



Mai  
2018

---

# PROJET EFEMAIR

## AXE 2 - EVALUATION DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES ALIPHATIQUES DANS LES GAZ DU SOL

Influence de l'humidité relative et compétition d'adsorption  
entre hydrocarbures

---

Rapport final  
Document public

ADEME



Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Energie

Projet réalisé par BURGEAP : Sylvie TRAVERSE, Lisa  
DORFFER, David ESRAEL, Jean-Marie CÔME

 GINGER  
BURGEAP

## REMERCIEMENTS

Est remerciée Lisa WEISS, qui dans le cadre de son stage MASTER II (Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre de l'Université de Strasbourg) a contribué à la réalisation du projet.

Sont également remerciés les laboratoires d'analyses AGROLAB, EXPLORAIR et TERA Environnement pour les réponses aux questionnements multiples associées aux analyses conduites.

Enfin, la métropole de Lyon et l'ADEME sont remerciés pour la mise à disposition du site atelier sur lequel les expérimentations du projet EFEMAIR ont été conduites.

## CITATION DU DOCUMENT

Traverse S., Dorffer L., Esrael D., Côme J.M. (2018). Projet EFEMAIR. Axe 2-Evaluation des concentrations en hydrocarbures aliphatiques dans les gaz du sol. Influence de l'humidité relative et compétition d'adsorption entre hydrocarbures. Collection expertise ADEME. Mai 2018. 35 pp.

Cet ouvrage est disponible en ligne sur [www.ademe.fr/mediatheque](http://www.ademe.fr/mediatheque) et sur [www.burgeap.fr/innovations/](http://www.burgeap.fr/innovations/)

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

### **Ce document est diffusé par l'ADEME**

20, avenue du Grésillé  
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

### **Projet de recherche co-financé par l'ADEME (Décision de financement n°1672C0022) réalisé par :**

BURGEAP : Sylvie TRAVERSE, Lisa DORFFER, David ESRAEL, Jean-Marie CÔME

**Coordination technique - ADEME :** Coordination technique : Franck MAROT, Service Friches Urbaines et Sites

Pollués – SFUSP – Direction Villes et Territoires Durables – ADEME Angers



## TABLE DES MATIERES

Résumé .....	4
Abstract .....	5
1. Introduction.....	6
1.1 Contexte et enjeux.....	6
1.2 Eléments de l'état de l'art .....	7
1.2.1 Compétition d'adsorption entre la vapeur d'eau et un polluant unique.....	7
1.2.2 Exposition à des mélanges binaires .....	8
2. Matériel et méthode.....	10
2.1 Présentation du site expérimental .....	10
2.2 Expérimentations .....	10
2.2.1 Matériels.....	11
2.2.1.1 Prélèvements.....	11
2.2.1.2 Filtres anti-humidité .....	12
2.2.1.3 Analyses chimiques .....	12
2.2.2 Méthodes et protocole.....	13
2.2.3 Purges et informations connexes à l'interprétation .....	14
2.2.3.1 Humidité et températures des gaz du sol .....	14
2.2.3.2 Purges préalables des gaz dans les piézaires .....	15
3. Résultats.....	16
3.1 Détermination du volume de perçage.....	16
3.2 Masses adsorbées sur charbons actifs .....	17
3.3 Compétition d'adsorption entre hydrocarbures.....	20
3.3.1 Profils d'hydrocarbures adsorbés sur charbon actif.....	20
3.3.2 Analyses sur sacs tedlar .....	22
3.3.3 Concentrations .....	25
3.4 Influence de filtres anti-humidité.....	25
4. Conclusions et recommandations .....	29
INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES.....	31
BIBLIOGRAPHIE .....	32



## Résumé

La présence de pollutions organiques volatiles dans les sols nécessite la mesure des concentrations dans les gaz du sol en vue d'évaluer leurs impacts (MTES, 2017). Le BRGM et l'INERIS (2016) recommandent pour les hydrocarbures C5-C16 des prélèvements par canister ou par supports adsorbants (charbons actifs ou autres à désorption thermique). A l'heure actuelle en France, les prélèvements des gaz du sol sont le plus souvent réalisés par aspiration et adsorption sur charbons actifs.

En présence de vapeur d'eau comme en présence d'une pollution multi-composés, des phénomènes de compétition d'adsorption peuvent se produire sur le charbon actif, surtout si les différences d'affinité avec le support adsorbant ou les différences de concentration sont importantes. Récurrents dans les diagnostics de sites pollués, les défauts de caractérisation des concentrations en hydrocarbures dans les gaz du sol génèrent des incertitudes parfois majeures dans la conduite des plans de gestion (MTES, 2017), lesquels visent à définir les actions à entreprendre pour la réduction ou la maîtrise des pollutions et de leurs impacts.

Dans ce contexte, le présent axe 2 du projet EFEMAIR<sup>1</sup> vise à analyser, à partir de mesures conduites sur un site atelier, les phénomènes de compétition d'adsorption lors des prélèvements sur charbon actif d'hydrocarbures aliphatiques C4-C10. Ont été mesurées pour différentes concentrations et volumes de prélèvement, les incidences de la compétition d'adsorption sur les masses d'hydrocarbures adsorbés ainsi que l'influence de la mise en place d'un dessiccateur sur la ligne de prélèvement. Deux filtres anti-humidité (références 226-44 de SKC et humidity filtering II de RAE) ont été testés. Ces travaux sur l'humidité relative pour les hydrocarbures aliphatiques complètent ceux présentés par Traverse et al. (2017) qui portaient sur des pollutions par tétrachloroéthylène et trichloroéthylène.

Vis-à-vis de l'influence de l'humidité résiduelle dans les gaz du sol, les expérimentations réalisées montrent que la mise en série de dessiccateurs ne semble pas avoir d'incidence significative sur l'adsorption des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques sur les charbons actifs de marque SKC dans la gamme de concentrations de 500 à 46 000 mg/m<sup>3</sup> et pour des volumes prélevés entre 5 et 15 litres. Ceci est vraisemblablement lié à la présence dans le mélange de molécules hydrocarbonées dont la température d'ébullition est supérieure à celle de l'eau. Pour les mélanges testés, l'adsorption des hydrocarbures aliphatiques <C7 serait réduite par la présence d'hydrocarbures >C7 venant déloger les molécules d'eau et les hydrocarbures plus légers. Cette compétition d'adsorption explique les résultats obtenus, mettant en évidence une masse plus importante d'hydrocarbures C3 à C7 en zone de contrôle par rapport à la zone de mesure des charbons actifs pour certains échantillons dont les volumes prélevés sont proches ou supérieurs au volume de perçage. Quels que soient les volumes prélevés, les hydrocarbures >C8 ne sont pas retrouvés en zone de contrôle ou dans le flux en aval montrant que la présence de vapeur d'eau ou d'autres hydrocarbures ne perturbe pas leur adsorption.

Ainsi, il est recommandé de privilégier des prélèvements sans support adsorbant pour les mélanges fortement concentrés en hydrocarbures aliphatiques et contenant à la fois des fractions légères et lourdes afin que les fractions les plus volatiles ne soient pas sous-estimées. Dans le cas où le prélèvement est réalisé avec des charbons actifs, il est recommandé d'adapter les volumes de prélèvement afin de veiller à ne pas saturer les supports, par exemple avec un analyseur en ligne en aval de la ligne de prélèvement.

### Mots clés :

Sites pollués, gaz du sol, hydrocarbures aliphatiques, humidité relative, compétition d'adsorption, charbon actif

---

<sup>1</sup> L'axe 1 du projet EFEMAIR traite de la variabilité des concentrations dans les gaz du sol et des transferts vers l'air intérieur des polluants volatils



## Abstract

The presence of volatile organic contaminant in soils requires the measure of soil gas concentrations in order to assess their impacts (MTES, 2017). BRGM and INERIS (2016) recommend the use of either canister or adsorbents supports (activated coals or other thermal desorption beds) for C5-C16 hydrocarbons pollution sampling. Today in France, the sampling of soil gases is most often achieved by active pumping and adsorption on activated coals.

In the presence of water vapor and/ or with multi-compound organic contamination, adsorption competition can occur on activated coals, especially if the affinities of compound with adsorbent are different or if the concentrations are important. The consequent failure of hydrocarbon concentrations assessment may generate major uncertainties in contaminated site management (MTES, 2017) especially within definition actions in order to reduce or control the contamination and its impact.

This part of the EFEMAIR project aims to analyze the adsorption competition of C4-C10 aliphatic hydrocarbons during soil gas sampling on activated coals. Measurement are carried out at an industrial site. For different concentrations and volumes, the effects of adsorption competition and the influence of a desiccator are measured. Two moisture Filters (SKC reference 226-44 and RAE's humidity filtering II) are tested. Considering relative humidity influence, this work supplements those presented in Traverse et al. (2017), on tetrachloroethylene and trichloroethylene soil gas contamination.

The experiments show that the tested drying agent does not have a significant effect on the adsorption on the SKC activated coals for hydrocarbons concentrations from 500 to 46 000 mg/m<sup>3</sup> and for sampling volumes between 5 and 15 liters. This is likely related to the presence of hydrocarbon molecules that have a boiling temperature greater than water's one. The adsorption of the aliphatic <C7 hydrocarbons would be reduced by the presence of >C7 hydrocarbons that desorb water and the lighter hydrocarbons. This adsorption competition explains the results obtained for certain samples whose volumes are close or above the breakthrough volume. Indeed, we have observed for these samples, a larger mass of C3 to C7 hydrocarbons in the "control zone" of activated coals compared to those in the "measure zone". The hydrocarbons > C8 are not found in the "control zone" or downstream. That shows that the presence of water vapor or other hydrocarbons does not disturb their adsorption.

As a consequence, for highly concentrated mixtures of aliphatic hydrocarbons containing both highly and less volatile compounds the use of other sampling method (without sorbent) is recommended so that the most volatile fractions are not underestimated. In cases where the samples remain with activated coals, it is necessary to adapt the sampling volumes in order to ensure that the supports are not saturated. For this, the use of an online analyzer can be adapted downstream of the sampling line.

### Key words :

Polluted soil, Soil gas, aliphatic hydrocarbon, relative humidity, adsorption competition, activated coals



# 1. Introduction

## 1.1 Contexte et enjeux

La question des transferts de polluants organiques volatils des sols vers l'air se pose lors de la gestion de la majorité des terrains présentant un passif environnemental. La présence de pollutions volatiles organiques nécessite dès lors la conduite de diagnostics des concentrations présentes dans les gaz du sol (MTES, 2017). Sur de tels sites, ce sont généralement des mélanges de molécules qui sont présents dans les gaz du sol qui présentent une humidité relative élevée supérieure à celle de l'air atmosphérique.

A l'heure actuelle en France, les prélèvements des gaz du sol sont le plus souvent réalisés par aspiration et adsorption sur support. Sur ces supports adsorbants, une compétition entre l'adsorption des COV (composés organiques volatils) et l'adsorption de la vapeur d'eau prend place en complément de la compétition d'adsorption entre les différents COV présents dans les gaz. Si c'est particulièrement vrai pour les supports adsorbants hydrophiles, cela ne peut être exclu de prime abord pour les supports dits hydrophobes comme les charbons actifs généralement employés dans le domaine des sites et sols pollués.

Dans le guide pour la caractérisation des pollutions dans les gaz du sol (BRGM-INNERIS, 2016), il est recommandé pour les hydrocarbures C5-C16 des prélèvements soit par canister, soit sur des supports à désorption thermique, soit sur des supports charbon actifs.

En outre, la norme ISO-18400-204 (échantillonnage des gaz du sol, 2017) formule des recommandations quant aux protocoles de prélèvement pour l'évaluation des concentrations en COV dans les gaz du sol. Il est recommandé de mesurer l'humidité relative et la température pour vérifier si des dessiccateurs doivent être envisagés afin d'en limiter l'impact sur les capacités d'adsorption des supports, et donc sur les mesures. Toutefois, la norme ne précise pas les niveaux d'humidité relative à partir desquels l'usage de dessiccateurs est jugé nécessaire et il n'existe pas actuellement de consensus entre les acteurs de la profession des Sites et Sols Pollués sur la pertinence de l'usage de ces filtres anti-humidité dans la mesure où l'influence de leur mise en œuvre pour les prélèvements de gaz du sol reste insuffisamment caractérisée.

Les travaux menés dans le projet TEMP AIR (Traverse et al., 2017) sur l'adsorption du perchloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE) sur les charbons actifs en conditions humides ont montré l'absence d'influence significative de cette humidité pour des volumes prélevés inférieurs à 20 litres et des concentrations inférieures à 250 et 1,3 mg/m<sup>3</sup> respectivement. Ces résultats montrent que dans ces conditions pour le PCE et le TCE, les protocoles de mesures ne nécessitent pas d'être modifiés par l'ajout de dessiccateurs en série. Le projet EFEM AIR vise à compléter cette analyse pour des pollutions de type hydrocarbures aliphatiques.

Par ailleurs, plusieurs auteurs (Do et al. 1991, Cossement et al. 2008, ...) font mention de la compétition d'adsorption sur les charbons actifs entre différents hydrocarbures ou la vapeur d'eau. Cette compétition entre les différentes molécules dépend de leur affinité avec le charbon actif elle-même liée à la température d'ébullition et à la solubilité des molécules qui respectivement augmente et diminue avec le nombre de carbones. Ce phénomène peut se traduire par le percement des supports de prélèvements, voire l'augmentation de la concentration dans le gaz sortant du support de prélèvement.

Dans ce contexte, le projet EFEM AIR vise à répondre aux questionnements des praticiens sur la représentativité des concentrations mesurées à partir de prélèvements sur charbon actif liée i) à la présence d'une humidité relative élevée et ii) à une compétition d'adsorption entre molécules conduisant à l'identification de certaines d'entre elles en zone de contrôle des charbons actifs. Les travaux conduits sur un site atelier concernent deux mélanges d'hydrocarbures essentiellement aliphatiques comprenant entre 4 et 12 carbones.



## 1.2 Eléments de l'état de l'art

La capacité de filtration des charbons actifs correspond à la concentration maximale en polluant que le charbon actif peut adsorber jusqu'au temps de claquage. Le volume de claquage correspond ainsi au volume d'air qui peut transiter à travers le tube de prélèvement sans perte significative de la substance que l'on cherche à prélever. Ce volume est influencé par la température, l'humidité, la concentration, les phénomènes de co-adsorption, le débit et la géométrie du lit d'adsorbant (INRS, 2000). La capacité d'adsorption s'exprime en masse de substance par unité de masse d'adsorbant.

La capacité d'adsorption est évaluée par INRS (2005) lorsque la concentration en sortie de la zone de piégeage atteint 5 % de la concentration en entrée. Pour la détermination des temps de claquage (et donc des durées d'efficacité des charbons actifs pour la dépollution), l'IRSST (2008) considère un rapport de 10%. Enfin, les normes NF X 43-267 (2014), ISO 18400-204 (2017) et le guide BRGM-INERIS (2016) retiennent le seuil de 5 % pour le rapport entre la masse d'une substance adsorbée dans la zone de mesure et celle dans la zone de contrôle pour considérer le prélèvement comme valide.

Les travaux recensés dans la littérature s'intéressent généralement aux capacités d'adsorption et temps de perçage et donc aux limites de saturation des supports adsorbants. Cela est primordial pour le traitement des gaz pollués, en effet, la diminution de la capacité d'adsorption signifie pour le traitement des gaz pollués une durée de vie des charbons actifs réduite. Toutefois, la diminution de la capacité totale d'adsorption ne signifie pas nécessairement un défaut d'adsorption lors de prélèvements tant que cette capacité totale d'adsorption n'est pas atteinte.

Dans le cadre des travaux du projet EFEMAIR, c'est davantage la représentativité de la masse adsorbée sur une cartouche de charbon actif lors du prélèvement pour déterminer la concentration dans les gaz du sol qui est étudiée. Par rapport aux travaux réalisés dans le projet TEMPAIR (Traverse et al. 2017) portant sur un mélange de trichloroéthylène ( $T_{éb}=87^{\circ}\text{C}$ ), tétrachloroéthylène ( $T_{éb}=121^{\circ}\text{C}$ ) et de vapeur d'eau, ce sont ici des mélanges plus complexes d'hydrocarbures aliphatiques qui sont étudiés.

L'essentiel des travaux recensés dans la littérature sur les compétitions d'adsorption concerne des molécules individuelles ou des mélanges binaires, tel que présenté ci-dessous. Les hydrocarbures présents dans les gaz du sol sont des mélanges de plusieurs centaines de molécules rendant complexe l'analyse des phénomènes cinétiques d'adsorption.

### 1.2.1 Compétition d'adsorption entre la vapeur d'eau et un polluant unique

Lara et al. (1993) et Cossement et al. (2008), dans le cadre de travaux menés sur la durée de vie de cartouches pour la protection respiratoire à base de charbon actif, ont montré que la capacité de filtration est, pour les composés uniques<sup>2</sup>, dépendante de leur point d'ébullition. Dans un environnement humide, les composés ayant le point d'ébullition le plus élevé (styrène,  $T_{éb}=146^{\circ}\text{C}$  et m-xylène,  $T_{éb}=139^{\circ}\text{C}$ ) sont les plus retenus par le charbon actif. Viennent ensuite, le toluène ( $T_{éb}=110^{\circ}\text{C}$ ) et l'acétone ( $T_{éb}=56^{\circ}\text{C}$ ). Les modèles permettant d'établir les isothermes d'adsorption des molécules organiques sur les charbons actifs ont été développés par de nombreux auteurs. La confrontation du modèle de Bubinin-Astakov (Lara et al. 1993) à des données expérimentales met en évidence l'augmentation de la capacité d'adsorption avec la pression partielle de la molécule.

Il convient cependant de distinguer l'influence de l'humidité relative en fonction des molécules ciblées et en particulier de leur affinité au charbon actif par rapport à l'eau.

#### Molécules hydrophiles dont le point d'ébullition est inférieur à 100°C

Cossement et al. (2008) ont montré que les molécules hydrophiles ayant une grande affinité avec l'eau et une température d'ébullition inférieure à celle de l'eau (100°C) comme l'acétone ( $T_{éb} = 56.5^{\circ}\text{C}$ ) ne seront pas en compétition d'adsorption avec l'eau pour les sites actifs du charbon. Il a ainsi été montré que la capacité de filtration du charbon actif pour de telles molécules est très dépendante de la concentration du contaminant dans l'air. Dans un environnement humide, plus la concentration du polluant est élevée, plus grande est la capacité d'adsorption du charbon actif.

<sup>2</sup> Ont été testés le styrène, l'acétone, le m-xylène et le toluène



A faible concentration, la réduction des capacités d'adsorption de différents charbons actifs en présence de vapeur d'eau a également été étudiée pour d'autres COV dans la littérature.

La réduction des capacités totales d'adsorption de différents charbons actifs en présence de vapeur d'eau a été étudiée pour plusieurs COV. Ces publications montrent que les taux d'humidité à partir desquels les capacités d'adsorption des COV sont significativement réduites sont comprises entre 40 et 50% pour le benzène (Cal et al., 1997, Qi et al., 2000), le trichloroéthylène (Werner, 1985, Miyake, 2003) et le chloroforme (Adams, 1988). Ces trois molécules possèdent bien une température d'ébullition inférieure à 100°C (respectivement de 80°C, 87°C, et 62°C).

#### Molécules peu solubles dont le point d'ébullition est supérieur à 100°C

L'observation précédente n'est pas valable pour les molécules moins solubles (hydrophobes) pour lesquelles une compétition d'adsorption avec la vapeur d'eau entre en jeu. Cossement et al. (2008) mettent en évidence que le rapport de force lors de cette compétition d'adsorption dépend fortement de la température d'ébullition des composés. Ainsi, des composés tels que le m-xylène, le toluène ou le styrène qui ont une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau sont susceptibles de déloger les molécules d'eau adsorbées pour prendre leur place sur les sites actifs. Une forte humidité ne changerait ainsi pas la capacité d'adsorption de ces composés moins solubles et volatils.

Cependant, INRS (2000) a mis en évidence que la capacité totale d'adsorption du toluène ( $T_{eb}=110^{\circ}C$ ) sur charbon actif de marque MERK ne semble pas affectée par l'augmentation de l'humidité relative de 50 à 80%, et des concentrations en toluène de 38 et 750 mg/m<sup>3</sup>.

### 1.2.2 Exposition à des mélanges binaires

Lorsqu'il y a plusieurs hydrocarbures dans le flux d'air, ceux-ci s'adsorbent simultanément à la surface du charbon. Plusieurs auteurs ont mis en évidence ce phénomène de compétition d'adsorption entre deux molécules organiques dont Cossement et al. (2008) sur des mélanges binaires contenant acétone, xylènes et toluène, Do et al. (1991) avec des mélanges d'éthane, n-butane et n-pentane et Linders (1999) pour le propane, le n-butane et le n-hexane. Les figures ci-après montrent qu'au sein de ces mélanges binaires, la molécule la plus volatile (ou ayant la température d'ébullition la plus faible) est celle qui conditionne le phénomène de claquage.

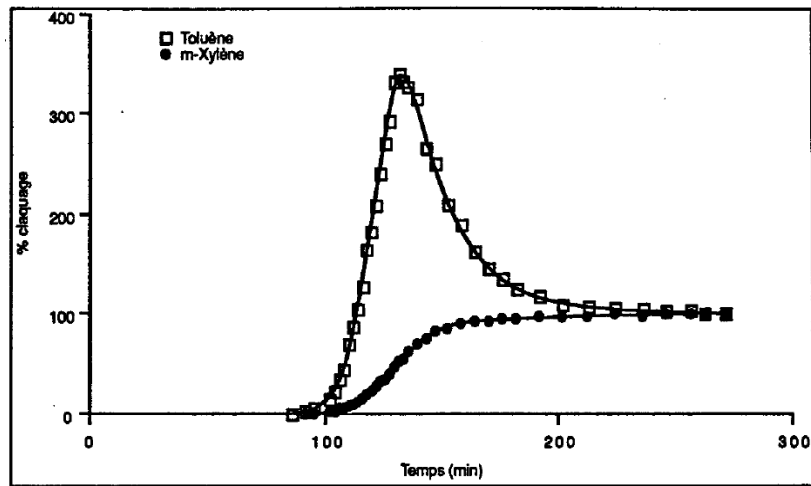
Les molécules du composé le moins volatil déplacent des molécules du composé le plus volatil adsorbées sur les sites actifs. La concentration des contaminants désorbés de la surface du charbon actif s'ajoute à leur concentration dans le flux d'air conduisant à une augmentation de la concentration en aval. Ce phénomène de désorption explique que la concentration de claquage du composé le plus volatil peut dépasser de plusieurs fois sa concentration dans le flux d'air en amont.

Par ailleurs, si le polluant le moins volatil possède une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau, il désorbera également les molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs. Une augmentation de l'humidité de l'air en sortie a ainsi été mesurée lors des expériences menées par Lara et al. (1993).

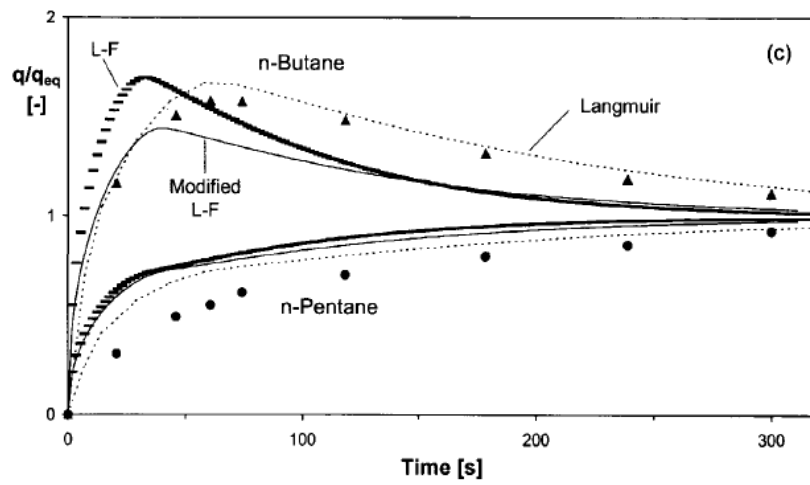
Dans le cas d'un mélange de deux composés ayant des températures d'ébullition proches et supérieures à 100°C (mélange toluène (110°C) / m-xylène (139°C) de la figure (a)), le toluène étant le plus volatil, il claque le premier indépendamment du rapport de concentration toluène/m-xylène présent dans l'air. Les auteurs mentionnent que pour un mélange de molécules ayant des températures d'ébullition supérieures à 100°C, ce phénomène de désorption ne serait que partiel et dépendrait du rapport de concentration dans le système binaire. L'adsorption résiduelle de la molécule la plus volatile augmente avec l'augmentation de sa concentration dans le mélange binaire.







(a) Courbes de claquage pour le toluène et le m-xylène avec le mélange 95/861ppm toluène/m-xylène (source Lara et al. 1993)



(b) Courbe de claquage pour un mélange n-butane (21,8%) et n-pentane (7%) sur charbon actif et modélisation de l'adsorption sélective selon trois approches :Langmuir, L-F et modified L-F (source Hu and Do, 1992)

**Figure 1 - Illustrations de la compétition d'adsorption pour des mélanges binaires toluène/m-xylène et n-butane/n-pentane**



## 2. Matériel et méthode

### 2.1 Présentation du site expérimental

Le site expérimental est un ancien site industriel qui a cessé dans les années 2000 une activité de stockage et de conditionnement d'hydrocarbures pétroliers de type essence et gazole. Les activités ayant perduré durant plusieurs décennies sont à l'origine d'une pollution du milieu souterrain, des hydrocarbures (sous forme de phase organique, adsorbée, phase dissoute et gazeuse) étant présents dans les sols et dans la zone de battement de la nappe. Les terrains alluvionnaires présentent une lithologie hétérogène allant des argiles aux sables graveleux. Le niveau piézométrique de la nappe se situe entre 8 et 10m de profondeur.

Les travaux ont été conduits sur trois piezaires (pza242, 243 et 244) distants de moins de 200 mètres. Les ouvrages, réalisés entre 2015 et 2016, ont des profondeurs respectives de 0,5, 2 et 3 mètres sous le sol. Le premier ouvrage n'a été échantillonné que lors de la campagne de 2017. Ils sont décrits dans le tableau suivant.

Les gaz du sol en ces points sont caractérisés par une pollution significative en hydrocarbures à des concentrations variant en fonction des campagnes de 0,5 à 1 g/m<sup>3</sup> pour le pza242 de 5 à 10 g/m<sup>3</sup> pour le pza243 et 20 à 50 g/m<sup>3</sup> pour le pza244.

	PZA 242	BGP 243	PZA 244
Protection	Bouche à clé étanche	Capot hors sol	Bouche à clé étanche
Profondeur (m)	0.5	2	3
Profondeur de la crépine (m)	0.4 à 0.5	1.5 à 2	2.5 à 3
Diamètre interne (mm)	25.6	25.6	25.6
Lithologie	Terre végétale 0 à 0.1m Remblais Sablo-graveleux 0.1 à 0.5m Limons argileux 0.5 à 1.5m Sables graveleux 1.5 à 3m	Dalle Béton 0 à 0.1m Remblais Sablo-graveleux 0.1 à 1m Sables graveleux 1 à 3m	Terre végétale 0 à 0.1m Remblais Sablo-graveleux 0.1 à 0.5m Limons argileux 0.5 à 1.5m Sables graveleux 1.5 à 3m

Tableau 1 - Caractéristiques des piezaires retenus pour le projet EFEMAIR

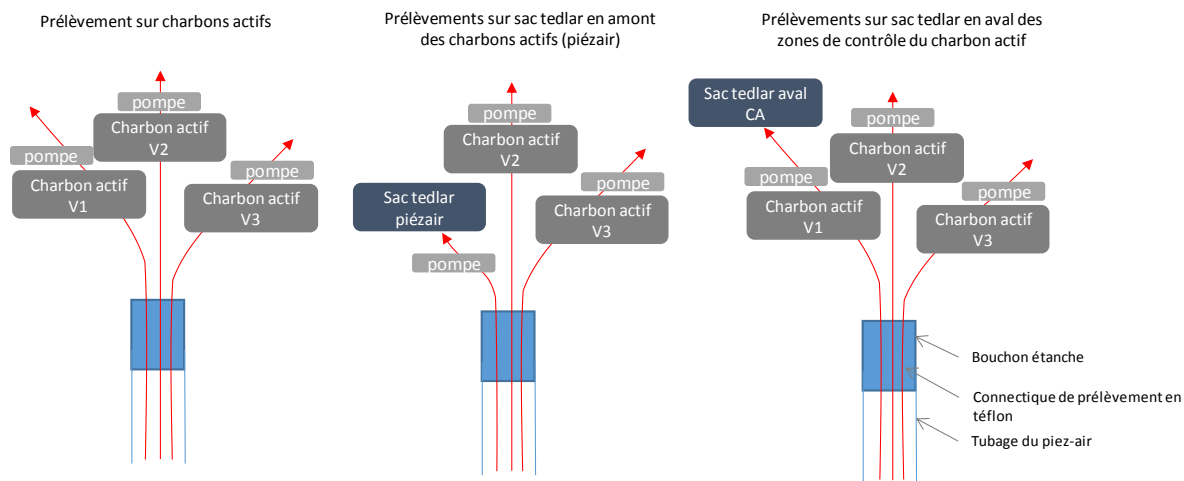
### 2.2 Expérimentations

Les expérimentations ont été conduites à deux périodes, du 11 au 13 avril 2017 puis du 29 au 31 janvier 2018. Deux axes de travaux ont été menés : l'évaluation de l'influence des filtres dessiccateurs sur les masses adsorbées lors des prélèvements de gaz du sol et l'analyse de la compétition d'adsorption des hydrocarbures sur les charbons actifs.

Pour l'évaluation de l'influence de l'humidité relative dans les gaz du sol, ont été testés les filtres anti-humidités de marque SKC et RAE décrits au § 2.2.1 et positionnés en amont d'un support adsorbant de type charbon actif. Sur chacun des piezaires, ont été réalisés de manière successive un prélèvement sur charbon actif sans filtre, puis un deuxième prélèvement avec - positionné en amont du charbon actif- le filtre de SKC, puis un troisième prélèvement avec - positionné en amont du charbon actif- le filtre de RAE, et enfin un dernier prélèvement sans filtre. Les volumes de prélèvements ont été choisis pour limiter le claquage des charbons actifs, cependant, comme présenté au **Tableau 4**, sur plusieurs échantillons, il a été observé une percée du charbon actif.

Pour l'analyse de la compétition d'adsorption des hydrocarbures sur les charbons actifs, plusieurs types d'échantillonnage ont été conduits : en complément des prélèvements sur charbon actif, des prélèvements sur sacs tedlar ont été réalisés. Le schéma ci-après illustre les protocoles employés.





**Figure 2 – Protocoles de prélèvement employés pour analyser la saturation des charbons actifs**

## 2.2.1 Matériels

Les dispositifs utilisés pour les prélèvements ont été les mêmes à chaque campagne, l'ensemble de la connectique est en téflon (PTFE, non réactif vis-à-vis des COV). Compte tenu de la rigidité de la connectique téflon, des raccords en matériau plus souple (silicone) ont été utilisés mais, au regard de leur réactivité vis-à-vis des COV, sans être mis au contact des gaz transitant sur la ligne de prélèvement.

En 2017, les pompes de prélèvement étaient de la marque GILAIR+ équipées d'un kit bas débit. En 2018, les pompes utilisées ont été soit de marque GILAIR+, soit les pompes internes des PID utilisés par ailleurs. Un débitmètre a été utilisé à chaque campagne pour s'assurer par des mesures avant/après chaque prélèvement de la stabilité des débits et sur certaines expérimentations un débitmètre en série a été utilisé. Les pompes utilisées permettent de compenser partiellement les pertes de charges des filtres et charbons actifs. La réduction des débits associée à l'utilisation des filtres a ainsi été limitée : entre -1,6% et -4,3% pour les filtres RAE et entre -1,3% et -3% pour les filtres SKC. Compte tenu par ailleurs des dérives durant les journées de prélèvements, au global, les débits peuvent présenter une incertitude de +/-6,6% en 2017 et +/-9,4% en 2018.

Des capteurs de température et d'humidité KISTOCK classe 220 et 320 de la marque KIMO ont été utilisés lors des prélèvements pour le suivi des flux d'air sortant des piézairs.

Des détecteurs par photo-ionisation (PID) de marque RAE ont été utilisés pour les purges des ouvrages (sensibilité au ppm) et le suivi en aval des prélèvements des concentrations (sensibilité ppb). Ces détecteurs donnent une concentration en COV totaux en équivalent isobutylène qui peut ensuite être corrigée en fonction des facteurs fournis par le fabricant afin de préciser les concentrations des substances effectivement présentes dans le mélange. Les PID utilisés ne réagissent pas au méthane, mais la réponse à la photo-ionisation peut être réduite en présence de ces substances de l'ordre de 20% pour une concentration de 1,5% et de l'ordre de 40% pour une concentration de 3%.

### 2.2.1.1 Prélèvements

Les prélèvements sur supports adsorbants ont été réalisés avec des charbons actifs décrits ci-après, et pour deux échantillons des prélèvements sur support de type Carbotrap 649. Par ailleurs, les prélèvements sans adsorbant ont été réalisés avec des sacs tedlar de contenance 2 litres.

#### Charbons actifs

Les charbons actifs granulaires sont les adsorbants les plus communément utilisés pour le diagnostic de concentrations ou le traitement des gaz pollués pour une large gamme de COV.

Ils sont constitués d'un tube en verre contenant deux zones : une première appelée zone de mesure contenant 100 ou 400mg de charbon actif et une seconde appelée zone de contrôle de 50 ou 200mg de charbon actif.



Dans le cadre du projet EFEMAIR, ce sont des charbons actifs de contenance 400-200 mg qui ont été utilisés de la marque SKC commercialisés sous la référence 226-09. Il s'agit de charbon actif issu de noix de coco. Les caractéristiques des charbons actifs fournis par SKC sont les suivantes (INRS, 2000) : surface spécifique : 1120 m<sup>2</sup>/g ; volume total de pores : 0,59 cm<sup>3</sup>/g.

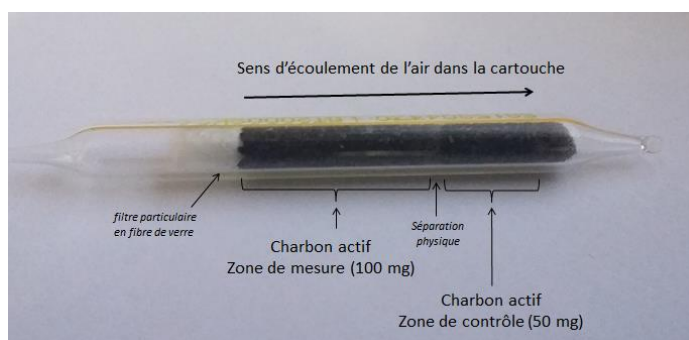


Figure 3 - Contenu d'un support de prélèvement de type charbon actif (400 – 200 mg)

Les charbons actifs adsorbent préférentiellement les molécules polaires. Ainsi, lorsque l'hygrométrie est élevée et malgré le caractère hydrophobe du charbon actif, la vapeur d'eau pourra s'adsorber. L'adsorption de vapeur d'eau sur les supports poreux peut être liée à sa condensation au voisinage des micropores (< 2nm) et mésopores (2 à 50nm) expliquant la réduction de la capacité de piégeage des petites molécules qui ne peuvent être adsorbées au niveau des macropores (>50nm) (INRS, 2000).

### 2.2.1.2 Filtres anti-humidité

De nombreux fournisseurs proposent des filtres anti-humidité pour absorber l'humidité des gaz. Les filtres utilisés lors de la campagne du projet sont ceux de la marque RAE et ceux de la marque SKC décrits ci-après.



#### Filtre anti-humidité de RAE

Le filtre anti-humidité proposé par RAE appelé Humidity Filtering a spécifiquement été développé pour capter l'humidité de l'air avant son analyse directe avec des analyseurs de terrain comme le PID (Photolonization Detector : mesure des COV). L'agent dessiccateur n'est pas précisé par le fournisseur. Il précise dans la note technique NT-178 qu'il est particulièrement adapté pour les solvants chlorés et les composés du fuel, garantit l'absence d'impact sur « la plupart » des COV tout en précisant qu'il peut adsorber des composés comme l'ammoniac.

La faible masse d'adsorbant (100mg) ne permet pas l'utilisation prolongée du filtre, la durée diminue avec l'augmentation de la température et de l'humidité relative. A 20°C, pour une humidité relative de 100%, les durées de perçage avec 10% d'humidité relative sont de 23min à un débit de pompage de 0,5l/min ( $V_{sat} = 11,5$  l). La capacité d'adsorption de la vapeur d'eau par filtre serait donc comprise entre 195 et 255 mg (soit, entre 1,9 et 2,5 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g).

#### Filtre anti-humidité de SKC (SKC 226-44)

Le filtre anti-humidité commercialisé par SKC sous l'appellation SKC 226-44 est un tube de verre de 6 mm de diamètre sur 70 mm de long composé de 250 mg de Sulfate de sodium anhydre comme agent dessiccateur. La capacité d'adsorption de l'eau serait de 1,25 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g.

### 2.2.1.3 Analyses chimiques

Les analyses sur charbon actif ont porté sur les hydrocarbures par classes du TPHWG selon des méthodes internes au laboratoire, celui-ci précisant que celles-ci sont identiques à celles développées dans TPH Working Group, 1997. En effet, pour la quantification des concentrations en hydrocarbures tant dans les gaz du sol que dans les autres matrices (sol, eau, air) et pour l'analyse des risques sanitaires potentiels associés à une exposition aux hydrocarbures, le TPHWG a établi des regroupements de molécules en fonction de leur structure moléculaire (composés aliphatiques ou aromatiques) et en fonction du nombre de carbones.

Les caractéristiques physico-chimiques des hydrocarbures considérées vis-à-vis de l'adsorption des molécules sur les charbons actifs sont la température d'ébullition, la pression de vapeur saturante et



la solubilité des molécules. Elles sont présentées ci-dessous pour la classes d'hydrocarbures définies par le TPH working group (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, volumes 2 et 3, 1997).

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques physico-chimiques des classes du TPHWG (1997).

Nom	Masse molaire M [g/mol]	Température d'ébullition $T_e$ [°C] sous Patm	Solubilité dans l'eau à 25 °C S [mg/l]	Pression de vapeur saturante à 25°C Pv [kPa]	Constante de Henry à 25°C, H [kPa.m <sup>3</sup> /mol]	Coefficient de partage C.O. du sol/eau (ml/g de C.O.) Log(Koc)
Aliphatic nC5-nC6	81	51	3,6E+01	3,5E+01	82	2,9
Aliphatic >nC6-nC8	100	96	5,4E+00	6,4E+00	124	3,6
Aliphatic >nC8-nC10	130	150	4,3E-01	6,4E-01	198	4,5
Aliphatic >nC10-nC12	160	200	3,4E-02	6,4E-02	297	5,4
Aliphatic >nC12-nC16	200	260	7,6E-04	4,9E-03	1289	6,7
Aliphatic >nC16-nC21	270	320	2,5E-06	1,1E-04	12147	8,8
Aromatic nC5-nC7	78	80	1,8E+03	1,3E+01	0,570	1,9
Aromatic >nC7-nC8	92	110	5,2E+02	3,9E+00	0,669	2,4
Aromatic >nC8-nC10	120	150	6,5E+01	6,4E-01	1,190	3,2
Aromatic >nC10-nC12	130	200	2,5E+01	6,4E-02	0,347	3,4
Aromatic >nC12-nC16	150	260	5,8E+00	4,9E-03	0,131	3,7
Aromatic >nC16-nC21	190	320	6,5E-01	1,1E-04	0,032	4,2

**Tableau 2 - Paramètres physico-chimiques des hydrocarbures par classe du TPHWG (TPHWG, 1997)**

Les extractions et analyses chimiques ont été conduites par le laboratoire AGROLAB (extraction chimique au CS<sub>2</sub> puis analyse par GC-MS) pour les prélèvements sur charbons actifs. Sur les charbons actifs utilisés, la limite de quantification est de 2 µg/tube pour les hydrocarbures aliphatiques et varie entre 0.5 et 8 µg/tube selon la fraction d'aromatiques considérée. L'incertitude sur tous les résultats d'analyses est de +/- 30 %.

Pour les prélèvements en sac Tedlar, les analyses ont été réalisées en 2017 par le laboratoire TERA Environnement et par EXPLORAIR en 2018. Sur les sacs tedlars, les analyses ont porté en 2017 sur les hydrocarbures majoritaires présents de C3 à C5 et en 2018 sur la somme des hydrocarbures de C3 à C10. En 2017, la technique analytique sac tedlar a été en OL/GC/FID (méthode US-EPA TO-14). L'incertitude analytique en 2017 a été de 30% pour k=2. En 2018, les techniques analytiques ont été la chromatographie en phase gaz (GC) avec un spectromètre de masse (MS) couplé à un thermo-désorbeur (TD) pour les échantillons faiblement concentrés et en µGC-MS pour les échantillons les plus concentrés (méthode interne). L'incertitude analytique en 2018 a été de +/- 10% pour des concentrations entre 0 et 100 ppm et 1 % au-dessus.

Les analyses de méthane, oxygène et dioxyde de carbone ont été réalisées en µGC/TCD en 2017 et µGC/MS en 2018 (méthodes internes aux laboratoires).

## 2.2.2 Méthodes et protocole

Les protocoles expérimentaux peuvent être synthétisés comme suit.

- Quel que soit l'objectif des prélèvements, préalablement au prélèvement, l'ouvrage a fait l'objet d'une purge à l'aide d'un PID dans le but de s'assurer de la relative stabilité des concentrations des gaz avant les prélèvements.
- Durant les expérimentations ont été suivis les conditions environnementales (ensemble des dispositifs à l'abri de l'ensoleillement direct et de la pluie), l'humidité relative et la température dans les gaz du sol ainsi que les concentrations en oxygène et dioxyde de carbone.

### Influence des filtres anti-humidité



- sur chaque ouvrage, un prélèvement classique sur charbon actif sans utilisation d'agent dessiccateur a été réalisé avant et après les mesures incluant l'utilisation de ces agents. Entre chaque prélèvement sur un même ouvrage, le changement de support/filtre est réalisé en moins de 3 secondes permettant de limiter les perturbations associées à l'arrêt du pompage.

#### Analyse de la saturation et compétition d'adsorption

- Sur chaque ouvrage, un suivi des concentrations en aval d'un charbon actif (CA 400/200 mg) avec un PID ppb a été réalisé dans l'objectif d'identifier le percement des supports et in fine le volume de saturation.
- Par ailleurs, lors de certains prélèvements sur charbons actifs, des prélèvements en sac Tedlar ont été effectués en sortie de charbon actif afin de comparer la composition des gaz à celle issue de prélèvements en sac tedlar directement dans l'ouvrage.

Les conditions météorologiques lors des expérimentations sont présentées ci-dessous.

	Ensoleillement	Température	Humidité relative	Vent	Pluie
2017	Fort	18 – 22 °C	30 à 41%	Léger	Non
2018	Faible	8 - 18°C	53 – 86 %	Léger	Non

**Tableau 3 - Conditions météorologiques lors des expérimentations conduites**

Le Tableau 4 synthétise l'ensemble des mesures réalisées et les conditions environnementales associées.

Les caractéristiques des ouvrages, les conditions de température et humidité et les concentrations en hydrocarbures y sont présentées. Afin de vérifier les éventuels biais potentiellement associés aux volumes prélevés et aux débits des pompes, certaines expérimentations ont été réalisées en testant plusieurs débits (0,2 à 1,5 l/min). En dehors de ces essais, le débit de prélèvement a toujours été de 0,3 l/min (+/-6,6% en 2017 et +/-9,4% en 2018). Plusieurs volumes ont été prélevés (de 5 à 24 litres) dépendant des objectifs principaux des prélèvements.

Référence (figure 6)	Pza244					Pza243					Pza242			
	1 à 4	5 à 8	9 à 12	13 à 16	17 à 19	20 à 23	24 à 27	28 à 31	32 à 35	36 à 39	40 à 43	44 à 47	48	49 à 52
Date	Avril-17	Avril-17	Avril-17	Janv-18	Janv-18	Avril-17	Avril-17	Avril-17	Janv-18	Janv-18	Avril-17	Avril-17	Avril-17	Avril-17
Objectif *	Filtres	Filtres	Sat°	Filtres	Sat°	Filtres	Filtres	Sat°	Filtres	Sat°	Filtres	Filtres	Sat°	Sat°
Volume (l)	5	10	5	3,5	2 à 5	5	10	5	15	8 à 24	5	10	15	5
Débit (l/min)	0,3	0,3	0,2 à 1,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2 à 1,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2 à 1,5
HR <sub>GdS</sub> (%)	92	93	94	70	70	59	63	60	74	62	96	96	97	96
T <sub>GdS</sub> (°C)	12,5	12,5	12	10	10	20	20,5	20	8,4	10,8	12,9	12,8	12,8	12,8
O <sub>2</sub> (%)	0,6	0,6	1	2,6	1,2	0,6	0,6	0,8	0,9	0,8	17	-	-	17
CO <sub>2</sub> (%)	>5	>5	6,2	>5	>5	>5	>5	6,9	>5	>5	3	-	-	3
CH <sub>4</sub> (%)	-	-	14,4	19	20,8	-	-	8,8	8,1	8,1	-	-	-	-

\* Filtres : tests des filtres dessiccateurs ; Sat° : saturation des supports charbons actifs et compétition d'adsorption

**Tableau 4 - Description des expérimentations sur charbon actif**

## 2.2.3 Purges et informations connexes à l'interprétation

### 2.2.3.1 Humidité et températures des gaz du sol

Lors des purges, comme attendu, la température diminue et l'humidité relative augmente pour les piézaires 242 et 244. C'est l'inverse pour le piézair 243. L'origine de cette influence a été recherchée et après avoir écarté les éventuels défauts d'étanchéité de l'ouvrage, l'hypothèse la plus probable est le réchauffement de l'air lors de son écoulement dans le capot dépassant de 80 cm du sol et en conséquence la baisse de son humidité.



En effet, le piézair 243 possède un capot hors sol de 80 cm alors que les deux autres piézairs disposent de capot au ras du sol. La température ambiante élevée et la réverbération solaire peuvent expliquer l'augmentation de la température et la baisse d'humidité dans ce capot. Pour des ouvrages hors sol de ce type des circulations d'air chaud et sec présentes dans le capot pourraient venir perturber les prélèvements dans le piézair en réchauffant les gaz et en entraînant une condensation de l'humidité. En effet, à un débit de 0.3l/min, les gaz du sol passent au travers du capot (de 8mm de diamètre et de 80cm de hauteur) à une vitesse d'environ 0.6m/min. A cette vitesse les gaz du sol pompés transitent dans le capot pendant environ 1minute, ce temps de transit serait donc suffisant pour permettre à ces gaz de se réchauffer et à l'humidité relative de se condenser.

Pendant les prélèvements, sur les ouvrages pza242 et 244, les conditions d'humidité relative et de température ont été relativement stables tandis qu'elles ont été nettement dépendantes des conditions atmosphériques en pza243.

### 2.2.3.2 Purges préalables des gaz dans les piézairs

Avant chaque série de prélèvements, une purge des gaz présents dans le piézair est faite à l'aide d'un PID. Elle permet de s'assurer de la relative stabilité des concentrations des gaz sur l'ouvrage. Selon la norme (ISO18400-204, 2017) le renouvellement doit être d'au moins cinq fois le volume de l'ouvrage et selon les conclusions du rapport TEMPAIR (Traverse et al., 2017), la purge doit être effectuée jusqu'à stabilité des concentrations.

Le diamètre des tubages internes étant de 25.6mm, les volumes minimums de purge des piézairs PZA242, BGP243 et PZA244 sont respectivement, 1.3L, 5.2L et 7.8L pour atteindre 5 VM (volume mort).

Les suivis au PID lors des purges préalables ont permis aux concentrations de se stabiliser dans les ouvrages 243 et 244. Cependant, en 2017 la stabilisation n'a pas été atteinte dans l'ouvrage 242 malgré un volume purgé bien supérieur à cinq fois son volume mort<sup>3</sup> (l'ouvrage étant peu profond, le temps d'équilibrage avec le panache alentour est plus lent). La purge a été arrêtée sur cet ouvrage malgré l'absence de stabilisation afin de pouvoir remplir les objectifs de prélèvements prévus.

En outre, une mesure PID a été effectuée à la fin des manipulations pour vérifier de la stabilité des concentrations dans les piézairs durant les prélèvements. En 2017, les mêmes concentrations en COV équivalent sont mesurées avant et après prélèvements pour les piézairs 243 (+0,6 à +5 %) et 244 (- 7 à +0,9%), en revanche, la concentration a augmenté de 37% dans le PZA 242. En approchant l'évolution des concentrations dans le piézair PZA242 au cours de la purge et lors des mesures PID de fin de manipulations par une courbe de tendance polynomiale d'ordre 3, il semble que la concentration dans l'ouvrage s'est finalement stabilisée.

---

<sup>3</sup> Le volume mort représente la somme du volume interne au tubage de l'ouvrage et de la porosité du massif filtrant introduit entre le diamètre de foration et le tubage



### 3. Résultats

#### 3.1 Détermination du volume de perçage

Les suivis des concentrations en COV totaux en aval des zones de contrôle des charbons actifs ont permis lors de certaines expérimentations d'évaluer le volume de perçage de l'ensemble des deux zones des charbons actifs (masses successives de 400 mg et 200 mg). Ces suivis ont été réalisés sur les piézaires 242 et 244 en 2017, et sur les piézaires 243 et 244 en 2018. Les concentrations en COV totaux (exprimés en équivalent isobutylène) ont été mesurées à l'aide d'un PID ayant une sensibilité au ppb.

Pour les prélèvements en pza242, aucune trace de COV n'a été détecté pour des volumes prélevés maximum de 15 litres. En effet, ce piézair était moins chargé en hydrocarbures volatils que les autres, les charbons utilisés pour les prélèvements n'ont pas atteint leur capacité maximale d'adsorption et ainsi aucun composé détectable au PID n'est présent en aval. Cette observation concorde avec les résultats d'analyse montrant l'absence d'hydrocarbures en zone de contrôle (voir §3.2).

En revanche, pour les prélèvements en pza244, ce suivi a permis en 2017 d'identifier le volume de perçage (ou volume de saturation) qui a varié entre 7 et 13 litres (voir Figure 4). Les courbes de claquage sont faiblement sigmoïdales à l'image de celles obtenues pour les mélanges binaires d'hydrocarbures et les contaminants simples dans les travaux de Cossement et al (2008), Do et al. (1991) et Linders (1999).

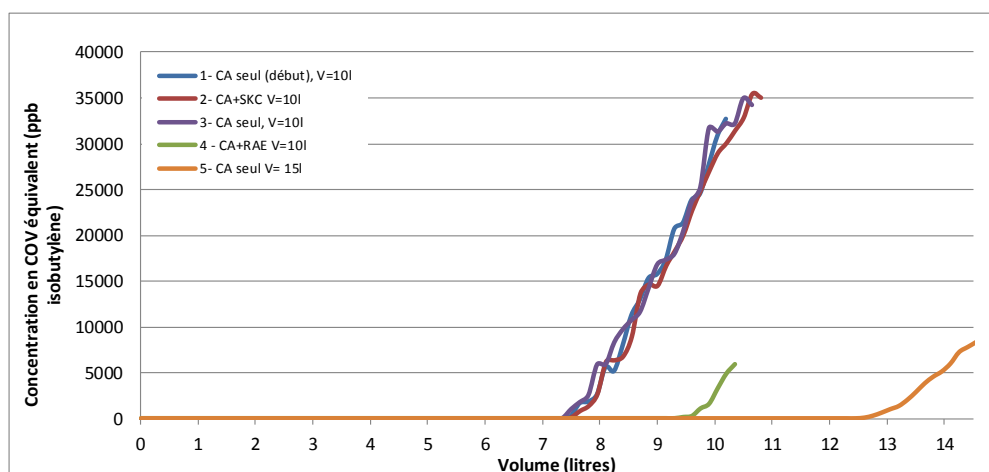


Figure 4 - Suivis des concentrations en COV au PID en aval des charbons actifs du piézair PZA 244 en 2017

La Figure 4 montre que les prélèvements réalisés en 2017 sur le piézair 244 n'ont pas tous eu le même volume de perçage. Les charbons actifs utilisés étant similaires, il dépend des concentrations dans le flux d'air. Les concentrations obtenues par prélèvement sur charbon actif confirment que la teneur en COV des gaz du piézair a bien diminué lors des prélèvements 4 et 5 expliquant ces écarts (les concentrations en somme des TPH ont été de 18,5 à 19 g/m<sup>3</sup> lors des prélèvements 1, 2 et 3 et a diminué à 16,1 g/m<sup>3</sup> lors du prélèvement 4 puis à 10,6 g/m<sup>3</sup> lors du prélèvement 5). En 2018, le volume de perçage déterminé lors de certaines expérimentations sur ce même ouvrage a été de l'ordre de 5 litres, les concentrations étant alors supérieures à 30 g/m<sup>3</sup>.

Enfin, en 2018 sur le piézair 243, le volume de perçage a été déterminé à 24 litres pour une concentration en TPH évaluée entre 5 et 10 g/m<sup>3</sup>. En 2017, il était plus faible compris entre 10 et 16 litres ; à ce volume, les fractions les plus volatiles (nC>5-nC6) sont davantage présentes en zone de contrôle qu'en zone de mesure. Cet écart est également en lien avec les évolutions de concentrations entre 2017 et 2018 sur cet ouvrage, la concentration totale en TPH estimée à partir des masses adsorbées étant de 9 mg/m<sup>3</sup> en 2017 et de 4 à 7 mg/m<sup>3</sup> en 2018.





Ainsi, le volume de perçage dépendant des concentrations et de la composition du flux d'air, les essais conduits montrent qu'il est difficile à estimer a priori compte tenu des variations de ces caractéristiques entre différentes campagnes de prélèvement.

### 3.2 Masses adsorbées sur charbons actifs

Comme mentionné au §2.2.2 et dans le **Tableau 4**, un total de 52x2 analyses des masses en hydrocarbures sur charbon actif (zone de mesure et zone de contrôle) pour les différentes classes du TPHWG (1997) ont été réalisées sur trois piezais avec différents volumes de prélèvement entre 2,3 et 24 litres, les débits ont majoritairement été de 0,3 l/min. Seuls quelques prélèvements ont été réalisés à des débits plus élevés allant jusque 1,5 l/min afin d'apprécier son influence sur la compétition d'adsorption.

L'ensemble des résultats sont présentés en **Figure 6** en masse d'hydrocarbures par masse de charbon actif (mg/mg<sub>CA</sub>) et en **Figure 13** en concentration déduite (mg/m<sup>3</sup>).

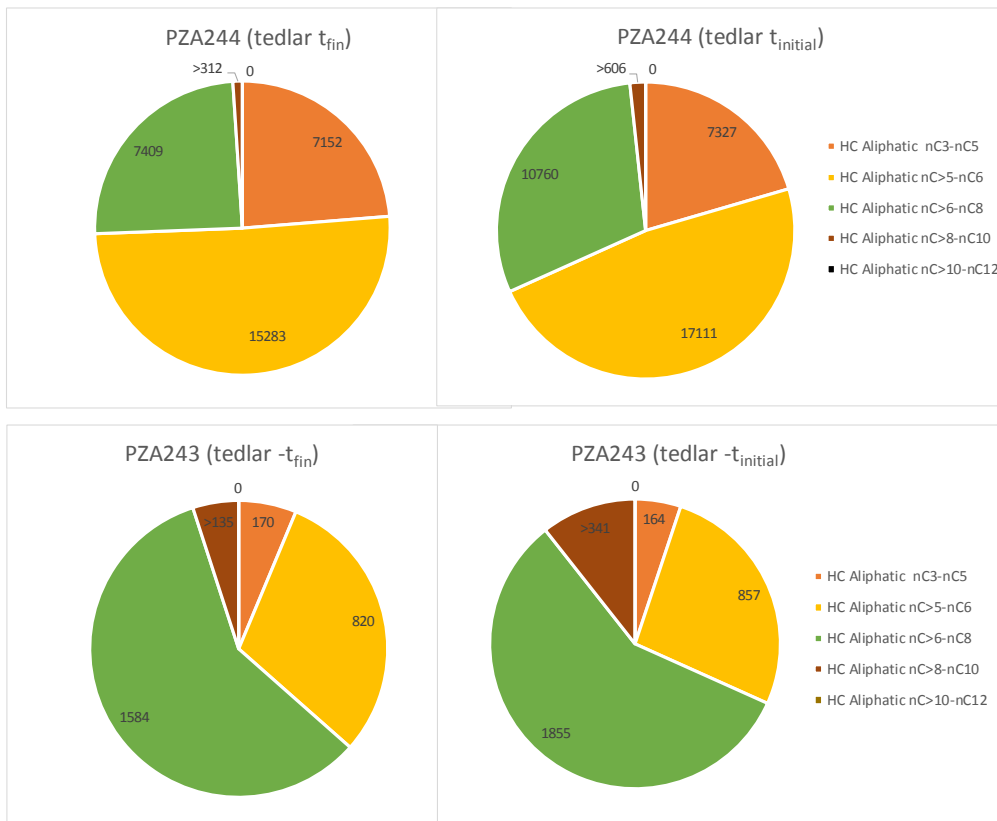
Le **Tableau 5** établi avec l'ensemble des mesures représentées sur ces figures montre que sur tous les échantillons, les hydrocarbures majoritairement présents sont aliphatiques (100% sur pza244 et pza242 et entre 93% et 96% en pza243). Les gaz présents en pza244 et pza242 sont proches en termes de mélanges avec sur ce dernier des concentrations totales de l'ordre de 30 à 60 fois plus faibles tandis que le mélange est différent en pza243. Sur cet ouvrage, les concentrations en hydrocarbures totaux sont intermédiaires, les proportions d'hydrocarbures nC>8 sont plus importantes et il est observé la présence d'hydrocarbures aromatiques qui demeurent cependant largement minoritaires.

	Concentration ZM+ZC (mg/m <sup>3</sup> )						P/Psat (-)						% massique dans le mélange (ZM+ZC)					
	pza244		pza243		pza242		pza244		pza243		pza242		pza244		pza243		pza242	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Aliphatic nC>5-nC6	5691	27168	566	880	216	436	0%	2%	0%	0,1%	0%	0%	30%	52%	7%	13%	42%	47%
Aliphatic nC>6-nC8	9485	33621	2706	5799	235	555	4%	12%	1%	2%	0%	0,2%	46%	63%	54%	65%	51%	56%
Aliphatic nC>8-nC10	521	1495	713	2599	7	24	2%	4%	2%	8%	0%	0,1%	2%	7%	14%	25%	1%	3%
Aliphatic nC>10-nC12	0	110	148	760	0	0	0%	3%	4%	19%	0%	0%	0%	1%	3%	7%	0%	0%
Aliphatic nC>12-nC16	0	0	0	19	0	0	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Aromatic nC>6-nC7	5	18	0	1	0	0	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Aromatic nC>7-nC8	0	2	0	0	0	0	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Aromatic nC>8-nC10	4	22	213	580	0	0	0%	0,1%	0,7%	2%	0%	0%	0%	0%	4%	6%	0%	0%
Aromatic nC>10-nC12	0	8	0	154	0	0	0%	0,2%	0%	4%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%
Aromatic >C12-C16	0	0	0	1	0	0	0%	0%	0%	0,4%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Somme aliphatiques	16077	61983	4133	10038	458	1015							100%	100%	93%	96%	100%	100%
Somme aromatiques	9	36	214	735	0	0							0%	0%	4%	7%	0%	0%
H2O							70%	94%	57%	75%	95%	97%						

**Tableau 5 - Mélanges d'hydrocarbures présents sur les ouvrages – concentrations et pressions partielles déterminées à partir des masses adsorbées sur charbon actif (ZM+ZC)**

Déduit des prélèvements sur charbon actif (zone de mesure + zone de contrôle), la fraction nC>6-nC8 est la plus présente (entre 46 et 65%), viennent ensuite la fraction nC>5-nC6 (entre 7 et 52%) excepté sur pza243 où cette fraction représente moins de 13% en masse des hydrocarbures et la fraction nC>8-nC10 : entre 1 et 7% en pza244 et pza242, elle est plus élevée en pza243 (entre 14 et 25%). Sur tous les ouvrages, les fractions nC>10 sont minoritaires : <1% en pza244 et 242, elle peut cependant atteindre 8 % en pza243.

Les analyses réalisées sur des gaz directement prélevés en sac tedlar en 2018 présentées en **Figure 5** illustrent cette différence de composition (la **Figure 2** présente les protocoles employés). Il est cependant à noter que, sur les sacs tedlars, les fractions nC>10 n'ont pas été quantifiées compte tenu de la charge totale élevée sur les échantillons ne permettant pas ces analyses.

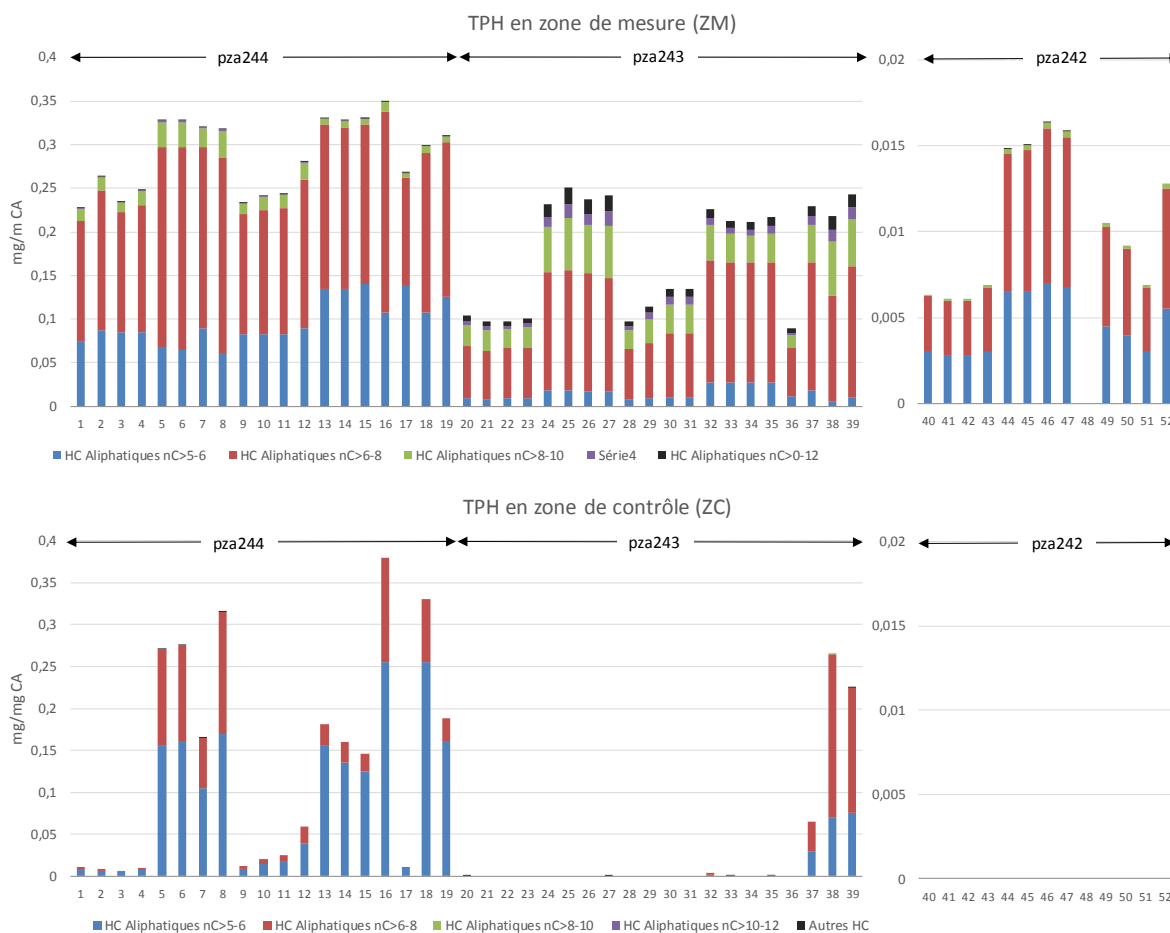


**Figure 5 - Concentrations en hydrocarbures nC3-nC10 dans les gaz du sol sur pza 243 et pza244 (sur sac tedlar)**

Le **Tableau 5** montre que les pressions partielles des différentes fractions d'hydrocarbures (calculées à partir de la pression de vapeur saturante présentée au **Tableau 2**) demeurent modérées. Elles sont inférieures à 0,2 % en pza242 et atteignent au maximum 12 % en pza244 (pour la fraction aliphatique nC>6-8) et 19% en pza243 (pour la fraction aliphatique nC>10-12).

Enfin, l'humidité relative se traduit de manière théorique par des concentrations de vapeur d'eau dans l'air variant de 6500 à 10754 mg/m<sup>3</sup>, le rapport massique entre la vapeur d'eau et les hydrocarbures est inférieur à 1 en pza244, proche de 1 (entre 0,9 et 1,4) en pza243 et nettement supérieur à 1 en pza242 (entre 10,6 et 23,1).

Les figures ci-dessous présentent pour l'ensemble des échantillons prélevés en 2017 et 2018 les masses d'hydrocarbures en zone de mesure (ZM) et en zone de contrôle (ZC). Les échantillons 1 à 19 ont été réalisés sur l'ouvrage pza244, les échantillons 20 à 39 sur l'ouvrage pza243 et les échantillons 40 à 52 sur l'ouvrage pza242. Les conditions d'échantillonnage sont présentées dans le **Tableau 4**. Il est à noter que pour chaque ouvrage, plusieurs volumes de prélèvements ont été testés expliquant les différentes masses adsorbées.



**Figure 6 - Masses d'hydrocarbures TPH mesurées en zone de mesure et zone de contrôle des charbons actifs**

La **Figure 6** montre que les hydrocarbures sont toujours quantifiés en zone de contrôle du pza244, jamais quantifiés sur pza242 et quantifiés pour certains prélèvements sur pza243.

La présence des hydrocarbures en zone de contrôle en masse supérieure à 5%<sup>4</sup> de celle en zone de mesure (pour la somme des TPH) est identifiée lorsque les volumes de prélèvements sont supérieurs respectivement à 3 ou 5 litres en pza244 (en 2018 et 2017), 15 litres en pza 243 et n'est jamais identifiée en pza242 avec des volumes prélevés au maximum de 15 litres.. Ces volumes sont inférieurs à ceux présentés au § 3.1 car ces derniers ont été mesurés en aval de la zone de contrôle et intègrent donc la saturation des deux zones du charbon actif.

Les masses d'hydrocarbures totaux en zone de mesure à partir desquelles ce seuil de 5%<sup>3</sup> est dépassé sont comprises entre 0,25 et 0,3 mg<sub>TPH</sub>/mg<sub>CA</sub> en pza244 et entre 0,2 et 0,25 mg<sub>TPH</sub>/mg<sub>CA</sub> en pza243. Pour les hydrocarbures aliphatiques n>C5-C6 le dépassement du seuil de 5% se produit pour une masse de 0,006 à 0,14 mg/mg<sub>CA</sub> en pza244 et entre 0,006 et 0,018 mg/mg<sub>CA</sub> en pza243. Ces écarts de la capacité d'adsorption peuvent s'expliquer par les différences de concentration (la capacité d'adsorption augmente avec la concentration, voir § 1.2) et de composition du mélange (hydrocarbures et vapeur d'eau), en effet la capacité d'adsorption dépend des paramètres physico-chimiques des molécules présentes (voir §1.2).

On notera que pour les hydrocarbures totaux, ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des capacités d'adsorption de certaines molécules individuelles sur les charbons actifs étudiés issues de la littérature<sup>5</sup> (n-octane = 0,24 mg/mg, toluène et m-xylène=0,27 et 0,30 mg/mg). Il n'en est pas de même pour les fractions les plus légères. Pour le pentane, la capacité d'adsorption dans la littérature est de 0,3 mg/mg tandis que dans les expérimentations réalisées où le pentane est présent dans un

<sup>4</sup> Le constat est identique si le seuil considéré est de 5 % ou 10%

<sup>5</sup> <https://www.osha.gov/> et <https://www.cdc.gov/niosh/>



mélange d'hydrocarbures complexe, le claquage se produit à partir de masses notablement plus faibles.

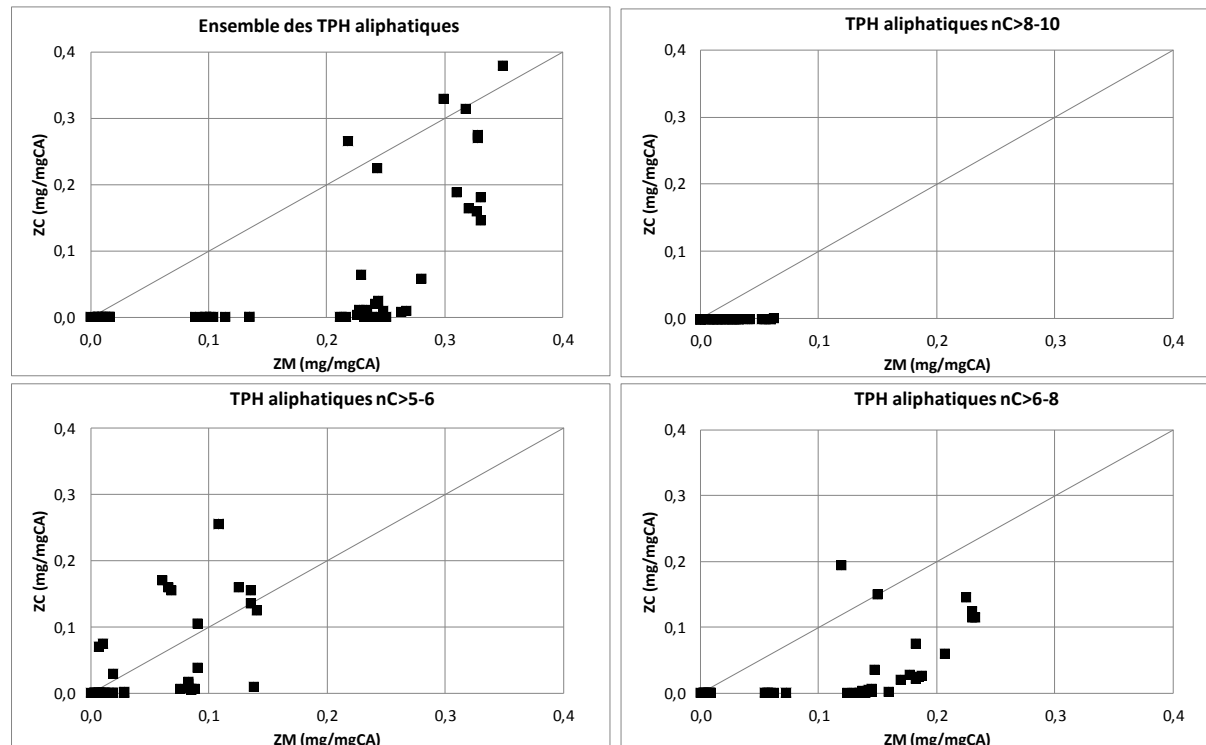
Concernant la vapeur d'eau, le calcul théorique des concentrations à partir de la température et de l'humidité relative dans les piezaires permet de calculer les concentrations en vapeur d'eau dans le flux d'air transitant par le charbon actif et son adsorption théorique sur le charbon actif. Il ressort que la masse d'eau par masse de charbon actif pourrait être comprise entre 0,04 et 0,26 mg<sub>eau</sub>/mg<sub>CA</sub> en pza244, entre 0,12 et 0,37 mg<sub>eau</sub>/mg<sub>CA</sub> en pza243 et entre 0,13 et 0,41 mg<sub>eau</sub>/mg<sub>CA</sub> en pza242. Ces valeurs sont pour certains échantillons supérieures à la capacité d'adsorption définie par l'INRS (2000) qui est de 0,31 mg<sub>eau</sub>/mg<sub>CA</sub>. Les échantillons concernés n°39 et n°48 en **Figure 6** correspondent aux prélèvements sur les volumes les plus importants de 15 l en pza242 et 24 l en pza244.

### 3.3 Compétition d'adsorption entre hydrocarbures

#### 3.3.1 Profils d'hydrocarbures adsorbés sur charbon actif

La **Figure 6** montre que le déplacement des hydrocarbures de la zone de mesure à la zone de contrôle ne concerne que les hydrocarbures ayant moins de 8 carbones. En effet, les compositions des hydrocarbures adsorbés en zone de mesure (ZM) ou en zone de contrôle (ZC) apparaissent différentes : les fractions nC>8 ne sont pas identifiées en ZC alors qu'elles sont présentes sur l'ensemble des ZM tandis que les deux fractions plus légères (nC>5-6 et nC>6-8) sont présentes tant en ZM qu'en ZC.

A l'extrême, il est observé pour certains échantillons (n°8, 16, 18 et 38 en **Figure 6**) des masses adsorbées pour la somme des hydrocarbures (mg<sub>TPH</sub>/mg<sub>CA</sub>) supérieures en zone de contrôle par rapport à la zone de mesure. Ce constat traduit la désorption des fractions nC>5-6 qui comme illustré en **Figure 7** ci-dessous, sont pour un nombre important d'échantillons (21%) majoritairement présents en zone de contrôle du fait de leur désorption dans la zone de mesure.



**Figure 7 - Comparaison entre les masses d'hydrocarbures adsorbées en zone de mesure et zones de contrôle des charbons actifs**

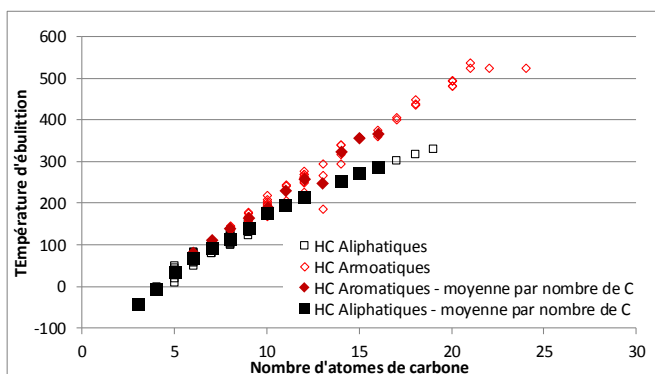
En effet, lorsque les zones de mesure des charbons actifs se rapprochent de la saturation, les hydrocarbures plus lourds (nC>8 et potentiellement nC>6-8) prennent la place des plus volatils (<C6)



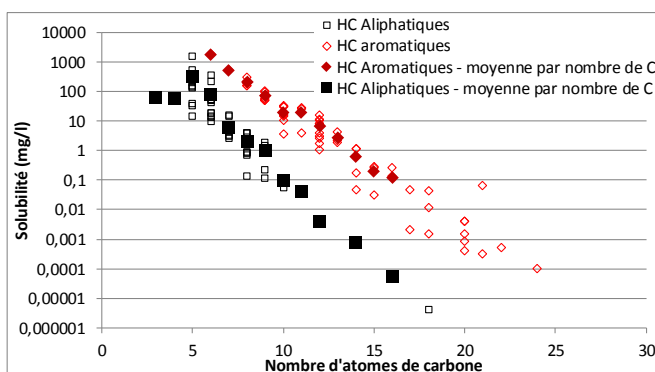
sur les sites actifs. Les concentrations en nC>5-C6 (et potentiellement nC>6-8) désorbées en zone de mesure viennent s'ajouter à la concentration présente dans le flux d'air et vont s'adsorber en zone de contrôle. Ce phénomène se produit également en zone de contrôle pour les molécules qui s'y sont adsorbées et y sont désorbées par les molécules plus lourdes présentes dans le flux d'air (molécules d'eau ou d'hydrocarbures). Ce faisant, les proportions des différentes fractions hydrocarbures retrouvées en zone de mesure et en zone de contrôle ne sont pas systématiquement représentatives des proportions qui composent effectivement les gaz du sol.

Vis-à-vis de la vapeur d'eau, cette compétition d'adsorption est liée (voir § 1.2) à la température d'ébullition des molécules qui augmente avec le nombre de carbones (voir **Figure 8-a**). Parmi les hydrocarbures, les composés aromatiques ont une température d'ébullition supérieure à celle des aliphatiques, l'écart augmente avec le nombre de carbones.

Ainsi, du fait de leur température d'ébullition supérieure à celle de l'eau (100°C), les molécules aliphatiques et aromatiques >C7 seraient capables de déloger les molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs des charbons pour prendre leur place. En conséquence, pour les hydrocarbures >C7, la vapeur d'eau ne conduirait pas à une diminution de la capacité d'adsorption des charbons actifs. En revanche, pour les molécules ≤C7, la capacité de filtration pourrait être diminuée par la présence d'humidité relative élevée dans les gaz.



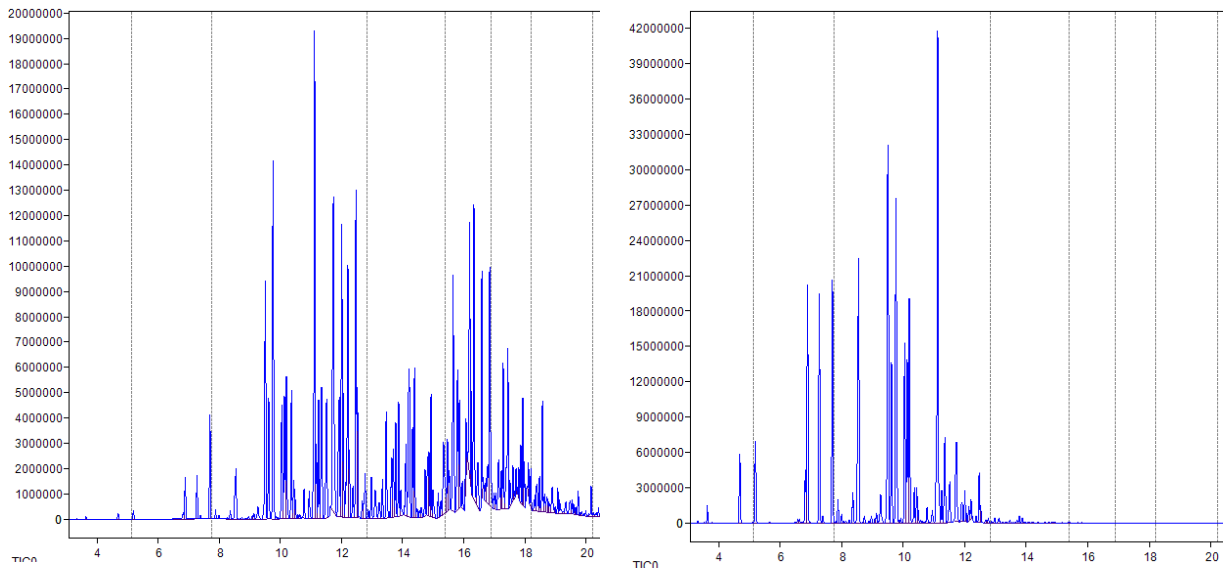
Les solubilités dans l'eau des hydrocarbures sont présentées ci-contre. A nombre de carbone équivalent, les molécules aromatiques sont nettement plus solubles dans l'eau que les molécules aliphatiques (d'a minima un ordre de grandeur). Il en ressort que le passage en solution des hydrocarbures du flux gazeux vers l'eau adsorbée sera plus important pour les molécules aromatiques.



**Figure 8 - Température d'ébullition (en haut) et solubilité (en bas) des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans leur chaîne carbonée**

Les chromatogrammes établis sur le charbon actif (zone de mesure et zone de contrôle) pour le prélèvement de l'échantillon n°38 pza243 sont présentés ci-dessous, montrant le déplacement de ces fractions légères de la zone de mesure à la zone de contrôle. Sur ces chromatogrammes, les fractions nC5-nC6 apparaissent entre les temps de rétention de 5,1 et 7,7 min, les fractions nC6-nC8 entre les temps de rétention 7,7 et 12,8 min et les fractions nC8-nC10 entre 12,8 et 16,9 min.



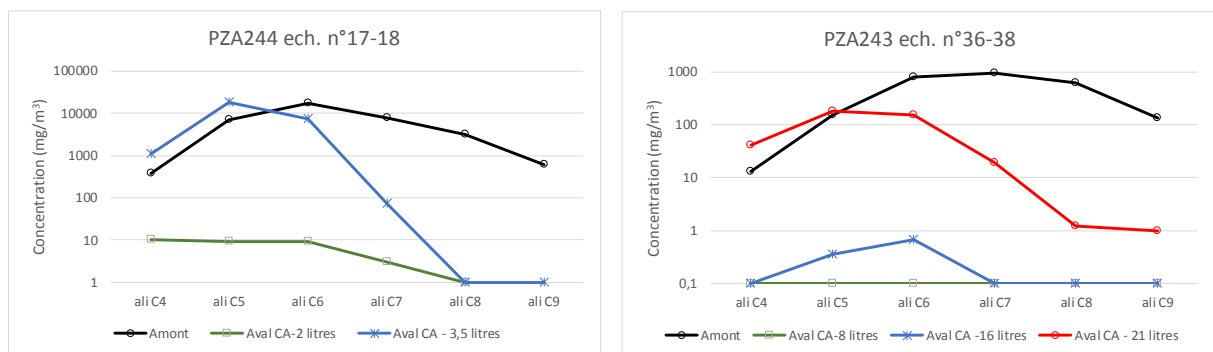


**Figure 9 - Chromatogrammes établis sur les zones de mesure (gauche) et zone de contrôle (droite) de l'échantillon n°38 (pza243, volume = 21 l)**

### 3.3.2 Analyses sur sacs tedlar

Afin d'analyser en détail les phénomènes de compétition d'adsorption sur le charbon actif, des prélèvements directement en sac tedlar sans préconcentration ont été réalisés. Les analyses ont porté sur les molécules majoritaires tant dans le flux de gaz provenant du piezair (qualifié « d'amont » charbon actif) qu'en aval de l'adsorption sur les deux zones des charbons actifs pour différents volumes ayant transité à travers le charbon actif (qualifié « d'aval » charbon actif). Les figures ci-dessous présentent ces résultats obtenus en 2018 pour les deux ouvrages pza244 et pza243.

Il ressort que pour les deux ouvrages, un des volumes testés semble montrer la désorption des hydrocarbures aliphatiques C4 et C5 conduisant à des concentrations en aval du charbon actif (3,5 litres en pza244 et 21 litres en pza243) plus importantes qu'en amont. A ces volumes, les fractions >C6 sont peu présentes en aval (<10% de l'amont). Ce constat est associé à la désorption des fractions C4 et C5 des charbons actifs, les concentrations dans les gaz étant le reflet de la somme entre la concentration en amont du charbon actif et celles induites par la désorption. Il est intéressant de noter que sur le charbon actif (voir Figure 6) les fractions >C8 ne sont pas identifiées en zone de contrôle tandis que les fractions C>6-C8 ont également en partie subies ce phénomène de désorption avec une masse en zone de contrôle de 21 % de celle en zone de mesure pour le volume de 3,5 litres.



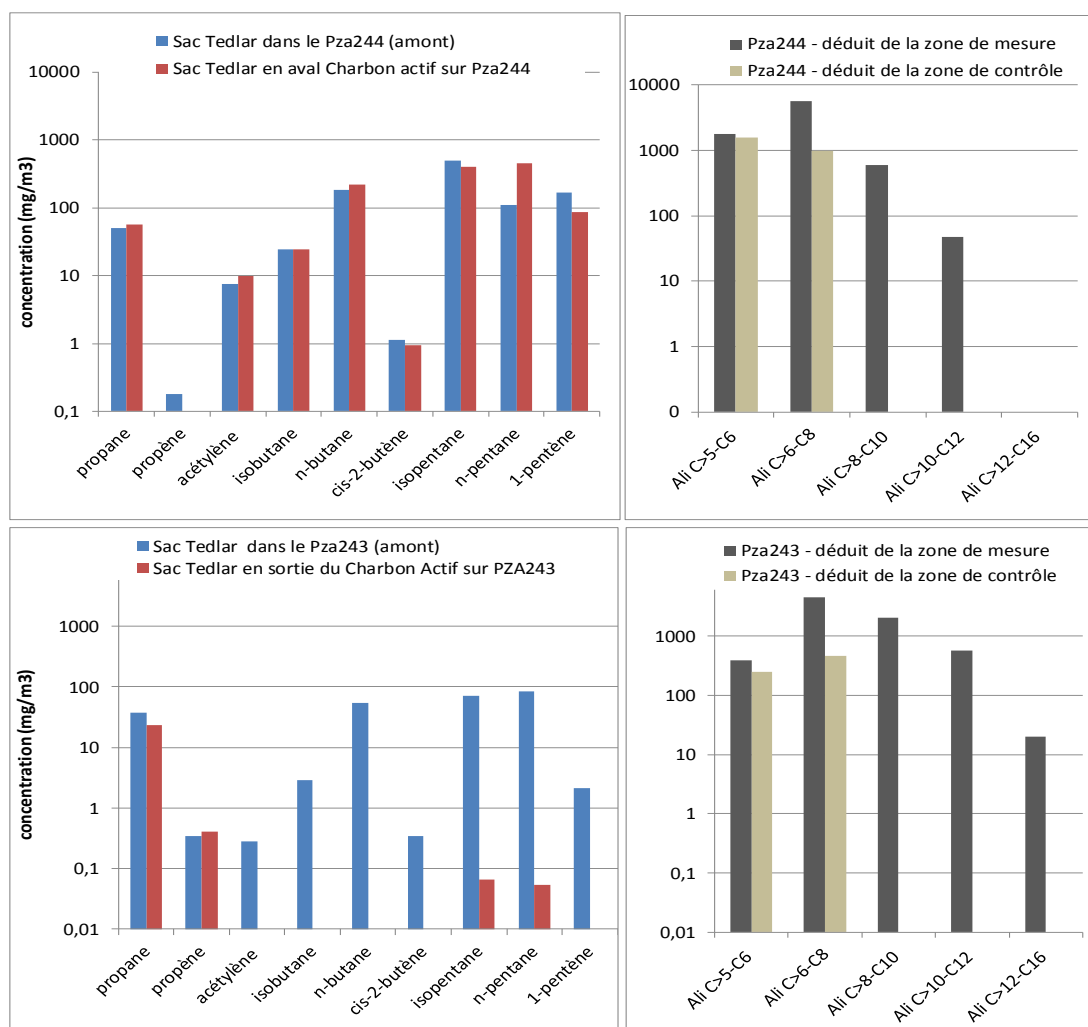
**Figure 10 - Modifications des concentrations en hydrocarbures en amont et en aval des charbons actifs pour différents volumes de prélèvement et pza244 (gauche) et pza243 (droite)**

En 2017, en complément des mesures sur charbons actifs ne renseignant que sur les fractions >C5, des prélèvements ont été faits en sac Tedlar afin d'analyser les molécules ≤C5 présentes dans le flux



d'air. Sur les charbons actifs prélevés sur des volumes de 15 litres<sup>6</sup>, les rapports de concentration pour la somme des TPH entre la zone de contrôle et la zone de mesure sont respectivement de 9% pour le pza243 et 32% pour le pza244. Si l'on considère les fractions légères nC5-nC6, le rapport ZC/ZM est de 63% en pza243 et de 89% en pza244.

Sur la figure ci-dessous, les graphiques de gauche présentent les concentrations obtenues sur sac tedlar en amont et en aval du charbon actif pour les fractions ≤C5 tandis que les graphiques de droite présentent pour les classes du TPHWG les concentrations déduites des masses adsorbées sur les zones de mesure et de contrôle des charbons actifs.



**Figure 11 - Concentrations mesurées en sacs Tedlar (gauche) et estimées à partir des masses adsorbées sur Charbon actif pour différents hydrocarbures présents dans les piézair 244 (en haut) et piézair 243 (en bas) en 2017**

Sur le piézair 244, les concentrations de propane, d'acétylène, de n-butane et de n-pentane sont supérieures en sortie de charbon actif par rapport à celles en amont. La concentration en n-pentane en sortie du support adsorbant est égale à plus de quatre fois sa concentration en entrée. Les concentrations en isopentane et 1-pentène sont légèrement supérieures en entrée qu'en sortie de charbon actif et les concentrations en aliphatiques comportant >5 à 6 carbones équivalents sont quasiment égales en zone de mesure et en zone de contrôle. Pour les fractions plus lourdes, elles sont absentes ou faiblement représentées dans la zone de contrôle.

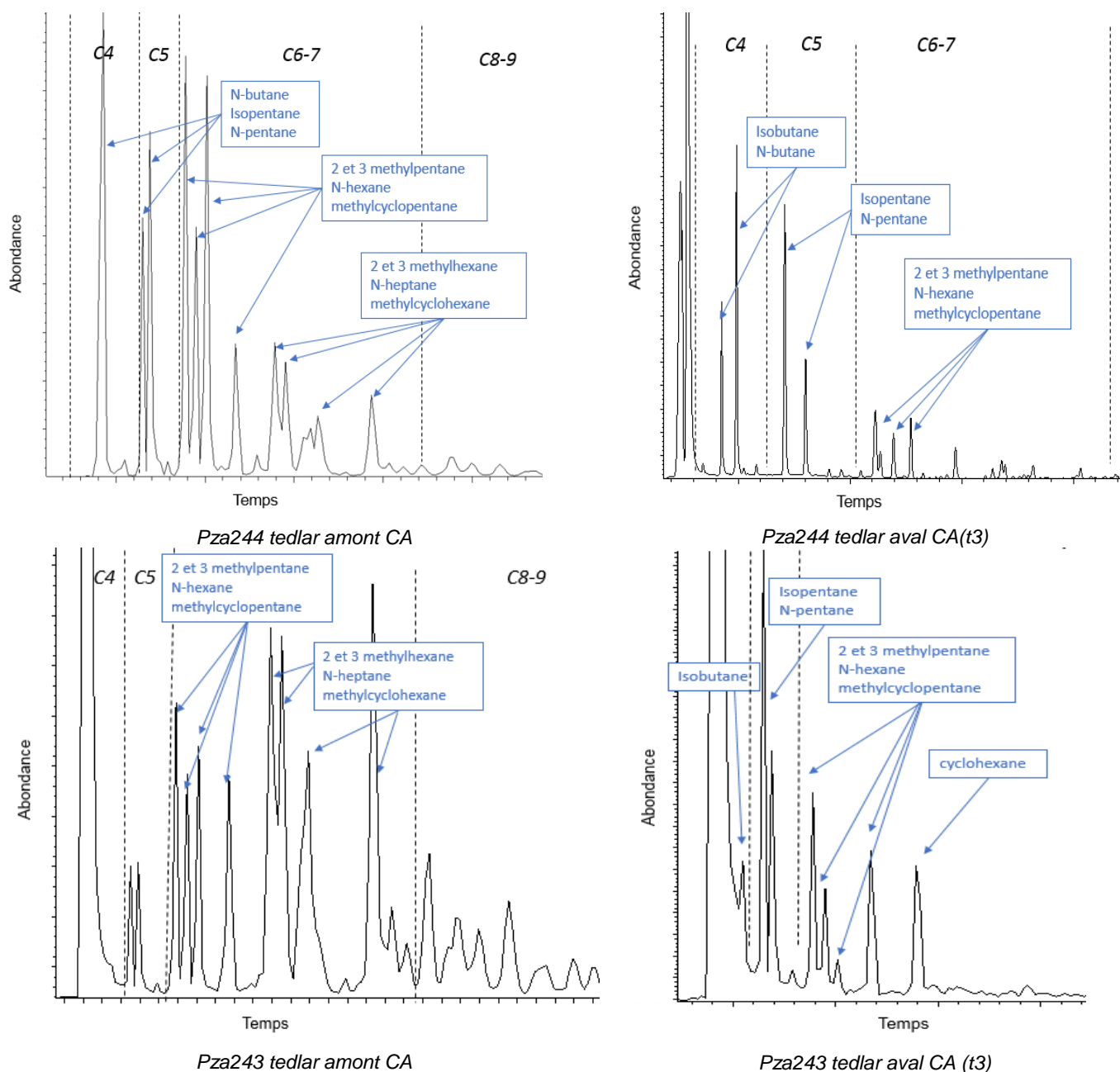
Ainsi, sur cet ouvrage, les molécules ≤C5 ont atteint la saturation tandis que le n-pentane continue de se désorber du charbon actif, cette production s'ajoutant à la concentration dans le flux d'air conduit à une augmentation de concentration du n-pentane dans le flux d'air.

<sup>6</sup> Ces échantillons spécifiques ne sont pas présentés en figure 6 et tableau 4



Dans le flux d'air sortant du piézair 243 en 2017, les concentrations en composés légers ( $\leq C6$ ) sont de l'ordre de 4 à 5 fois plus faibles que pour le piézair 244 tandis que les fractions plus lourdes sont plus concentrées. En pza243, en sortie de la zone de contrôle du charbon actif, seules de faibles concentrations en hydrocarbures  $\leq C5$  sont identifiées montrant l'absence de saturation du support pour ces molécules, cela est confirmé par la fraction  $C>5-C6$  qui demeure également adsorbée sur la zone de contrôle (ZC/ZM = 10%). Ce comportement différent entre les deux ouvrages est lié vraisemblablement à la composition du mélange mais également à une plus faible concentration en hydrocarbures et en eau dans le flux d'air (voir **Tableau 4** et **Tableau 5**).

Les figures ci-dessous présentent les chromatogrammes établis en 2018 sur le flux d'air sortant des pza244 et le pza243 et sur le flux d'air en aval des charbons actifs (prélèvements en sac tedlar) pour des prélèvements de 5 l en pza244 et 21 l en pza243 (échantillons n°19 et n°38 en Figure 6). Les molécules majoritaires présentes quel que soit l'ouvrage contenant 4 à 7 carbones sont identifiées, elles ont une température d'ébullition inférieure à 101 °C.



**Figure 12 - Chromatogrammes établis sur sacs tedlars et hydrocarbures majoritaires présents dans les piézair 244 (en haut) et piézair 243 (en bas) en 2018**





### 3.3.3 Concentrations

La figure suivante présente les concentrations déduites des masses adsorbées pour l'ensemble des échantillons présentés en Figure 6 et Tableau 4.

Il ressort que pour les piezaires 242 (n°40 à 52) et pour les volumes prélevés de 5 à 15 litres, les concentrations en présence (450 à 1000 mg/m<sup>3</sup>) ne conduisent pas à des phénomènes de compétition d'adsorption, malgré la présence d'une humidité relative élevée >96% HR et d'une part significative d'hydrocarbures légers <C6 (42 à 47%). A l'inverse, pour le piezair 244 où le mélange est identique mais en concentrations 30 à 60 fois plus élevées (16 000 à 62 000 mg/m<sup>3</sup>), la compétition d'adsorption conduit à la présence d'hydrocarbures légers (<C8) en zone de contrôle pour des volumes supérieurs à 5 litres en 2017 et 3,5 litres en 2018. Enfin, pour un mélange contenant davantage de fractions plus lourdes (pza243, voir **Tableau 5**) et en concentrations intermédiaires (4 100 à 10 000 mg/m<sup>3</sup>), la compétition d'adsorption se produit uniquement pour des volumes supérieurs à 16 litres.

C'est donc uniquement lorsque le charbon actif est proche de sa saturation que la compétition d'adsorption intervient. La conséquence est, pour les fractions les plus légères, une sous-estimation des concentrations à partir des masses adsorbées dans la zone de mesure du charbon actif. Cette sous-estimation n'est pas compensée par la sommation des masses adsorbées en zone de mesure et en zone de contrôle.

Pour les fractions non identifiées en zone de contrôle ou faiblement présentes (ZC/ZM < 5 ou 10%), l'adsorption n'est pas dégradée par le déplacement des fractions les plus légères. Ainsi, l'estimation des concentrations à partir des masses adsorbées sur la zone de mesure est possible, la norme ISO-18400-204 (2017) stipulant cependant que cette sommation ne peut être réalisée que lorsque les rapports de masses ZC/ZM sont inférieurs à 5%.

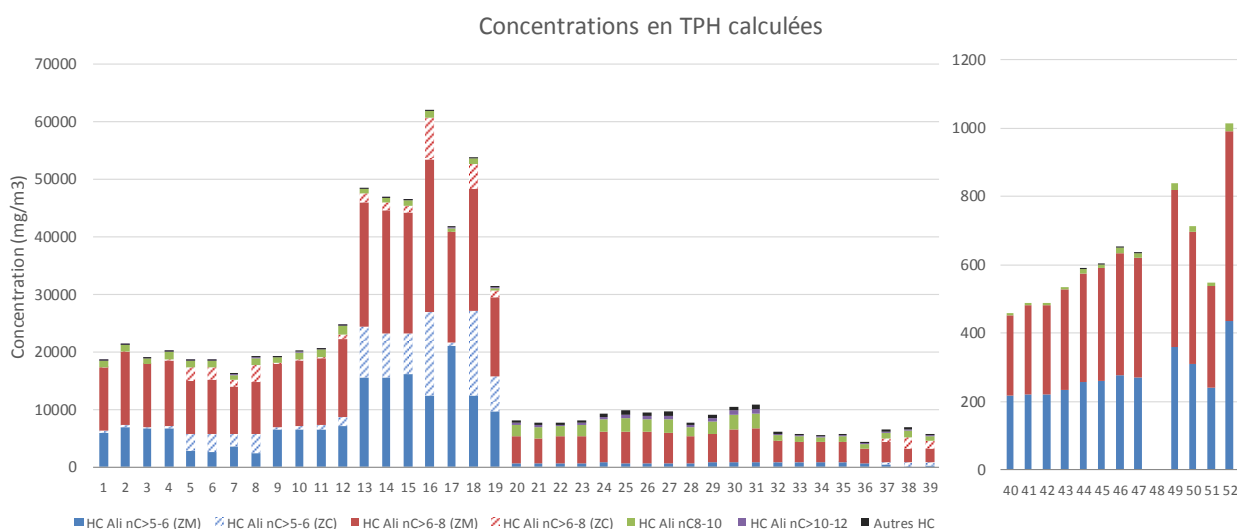


Figure 13 - Concentrations en hydrocarbures calculées à partir des masses adsorbées sur charbons actifs

### 3.4 Influence de filtres anti-humidité

Le guide BRGM et l'INERIS (2016) pour la caractérisation des pollutions dans les gaz du sol et la norme ISO-18400-204 (2017) recommande la mise en série de filtres anti-humidité en série des supports de prélèvement de COV si l'humidité relative mesurée le rend nécessaire. Cependant, il n'est pas fait mention de seuil à partir duquel un tel dispositif doit être déployé.

Suivant les mêmes protocoles que ceux déployés pour l'analyse de cette influence pour les pollutions par tétrachloroéthylène et trichloroéthylène dans le cadre du projet TEMPAIR (Traverse et al. 2017), des expérimentations ont été conduites vis-à-vis des pollutions par hydrocarbures aliphatiques. Elles sont décrites au § 2.2, les dessiccateurs utilisés sont présentés au § 2.2.1.2.



Les échantillons associés à ces essais sont présentés dans le Tableau 4 et en Figure 6. Les écarts entre les concentrations mesurées avec ou sans filtre anti-humidité de marques SKC et RAE sont présentés dans le Tableau 6 et sur la Figure 14 ci-dessous.

Dans le **Tableau 6**, les écarts sont calculés à partir des sommes des masses en zone de mesure et zone de contrôle. Il ressort que les concentrations mesurées avec les filtres anti-humidité diffèrent au maximum de 13 % de celles mesurées sans filtre. Ces écarts demeurent modérés par rapport aux incertitudes sur les analyses chimiques (+/- 30%), et intègrent les incertitudes sur les débits (6% au maximum) ainsi que les évolutions de concentrations dans l'ouvrage. En outre, sur pza242 en avril 2017 et pza244 en janvier 2018, une tendance à l'augmentation des concentrations est observée entre les premiers et les derniers prélèvements. C'est donc la concentration moyenne mesurée sans filtre avant et après les essais qui est prise en compte sur les graphiques de la Figure 14.

	PZA244	PZA244	PZA244	BGP243	BGP243	BGP243	PZA242	PZA242
Date	04/17	04/17	01/18	04/17	04/17	01/18	04/17	04/17
HR (%)	92	93	72	59	59	46-66*	96	96
T (°C)	12,5	12,5	10	20	20,5	11-19*	12,9	12,8
Vol (l)	5 l	10 l	3,5 l	5 l	10 l	15 l	5 l	10 l
N° en Figure 6	1 à 4	5 à 8	13 à 16	20 à 23	24 à 27	32 à 35	40 à 43	44 à 47
C <sub>TPH</sub> (g/m <sup>3</sup> )	# 20	# 20	# 46	# 8	# 10	# 6	# 0,5	# 0,6
ZC/ZM <sub>TPH max</sub> (%)	3	52-80	24	0	0	0	0	0
Filtre SKC+CA / CA <sub>seul début</sub>	+13%	+0.5%	-4%	-6%	+5%	-6%	+6%	+2%
Filtre RAE+CA / CA <sub>seul début</sub>	+2%	-15%	-4%	-4%	+2%	-7%	+6%	+9%
CA <sub>fin</sub> / CA <sub>début</sub>	+7%	+3%	+28%	-0.2%	-4%	-5%	+14%	+7%

\* Air réchauffé par le tubage externe de l'ouvrage durant les expérimentations

**Tableau 6 - Ecart entre les concentrations TPH mesurées sans ou avec filtres anti-humidités SKC et RAE**

L'humidité relative (HR) de l'air correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air ( $P_{v\text{apH}_2\text{O}}$  en Pa) sur la pression de vapeur saturante ( $P_{\text{satH}_2\text{O}}$  en Pa). Elle est donc une mesure du rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans les conditions de température et de pression locales. Pour ces essais, l'humidité relative dans les ouvrages représente des concentrations de vapeur d'eau théoriques<sup>7</sup> de 6 g/m<sup>3</sup> en moyenne en 2018 et 10 g/m<sup>3</sup> en moyenne en 2017 (associées aux températures plus élevées lors de ces expérimentations) conduisant à des masses d'eau théoriques ayant transité sur la ligne de prélèvement comprises entre 23 et 108 mg. La potentielle adsorption de la vapeur d'eau est présentée dans le Tableau 7. Elle serait comprise entre 0,06 et 0,27 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>CA</sub> ce qui est inférieur à la capacité d'adsorption évaluée par l'INRS qui est de 0,31 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>CA</sub> (INRS, 2000). Ainsi, durant ces expérimentations, la vapeur d'eau n'aurait pas saturé le charbon actif.

Les variations d'humidité relative suivies dans une chambre hermétique en aval des charbons actifs lors des essais conduits en 2017 (avec charbon actif seul, avec les filtres anti-humidité et les charbons actifs) sont faibles, inférieures à 5% d'HR. En effet, le volume de la chambre étant de 27 litres, avec un débit de pompage de 0.3L/min, le renouvellement de l'air à l'intérieur du caisson est très faible, expliquant probablement ces observations. Toutefois, de manière qualitative il est noté l'absence de décroissance de l'humidité résiduelle avec les charbons actifs et avec les filtres SKC en amont, mais une légère baisse avec les filtres RAE qui semblent davantage capter l'humidité du flux d'air.

Les masses d'hydrocarbures adsorbées ramenées à la masse du charbon actif montrent des taux d'adsorption ( $g_{\text{TPH-ZM}}/g_{\text{CA}}$ ) qui pour certains prélèvements sont proches des capacités présentées au § 3.2. Ces valeurs élevées expliquent la présence des hydrocarbures dans la zone de contrôle (ZC) sur ces échantillons.

<sup>7</sup> Evaluation à partir de la pression de vapeur saturante théorique de l'eau, de la température et de l'humidité relative mesurées, voir Traverse et al. 2017 (c)



	PZA244	PZA244	PZA244	BGP243	BGP243	BGP243	PZA242	PZA242
Date	04/17	04/17	01/18	04/17	04/17	01/18	04/17	04/17
$C_{TPH}$ (g/m <sup>3</sup> )	20	20	46	8	10	6	0,5	0,6
Vol (l)	5 l	10 l	3,5 l	5 l	10 l	15 l	5 l	10 l
HR <sub>gds</sub> (%)	92	93	72	59	59	46-66*	96	96
T <sub>gds</sub> (°C)	12,5	12,5	10	20	20,5	11-19*	12,9	12,8
M <sub>TPH-ZM</sub> /M <sub>CA</sub> (g/g)	0,26	0,33	0,33	0,10	0,25	0,31	0,01	0,02
ZC/ZM (%)	3	52-80	24	0	0	0	0	0
M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /M <sub>CA</sub> (g/g) **	0,12	0,25	0,06	0,13	0,26	0,24	0,13	0,27

\* Air réchauffé par le tubage externe de l'ouvrage durant les expérimentations

\*\* : Evaluation théorique

Tableau 7 - Evaluation de l'adsorption d'eau et d'hydrocarbures TPH sur les charbons actifs en g/gCA

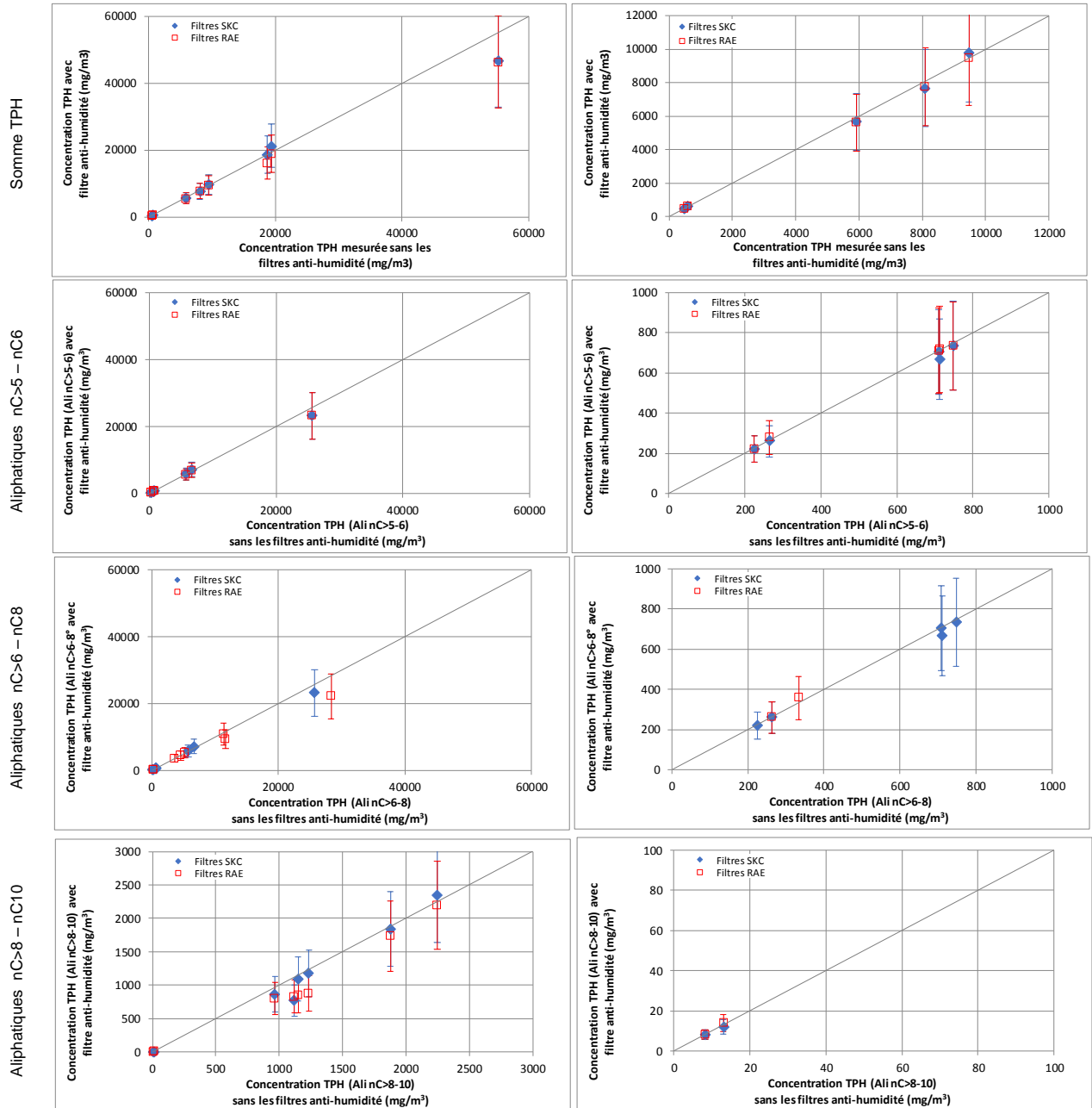


Figure 14 - Comparaison des concentrations pour différentes classes TPH mesurées avec ou sans les filtres anti-humidité SKC et RAE (somme ZM et ZC)



Sur les graphiques ci-dessus, les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur l'analyse chimique uniquement, celle-ci étant élevée (+/-30%) par rapport aux incertitudes sur les débits (6% au maximum).

Les concentrations en TPH mesurées avec les filtres anti-humidité installés en amont du charbon actif comparées aux concentrations mesurées avec un charbon actif seul pour la somme des hydrocarbures ou pour les fractions majoritairement adsorbées (Figure 14 ci-dessus) amènent les commentaires suivants :

- avec le filtre anti-humidité de RAE, les écarts varient de -6% à +13% ;
- avec le filtre anti-humidité de SKC, les écarts varient de -15 % à +9% ;
- Les concentrations mesurées sans filtres sont, excepté pour l'ouvrage le moins concentré (pza242), plus importantes que celles avec le filtre anti-humidité (l'écart maximal observé est de 25%).

Il est observé l'absence d'influence de la mise en série des dessiccateurs sur la quantification des fractions <C6 malgré le rôle de l'humidité sur les fractions d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition < 100°C. Ceci est vraisemblablement lié à la présence d'hydrocarbures moins volatils ( $T_{eb} > 100^{\circ}\text{C}$ ) qui eux-mêmes délogent les molécules d'eau pour s'adsorber.

Ainsi, il ressort des expérimentations réalisées que la mise en série des dessiccateurs ne semble pas avoir d'influence significative sur l'adsorption des hydrocarbures aliphatiques entre 5 et 10 carbones sur les charbons actifs de marque SKC dans la gamme de concentrations de 500 à 46 000 mg/m<sup>3</sup> et pour des volumes prélevés entre 5 et 15 litres. Les prélèvements réalisés avec ou sans filtres anti-humidité de marque SKC (référence 226-44) ou RAE (Humidity Filtering II) conduisant en effet, pour des humidités relatives de 46 à 96%, à des concentrations comparables, les écarts observés sont dans la gamme de l'incertitude analytique (+/-30%) et ne présentent pas de tendance significative.



## 4. Conclusions et recommandations

### Conclusions

La présence de pollutions organiques volatiles dans les sols nécessite la conduite de diagnostics des concentrations présentes dans les gaz du sol en vue d'évaluer leurs impacts (MTES, 2017). Le BRGM et l'INERIS (2016) recommandent pour les hydrocarbures C5-C16 des prélèvements soit par canister, soit sur des supports adsorbants (charbons actifs ou autres à désorption thermique). A l'heure actuelle en France, les prélèvements des gaz du sol sont le plus souvent réalisés par aspiration et adsorption sur charbons actifs.

En présence de vapeur d'eau comme en présence d'une pollution multi-composés, des phénomènes de compétition d'adsorption peuvent se produire sur le charbon actif, surtout si les différences d'affinité avec le support adsorbant ou les différences de concentration sont importantes.

Le projet EFEMAIR vise à analyser pour des pollutions par hydrocarbures aliphatiques C4-C10 les phénomènes de compétition d'adsorption qui interviennent lors des prélèvements sur charbon actif entre les différents hydrocarbures et l'humidité relative présents dans le flux d'air. Les incidences sur les masses d'hydrocarbures adsorbés pour différentes concentrations et volumes ont été analysées ainsi que l'influence de la mise en place d'un dessiccateur sur la ligne de prélèvement, en amont du support adsorbant de type charbon actif.

Sur un site atelier présentant une pollution significative en hydrocarbures aliphatiques dans les gaz du sol, une centaine de prélèvements et d'analyses des masses en hydrocarbures sur charbon actif (zone de mesure et zone de contrôle) pour les différentes classes du TPHWG (1997) a été réalisée sur trois piezairs avec différents volumes de prélèvement entre 2,3 et 24 litres. Les débits ont majoritairement été de 0,3 l/min. Ont par ailleurs été réalisés, pour différents volumes, de prélèvements directement en sac tedlar sans préconcentration tant du flux de gaz provenant du piezair qu'en aval de l'adsorption sur les deux zones des charbons actifs. Les analyses ont porté sur les différents hydrocarbures regroupés par nombre de carbone et sur les molécules majoritaires  $\leq C7$  présentes.

Vis-à-vis de l'influence de l'humidité résiduelle dans les gaz du sol, les expérimentations réalisées montrent que la mise en série de dessiccateurs ne semble pas avoir d'incidence significative sur l'adsorption des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques entre 5 et 10 carbones sur les charbons actifs de marque SKC dans la gamme de concentrations de 500 à 46 000 mg/m<sup>3</sup> et pour des volumes prélevés entre 5 et 15 litres. Les prélèvements réalisés avec ou sans filtres anti-humidité de marque SKC (référence 226-44) ou RAE (Humidity Filtering II) conduisant en effet à des concentrations comparables, les écarts observés sont dans la gamme de l'incertitude analytique (+/-30%) et ne présentent pas de tendance.

Ceci est vraisemblablement lié à la présence dans le mélange de molécules hydrocarbonées dont la température d'ébullition est supérieure à celle de l'eau ( $T_{eb}=100^{\circ}C$ ). En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence la compétition d'adsorption entre les molécules dépendant de ce paramètre (la volatilité et solubilité dépendant elle-même de la température d'ébullition et *in fine* l'affinité avec le charbon actif). Ainsi, pour les mélanges testés, l'adsorption des hydrocarbures aliphatiques  $<C7$  serait réduite par la présence d'hydrocarbures  $>C7$  venant déloger les molécules d'eau et les hydrocarbures plus légers.

Cette compétition d'adsorption explique les résultats obtenus, mettant en évidence une masse plus importante d'hydrocarbures C3 à C7 en zone de contrôle par rapport à la zone de mesure des charbons actifs pour certains échantillons dont les volumes prélevés sont proches ou supérieurs au volume de perçage. Quels que soient les volumes prélevés, les hydrocarbures  $>C8$  ne sont pas retrouvés en zone de contrôle ou dans le flux en aval montrant que la présence de vapeur d'eau ou d'autres hydrocarbures ne perturbe pas leur adsorption. La littérature montre au contraire qu'une humidité élevée pourrait augmenter la capacité d'adsorption des supports charbons actifs, ces molécules venant prendre la place par désorption des molécules d'eau.



## **Recommandations**

Les recommandations associées aux résultats des travaux sont les suivantes pour la quantification des concentrations en mélange d'hydrocarbures dans les gaz du sol :

- il est recommandé de privilégier des prélèvements sans support adsorbant pour les mélanges fortement concentrés d'hydrocarbures aliphatiques ( $> 10\,000\text{ mg/m}^3$ ) contenant à la fois des fractions légères et lourdes afin que les fractions les plus volatiles ne soient pas sous-estimées. Les supports adsorbants multi-lits pourraient également être adaptés pour les faibles concentrations, mais ils n'ont pas fait l'objet de test dans le présent projet ;
- dans les cas où les prélèvements demeurent réalisés avec des charbons actifs, il est nécessaire d'adapter les volumes de prélèvement afin de veiller à ne pas saturer les supports. Pour cela le recours à un analyseur en ligne en aval de la ligne de prélèvement peut être adapté, et dans ce cas la sommation des masses en zone de mesure et de contrôle est pertinente. Il est à noter cependant que le volume de saturation est très dépendant des concentrations dans le flux d'air et peut varier d'une campagne à une autre et en fonction des mélanges d'hydrocarbures en présence. Dans le cadre des travaux réalisés, le volume de saturation variait de 3 à 24 litres pour des concentrations en hydrocarbures majoritairement aliphatiques de 4 à  $62\text{ mg/m}^3$  (dont 7 à 52 % d'hydrocarbures C5-C6) et des charbons actifs de contenance 400/200 mg de la marque SKC ;
- dans la mesure où en présence de fractions  $< C8$ , le claquage des charbons actifs intervient avant la saturation de la zone de contrôle (il est plus rapide lorsque les gaz du sol filtrés contiennent des hydrocarbures très volatils), il est important de ne pas dépasser les 5% de claquage pour pouvoir se fier aux résultats d'analyses sur les mesures de concentrations. Si le claquage n'a pas dépassé les 5%, les concentrations mesurées en zone de mesure et en zone de contrôle peuvent être additionnées ;
- enfin, pour les mélanges et les gammes de concentrations testés, la présence d'une humidité relative des gaz élevée n'ayant pas d'influence significative sur les masses adsorbées pour ces hydrocarbures aliphatiques, l'emploi de filtre anti-humidité pour les prélèvements de gaz du sol n'est ainsi pas recommandé.



## INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES

### Tableaux

Tableau 1 - Caractéristiques des piézairs retenus pour le projet EFEMAIR.....	10
Tableau 2 - Paramètres physico-chimiques des hydrocarbures par classe du TPHWG (TPHWG, 1997) .....	13
Tableau 3 - Conditions météorologiques lors des expérimentations conduites.....	14
Tableau 4 - Description des expérimentations sur charbon actif .....	14
Tableau 5 - Mélanges d'hydrocarbures présents sur les ouvrages – concentrations et pressions partielles déterminées à partir des masses adsorbées sur charbon actif (ZM+ZC) .....	17
Tableau 6 - Ecart entre les concentrations TPH mesurées sans ou avec filtres anti-humidités SKC et RAE .....	26
Tableau 7 - Evaluation de l'adsorption d'eau et d'hydrocarbures TPH sur les charbons actifs en g/gCA .....	27

### Figures

Figure 1 - Illustrations de la compétition d'adsorption pour des mélanges binaires toluène/m-xylène et n-butane/n-pentane .....	9
Figure 2 – Protocoles de prélèvement employés pour analyser la saturation des charbons actifs .....	11
Figure 3 - Contenu d'un support de prélèvement de type charbon actif (400 – 200 mg) .....	12
Figure 4 - Suivis des concentrations en COV au PID en aval des charbons actifs du piézair PZA 244 en 2017.....	16
Figure 5 - Concentrations en hydrocarbures nC3-nC10 dans les gaz du sol sur pza 243 et pza244 (sur sac tedlar).....	18
Figure 6 - Masses d'hydrocarbures TPH mesurées en zone de mesure et zone de contrôle des charbons actifs .....	19
Figure 7 - Comparaison entre les masses d'hydrocarbures adsorbées en zone de mesure et zones de contrôle des charbons actifs.....	20
Figure 8 - Température d'ébullition (en haut) et solubilité (en bas) des hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans leur chaîne carbonée .....	21
Figure 9 - Chromatogrammes établis sur les zones de mesure (gauche) et zone de contrôle (droite) de l'échantillon n°38 (pza243, volume = 21 l) .....	22
Figure 10 - Modifications des concentrations en hydrocarbures en amont et en aval des charbons actifs pour différents volumes de prélèvement et pza244 (gauche) et pza243 (droite) .....	22
Figure 11 - Concentrations mesurées en sacs Tedlar (gauche) et estimées à partir des masses adsorbées sur Charbon actif pour différents hydrocarbures présents dans les piézair 244 (en haut) et piézair 243 (en bas) en 2017.....	23
Figure 12 - Chromatogrammes établis sur sacs tedlars et hydrocarbures majoritaires présents dans les piézair 244 (en haut) et piézair 243 (en bas) en 2018.....	24
Figure 13 - Concentrations en hydrocarbures calculées à partir des masses adsorbées sur charbons actifs .....	25
Figure 14 - Comparaison des concentrations pour différentes classes TPH mesurées avec ou sans les filtres anti-humidité SKC et RAE (somme ZM et ZC) .....	27



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams, L.B., Hall, C.R., Holmes, R.J. and Newton, R.A. (1988) Carbon 26, 451.
- AFNOR (2014) NF X 43-267. Air des lieux de travail – prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Juin 2014
- AFNOR (2017) ISO 18400-204. Qualité du sol – échantillonnage – partie 204 : Lignes directrices pour l'échantillonnage des gaz du sol. Janvier 2017
- BRGM-INERIS (2016). Gestion des sites et sols pollués. Guide pratique pour la caractérisation des gaz du sol et de l'air intérieur en lien avec une pollution des sols et/ou des eaux souterraines. RP-65870-FR - DRC-16-156183-01401A - version 3.0- 25/11/2016.
- Cal M.P., Rood M.J., Larson S.M. (1997). Gas phase adsorption of volatile organic compounds and water vapor on activated carbon cloth. Energy & Fuels. March 1997
- Bakker J., Lijzen J.P.A., van Wijnen H.J. (2008), "Site-specific human risk assessment of soil contamination with volatile compounds". RIVM report no. 711701049, 140 p
- Cossement D., I. Bellasfar, P.D. Dubois, T.K. Bose, J. Lara, D. Drolet, F. Lemay et Z. Fortin, PROTECTION RESPIRATOIRE : « Mise au point et validation d'un outil de calcul des temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques », Rapport IRSST R-542, 2008.
- Do D.D. , Hu X., Mayfield Gray P. (1993) Adsorption and Desorption Dynamics of Hydrocarbons, SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> onto Activated Carbon - Rate Mechanisms. Studies in surface Science and catalysis. Vol 80. 1993. Pp 141-152 [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63509-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63509-0)
- Do D.D. , Hu X., Mayfield L.J. (1991) Multicomponent adsorption of ethane, n-butane and n-pentane in activated carbon Gas separation and purification. Vol5, 1991, pp35-48 [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(91\)80047-9](https://doi.org/10.1016/0950-4214(91)80047-9)
- Gustafson J.B., Tell J.G., Orem D. (1997). TPHCWG Series. Volume 3. Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations ISBN 884-940-12-9
- Hu X. and Do D.D. (1992) Multicomponent adsorption kinetics of hydrocarbons onto activated carbon: effect of adsorption equilibrium equations. Chemical Engineering Science, 47 7: 1715-1725. doi:10.1016/0009-2509(92)85019-8
- INRS (2000). Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques. Etude comparative. ND 2126-179-00
- Lara J., Y.H. Yoon et J.H Nelson, PROTECTION RESPIRATOIRE : « Le temps de service des cartouches filtrantes avec des mélanges binaires de contaminants », Rapport IRSST, 1993.
- Linders M.J.G. (1999) Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems. From elementary steps to process design. Mémoire de doctorat de l'université de Delft, ISBN 90-6464-512-4
- MTES (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 19 avril 2017. [www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Outils-de-gestion.html](http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Outils-de-gestion.html)
- NIOSH (2003). Manual of analytical methods (MNAM) Fourth Edition. Hydrocarbons, BP 36-216°C. 1500.
- OSHA (1999). Methods development Team. Industrial hygiene Chemistry division. C J Elskamp. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1001/1001.html>
- Potter T.L., Simmons K.G. (1998). TPHCWG Series. Volume 2. Composition of petroleum mixtures. ISBN 884-940-19-6
- Qi Shaoying, Hay K James, Cal ark P. (2000) Predicting humidity effect on adsorption capacity of activated carbon for water-immiscible organic vapors. Advances in Environmental Research 4 (2000) 357-362
- TPHCWG (1998). TPHCWG Series. Volume 1. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. ISBN 884-940-14-5





Traverse S., Hulot C., Gleize T., Richez F., Dorffer L., 2017. Projet TEMPAIR – partie 3. Prélèvement des gaz du sol : impact de filtres anti-humidité sur l'adsorption de PCE & TCE sur charbon actif et impact de la purge préalable au prélèvement. Mars 2017

Traverse S., Schäfer G., Chastanet J., Hulot C., Perronnet K., Collignan B., Cotel S., Marcoux M., Côme J.M., Correa J., Quintard M., Pepin L. (2013) - Projet FLUXOBAT, Evaluation des transferts de COV du sol vers l'air intérieur et extérieur. Guide méthodologique. Novembre 2013. 257 pp.

Werner (1985). Predictive models for gaseous-phase carbon adsorption and humidity effect. Southeastern center for electrical engineering education Inc





## L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Elle met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale.

L'Agence aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer et du ministère de l'Education nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

### LES COLLECTIONS DE L'ADEME



#### ILS L'ONT FAIT

*L'ADEME catalyseur* : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



#### EXPERTISES

*L'ADEME expert* : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



#### FAITS ET CHIFFRES

*L'ADEME référent* : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



#### CLÉS POUR AGIR

*L'ADEME facilitateur* : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



#### HORIZONS

*L'ADEME tournée vers l'avenir* : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.

**ADEME**

Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Energie

[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)



# PROJET EFEMAIR

## EVALUATION DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES ALIPHATIQUES DANS LES GAZ DU SOL

INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE ET COMPETITION D'ADSORPTION ENTRE HYDROCARBURES

MAI 2018

**Résumé** La présence de pollutions organiques volatiles dans les sols nécessite la conduite de diagnostics des concentrations présentes dans les gaz du sol en vue d'évaluer leurs impacts (MTES, 2017). Le projet EFEMAIR vise à analyser, à partir de mesures conduites sur un site atelier, les phénomènes de compétition d'adsorption lors des prélèvements sur charbon actif d'hydrocarbures aliphatiques C4-C10. Ont été mesurées pour différentes concentrations et volumes de prélèvement, les incidences de la compétition d'adsorption sur les masses d'hydrocarbures adsorbés ainsi que l'influence de la mise en place d'un dessiccateur sur la ligne de prélèvement. Deux filtres anti-humidité (références 226-44 de SKC et humidity filtering II de RAE) ont été testés.

Concernant l'influence de filtres anti-humidité pour le prélèvement de gaz du sol présentant une humidité relative élevée, il ressort que l'utilisation de tels filtres pour les prélèvements de gaz du sol en conditions humides visant la quantification des hydrocarbures aliphatiques ne présente pas d'intérêt significatif.

Les travaux conduits ont cependant mis en évidence l'incidence majeure de la composition des hydrocarbures sur le phénomène de claquage conduisant, en présence dans le mélange de fractions <C7 dont la quantification est souhaitée, à rechercher d'autres méthodes de prélèvement que l'adsorption sur charbon actif.

