

# DÉTERMINATION DE LA SORPTION ET DE LA DIFFUSION DE COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DANS LES GSB

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF SORPTION AND DIFFUSION OF VOCs THROUGH GCLs

Nathalie TOUZE-FOLTZ, Laurent MAZEAS, Armel GANNE, Angéline GUENNE, Jonathan EPISSARD  
Cemagref, Antony, France

**RÉSUMÉ** – L'objectif de cet article est de présenter les résultats d'adsorption de 5 composés organiques volatils (COV) sur les géotextiles constitutifs de géosynthétiques bentonitiques (GSB). En effet ces contaminants présentent un danger potentiel pour la santé en lien avec leurs concentrations et leurs valeurs toxicologiques de référence. Deux GSB provenant de deux producteurs différents ont été sélectionnés pour cette étude. La nature des géotextiles est différente en fonction du producteur. Les résultats des coefficients de partition obtenus ainsi que ceux de la diffusion du 1,2-dichloroéthane à travers l'un des GSB étudiés sont présentés.

**Mots-clés** : adsorption, diffusion, géotextile, géosynthétique bentonitique, composés organiques volatils.

**ABSTRACT** – The aim of this paper is to present the experimental results obtained regarding sorption on various constitutive geotextiles from GCLs of 5 volatile organic compounds (VOCs). Indeed these pollutants seem to be potentially dangerous substances for human health according to their amount found in leachate and their Toxicology Reference Value (TRV). 2 GCLs from two different manufacturers were selected for this study. The nature of the geotextiles differ from one manufacturer to the other. Preliminary results regarding partitioning coefficients will be presented together with preliminary results of 1,2-dichloroethane diffusion through one of the GCLs.

**Keywords**: adsorption, diffusion, geotextile, geosynthetic clay liner, volatile organic compounds.

### 1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) ont été recensés dans de nombreuses installations de stockage de déchets et la plupart des concentrations mesurées ne présentaient pas de décroissance sur des périodes de 20 ans (Edil, 2007). Les résultats collectés par Edil (2007) dans des installations de stockage de déchets dans le Wisconsin indiquent que la migration des COV demeure un problème à la fois pour les étanchéités argileuses seules et pour les étanchéités composites. Les résultats d'analyses numériques tout comme les données de terrain impliquent que les techniques actuelles de confinement ne sont pas adaptées pour les COV et que ceux-ci pourraient représenter un problème pour l'environnement dans les années à venir. Il est par conséquent indispensable d'étudier soigneusement les structures de confinement avec une attention toute particulière sur les COV pour éviter une contamination étendue des eaux souterraines aux abords des installations de stockage de déchets au cours du temps. Dans cet objectif, il est intéressant d'étudier la diffusion des COVs à travers les géosynthétiques bentonitiques (GSB).

Lake et Rowe (2004) ont étudié la diffusion du dichlorométhane (DCM), 1,2 dichloroéthane (DCA), trichloréthylène, (TCE), benzène et du toluène à travers un GSB, à température ambiante. Ce GSB aiguilleté était constitué de deux géotextiles non tissés aiguilletés traité thermiquement et contenait de la bentonite sodique naturelle. Ces auteurs ont conclu que les flux les plus importants étaient obtenus pour le DCM avec  $DCM \approx DCA > \text{benzène} > TCE > \text{toluène}$ . Les coefficients de diffusion sous une contrainte de confinement inférieure à 10 kPa étaient compris entre  $2 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  et  $3 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ . La différence de transfert des différents composés a été attribuée aux degrés de sorption variable des différents composés sur les géotextiles constitutifs des GSB, ainsi que dans une moindre mesure, sur la bentonite. Ces résultats ayant été obtenus sous de faibles contraintes de confinement, ces coefficients de diffusion majorent ceux qui seraient obtenus sur site dans une étanchéité de fond d'installation de stockage de déchets.

Rowe et al. (2005) ont poursuivi ces travaux en étudiant l'effet de la température sur la diffusion du BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, m&p-xylène et o-xylène) à travers un géosynthétique bentonitique aiguilleté renforcé.

Ce GSB de masse surfacique 4,2kg/m<sup>2</sup> contenait de la bentonite sodique naturelle en granulés contenue entre deux géotextiles non tissés aiguilletés dont l'un est renforcé. Des essais ont été réalisés sous une contrainte mécanique de 9,5kPa. Rowe et al. (2005) ont confirmé que l'adsorption des hydrocarbures avait lieu principalement sur les géotextiles. L'ordre de classement des coefficients de diffusion était le suivant : benzène>toluène>éthylbenzène>m&p-xylène≈o-xylène. L'ordre de classement des coefficients de partition pour le GSB dans son ensemble était le suivant : m& p-xylène>éthylbenzène>o-xylène>toluène>benzène. La réduction conjointe du coefficient de diffusion et de partition avec la température dans la gamme 7°C à 22°C entraîne une réduction des transferts (Rowe, 2005). Une faible adsorption a été observée, sur la bentonite sodique naturelle utilisée dans les essais de Lake et Rowe (2000a,b, 2004) et Rowe et al. (2005). La capacité de différentes organobentonites à augmenter cette adsorption a donc été étudiée par Lake et Rowe (2005). Les essais réalisés ont mis en évidence une augmentation de la sorption cohérente avec les résultats présentés par Bartelt-Hunt et al. (2003) et Richards et Bouazza (2007). Pour autant, Lorenzetti et al. (2007) ont mis en évidence que la conductivité hydraulique des organobentonites pouvait augmenter de 3 ordres de grandeur lorsque la fraction organique atteint 20%. Au final, le flux à travers la barrière est accru par rapport au cas d'une bentonite classique, bien que le phénomène d'adsorption soit favorisé (Lake et Rowe, 2005)

Dans les études précédemment citées, la nature de la bentonite étudiée était limitée aux bentonites sodiques naturelles et aux organobentonites. La question de l'influence de la nature de la bentonite se pose pourtant dans le contexte européen ou de nombreuses bentonites sodiques naturelles, calciques activées et calciques sont couramment utilisées dans la fabrication des géosynthétiques bentonitiques (Chung, 2004).

L'objectif de cet article est de présenter des résultats préliminaires d'une étude dont l'objectif est de quantifier l'adsorption sur les géotextiles et la diffusion à travers les géosynthétiques bentonitiques de différents micropolluants organiques incluant les COV. Deux types de GSB aiguilletés provenant de deux producteurs contenant tout deux de la bentonite sodique naturelle ou calcique activée ont été testés. Seule la sorption sur le composant géotextile a été évaluée dans ces essais préliminaires.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Présentation des GSB étudiés

Deux géosynthétiques bentonitiques ont été étudiés. Le premier (GSB 1) aiguilleté était constitué de l'assemblage d'un géotextile inférieur tissé et d'un géotextile supérieur non tissé aiguillé dénommés dans la suite GTX 2 et GTX 1. La masse surfacique de la bentonite en poudre est égale à 5,7kg/m<sup>2</sup>. Le second GSB (GSB 2), aiguilleté également, est constitué de l'assemblage d'un géotextile inférieur non tissé aiguilleté et d'un géotextile supérieur tissé, dénommés respectivement GTX 4 et GTX 3 dans la suite. La masse surfacique de la bentonite sous forme granulaire est égale à 6,1kg/m<sup>2</sup>. Une brève description des quatre géotextiles étudiés est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Synthèse des géotextiles constitutifs des GSB étudiés dans cet article

Géotextiles	Caractéristiques	Position du GTX dans le GSB	Masse par unité de surface (g/m <sup>2</sup> )
GTX 1	PP aiguilleté	GTX supérieur	220
GTX 2	PP tissé	GTX inférieur	110
GTX 3	PP tissé	GTX supérieur	110
GTX 4	PP aiguilleté	GTX inférieur	210

### 2.2. Présentation des COV utilisés

Les cinq COV dont l'adsorption a été étudiée sont le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le toluène, le trichloroéthylène et le dichlorométhane.

### 2.2 Essais d'adsorption des COV sur les GSB

#### 2.2.1. Échantillonnage des géotextiles pour la réalisation des essais d'adsorption

Des essais d'immersion des différents géotextiles ont été réalisés dans l'objectif de quantifier les coefficients d'adsorption  $K_d$  des quatre COV. Des échantillons de GSB de 0,1m de diamètre ont été

découpés dans les rouleaux à l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse hydraulique. La bentonite a été ensuite séparée des géotextiles à l'aide d'air comprimé, puis les deux géotextiles ont été séparés. Après pesée, chaque géotextile a été inséré dans un flacon en verre de 50mL qui a ensuite été rempli d'eau distillée. Un ratio pertinent solide/liquide doit être adopté pour les essais, tout particulièrement lorsque l'adsorption est faible. Dans le cas de figure présenté ici, le ratio adopté pour les géotextiles non tissés aiguilletés est égal à 1/44 et pour les géotextiles tissés à 1/77.

Des blancs de contrôle (sans géotextiles) ont également été réalisés afin de contrôler l'adsorption possible des COV sur le verre.

Les flacons ont été agités pendant une durée de 36 heures jusqu'à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Cette durée a été déterminée à la suite de tests de différentes durées comme l'optimum. Les essais ont été réalisés à une température proche de 21°C dans un laboratoire climatisé. Cette valeur de température est cohérente avec celles reportées dans la littérature (Lake et al. 2004, Rowe et al. 2005). Ceci est d'autant plus important que Rowe et al. (2005) ont démontré l'influence de la température sur l'adsorption des COV dans les géotextiles.

L'étalon interne utilisé à des concentrations connues pour déterminer les concentrations du 1,2 dichloroéthane, le trichloroéthylène et le dichlorométhane qui ont des densités supérieures à un est le 1,2 dichloroéthane-d4 tandis que pour le toluène et le benzène dont la densité est inférieure à un l'étalon interne utilisé est le toluène-d8.

Une fois l'équilibre de sorption atteint, une quantité de la solution présente dans les flacons a été diluée et mélangée avec les étalons internes pour obtenir 5mL de solution placée dans des flacons pour analyse headspace de 20mL.

### 2.2.2. Méthodes de mesure

Les COV ont été analysés avec la méthode dite d'espace de tête par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de masse (HS-GC-MS) par étalonnage interne. 5 mL d'échantillon a été incubé à 70°C pendant 10 minutes. 1 mL de la phase gazeuse est injecté dans le GC-MS. L'injection est réalisée en mode "split" avec un débit de gaz de 12 mL/min. La colonne utilisée est une colonne capillaire de type DB-5 de 0,25mm de diamètre interne et de 60m de long.

La séparation chromatographique des COV s'effectue en imposant un débit d'hélium dans la colonne de 1,2mL/min et en utilisant le programme de température suivant: pendant 15 min la colonne est stabilisée à 30°C ensuite on applique un gradient de température de 30°C/min jusqu'à une température de 200°C que l'on maintient pendant 5 minutes.

Les ions m/z 62; 67; 78; 84; 91; 95; 98 ont été choisis respectivement pour le 1,2 dichloroéthane, 1,2 dichloroéthane-d4, benzène, dichlorométhane, toluène, trichloroéthylène, toluène-d8 afin de réaliser la quantification.

Les concentrations des COV sont calculées grâce à l'équation 1 :

$$C = k_i \frac{A_{\text{subs.}}}{A_{\text{inter.}}} C_{\text{inter.}} \quad (1)$$

où C est la concentration calculée du COV étudié,  $k_i$  le coefficient de réponse entre l'étalon interne et le COV à doser,  $A_{\text{subs}}$  l'aire brute du COV,  $A_{\text{inter}}$  l'aire de l'étalon interne utilisé et  $C_{\text{inter}}$  la concentration connue de ce même étalon interne..

### 2.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption linéaire à température constante peut être modélisée par l'intermédiaire d'un facteur de proportionnalité, le coefficient de partition  $K_d$  entre la concentration dans le solide, S, et la concentration à l'équilibre  $C_{\text{eq}}$  comme indiqué dans l'équation 2 :

$$S = 1000K_d C_{\text{eq}} \quad (2)$$

Dans le cadre des travaux présentés dans cet article, nous avons supposé que l'adsorption était linéaire, en lien avec les résultats expérimentaux obtenus.

Les quantités de COV adsorbées sur les géotextiles, S, sont calculées à partir de la différence entre la concentration initiale  $C_0$  mesurée dans le flacon témoin sans géotextile et la concentration à l'équilibre  $C_{\text{eq}}$  multipliée par  $V_1$  la quantité d'eau initiale ajoutée dans les vials en verre :

$$S = \frac{V_1(C_0 - C_{\text{eq}})}{m_{\text{GTX}}} \quad (3)$$

où  $V_0$  représente le volume de liquide contenu dans les flacons et  $V_1$  le volume de liquide minoré du volume occupé par le géotextile.

Le coefficient de partition  $K_d$  en mL/g est déduit des isothermes de sorption par ajustement d'une droite sur les données expérimentales obtenues.

Grâce aux enregistrements automatiques de la température (une toutes les demies heures) au laboratoire, la température a été enregistrée de façon régulière. Pendant la durée de ces batch tests la température moyenne a été de 20,9°C avec un écart type de 0,5 pour 187 enregistrements.

### 3. Résultats des essais d'adsorption

Les résultats expérimentaux obtenus pour les géotextiles GTX 1, GTX 2, GTX 3 et GTX 4 sont représentés respectivement sur les figures 1, 2, 3 et 4. Une synthèse des coefficients de partition obtenus dans cette étude et dans la littérature est présentée dans le tableau 2. On observe que pour les contaminants pour lesquels des données sont disponibles dans la littérature, à savoir le benzène et le toluène, les coefficients de partition sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par Rowe et al. (2005).

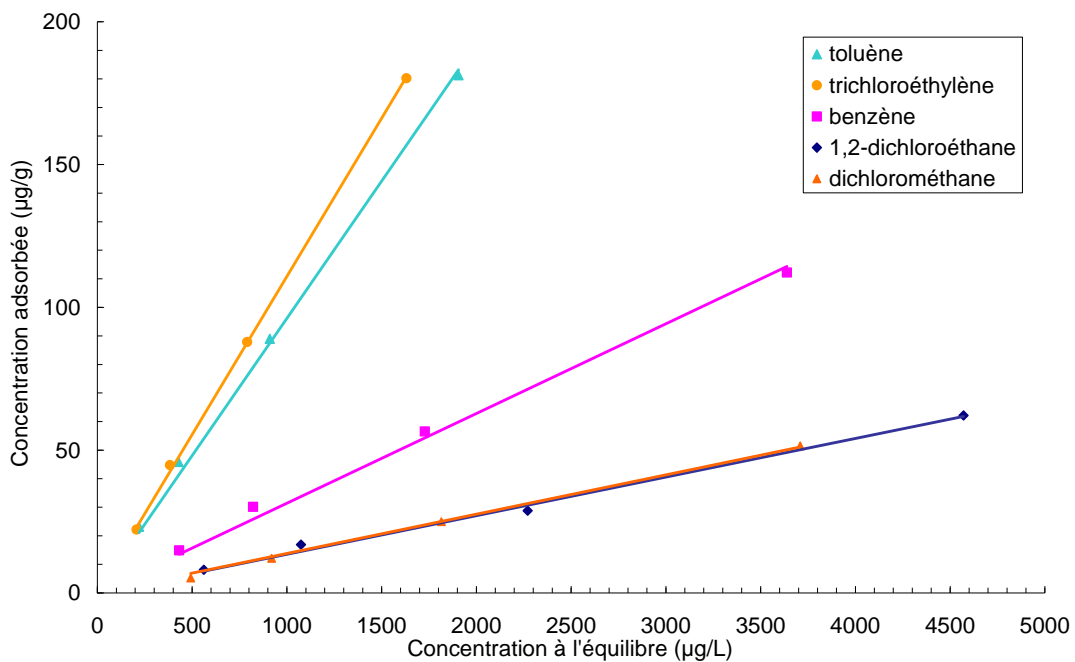


Figure 1. Résultats des essais d'adsorption pour le GTX 1

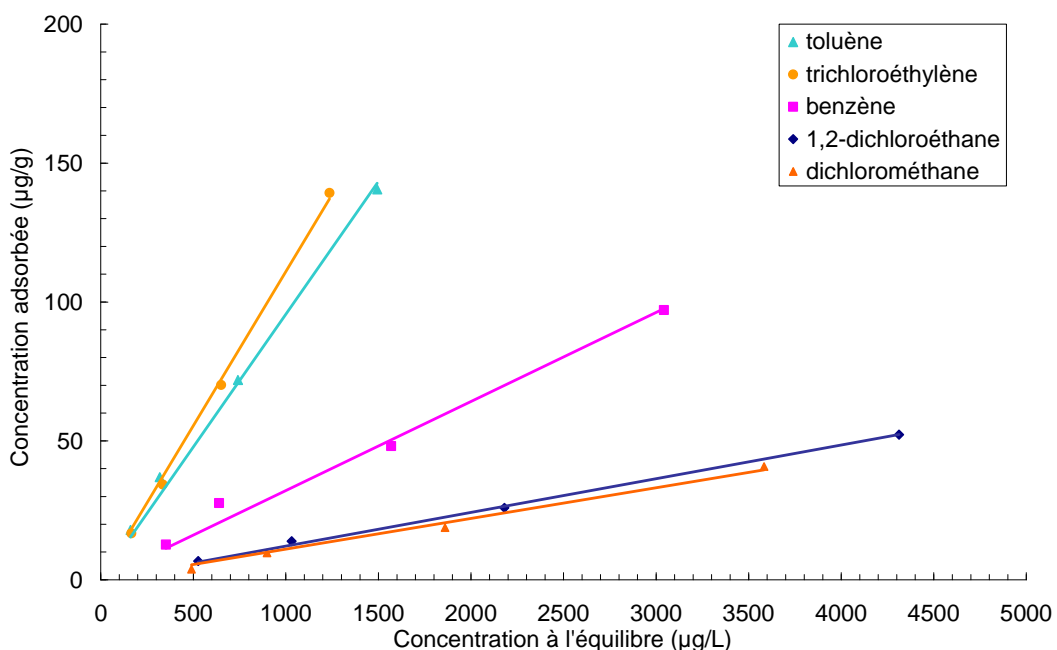


Figure 2. Résultats des essais d'adsorption pour le GTX 2

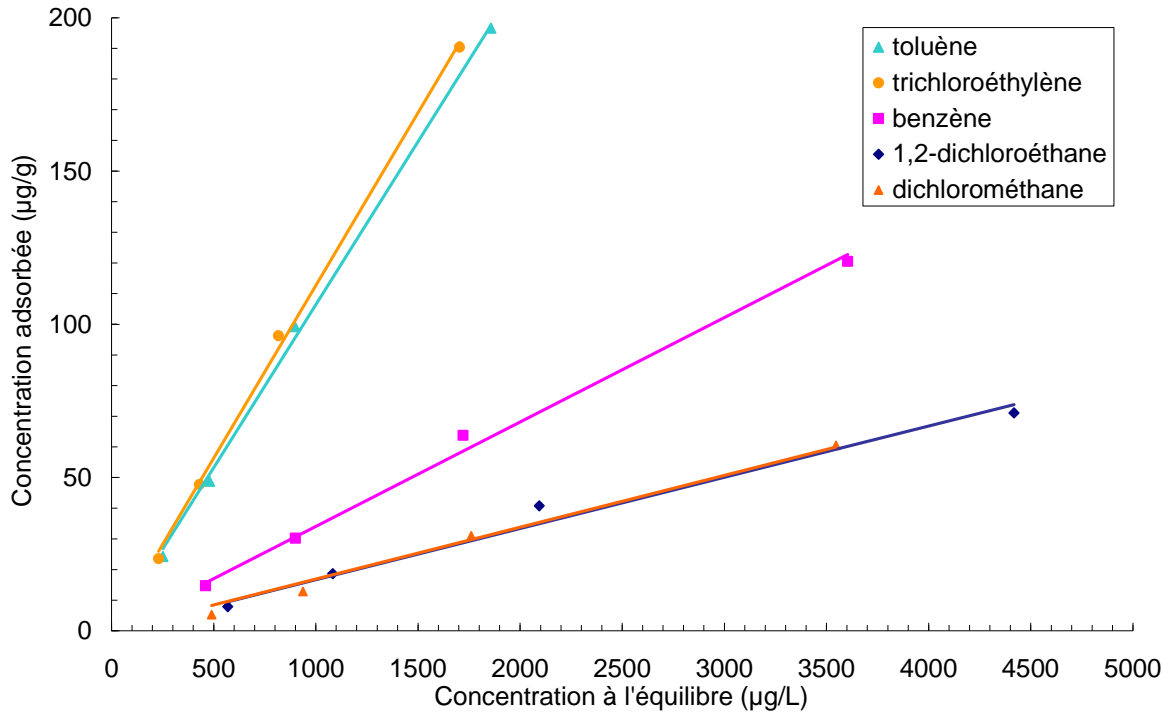


Figure 3. Résultats des essais d'adsorption pour le GTX 3

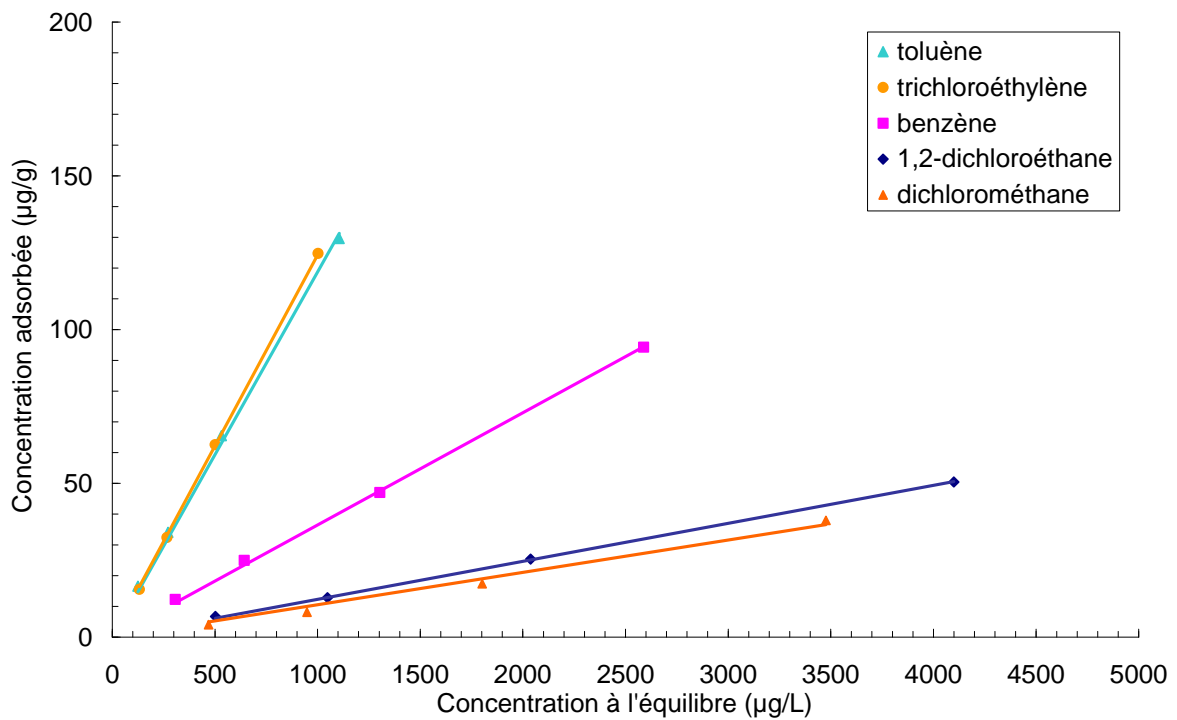


Figure 4. Résultats des essais d'adsorption pour le GTX 4

Tableau 2. Synthèse des coefficients de partition  $K_d$  en mL/g de différents COV pour les géotextiles à 22°C d'après Rowe et al. (2005) et d'après cette étude

Nature du géotextile COV	Non tissé aiguilleté				Tissé	
	GTX 1	GTX 4	GTX inférieur*	GTX supérieur*	GTX 2	GTX 3
1,2-dichloroéthane	14	12			12	17
Trichloroéthylène	111	124			111	113
Benzène	31	37	32,2	25,8	32	34
Dichlorométhane	14	11			11	17
Toluène	96	119	97,4	86,7	96	106

\*d'après Rowe *et al.* (2005)

#### 4. Résultats préliminaires des essais de diffusion

Des essais de diffusion des COV à travers les GSB 1 ont été réalisés dans la cellule en verre présentée à la Figure 5. L'échantillon de GSB est placé entre deux disques poreux en inox fritté maintenus de part et d'autre par un entonnoir percé de trous afin de permettre l'homogénéisation de la concentration dans chacune des chambres de la cellule qui sont séparées par l'échantillon de GSB. Chacun des réservoirs, source et récepteur a un volume de 1,6 L.

La teneur en eau initiale ainsi que la masse de l'échantillon ont été déterminées afin d'ajuster la hauteur du GSB pour atteindre une valeur de volume des vides apparent souhaitée. L'indice des vides apparent du GSB a été défini pour la première fois par Petrov & Rowe (1997) dans le but d'homogénéiser les effets de la variabilité de la masse surfacique de bentonite et d'épaisseur du GTB. L'indice des vides global est défini comme le ratio du volume des vides dans le géotextile et dans la bentonite à teneur en eau naturelle au volume des vides dans le GTB à teneur en eau naturelle. Il correspond au volume des vides remplis d'air rapporté au volume de la bentonite à teneur en eau naturelle. Le détail de la méthode de calcul est présenté dans Petrov & Rowe (1997). La hauteur laissée libre pour le gonflement de l'échantillon a été ajustée de façon fine au moyen de cales en téflon de 0,0015m d'épaisseur. Pour l'essai de diffusion dont les résultats sont présentés ici, l'indice des vides global est égal à 3,51. la contrainte correspondante n'a pas été déterminée, mais est estimée à une dizaine de kilopascals) afin d'éviter l'éclatement de la cellule en verre.

Après mise en place dans la cellule, l'échantillon de GSB est hydraté à l'eau désionisée pendant deux semaines, jusqu'à atteinte de l'équilibre de gonflement. Une charge hydraulique minimale de quelques millimètres est appliquée sur le GSB au cours de cette phase de gonflement. Après un mois d'attente de l'équilibre cationique entre le GSB et l'eau désionisée, les deux réservoirs sont remplis d'eau désionisée, sans application de charge hydraulique. C'est le GSB, par son gonflement, qui réalise sa propre étanchéité le long des parois de la cellule.

Au démarrage de l'essai de diffusion, les COV sont introduits à une concentration connue dans l'un des réservoirs. Puis 1 à 2 1-2mL de solution sont collectés trois fois par semaine dans chacun des réservoirs. Les échantillons sont alors analysés selon la procédure décrite au paragraphe 2.2.2 par chromatographie en phase gazeuse head space avec détecteur de masse (HS-GC-MS). L'évolution temporelle de la concentration normalisée en 1,2-dichloroéthane dans le récepteur est présentée à la figure 6. Le logiciel Pollute v6 (Rowe & Booker 2005) a été utilisé afin de déterminer le coefficient de diffusion dans le GSB par calage. La valeur de coefficient trouvée pour le 1,2-dichloroéthane dans le GSB 1 est égale à  $1.5 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ .

#### 5. Discussion

Nous avons observé la même tendance que Rowe et al. (2005) en ce qui concerne l'évolution des coefficients de partition avec le contaminant. En effet, nous avons constaté que le toluène et le trichloroéthylène ont tendance à fortement s'adsorber, suivis par le benzène et le 1,2-dichlorométhane.

La valeur de coefficient de diffusion mesurée est plus faible que celle donnée par Lake & Rowe (2004) qui variait entre  $2 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  et  $3 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  pour des contraintes de confinement inférieures à 10kPa, pour le dichlorométhane, le 1,2 dichloroéthane, le trichloroéthylène, le benzène et le toluène à 22°C. D'autres tests doivent être réalisés pour déterminer les coefficients de diffusion des autres COV pour lesquels nous avons déterminé les coefficients de partition. Cet écart pourrait être lié à la masse surfacique de bentonite plus importante dans le GSB que nous avons testé.

#### 6. Conclusions

Les résultats des essais d'adsorption conduits sur quatre géotextiles et sur cinq composés organiques volatils ont été présentés dans cet article. Les cinq COV testés étaient le 1,2 dichloroéthane, le benzène, le toluène et le trichloroéthylène. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles données dans la littérature pour le benzène et le toluène, seuls composés pour lesquels la comparaison est possible.

Un essai de diffusion a également été conduit sur un des deux GSB étudiés, à une température de 21°C. Le coefficient de diffusion trouvé pour le 1,2 dichloroéthane est égal à  $1.5 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  et correspond à un indice des vides global de 3,51. Il est légèrement plus faible que ceux donnés dans la littérature, peut être en lien avec la masse surfacique de bentonite plus importante dans l'échantillon que nous avons testé, par comparaison avec ceux des études précédentes.

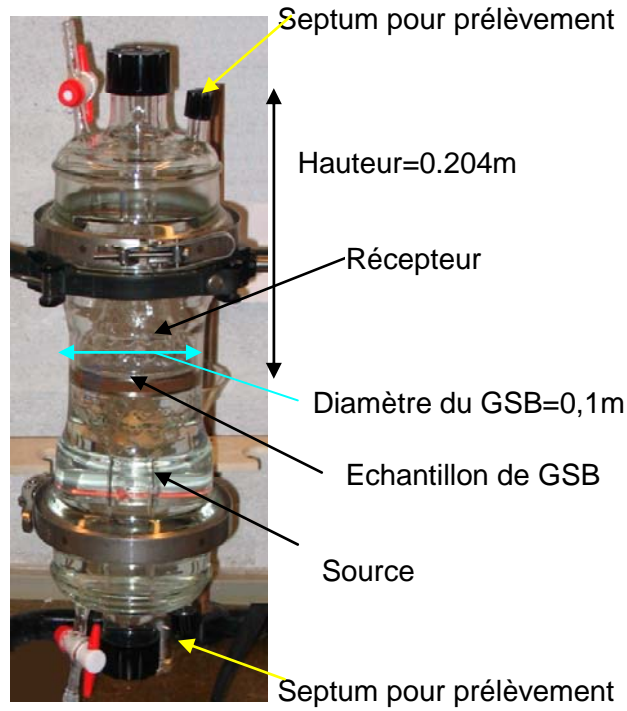


Figure 5. Photographie de la cellule de diffusion

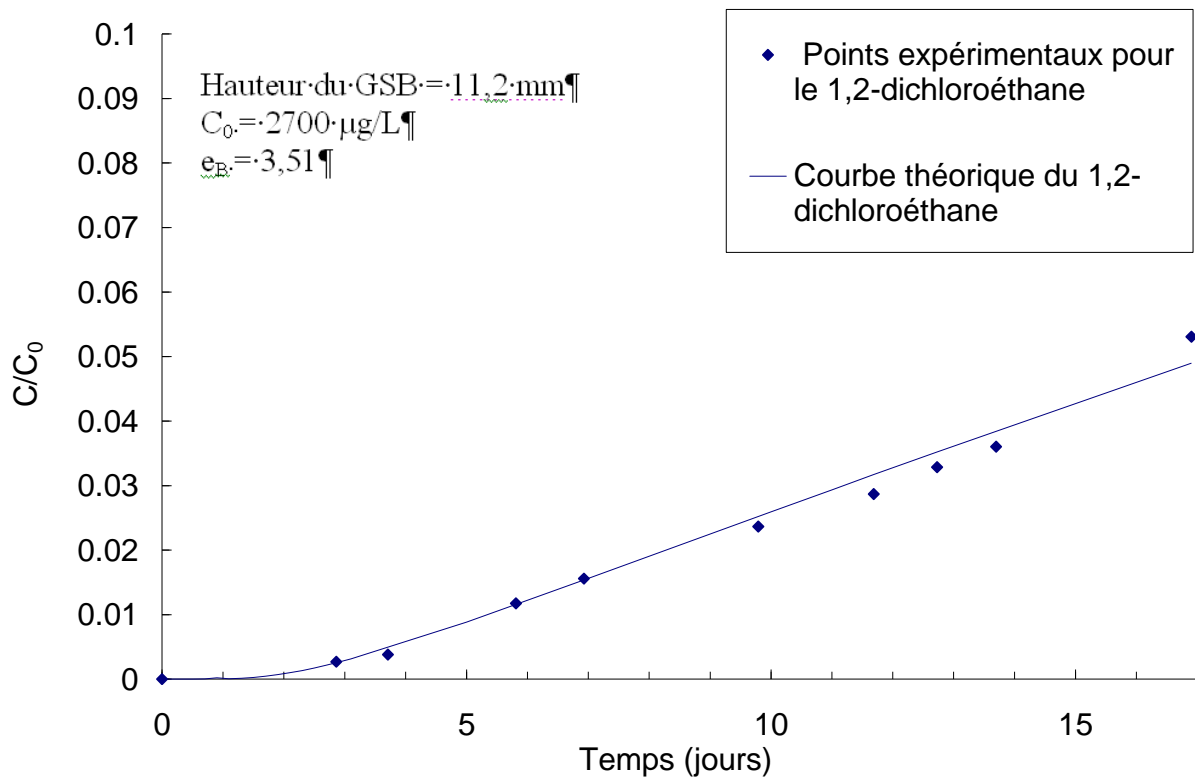


Figure 6. Résultats préliminaires de la diffusion du 1,2-dichloroéthane dans le GSB 1

## 7. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'Ademe pour le financement de la demi-bourse de thèse d'Armel Ganne, ainsi que la région Ile de France et l'agence nationale pour la recherche, pour le financement d'une partie des matériels expérimentaux.

## 8. Références bibliographiques

- Bartelt-Hunt S.L., Burns S.E., Smith J.A. (2003). Sorption of non-ionic organic solutes to two organobentonites as a function of organic-carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2), pp. 251-258.
- Chung J. (2004). Hydraulic conductivity of GCLs permeated with inorganic chemical solutions. PhD. Thesis, University of Illinois, 305 pages.
- Edil T.B. (2007). Is aqueous-phase VOC transport from modern landfills a potential environmental problem? Proceedings Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 October 2007, S. Margherita di Pula, Cagliari, Sardinia, Italy, 8 pages.
- Lake C.B., Rowe R.K. (2000a). Diffusion of sodium and chloride through geosynthetic clay liners. *Geotextiles & Geomembranes*, 18 (2), pp. 102-132.
- Lake C.B., Rowe R.K. (2000b). Diffusion Swelling characteristics of needlepunched, thermally treated GCLs. *Geotextiles & Geomembranes*, 18 (2), pp. 77-102.
- Lake C.B., Rowe R.K. (2004). Volatile organic compound (VOC) diffusion and sorption coefficients for a needlepunched GCL. *Geosynthetics International*, 11(4), pp. 257-272.
- Lake C.B., Rowe R.K. (2005). A comparative assessment of volatile organic compound (VOC) sorption to various types of potential GCL bentonites. *Geotextiles and Geomembranes*, 23(4), pp. 323-347.
- Lorenzetti R.J., Bartelt-Hunt S.L., Burns S.E., Smith J.A. (2005). Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes*, 23, pp. 385-400.
- Petrov R.J., Rowe R.K. (1997). Geosynthetic clay liner-chemical compatibility by hydraulic conductivity testing: factors impacting its performance. *Canadian Geotechnical Journal*, 34(6), pp. 863-885.
- Richards S., Bouazza A. (2007). Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite. *Applied Clay Science*, 37, pp. 133-142.
- Rowe R.K. (2005). Long-term performance of contaminant barrier systems. *Géotechnique*, 55(9), pp. 631-638.
- Rowe R.K., Booker J.R. (2005). POLLUTE v7: Pollutant migration through a non-homogeneous soil. GAEA Environmental Engineering Ltd, Whitby, Canada.
- Rowe R.K., Mukunoki T., Sangam H.P. (2005). BTEX diffusion and sorption for a geosynthetic clay liner at two temperatures. *ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131(1), pp. 1211-1221.