. F. (1995). The influence of Marangoni surface elasticity on gas mobility reductions by foams in porous media. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 94.1, p. 13–28. DOI : 10.1016/0927-7757(94)02997-7 (cf. p. 81, 143).
- Schwille, F. (1984). *Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien : Modellversuche*. Bundesanstalt für Gewässerkunde (cf. p. 23).
- Schwille, F. et Pankow, J. F. (1988). *Dense chlorinated solvents in porous and fractured media-model experiments*. Lewis Publishers, Chelsea, MI (cf. p. 23).
- Shangguan, W., Hengl, T., Mendes de Jesus, J., Yuan, H. et Dai, Y. (2016). Mapping the global depth to bedrock for land surface modeling. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 9.1, p. 65–88. DOI : 10.1002/2016MS000686 (cf. p. 3).
- Shen, X., Zhao, L., Ding, Y., Liu, B., Zeng, H., Zhong, L. et Li, X. (2011). Foam, a promising vehicle to deliver nanoparticles for vadose zone remediation. *Journal of Hazardous Materials* 186.2, p. 1773–1780. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2010.12.071 (cf. p. 115–117).
- Sheng, J. J. (2015). Status of surfactant EOR technology. *Petroleum* 1.2, p. 97–105. DOI : 10.1016/j.petlm.2015.07.003 (cf. p. 67).
- Shiau, B.-J., Sabatini, D. A. et Harwell, J. H. (1994). Solubilization and microemulsification of chlorinated solvents using direct food additive (edible) surfactants. *Groundwater* 32.4, p. 561–569. DOI : 10.1111/j.1745-6584.1994.tb00891.x (cf. p. 70).
- Shokrollahi, A., Ghazanfari, M. H. et Badakhshan, A. (2014). Application of foam floods for enhancing heavy oil recovery through stability analysis and core flood experiments. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 92.11, p. 1975–1987. DOI : 10.1002/cjce.22044 (cf. p. 148, 168).
- Simjoo, M., Rezaei, T., Andrianov, A. et Zitha, P. (2013). Foam stability in the presence of oil : effect of surfactant concentration and oil type. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 438, p. 148–158. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2013.05.062 (cf. p. 83).
- Singh, R. et Mohanty, K. K. (2017). Foam flow in a layered, heterogeneous porous medium : A visualization study. *Fuel* 197, p. 58–69. DOI : 10.1016/j.fuel.2017.02.019 (cf. p. 91).
- Sleep, B. E. et Sykes, J. F. (1989). Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media. *Water Resources Research* 25.1, p. 81–92. DOI : 10.1029/WR025i001p00081 (cf. p. 200).
- Smatlak, C. R., Gossett, J. M. et Zinder, S. H. (1996). Comparative Kinetics of Hydrogen Utilization for Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene and Methanogenesis in an Anaerobic Enrichment Culture. *Environmental Science & Technology* 30.9, p. 2850–2858. DOI : 10.1021/es9602455 (cf. p. 193).
- Srirattana, S., Piaowan, K., Lowry, G. V. et Phenrat, T. (2017). Electromagnetic induction of foam-based nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles to thermally enhance non-aqueous phase liquid (NAPL) volatilization in unsaturated porous media : Proof of concept. *Chemosphere* 183, p. 323–331. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2017.05.114 (cf. p. 115–117).

- Stroo, H. F., Leeson, A., Marqusee, J. A., Johnson, P. C., Ward, C. H., Kavanaugh, M. C., Sale, T. C., Newell, C. J., Pennell, K. D. et Lebrón, C. A. (2012). Chlorinated ethene source remediation : Lessons learned. *Environmental Science and Technology* 46, p. 6438–6447. DOI : 10.1021/es204714w (cf. p. 24, 27, 29–31, 142, 166, 192).
- Su, Y., Zhao, Y. S., Li, L. L., Qin, C. Y., Wu, F., Geng, N. N. et Lei, J. S. (2014). Transport characteristics of nanoscale zero-valent iron carried by three different vehicles in porous media. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49.14, p. 1639–1652. DOI : 10.1080/10934529.2014.951214 (cf. p. 115–117).
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G. et Gai, Z. (2017). Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery : A Critical Review of Recent Progress. *Energies* 10.3. DOI : 10.3390/en10030345 (cf. p. 114).
- Szafranski, R., Lawson, J., Hirasaki, G. J., Miller, C., Akiya, N., King, S., Jackson, R., Meinardus, H. et Londergan, J. (1998). „Surfactant/foam process for improved efficiency of aquifer remediation“. In : *Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems*. Springer, p. 162–167. DOI : 10.1007/BFb0118126 (cf. p. 109, 167).
- Tadros, T. F. (2006). *Applied surfactants : principles and applications*. John Wiley & Sons (cf. p. 68, 69, 71).
- Talebian, S. H., Masoudi, R., Tan, I. M. et Zitha, P. L. J. (2014). Foam assisted CO<sub>2</sub>-EOR : A review of concept, challenges, and future prospects. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 120, p. 202–215. DOI : 10.1016/j.petro1.2014.05.013 (cf. p. 104).
- Tayari, F., Blumsack, S., Johns, R. T., Tham, S. et Ghosh, S. (2018). Techno-economic assessment of reservoir heterogeneity and permeability variation on economic value of enhanced oil recovery by gas and foam flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 166, p. 913–923. DOI : 10.1016/j.petro1.2018.03.053 (cf. p. 104).
- Taylor, T. P., Pennell, K. D., Abriola, L. M. et Dane, J. H. (2001). Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses : 1. Experimental studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 48.3, p. 325–350. DOI : 10.1016/S0169-7722(00)00185-6 (cf. p. 167).
- Thomas, S. (2008). Enhanced oil recovery-an overview. *Oil & Gas Science and Technology* 63.1, p. 9–19. DOI : 10.2516/ogst:2007060 (cf. p. 94).
- Thomson, N. et Johnson, R. (2000). Air distribution during in situ air sparging : an overview of mathematical modeling. *Journal of Hazardous Materials* 72.2, p. 265–282. DOI : 10.1016/S0304-3894(99)00143-0 (cf. p. 194).
- Trellu, C., Oturan, N., Pechaud, Y., Hullebusch, E. D. van, Esposito, G. et Oturan, M. A. (2017). Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles - Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse. *Water Research* 118, p. 1–11. DOI : 10.1016/j.watres.2017.04.013 (cf. p. 102).
- Tropea, C. et Yarin, A. L. (2007). *Springer handbook of experimental fluid mechanics*. T. 1. Springer Science & Business Media (cf. p. 150).
- Tsai, Y.-J. (2007). Air flow paths and porosity/permeability change in a saturated zone during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials* 142.1, p. 315–323. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2006.08.014 (cf. p. 194).

- Tsai, Y.-J., Chou, F.-C. et Cheng, S.-J. (2009). Using tracer technique to study the flow behavior of surfactant foam. *Journal of Hazardous Materials* 166.2-3, p. 1232–7. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.12.038 (cf. p. 115, 116).
- Turta, A. T. et Singhal, A. K. (2002). Field foam applications in enhanced oil recovery projects : screening and design aspects. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 41.10. DOI : 10.2118/02-10-14 (cf. p. 103, 104, 126).
- US EPA (1993). *Hydraulic fracturing technology : Technology evaluation report and application analysis report*. Rapp. tech. PRC Environmental Management, Inc., Rolling Meadows, IL (United States) (cf. p. 86, 105, 147, 168).
- US EPA (1997). *Best Management Practices (BMPs) for Soils Treatment Technologies*. Rapp. tech. (cf. p. 140).
- US EPA (2000). *In situ flushing with surfactants and cosolvents*. Rapp. tech. (cf. p. 98).
- US EPA (2006). *In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil*. Rapp. tech. (cf. p. 17).
- US EPA (2013). *Introduction To in Situ Bioremediation of Groundwater*. Rapp. tech. (cf. p. 192, 194).
- US EPA (2018). *Comptox Database*. <https://comptox.epa.gov/dashboard>. Visite le 1er mars 2018 (cf. p. 9, 36, 37).
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44.5, p. 892–898. DOI : 10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x (cf. p. 52, 198).
- Vane, L. M., Hitchens, L., Alvarez, F. R. et Giroux, E. L. (2001). Field demonstration of pervaporation for the separation of volatile organic compounds from a surfactant-based soil remediation fluid. *Journal of Hazardous Materials* 81.1-2, p. 141–166. DOI : 10.1016/S0304-3894(00)00337-X (cf. p. 125).
- Vogel, T. M., Criddle, C. S. et McCarty, P. L. (1987). ES Critical Reviews : Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology* 21.8, p. 722–736. DOI : 10.1021/es00162a001 (cf. p. 192).
- Volkering, F., Breure, A. et Rulkens, W. (1997). Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation* 8.6, p. 401–417. DOI : 10.1023/A:1008291130109 (cf. p. 89).
- Wang, D., Hou, Q., Luo, Y., Zhu, Y. et Fan, H. (2015a). Stability Comparison Between Particles-Stabilized Foams and Polymer-Stabilized Foams. *Journal of Dispersion Science and Technology* 36.2, p. 268–273. DOI : 10.1080/01932691.2013.859625 (cf. p. 114).
- Wang, H. et Chen, J. (2012). Enhanced flushing of polychlorinated biphenyls contaminated sands using surfactant foam : Effect of partition coefficient and sweep efficiency. *Journal of Environmental Sciences* 24.7, p. 1270–1277. DOI : 10.1016/S1001-0742(11)60881-4 (cf. p. 113, 125).
- Wang, H. et Chen, J. (2013). A study on the permeability and flow behavior of surfactant foam in unconsolidated media. *Environmental Earth Sciences* 68.2, p. 567–576. DOI : 10.1007/s12665-012-1760-6 (cf. p. 105).
- Wang, H. et Chen, J. (2014). Experimental investigation on influence of foam mobility on polychlorinated biphenyl removal in foam flushing. *Environmental Technology* 35.8, p. 993–1002. DOI : 10.1080/09593330.2013.858185 (cf. p. 113, 125).

- Wang, S. et Mulligan, C. N. (2004). Rhamnolipid foam enhanced remediation of cadmium and nickel contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 157.1-4, p. 315–330. DOI : 10.1023/B:WATE.0000038904.91977.f0 (cf. p. 114).
- Wang, X. et Chen, J. (2017). The influence of small-scale interlayer heterogeneity on DDT removal efficiency for flushing technology. *Journal of Contaminant Hydrology* 201, p. 1–5. DOI : 10.1016/j.jconhyd.2017.02.006 (cf. p. 113).
- Wang, X., Chen, J., Lv, C. et Wei, M. (2015b). Experimental investigation and evaluation on influence of foam flow resistance in porous media. *Environmental Earth Sciences* 74.7, p. 5729–5738. DOI : 10.1007/s12665-015-4590-5 (cf. p. 105).
- WHO (2010). *WHO guidelines for indoor air quality : selected pollutants*. Rapp. tech. (cf. p. 166).
- Wu, B., Li, H., Du, X., Zhong, L., Yang, B., Du, P., Gu, Q. et Li, F. (2016). Correlation between DNAPL distribution area and dissolved concentration in surfactant enhanced aquifer remediation effluent : A two-dimensional flow cell study. *Chemosphere* 144, p. 2142–2149. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2015.11.005 (cf. p. 161).
- Wu, Y., Hubbard, S. et Wellman, D. (2012). Geophysical Monitoring of Foam Used to Deliver Remediation Treatments within the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal* 11.4. DOI : 10.2136/vzj2011.0160 (cf. p. 105).
- Xu, Y., Zhang, Y., Liu, X., Chen, H. et Fang, Y. (2018). Retrieving Oil and Recycling Surfactant in Surfactant-Enhanced Soil Washing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.4, p. 4981–4986. DOI : 10.1021/acssuschemeng.7b04614 (cf. p. 102).
- Yang, Y. et McCarty, P. L. (1998). Competition for Hydrogen within a Chlorinated Solvent Dehalogenating Anaerobic Mixed Culture. *Environmental Science & Technology* 32.22, p. 3591–3597. DOI : 10.1021/es980363n (cf. p. 193).
- Yeh, D. H. et Pavlostathis, S. G. (2001). Development of hexachlorobenzene-dechlorinating mixed cultures using polysorbate surfactants as a carbon source. *Water Science and Technology* 43.2, p. 43–50. DOI : 10.2166/wst.2001.0071 (cf. p. 196).
- Yeh, D. H., Pennell, K. D. et Pavlostathis, S. G. (1999). Effect of Tween surfactants on methanogenesis and microbial reductive dechlorination of hexachlorobenzene. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18.7, p. 1408–1416. DOI : 10.1002/etc.5620180709 (cf. p. 196).
- Zhang, C., Zheng, G. et Nichols, C. M. (2006). Micellar partitioning and its effects on Henry's law constants of chlorinated solvents in anionic and nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology* 40.1, p. 208–214. DOI : 10.1021/es051387e (cf. p. 132).
- Zhang, Z. F., Freedman, V. L. et Zhong, L. (2009). *Foam Transport in Porous Media A Review*. Rapp. tech. (cf. p. 86, 194).
- Zhang, Z. F., Zhong, L., White, M. D. et Szecsody, J. E. (2012). Experimental Investigation of the Effective Foam Viscosity in Unsaturated Porous Media. *Vadose Zone Journal* 11.4. DOI : 10.2136/vzj2011.0190 (cf. p. 105).
- Zhao, Y. S., Su, Y., Lian, J. R., Wang, H. F., Li, L. L. et Qin, C. Y. (2016). Insights on flow behavior of foam in unsaturated porous media during soil flushing. *Water Environment Research* 88.11, p. 2132–2141. DOI : 10.2175/106143016X14733681695483 (cf. p. 91, 105).

- Zheng, C. et Wang, P. P. (2005). A Field Demonstration of the Simulation Optimization Approach for Remediation System Design. *Groundwater* 40.3, p. 258–266. DOI : 10.1111/j.1745-6584.2002.tb02653.x (cf. p. 30).
- Zhong, L., Qafoku, N. P., Szecsody, J. E., Dresel, P. E. et Zhang, Z. F. (2009). Foam delivery of calcium polysulfide to the vadose zone for chromium (VI) immobilization : A laboratory evaluation. *Vadose Zone Journal* 8.4, p. 976–985. DOI : 10.2136/vzj2008.0124 (cf. p. 118).
- Zhong, L., Szecsody, J. E., Zhang, F. et Mattigod, S. V. (2010). Foam Delivery of Amendments for Vadose Zone Remediation : Propagation Performance in Unsaturated Sediments. *Vadose Zone Journal* 9.3, p. 757–767. DOI : 10.2136/vzj2010.0007 (cf. p. 91, 117).
- Zhong, L., Szecsody, J., Ostrom, M., Truex, M., Shen, X. et Li, X. (2011). Enhanced remedial amendment delivery to subsurface using shear thinning fluid and aqueous foam. *Journal of Hazardous Materials* 191.1, p. 249–257. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2011.04.074 (cf. p. 118).



# Glossaire

**cis-DCE** *cis*-dichloroéthylène. 30

**1,2-DCE** 1,2-dichloroéthylène. 68

**2,4-D** acide 2,4-dichlorophenoxyacétique. 109

**ADEME** Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. 31

**AEP** alimentation en eau potable. 7, 25

**bgs** sous la surface du sol. 123, 145, 166, 167, 169, 171

**BPR** barrières perméables réactives. 26

**BRGM** Bureau de Recherches Géologiques et Minières. 32

**BTEX** benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes. 8

**CAPB** cocamidopropyle bétaine. 121, 125, 126, 130–138, 140, 147, 148, 194, 206

**CF** frange capillaire. 193, 200, 206

**CMC** concentration micellaire critique. 62–64, 66, 67, 71, 79, 87, 97, 104–107, 109–112, 124, 125, 130–132, 147, 148, 165, 167, 172, 173, 175, 178

**COC** composés organochlorés. 21, 24, 25, 29, 30, 34, 37–39, 47, 113, 122, 124, 125, 130, 135, 140, 144, 146, 147, 164–166, 179, 190, 192, 219

**CPS** polysulfure de calcium. 116

**DCE** dichloroéthylène. 113

**DDT** dichlorodiphényltrichloroéthane. 111

**DHSS** dihexylsulfosuccinate. 107, 143, 144, 147, 148, 150, 152, 157, 158, 167–169, 171, 175

**DNAPL** phase liquide non-aqueuse dense. 10, 21, 23–32, 37–39, 45, 98, 104–107, 109, 112, 113, 116, 118, 121–126, 128–133, 135, 136, 138–140, 143–150, 152–161, 163–169, 171–175, 177–186, 190, 219, 220

**e-donneur** donneur d'électrons. 190, 191

**EOR** récupération améliorée du pétrole. 95, 101–103, 112, 123, 145–147, 165, 166

**FQ** facteur de qualité de la mousse. 69, 84, 104, 106, 110, 111, 127, 132–135, 138, 140

**HAP** hydrocarbures aromatique polycycliques. 8, 110, 111, 116, 123

**HLB** balance hydrophile/lipophile. 64, 66, 67, 69

**HPZ** zone de forte perméabilité. 89, 92, 107

**i.d.** diamètre interne. 128, 149, 168

**IEM** interprétation de l'état des milieux. 14

**IFT** tension interfaciale. 45, 148, 149, 168

**ISCO** oxydation chimique *in situ*. 29, 165

**ISCR** réduction chimique *in situ*. 29, 38, 165

**ISER** remédiation environnementale *in situ*. 123, 124, 145, 146, 166

**LNAPL** phase liquide non-aqueuse légère. 10, 98, 104–107

**LoQ** limite de quantification. 194, 203, 205, 207

**LPZ** zone de faible perméabilité. 89, 92, 107, 117, 191, 192

**MRF** facteur de réduction de mobilité. 75, 129, 132, 138, 150–157, 161, 192, 197

**MSR** rapport de solubilisation molaire. 67, 68, 97

**NAPL** phase liquide non-aqueuse. 10, 18, 19, 47, 48, 53, 55, 68, 96–99, 102, 104, 105, 117

**nZVI** fer zéro-valent nanoparticulaire. 115

**o.d.** diamètre externe. 128, 148, 169, 193

**OIP** originellement en place. 154

**ORP** oxydation-réduction potential. 195, 204, 205, 207

**PCB** polychlorobiphényles. 8, 23, 111, 123

**PCE** tétrachloroéthylène. 68, 113, 152, 173, 191

**PCP** pentachlorophénol. 110, 123

**PCT** polychloroterphényles. 8

**PITT** test de traçage par partition. 32, 38, 109

**ppm** parties par million. 123, 145, 166

**PT** pompage/traitement. 26, 122, 123, 138, 144, 146, 157, 161, 164, 165, 169, 171, 172, 175, 177, 179, 180, 182, 183

- PV** volumes poreux. 44, 98, 104, 105, 107, 109, 111, 128, 138, 139, 143, 144, 149, 152, 153, 158–161, 169, 172, 173, 180–182, 195, 201, 207
- RF** facteur de résistance. 75
- SAG** injection cyclique de solution de surfactant et de gaz. 83, 90, 124, 127, 136, 138, 143–149, 153, 157, 158, 161, 166, 167, 171, 178, 179, 185, 186
- SDS** laurylsulfate de sodium. 104, 106, 111, 121, 125, 126, 130–138, 140, 147, 148, 194
- SEAR** remédiation d'aquifère améliorée par du surfactant. 96–100, 144, 146, 147, 165, 181
- SF** lavage par du surfactant. 143, 144, 146, 158–161, 165, 166
- SFF** lavage par la mousse de surfactant. 163, 164, 166, 167, 170, 171, 178, 179, 184–186
- SILPHES** «Solutions Innovantes de Lutte contre les Produits Halogénés dans les Eaux Souterraines». 31, 39, 103, 124, 192, 219–221
- SLES** lauryléther sulfate de sodium. 105, 113, 115
- SSP** sites et sols pollués. 7, 8, 12, 14, 16, 21, 103, 219
- SUP** servitudes d'utilité publique. 37
- SZ** zone saturée. 193, 200, 206
- TCE** trichloroéthylène. 24, 30, 104–107, 112, 113, 156



# Nomenclature

$\alpha$	Paramètre du modèle de Van Genuchten
$\Delta P$	Pression différentielle ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$\Gamma$	Excès de concentration à l'interface ( $NL^{-2}$ )
$\gamma$	Tension interfaciale ( $MT^{-2}$ )
$\mu$	Viscosité dynamique ( $ML^{-1}T^{-1}$ )
$\nabla P$	Gradient de pression ( $ML^{-2}T^{-2}$ )
$\phi$	Porosité (S.D.)
$\rho$	Masse volumique ( $ML^{-3}$ )
$\tau$	Tortuosité (S.D.)
$\theta$	Angle de contact (S.D.)
$A$	Section ( $L^2$ )
$BC$	Coefficient de pontage ( $M^2T^{-4}$ )
$C$	Concentration ( $ML^{-3}$ )
$C_S$	Concentration du surfactant ( $ML^{-3}$ )
$D$	Diamètre ( $L$ )
$d$	Densité (S.D.)
$EC$	Coefficient d'entrée ( $MT^{-2}$ )
$g$	Accélération de la pesanteur ( $LT^{-2}$ )
$J$	Flux ( $ML^{-2}T^{-1}$ )
$K$	Conductivité hydraulique ( $LT^{-1}$ )
$k$	Perméabilité intrinsèque ( $L^2$ )
$k_D$	Coefficient de dissolution ( $LT^{-1}$ )
$k_e$	Perméabilité effective ( $L^2$ )

$k_r$	Perméabilité relative (S.D.)
$L$	Longueur ( $L$ )
$M$	Masse molaire ( $MN^{-1}$ )
$m$	Paramètre du modèle de Van Genuchten
$n$	Paramètre du modèle de Van Genuchten
$N_B$	Nombre de Bond (S.D.)
$N_{Ca}$	Nombre capillaire (S.D)
$N_L$	Nombre lamellaire (S.D)
$N_m$	Ratio de mobilité (S.D.)
$N_T$	Nombre de piégeage total (S.D.)
$P$	Pression ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$P_{c,e}$	Pression capillaire d'entrée ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$P_c$	Pression capillaire ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$P_c^*$	Pression capillaire critique ( $ML^{-1}T^{-2}$ )
$Q$	Débit ( $L^3T^{-1}$ )
$R$	Constante des gaz parfaits ( $ML^2T^{-2}N^{-1}\Theta^{-1}$ )
$r_{gorge}$	Rayon de gorge du pore ( $L$ )
$S$	Saturation (S.D.)
$SC$	Coefficient d'étalement ( $MT^{-2}$ )
$T$	Température ( $\Theta$ )
$t$	Temps ( $T$ )
$u$	Vitesse ( $LT^{-1}$ )
$V$	Volume ( $L^3$ )
$v$	Vitesse ( $LT^{-1}$ )

*S.D.* : Sans dimensions.

# Production scientifique

Les travaux de cette thèse ont donné lieu à la production scientifique suivante (en premier auteur uniquement) :

## Articles

- Maire, J., Coyer, A. et Fatin-Rouge, N. (2015). Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated compounds-DNAPLs. *Journal of Hazardous Materials* 299, p. 630–638. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2015.07.071.
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2017b). Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *Journal of hazardous materials* 321, p. 247–255. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2016.09.017.
- Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P. Y., Dumestre, A. et Fatin-Rouge, N. (2018c). Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *Science of the Total Environment* 612, p. 1149–1158. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2017.08.309.
- Maire, J., Davarzani, H., Colombano, S. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Innovative targeted H<sub>2</sub>-delivery technology for the bioremediation of aquifers contaminated by dissolved chlorinated compounds. *Chemosphere*. Soumis.

## Conférences

- Maire, J., Coyer, A., Fatin-Rouge, N., Jacquet, R., Cazaux, D., Colombano, S., Joubert, A., Dumestre, A., Kaifas, D., Triger, A., Klein, P.-Y., Giraud, Q. et Paris, B. (2016a). Surfactant foam technology for saturated DNAPL source-zone remediation. In : *10th Battelle Chlorinated Conference*. Com. orale. Palm Springs, USA.
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018c). Développement de méthodes de dépollution innovantes pour les sols contaminés par des organochlorés.

- In : *Journée des doctorants du laboratoire UTINAM*. Com. orale. Besançon, FR.
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018a). Development of an innovative technology for the remediation of soils contaminated by chlorinated solvents. In : *Journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur*. Com. orale. Besançon, FR.
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2018b). Development of an innovative technology for the remediation of soils contaminated by chlorinated solvents. In : *4e journée des géochimistes organiciens français*. Com. orale. Lyon, FR.

## Posters

- Maire, J., Fatin-Rouge, N., Colombano, S., Davarzani, H., Avril, C., Dumestre, A., Joubert, A. et Cazaux, D. (2016b). Surfactant Foam Technology for Enhanced Hydrogen Delivery in Plume Groundwater. In : *10th Battelle Chlorinated Conference*. Poster. Palm Springs, USA. DOI : 10.13140/RG.2.1.3397.3363.
- Maire, J. et Fatin-Rouge, N. (2017a). Enhanced Hydrogen Delivery in Plume Groundwater Using Surfactant Foam Technology. In : *14th International AquaConSoil Conference*. Poster. Lyon, FR.

Cette thèse a été produite avec  $\text{\LaTeX}$  2 $\epsilon$ . Elle utilise le style *Clean Thesis* développé par Ricardo Langner (<http://cleanthesis.der-ric.de/>).





**Titre :** Développement de techniques pour la remédiation d'aquifères pollués par des composés organochlorés

**Mots clés :** DNAPL, Remédiation des sols, Mousse de surfactant, Organochlorés, Pompage amélioré, Bioremédiation

**Résumé :** Les zones sources formées par les organochlorés dans les sols (DNAPL) peuvent contaminer les aquifères pour plusieurs siècles en alimentant un panache de composés dissous. Pour épuiser ces zones sources, pomper le DNAPL est la solution la plus simple, mais l'efficacité est limitée par le cheminement préférentiel de l'eau dans le sol et les forces capillaires qui piègent le DNAPL. Les stratégies plus agressives (dissolution, traitement thermique, dégradation chimique...) sont aussi plus coûteuses. Dans cette thèse, deux stratégies de traitement à base de mousse de surfactant ont été développées et évaluées au laboratoire en préparation d'un essai terrain. La première stratégie utilise l'injection de mousse en zone source pour mobiliser de façon

contrôlée le DNAPL et le diriger vers des puits de pompage. Dans les meilleures conditions, la saturation en DNAPL après traitement a pu être abaissée en dessous de 1 % avec une consommation de surfactant inférieure à 10 g kg<sup>-1</sup> de DNAPL éliminé. La seconde stratégie utilise la mousse comme vecteur de réactif (dihydrogène) pour accélérer la biodégradation des composés dissous dans le panache. Sous forme de mousse, le dihydrogène a été délivré de façon ciblée et plus rémanente dans l'horizon à traiter. Les technologies développées se sont montrées très prometteuses à l'échelle du terrain et lors de l'évaluation technicoéconomique. De la recherche reste nécessaire pour rendre ces procédés plus prédictibles lors de leur mise en œuvre.

**Title:** Development of techniques for the remediation of aquifers contaminated by chlorinated organic compounds

**Keywords:** DNAPL, Soil remediation, Surfactant foam, Chlorinated organic compounds, Enhanced pumping, Bioremediation

**Abstract:** Source zones formed by chlorinated organic compounds in soils (DNAPL) can contaminate aquifers for several centuries by feeding a plume of dissolved compounds. To deplete those source zones, DNAPL pumping is the simplest option, but the efficacy is limited by preferential water flow in the soil and capillary forces that are trapping the DNAPL. More aggressive strategies (dissolution, thermal treatment, chemical degradation...) are also costlier. Within this thesis work, two treatment strategies using surfactant foam were developed and assessed at lab-scale to prepare field assessment. The first strategy relies on foam injection in the source zone to mobilize the

DNAPL in a controlled fashion to drive it ahead to pumping wells. In the best conditions, DNAPL saturation was lowered below 1% after treatment with a surfactant consumption below 10 g kg<sup>-1</sup> of DNAPL removed. The second strategy uses foam as a reagent (hydrogen) carrier to accelerate the biodegradation of dissolved compounds in the plume. When injected as a foam, hydrogen was delivered in a targeted and more persistent manner in the strata to be treated. Developed technologies showed to be promising at field-scale and when the technico-economic assessment was conducted. Research still remains to be done to make those techniques more predictable during their implementation.