



Adsorption et transport d'un Composé Organique Volatil (COV) dans un sol hygroscopique. Application aux pesticides dans un sol aride.

Samuel Ouoba

► To cite this version:

Samuel Ouoba. Adsorption et transport d'un Composé Organique Volatil (COV) dans un sol hygroscopique. Application aux pesticides dans un sol aride.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT: . tel-00731315

HAL Id: tel-00731315

<https://theses.hal.science/tel-00731315>

Submitted on 12 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2
— Sciences et Techniques du Languedoc —

UNIVERSITÉ DE OUAGADOUGOU
— UFR-Sciences Exactes et Appliquées —

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE OUAGADOUGOU
ET DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2

Spécialité : Mécanique et Génie Civil.
Formation doctorale : Mécanique des matériaux et des milieux complexes,
des structures et des systèmes.
Ecole doctorale : Informations, Structures, Systèmes.

Adsorption et transport d'un Composé Organique Volatil (COV)
dans un sol hygroscopique.
Application aux pesticides dans un sol aride.

par

Samuel OUOBA

Soutenue publiquement le 18 décembre 2009 devant le jury composé de :

Jean-Claude BENET	Professeur des universités	Université Montpellier II	Directeur de thèse
Azita AHMADI SENICHAULT	Professeur des universités	ENSAM TREFLE Bordeaux	Rapporteur
Fabien CHERBLANC	Maître de Conférences	Université Montpellier II	Examineur
Joseph BATHIEBO	Professeur des universités	Université de Ouagadougou	Rapporteur
François ZOUGMORE	Professeur des universités	Université de Ouagadougou	Examineur
André FOULANI	Professeur des universités	Université AM de Niamey	Rapporteur
Jean KOULIDIATI	Professeur des universités	Université de Ouagadougou	Codirecteur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en co-tutelle entre l'université de Ouagadougou et de Montpellier II dans le cadre d'une collaboration.

J'ai pu comprendre durant ces trois années passées entre le LPCE et le LMGC, qu'une thèse est surtout un travail collaboratif de longue haleine qui demande un réel engagement et un sens de responsabilité accru. C'est pourquoi, je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants : Jean-Claude BENET, Fabien CHERBLANC, Jean KOULIDIATI et Naon BETABOALE pour leurs implications professionnelle et personnelle sans faille durant ces trois années.

Merci aux autres membres de mon jury : Azita AHMADI-SENICHAULT, André FOULANI, Joseph BATHIEBO et François ZOUGMORE qui ont accepté la lourde tâche de siéger dans ce jury.

Je tiens à remercier particulièrement Alain CLARY, Gilles CAMP et Yves El KAÏM pour leur participation à la mise en place du dispositif expérimental sans lequel cette thèse n'aurait pas vu le jour. Qu'il me soit permis également d'exprimer ma reconnaissance à François OUEDRAOGO qui m'a beaucoup apporté par les nombreux moments que nous avons partagés ensemble non seulement autour du sol et du numérique mais également sur bien d'autres sujets.

D'une manière générale, je remercie tous les membres de l'équipe CMH du LMGC pour l'espace agréable de travail qu'ils ont mis à ma disposition pour la réussite de cette thèse. Mes pensées vont particulièrement à mes collègues de bureau Jean Philippe GRAS et Baptiste SAINT-CYR pour tous les moments inoubliables et agréables que nous avons passés ensemble. Je pense également à mes collègues du LPCE : DISSA Alfa Omar, OUMINGA Salif, DAHO Tizane, NANA Bernard et du LAME : SAM Raguilnaba et ZOUMA Bernard. Je souhaite de tout cœur remercier affectueusement Reine BONNET-CAUSSE du LMGC et Josiane BOUDA du LPCE pour tous les services qu'elles m'ont rendus pour leur sympathie, leur chaleur humaine et leur dynamisme.

Je remercie chaleureusement le pasteur Robert LOMPO de l'église évangélique de Paspanga ainsi que tous les frères et sœurs de la dite église particulièrement la jeunesse pour leur soutien spirituel qui m'a toujours été d'un grand réconfort dans les moments de doute.

Toutes mes excuses à tous ceux dont les noms n'ont pas été cités ici mais qui n'ont cessé de croire en moi ; je leur suis très reconnaissant.

Je ne saurais terminer ces quelques lignes sans remercier vivement ma famille pour son soutien moral et matériel tout au long de mes études.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières	4
Nomenclature.....	9
Introduction générale.....	13
1. Etude bibliographique sur les pesticides et leurs propriétés.....	20
1.1 Les pesticides.....	21
1.1.1 Introduction : un peu d'histoire.....	21
1.1.2 Qu'est ce qu'un pesticide ?	22
1.1.3 Composition et origine de la toxicité d'un pesticide.....	23
1.1.4 Classification des pesticides.....	23
1.1.5 Les familles de pesticides.....	24
1.1.6 Mode d'application des pesticides sur les cultures	32
1.1.7 Toxicité sur la santé humaine, la faune et la flore.....	32
1.1.8 Destination finale des pesticides après leur utilisation	33
1.1.9 Sources de contamination et interdépendance entre compartiments.....	35
1.1.10 Principales voies de dégradation des pesticides dans le sol.....	39
1.2 Etude des paramètres physico-chimiques des pesticides.....	42
1.2.1 Propriétés physico-chimiques des pesticides en phase aqueuse et pure	43
1.2.2 Isothermes d'adsorption des pesticides	51
1.2.3 Les facteurs influençant l'adsorption des pesticides.....	54
1.2.4 Modes de transfert des pesticides dans le sol.....	56
1.3 Conclusion	63
2. Modélisation des transferts d'un composé volatil dans le sol	65
2.1 L'eau dans le sol	66
2.1.1 Le sol : un milieu hétérogène	66

2.1.2	Paramètres de description d'un sol	66
2.1.3	Etat hydrique d'un sol	68
2.2	Description thermodynamique de l'état de l'eau dans un sol :	
	notion de potentiel chimique	70
2.2.1	Relation de Gibbs : définition du potentiel chimique	71
2.2.2	Relation intégrale ; relation de Gibbs-Duhem	72
2.2.3	Propriété fondamentale des potentiels chimiques	73
2.2.4	Expression des potentiels chimiques.....	73
2.2.5	Application à quelques milieux complexes.....	76
2.3	Mode de transfert d'un composé volatil dans un sol	77
2.3.1	Approche de modélisation d'un sol	77
2.3.2	Notation.....	79
2.3.3	Modèle mathématique de l'équation générale de transport	79
2.4	Application à l'étude des transferts dans un sol pollué par	
	du trichloréthylène (TCE)	80
2.4.1	Le trichloréthylène comme composé modèle	80
2.4.2	Description du système	82
2.4.3	Equation du modèle appliqué au système sol+eau+TCE.....	82
2.4.4	Diffusion en phase gazeuse ou liquide.....	84
2.4.5	Filtration de la phase liquide.....	87
2.4.6	Changement de phase.....	88
2.5	Caractérisation des matériaux.....	91
2.5.1	Caractérisation morphologique des matériaux.....	92
2.5.2	Isothermes de désorption	93
2.5.3	Potentiel de transport de l'eau liquide dans un sol.....	95
2.5.4	Coefficient de perméabilité	97
2.5.5	Coefficient de changement de phase.....	98
2.6	Conclusion	100

3. Etude expérimentale de l'équilibre liquide-gaz102

3.1	Dispositif expérimental. Caractérisation et validation	103
3.1.1	Description du dispositif : l'activimètre.....	103
3.1.2	Mode opératoire	105

3.1.3	Exploitation d'une expérience.....	106
3.1.4	Caractérisation des incertitudes.....	107
3.1.5	Tests de validation.....	110
3.1.6	Etude du volume gazeux en fonction de la teneur en eau	115
3.2	Etude de l'équilibre liquide-gaz d'un composé organique volatil (COV) dans un sol : cas d'une phase pure	119
3.2.1	Pression de vapeur saturante de l'heptane et du TCE	119
3.2.2	Isotherme d'équilibre de l'heptane et du TCE dans un sol	119
3.3	Etude de l'équilibre liquide-gaz dans un sol : cas d'une solution	122
3.3.1	Extension de la méthode	122
3.3.2	Protocole expérimental et mode opératoire.....	123
3.3.3	Détermination de la constante de Henry pour une solution de TCE.....	125
3.3.4	Détermination de la constante de Henry dans le sol	127
3.3.5	Influence du TCE sur l'isotherme de l'eau dans le sol	129
3.4	Conclusion	130
4.	Etude expérimentale du non équilibre liquide-gaz	131
4.1	Changement de phase d'un composé volatil dans un sol	132
4.1.1	Dispositif expérimental	132
4.1.2	Traitement des données expérimentales.....	134
4.2	Exploitation de l'activimètre pour l'étude du changement de phase liquide-gaz sur une surface plane	138
4.2.1	Dispositif expérimental et mode opératoire	139
4.2.2	Modélisation d'une expérience	139
4.2.3	Etude du transfert de matière	140
4.2.4	Etude du transfert de chaleur.....	143
4.2.5	Expérience de changement de phase sur 5 solutions aqueuses d'activités différentes à surface plane.....	144
4.2.6	Expérience de changement de phase du TCE à surface plane à diverses pressions	149
4.3	Changement de phase dans un sol pour l'heptane et le TCE dans le domaine proche de l'équilibre	154
4.3.1	Résultats sur du TCE pur dans un sol aux températures de 20° et 30°C	155

4.3.2	Influence de la température sur le coefficient de changement de phase	157
4.3.3	Comparaison des coefficients de changement de phase de l'eau, de l'heptane et du TCE	158
4.3.4	Changement de phase dans un sol pour le TCE dans le domaine loin de l'équilibre.....	159
4.4	Changement de phase du TCE dissout dans un sol	160
4.5	Conclusion	162
5.	Modélisation numérique et validation expérimentale.....	163
5.1	Introduction	164
5.1.1	But de l'étude de simulation	164
5.1.2	Ecriture d'un modèle mathématique	165
5.1.3	Méthode des volumes finis	165
5.2	Définition du système, hypothèses, choix des variables, équations du modèle	166
5.2.1	Définition du système, hypothèses, choix des variables	166
5.2.2	Equation du modèle	167
5.3	Discretisation des équations de transport	170
5.3.1	Discretisation de l'équation de transfert d'eau liquide	172
5.3.2	Discretisation de l'équation de transfert de la vapeur d'eau	174
5.3.3	Discretisation de l'équation de transfert du TCE en phase aqueuse	175
5.3.4	Discretisation de l'équation de transfert de la vapeur du TCE	177
5.3.5	Conditions initiales.....	177
5.3.6	Conditions aux limites	178
5.4	Résultats expérimentaux et validation du modèle numérique :	
	cas du transfert d'eau seule	180
5.4.1	Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées.....	181
5.4.2	Comparaison entre profils expérimentaux et simulés	182
5.5	Simulation numérique des phénomènes d'atténuation naturelle du TCE	
	dans la couche superficielle d'un sol à faible teneur en eau	186
5.5.1	Présentation du système et programme de simulation	186
5.5.2	Effet de la teneur en eau initiale, w_0	187
5.5.3	Effet de la concentration initiale en TCE, C_{T0}	188
5.5.4	Effet de la hauteur de colonne de sol	191

5.5.5	Vérification de l'hypothèse de l'équilibre local : étude paramétrée	194
5.5.6	Importance de la prise en compte du changement de phase du TCE.....	197
5.5.7	Influence de la constante de Henry : application à quelques pesticides	198
5.6	Conclusion	201
Conclusion générale		202
Annexe A		205
Annexe B		214
Annexe C		217
Références bibliographiques		219

Nomenclature

Symboles de sommation

α	Indice relatif à une phase du milieu
i	Indice relatif à un constituant de la phase
$\sum$	Sommation sur toutes les phases
$\sum_{\alpha}$	Sommation sur tous les constituants d'une phase

Symboles latins

D	Dissipation associée aux phénomènes irréversibles	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_D	Dissipation associée à la diffusion des constituants	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_E	Dissipation associée à la conduction électrique	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_F	Dissipation mécanique associée aux interfaces	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_M	Dissipation mécanique associée au comportement rhéologique des phases	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_R	Dissipation associée aux réactions chimiques	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_T	Dissipation thermique	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
D_{FD}	Dissipation associée aux mouvements des phases	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
E	Energie totale du milieu	$[J]$
f	Composantes de la densité massique de force agissant sur le milieu	$[N.kg^{-1}]$
f_a	Composantes de la densité massique de force agissant sur une phase	$[N.kg^{-1}]$
f_{ai}	Composantes de la densité massique de force agissant sur un constituant	$[N.kg^{-1}]$
g	Composantes de l'accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$
h	Hauteur de l'échantillon de sol	$[m]$
h_{ai}	Densité massique d'enthalpie d'un constituant	$[J.kg^{-1}]$
i_a	Composantes de la densité de courant électrique conducteur	$[A]$
I	Composantes de la densité de courant électrique	$[A]$
J_{ai}	Composantes du flux de diffusion d'un constituant	

	par rapport à sa phase	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
J_q	Composantes du vecteur courant de chaleur	$[J.m^{-2}.s^{-1}]$
K	Conductivité hydraulique	$[m.s^{-1}]$
L_v	Coefficient phénoménologique associé à la diffusion de la vapeur d'eau	$[SI]$
L_L	Coefficient phénoménologique associé à la filtration de la phase liquide [SI]	$[SI]$
C_p	Chaleur massique	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
M_i	Masse molaire d'un constituant i	$[kg.mol^{-1}]$
m_i	Masse d'un constituant i	$[kg]$
n_i	Nombre de moles de soluté	$[mol]$
$\mathcal{P}$	Puissance des efforts extérieurs	$[J.s^{-1}]$
$\mathbf{P}$	Composantes de la quantité de mouvement du milieu	$[kg.m.s^{-1}]$
P_l	Pression interstitielle (pression de la phase liquide à l'échelle des pores)	$[Pa]$
Q	Taux de chaleur reçue	$[J.s^{-1}]$
r	Densité volumique du taux de chaleur reçue	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
R	Constante des gaz parfaits	$[J.K^{-1}.mol^{-1}]$
S	Entropie du milieu	$[J.K^{-1}]$
s_α	Densité massique d'entropie d'une phase	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
$s_{\alpha i}$	Densité massique d'entropie d'un constituant	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
t	Temps	$[s]$
T	Température absolue	$[K]$
T_α	Température d'une phase	$[K]$
$T_{\alpha i}$	Température d'un constituant	$[K]$
u_α	Densité massique d'énergie interne d'une phase	$[J.kg^{-1}]$
$u_{\alpha i}$	Densité massique d'énergie interne du constituant	$[J.kg^{-1}]$
U	Energie interne du milieu	$[J]$
H	Enthalpie	$[J]$
G	Enthalpie libre	$[J]$
v_l	Vitesse du liquide	$[m.s^{-1}]$
v_α	Composantes de la vitesse d'une phase	$[m.s^{-1}]$
$v_{\alpha i}$	Composantes de la vitesse d'un constituant	$[m.s^{-1}]$
V	Volume élémentaire représentatif (VER)	$[m^3]$
V_α	Volume occupé par une phase dans le VER	$[m^3]$
$V_{\alpha i}$	Volume occupé par un constituant dans le VER	$[m^3]$
w	Teneur en eau	$[.]$
w_T	Teneur en TCE	$[.]$

a_w	Activité de l'eau	[.]
θ_ℓ	Teneur en liquide	[.]
S_r	Degré de saturation	[.]
x_i	Fraction molaire d'un constituant	[.]
$Y_{\alpha i}$	Fraction massique d'un constituant	[.]
z	Composante verticale de l'espace	[m]
Z	Charge électrique massique du milieu	[C.kg ⁻¹]
Z_α	Charge électrique massique d'une phase	[C.kg ⁻¹]
$Z_{\alpha i}$	Charge électrique massique d'un constituant	[C.kg ⁻¹]
C_i	Concentration d'un constituant	[kg.m ⁻³]
S_i	Solubilité d'un constituant	[kg.m ³]
K_H	Constante de Henry	[Pa.m ³ .mol ⁻¹]
D_α	Coefficient de diffusion d'une phase	[m ² .s ⁻¹]
$D_{\alpha i}$	Coefficient de diffusion d'un constituant	[m ² .s]

Symboles grecs

$\gamma_{\alpha i}$	Composantes de l'accélération d'un constituant	[m.s ⁻²]
δ	Composantes du tenseur de Kronecker	[.]
ε	Composantes du tenseur des déformations de la matrice poreuse	[.]
ε_α	Composantes du tenseur des déformations linéarisées	[.]
τ	Coefficient de de tortuosité d'un milieu	[.]
λ_α	Composantes de la source de quantité de mouvement d'une phase en provenance des autres phases	[kg.m ⁻² .s ⁻²]
μ	Viscosité dynamique de la phase liquide	[N.s.m ⁻²]
$\mu_{\alpha i}$	Potentiel chimique d'un constituant	[J.kg ⁻¹]
$\mu_{\alpha i}^+$	Potentiel chimique de référence d'un constituant	[J.kg ⁻¹]
Π	Pression osmotique	[Pa]
λ	Conductivité thermique	[W.K ⁻¹ m ⁻¹]
ρ	Masse volumique du milieu	[kg.m ⁻³]
ρ_α	Masse volumique apparente d'une phase	[kg.m ⁻³]
$\rho_{\alpha i}$	Masse volumique apparente d'un constituant	[kg.m ⁻³]
ρ_α^*	Masse volumique réelle d'une phase	[kg.m ⁻³]
$\hat{\rho}_\alpha$	Densité d'apport de masse à une phase en provenance des autres phases	[kg.m ⁻³ .s ⁻¹]
$\hat{\rho}_{\alpha i}$	Densité d'apport de masse à un constituant en provenance des autres constituants	[kg.m ⁻³ .s ⁻¹]

σ	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy du milieu	$[Pa]$
σ_α	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy d'une phase	$[Pa]$
$\bar{\sigma}_\alpha$	Composantes de la partie réversible du tenseur des contraintes d'une phase	$[Pa]$
$\hat{\sigma}_\alpha$	Composantes de la partie irréversible du tenseur des contraintes d'une phase	$[Pa]$
n	Porosité du milieu poreux	$[\cdot]$
ϕ_α	Fraction volumique occupée par une phase	$[\cdot]$
Φ	Potentiel électrique	$[V]$
$\Phi_{\alpha i}$	Flux de matière d'un constituant	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
Φ_α	Flux de matière d'une phase	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
χ	Densité volumique d'entropie	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
ψ	Densité massique d'énergie libre du milieu	$[J.kg^{-1}]$
ψ_α	Densité massique d'énergie libre d'une phase	$[J.kg^{-1}]$
$\psi_{\alpha i}$	Densité massique d'énergie libre d'un constituant	$[J.kg^{-1}]$
Ψ	Energie libre	$[J]$

Introduction générale

Le sol : un milieu fragile

Longtemps considérés comme ayant une capacité d'absorption illimitée, les sols ont de plus en plus de nos jours des difficultés à répondre aux fonctions multiples et vitales qui sont les leurs : production de biomasse agricole et forestière, milieu de vie, régulateur de l'écosystème. C'est dire que la conception selon laquelle les sols seraient capables d'absorber, sans modification significative, les déchets de l'activité humaine, est de plus en plus rejetée à la lumière des nouvelles préoccupations concernant l'environnement, de sa protection et de son aménagement.

Milieu vivant et complexe, le sol remplit des fonctions multiples essentielles et capitales pour l'équilibre écologique. D'une extrême diversité, les spécialistes en dénombrent 320 types dans la communauté européenne [IP/061241; Bruxelles 2006]. La couverture de sol, épaisse de quelques mètres a toujours été le siège de l'activité animale et végétale et le support de l'homme. C'est par elle que traversent également les eaux pluviales qui alimentent les eaux souterraines. Cette couche doit être contrôlée et réhabilitée lors de l'introduction de substances nuisibles qui risqueraient d'altérer ses caractéristiques.

D'après la déclaration de IP/061241 Bruxelles [2006], *«Les sols constituent un excellent exemple de la nécessité d'une réflexion globale et d'une action locale. C'est la raison pour laquelle nous proposons un cadre commun au niveau de l'Union Européenne fixant à tous des conditions équivalentes dans la recherche du même degré de protection des sols pour l'ensemble de l'Union, tout en laissant aux États membres une marge suffisante pour la prise en compte des situations nationales dans l'application des mesures. Nous voulons faire en sorte que les citoyens d'aujourd'hui et ceux de demain puissent utiliser des sols capables de remplir un large éventail de fonctions différentes et nous fournissant tous les services dont nous avons besoin»*. A travers cette déclaration, nous comprenons bien que les sols constituent une des ressources les plus précieuses de la planète dont nous avons l'«obligation» et le «devoir» de protéger non seulement pour nous même mais aussi et surtout pour les générations futures.

Les pesticides dans l'environnement : problématique et enjeux socio économiques

Les pesticides sont un groupe de substances hétérogènes du point de vue de leur cible, de leur structure chimique, de leur mode d'action et de leur toxicité. On entend souvent parler de biocides, de biopesticides, de produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques. Il paraît qu'aucun de ces termes ne convient très parfaitement.

Pour le Comité Sahélien des Pesticides (CSP), dont est membre le BURKINA FASO, le pesticide est défini comme une substance ou association de substances destinée à repousser, maîtriser ou contrôler les organismes nuisibles y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux. On s'aperçoit bien que ces substances sont utilisées pour obtenir un supplément alimentaire ainsi que pour protéger les hommes contre certaines maladies [Feigenbrugel et al., 2004 ; Cetin et al., 2006 ; Jennings, 1991]. On estime de nos jours que 50% de la population mondiale ne reçoit pas une ration alimentaire suffisante ; l'Afrique étant le continent le plus touché [Gilles, 1991].

D'après la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture), c'est jusqu'à 50% de la production de coton des pays industrialisés qui seraient détruits en l'absence de traitement. [Fournier, 1988].

En effet, la production agricole mondiale subit une baisse de 40% dues aux dégâts des parasites et des ravageurs des cultures [El Bakouri, 2002]. Ces pertes sont plus importantes dans les pays en voie de développement. En Afrique par exemple, la production agricole subit une perte annuelle de 42% dont 13% sont imputables aux insectes, 13% aux maladies fongiques et 16% aux mauvaises herbes [Gilles, 1991]. En 1935, dans le domaine de la santé, on dénombrait 6000 cas de peste en Afrique. A la suite de traitement raticide, on n'en dénombrait plus que 4000 cas en 1949 [Lamrini, 1978].

Toutes ces raisons expliquent donc l'utilisation de plus en plus croissante des pesticides dans le monde [Fernández-Alba et al., 2002] surtout dans les pays en voie de développement comme dans la plupart des pays d'Afrique où l'autosuffisance alimentaire reste jusqu'à nos jours une équation difficile à résoudre.

On peut donc conclure avec certains auteurs que les pesticides ne sont pas diffusés seulement qu'en agriculture mais un peu partout comme par exemple à la maison (insecticides) ou même chez le jardinier amateur. En un mot, chacun est responsable des émissions polluantes [Bouzaza et al., 2005]. Or, ces substances sont très volatils et peuvent se retrouver à plusieurs kilomètres de leur lieu d'application [Gautier et al., 2003 ; Cetin et al., 2006 ; Feigenbrugel et al., 2004a,b ; Sethunathan et al., 2002 ; Siddique et al. 2003].

Le Burkina Faso, d'une population de près de 14 millions d'habitants, est un pays enclavé et essentiellement agricole. Sa population est majoritairement rurale et vit des produits de l'agriculture. L'alimentation est basée principalement sur les cultures vivrières dont le mil, le sorgho, le maïs et le riz. Au total, plus de 3.800 000 hectares de céréales sont emblavés pour chaque campagne agricole. Cependant les ravageurs de ces cultures occasionnent des pertes énormes estimées à plus de 300 000 tonnes par an soit près de 15% de la production nationale. Le produit national brut repose principalement sur cette activité qui occupe 75% de la population active [MAHRHB , 2004].

Le Burkina Faso, connaît également depuis ces cinq dernières années une invasion de criquet pèlerin marquée par l'arrivée presque chaque année d'essaims matures dans les provinces nord du pays (Soum, Oudalan, Seno). En 2005 par exemple, de nombreux essaims ont envahi les cultures et les pâturages dans les Provinces de l'Oudalan, du Soum, du Seno, du Yagha, du Sanmatenga, du Namentenga, et du Lorum. Les superficies infestées pour la même année ont été évaluées à 109.000 ha dont 16.300 ha ont été traités. Plus d'un cinquième du territoire national a été touché cette année par l'invasion. Une centaine de villages et hameaux de cultures ont été sérieusement affectés. Les quantités de pesticides utilisés

(deltamethrine, trolomethrine, fenitrothion et le chlorpyrifos-ethyl) pour les traitements ont été estimées à plus de 18.300 litres à la mi-octobre de la même année [MAHRHB, 2004].

Cependant, on sait que certains pesticides possèdent une toxicité aiguë très importante [Awasthi et al., 1999]. D'autres sont très redoutables par suite de leur toxicité à long terme [Feigenbrugel et al., 2004 ; Cetin et al., 2006 ; Gautier et al., 2003 ; Kathpal et al., 1997 ; Awasthi et al., 2000] ou la toxicité qu'ils acquièrent par suite de leur accumulation dans l'environnement et de leur concentration progressive dans les organismes. L'un des dangers majeurs est qu'ils sont très souvent sur-dosés par rapport aux prescriptions du fabricant et utilisés sans qu'aucun minimum de précautions ne soient prises. Cette façon d'utiliser les pesticides présente plusieurs inconvénients pour l'homme, les animaux et les plantes [El Bakouri, 2002 ; Jennings, 1991]. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs présenté l'utilisation abusive de certains pesticides comme une conséquence de premier déséquilibre environnemental pouvant être toxique aussi bien pour les animaux, les hommes, les plantes et les organismes utiles à l'homme [Gautier et al., 2003 ; Feigenbrugel et al., 2004 ; Cetin et al., 2006 ; Savadogo, 2001]. Plusieurs cas d'intoxication ont été rapportés dans la littérature [Ramade, 1992].

La situation devient particulièrement critique lorsque les pesticides pénètrent dans le sol par des processus de transfert (en phase aqueuse ou gazeuse) et se concentrent par le biais de processus de bioaccumulation, de bioamplification ou de biogéochimie. Ce qui constitue à long terme une menace sérieuse pour la nappe phréatique et les eaux de boisson.

La communauté microbienne joue certes un rôle essentiel dans le processus de dégradation des substances organiques tels que les pesticides [Yu – Yunlong et al., 1997 ; Bhat et al., 1998]. Cependant, les données bibliographiques sur les résidus non assimilés restent parfois indisponibles. C'est pourquoi nous estimons qu'il serait intéressant de comprendre les mécanismes physiques qui vont conditionner le devenir de la quantité de pesticide restante dans le sol. En effet, l'état de pollution d'un sol va jouer un rôle prépondérant dans le contrôle de la production des cultures et dans la qualité des eaux de surfaces et des nappes souterraines [Jantunen et Bidleman, 2000 ; Chen et al., 2005 ; Kumar et Philip, 2005]

Définition d'une pollution environnementale

Quand on parle de pollutions environnementales, surtout en ce qui concerne les sols, on est confronté tout d'abord à la définition précise de « pollution ». Celle-ci peut se faire en fonction de la présence dans le sol d'une molécule organique xéno biotique ou en fonction de ses effets sur une fonction ou une activité donnée du sol [Martinelli, 1999]. Différentes définitions de la pollution environnementale sont données dans la littérature. D'après Juste cité dans Baize [1997] et repris dans Delmas [2000], « contamination » doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effet apparent pour l'environnement. Par conséquent, il souhaite que l'on emploie le terme « pollution » lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement. On retient de cette définition que la pollution est vue comme étant :

- un accroissement des teneurs en polluant suite aux activités humaines, locales ou générales,
- un accroissement du risque de nuire aux fonctions des sols naturels.

Pour Ramade [1993], le contaminant est un polluant présent à des quantités décelables dans l'environnement.

Pour [Rivière \[1998\]](#), le polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants.

Toutes ces définitions s'accordent à dire que les termes « polluant » et « contaminant » peuvent être considérés comme des synonymes et de ce fait, il n'y a aucune ambiguïté à employer l'un à la place de l'autre et vice – versa.

Nature et origine des polluants organiques des sols

Les substances polluantes des sols sont classées en trois catégories [\[Ghasemzadeh, 2006 ; BRGM, 2000\]](#) : métalliques, minéraux, et organiques. En se Basant sur le guide méthodologique britannique (BSI DD, 1988), [Bouazza et Delage \[2005\]](#) ont identifié 3 familles de polluants qui sont:

- (1) *les polluants chimiques solubles* : acides, bases, nitrites (engrais), sulfates, fluorures (industrie chimique et de l'aluminium), chlorures, cyanures (usines à gaz, pétrochimie, traitement de surface, traitements de minerais), détergents et tensioactifs (nettoyages domestiques et industriels), pesticides, ... ;
- (2) *les métaux lourds* : cadmium, manganèse, cobalt, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel et zinc auxquels on associe également l'arsenic. Ils proviennent essentiellement des fuites de centres de stockage de déchet industriels et urbains et de retombées atmosphériques de fumées industrielles et d'incinération des déchets ; le ruissellement et l'infiltration localisée et chronique d'eau de pluie sur un toit de bâtiment en zinc peuvent aussi être la source d'une telle pollution ;
- (3) *les composés hydrocarbonés* : Ce sont des dérivés du pétrole brut et comprennent l'ensemble des carburants utilisés dans l'industrie, la production d'énergie et les transports comme l'essence, le kérosène, les gazoles légers et lourds, les huiles. Les matières en suspension regroupent toutes les matières insolubles : matières minérales ; matières organiques issues de la décomposition de matières animales et végétales ; les micro-organismes. Les pollutions inorganiques sont principalement les métaux, les nutriments et les sels. Les polluants organiques sont constitués de l'ensemble des molécules à base de carbone, d'hydrogène, et dans une moindre mesure d'oxygène et d'azote. Ils proviennent principalement de trois ensembles d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques, ...), urbaines (transport, gestion et traitement des déchets), et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires). On estime d'ailleurs que les pourcentages des intoxications professionnelles agricoles dues aux pesticides sont de 9% pour les herbicides, 13% pour les fongicides, 43% pour les insecticides et 35% pour les autres [\[CSP, 1999\]](#). En France, dans le domaine agricole par exemple, l'utilisation des fongicides est prédominante (environ 50% des tonnages utilisés) [\[Feigenbrugel, 2005\]](#). Les herbicides représentent 30% des tonnages utilisés tandis que les insecticides correspondent à un faible pourcentage. Dans tous les cas, les quantités de pesticides utilisés diffèrent selon qu'on se place à l'échelle nationale ou régionale [\[Feigenbrugel, 2005\]](#).

Mis à part les hydrocarbures aliphatiques et les pesticides, d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans les sols. Ils peuvent être regroupés dans les quatre familles suivantes :

- *Les polychlorobiphényles (PCB) ;*
- *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ;*

- Les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzo-furanes (PCDF) ;
- Les composés organiques volatiles (COV).

L'un des plus grands problèmes au niveau analytique est que le suivi des pesticides dans l'environnement est complexe [El Bakouri, 2002]. D'une part, cela demande des techniques d'analyses spécifiques coûteuses, d'autre part, il existe une grande diversité de matières actives nécessitant des capacités analytiques très différentes. Certaines matières actives sont très difficiles à analyser car elles ont des caractéristiques physico-chimiques qui rendent leur extraction ou leur détection difficiles. Le problème devient encore plus complexe si l'on s'intéresse aussi à l'analyse des produits de dégradation qui peuvent être parfois plus toxiques que le pesticide lui-même.

Objectifs et structure de la présente étude

Le monde entier affiche aujourd'hui l'intention de passer à un développement durable conçu dans l'intérêt des générations futures. Cependant, la mise en place d'un dispositif de réglementation et de politique d'aménagement pour la protection de l'environnement et des ressources qui lui sont associées dans une région ne peut se faire que si l'on dispose de données scientifiques fiables et suffisantes provenant de la région elle-même. C'est pourquoi nous estimons que le choix de ce sujet revêt d'une grande importance pour les pays africains en général et pour le Burkina Faso en particulier; deuxième producteur de coton en Afrique et utilisant plus de deux millions de litres de pesticide par an.

Notre objectif est d'analyser et de décrire mathématiquement le transport de polluants dans la couche superficielle d'un sol. Nous nous limiterons aux phénomènes physico-chimiques ce qui signifie que nous ne prenons pas en compte la dégradation des substances par les micro-organismes.

En effet, la description et la prévision des transferts de masse (eau, substances polluantes, etc.) et de chaleur dans les couches superficielles du sol revêtent une importance certaine dès qu'il s'agit de résoudre des problèmes concrets liés aux sciences environnementales telles que l'hydrologie, l'agronomie, la climatologie, le génie civile et sanitaire, la pollution, etc. C'est en effet dans la partie du sol appelée classiquement zone non saturée, interagissant d'une part avec l'atmosphère d'autre part avec les aquifères où se situent les réserves en eau et en substance nutritives pour les plantes, qu'à lieu l'essentiel des transferts conduisant à l'évapotranspiration, l'infiltration et la recharge des nappes à surface libre [Vauclin, 1994]. L'idée selon laquelle cette tranche de sol puisse constituer un « filtre vivant » capable de retenir et de dégrader en totalité et de façon pérenne les substances potentiellement polluantes voir toxiques qui lui sont appliquées, a fait place ces dernières années à une réalité douloureuse ; leur migration vers la biosphère et l'environnement plus profond apparaît de plus en plus comme une évidence à la probabilité d'occurrence importante.

La compréhension des phénomènes est rendue complexe par le fait qu'il s'agit d'étudier des processus couplés, essentiellement non linéaires dans un milieu polyphasique (eau-air-solide) susceptible de se déformer et dans lequel les teneurs en fluide varient dans le temps et dans l'espace sous l'action conjuguée de variation d'énergie mécanique et thermique avec possibilité de changement de phase et d'échanges physico – chimique entre phases.

C'est pour toutes ces raisons que toute tentative d'interprétation et de prédiction du comportement dynamique d'une substance polluante (pesticides ou autres composés

organiques volatils), dans les sols en vue de mieux comprendre et de mieux contrôler le processus de son atténuation naturelle, doit s'appuyer sur une modélisation et doit être précédée d'une mise en évidence en laboratoire des paramètres essentiels à l'appréhension du phénomène. Car, appliquer un modèle et l'adapter à des situations diverses exige en effet une connaissance très approfondie des mécanismes physico-chimiques impliqués dans les différents processus qui sont à la base de son élaboration. La plupart des travaux qui traitent de la question de la pollution ou de la dépollution des sols dans la littérature et qui utilisent une approche classique de l'étude du mouvement par convection et dispersion des solutés en phase liquide dans un milieu poreux considèrent que cette phase est continue dans le milieu poreux et participe intégralement et instantanément à l'écoulement [Bohy, 2003 ; Crevoisier, 2005 ; Dridi, 2006 ; Martinelli, 1999 ; Yra, 2006 ; Margoun, 2003 ; Jeannin, 1996 ; Benremita, 2002]. Ce type de transfert est généralement dû à la filtration de la phase liquide ; un phénomène qui se produit dans la zone saturée du sol et est bien décrit par la loi de Darcy ; la phase gazeuse étant quasi inexistante. Dans les sols arides (sols à faible teneur en eau) par contre cette loi est difficilement applicable et il faut tenir compte du fait que le composé et l'eau se retrouvent, soit sous forme liquide (adsorbé, lié ou libre), soit sous forme gazeuse. Dans ces conditions seules sont prioritaires les forces de liaison des fluides avec la phase solide, les forces gravitaires et les transferts par filtration et par diffusion décrits par la loi de Fick auxquels viennent s'ajouter les mécanismes de changement de phase.

Le but de ce mémoire est de s'intéresser effectivement à cette zone dite « non saturée » constituée par la partie superficielle du sol qui interagit avec l'atmosphère. Il s'agira donc de se pencher sur l'étude d'un certain nombre de mécanismes qui se produisent essentiellement dans cette zone du sol pour les faibles teneurs en eau (domaine hygroscopique) ; c'est en effet dans cette zone qu'ont lieu l'essentiel des phénomènes d'Atténuation Naturelle (AN). Il sera donc question d'étudier comment les effets hygroscopiques modifient le comportement d'un composé organique volatil dissout dans la phase aqueuse afin de proposer un modèle numérique de transfert de polluants dans un sol aride. Pour ce faire, il sera d'abord question dans un premier temps de présenter sommairement les aspects fondamentaux de la méthode classique pour la description des processus de transfert dans les sols à partir des lois de conservation de masse afin de l'adapter à des situations de non saturation. Ensuite, viendra l'étude du changement de phase liquide-vapeur et son couplage avec les mécanismes de transfert en phase liquide et gazeuse. L'intérêt pour nous d'étudier le changement de phase tient au fait que la plupart des données bibliographiques montrent que la volatilisation est l'un des processus essentiels qui contrôle l'Atténuation Naturelle des Composés Organiques Volatiles (COV) dans la zone non saturée [Ostendorf et Kampbell, 1991 ; Lahvis et al., 1999]. Plusieurs tests en laboratoire ont effectivement confirmé ces résultats [Jin et al., 1994 ; El-Farhan et al., 1998]. Il reste donc à se demander si ce changement de phase est suffisamment rapide comme le pensent certains auteurs pour qu'à tout instant il y ait équilibre thermodynamique entre le liquide et sa vapeur. Sinon, il va falloir trouver des lois appropriées pour décrire ce phénomène. Afin d'entreprendre et de réussir cette tâche, ce mémoire est structuré en cinq choix de chapitres :

- ✚ La première partie fera l'objet d'une étude bibliographique sur les pesticides afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques, leur impact sur l'environnement en raison de leur toxicité, leurs effets écologiques, leurs risques toxicologiques et leur interaction avec le milieu poreux,
- ✚ La deuxième partie sera consacrée à la modélisation des transferts de matière dans les sols. Cette étude va nous permettre de mieux comprendre les différentes lois qui régissent les principaux phénomènes pouvant jouer un rôle essentiel dans les

transferts : mécaniques (cinématiques, dynamiques, statiques), hydrauliques ainsi que les lois de conservation (matière, énergie, quantité de mouvement, entropie, etc.). Dans cette partie également, nous allons consacrer une place importante à la caractérisation et à l'instrumentalisation des sols étudiés afin d'en déterminer les propriétés physico-chimiques,

- ✚ Dans la troisième partie, nous présenterons le matériel et le dispositif expérimental utilisés pour les essais expérimentaux. Des résultats expérimentaux sur des isothermes d'équilibre d'un certain nombre de composés y seront largement présentés afin de mieux estimer les paramètres phénoménologiques nécessaires à la simulation numérique,
- ✚ La quatrième partie concernera l'étude des cinétiques expérimentales pour la détermination des coefficients de changement de phase du TCE mais également de l'heptane et de l'eau. Nous y étudierons l'influence de la pression et de la température sur le changement de phase d'un composé volatil,
- ✚ La cinquième partie reviendra sur les équations de transfert de masse préalablement établies, leur hiérarchisation et leur discrétisation par une méthode de choix dans l'ultime but d'aboutir à un code de simulation pour la résolution numérique du problème. Une première étape de validation sera nécessaire en confrontant les résultats du modèle à des données expérimentales sur l'eau. La deuxième étape sera consacrée à des simulations numériques sur le transfert du TCE. Les résultats du modèle nous permettront de mieux comprendre les processus d'atténuation naturelle des pesticides après leur utilisation dans les sols.
- ✚ Enfin, une analyse des résultats sera nécessaire dans la dernière partie afin d'en tirer des conclusions qui vont nous permettre d'ouvrir des perspectives pour les travaux à venir.

Chapitre 1

Etude bibliographique sur les pesticides et leurs propriétés

Sommaire

1.1 Les pesticides.....	21
1.1.1 Introduction : un peu d'histoire.....	21
1.1.2 Qu'est ce qu'un pesticide ?	22
1.1.3 Composition et origine de la toxicité d'un pesticide.....	23
1.1.4 Classification des pesticides.....	23
1.1.5 Les familles de pesticides.....	24
1.1.6 Mode d'application des pesticides sur les cultures	32
1.1.7 Toxicité sur la santé humaine, la faune et la flore.....	32
1.1.8 Destination finale des pesticides après leur utilisation	33
1.1.9 Sources de contamination et interdépendance entre compartiments.....	35
1.1.10 Principales voies de dégradation des pesticides dans le sol.....	39
1.2 Etude des paramètres physico-chimiques des pesticides	42
1.2.1 Propriétés physico-chimiques des pesticides en phase aqueuse et pure	43
1.2.2 Isothermes d'adsorption des pesticides	51
1.2.3 Les facteurs influençant l'adsorption des pesticides.....	54
1.2.4 Modes de transfert des pesticides dans le sol.....	56
1.3 Conclusion	63

1.1 Les pesticides

1.1.1 Introduction : Un peu d'histoire

On ne peut raisonnablement pas imaginer la vie actuelle sans les produits nés du travail et de l'imagination de l'homme. L'histoire nous apprend qu'au cours de son existence, l'homme a toujours œuvré pour l'amélioration de ses conditions de vie. Ceci commence naturellement par la protection de sa santé et de sa quête permanente pour une autosuffisance alimentaire d'où la protection des cultures. La Sainte Bible nous rapporte l'histoire des sauterelles d'Egypte contre lesquelles Homère signalait déjà l'emploi du soufre comme fumigant, et Pline l'Ancien celui de l'arsenic comme insecticide [Fournier, 1988]. Les premiers pesticides furent fournis à l'Homme par la nature; il s'agissait du pyrèthre, poudre de chrysanthème séchée (*chrysanthemum resem cinerarioefolium*). Cette poudre était déjà utilisée par les chinois il y'a environ 2000 ans pour tuer les poux et les puces [Fournier, 1988]. Le chlorure mercurique a été proposé au 18^{ème} siècle avec l'apparition des produits d'origine naturelle comme la roténone (extrait des racines de Derris) et de pyrèthre (mélange d'esters contenus dans les fleurs de deux variétés de chrysanthèmes). A partir de l'année 1854, Zeidel a découvert le dichlorodiphényltrichloroétane (DDT). Ses propriétés insecticides ne furent mises en évidence qu'en 1884 par Muller (Prix Nobel) [Tomlin, 1994 ; Savadogo, 2001]. C'est aux alentours des années 1920 que les méthodes et les matériels d'analyse ont commencé à faire de grand progrès avec l'utilisation de plus en plus fréquente d'insecticides arsenicaux, des huiles d'essence et de composés comme la nicotine, la pyrèthrine, le soufre, les gaz de cyanite d'hydrogène et les cryolites.

C'est alors qu'on notera dans les années 1930 les débuts de l'ère des produits phytosanitaires organiques avec tout d'abord les thiocyanates d'alkyle, ensuite l'aniline salicylique et enfin les dithiocyanates [Fournier, 1988]. La 2^{ème} guerre mondiale a elle aussi contribué à ouvrir l'ère chimique avec l'introduction d'un nouveau concept, celui de la fabrication de composés synthétiques pour le contrôle des insectes.

A partir de ce moment là, c'est la commercialisation des pesticides dans tous les quatre coins du monde et leur utilisation souvent abusive qui a pour conséquence la contamination et la pollution des compartiments essentiels de l'environnement : *air, eau et sol*.

Ce n'est qu'au début des années 1980 que s'est effectuée la prise de conscience du potentiel danger des pollutions vis-à-vis des écosystèmes en général et de la santé de l'Homme en particulier [Nex, 2004]. Il faudra par contre attendre jusqu'en 1990 pour qu'une tendance au ralentissement s'observe dans les pays développés [Margoum, 2003]. Mais cette tendance serait surtout liée en partie à la découverte des substances de plus en plus efficaces nécessitant donc des quantités de plus en plus faibles (quelques g/ha par exemple pour les sylfonylurées), à la mise en œuvre et à l'évolution de la réglementation, à la mise en place progressive de l'agriculture raisonnée, et à l'interdiction de certaines substances (cas des insecticides organochlorés dans certains pays) [Margoum, 2003].

La figure suivante présente en pourcentage, au niveau mondial, l'utilisation des différentes familles de pesticides.

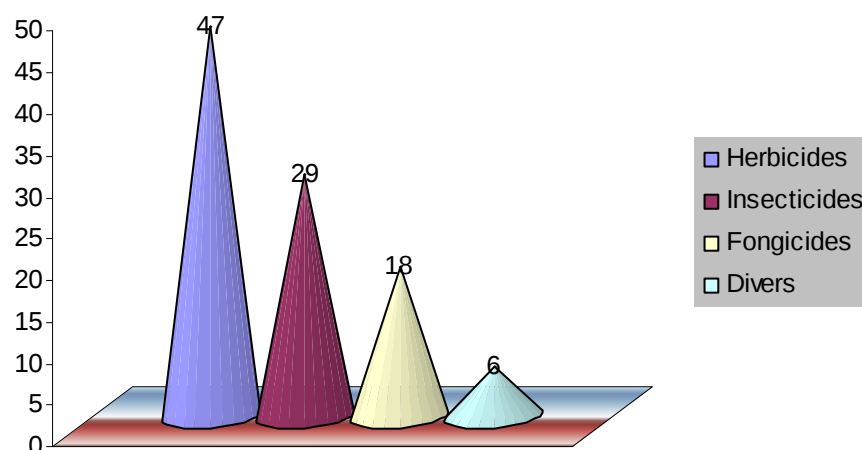


FIG. 1.1 – Répartition du marché mondial des pesticides en 2001 [Margoum, 2003].

Dans les pays industrialisés, les herbicides sont les plus utilisés. Ils ont pallié à la désaffection des exploitants pour les opérations fastidieuses du désherbage manuel et permis de s'adapter à l'usage des méthodes mécaniques de récolte. Ces pays consomment plus de 82.5% des produits dont 34% sont utilisés aux Etats-Unis, 24% en Europe de l'Ouest et 15% au Japon. Les pays en développement quant à eux, consomment moins de 20% des produits (alors qu'ils comptent 50% de la population mondiale et 46% des terres cultivables), et la première place revient aux insecticides [Fournier, 1988].

	USA	Europe Occidentale	Japon	Europe de l'Est	Reste du monde
Herbicides	50%	21%	10%	8%	11%
Insecticides	26%	14%	13%	7%	40%
Fongicides	11%	40%	16%	12%	21%
Rodenticides et autres	41%	39%	3%	7%	10%

TAB. 1.1 – Utilisation en pourcentage (%) dans le monde (Comité Sahélien des Pesticides (CSP)).

1.1.2 Qu'est ce qu'un pesticide?

Le terme pesticide dérive du mot anglais « *pest* » qui désigne tout animal, plante ou microorganisme (virus, bactéries, champignons, vers, mollusques, insectes, oiseaux, rongeurs et mammifères) susceptibles d'être nuisibles à l'Homme ou à l'environnement [Feigenbrugel, 2004 ; Periquet, 1989 ; El Bakouri, 2002].

Dans le domaine environnemental, est considéré comme pesticide tout produit commercial ou toute substance chimique ou biologique autre qu'un médicament ou un vaccin, utilisé contre un parasite (insecte, champignon, bactérie, virus, mauvaise herbe, rongeur, ...), c'est-à-dire tout organisme vivant nuisible, nocif ou gênant pour l'être humain et ses ressources, dans le but de l'éliminer ou d'inhiber son développement.

C'est certainement cette définition qui a conduit Fournier [1988] à affirmer que les pesticides sont utilisés pour :

- lutter contre les ennemis des cultures (mauvaises herbes et insectes, ...),

- lutter contre les insectes parasites de l'Homme ou vecteurs de maladies,
- lutter contre les insectes parasites du bétail,
- lutter contre les insectes et acariens des produits stockés,
- lutter contre les ennemis des forêts et espaces verts,
- le désherbage et le débroussaillage des zones non cultivées.

1.1.3 Composition et origine de la toxicité d'un pesticide

Un pesticide est composé de deux types de substances :

- une ou plusieurs matières actives qui confèrent au produit l'effet poison désiré. Exemple de matières actives : le glyphosate que l'on trouve dans de nombreux désherbants totaux, le métaldéhyde que l'on trouve dans la plupart des anti-limaces, l'isoproturon dans les désherbants céréales, ...
- un ou plusieurs additifs qui renforcent l'efficacité et la sécurité du produit. Exemple : répulsif, vomitif, épaississant, anti-moussant, solvant, ...

Par ailleurs, on sait que la toxicité des composés inorganiques dépend de leurs constituants chimiques (métal toxique, anion toxique, etc.) alors que celle des composés organiques dépend de leur composition et de leur structure moléculaire. En effet, pour reconnaître qu'une substance est possiblement toxique, il faut vérifier si elle ne contient pas un groupe toxophore [De Mers, 1983]. Les principaux groupes toxophores sont :

- Le groupe carbonyle ($C=O$) : chlorure d'acyle, amide, anhydride, cétone, aldéhyde, acide, ester,
- Le groupe nitro ($N=O$) : nitro,
- Le groupe cyano ($C\equiv N$) : cyano, nitrile,
- Le groupe sulfuril S : mercaptan, thio, trioester, sulfure, disulfure,
- L'arsenic (As) : arsenio,
- Le phosphore ($-P=$) : phosphoro, phosphate,
- Les liaisons insaturées : ène ($C=C$), et yne ($C\equiv C$).

Si en plus du groupe toxophore la molécule contient un groupe ototoxique, il en résulte d'avantage un composé toxique [De Mers, 1983]. Les groupes ototoxiques généralement rencontrés sont les fonctions fluoro ($-F$), éther ($-O-$), chloro ($-Cl$), amine ($-NH_2$) et les groupes phényle ($-C_6H_5$), hydroxyphényle ($-C_6H_4OH$), méthyle ($-CH_3$) et éthyle ($-C_2H_5$). C'est ainsi que par exemple tous les insecticides organophosphorés contiennent au minimum deux groupes toxophores (phosphoro avec carbonyle ou sulfuryle) et une variété de groupes ototoxiques. Les carbamates contiennent le groupe toxophore carbonyle lié au groupe ototoxique amine. Les organochlorés contiennent le groupe toxophore ène et le groupe ototoxique Cl. Tous les pyrèthrénoïdes contiennent le groupe toxophore ($C=O$), le groupe ototoxique $-O-$ et très souvent le groupe autotoxique Cl.

1.1.4 Classification des pesticides

Les pesticides sont généralement classés en fonction de la cible que l'on veut viser. On distingue pour cela:

- *Les herbicides* : Ce sont les plus utilisés des pesticides en tonnages et en surfaces traitées (47%). Ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées

sont les carbamates (chlorprophame, triallate, ...), les urées substituées (diuron, isoproturon, ...), les triazines (atrazine, simazine, ...), les phytohormones (2,4 – D, ...) les amides (propyzamide, ...).

- *Les insecticides* : Le terme « insecticide » pris strictement ne recouvrirait que les substances destinées à tuer les insectes. En fait on lui donne plutôt un sens beaucoup plus large et ceci dans deux directions ; d'une part, il englobe les produits qui tuent les insectes, qui empêchent l'éclosion des œufs, le développement normal des larves ou la maturation sexuelle des adultes. D'autres part, il s'applique non seulement aux insectes mais à des êtres vivants voisins (aphidiens, acariens). Ils se repartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle, végétale, ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés (diméthoate, malathion, ...), les carbamates (aldicarbe, carbofuran, ...) et les pyréthrinoïdes de synthèse (bifenthrine, perméthrine, ...). On a aussi
- *Les acaricides* (contre les acariens),
- *Les rodenticides* (contre les taupes et les rongeurs),
- *Les corvicides* (contre les oiseaux ravageurs),
- *Les hélicides* (contre les limaces qui font des dégâts dans les cultures maraîchères),
- *Les nématocides* (contre les vers),
- *Les molluscides* (contre les mollusques, limaces, escargots).

1.1.5 Les familles de pesticides

Les pesticides appartiennent à plusieurs familles dont les principales sont :

Les carbamates

Les premiers carbamates insecticides ont été mis au point par Du Pont de Nemours en 1931 [Fournier, 1988]. Ce sont des esters de l'acide carbamique.

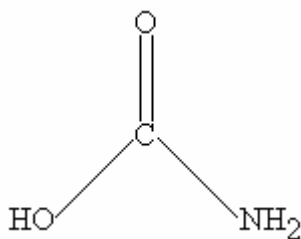


FIG. 1.2 – Structure de l'acide carbamique.

Ils se révèlent meilleurs fongicides qu'insecticides et étaient appelés autrefois dithiocarbamates. On peut citer comme exemple l'aldicarbe, le carbaryl, l'éthiofencarbe, le carbofuran (Fig. 1.3) et le pyrimicarbe.

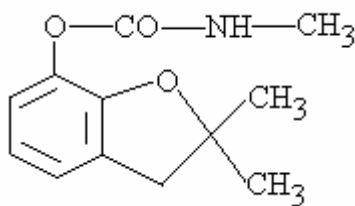


FIG. 1.3 – Carbofuran

Les carbamates simples subissent, sous l'action des rayons ultra violets (UV), des réactions d'élimination et de photo-réarrangements ; cependant leur instabilité thermique est un inconvénient pour leur analyse par chromatographie en phase vapeur (CPV) ou par spectrométrie de masse [Fournier, 1988].

Les organophosphorés

Le nom organophosphoré est utilisé pour désigner des insecticides contenant un atome de phosphore. Tous les organophosphorés qui ont une activité insecticide inhibent l'acétylcholinestérase [Tahara et al., 2005 ; Fournier, 1988 ; Thomson, 1994]. C'est pourquoi ils sont reconnus comme étant les pesticides les plus toxiques pour les vertébrés. Mais, plusieurs d'entre eux comme le malathion, bien qu'ils soient plus dangereux, ont l'avantage d'être dégradés rapidement en produits non toxiques qui ne s'accumulent ni dans les chaînes alimentaires, ni dans l'environnement ce qui explique sans doute leur utilisation au niveau de l'agriculture.

On distingue trois groupes d'organophosphorés ; les organophosphorés aliphatiques comme le méthamidophos, les organophosphorés aromatiques comme le parathion et les organophosphorés hétérocycliques comme le quintiofos. Dans tous les cas, tous ont une formule connue sous le nom de Schrader (Fig. 1.4).

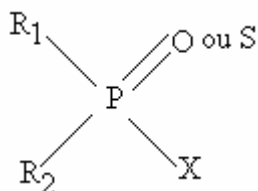


FIG. 1.4 – Schrader

R_1 et R_2 sont des radicaux alkyles ou amino. X est un groupe hydrolysable. Des exemples d'organophosphorés les plus connus sont : le pyrophosphate de tétraéthyle (TEPP), premier insecticide du groupe apparu en 1942, le parathion, le profénofos, le malathion, l'isofenfos, le fénitrothion, le dichlorvos, le fenthion (Fig. 1.5) et le famphur.

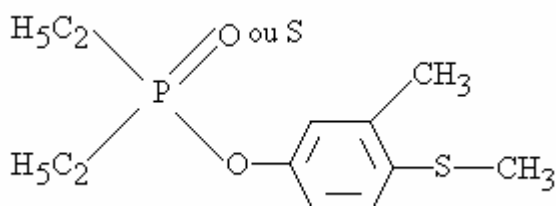


FIG. 1.5 – Fenthion

Les organochlorés

Les organochlorés sont des pesticides qui contiennent des atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore. Ils ont joué un rôle important dans l'histoire de la protection chimique des cultures [Chen et al., 2005 ; Yeo et al., 2003] et sont constitués par quatre groupes : le groupe du DDT (Fig. 1.6), le groupe du lindane également appelé hexachlorocyclohexane (HCH) dont l'isomère gamma possède le plus grand effet insecticide, les camphènes et les cyclodiènes.

Les molécules hétérocycliques des cyclodiènes ont été parfois utilisées d'une manière plus intense que le DDT et possède une toxicité nettement supérieure à celle des autres groupes vis-à-vis des parasites. Parmi ces molécules, on peut citer : l'aldrine, la dieldrine, le chlordane, l'heptachlore et l'endosulfan dont la synthèse s'obtient par le chlorobenzelate et le méthoxychlore (Fig. 1.7) [Thomson, 1994 ; Savadogo, 2001].

L'endosulfan diffère du groupe par la présence d'un atome de soufre. Il se présente sous forme de cristaux incolores et très peu solubles dans l'eau (0,3 mg/l à 22°C). Il est deux fois plus toxique en phase pure qu'en solution aqueuse [Fournier, 1988]. La dose létale (DL50) de ce produit est de l'ordre de 10 mg/kg pour les rats.

Sans danger pour les abeilles, il est par contre très toxique pour la plupart des êtres aquatiques notamment les poissons [Zhou et al., 2006 ; Yeo et al., 2003, Zhu et al., 2005, Zhang et al., 2005]. C'est l'un des produits les plus vendus en pays tropicaux.

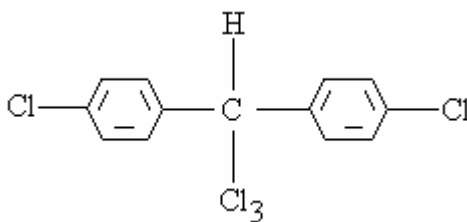


FIG. 1.6 – DDT

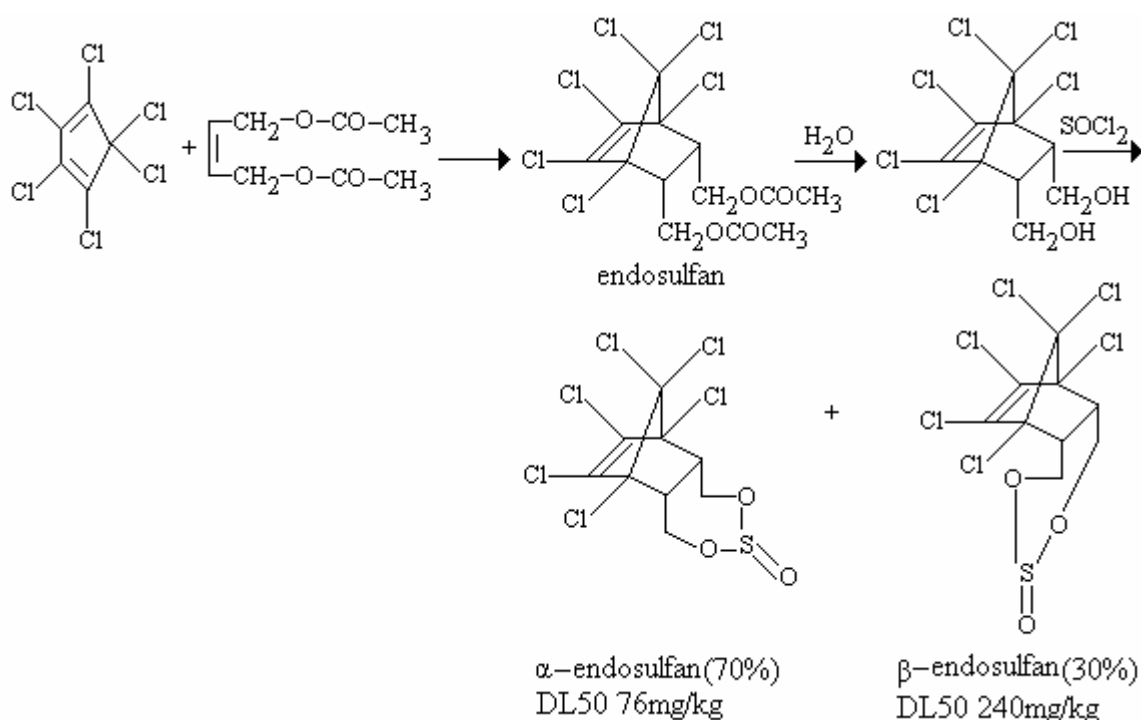


FIG. 1.7 – Synthèse de l'endosulfan.

Certains organochlorés tels que les cyclodiènes, du fait de leur persistance dans l'environnement (Tab. 1.2), de la résistance développée au niveau de plusieurs insectes terrestres et de la bioamplification au niveau des chaînes alimentaires, leur utilisation en agriculture a été officiellement interdite entre 1975 et 1980 [Johnson et Ware, 1998].

Pesticides	Temps nécessaire à une disparition de 70 à 95%
Aldrine	2 à 3 ans [Matcalf, 1972]
DDT	4 à 30 ans [Hascoet et al., 1974]
Dieldrine	5 à 25 ans [Hascoet et al., 1974]
Endosulfan	2 ans [Sauvegrain, 1981]
Heptachlore	3 à 5 ans [Matcalf, 1972]
Lindane	3 à 10 ans [Hascoet et al., 1974]
Toxaphène	2 mois [Matcalf, 1972]

TAB. 1.2 – Rémanence dans le sol de quelques pesticides organochlorés [El Bakouri 2002].

Les pyréthriinoïdes

Les pyréthriinoïdes sont des insecticides de synthèse dérivés du pyrèthre, poudre de chrysanthème séché (*chrysanthemum roseum*) cultivé en région tropicale sèche. Le pyrèthre est instable à la lumière solaire tandis que les pyréthriinoïdes sont assez stables à la lumière solaire et sont efficaces contre un large spectre d'insectes [Tomlin, 1994]. Les pyréthriinoïdes sont utilisés sur toutes les cultures et sous tous les climats (vignes, vergers, légumes, betteraves, maïs, céréales, en Europe ; thé, café, soja, agrumes dans les pays tropicaux ; forêts et pomme de terre dans les pays d'Europe de l'Est). Ils sont classés en générations en fonction de leur époque d'apparition [Ware, 1994].

La première génération est apparue en 1949. Comme exemple on peut citer l'alléthrine (Fig. 1.8). La deuxième génération est apparue vers les années 1967. On peut citer la tétraméthrine et la resméthrine.

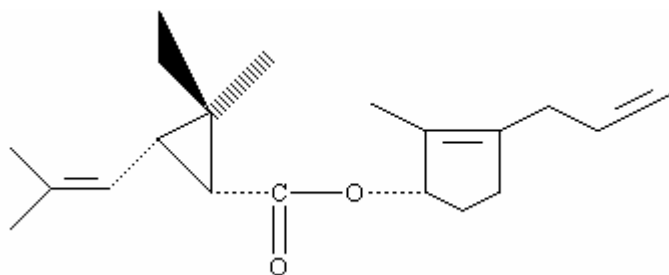


FIG. 1.8 – Alléthrine

La troisième génération est apparue vers 1972 – 1973. C'est le cas de la fenvalérate qui est une molécule très active sur les insectes. La quatrième génération est apparue après les années 1975. Ce sont des pesticides comme le bifenthrine, la lambdacyhalothrine, la cyperméthrine et la fluvalinate. Tous ces derniers sont photo-stables et peu volatiles [Savado, 2001].

Les acylurées

Les acylurées sont apparues en 1972. Ce sont les derniers venus dans la panoplie des insecticides de synthèse. Le plus connu est le diflubenzuron (Fig. 1.9a). Mais de nouveaux produits se sont développés très rapidement. Parmi eux, certains interfèrent avec la biosynthèse de la chitine ; ce sont la polyoxine D (Fig. 1.9b) qui inhibe la chitine-synthétase, et la kitazine (Fig. 1.9c), qui modifie la perméabilité de la membrane cytoplasmique à l'UDP-N-acétylglucosamine empêchant d'accéder à l'enzyme intracellulaire qui contrôle son incorporation dans la chitine.

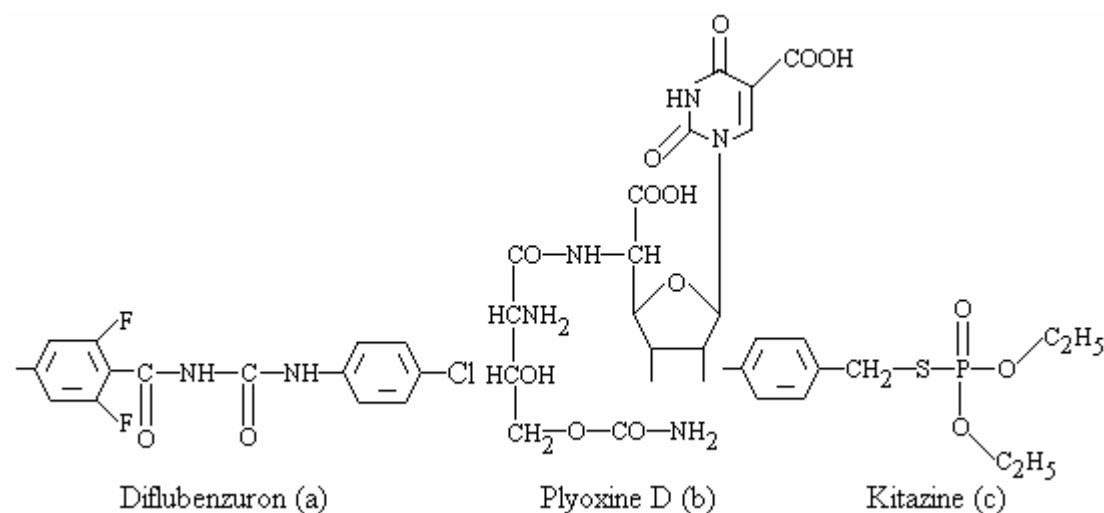


FIG. 1.9 – Quelques exemples d'acylurées.

Les dinitrophénols

Beaucoup de phénols ont un large spectre d'activité pesticide dont le mode d'action est une inhibition de la phosphorylation oxydative qui aboutit à la formation de l'adénosine

triphosphate (ATP) [Tomlin, 1994 ; Ware, 1994]. Citons comme exemple l'acide 2,4-dinitrophénol (2,4-D) (Fig. 1.10).

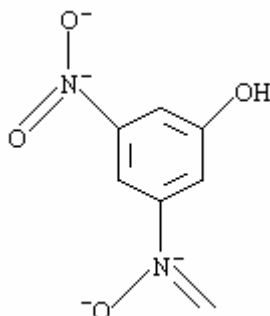


FIG. 1.10 – Structure du 2,4-D.

Les sulfonilurées

Les sulfonilurées sont des urées substituées qui sont utilisés en post et prélevée à de très faibles doses (5 à 35 g de matière active par hectare de blé contre 600 à 800 g de 2,4-D) [Fournier, 1988]. Les propriétés des sulfonilurées ont été rapportées pour la première fois en 1966 par Koog [Junghans et al., 2003] avec un composé de la propazine. Le premier herbicide sulfonilurée commercialisé fut le chlorsulfuron en 1981. Actuellement, la famille des sulfonilurées est composée d'une vingtaine d'herbicides développés principalement par Du Pont de Nemours [Fournier, 1988]. Les sulfonilurées sont des urées substituées (Fig. 1.11) dont les molécules sont caractérisées par une activité herbicide à doses très réduites (10 à 100 fois moins que les herbicides conventionnels) ce qui a permis leur introduction rapide sur le marché des herbicides [Junghans et al., 2003].

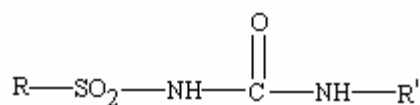


FIG. 1.11 – Structure de l'urée substituée.

Avec des demi-vies dans le sol inférieures à deux mois, et des DL50 supérieures à 5000 mg/kg chez le rat, ces produits sont aussi très intéressants du point de vue de l'environnement. On peut citer comme exemple le chlorsulfuron (Fig. 1.12a) et le sulfométuron-méthyle (Fig. 1.12b).

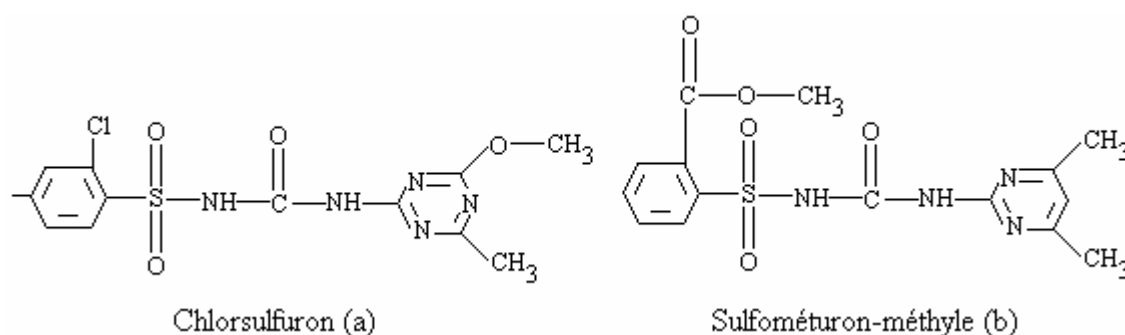


FIG. 1.12 – Quelques exemples de sulfonilurées.

Le chlorsulfuron pénètre par les feuilles ou les racines. Il est systémique et inhibe la division cellulaire. C'est également un puissant inhibiteur d'une enzyme de biosynthèse des aminoacides ramifiés, l'acétolactate-synthétase.

La solubilité des sulfonilurées dans l'eau à pH=7 est approximativement 10 fois plus grande qu'à pH=5 [Beyer et al. 1988].

Les dipyridimiums [Fournier, 1988]

Ce sont des herbicides non sélectifs, actifs par contact sur le feuillage. Ils sont rapidement inactivés dans le sol par adsorption irréversible sur les argiles. Ce sont les herbicides les plus utilisés en pays tropicaux. Le diquat (Fig. 1.13a) et le paraquat (Fig. 1.13b) sont les herbicides les plus importants du groupe des pyridimiums.

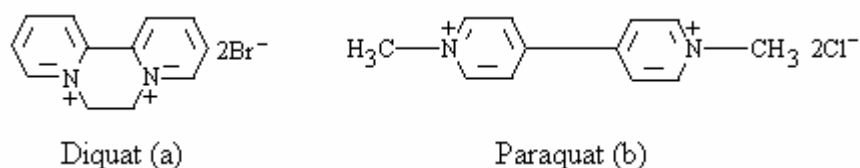


FIG. 1.13 – Quelques exemples de dipyrimiums.

Les pyridazinones

Outre leur action sur la photosynthèse, les pyridazinones substituées diminuent la teneur des membranes cellulaires en acide linoléique (Fig. 1.14) et augmentent la teneur en acide linoléique (Fig. 1.15).

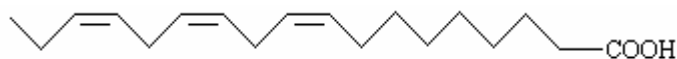


FIG. 1.14 – Acide linolénique

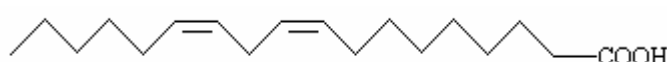


FIG. 1.15 – Acide linoléique

Ces modifications conditionnent l'adaptation des plantes aux écarts de températures et d'humidité.

Les organosulfurés

Comme leur nom l'indique, ce sont des composés qui renferment un atome de soufre dans leur structure. Ce groupe contient quelques pesticides tels que le tétradifon, le propangite et l'ovex (Fig. 1.16).

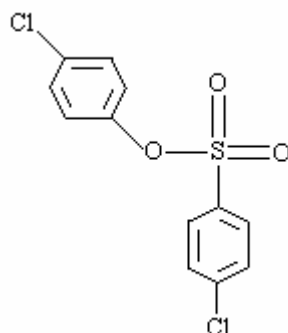


FIG. 1.16 – Ovex

Les formamides

On les utilise très souvent dans la lutte contre les insectes résistants aux traitements aux carbamates et aux organophosphorés [Savado, 2001]. Leur action réside en l'inhibition de l'enzyme monoamine oxydase, responsable de la dégradation des neurotransmetteurs [Tomlin, 1994]. Les troubles liés à ces pesticides sont dus à l'accumulation de ces composés connus comme étant des amines. Des exemples types de formamides, on peut citer la norépinéphrine et la sérotonine (Fig. 1.17).

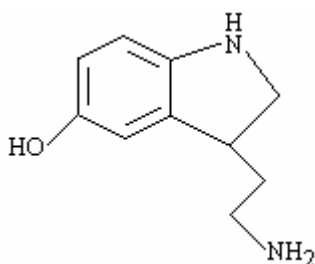


FIG. 1.17 – Sérotonine

Les organotins

Ce groupe de pesticides a une double fonction : acaricides et fongicides. C'est le cas par exemple du vendex (Fig. 1.18) [Savado, 2001]. Leur mode d'action est l'inhibition de la phosphorylation oxydative et de la phosphorylation au niveau des chloroplastes [Thomson, 1994 ; Johnson et Ware, 1998]. Cette dernière propriété fait qu'ils peuvent être utilisés comme algicide.

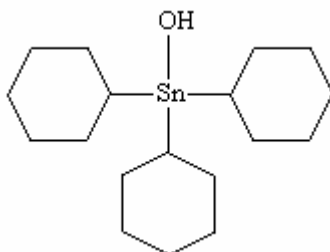


FIG. 1.18 – Vendex

D'autres types de pesticides

Il faut dire qu'il existe un large éventail d'autres pesticides. On peut citer par exemple : les insecticides botaniques, les synergisants ou activateurs, les antibiotiques, les fumigants, les répéllants des insectes, les insecticides inorganiques et les composés mucilagineux utilisés comme pesticides [Tomlin, 1994].

1.1.6 Mode d'application des pesticides sur les cultures

Les produits phytosanitaires sont appliqués en fonction du type de formulation : le plus souvent par pulvérisation sur les cultures, recouvrant ainsi les parties aériennes des plantes et le sol, ou par incorporation dans le sol (granulés). Les doses administrées varient en fonction d'un nombre important de facteurs tels que l'activité du produit, sa sélectivité, le type de culture et son stade de croissance.

Depuis quelques décennies, l'évolution des législations, des techniques agricoles, de la chimie de synthèse et de l'économie dans l'esprit d'un développement durable ont entraîné une révolution des doses de matières actives utilisées à l'hectare. Les traitements peuvent être uniques à un certain stade de croissance de la culture ou bien fractionnés. Dans ce dernier cas, le traitement peut se situer en pré-semis, en pré-plantation, en pré ou post-émergence. La même culture peut ainsi recevoir plusieurs traitements au cours d'une année.

1.1.7 Toxicité sur la santé humaine, la faune et la flore

Effets sur la santé humaine

Les effets des pesticides sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature [Junghans et al., 2003, Zhu et al., 2005, Zhou et al., 2006, Tahara et al., 2005, Sanchez-Prado et al., 2004; Mohammad et al., 2005 ; Nath et al. 1997 ; Chung et al. 1996]. Les plus néfastes sur l'homme sont liés à des intoxications accidentelles aiguës ou chroniques dues à l'inhalation ou au contact cutané de ces substances par les travailleurs de l'industrie chimique ou les agriculteurs.

Ainsi, l'incorporation des produits phytosanitaires dans la chaîne alimentaire peut conduire à un phénomène de bioamplification. Il est montré par exemple que le carbofuran, insecticide systémique est rapidement absorbé par les plantes et transmis au niveau des parties aériennes (feuilles) où il s'attaque de manière irréversible à la plante ainsi qu'à tout animal ou toute personne qui en consomme [Mabury et al. 1996].

Les symptômes de la toxicité aiguë par les organophosphorés chez les animaux et les hommes sont typiques d'une hyperactivité cholinestérasique qui se traduit par la salivation, le larmolement, la défécation et les urines involontaires, ainsi que des convulsions puis, malheureusement, la mort par asphyxie. Au plan toxicologique, l'exposition chronique aux résidus de ces produits soulève quelques inquiétudes relatives aux potentialités cancérogènes de certaines de ces substances, aux effets neurologiques ou sur la reproduction et à leur action immunodépressive ou, au contraire, stimulante (allergies) [Mohammad et al., 2005 ; Ramade, 1992].

Les pourcentages d'intoxications professionnelles agricoles au Burkina donnés par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP) sont par exemple de 9% pour les herbicides, 13% pour les fongicides, 43% pour les insecticides et 35% pour les autres.

Effets sur l'espèce animale

La deltaméthrine est utilisée en agriculture contre les insectes nuisibles. Son utilisation fréquente est due à sa faible toxicité à l'égard des animaux, dit-on, et sa non persistance dans l'environnement. Cependant, les données des études récentes sur la génotoxicité et l'effet cancérigène de la deltaméthrine sont controversées. On pense en effet que sa toxicité dépendrait du système de test utilisé. Des études visant à examiner et à caractériser le fait que l'apoptose testiculaire puisse être induite par l'exposition des mâles de rats à la deltaméthrine a montré qu'il y avait un arrêt de la spermatogenèse chez les animaux traités avec 1 mg/kg/j de deltaméthrine pendant 21 jours [El Gohary et al., 1999]. Cette étude a permis donc de suspecter le rôle de la deltaméthrine dans la stérilité de certains animaux [Diel et al., 1998]. Des études précédentes avaient permis de montrer que l'application de 100 ppm de l'herbicide bentazon inhibait l'activité des bactéries anaérobies fixatrices d'azote [Savadogo, 2001]. Dans les conditions de laboratoire et en présence d'une association de bactéries aérobies et anaérobies, aucune biodégradation du bentazon n'était observée après deux semaines d'utilisation [Allievi et al., 1996].

Ecotoxicité

Des études menées sur divers produits phytopharmaceutiques ont révélé que :

- le thiobencarb, après déhalogénéation cause le nanisme des champs de riz,
- le carbofuran, insecticide systémique est rapidement absorbé par les plantes et transmis au niveau des parties aériennes où il s'attaque irréversiblement à la plante ainsi qu'à tout animal ou toute personne qui en consomme [Mabury et al., 1996],
- le Nannochloris ocula (une algue) est sensible au fénitrothion. Une concentration en pesticide de plus de 10mg/l réduit la densité de ses algues après 72 heures d'exposition [Ferrando et al., 1996].

1.1.8 Destination finale des pesticides après leur utilisation

Pollution par les pesticides

Les pesticides tuent chaque année 20000 personnes dans le tiers monde tandis que 25 millions d'ouvriers agricoles sont gravement atteints [El-Bakouri, 2002].

On retrouve aujourd'hui des pesticides à l'état de traces plus ou moins importantes dans pratiquement tous les écosystèmes de notre planète [Zhu et al., 2005 ; Zhou et al., 2006 ; Tahara et al., 2005 ; Mohammad et al., 2005 ; Yeo et al., 2003 ; Zhang et al., 2005 ; El-Bakouri, 2002]. Ils altèrent gravement le fonctionnement des êtres vivants. Ces altérations affectent aussi bien la faune que la flore et leurs effets sont parfois combinés.

Il faut noter que de nos jours, le nombre de molécules mises en jeu est très important. Si les risques de toxicité directe sur la faune et la flore sont un peu étudiés, les risques épidémiologiques par contre ne sont pas quantifiés avec exactitude [El-Bakouri, 2002] alors que la contamination se fait à tous les niveaux ; de l'air à l'eau en passant par les aliments.

Bioaccumulation

Toute substance qui contamine le milieu naturel peut être concentrée par les êtres vivants grâce aux échanges permanents avec le milieu extérieur et aux divers processus métaboliques [Zhang et al., 2005 ; Steen et al., 2001 ; Sanchez-Prado et al., 2004]. Cette concentration se

fait selon un niveau variable suivant le maillon de la chaîne trophique considéré. En effet, l'accumulation dans la biomasse des producteurs primaires a un taux bien supérieur à celui du sol qui constitue le premier maillon de la concentration des chaînes trophiques.

Ces concentrations en résidus totaux chez les prédateurs peuvent être suffisantes pour compromettre leur reproduction et même dans certains cas plus rares, faire périr les adultes. La faible solubilité des pesticides fait que les gens ont tendance à minimiser les risques de pollution par ces derniers en oubliant qu'une faible contamination initiale (même de l'ordre du microgramme) peut conduire à des cas de stérilité ou de mortalité en bout de chaîne [Di Geronimo, 1987].

Une étude menée par Lafont en 1975 et cité par El-Bakouri [2002] a montré que le DDT est présent dans diverses cibles (Tab. 1.3).

Cible	Eau	plancton	poissons	oiseaux de proie
Concentration en pesticide (ppm)	2.10^{-6}	0,04	1,5	20

TAB. 1.3 – Illustration du facteur accumulateur des pesticides
[Lafont, 1975].

Nous remarquons d'après le tableau (1.3) que la concentration du pesticide est passée de 0,000002ppm dans l'eau à 20ppm dans l'oiseau ; soit multipliée par un facteur de 10 millions pour les deux extrémités de la chaîne. Ces résultats montrent bien l'ampleur de la pollution par les pesticides même si ces derniers sont utilisés à faibles doses.

Accoutumance

On observe avec le temps un phénomène de résistance chez les insectes ravageurs et certaines herbes. C'est le cas des sauterelles africaines par exemples [El-Bakouri, 2002]. Face à cette adaptation de la nature, on assiste très souvent à une prolifération de nouvelles molécules de pesticides ; ce qui contribue non seulement à augmenter les agressions vis-à-vis du milieu récepteur naturel, mais également à augmenter les mutations génétiques et donc à compromettre dangereusement l'avenir de l'espèce vivante de la végétation à l'Homme en passant par l'espèce animale.

L'Atténuation Naturelle (AN)

L'AN est un concept qui est né aux Etats-Unis dans les années 1970 pour les hydrocarbures pétroliers et dans les années 1980 pour les composés organo-halogénés, essentiellement par des mises en évidence en laboratoire. Par exemple, Brunner et al. [1980] font partie des premiers à avoir constaté la dégradation d'OHV (en l'occurrence du dichlorométhane) par des bactéries aérobies. Cependant, il a fallu attendre la deuxième moitié des années 1990 pour que l'AN, et principalement la biodégradation soit considérée comme une technique alternative de traitement des sites pollués à travers différents protocoles comme les protocoles américains [Wiedemeier et al. 1998 ; US-EPA, 1997 puis 1999], le protocole néerlandais NOBIS de Sinke et Hecho. [1999].

Le concept de l'AN est né surtout d'un constat fait pour de nombreux aquifères. On avait remarqué que les concentrations en polluants dans le panache et la zone source avaient tendance à diminuer dans l'espace et dans le temps. Les mécanismes responsables de ces effets (écoulement et dispersion hydrodynamique, transfert entre phases, réactions chimiques et microbiologiques) étaient bien connus par ailleurs [BRGM, 2006].

Le Bureau de Recherche Géologiques et Minières (BRGM) définit l'AN comme tout processus faisant intervenir des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet de réduire la masse, le volume, la concentration, la disponibilité ou la toxicité d'une pollution. Mais, la définition de l'AN la plus utilisée est celle de la directive américaine OSWER l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency, 1997) [BRGM, 2006] qui qualifie l'AN comme l'« Ensemble des mécanismes physique, chimique ou biologique qui, dans des conditions favorables, agissent sans intervention humaine pour réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des polluants dans le sol ou la nappe ».

Cette définition nous permet de séparer les mécanismes d'AN des composés en deux catégories :

- Les mécanismes conservatifs, qui ne font que réduire les concentrations dans un milieu donné (par exemple la nappe), mais pour lesquels la masse totale du composé chimique correspondant reste inchangée dans l'ensemble du milieu (si aucune dégradation n'a lieu);
- Les mécanismes destructifs, qui engendrent une réelle réduction de la masse globale du polluant (dégradation physico-chimique), c'est-à-dire sa disparition en tant qu'élément chimique [BRGM, 2006].

Des investigations montrent que la volatilisation et la biodégradation sont les seuls processus qui contrôlent l'AN des Composés Organiques Volatiles (COV) dans une zone non saturée [Ostendorf et Kampbell, 1991 ; Lahvis et al., 1999]. Des tests en laboratoire ont confirmé ces résultats [Jin et al., 1994 ; El-Farhan et al., 1998].

1.1.9 Sources de contamination et interdépendance entre compartiments

Quelle que soit le lieu d'application d'un pesticide, seule une partie de la quantité épandue atteint réellement la cible visée (jusqu'à 50%) [Feigenbrugel, 2005] qui peut être une herbe indésirable, un insecte ravageur, etc. ; le reste du produit étant diffusé dans les différents compartiments de l'environnement : air, eau, sol [Houze, 2003]. L'évaluation de cette perte dans l'environnement est difficile car elle dépend de beaucoup de paramètres tels que :

- les caractéristiques propres à la molécule,
- les paramètres exogènes à la molécule : climat, lieu (sols perméables ou imperméables), mode d'application.

La figure (1.19) montre le mode d'utilisation des pesticides, leur mode de transfert dans l'air et les différentes sources de contamination et leur processus de dégradation dans les différents compartiments de l'environnement.

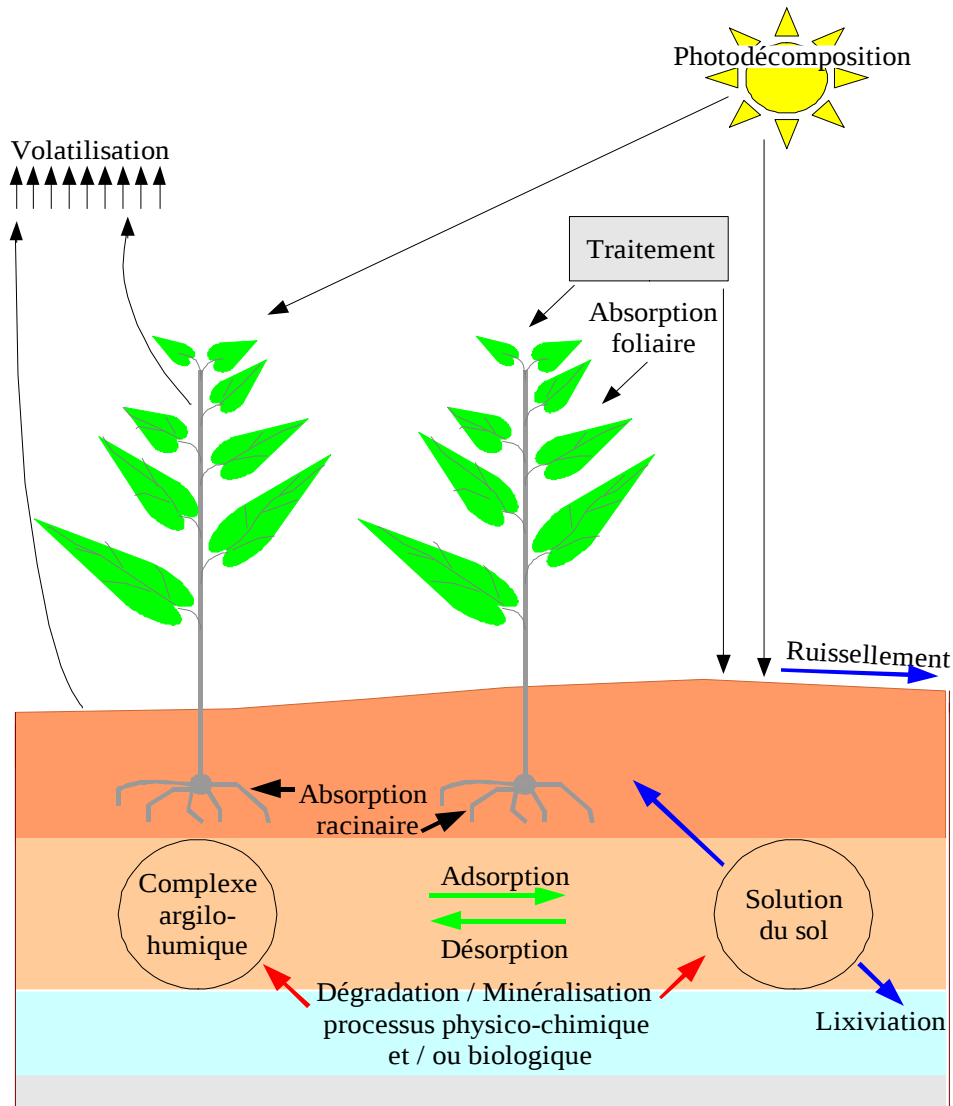


FIG. 1.19 – Processus influençant le comportement et le destin des pesticides dans l'environnement.

Comme on peut le constater, l'air constitue le principal véhicule pour les intoxications professionnelles (agriculteurs, épandeurs) puisque 85% des pesticides sont appliqués par épandage aérien ou par arrosage au sol, et l'air se retrouve donc être la principale voie d'entrée des pesticides dans les écosystèmes. Le sol est la partie qui participe le plus à la fixation ou à la modification des pesticides.

Deux sources de contamination accompagnent l'utilisation des pesticides aéroportés comme le montre le schéma ci - dessus : la dérive et la volatilisation.

La dérive ou « spray-drift »

On parle de dérive lorsque le pesticide dévie de sa trajectoire et dissémine dans l'air lors de son application. Plusieurs facteurs peuvent favoriser la dérive : la vitesse du vent, la turbulence de l'air, la température, la hauteur de l'épandage (au sol ou par avion), solution de pesticide, pression d'arrosage trop élevée, humidité relative trop faible et la nature du pesticide [Houze, 2003]. Une recherche effectuée par la « Regina Research Station » au Canada, montre que la dérive du 2,4-D est de l'ordre de 5% tandis que celle de l'ester

butylique du 2,4-D est de l'ordre de 30% dans l'heure qui suit l'épandage, sous les conditions normales d'arrosage au sol [Dubois, 1979]. En général, entre 5 et 70% des solutions dérivent lors d'un épandage aérien [Scheyer, 2004]; cette valeur s'élève entre 40 et 80% pour les pesticides en poudre [Lee, 1976 ; Houze, 2003].

La dérive augmente inversement avec la taille des gouttelettes. En règle générale, la dérive est d'autant plus importante que la proportion de gouttelettes, dont le diamètre est inférieur à 100 µm, est importante. Le diamètre des gouttes doit être compris entre 200 et 300 µm, pour avoir des conditions d'application optimales [Marlière, 2001] car les vitesses de chute des gouttelettes croissent avec le diamètre des gouttelettes [Houze, 2003].

Diamètres des gouttelettes (en µm)	Temps de chute
1	28 heures
10	17 minutes
100	11 secondes
200	4 secondes
400	2 secondes

TAB. 1.4 – Temps de chute des gouttelettes en fonction de leur dimension (distance 300 cm) [Houze, 2003].

Un compromis entre pulvériser des gouttelettes de petites tailles, permettant un traitement uniforme de la passerelle, et des gouttes de diamètre moyen ayant des vitesses de chute rapides est nécessaire [Lig'air, 2001].

La couverture végétale et le stade de développement des plantes ont également un impact sur la dérive, qui est en général d'autant plus faible que le stade de développement est avancé [Millet, 1999].

Pour réduire les pertes par dérive, les traitements en début et fin de journée sont recommandés au vu des températures « douces » et de la réduction diurne de la vitesse du vent qui crée à la surface du sol une couche d'air stable, limitant la dérive [Houze, 2003] qui constitue malheureusement une première voie de contamination de l'atmosphère.

La volatilisation

La volatilisation est le phénomène par lequel un produit solide ou liquide se transforme en vapeur sous l'effet d'une élévation de température ou d'une baisse de pression. Plus la pression de vapeur (à 25°C) est élevée, plus le pesticide a tendance à se volatiliser. En effet, les composés ayant une pression de vapeur élevée ont initialement des flux de volatilisation à partir du sol importants (>30g/ha/jour), qui diminuent rapidement. Les flux de volatilisation des composés ayant une basse pression de vapeur sont quant à eux faibles au départ (<10 g/ha/jour) et diminuent lentement [Houze, 2003].

D'autres facteurs tels que la concentration du pesticide, son degré d'absorption, la température, l'humidité, la vitesse de l'air à ras du sol, influencent également le taux de volatilisation [Yaron et al. 1996]. Des études expérimentales menées par Walker [1972] et cité par Menviq [1986] montrent qu'en solution, 85% de l'atrazine pouvait se volatiliser. Lee [1976] montre également qu'au moins 40% des solutions aqueuses des pesticides vaporisées à plus de 11 m se volatilisaient avant d'atteindre le sol et qu'au moins 50% des applications aériennes s'évaporent. Cette étude montre également que 63% du lindane appliqué sur les feuilles du haricot se volatilise dans les 72 heures qui suivent pour une température de 27°C et

une humidité relative de 40%. Houze [2003] montre aussi que l'évaporation des pesticides à partir de l'eau peut être très importante et même jusqu'à atteindre 53 à 80% (cas du DDT) voir 90% de la dose appliquée selon la concentration présente dans l'eau, la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau du pesticide, la turbulence de l'eau et la présence de bulles d'air produites par certaines bactéries.

D'après ce que nous venons d'énumérer sur le mode d'application des pesticides, nous pouvons dire que ces derniers atteignent directement le sol soit :

- par application à la surface du sol ou sur les feuillages des plantes,
- par incorporation aux premiers centimètres lors du labourage ou des semailles,
- par pulvérisation sur les cultures et les forêts,
- par traitement des semences,
- par l'exploitation de sites de déposition et d'enfouissement,
- près des usines de fabrication, de formulation ou de conditionnement.

Bien sûr la liste n'est pas exhaustive, car il peut y avoir des sources indirectes de contamination : les eaux polluées et les précipitations atmosphériques en sont des exemples.

En dépit des connaissances sur leur mode d'application, certaines personnes ont toujours tendance à considérer un pesticide comme une substance statique que ce soit dans l'air, dans l'eau ou dans le sol, et à ne considérer généralement qu'un seul aspect de l'exposition c'est-à-dire le lieu et l'endroit où l'application a eu lieu. Cependant, en écotoxicologie, tous les phénomènes sont dynamiques [Houze, 2003]. Il existe plusieurs sources de contaminants qui interagissent constamment. Ces contaminants se retrouvent essentiellement dans l'air, l'eau, le sol et le biotique, et il y a beaucoup d'échanges entre ces compartiments comme l'illustre le diagramme de la figure (1.20).

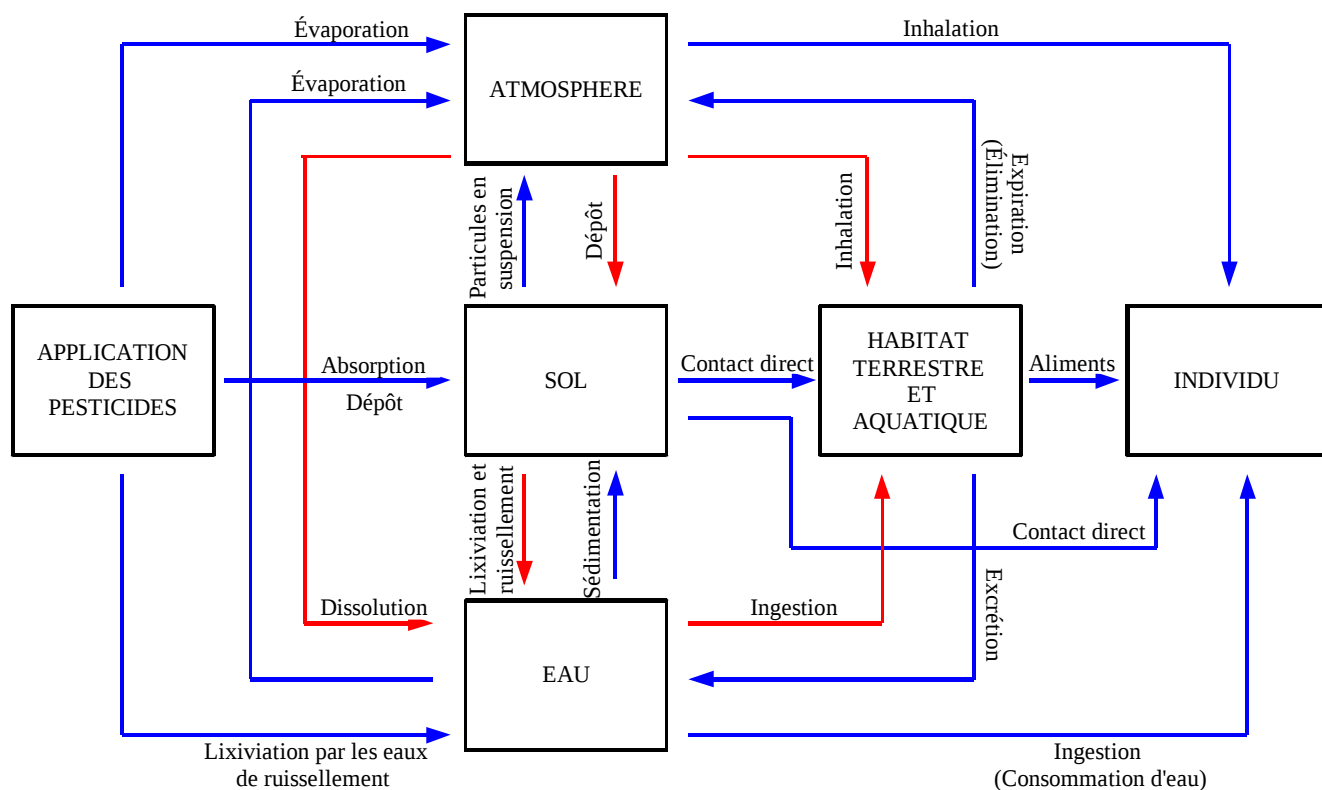


FIG. 1.20 – Modèle d'interdépendance entre compartiments de l'environnement.

En conclusion, l'atmosphère constitue une voie majeure pour le transport des pesticides dans l'environnement. Il serait donc illusoire de penser ou de croire que les régions d'agriculture intensive sont les seules concernées. Ainsi, ces polluants qui voyagent beaucoup par l'intermédiaire des mouvements de grandes masses d'air, vont pouvoir contaminer certainement l'ensemble d'un territoire, y compris le milieu urbain.

Tôt ou tard donc, la plupart des pesticides arrivent sur le sol où ils seront soumis à un ensemble de mécanismes conditionnant leur devenir et leur dispersion vers les autres compartiments de l'environnement.

Le sol constitue donc la zone privilégiée où les pesticides finiront une bonne partie de leur vie d'où l'intérêt de comprendre les mécanismes de transfert qui peuvent avoir lieu dans la couche superficielle du sol. C'est l'un des objectifs de ce travail.

1.1.10 Principales voies de dégradation des pesticides dans le sol

Etant donné la grande variété de structure des pesticides, leur comportement biochimique dans le sol est très varié et nous ne pouvons donner que quelques exemples de transformations jugées essentielles.

En effet, quatre processus essentiels sont responsables de la transformation dans le sol : il s'agit de la photo décomposition, la dégradation microbienne, la décomposition chimique et la biotransformation par les animaux et les plantes. Pour la majorité des pesticides, les deux premiers processus (photo-décomposition et dégradation microbienne) expliquent la plus grande partie des transformations observées [Dubois, 1979].

La photo-décomposition [\[Agriculture Canada, 1991\]](#)

Plusieurs pesticides se décomposent sous l'effet des rayonnements ultra violets du soleil, surtout en été où ce rayonnement est 10 à 20 fois plus abondant qu'en hiver. La photolyse a lieu surtout à la surface du sol et dans les premiers centimètres au-dessus du sol. Les pesticides y subissent des réactions d'oxydation, de condensation, d'isomérisation (surtout par réarrangement de liaison), de réduction (exemple : perte de chlore), de remplacement (exemple : un halogène est remplacé par un groupe hydroxyle) et parfois de fusion de différents cycles. La plupart des études ont porté sur des solutions en laboratoire et très peu sur des sites réels, car on pense qu'une grande partie de la photolyse se fait dans les gouttelettes d'eau. Toutefois, on a rapporté la présence des produits dérivés de la photo-décomposition du dieldrine et de l'aldrine dans les sols très secs, ceci porte à croire que les effets de la photolyse à la surface des particules ne sont pas identiques à ceux qui surviennent en solution, à cause des liaisons chimiques impliquées et de la présence de nombreuses espèces chimiques adsorbées. Cette étude a montré que la photo-dégradation est sélective. Elle serait plus importante sur certains pesticides comme l'amtrole, le parathion, le chlordane, l'endrine, le diuron, le paraquat et possiblement le piclorame, le 2,4-D et le 2,4,5-T. Et négligeable sur d'autres tels que l'atrazine, le bromicil, le dicamba, le mirex et le DDT. Les mécanismes sont diversifiés et complexes et donnent lieu à plusieurs résidus.

Dégradation microbienne

Le sol est un immense réservoir de microorganismes. [Brady \[1984\]](#) montre que pour chaque gramme de sol, on dénombre environ entre 100 millions et 1 milliard de bactéries, entre 10 et 100 millions d'actinomycètes, entre 100 milles et 1 million de champignons et entre 10 et 100 milles algues microscopiques. Il montre également que la microfaune compte entre 1 et 10 milliards de protozoaires, entre 1 et 10 millions de nématodes, entre 1 et 100 milles animaux microscopiques divers par mètre cube. Tous ces animaux peuvent absorber les pesticides et plus ou moins les métaboliser avant de les excréter. Aucune substance ne résiste à priori à leur action surtout si elles contiennent des groupes polaires comme OH , $COOH$, NH_2 et NO_2 . Les organophosphorés sont rapidement dégradés par une foule d'organismes de même que les herbicides les plus utilisés comme le 2,4-D, les phénylurées, les acides aliphatiques et les carbamates. Seuls les organochlorés offrent une certaine résistance à la dégradation microbienne, ce qui explique en grande partie leur persistance dans le sol [\[Agriculture Canada, 1991\]](#). Il semblerait que certains pesticides (cas des triazines) échappent à la dégradation microbienne parce qu'ils subissent surtout une décomposition chimique rapide. En revanche, leurs produits de transformation peuvent, quant à eux, être soumis par la suite à la dégradation microbienne. Plusieurs facteurs affectent la biodégradation microbienne : la charge microbienne du sol, la température, l'humidité, la quantité de matière organique, le pH, le type de bactérie et la profondeur.

Cependant, la présence à faible quantité des pesticides dans les sols (quelques mg/l à quelques µg/l) lors des pollutions diffuses peut se traduire par une absence d'effet sur la microflore du sol. Par conséquent, de faibles concentrations peuvent ne pas être suffisantes pour induire la production ou la modification d'un système enzymatique capable de les dégrader [\[Bumpus et al., 1985 ; Borriuso et al., 1996\]](#). Tout comme la diminution rapide de la concentration de la biomasse microbienne avec la profondeur du sol est un facteur déterminant dans le cas d'une délocalisation verticale prématurée des polluants suite à des phénomènes d'infiltration rapide [\[Barriuso et al., 1996\]](#). L'explication qu'on en donne est que l'environnement biologique des horizons profonds est différent de celui des horizons de

surface, provoquant l'augmentation de la persistance des produits et donc leur mobilité [Barriuso et Eklo, 1996].

Décomposition chimique

La plus connue est l'hydrolyse des triazines et des organophosphorés adsorbés sur les argiles. L'hydrolyse consiste en la réaction d'une substance RX avec une molécule d'eau, qui entraîne un échange du groupe X avec le groupe OH selon la réaction :



Par exemple, la simazine, l'atrazine et la propazine peuvent perdre un chlore aromatique par substitution d'un groupe phénol à la suite d'une simple catalyse physico-chimique. Les substances fortement chlorées comme les insecticides organochlorés ont tendance à perdre lentement leur chlore pour retourner à la substance initiale qu'on a utilisée pour les produire. Les phosphates ont tendance à perdre un groupement P-alkyle ou P-alkoxy par hydrolyse. Les produits de réaction peuvent être soumis à la dégradation microbienne mais, très souvent, leur dégradation successive est lente.

Biotransformation par les animaux

On a souvent tendance à négliger la biodégradation des pesticides par les invertébrés du sol. Par conséquent on ne dispose pratiquement pas de données bibliographiques concernant la part de responsabilité des invertébrés sur le devenir des pesticides. Cependant, il y aurait dans le sol environ 30 à 300 verres de terre par mètre cube [Agriculture Canada, 1991]. Or, la présence de ces animaux est importante pour maintenir la fertilité du sol, et leur perte peut être néfaste. De plus, ils constituent le premier maillon des chaînes trophiques et ils peuvent ainsi transmettre les pesticides à leurs prédateurs jusqu'à l'être humain. Les métabolites des pesticides dans ces invertébrés sont semblables à ceux qu'on retrouve dans les animaux ayant des systèmes nerveux et enzymatiques plus complexes. Par exemple dans le sol, le DDT a tendance à se convertir en dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE), si les conditions sont aérobiques ou en dichlorodiphényldichloroéthane (DDD), si elles sont anaérobiques. Chez les vers de terre par exemple, le métabolite principal du DDT est le DDD.

Biotransformation par les plantes

Les auteurs sont unanimes sur le fait que toutes les plantes qui poussent dans un sol peuvent absorber un pesticide à des degrés différents principalement par la voie racinaire. La destruction plus ou moins sélective de la végétation par les herbicides est le résultat des interactions entre les plantes et les herbicides. D'un côté, les herbicides changent le métabolisme des plantes : perturbation des processus de photosynthèse et hormonaux, interférence dans la formation des structures subcellulaires... D'un autre côté, les plantes peuvent modifier presque tous les pesticides (pas uniquement les herbicides) par des réactions enzymatiques ou de photolyse catalysée par la chlorophylle : oxydation, synthèse de produits conjugués, hydrolyse, réduction.

1.2 Etude des paramètres physico-chimiques des pesticides

La pollution par les polluants organiques de façon générale et par les pesticides en particulier est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Cependant, comme on l'a vu précédemment, beaucoup d'entre eux transitent par les sols où leur comportement va conditionner la manifestation de leur caractère polluant. La réduction de leur impact environnemental nécessite de comprendre les processus auxquels ils sont soumis dans les sols, principalement, les processus de rétention, de stabilisation et de transformation, ainsi que les phénomènes de transfert. Il est certain que les mécanismes de détoxification des sols, base de leur pouvoir épurateur, reposent en partie sur l'aptitude des micro-organismes des sols à dégrader les polluants. Cependant, des phénomènes sont à l'origine de la stabilisation de certains polluants sous forme de résidus liés. A ce titre, il nous paraît absolument nécessaire de s'intéresser, de comprendre et d'identifier les propriétés physiques et chimiques des pesticides afin de mieux comprendre les mécanismes prioritaires qui seront responsables de leur devenir dans l'environnement.

Dans le sol, un polluant peut être présent dans 4 phases différentes [Dutheil, 2003]:

- en Phase Liquide Non Aqueux (PLNA),
- en solution aqueuse,
- dans la phase gazeuse du sol,
- adsorbée par la matrice solide du sol

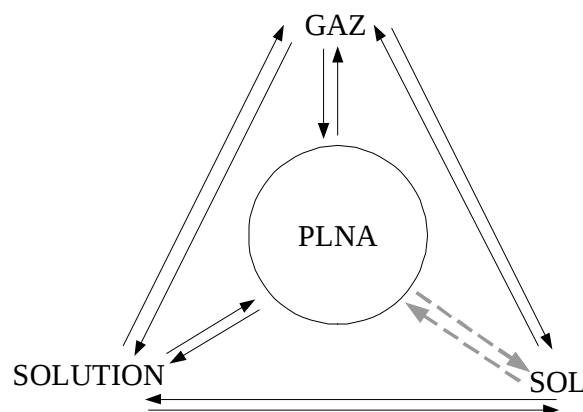


FIG. 1.21 – Représentation des équilibres entre phases dans la zone non saturée du sol adapté de Malina et al [1998].

L'équilibre entre deux phases est caractérisé par une relation entre les concentrations du polluant dans les deux phases (Fig. 1.21). C'est ainsi qu'on a par exemple :

- la constante de Henry, K_H , entre la solution aqueuse et la phase gazeuse,
- la solubilité, S , entre la PLNA et la solution aqueuse,
- la pression de vapeur saturante, P_{vsat} , entre la PLNA et la phase gazeuse,
- la constante de partage, K_d , entre le sol et la solution aqueuse,
- et enfin la constante de partage, K'_d , entre le sol et la phase gazeuse.

Nous verrons dans le paragraphe suivant comment chaque paramètre est défini et quel type de relation permet de passer d'un paramètre à un autre.

1.2.1 Propriétés physico-chimiques des pesticides en phase aqueuse et pure

Les propriétés physico-chimiques des pesticides sont importantes pour la réalisation des mesures expérimentales en laboratoire. L'un des paramètres généralement considéré comme essentiel et qui semble fournir des informations très importantes est la constante de Henry. Les pesticides doivent être relativement solubles ($S > 1 \text{ mg/l}$) et présenter une pression de vapeur de quelques milli pascal au minimum pour ne pas être adsorbés sur les parois lors des mesures [Feigenbrugel, 2005]. Ces critères réduisent considérablement le nombre de pesticides susceptibles d'être étudiés car la plupart des pesticides sont très faiblement dissous dans l'eau avec des pressions de vapeur de l'ordre du milli pascal.

Ensuite, il est primordial d'avoir des données physico-chimiques fiables (pression de vapeur saturante, solubilité, constante de Henry, etc.) afin de pouvoir à chaque fois déterminer dans quelle phase sera présent le pesticide. Les valeurs de pression de vapeur, de constante de Henry ou de solubilité dans l'eau des solvants organiques sont souvent peu concordantes selon les bases de données utilisées. Les principaux critères des polluants et grandeurs associées à prendre en compte dans leur devenir dans l'environnement sont portés dans le tableau ci-dessous [BRGM, 2001].

CRITERES DE COMPORTEMENT	GRANDEURS CARACTERISTIQUES	POLLUANTS ORGANIQUES	POLLUANTS INORGANIQUES
Capacité à se solubiliser	Solubilité dans l'eau	X	X
Ecoulement vertical du fluide	Densité du liquide par rapport à l'eau	X	X (Hg)
Capacité à se volatiliser	Pression de vapeur Température d'ébullition Constante de Henry	X X X	
Migration verticale des vapeurs	Densité des vapeurs par rapport à l'air	X	
Affinité avec l'eau (polarité, hydrophobie)	Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow})	X	
Capacité à être piégé (adsorption)	Coefficient de partage eau/carbone organique (K_{oc}) Coefficient de partage liquide/solide (K_d)	X	X
Stabilité biochimique	Temps de demi-vie Ionisation (pK_a)	X	X

TAB. 1.5 Caractéristiques physico-chimiques gérant le comportement des contaminants [BRGM, 2001].

Pression de vapeur saturante, P_{vsat}

La pression de vapeur saturante est la pression de vapeur d'un composé volatil à l'état libre, à l'équilibre entre la PLNA et la phase gazeuse. Elle est calculée par [Bohy, 2004] :

$$P_{vsat} = 133,3289 \times 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad (1.2)$$

$A[-]$, $B[K]$ et $C[K]$ sont des constantes caractéristiques du composé et P_{vsat} est donnée en pascal.

Pour le TCE, $A=7,028$; $B=1315$ et $C=230$ [Bohy, 2004].

Pression de vapeur d'équilibre, P_{veq} , et constante de Henry, K_H .

La pression de vapeur d'équilibre, P_{veq} , est la pression d'un constituant i en phase gazeuse en équilibre avec la solution aqueuse du même constituant, à température fixée. Pour les composés volatils en général et les pesticides en particulier, on préfère s'intéresser à la constante de Henry qui traduit mieux, à l'équilibre, la distribution d'un pesticide A entre sa phase aqueuse et sa phase gazeuse [Feigenbrugel, 2005].

$$A_{(gaz)} \Leftrightarrow A_{(aqueux)} \quad (1.3)$$

On définit ainsi la constante de Henry dimensionnelle, $K_H [Pa.m^3.mol^{-1}]$ ou adimensionnelle, $H[-]$ par :

$$K_H = \frac{P_{veq}}{C_{aq}} \quad (1.4)$$

$$H = \frac{C_g}{C_{aq}} \quad (1.5)$$

La constante de Henry est donc une propriété physico-chimique d'équilibre qui permet de mettre en relation la concentration du pesticide dans l'eau et sa pression partielle dans la phase vapeur. Elle définit donc la capacité du pesticide à se volatiliser à partir de la phase aqueuse pour atteindre un équilibre thermodynamique. Pour les composés volatils solubles, elle dépend de la température selon l'équation suivante [Peng et Wan, 1998]:

$$K_H = 1,013.10^5 \times \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \quad (1.6)$$

Dans cette formule, $a[-]$ et $b[K]$ sont des constantes qui dépendent de la nature du composé.

On montre que $b = \frac{\Delta H_{solv}^0}{R}$ [Feigenbrugel, 2005] où R est la constante des gaz parfaits et ΔH_{solv}^0 est l'enthalpie de solvation du composé.

Pour le TCE, $a=11,37$ et $b=4780$ [Dridi, 2006].

Coefficients de partage

Il existe plusieurs types de coefficient de partage permettant de définir le partage d'un composé entre deux phases différentes. On distingue :

- *Le coefficient de partage carbone organique/eau, K_{oc}*

Le paramètre K_{oc} ou coefficient d'adsorption au carbone organique des sols définit la répartition d'un composé entre la phase aqueuse et la matière organique des aquifères, c'est-à-dire l'adsorption d'un composé sur les grains du milieu poreux [BRGM, 2001]. Relativement indépendant de la nature du sol, il caractérise la tendance d'un composé à être retenu par la matière organique du sol. Il indique donc la mobilité des substances dans les sols et permet leur comparaison. Un K_{oc} élevé traduit un fort pouvoir d'adsorption et donc une faible mobilité [Kersante, 2003]. Des relations données par [Margoum, 2003] permettent d'obtenir le K_{oc} ,

- *Le coefficient de partage n-octanol/eau, K_{ow}*

Le coefficient K_{ow} est une grandeur définie uniquement dans le cas d'un équilibre n-octanol/eau. C'est le rapport de concentration, à l'équilibre, d'un composé entre une phase aqueuse et une phase n-octanol. Un composé est dit non polaire si $\log K_{ow} > 4$, polaire si $\log K_{ow} < 1,5$ et moyennement polaire si $1,5 \leq \log K_{ow} \leq 4$.

- *Le coefficient de partage entre phase adsorbée et phase gazeuse, K_d'*

Petersen et al. [1995] décrivent les phénomènes d'adsorption comme un partage des polluants entre le sol et la phase gazeuse, caractérisé par le coefficient K_d' . Ce type d'adsorption est très influencé par la teneur en eau et la texture du sol. Pour les sols dits secs (humidité <1%), la relation entre la teneur en eau et K_d' n'est pas linéaire car il y a compétition entre les molécules d'eau et de polluants organiques vis-à-vis des sites d'adsorption sur et dans les grains de sol.

Dans des conditions humides (humidité >1%), la relation entre la teneur en eau et K_d' devient linéaire, indiquant que l'eau adsorbée devient un solvant pour le polluant organique. C'est alors la loi de Henry qui s'applique.

- *Le coefficient de partage entre phase adsorbée et phase aqueuse, K_d*

On utilise le coefficient K_d pour décrire les équilibres d'adsorption des polluants organiques entre le sol et la phase aqueuse. En présence de matière organique (m.o) dans le sol (teneur en carbone organique >1%), l'adsorption peut être considérée comme un équilibre de partage entre la phase aqueuse et la matière organique (m.o) du sol. En conséquence, on pourra dans ce cas quantifier ce phénomène par un coefficient K_{om} défini par la relation :

$$K_d = K_{om} = \frac{C_{om}}{C_{aq}} \quad (1.7)$$

où C_{om} [kg.kg⁻¹] est la teneur en polluant organique dans la matière organique du sol, C_{aq} [kg.m⁻³] sa concentration dans la phase aqueuse.

La teneur en m.o du sol est difficilement mesurable expérimentalement. Néanmoins, on peut obtenir plus facilement la fraction en carbone organique, K_{oc} , du sol en remplaçant le coefficient de partage K_{om} par K_{oc} soit :

$$K_{oc} = \frac{C_{oc}}{C_{aq}} = \frac{K_{om}}{f_{oc}} \quad (1.8)$$

où C_{oc} est la teneur en polluant organique par rapport à la teneur en carbone organique du sol, K_{oc} [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$] peut être estimé à partir du coefficient K_{ow} qui est disponible dans la littérature pour un grand nombre de composés organiques. [Karickhoff et al. \[1979\]](#) ont établi expérimentalement la relation suivante :

$$K_{oc} = 0,63K_{ow} \quad (1.9)$$

Cette relation reste valable pour les sols et pour les composés organiques représentant une très large gamme de solubilité dans l'eau.

Solubilité, S

S se définit comme la concentration maximale théorique d'un composé dissout dans l'eau, à température fixée. Elle peut être vue comme un coefficient de partage entre la phase aqueuse et la PLNA. D'après [Jantunen et Bidlman \[2000\]](#), la solubilité dans l'eau à une température T s'obtient en divisant la pression de vapeur saturante P_{vsat} par la constante de Henry K_H selon l'expression ci-dessous.

$$S = \frac{P_{vsat}}{K_H} \quad (1.10)$$

La demi-vie d'une molécule dans le sol, $DT50$

La $DT50$ correspond à la période nécessaire à la dégradation de la moitié du produit appliqué. Elle traduit la persistance du produit et est un bon indicateur de l'évolution de sa concentration sous l'effet des processus de dégradation ou de dissipation [\[Kersante, 2003 ; Bariusso et Eklo, 1996\]](#).

Pour les pesticides, il faudrait tout de même être prudent quand on parle de $DT50$. Des études ont montré que ce paramètre varie beaucoup en fonction des conditions climatiques : humidité, température [\[Bariusso et Eklo, 1996\]](#). On ne peut donc pas, en toute logique, définir une valeur unique de la $DT50$ d'un pesticide.

Baer [1996] cité par [Barriuso et Eklo \[1996\]](#) montre que la $DT50$ de la simazine par exemple peut être multipliée par 4 quand on réalise des incubations avec un sol à une humidité équivalente à 50% de la capacité de rétention d'eau du sol par rapport à des incubations effectuées à une humidité de 90% de la capacité de rétention. Il montre également que la $DT50$ du diuron double entre des incubations réalisées à 20°C et à 15°C pour une même humidité.

En ce qui concerne les polluants organiques les plus souvent rencontrés dans les sols, on trouve des fourchettes de variation de $DT50$ très importantes. Les polluants les plus

persistants dans les sols sont les polychlorobiphényles (PCB) avec une DT50 moyenne autour de 4 ans, les biphényles ayant jusqu'à 3 atomes de chlore se dégradent relativement vite, tandis que ceux qui en ont 5 ou plus sont extrêmement persistants [Pal et al., 1980].

De même, le temps de demi-vie des polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzo-furanes (PCDF) peut s'étaler de 1 à 10 ans. Les DT50 des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols peuvent aller de quelques mois jusqu'à plus de 5 ans. Les polluants aliphatiques halogénés et les solvants organiques présentent en général des DT50 inférieurs à un mois. Pour les pesticides, les DT50 vont de quelques jours jusqu'à quelques mois voir quelques années pour les produits les plus persistants.

Le tableau (1.6) donne une idée des écarts de persistance des principales familles de pesticides dans les sols.

FAMILLE DE PESTICIDES	PERSISTANCE (demi – vie)
Composés inorganiques contenant un métal toxique (As, Cr, Pb, Hg, ...)	indéfinie
Organochlorés (DDT, chlordane, dieldrine,...)	2 à 5 ans
Herbicides triazines (atrazine, simazine, ...)	1 à 2 ans
Herbicide de l'acide benzoïque (dicamba, chlorambène, ...)	2 à 12 mois
Herbicides uréiques (monuron, diuron, ...)	2 à 10 mois
Herbicides phénoxy (2, 4 – D, 2, 4, 5 – T, ...)	1 à 5 mois
Organophosphorés (malathion, diazinon, ...)	1 à 12 semaines
Insecticides carbamates	1 à 8 semaines
Herbicides carbamates (barbane, CIPC, ...)	2 à 8 semaines

TAB. 1.6 – Ecart de persistance des principales familles de pesticides dans les sols
[Brady, 1984 ; Dubois, 1979 ; El-Bakouri, 2002].

Stabilité [BRGM, 2001]

La dégradation d'un polluant est souvent représentée, en première approximation, par son degré de stabilité. La vitesse de dégradation est caractérisée par un temps de demi-vie. Plus ce temps est important, plus le composé montre des potentialités de persistance dans l'environnement.

La solubilité des substances phytosanitaires est très variable dans l'eau et par conséquent, leur stabilité est également très variable. Cependant, on note une forte tendance à la dégradation spontanée sous forme d'autres espèces organiques. Certaines de ces espèces gardent des propriétés voisines des substances du groupe, et l'on peut parler de dérivés secondaires (filiation).

Les paramètres essentiels qui caractérisent le comportement des produits organiques sont résumés dans le tableau (1.7), (1.8) et (1.9).

Paramètres	Symbole	Unité	Critères (20-25°C)	Interprétation
SOLUBILISATION				
Solubilité dans l'eau	S	[mg/ℓ]	$S < 150$ $150 < S < 10000$ $S > 10000$	$\Rightarrow$ Insoluble à peu soluble $\Rightarrow$ Peu soluble à soluble $\Rightarrow$ Soluble à très soluble
VOLATILISATION				
Pression de vapeur à saturation	P_{vsat}	[Pa]	$P_{vsat} < 133$ $P_{vsat} > 133$	$\Rightarrow$ non volatil $\Rightarrow$ volatil
Point d'ébullition	T_e	[°C]	$T_e < 80$ $80 \leq T_e < 2000$ $T_e \geq 2000$	
Constante de Henry	K_H	[Pa.m ³ /mol]	$K_H < 100$ $100 \leq K_H < 500$ $K_H \geq 500$	$\Rightarrow$ Faiblement volatil $\Rightarrow$ Volatil $\Rightarrow$ Très volatil
MIGRATION VERTICALE DES VAPEURS				
Densité par rapport à l'air	d_v	($d_{air}=1$)	$d_v < 1$ $d_v \geq 1$	$\Rightarrow$ Mouvement ascendant $\Rightarrow$ Accumulation en surface de nappe
MIGRATION VERTICALE DU FLUIDE				
Densité par rapport à l'eau	d_ℓ	($d_{eau}=1$)	$d_v < 1$ $d_v \geq 1$	$\Rightarrow$ Flottant au toit de la nappe $\Rightarrow$ Ecoulement vertical
Viscosité	μ	[cP]	$\mu < 0.9$ $0.9 \leq \mu < 2$ $\mu \geq 2$	$\Rightarrow$ Plus fluide que l'eau $\Rightarrow$ Fluidité de l'eau $\Rightarrow$ Fluidité de l'huile
PIEGEAGE (PAR ADSORPTION) DANS LA PHASE SOLIDE				
- Coefficient de partage octanol/eau (K_{OW}) - Coefficient de partage carbone organique/eau (K_{OC})	$K_{OW/OC}$	[-]	$\log K_{OW/OC} < 2$ $2 \leq \log K_{OW/OC} < 4$ $\log K_{OW/OC} \geq 4$	$\Rightarrow$ Composé « hydrophile » $\Rightarrow$ « Hydrophile » à « hydrophobe » $\Rightarrow$ Composé « hydrophobe »

TAB. 1.7 – Critères d'appréciation du comportement de produits organiques
[[Pellet, 1994](#)].

Propriétés	Signification	Incidence
Solubilité dans l'eau ou hydrosolubilité	Tendance à la mobilisation de la substance par lessivage lors d'épisodes pluviométriques ou par ruissellement	Une forte solubilité constitue un facteur aggravant de la pollution. En revanche, les polluants organiques très solubles sont plus facilement biodégradables
Densité liquide vapeur		Comportement vis-à-vis de la nappe superficielle ou sous-jacente
Temps de demi-vie	Stabilité	Persistance dans l'environnement
K_{ow} (polarité ou hydrophobicité) Koc (coefficient d'adsorption au carbone organique des sols) pKa	Rétention	Influence sur la rétention d'un composé sur la m.o des sols, sur sa mobilisation par de l'eau d'infiltration ou sur son extraction lors des opérations de dépollution Influe aussi sur la biodisponibilité et le potentiel de bioaccumulation Tendance d'un composé à être retenu par les sites neutralisables des minéraux des sols, argile notamment
Pression de vapeur à 20°C Point d'ébullition Constante de Henry	Volatilité	Influe sur la manière dont le polluant s'infiltre dans les sols, dont il s'en libère par évaporation naturelle ou dont il en est éliminé lors des opérations de dépollution ; cette propriété est importante pour le choix d'une technique de dépollution
Viscosité	Vitesse de déplacement	Cinétique du modèle

TAB. 1.8 – Conséquences des propriétés intrinsèques des polluants sur leur comportement [BRGM, 2001].

Matière active	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol ⁻¹)	Coefficient de partage octanol/eau LogK _{ow} (à 25°C)	Pression de vapeur saturante à 25°C (mPa)	Température d'ébullition (°C)
DIFLUFENICANIL	345,4	4		3,18	0,32	147
AZINPHOS-METHYL	317,33	28	5,7×10 ⁻⁶ 1,5×10 ⁻⁵	2,96	5×10 ⁻⁴	
CHLORFENVINPHOS	359,6	145	/	3,85	1	167-170
DICHLORVOS	280,98	1800	7×10 ⁻³ 0,19	1,9	2,1×10 ⁻³	234
MEVINPHOS	224,1			0,13	17	99-103
PHOSALONE	367,82	3	7,4×10 ⁻³ 8×10 ⁻³	4,01	0,06	
METHYL-PARATHION	263,1	11 60	0,0302 9,6×10 ⁻⁴	3	0,89 0,4	150
PHOSMET	317,3	25	/	2,95	0,065	
LINDANE	290,8	7,3	4,03	3,78	5,6	323
ENDOSULFAN	406,9	0,32	1,056	4,74 à pH 5	0,83	
ATRAZINE	215,7	33	1,5×10 ⁻⁴	2,5	3,85×10 ⁻²	205
ALACHLORE	269,77	242 148	2,1×10 ⁻³	3,09 2,8	2,1 2,9	100
METOLACHLORE	283,8	488	2,4×10 ⁻³	2,9	4,2	100
TRIFLURALINE	335,5	0,184	15 16,8	4,83	6,1 13,7	97
DIURON	233,1	36,4	5,1×10 ⁻⁵	2,85	1,1×10 ⁻³	Se décompose à 180-190
ISOPROTURON	206,29	65 70	1,46×10 ⁻⁵ 9,7×10 ⁻⁶	2,5	3,5×10 ⁻⁴	117 Se décompose à 200
CHLOROTOLURON	212,7	74		2,5	5×10 ⁻³	100
BROMOXYNIL	276,9	130	1,3×10 ⁻⁵	2,9	14×10 ⁻³	93-100
2,4-D	221,04	311	1,3×10 ⁻⁵	2,53 à pH 1	1,1×10 ⁻² 1,9×10 ⁻²	160
2,4-MCPA	200,6	734		2,75 à pH 1	2,3×10 ⁻²	195-205
CMPP	214,6	860	2,18×10 ⁻⁴	0,10 à pH 7	0,4 1,6	21
DIFLUFENICANIL	394,4	<0,05	0,033	4,9	4,25×10 ⁻³ 31×10 ⁻³	
CAPTANE	300,61	3,3	1×10 ⁻³	2,78	<1,3	
IPRODIONE	330,17	13	0,7×10 ⁻⁵	2,99 à pH 3	0,5×10 ⁻³	
TEBUCONAZOLE	307,81	36	1×10 ⁻⁵	3,7	1,7×10 ⁻³ 0,97×10 ⁻³	
TRIADIMEFON	293,7	64 70	0,02	3,11	0,02	

TAB. 1.9 – Principales caractéristiques physico-chimiques de quelques pesticides [Scheyer, 2004].

Pour conclure ce paragraphe, il faut retenir que les critères d'appréciation sur le comportement d'un composé vis-à-vis du milieu dans lequel il se trouve dépendent en grande partie de ses propriétés physiques et chimiques.

On a souvent remarqué que sur les sites réels pollués, du fait de l'existence de cinétiques de dissolution dû au fait que la source de pollution est bien souvent un mélange de plusieurs composés de polluants, les concentrations maximales en polluants mesurées sont parfois nettement inférieures aux solubilités des différents constituants. Cette dissolution sélective est souvent représentée à l'équilibre par une relation appelée loi de Raoult. Plus faible est la solubilité d'un composé, plus importante sera la durée de vie des sources de pollution. Une solubilité forte constitue un facteur aggravant des pollutions (dispersion accélérée dans l'eau, biodisponibilité fortement accrue). Par contre, les polluants très solubles sont en général plus facilement biodégradables.

1.2.2 Isothermes d'adsorption des pesticides

Définition

L'adsorption est un mécanisme physico-chimique par lequel une molécule d'une substance est liée physiquement (lien hydrogène, forces de London, force de Van der Waals) ou chimiquement (échange ionique, lien de coordination) de façon plus ou moins réversible à une autre substance particulière, colloïdale ou macromoléculaire. Cette adsorption peut se faire soit entre la solution de pesticide et l'adsorbant soit entre les vapeurs de pesticide et l'adsorbant.

L'adsorption des pesticides sur la fraction argileuse et les hydroxydes d'aluminium et de fer du sol est le principal mécanisme qui règle la répartition des pesticides entre les fractions solide, liquide et gazeuse du sol [Nemeth-Konda et al, , 2002]. Elle affecte la mobilité et la disponibilité biologique des pesticides dans le sol.

Les réactions de fixation mises en jeu lorsqu'une solution de pesticide ou un mélange gazeux est mis en contact avec un milieu poreux ne sont pas toujours faciles à décrire même si des observations spectroscopiques peuvent nous apporter des informations sur la nature des liaisons formées. Le problème se complique d'avantage lorsque le milieu poreux considéré est complexe comme c'est le cas du sol. Pour s'affranchir de ces difficultés, on emploie souvent les isothermes d'adsorption qui sont une approche très largement utilisée pour décrire les équilibres d'adsorption entre adsorbant-adsorbat. Cependant, les isothermes d'adsorption ne donnent pas des informations à l'échelle microscopique ni, sur les mécanismes de transfert qui précèdent l'établissement de l'équilibre ni sur la répartition volumique du composé. C'est donc une information macroscopique d'équilibre que fournissent les isothermes de désorption.

Isotherme d'adsorption solide-liquide

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [Bouras, 2003]. Les études ont montré que l'adsorption d'un composé sur un adsorbant est aussi influencée par le temps de contact.

La modélisation de l'adsorption est souvent qualifiée de phénoménologique ou quantitative parce qu'elle est déterminée par l'expérience et dépend de ce fait du type du milieu considéré. Les modèles établissent une relation entre la concentration $C[\text{kg.m}^{-3}]$ d'une espèce en phase aqueuse et la quantité $Q[\text{kg.kg}^{-1}]$ de cette même espèce adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre thermodynamique. C'est donc la relation $Q=f(C)$ déterminée expérimentalement pour une température donnée du système qui est appelée isotherme d'adsorption. On donne ici les modèles d'isothermes les plus utilisés.

Isotherme d'adsorption linéaire

C'est l'un des modèles empiriques les plus simples donné par la relation linéaire suivante :

$$Q = K_d * C \quad (1.11)$$

où K_d est le coefficient de partage, supposé constant dans le domaine de concentration C utilisée.

Plusieurs auteurs ont observé une adsorption de type linéaire lorsque K_d ne dépend que des propriétés de l'adsorbant [Marcos, 2001].

Cependant, le fait que $\lim Q \rightarrow \infty$ quand $C \rightarrow \infty$ montre que le concept linéaire ne convient pas dans la majorité des cas et K_d dépend en réalité, non seulement des propriétés de l'adsorbant, mais aussi des conditions physico-chimiques (concentration en sites de surface, composition chimique de la solution aqueuse, quantité adsorbée, pH, ...).

Le modèle de Freundlich monphasé

C'est le modèle le plus rencontré. La représentation pratique de l'équilibre d'adsorption se présente sous la forme

$$Q = K_F * C^N \quad (1.12)$$

où K_F représente la capacité d'adsorption de Freundlich, N est l'intensité d'adsorption ($0 < N < 1$).

Remarquons ici également que $\lim Q \rightarrow \infty$ quand $C \rightarrow \infty$ et la limitation précédemment évoquée s'applique ce qui montre que l'isotherme de Freundlich monphasé ne convient pas dans tous les cas.

Le modèle de Langmuir monphasé

La quantité adsorbée et la concentration en solution sont liées par la relation :

$$Q = \frac{Q_m \times b \times C}{1 + b \times C} \quad (1.13)$$

$b[\text{L}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}]$ est la constante d'équilibre ;

$Q_m [\text{M} \cdot \text{M}^{-1}]$ est la capacité maximale d'adsorption.

Cette formulation est vérifiée sous les hypothèses suivantes :

- un seul type de sites de surface ;
- un seul type d'adsorbant ;
- réaction instantanée et réversible ;
- pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Le modèle de Langmuir monophasé est utilisé pour décrire l'adsorption des métaux traces sur des sédiments naturels, des sables argileux et des oxyhydroxydes de fer amorphes à de faibles taux d'adsorption [Marcos, 2001].

Autres types de modèles

A partir de ces modèles de base, d'autres équations ont été proposées ; on distingue :

- Langmuir – Freundlich

$$Q = \frac{Q_m \times b \times C^n}{1 + b \times C^n} \quad (1.14)$$

- Brunnauer – Emmet – Teller

$$Q = \frac{Q_m * \frac{C}{S}}{\left(1 - \frac{C}{S}\right) \left[1 + (\alpha - 1) \frac{C}{S}\right]} \quad (1.15)$$

où S est la solubilité du composé à saturation ;
 α est une constante adimensionnelle.

Généralisation des relations de Langmuir et de Langmuir - Freundlich

Dans le cas de n composés adsorbés, la forme de l'équation de Langmuir écrite pour une adsorption mono composé peut être modifiée pour tenir compte de la compétition d'adsorption et devient :

$$Q_i = \frac{a_i \times C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \times C_j} \quad (1.16)$$

On obtient alors ce que l'on appelle l'équation de Langmuir étendue avec :

Q_i la quantité du composé i dans l'adsorbant pour la solution multi composé ;

a_i, b_j les constantes correspondantes au cas de l'adsorption de composés purs ;

C_i, C_j les concentration des composés i et j dans la solution multi composé.

Cette relation est basée sur l'hypothèse de conservation des sites [Marcos, 2001].

La même généralisation est aussi utilisée avec l'équation de Freundlich. On obtient dans ce cas l'équation de Langmuir – Freundlich étendue :

$$Q_i = \frac{a_i \times C_i^n}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \times C_j^n} \quad (1.17)$$

Isotherme d'adsorption solide-gaz

Une étude menée par [Cerofolini et Meda \[1998\]](#) montre que les isothermes d'adsorption d'une phase gazeuse sur un adsorbant, d'après une récente classification de Brunauer et al, se présentent essentiellement sous la forme de type I, II, III IV et V (Fig. 1.22). Sur ces graphiques $P = P_{\text{veq}}$, $P_0 = P_{\text{vsat}}$, N est la quantité totale de vapeur adsorbée et N_m^0 est la capacité d'adsorption de la monocouche. Cette étude précise que lorsque la structure énergétique de l'adsorbant est très dispersée à cause des fortes hétérogénéités du milieu, comme c'est souvent le cas dans certains sols, les isothermes qu'on obtient sont généralement de type I à V. L'auteur ajoute cependant que la plupart des isothermes obtenues expérimentalement en laboratoire sont le plus souvent de type I, II et IV tandis que les isothermes de type III et V s'obtiennent très rarement.

Une autre façon de représenter les isothermes d'équilibre d'un composé dans les sols est de tracer la teneur en liquide du sol en fonction de l'activité du composé en phase gazeuse. C'est cette représentation que nous allons adopter dans ce mémoire.

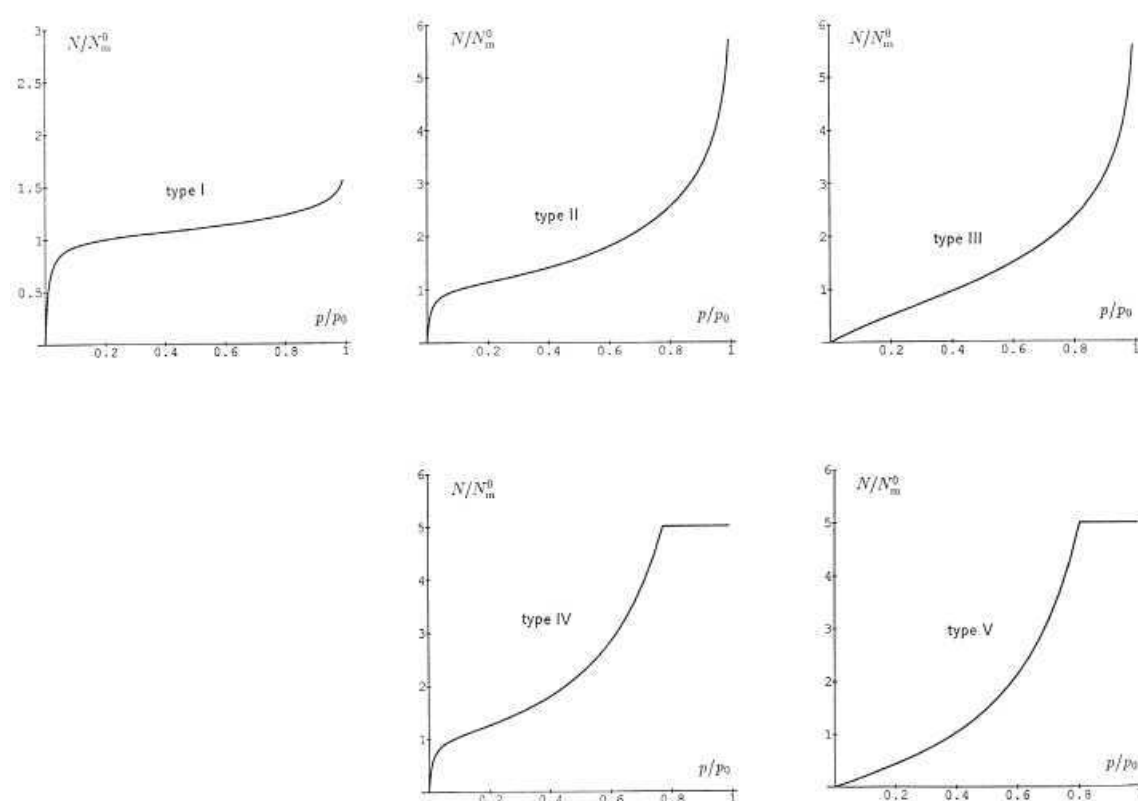


FIG. 1.22 – Classification de Brunauer des isothermes de sorption [\[Cerofolini et Meda, 1998\]](#).

1.2.3 Les facteurs influençant l'adsorption des pesticides

Plusieurs études ont montré que l'adsorption des pesticides en solution est très variable d'une substance à une autre [\[Young et Leboeuf, 2001\]](#) et se mesure à l'aide du coefficient de partage K_d . Plus le K_d est élevé, plus le pesticide est adsorbé. Plusieurs autres facteurs affectent le taux d'adsorption ; ce sont : la solubilité, la polarité, le poids moléculaire et le caractère ionique du pesticide, le pH du sol, la composition du sol en matière organique, la

température, la teneur en eau, etc. Le tableau (1.10) donne le coefficient de partage pour un certain nombre de pesticides

Pesticide	Coefficient de partage
DIMETHOATE	0,28
PICHLORAME	0,45
DIBROMURE D'ETHYLENE	0,54
2,4-D	1,59
SIMAZINE	1,93
DICHLORBENIL	4,19
DIURON	6,29
DISULFOTON	25,1
ETHYRIMOL	30,4

TAB. 1.10 – Coefficient de partage concernant l'adsorption de certains pesticides dans les sols [Greenland et Hayes, 1981].

Effets de la matière organique (m.o) sur l'adsorption

Plusieurs articles mettent en évidence l'influence de la m.o sur l'adsorption des pesticides sur la matrice solide du sol [Boivin et al, 2005 ; Young et Leboeuf, 2001 ; Tekrony et Ahlert, 2001 ; Steinberg et al., 1996]. Pour le même sol par exemple, une variation de la teneur en m.o entraîne des capacités d'adsorption différentes [Boivin et al., 2005 ; Benker et al., 1998] et ceci est d'autant vrai pour les composés non acides.

Paradoxalement pour le cas du 2,4-D et du Bentazone, l'adsorption est peu influencée par la teneur en m.o [Barriuso et Calvet, 1992]. La raison avancée serait qu'il y a répulsion entre la charge négative du 2,4-D et la charge négative de la m.o et de l'argile [Boivin et al., 2004].

Effet du pH sur l'adsorption

Plusieurs publications ont mis en évidence une relation entre les effets d'adsorption des pesticides acides et le pH [Boivin et al., 2005]. En effet, les herbicides acides comme les chlorophénoxydes, les acides benzoïques, les acides aliphatiques et le piclorame sont d'autant plus adsorbés que le pH du sol est acide et que son contenu en m.o est élevé. De même, les herbicides basiques pour la plupart sont d'autant plus adsorbés qu'ils sont de plus en plus basiques, que le pH est près de leur constante de dissociation et que le contenu en argile est important [Bouras, 2003 ; Marcos, 2001].

Effet de la teneur en eau sur l'adsorption

La teneur en eau du sol influence elle aussi l'adsorption des pesticides. En effet, un sol humide adsorbe moins qu'un sol sec car l'eau et les molécules de pesticides seraient toutes en compétition pour la conquête des sites d'adsorption [Steinberg et al, 1996]

Les hystérésis lors des processus de désorption

Le processus de désorption est aussi important car il permet de déterminer le taux de désorption et le potentiel de mobilité dans les sols [Boivin et al., 2005]. Des données bibliographiques sur les phénomènes de désorption d'un certain nombre de pesticides mettent en évidence des phénomènes d'hystérésis [Gubkina, 2003]. L'hystérésis montre en fait que

l'adsorption et la désorption se font avec une certaine irréversibilité qui dépend des propriétés chimiques de la molécule et des constituants du sol [Shih, 2007 ; Steinberg et al., 1996].

1.2.4 Modes de transfert des pesticides dans les sols

Le transfert des pesticides est une combinaison de plusieurs phénomènes dont les plus importants sont le ruissellement, l'infiltration, la volatilisation, la diffusion, l'adsorption-désorption, ... [Benker et al., 1998]. Les deux premiers mécanismes ont lieu surtout à la surface du sol tandis que les deux derniers ont lieu en profondeur.

Transfert par ruissellement

Le ruissellement a un rôle déterminant dans le détachement des particules et dans le transport du matériel mobilisé. En l'absence de ruissellement, les particules de sol détachées par la pluie ne sont pas transportées très loin. Le ruissellement peut avoir plusieurs origines. Après avoir satisfait à l'interception de la végétation et au retour dans l'atmosphère par l'évapotranspiration, on peut dire que les pluies, en arrivant sur le sol induisent deux phénomènes complémentaires: l'infiltration et le ruissellement. Ce qui ne s'infiltre pas ruisselle ou stagne dans les flaques on parle de phénomène de glaçage. Les principaux facteurs qui influent sur le glaçage sont : la perméabilité du sol, l'intensité de la pluie, et la pente du terrain [Auzet, 1987]. Le ruissellement se déclenche dans deux cas, lorsqu'il y a saturation ou lorsque la battance occasionne le glaçage.

De façon générale, les pertes par ruissellement ne sont importantes et n'atteignent des valeurs appréciables que lorsqu'une pluie suit immédiatement l'application des pesticides. Les pesticides se retrouvent de ce fait dans les eaux soit en solution, soit adsorbés sur les fines particules. La solubilité dans l'eau, la persistance du pesticide dans le sol, la topologie et la nature du sol, le couvert végétal, le volume et l'intensité des pluies, le type de formulation et le mode d'application, la présence de canaux de drainages et de cours d'eau à proximité influencent le degré de ruissellement. Lorsque les eaux de ruissellement parcourent la surface du sol, les pesticides peuvent se retrouver à plus de 1 km de la surface traitée, mais ils sont généralement réadsorbés par le sol dans les quelques premiers 200 m [Dubois, 1979].

Transfert par infiltration

Le nom « infiltration » est donné au processus d'entrée d'une substance dans le sol à travers sa surface et verticalement, vers le bas [Gerolimatou et al., 2005]. Par infiltration, les pesticides ont tendance à migrer dans le sol vers les zones où il y a très peu de biotransformation, et éventuellement à atteindre la nappe phréatique ou même les nappes d'eau géologiques. Plusieurs facteurs (solubilité, formulation, conditions climatiques, porosité du sol, structures des capillaires du sol, « diffusivité » latérale du pesticide...) peuvent avoir une influence sur l'infiltration [Houze, 2003], mais les plus importants sont les taux d'adsorption et de désorption du pesticide dans le sol.

Brady [1984] compare la mobilité des pesticides dans le sol. Il remarque que les **herbicides** sont généralement plus mobiles que les **fongicides** et les **insecticides**. Il montre que les herbicides acides sont plus mobiles que les urées substituées qui sont à leur tour plus mobiles que les herbicides cationiques. Même au sein des pesticides acides, il découvre qu'il existe de grandes différences : Le TCA est plus mobile que le dicamba qui est plus mobile que le piclorame qui est également plus mobile que le 2,4-D qui est à son tour plus mobile que le

2,4,5-T. Il réussit ainsi à dresser un tableau de classification pour un certain nombre de pesticides en fonction de leur classe d'appartenance (Tab. 1.11). Plus la classe est élevée plus le pesticide est mobile dans le sol.

Classe	Type de pesticide
1	PARATHION, DISULFOTON, DIQUAT, PARAQUAT, TRIFLURALINE, BENEFINE, HEPTACHLORE, ALDRINE, CHLORDANE, TOXAPHENE, DDT
2	SIDURON, PROMETRYNE, PROPANIL, DIURON, LINURON, PURAZON, VERNOLATE, CHLORPROPHAME, METHYLAZINPHOS, DIAZINON
3	PROPACHLORE, FENURON, 2,4,5-T, PROPAME, FLUOMETURON, MONURON, ATRAZINE, SIMAZINE, PROPAZINE
4	PICLORAME, FENAC, MCPA, AMITROLE, DINOZEBE
5	TCA, DALAPON, 2,3,6-TBA, TRICAMBA, DICAMBA, CHLORAMBÈNE

TAB. 1.11 – Infiltration relative de certains pesticides
[Brady, 1984].

Brady montre que les pesticides de classe 1 sont très adsorbés à la surface du sol et leurs résidus ne s'infiltrent guère à plus de 3 cm de profondeur. Ceux de classe 2 se retrouvent à moins de 10 cm et ceux de classe 3 à moins de 30 cm même après des applications annuelles. En revanche, les pesticides de classe 4 et 5 peuvent atteindre de grandes profondeurs, ceux de classe 5 se déplacent aussi bien horizontalement que verticalement et peuvent atteindre la nappe phréatique.

D'autres études publiées par [Barriuso et Eklo \[1996\]](#) montrent que la filtration des solutions de pesticides dans les sols dépend d'une constante empirique appelée constante de Gustafson désigné par GUS (Groundwater Ubiquity Score) et défini par :

$$GUS = \log(DT50)(4 - \log(K_{oc})) \quad (1.18)$$

Et qui permet de se faire une idée sur les mécanismes de transfert par infiltration. Ces résultats montrent que les cas les plus courants de pollution des nappes par les pesticides correspondent à des pesticides présentant un indice GUS supérieur à 2, 8. En revanche, les pesticides ayant un indice GUS inférieur à 1,8 sont rarement retrouvés dans la nappe phréatique.

Barriuso montre que doubler la teneur en matière organique d'un sol par addition de compost se traduit par une augmentation du coefficient d'adsorption de l'atrazine de 0,64 à 1,71. En terme de mobilité dit-il, cela signifie par exemple qu'après une pluie de 50 ml cumulée, 60% de l'atrazine appliqué sur la surface de la colonne sont entraînés à plus de 10 cm de profondeur, tandis que dans le sol traité avec du compost, l'herbicide n'a pas encore atteint cette profondeur d'où le rôle combien important de la m.o.

Dans tous les cas, à propos de la mobilité des polluants, les auteurs ont toujours tendance à faire un lien entre la rétention et la dégradation [[Barriuso et Eklo, 1996](#)]. On sait que les pesticides sont souvent présents à faible dose dans les sols (quelques mg/l à quelques µg/l). Or, la présence de faibles quantités des polluants lors des pollutions diffuses peut se traduire par une absence d'effet sur la microflore du sol car les faibles concentrations peuvent ne pas être suffisantes pour induire la production ou la modification d'un système enzymatique capable de les dégrader. Cet effet de concentration minimale faciliterait donc le transfert des polluants (puisque n'étant pas dégradés) dans toutes les directions, surtout en profondeur (où se trouve la nappe phréatique) car les micro-organismes sont quasiment absents dans les horizons profonds du sol.

Eimberck [1990] cité par [Auzet \[1987\]](#), estime que si l'infiltration initiale des sols limoneux est de l'ordre de 30 à 50 mm/h, elle diminue avec la fermeture de la porosité et passe rapidement à 5 mm/h au début de l'apparition des croûtes structurales, et ce, pour des pluies cumulées de 50 à 70 mm. L'étude précise en outre que la somme des pluies cumulées nécessaire peut atteindre 150 mm si des périodes de dessiccation interviennent entre deux épisodes pluvieux

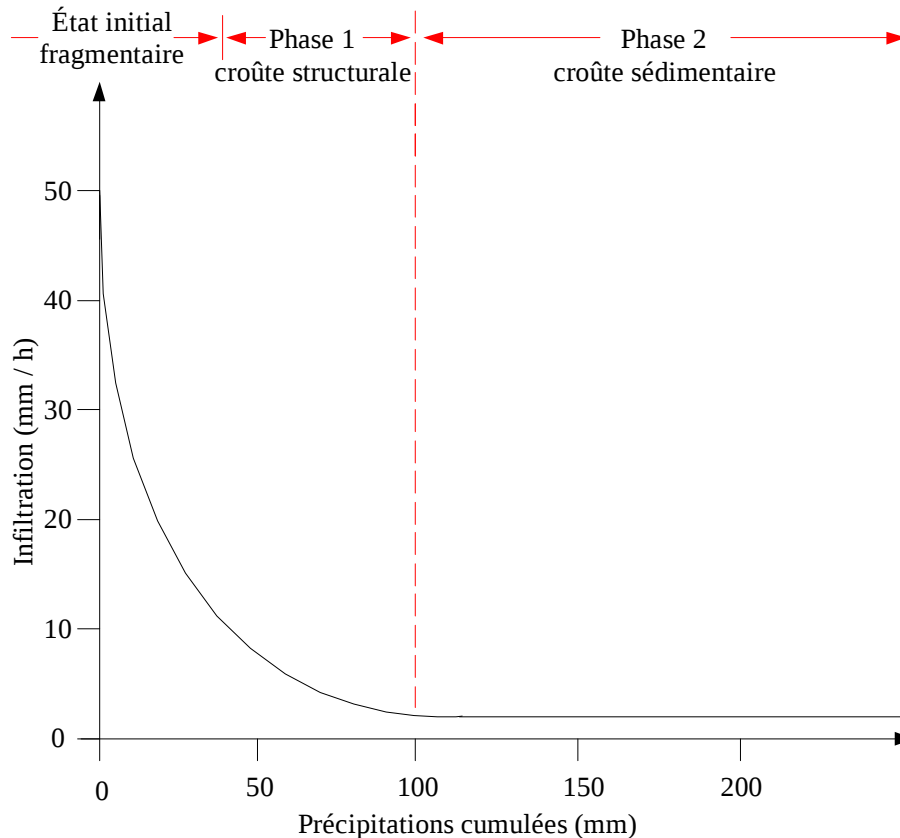


FIG. 1.23 – Diminution de l'infiltrabilité du sol en fonction de l'extension d'une croûte de battance [\[Auzet, 1987\]](#).

Ainsi donc, au cours d'une pluie d'intensité supposée constante tombant sur un sol non saturé au départ, on pourrait distinguer quatre phases successives [\[Auzet, 1987\]](#):

1. une phase d'inhibition du sol où il n'y a aucun ruissellement à condition que l'intensité de la pluie soit inférieure à la vitesse d'infiltration instantanée. Dans le cas contraire, on passe directement à la phase deux. Par contre, si la pluie est trop peu intense ou pas assez longue, on ne passera jamais à la phase deux,
2. une phase de transition durant laquelle le ruissellement croît de 0 jusqu'à un maximum de fin de phase,
3. une phase de régime permanent : le ruissellement est alors maximum et constant et l'infiltration minimale,
4. à l'arrêt de la pluie, on observe une phase de vidange relativement courte. Mais cette description est schématique car les valeurs d'infiltration dépendent de l'intensité de la pluie et de la pente du sol. Il apparaît donc difficile de systématiser sans tenir compte par exemple de l'intensité de la pluie, de la pente du sol mais aussi des données qui modifient les conditions d'entrée de l'eau dans le sol

(phénomènes de battance) ou qui modifient les conditions du mouvement de l'eau dans les sols.

Des études sur l'infiltration d'une pollution accidentelle du TCE pur vers les ressources d'eau souterraines ont mis en évidence l'influence du temps (Fig. 1.24) et de la perméabilité du sol (Fig. 1.25) [El Tabach et al., 2005].

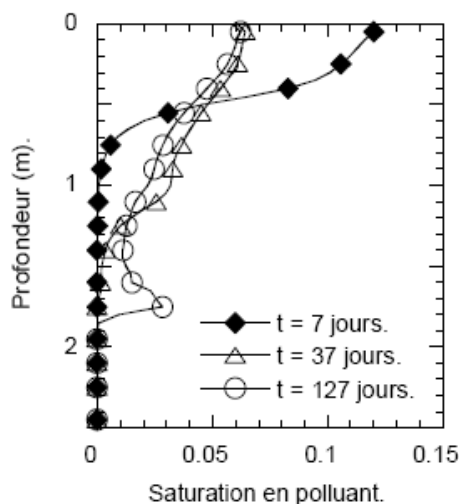


FIG. 1.24 – Saturation en TCE pour différents temps de simulation [El Tabach et al., 2005].

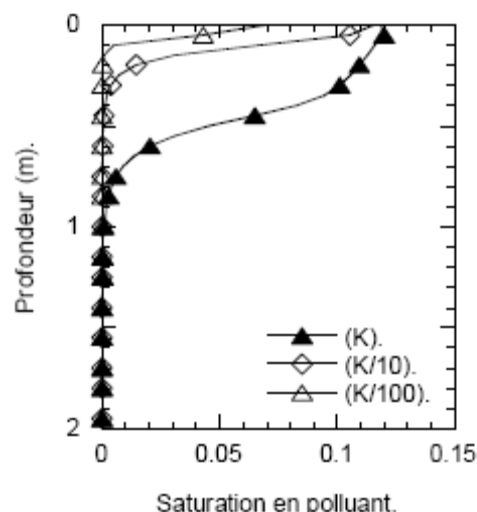


FIG. 1.25 – Influence de la perméabilité K sur la migration du polluant pour un temps de contact polluant-surface de 7 jours [El Tabach et al., 2005].

Pertes par volatilisation

La volatilisation des pesticides qui atteignent le sol est très grande immédiatement après l'application, alors qu'ils ne sont pas encore adsorbés par le sol. Les pertes par volatilisation peuvent atteindre jusqu'à 90% des doses appliquées ; cela va dépendre des propriétés physico-chimiques des composés et des conditions environnementales [Scheyer, 2004]. Cette volatilisation est proportionnelle à la pression de vapeur du pesticide et au contenu en m.o du sol.

Cependant, elle ne dure que quelques jours et va en s'amoindrissant. Par exemple, trois jours après l'application d'endrine sur la canne à sucre, la concentration dans l'air au dessus des plants était de $540 \mu\text{g} / \text{m}^3$ dans les minutes qui suivent l'épandage. Cette valeur va beaucoup chuter au bout de 30 jours pour atteindre un plateau d'environ $30 \mu\text{g} / \text{m}^3$ qui durera jusqu'au 77^{ème} jour [Lee, 1976]. L'équation de volatilisation des composés organiques volatils s'écrit de la même façon qu'il s'agisse d'un pesticide ou d'un autre composé tel que le benzène, le TCE, etc.

Braida et Ong [2000] et Caron et al. [1998] montrent par exemple que l'équation de volatilisation du benzène à l'interface liquide-gaz est donnée par le flux de volatilisation:

$$J = \tau D \frac{\partial C_e}{\partial z} = -K_L \left(C_e^* - \frac{C_a}{K_H} \right) \quad (1.19)$$

où τ : diffusivité du composé dans la solution aqueuse ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) ;

K_L : coefficient de transfert de masse à l'interface air-eau (cm.min⁻¹) ;
 K_H : constante de Henry adimensionnel ;
 C_e : concentration du composé dans la solution aqueuse (mg.cm⁻³) ;
 C_e^* : concentration du composé à l'interface (mg.cm⁻³) ;
 C_a : concentration du composé dans l'air (mg.cm⁻³).

Des études réalisées par [Dridi \[2006\]](#) sur le TCE ont permis de montrer que le flux d'évaporation liquide-gaz s'exprime généralement comme étant une cinétique linéaire d'ordre 1 donné par :

$$J_{wk} = -wK_f(C_e - S) \quad (1.20)$$

où K_f est le coefficient de transfert de masse du composé ;
 w est la teneur en eau du sol.

[Mukhopadhyay et Cushman \[1998\]](#) établissent également que le taux de transfert de masse des NAPLs s'exprime par

$$J = -\alpha(C_e - C_e^{eq}) \quad (1.21)$$

où α est le coefficient de transfert de masse du composé ;
 C_e^{eq} est la concentration du composé à l'équilibre.

Certains herbicides (trifluraline), insecticides (lindane) et la plupart des fongicides (chlorure de méthyle) sont très volatiles à tel enseigne que la plus grande partie des pertes est attribuable à l'évaporation. Quant aux pesticides à faible pression de vapeur, la volatilisation est plus faible mais non négligeable puisqu'elle reste tout de même l'une des sources principales de la contamination atmosphérique [\[Agriculture Canada, 1991\]](#). Le tableau (1.12) donne la perte par volatilisation de quelques pesticides.

Composé	Type d'application	Pertes par volatilisation		Références
		En %	Sous plusieurs jours	
Alachlore	Appliqué en surface	19	21	[Gloftfelty et al., 1989]
Atrazine	Appliqué en surface	2.4	21	[Gloftfelty et al., 1989]
Chloroprophame	Appliqué en surface	15	9	[Turner et al., 1978]
Chlorpyrifos	Appliqué en surface	0.2	4	[Majewski et al., 1990]
2,4-D	Appliqué en surface	20.8	5	[Glover et al., 1985]
Diazinon	Appliqué en surface	0.2	4	[Majewski et al., 1990]
γ -HCH	Appliqué en surface	12	2.1	[Gloftfelty et al., 1984]
	Appliqué en surface	50	0.25	[Gloftfelty et al., 1984]
	Appliqué en surface	6.6	4	[Majewski et al., 1990]
MCPA	Appliqué en surface	0.7	4	[Seiber et al., 1986]
Molinate	Appliqué en surface	35	4	[Seiber et al., 1986]
	Appliqué en surface	78	7	[Soderquist et al., 1977]
Simazine	Appliqué en surface	1.3	21	[Gloftfelty et al., 1989]
Triallate	Incorporé	15	30	[Grover et al., 1998]
	Appliqué en surface	74	5	[Majewski et al., 1993]
Trifluraline	Appliqué en surface	2-25	2.1	[Gloftfelty et al., 1984]
	Appliqué en surface	50	0.13-0.31	[Gloftfelty et al., 1984]
	Appliqué en surface	90	2.5-7	[Gloftfelty et al., 1984]
	Appliqué en surface	54	5	[Majewski et al., 1993]
	Appliqué en surface	20	30	[Grover et al., 1988]
	Incorpore	25.9	120	[white et al., 1977]
	Incorporé	22	120	[Harper at., 1976]

TAB. 1.12 – Pertes par volatilisation de quelques pesticides après application en surface ou incorporation [INERIS, 2001].

On s'aperçoit que la volatilisation est en réalité le résultat de deux processus que sont l'évaporation et la dispersion.

Le processus de vaporisation est un changement de phase associé à une énergie équivalente à la chaleur latente de vaporisation ΔH_v [Graaf et Altinakar, 1994]. Chaque composé est caractérisé par sa densité de vapeur, d , ou sa pression de vapeur saturante, P_{vsat} , qui ne dépend que de la température et augmente avec cette dernière.

La volatilisation suit habituellement les cycles diurnes et est très dépendante du rayonnement d'énergie solaire et de la stabilité atmosphérique. En général, le niveau de volatilisation est proportionnel à l'énergie solaire et aux turbulences atmosphériques, qui sont typiquement maximales aux alentours de midi solaire et diminue en soirée.

Des expériences menées en 2001 par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) sur le triallate, un herbicide appartenant à la catégorie des thiocarbamates, ont été effectuées pour connaître son taux de volatilisation dans deux types de sols différents et sous contrôle des conditions de la vitesse du vent. Cette étude révèle que sur

un sol de terreau (constitué de 49% de sable, 22% de limon) l'échelle des pertes va de 40% à une vitesse de 3 m/s jusqu'à 53% à une vitesse de 9 m/s ; sur un sol sableux (97% de sable ; 0,3% d'argile et 3,1 de limon) l'échelle des pertes va de 60% à une vitesse de 3 m/s jusqu'à 73% à 9 m/s.

Dans tous les cas, il ressort que la volatilisation augmente significativement avec la vitesse du vent et dépend également de la nature du sol notamment de sa teneur en m.o. Ainsi, doubler l'amendement du sol en m.o peut réduire la volatilisation d'un facteur de 2. En effet, les sols qui ont un faible contenu en m.o ont une faible capacité pour retarder la mobilité des pesticides, car les substances humiques du sol constituent l'adsorbant primaire des pesticides. En revanche, un fort contenu en m.o du sol améliore la liaison avec les pesticides et réduit le taux de volatilisation.

L'humidité du sol a un effet très important sur la volatilisation des pesticides. Une étude révèle qu'après 26 jours, 11% du lindane sur sol humide s'est volatilisé contre 0.8% sur sol sec [Scheyer, 2004].

D'autres expériences montrent que la température affecte également la volatilisation par son effet sur la pression de vapeur [INERIS, 2001]. Ainsi, une température du sol de 2 à 10°C plus fraîche peut réduire la volatilisation d'un facteur de 2 à 4. On note en conclusion que la volatilisation des pesticides à partir du sol dépend de nombreux facteurs.

Autres phénomènes de transfert

L'érosion [INERIS, 2001]

L'érosion par le vent des formulations poudreuses, des petites formes granulaires, et des pesticides liés à la surface du sol constitue un autre mécanisme par lequel les pesticides appliqués atteignent l'atmosphère bien qu'il soit généralement considéré comme moins important que la volatilisation.

Les facteurs qui influencent la capacité d'un sol à s'éroder incluent une vitesse de vent horizontale, les précipitations, la température, la nature du sol et les pratiques culturales. Les très grosses particules (diamètre compris entre 500 à 1000 μm) tendent à rouler sur le sol et, visiblement, ne forment pas d'aérosol, mais elles peuvent se briser en particules plus petites ou se disloquer en petites particules. En général, les particules peuvent se déplacer sur de très longues distances à l'horizontal, tout en dépendant de la vitesse du vent, mais leur mouvement vertical dépasse rarement un mètre, et elles se déposent habituellement près de la source. Toutefois, il faut noter que les particules les plus nombreuses ont une distribution en taille comprise entre 0.002 et 10 μm . Les particules de tailles comprises entre 0.08 et 1.2 μm de diamètre proviennent de la condensation de vapeurs de faible volatilité et de l'agglomération de plus petites particules. Cette gamme de particules n'est pas rapidement affectée par les forces gravitationnelles et ces particules se déposent lentement via les dépositions sèche et humide et vont donc avoir des durées de vie longues et un potentiel important pour le transport atmosphérique longue distance.

Les retombées atmosphériques [INERIS, 2001]

Le temps de résidence d'un pesticide dans l'atmosphère va dépendre de sa vitesse de déposition ou de sa transformation chimique. Les processus de déposition atmosphérique peuvent être classés en deux catégories: la déposition humide qui implique les précipitations et la seconde n'impliquant pas les précipitations, appelée déposition sèche. Le brouillard, la brume, ou encore la rosée qui se situent entre les processus de déposition sèche et humide sont plutôt liés à la déposition sèche. L'efficacité de ces processus de déposition dépend des

caractéristiques physiques et chimiques du composé, ainsi que des facteurs météorologiques, et des caractéristiques de la surface de déposition. Chaque catégorie de processus, cependant, implique à la fois le transfert gazeux et de particules à la surface du sol

1.3 Conclusion

Au terme d'une étude multidisciplinaire sur les pesticides et leurs conséquences socio économiques et environnementales, on est en droit de poser un premier diagnostic: Les substances que nous utilisons peuvent-elles avoir des effets délétères sur une ou plusieurs composantes de l'écosystème? Si oui, peuvent-elles affecter la vie ou la santé de ces composantes ou d'une de ces composantes voir même l'équilibre entier de cet écosystème ? Nous avons montré que certaines substances menacent directement la vie de la composante végétale des écosystèmes et, par conséquent, leur équilibre. Elles peuvent menacer la vie de certaines espèces de poissons et d'oiseaux. Elles menacent également la santé des animaux et, à un moindre titre, peuvent menacer celle des mammifères et de l'être humain.

Il importe de savoir jusqu'où nous pouvons aller sans compromettre la vie, la santé ou l'intégrité des composantes des écosystèmes à l'heure où certains pesticides sont pointés du doigt un peu partout dans le monde quant à leur impact sur le développement harmonieux de l'environnement.

La présente étude ne vise cependant pas à proposer la suppression des pesticides car cela consisterait à nier tous les effets bénéfiques que les pesticides ont apportés et continuent d'apporter à notre société. On sait par ailleurs, de part le passé, que ces produits ont sauvé des millions de vies humaines de la fièvre jaune, de l'encéphalite, de la malaria et d'autres maladies portées par les insectes. Ils protègent les cultures et les ressources alimentaires mondiales. Ils participent à la conservation des sols notamment en réduisant les opérations mécaniques responsables du compactage. Ils ont permis, surtout dans les pays industrialisés, à 5% de la population de nourrir les 95% qui restent. Ils participent à la croissance du produit national brut dans bien des pays par l'exportation des produits vers des pays moins bien nantis. Ils servent enfin à la conservation des aliments,.

Cependant, les trois principaux problèmes liés à leur utilisation demeurent à savoir le développement d'espèces résistantes à leurs effets, leur persistance dans l'environnement et leurs répercussions sur les organismes non visés. Certains composés comme le DDT nous ont sensibilisé à ces problèmes.

Après cette étude sur le mode d'application des pesticides, leurs effets toxicologiques et leur mode de dégradation, il est important de préciser que la compréhension de l'ensemble des phénomènes impliqués dans leur devenir et leur circulation dans les sols est la base de la prévision des risques de contamination. Cette prévision peut se faire suivant une étape de modélisation qui nécessite la formalisation et la hiérarchisation de l'ensemble des phénomènes. Mais avant cela il faut être capable de gérer au mieux les données concernant les entrées des polluants dans les sols, c'est-à-dire comprendre les phénomènes prioritaires de rétention et de dégradation (s'il y a lieu) et pouvoir décrire les phénomènes de transport. Nous pouvons donc dire que la prévision des risques est basée essentiellement sur l'obtention de deux types d'informations :

- Les cinétiques de dissipation, c'est à dire la variation des stocks en fonction du temps couramment appelé atténuation naturelle directement liée à la persistance des produits ; phénomène qui se produit essentiellement à l'interface sol/atmosphère.

- L'étendue des phénomènes de transferts en particulier, l'entraînement en profondeur en passant par la couche superficielle, directement lié à la mobilité des produits en relation avec les phénomènes de rétention. La persistance et la rétention des polluants sont respectivement paramétrées par un ensemble de propriétés physico-chimiques dont la durée de demi-vie, le coefficient d'adsorption-désorption, bref. D'une manière générale, plus un produit est retenu dans le sol, moins il est mobile et moins il va présenter des risques de contamination des nappes. Plus un produit est persistant, plus longtemps il va rester dans le sol et donc plus il aura d'occasions d'être soumis à des phénomènes de transfert pour aller contaminer la nappe.

On peut noter à la lecture de cette étude bibliographique qu'il existe un nombre important de données qui, le plus souvent sont d'origine empirique et peu reliées entre elles. Pour rendre ces données plus exploitables, il convient d'établir des modèles théoriques et numériques qui permettent de donner, de relier et d'exploiter ces données. On se propose donc par la suite d'apporter des éléments de modélisation de transfert de matière dans la couche superficielle d'un sol. Dans de tels modèles, il semble peu réaliste de prendre en compte toute la complexité du milieu. La contre partie d'une approche théorique est une simplification du milieu et des phénomènes, que certains jugeront abusive, afin de se focaliser sur certains mécanismes jugés prioritaires à savoir:

- l'équilibre thermodynamique d'un polluant dans le sol,
- le changement de phase liquide – gaz du polluant,
- et la simulation numérique du transfert d'un polluant dans les horizons superficiels du sol.

Chapitre 2

Modélisation des transferts d'un composé volatil dans un sol

Sommaire

2.1 L'eau dans le sol.....	66
2.1.1 Le sol : un milieu hétérogène	66
2.1.2 Paramètres de description d'un sol	66
2.1.3 Etat hydrique d'un sol	68
2.2 Description thermodynamique de l'état de l'eau dans un sol :	
notion de potentiel chimique	70
2.2.1 Relation de Gibbs : définition du potentiel chimique	71
2.2.2 Relation intégrale ; relation de Gibbs-Duhem	72
2.2.3 Propriété fondamentale des potentiels chimiques.....	73
2.2.4 Expression des potentiels chimiques.....	73
2.2.5 Application à quelques milieux complexes.....	76
2.3 Mode de transfert d'un composé volatil dans un sol.....	77
2.3.1 Approche de modélisation d'un sol	77
2.3.2 Notation.....	79
2.3.3 Modèle mathématique de l'équation générale de transport	79
2.4 Application à l'étude des transferts dans un sol pollué par	
du trichloréthylène (TCE)	80
2.4.1 Le trichloréthylène comme composé modèle	80
2.4.2 Description du système	82
2.4.3 Equation du modèle appliqué au système sol+eau+TCE.....	82
2.4.4 Diffusion en phase gazeuse ou liquide.....	84
2.4.5 Filtration de la phase liquide	87
2.4.6 Changement de phase.....	88
2.5 Caractérisation des matériaux	91
2.5.1 Caractérisation morphologique des matériaux.....	91
2.5.2 Isothermes de désorption	93
2.5.3 Potentiel de transport de l'eau liquide dans un sol.....	95
2.5.4 Coefficient de perméabilité	97
2.5.5 Coefficient de changement de phase.....	98
2.6 Conclusion	100

2.1 L'eau dans le sol

Le sol est un milieu hétérogène complexe qui s'est formé à partir des roches. Il comprend des constituants secondaires minéraux ou organiques dotés de propriétés spécifiques. Cependant, il faut distinguer le sol des roches géologiques par le fait qu'il abrite également des organismes vivants, des racines et des microorganismes qui jouent un rôle important dans la transformation et l'évolution du sol au cours du temps. L'un des éléments vitaux du sol le plus essentiel est l'eau. C'est elle qui est à la base de toutes les transformations de la matière: réactions chimiques, réaction biologiques, dissolution, évaporation. Enfin, elle transporte les espèces chimiques par la filtration et la diffusion.

2.1.1 Le sol : un milieu hétérogène

On entend par milieu hétérogène un milieu composé de plusieurs phases (solide, liquide ou gazeuse) finement imbriquées et dont les frontières séparant les phases, ou interfaces, sont de grandes extensions et modifient les propriétés thermodynamiques des phases et constituants qui les composent. Dans un tel milieu, il y a des possibilités d'échange de matière, de quantité de mouvement et d'énergie entre les différentes phases.

Le sol est abordé ici comme un milieu polyphasique fortement divisé pour lesquels les interfaces jouent un rôle déterminant. Ces interfaces peuvent être des surfaces de discontinuité pour certaines grandeurs intensives : température, pression, potentiel chimique, vitesse, concentration des constituants, ... Elles peuvent contribuer à créer de fortes hétérogénéités de comportement et peuvent avoir une part essentielle dans l'évolution du milieu. Dans la présente étude, nous faisons l'hypothèse d'une phase solide indéformable, c'est-à-dire une masse volumique apparente de la phase solide ρ_s , constante (indice des vides constant). Cette hypothèse peut paraître abusive lorsqu'on se situe après la saturation car il y a possibilité d'effondrement du sol [Ouedraogo, 2008]. Cependant, on se situera ici dans des domaines de teneur en eau assez faible pour que cette hypothèse soit satisfaite.

2.1.2 Paramètres de description d'un sol

Dans le sol, les phases sont rapportées à l'indice α , avec $\alpha = s, \ell, g$, tandis que le constituant i présent dans la phase α est représenté par l'indice αi . Dans cette notation, les indices s, ℓ, g désignent respectivement la phase solide, liquide et gazeuse.

Volume et fraction volumique

Pour la modélisation à l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER), on considère que les constituants se répartissent uniformément dans la phase qui les contient donc, $V_{\alpha i} = V_{\alpha}$ où $V_{\alpha i}$ et V_{α} sont les volumes occupés respectivement par le constituant αi et par la phase α .

On définit ainsi la fraction volumique ϕ_{α} de la phase α par :

$$\phi_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V} \quad (2.1)$$

où V est le volume du VER.
ce qui donne :

$$\sum_{\alpha} \phi_{\alpha} = 1 \quad (2.2)$$

Masse volumique apparente et masse volumique réelle

La masse volumique apparente d'un constituant i dans la phase α est définie par la relation suivante :

$$\rho_{\alpha i} = \frac{m_{\alpha i}}{V} \quad (2.3)$$

où $m_{\alpha i}$ représente la masse du constituant αi contenu dans le VER. Compte tenu de l'additivité de la masse, les masses volumiques apparentes ρ_{α} de la phase α et ρ de l'ensemble du milieu sont définies par :

$$\rho_{\alpha} = \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (2.4)$$

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (2.5)$$

La masse volumique apparente ρ_{α} de la phase α se distingue de la masse volumique réelle notée ρ_{α}^* et définie par :

$$\rho_{\alpha}^* = \frac{m_{\alpha}}{V_{\alpha}} \quad (2.6)$$

Elle correspond au rapport de la masse de α rapportée au volume occupé effectivement par cette phase. Si la phase est incompressible, la masse volumique réelle de la phase est constante. Les masses volumiques apparente et réelle d'une phase sont reliées par la fraction volumique de la phase :

$$\rho_{\alpha} = \phi_{\alpha} \rho_{\alpha}^* \quad (2.7)$$

Indice des vides, porosité et compacité d'un sol

A l'échelle des grains, la phase solide étant généralement considérée comme incompressible, l'état de compaction d'un milieu granulaire peut être décrit à travers l'indice des vides défini par :

$$e = \frac{V_g + V_{\ell}}{V_s} = \frac{\rho_s^* - \rho_s}{\rho_s} \quad (2.8)$$

Dès lors, la porosité et la compacité sont respectivement définies par :

$$n = \frac{V_g + V_\ell}{V} = \frac{e}{1+e} \quad (2.9)$$

et

$$c = \frac{V_s}{V} = 1 - n = \frac{1}{1+e} \quad (2.10)$$

Teneur en liquide volumique ou massique

De nombreux paramètres permettent de quantifier la proportion d'un liquide présent dans le sol. On peut citer entre autres :

- La teneur en liquide massique :

$$w = \frac{m_\ell}{m_s} = \frac{\rho_\ell}{\rho_s} \quad (2.11)$$

- La teneur en liquide volumique que l'on définit comme étant le rapport du volume du liquide au volume total :

$$\theta_\ell = \frac{V_\ell}{V} = \frac{\rho_s}{\rho_\ell^*} w \quad (2.12)$$

- Le degré de saturation, S_r , est défini comme étant la fraction volumique du liquide par rapport au volume des vides. Il s'exprime généralement en pourcentage et est donné par la relation suivante :

$$S_r = \frac{V_\ell}{V_g + V_\ell} = \frac{w\rho_s^*}{e\rho_\ell^*} \quad (2.13)$$

2.1.3 Etat hydrique d'un sol

La caractérisation hydrique d'un sol se fait généralement suivant le domaine d'intérêt qui peut relever de l'agronomie, du génie civil, de l'environnement, ... mais aussi suivant le point de vue scientifique adopté (mécanique, transfert de matière, fonctionnement physico-chimique, ...). Habituellement, on a coutume de présenter l'état hydrique dans le cadre de la relation sol-plante mais dans le cas présent, nous le présenterons d'un point de vue thermodynamique suivant la nature des échanges entre l'eau et le sol. Dans la présente thèse, nous nous intéresserons à la zone non saturée du sol où les trois phases (solide, liquide et gazeuse) coexistent (Fig. 2.1) et où l'eau se présente sous les trois formes suivantes :

- **Eau de constitution**

C'est celle qui rentre dans la constitution des cristaux et des molécules minérales et organiques du sol. Cette eau fait partie intégrante de la structure chimique du sol et ne pourrait en aucun cas être utilisée par les végétaux. Elle est difficilement séparable de la matrice solide même lors des opérations de séchage du sol à l'étuve à 105°C.

- **Eau liquide (libre ou non)**

L'eau libre est celle qui peut s'écouler verticalement dans le profil du sol sous l'effet des forces gravitationnelles. Elle est plus abondante que l'eau capillaire et se trouve principalement dans les pores capillaires et les macro pores.

- **L'eau sous forme vapeur**

Cette eau est contenue dans la phase gazeuse présente dans le sol. Sa pression de vapeur dépend de l'humidité relative de l'air.

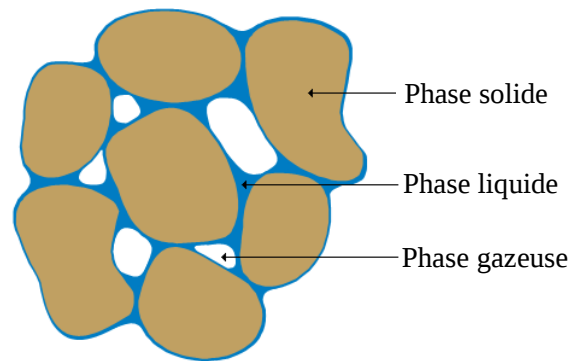


FIG. 2.1 – Différentes phases dans un milieu poreux non saturé.

Dans la zone non saturée du sol, nous nous intéresserons plus précisément à l'eau liquide pouvant se trouver dans différents états. Lorsqu'on se réfère à la géométrie des amas d'eau dans le sol, on distingue essentiellement trois états classiques qui sont :

- **Le domaine hygroscopique**

La phase gazeuse est continue tandis que la phase liquide est discontinue. L'eau y est présente sous forme de fines couches qui enveloppent les grains. Elle est formée d'une fine pellicule d'eau de quelques molécules d'épaisseur. Cette eau n'est pas utilisable par les végétaux car elle est trop fortement retenue par les particules du sol et ses propriétés ne sont pas celles de l'eau libre. Cependant, en laboratoire, elle disparaît lors du séchage du sol à l'étuve à 105°C.

- **Le domaine pendulaire**

Les phases liquide et gazeuse sont continues. L'eau qui s'y trouve est libre et se présente sous forme de couches superficielles et de ponts liquides entre les grains.

- **Le domaine funiculaire**

Seule la phase liquide est continue tandis que la phase gazeuse se présente essentiellement sous forme de bulles occluses.

Cette description du sol bien que schématique et réductrice est couramment adoptée pour sa commodité.

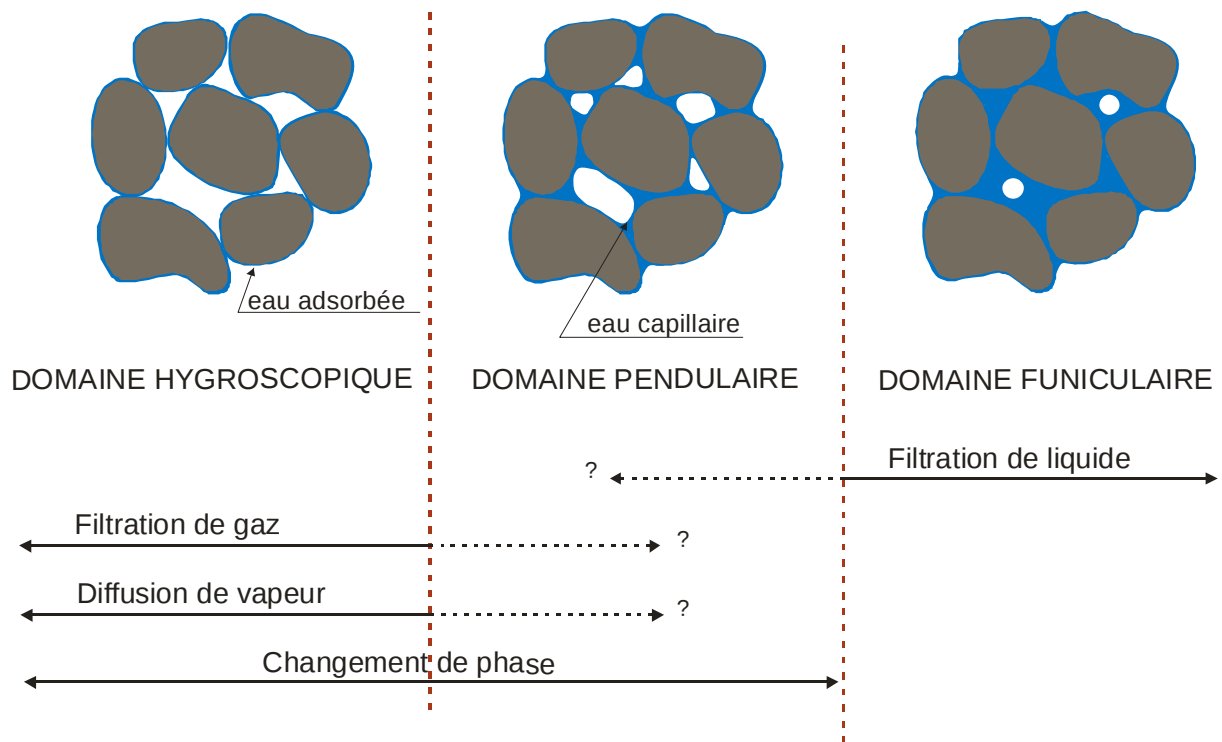


FIG. 2.2 – Répartition de l'eau dans la zone non saturée.

Compte tenu de l'état hydrique dans le domaine hygroscopique, on peut affirmer que les transferts de matière dans ce domaine s'effectuent en phase gazeuse essentiellement par diffusion moléculaire et filtration. Les propriétés de l'eau qui y est adsorbée sont proches du solide et ne peut s'écouler.

Dans le domaine funiculaire, les transferts d'eau s'effectuent en phase liquide sous l'action de la pesanteur et du gradient de pression.

Dans le domaine pendulaire, les transferts de matière s'effectuent à la fois en phase liquide et en phase gazeuse même si les frontières de ce domaine restent mal définies jusqu'à ce jour. Toutefois, la nature des transferts dans ce domaine ainsi que dans le domaine hygroscopique permet d'affirmer qu'il y a changement de phase.

2.2 Description thermodynamique de l'état de l'eau dans un sol : notion de potentiel chimique

Pour décrire les modifications des propriétés du constituant eau dans un sol dans le but de pouvoir introduire les phénomènes de changement de phase, nous utiliserons par la suite les potentiels chimiques.

En 1875, Gibbs a introduit le concept de potentiel chimique pour décrire les systèmes à composition variable [Guggenheim, 1965]. Cette grandeur s'avère très utile pour décrire l'état thermodynamique de l'eau dans un sol. On se propose dans ce paragraphe, de rassembler les éléments théoriques concernant le concept de potentiel chimique. On s'attardera sur sa définition, ses propriétés et sa mesure, plus particulièrement, dans les sols.

On privilégie par la suite les phases fluides, car la phase solide sera considérée comme indéformable. La présentation adoptée est en majorité tirée de l'ouvrage de [Guggenheim \[1965\]](#).

2.2.1 Relation de Gibbs : définition du potentiel chimique

Considérons un système ouvert quelconque. La différentielle de l'énergie interne s'écrit, en utilisant les variables extensives entropie S , volume V , masse du constituant m_i :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_{j \neq i}} dm_i \quad (2.14)$$

On identifie :

la température

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_i} = T \quad (2.15)$$

la pression à l'intérieur de la phase

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_i} = P \quad (2.16)$$

le potentiel chimique massique du constituant i

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_j} = \mu_i \quad (2.17)$$

Il en découle la relation

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i \quad (2.18)$$

Cette relation est appelée relation de Gibbs pour une phase ouverte. Le symbole $\sum_i$ montre que la somme doit être étendue à toutes les espèces chimiques. Le potentiel chimique traduit, d'après la relation (2.17), l'énergie qu'il faut fournir pour enlever ou ajouter une unité de masse d'un constituant i du système ; l'entropie, le volume et la masse des autres constituants étant maintenus constants.

Si on utilise le nombre de mole n_i de l'espèce i comme variable d'état, la relation de Gibbs (2.18) s'écrit alors :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i^n dn_i \quad (2.19)$$

Dans ce cas, le potentiel chimique molaire est défini par :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i^m \quad (2.20)$$

Notons que l'on établit aisément la relation entre le potentiel chimique massique et le potentiel chimique molaire :

$$\mu_i = \frac{1}{M_i} \mu_i^m \quad (2.21)$$

Par la suite, nous utiliserons le potentiel massique, μ_i .

2.2.2 Relation intégrale ; relation de Gibbs-Duhem

Relation intégrale

Elle découle de la relation de Gibbs et du caractère intensif de U, S, V et m_i . L'énergie interne est une fonction homogène de degré 1 par rapport à ses variables extensives associées S, V et m_i :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda m_i) = \lambda \times U(S, V, m_i) \quad (2.22)$$

D'après le théorème d'Euler on a :

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,m_i} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,m_i} + m_i \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S,V,m_{j \neq i}} \quad (2.23)$$

En utilisant la relation (2.22) et les relations (2.15), (2.16) et (2.17), on obtient la relation intégrale :

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i m_i \quad (2.24)$$

Relation de Gibbs-Duhem

En différentiant la relation intégrale (2.24), puis en la soustrayant de la relation de Gibbs (2.18) on obtient la relation ci-après qui est la relation de Gibbs-Duhem :

$$SdT - VdP + \sum_i m_i d\mu_i = 0 \quad (2.25)$$

Cette relation, valable pour une phase fluide, relie l'incrément de pression de la phase à l'incrément de température et les incréments de potentiel chimique des constituants.

2.2.3 Propriété fondamentale des potentiels chimiques

Considérons un système thermodynamique fermé constitué de deux phases fluides α et β , occupant des volumes V_α et V_β , séparées par une membrane semi-perméable à l'espèce i . Les pressions des phases, notées P_α et P_β ne sont pas forcément identiques, ce qui laisse la possibilité d'une interface courbe entre α et β . On envisage le passage isotherme d'une quantité infinitésimale de l'espèce, dm_i , de α vers β . L'irréversibilité de la transformation est localisée sur l'interface entre α et β , les transformations à l'intérieur des phases sont, elles, supposées réversibles. Pour le système étudié, le second principe de la thermodynamique conduit à la relation [Guggenheim, 1965] :

$$(\mu_{\alpha i} - \mu_{\beta i}) dm_i \geq 0 \quad (2.26)$$

Cela signifie que dm_i et $\mu_{\alpha i} - \mu_{\beta i}$ sont du même signe dans le cas d'une transformation irréversible. Ainsi, le constituant i va de la phase où son potentiel chimique est le plus fort vers la phase où son potentiel chimique est le plus faible à travers une membrane semi-perméable à i lors d'une transformation isotherme et irréversible. C'est le cas d'un transport passif en l'absence de champ extérieur. Lors d'un passage réversible et isotherme on a :

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i} \quad (2.27)$$

Le potentiel chimique de l'espèce i est le même dans les deux phases le long d'une transformation isotherme et réversible. Ainsi, le potentiel chimique régit le transfert de matière des constituants. On notera l'analogie avec le transfert de chaleur (variable associée : la température) et le transfert d'une phase (variable associée : la pression). On voit que la relation (2.26) n'est applicable que pour une évolution isotherme sans changement de phase autre que le constituant considéré, en l'absence de réactions chimiques entre les phases qui pourraient modifier les masses des autres constituants autres que i .

2.2.4 Expression des potentiels chimiques

Le potentiel chimique peut être calculé pour des systèmes thermodynamiques idéaux : gaz parfait, liquide pur, solution idéale. Ces potentiels serviront de référence pour évaluer le potentiel chimique dans les milieux complexes. Pour une phase mono-constituant, la relation (2.25) s'écrit :

$$SdT - VdP + md\mu = 0 \quad (2.28)$$

En introduisant le volume massique, V_m , et l'entropie massique, S_m , la différentielle du potentiel chimique massique s'écrit :

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (2.29)$$

et devient le long d'une transformation isotherme :

$$d\mu = V_m dP \quad (2.30)$$

Gaz parfait

En utilisant la relation (2.30) et en considérant que l'on a un seul constituant, pour un gaz parfait on obtient :

$$V_m = \frac{RT}{MP} \quad (2.31)$$

En intégrant (2.29) le long d'une transformation isotherme entre un état de référence caractérisé par une pression P^0 et la pression P on obtient:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (2.32)$$

Dans cette relation $\mu^0(T)$ est le potentiel chimique de référence évalué à la température T et pour la pression de référence P^0 .

Fluide peu compressible

Pour un fluide peu compressible, la différentielle du volume donne :

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P dT = -\chi V_m dP + \alpha V_m dT \quad (2.33)$$

où χ et α sont respectivement les coefficients de compressibilité isotherme et de dilatation isobare. Le long d'une transformation isotherme, en intégrant la précédente relation entre une pression de référence P^0 et la pression P , on a :

$$V_m(T, P) = V_m^0(T) e^{-\chi(P-P^0)} \quad (2.34)$$

Pour de nombreux fluides, le coefficient de compressibilité isotherme est de l'ordre de 10^{-4} atm^{-1} aux pressions ordinaires. Dans ce cas, une bonne approximation de la relation (2.34) à l'ordre 1 est :

$$V_m(T, P) = V_m^0(T) [1 - \chi(P - P^0)] \quad (2.35)$$

L'intégration de la relation de Gibbs Duhem (2.29) le long d'une transformation isotherme sous l'hypothèse que le fluide soit peu compressible donne :

$$\mu(T, P) - \mu^0(T) = V_m^0(T) P \left(1 - \frac{1}{2} \chi P + \chi P^0\right) \quad (2.36)$$

Aux pressions ordinaires, et pour un fluide pur, χP et χP^0 sont négligeables devant 1 et on peut écrire :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0) \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une phase mono-constituant à température constante, le potentiel chimique est proportionnel à la pression.

Solution diluée

Dans une solution diluée, la masse de soluté est très inférieure à la masse totale de la solution. Considérons une solution diluée contenant n moles avec :

$$n = n_0 + n_s \quad (2.38)$$

où n_0 est le nombre de moles de solvant et n_s le nombre de mole de soluté ; n_s étant très petit devant n_0 .

La thermodynamique statistique permet de montrer que les potentiels chimiques s'expriment sous la forme [Hulin et al., 1994] :

pour le solvant

$$\mu_0(P, T) = g_0(P, T) + \frac{RT}{M_0} \ln x_0 \quad (2.39)$$

et pour le soluté

$$\mu_s(P, T) = S(P, T) + \frac{RT}{M_0} \ln x_s \quad (2.40)$$

Dans les deux relations précédentes, x_0 et x_s sont les fractions molaires :

$$x_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_s} \quad (2.41)$$

$$x_s = \frac{n_s}{n_0 + n_s} \quad (2.42)$$

$g_0(P, T)$ est le potentiel chimique du solvant pur ($x_0=1$) et $S(P, T)$ est une fonction indépendante des concentrations.

Mélange de gaz parfaits et solutions idéales

Les mélanges de gaz parfaits et les solutions idéales peuvent être définis conjointement par la propriété suivante : à température et pression constantes, l'enthalpie libre, G , du mélange s'écrit [Guggenheim, 1965] :

$$G = \sum_i \left(n_i \left(G_i(T, P) + \frac{RT}{M_i} \ln x_i \right) \right) \quad (2.43)$$

où $G_i(P, T)$ est l'enthalpie libre du constituant i à l'état pur dans les conditions T et P , x_i est la fraction molaire du constituant i définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = 1 - \sum_{j \neq i} x_j \quad (2.44)$$

Il vient, à la fois, pour un constituant d'un mélange de gaz parfaits et une solution idéale :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i} = G_i(T, P) + \frac{RT}{M_i} \ln x_i \quad (2.45)$$

Pour le constituant i d'un mélange de gaz parfaits d'après (2.32) :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln P + \frac{RT}{M_i} \ln x_i \quad (2.46)$$

Soit avec $x_i = P_i / P$ où P_i est la pression partielle du constituant i , la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln P_i \quad (2.47)$$

2.2.5 Application à quelques milieux complexes [Ouédraogo, 2008]

On retient de la définition du potentiel chimique que celui-ci représente l'énergie, à volume constant, qu'il faut fournir au cours d'une transformation réversible adiabatique pour extraire une unité de masse d'eau du milieu poreux pour l'amener à l'état d'eau libre. Nous présentons (Fig. 2. 3) le potentiel chimique de l'eau dans le SLA et le sol de Nasso.

De part sa définition, le potentiel chimique peut être utilisé dans des milieux divers. La figure (2.3) fait apparaître le potentiel chimique des matériaux aussi divers que les gels, le bois, le cacao, les pâtes alimentaires, ...

On peut remarquer sur ces courbes que c'est le sol de Nasso qui présente le potentiel chimique le plus faible. Ce résultat signifie que l'extraction de l'eau, qu'elle soit en phase liquide ou en phase gazeuse, nécessite moins d'énergie pour le sol de Nasso que pour le SLA. En d'autres termes, cela veut dire que le sol de Nasso retient moins bien l'eau que le SLA. Ceci est dû à la faible proportion de la fraction argileuse et organique du sol de Nasso.

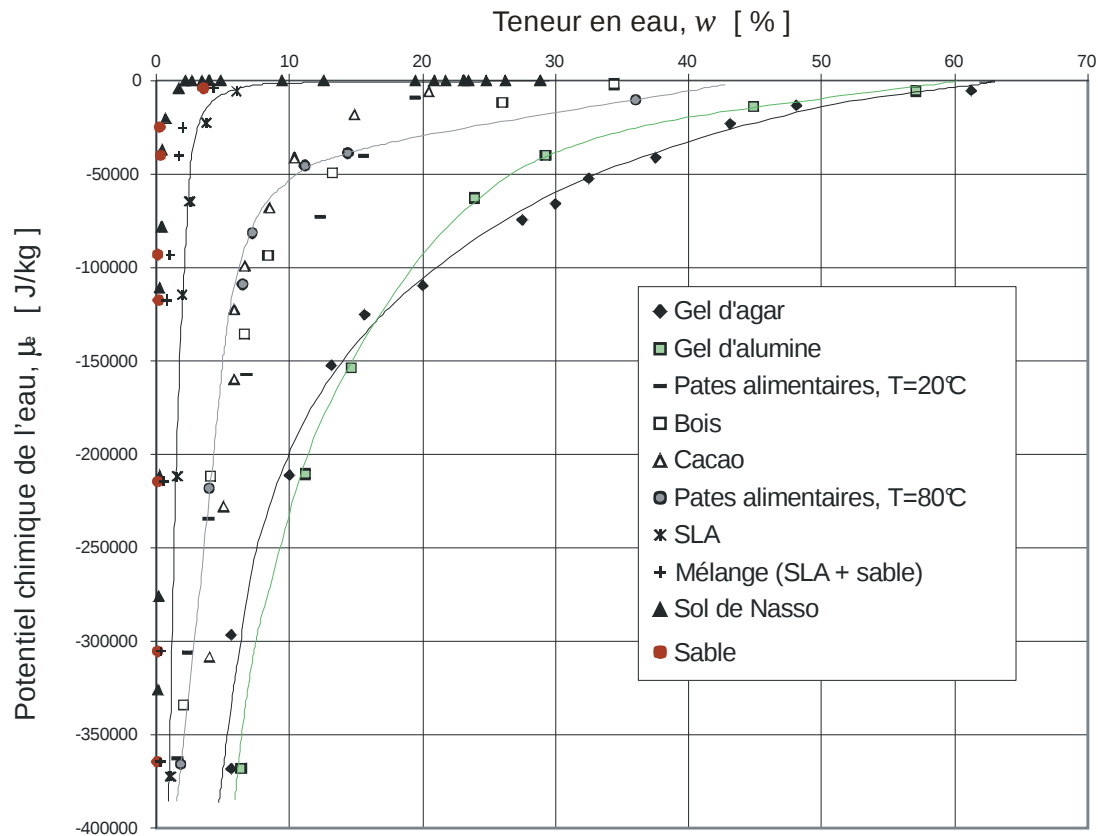


Fig. 2.3 – Variation du potentiel chimique de l'eau dans divers milieux complexes.

2.3 Modèle de transfert d'un composé volatil dans un sol

2.3.1 Approche de modélisation d'un sol

Afin de mieux comprendre les phénomènes observables dans un sol, il faut s'intéresser aux bilans de matière, d'énergie, d'entropie et aux termes de source de ces grandeurs. En toute logique, l'approche la mieux indiquée pour la compréhension de tels phénomènes physiques serait l'approche à l'échelle moléculaire. Cependant, compte tenu des fortes hétérogénéités dans le sol et de la diversité de la géométrie de la plupart de ceux-ci, pousser l'analyse à ce niveau de détail devient très lourd à supporter d'où l'idée de définir d'autres échelles beaucoup plus accessibles à l'ingénieur.

Les échelles spatiales

Le nombre et la disparité des processus qui peuvent avoir lieu lors de l'introduction d'un composé dans le sol permettent de définir plusieurs échelles de représentation [Martinelli, 1999] :

- moléculaire : échelle de la molécule, de l'ion ou de l'électron ; de l'ordre du *nm* ,
- microscopique : échelle du pore, du grain de matériau ; *mm* ,
- macroscopique : échelle de la colonne de laboratoire ; *cm* ,
- mégascopique : échelle du sol d'un ouvrage *m à hm* .

Cependant, les échelles de modélisation couramment adoptées pour décrire les transferts de matière dans les sols sont : l'échelle dite « microscopique » et l'échelle dite « macroscopique ».

L'échelle microscopique

On définit l'échelle microscopique comme étant celle du pore, du grain de matériau ou de la particule fluide. Elle permet la mise en évidence des mécanismes élémentaires qui s'y déroulent et permet également de distinguer les fractions dissoute et particulaire, adsorbée et non-adsorbée, c'est-à-dire la fraction considérée comme mobile ou immobile des solutions. Généralement trop fine pour décrire l'infiltration à travers un milieu poreux, c'est pourtant l'échelle de représentation privilégiée de la mécanique des fluides à savoir les écoulements représentés par les équations de Navier Stokes.

L'échelle macroscopique

C'est l'échelle qui considère le milieu poreux comme un milieu homogène vu comme la superposition de milieux continus distincts en non-équilibre localement et en interaction mutuelle au sein du VER. A cette échelle, on peut distinguer deux types d'approches : l'approche par macroscopisation qui permet de définir des variables de description d'un milieu multiphasique dispersé par la prise de moyenne volumique des variables microscopiques [Whitaker, 1999] et l'approche phénoménologique qui consiste à appliquer les principes de la Thermodynamique et de la Mécanique des Milieux Continus (MMC) afin d'établir les relations qui régissent les phénomènes observables [Truesdell et Toupin, 1960].

L'approche par changement d'échelle va consister à construire des équations mathématiques qui régissent les phénomènes à l'échelle macroscopique à partir des équations qui décrivent ces phénomènes à une échelle plus fine [Quintard et Whitaker ; 1994]. Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature : prise de moyenne volumique, homogénéisation. Elles permettent de passer d'une échelle microscopique à une échelle macroscopique [Fras et Bénét, 1994 ; Whitaker, 1999 ; Del Rio et Whitaker, 2001; Auriault et Lewandowska, 1997 ; Moyne et Murad, 2003].

La théorie des mélanges, proposée par Truesdell et Toupin [1960] et utilisée par Vidal et al. [1994], décrit le milieu comme un mélange de constituants et ne fait donc pas de distinction entre les phases et les constituants. Les variables utilisées sont définies directement à l'échelle macroscopique sans considération de variables microscopiques. La structure du milieu hétérogène n'est pas prise en compte ; cette approche est qualifiée de phénoménologique car elle conduit nécessairement à l'étude expérimentale des coefficients et fonctions thermodynamiques du modèle.

La théorie des milieux polyphasiques est une extension de la théorie des mélanges à des milieux constitués de plusieurs phases. Cette approche, plus adaptée à des cas comme celui que nous abordons dans ce mémoire est issue d'une idée de Prigogine et Mazur [1951] développée pour décrire l'hélium liquide comme un mélange de deux fluides, chacun étant composé d'un isotope différent de l'hélium. Elle a ensuite été étendue aux milieux poreux [Bénét, 1981] et a fait l'objet de plusieurs investigations dont les plus récents comptent les travaux de [Boscus, 2005]. Cette approche est qualifiée de phénoménologique et conserve la structure polyphasique du milieu ; chaque phase pouvant être composée de plusieurs constituants.

2.3.2 Notation

Vitesse et flux de diffusion

La vitesse phénoménologique d'un constituant αi sera notée par $\mathbf{v}_{\alpha i}$ tandis que la densité du flux de masse pour ce constituant par rapport à un référentiel galiléen sera définie par $\rho_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i}$. La vitesse $\mathbf{v}_\alpha$ de la phase α correspond à la vitesse barycentrique massique de ses constituants qui s'écrit :

$$\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} \mathbf{v}_{\alpha i} \quad (2.48)$$

On exprime le flux de diffusion du constituant αi par rapport à la phase α par :

$$\mathbf{J}_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} (\mathbf{v}_{\alpha i} - \mathbf{v}_\alpha) \quad (2.49)$$

Des relations (2.48) et (2.49) il vient

$$\sum_i \mathbf{J}_{\alpha i} = 0 \quad (2.50)$$

Température

On suppose que l'équilibre thermique macro-local est réalisé à chaque instant et le champ de température T est supposé unique et commun à tous les constituants et à toutes les phases :

$$T_{\alpha i} = T_\alpha = T \quad (2.51)$$

2.3.3 Modèle mathématique de l'équation générale de transport

Considérons un constituant i , d'une phase α , migrant dans le sol et occupant un domaine Ω de l'espace à 3 dimensions. Considérons un volume élémentaire $d\Omega$ de Ω à l'intérieur duquel on fait un bilan de matière (Fig. 2.4).

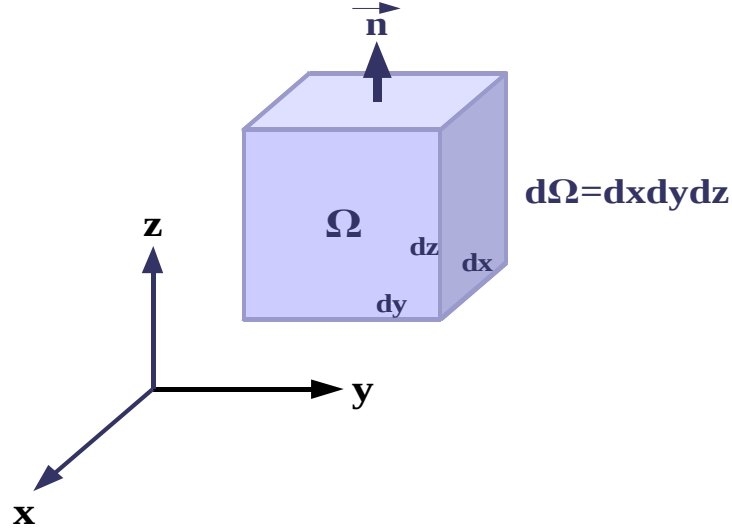


FIG. 2.4 – Volume élémentaire représentatif.

Notons z la variable d'espace, c'est-à-dire un point de Ω , et t la variable de temps. Dans Ω le terme sources/puits est représenté par une fonction que nous allons désigner par $\hat{\rho}_{\alpha i}(z, t)$ tandis que la masse volumique apparente $\rho(z, t)$ est une fonction inconnue. Pour déterminer la masse volumique apparente ρ , nous écrivons la loi de conservation de masse.

On sait que dans le volume élémentaire $d\Omega$ inclus dans Ω , en tenant compte du terme sources/puits et du mouvement de la phase α , la variation en temps de la masse se traduit par :

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\Omega} \rho_{\alpha i} d\Omega \right) + \nabla \cdot \left(\int_{\Omega} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}) d\Omega \right) = \int_{\Omega} \hat{\rho}_{\alpha i} d\Omega \quad (2.52)$$

En partant du fait que le volume élémentaire est quelconque, indépendant du temps, on en déduit l'équation de conservation de masse simple sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho_{\alpha i})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i})}_{\text{terme de convection}} = \underbrace{\hat{\rho}_{\alpha i}}_{\text{terme puits / source}} \quad (2.53)$$

D'après (2.48) et (2.49), la relation (2.53) devient :

$$\frac{\partial(\rho_{\alpha i})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\alpha i} v_{\alpha})}_{\text{terme de filtration}} + \underbrace{\nabla \cdot J_{\alpha i}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{\alpha i}}_{\text{terme puits / source}} \quad (2.54)$$

où v_{α} : vitesse de la phase α ;

et $\hat{\rho}_{\alpha i}$ est le terme de production de masse.

L'équation sous sa forme (2.54) est une équation de conservation de masse. Le terme $\hat{\rho}_{\alpha i}$ encapsule diverses informations telles que la biodégradation, les réactions chimiques le changement de phase, etc.

2.4 Application à l'étude des transferts dans un sol pollué par du trichloréthylène (TCE)

2.4.1 Le trichloréthylène comme composé modèle

On résume ici les principales caractéristiques du TCE

Principe de production du trichloréthylène

Le trichloréthylène (en abrégé TCE) est obtenu par action du chlore sur du dichlorure d'éthylène. D'autres hydrocarbures chlorés en C₂ peuvent être utilisés pour sa production.

La réaction du dichlorure d'éthylène (ou d'un autre hydrocarbure C₂, chloré) avec un mélange d'oxygène et de chlore ou d'oxygène et d'acide chlorhydrique permet également d'obtenir du TCE.

Une autre méthode consiste à faire agir du chlore sur de l'éthylène en l'absence d'oxygène. Le traitement thermique du mélange de tétrachloréthane et de pentachloréthane issu de la réaction donne naissance à du TCE, à du tétrachloréthylène et à de l'acide chlorhydrique.

Son utilisation

La principale utilisation du TCE est le dégraissage des pièces métalliques qui représente en Europe de l'ouest 95 % de la production.

Excellent solvant pour l'extraction des graisses, huiles, matières grasses, cires, goudrons etc., il est également utilisé dans l'industrie textile pour le nettoyage du coton, de la laine et dans la fabrication des adhésifs, des lubrifiants, des peintures, des vernis et des pesticides.

Le TCE n'est pas un pesticide ; mais outre son utilisation dans la fabrication de produits pharmaceutiques et de retardateurs chimiques d'inflammation, il entre également dans la fabrication d'insecticides [\[INERIS, 2005\]](#).

Principale source d'exposition au TCE

- Le TCE dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique. La majeure partie de la production annuelle mondiale (60 à 90 %) est rejetée principalement dans l'atmosphère (relargage de vapeurs utilisées dans les opérations de dégraissage, dégazage de décharges).
- Les rejets de trichloréthylène sur les sols ou sur les surfaces aquatiques se volatilisent en grande partie dans l'atmosphère.
- La grande mobilité dans les sols se traduit par la présence de trichloréthylène dans les eaux souterraines. Cependant, compte tenu de sa relative solubilité dans l'eau et de sa volatilité, le trichloréthylène ne contamine les eaux qu'à l'état de traces.

Son comportement

Dans l'eau

- Le trichloréthylène est soluble dans l'eau ($S > 1$ g/L à 25°C).

Dans les sols

- Il est mobile dans le sol. L'adsorption aux particules du sol est fonction de l'humidité du sol.
- Il s'accumule dans la partie souterraine du sol et peut passer dans l'eau souterraine.

Dans l'air

- Il se volatilise rapidement à partir de l'eau ou du sol.

Motivations du choix du TCE comme composé modèle

La validité d'un modèle de simulation est toujours liée à la conformité des résultats qu'il permet d'obtenir à ceux de l'expérience d'où la nécessité d'effectuer plusieurs campagnes expérimentales afin de vérifier la reproductibilité des paramètres recherchés. Cela suppose également que le temps de suivi du composé soit relativement court par rapport au temps imparti à l'expérimentation. C'est ainsi que notre choix a été porté sur le TCE pour trois raisons essentielles :

- Il est relativement soluble dans l'eau ($S > 1\text{g/litre}$) par rapport à certains COV dont la solubilité est de l'ordre du mg voir du μg par litre d'eau. Il n'y a donc pas de possibilité d'adsorption des vapeurs sur les parois du dispositif expérimental lors des essais ;
- Il a une pression de vapeur saturante très élevée ($\approx 7700\text{ Pa}$ à 20°C et près de 12000 Pa à 30°C) ce qui permet son suivi à l'aide du capteur DRUCK, utilisé au cours de l'expérience, dont l'incertitude est de $\pm 40\text{ Pa}$.
- On dispose de données bibliographiques sur le TCE (notamment sur son coefficient de diffusion dans l'air dans une certaine gamme de température. exemple : $0,081\text{cm}^2/\text{s}$ à 25°C) et sa forte volatilité réduit considérablement le temps d'une campagne expérimentale.

2.4.2 Description du système

Le système auquel nous nous intéressons dans ce travail est composé de trois phases (solide, liquide, vapeur) et de trois constituants (eau, TCE et air). L'eau présente dans ce système est sous forme liquide ou vapeur tandis que le TCE se présente sous forme dissoute ou de vapeur. Le transfert d'eau liquide s'effectue par filtration tandis que le transfert de la vapeur d'eau s'effectue essentiellement par diffusion. Le transfert du TCE s'effectue en phase aqueuse par filtration et diffusion et sa vapeur est soumise aux phénomènes de transport par diffusion. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de dissolution des constituants de l'air, la masse totale d'air contenue dans le cylindre est constante. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de transfert d'air dans le système.

2.4.3 Equation du modèle appliqué au système sol+eau+TCE

Dans cette partie, les indices e et T seront utilisés respectivement pour l'eau et le TCE. L'équation générale de conservation de masse de la relation (2.54) est appliquée à chacune des espèces, (eau et TCE), dans le système et on obtient :

L'eau liquide

Le phénomène prioritaire pris en compte dans le transfert d'eau liquide est la filtration. En effet, l'eau est formée par un seul constituant ; il n'y a donc pas de mécanismes de diffusion en son sein d'où l'équation de conservation de masse :

$$\frac{\partial(\rho_{\ell e})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\ell e} \mathbf{v}_{\ell})}_{\text{terme de filtration}} = \underbrace{\hat{\rho}_{\ell e}}_{\text{terme source / puits}} \quad (2.55)$$

L'eau vapeur

La perméabilité d'un sol à la phase gazeuse est très élevée si bien que la filtration en phase gazeuse se fait de façon presque instantanée ce qui se traduit par un gradient de pression totale de la phase gazeuse nul. Par conséquent, le seul phénomène qui intervient lors du transport de la vapeur d'eau est la diffusion :

$$\frac{\partial(\rho_{ge})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot J_{ge}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{ge}}_{\text{terme source / puits}} \quad (2.56)$$

où $\hat{\rho}_{ge} = -\hat{\rho}_{\ell e}$ car l'eau évaporée se retrouve dans la phase vapeur tandis que la vapeur d'eau condensée se retrouve dans l'eau liquide et J_{ge} est le flux de diffusion de la vapeur d'eau.

TCE en phase aqueuse

Les mécanismes prioritaires du transport aqueux peuvent se résumer essentiellement à deux types à savoir la filtration et la diffusion de sorte que l'équation de transport peut s'écrire :

$$\frac{\partial(\rho_{\ell T})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\ell T} \mathbf{v}_{\ell})}_{\text{terme de filtration}} + \underbrace{\nabla \cdot J_{\ell T}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{\ell T}}_{\text{terme source / puits}} \quad (2.57)$$

où $J_{\ell T}$ est le flux de diffusion du TCE en phase aqueuse.

Le TCE en phase vapeur

Compte tenu du fait que la filtration de la phase gazeuse se fait de façon instantanée, nous admettons que les phénomènes de transfert en phase gazeuse sont dus essentiellement à la diffusion. En effet, dans la plupart des études relatives à l'estimation du flux de vapeurs, convection et dispersion ne sont pas pris en compte [Caron et al., 1998 ; Dridi, 2006] et la première loi de Fick permet d'obtenir une bonne approximation [Dridi, 2006]. Ainsi donc, l'équation de transfert du TCE en phase gazeuse prend la forme suivante :

$$\frac{\partial(\rho_{gT})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot J_{gT}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{gT}}_{\text{terme source / puits}} \quad (2.58)$$

où $\hat{\rho}_{gT} = -\hat{\rho}_{\ell T}$ pour les mêmes raisons évoquées précédemment pour l'eau et J_{gT} est le flux de diffusion du TCE en phase gazeuse.

La particularité pour ces quatre équations tient au fait que les transports en phase liquide et vapeur sont couplés par le terme « source/puits ».

Nous admettrons par la suite que le seul phénomène qui intervient dans les mécanismes de production et/ou de dissipation des différents constituants est le changement de phase liquide-vapeur. Par conséquent, l'ensemble des phénomènes qui participent au transport d'une phase se résume à la diffusion, à la filtration et au changement de phase ; phénomènes que nous allons examiner par la suite.

2.4.4 Diffusion en phase gazeuse ou liquide

La diffusion se rapporte souvent au mouvement relatif de l'air et de la vapeur par rapport au mouvement global de la phase gazeuse. Elle peut concerner aussi la phase liquide dans le cas d'une solution aqueuse. Le transfert par diffusion a lieu en réponse à un gradient de potentiel chimique. Ce gradient de potentiel peut être représenté par le gradient de concentration (Eq. 2.40) ou de pression (Eq. 2.47) de sorte que la diffusion puisse être décrite par la loi de Fick. Dans ce cas, le flux massique est, dans un fluide au repos, proportionnel au gradient de la masse volumique selon l'expression :

$$J_{\alpha i} = -D_{\alpha i} \nabla \rho_{\alpha i} \quad (2.59)$$

$D_{\alpha i}$ est le coefficient de diffusion du constituant i dans la phase α . Dans un milieu poreux, il faut apporter une correction au coefficient de diffusion pour tenir compte de la présence des autres phases soit :

$$D_{\alpha i} = \tau D_{\alpha i}^0 \quad (2.60)$$

où τ est le coefficient de tortuosité du milieu et $D_{\alpha i}^0$ est le coefficient de diffusion moléculaire en phase aqueuse ou en phase gazeuse hors du milieu poreux.

Diffusion moléculaire en phase aqueuse

Dans les solutions diluées, la diffusion moléculaire dépend surtout des forces d'interaction entre molécules de soluté et de solvant mais aussi de la viscosité μ du liquide [Dutheil, 2003]. Dans ce cas, on considère que les coefficients de diffusion sont indépendants de la composition. Plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature pour calculer le coefficient de diffusion en phase liquide.

Pour les macromolécules et les colloïdes ou les particules de rayon effectif, r_m , beaucoup plus grand que la taille des molécules de solvant, le coefficient de diffusion du soluté dans l'eau peut être déterminé par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_{\ell}^0 = \frac{k_B T}{6\pi r_m \mu} \quad (2.61)$$

T est la température, k_B la constante de Boltzmann ($k_B=1,38.10^{-23} J.K^{-1}$) et μ la viscosité de l'eau.

Pour les petites molécules organiques dans les solutions diluées, deux équations légèrement différentes sont disponibles :

- ✓ une corrélation empirique développée par [Wilke et Chang \[1955\]](#) :

$$D_{\ell}^0 = \frac{7,4.10^{-9} T \sqrt{X M_{\text{solvant}}}}{\mu V_m^{0,6}} \quad (2.62)$$

Dans cette formule, D_{ℓ}^0 est exprimée en $m^2.s^{-1}$, $\mu[Pa.s]$ est la viscosité de l'eau, X est un paramètre empirique d'association du solvant ($X=2,6$ pour l'eau et 1 pour les fluides apolaires), M_{solvant} est bien sûr la masse molaire du solvant et V_m est le volume molaire du soluté à sa température normale d'ébullition.

- ✓ [Hayduk et Laudie \[1974\]](#) proposent une autre formule basée sur la mesure expérimentale de D_{ℓ}^0 pour 89 composés organiques :

$$D_{\ell}^0 = \frac{3,488.10^{-5}}{\mu^{1,14} V_m^{0,589}} \quad (2.63)$$

- ✓ plus récemment encore [Worch \[1993\]](#) cité par [Dutheil \[2003\]](#) propose une autre expression plus simple basée sur la viscosité μ , la température T et la masse molaire M du composé :

$$D_{\ell}^0 = \frac{3,595.10^{-8} T}{\mu M^{0,53}} \quad (2.64)$$

On connaît le coefficient de diffusion du TCE en phase aqueuse ; à $T=25^{\circ}C$ il vaut $D_{\ell T}^0 = 9,1 \times 10^{-10} m^2 / s$ [[Dutheil, 2003](#)].

Diffusion en phase gazeuse

L'évaluation des coefficients de diffusion dans l'air, des COV en phase gazeuse, peut être réalisée en utilisant la méthode FSG (Fuller-Schettler-Giddings) [[Dutheil, 2003](#)] :

$$D_g^0 = \frac{10^{-7} T^{1,75} \sqrt{1/M_{\text{air}} + 1/M_g}}{P(V_{\text{air}}^{1/3} + V_g^{1/3})^2} \quad (2.65)$$

D_g^0 est donné en $m^2.s^{-1}$, P la pression atmosphérique (atm), V_{air} et V_g sont respectivement les volumes molaires atomiques et diffusion de l'air et du COV en phase gazeuse, M_{air} et M_g sont respectivement la masse molaire de l'air et du COV ($M_{air}=28,97g.mol^{-1}$).

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse est donné pour un certain nombre de composés [Mermoud, 2006] :

- pour des gaz de faible poids moléculaire : $10^{-5} < D_{ai}^0 < 2.5 \times 10^{-5} m^2/s$;
- pour le TCE, $D_{gT}^0 = 8,1 \times 10^{-6} m^2 / s$;
- pour les pesticides, on admet que $D_{gP}^0 = 5 \times 10^{-6} m^2 / s$ à la pression atmosphérique à une température de 25°C ;
- pour la vapeur d'eau $D_{ve}^0 = 2,57 \times 10^{-5} m^2 / s$

Tortuosité

La tortuosité introduit dans (2.60) est définie dans un sol non saturé par :

$$\tau = \left(\frac{L_a}{L_r} \right)^2 \quad (2.66)$$

où L_a est la longueur du chemin apparent de diffusion et L_r est le chemin de diffusion réel.

La longueur du chemin apparent est égale à la longueur macroscopique tandis que le chemin réel est celui qui est suivi par les constituants au cours de leur déplacement. Différents modèles mathématiques de la tortuosité sont présentés (Tab. 2.1).

Modèles	Expression pour la tortuosité
Penmann [1940]	$\tau = 0.66\phi_g$
Millington [1959]	$\tau = \phi_g^{1/3}$
Marshall [1959]	$\tau = \phi_g^{1/2}$
Millington et Quirk [1960]	$\tau = \frac{\phi_g}{n^{2/3}}$
Curie [1960]	$\tau = \frac{\phi_g}{n^{5/2}}$
Millington et Quirk [1961]	$\tau = \frac{\phi_g^{7/3}}{n^2}$
Moldrup et al. [1997] (Pour un sol tamisé compacté)	$\tau = 0.66 \frac{\phi_g}{n}$

TAB. 2.1 – Différentes relations empiriques de la tortuosité [Ghasemzadeh, 2006 ; Dridi, 2006].

Une détermination précise de la tortuosité est nécessaire car le flux de vapeur est très sensible au modèle de calcul du coefficient de diffusion effective. En effet, une étude effectuée par Dridi [2006] sur le TCE et le tetrachloroéthylène (PCE) a mis en évidence l'influence du

modèle de tortuosité sur la valeur du flux de vapeur. Cette étude montre que le flux de diffusion est fortement influencé par l'expression de la tortuosité.

Dridi [2006] conclut son étude en disant que le modèle le plus adapté aux conditions de laboratoire est celui de Moldrup et al. [1997]. Nous adoptons par la suite ce modèle.

2.4.5 Filtration de la phase liquide

Le nom « filtration » est donné au mouvement d'une phase (ici liquide) dans un sol sous l'action d'un gradient de pression ou de la gravité [Gerolyimatou et al., 2005]. Elle dépend du type de formation géologique donc, de la perméabilité du sol.

Le coefficient de perméabilité d'un sol représente la constante de proportionnalité entre le flux de filtration de la phase liquide et le gradient hydraulique. Dans le cas où les solutions sont diluées, la loi de Darcy s'écrit.

$$\rho_e v_e = -\frac{K_{ns}}{g}(\nabla P_e + \rho_e^* g) \quad (2.67)$$

où K_{ns} est appelée perméabilité hydraulique. Elle définit l'aptitude du sol à permettre l'écoulement de l'eau qu'il contient. Son inverse traduit l'effet de la résistance à l'écoulement de l'eau due aux forces de frottement entre l'eau et la surface des grains du milieu. Pour un sol non saturé, ce coefficient dépend de plusieurs paramètres tels que la teneur en eau, l'indice des vides et de la température du sol. On l'exprime à partir de la perméabilité relative k_r ($0 \leq k_r \leq 1$) et du coefficient de perméabilité à saturation K_{sat} selon l'expression :

$$K_{ns}(w) = K_{sat} k_r(w) \quad (2.68)$$

Différentes expressions sont établies dans la littérature pour exprimer la perméabilité dans un sol non saturé [Fredlund et al., 1994] :

$$K_{ns}(w) = K_{sat} \left(\frac{w}{w_{sat}} \right)^\lambda \quad (2.69)$$

$$K_{ns}(w) = K_{sat} \left(\frac{w - w_r}{w_{sat} - w_r} \right)^\lambda \quad (2.70)$$

$$K_{ns}(w) = K_{sat} \exp[\alpha(w - w_{sat})] \quad (2.71)$$

Dans ces relations :

w_r est la teneur en eau résiduelle du milieu ; teneur en eau au dessous de laquelle l'eau liquide ne s'écoule plus,

w_{sat} est la teneur en eau à saturation,

λ et α sont des paramètres caractéristiques du milieu.

Des études récentes ont montré que l'expression de la relation (2.70) modélise le mieux le coefficient de perméabilité dans les sols [Jamin, 2003 ; Ouédraogo, 2008]. C'est cette expression qui sera retenue par la suite pour notre modèle de simulation.

Le tableau (2.2) donne une idée des valeurs caractéristiques de la conductivité hydraulique à saturation de plusieurs types de formations en fonction de leurs textures [Suski, 2005]. L'intérêt de ce tableau est qu'il permet de se faire déjà une idée sur l'ordre de grandeur de la perméabilité des deux types de sol, utilisés par la suite, à partir des résultats obtenus sur la granulométrie

Texture	Conductivité hydraulique à saturation (m.s ⁻¹)
Graviers sans éléments fins	10 ⁻²
Sables non argileux et graviers	10 ⁻² à 10 ⁻⁵
Sables fin et argileux	10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁹
Argiles franches	10 ⁻⁹ à 10 ⁻¹³

TAB. 2.2 – Conductivités hydrauliques à saturation pour différents matériaux de Marsily, 1994 cité par Suski [2005].

2.4.6 Changement de phase

Les mécanismes du changement de phase de l'eau interviennent lorsque le potentiel chimique de l'eau liquide est différent du potentiel chimique de la vapeur d'eau de la phase gazeuse. Le changement de phase traduit la réactivité du milieu face à un déséquilibre. Il intervient dans des applications touchant à l'environnement ; nous en citons quelques uns.

Transfert d'eau dans les sols arides

Ces dernières années ont vu, un peu partout dans le monde, se manifester de façon très marquée les effets du changement climatique. Parmi les conséquences environnementales dramatiques auxquelles fait face l'humanité, figure en bonne place les problèmes de sécheresse (baisse importante des précipitations) et de désertification (dégradation des terres par suite de divers facteurs comme les variations climatiques et les activités humaines). Sont concernés par ces fléaux les pays situés au voisinage des zones désertiques et sahélo sahariennes. Dans tous les pays du tiers-monde victimes de ces aléas climatiques, de plus en plus de populations vivent en dessous du seuil de pauvreté ; une situation qui incite les populations à surexploiter la terre pour pouvoir se nourrir avec toutes les conséquences, à long terme, que cela engendre sur les réductions des rendements de la production. Pour les régions semi-arides et arides par exemple, les fortes élévations des températures qui accompagnent la raréfaction des pluies rendent de plus en plus critique la situation. Face à une telle urgence, il est important d'une part, de réduire au maximum les pertes d'eau par ruissellement excessif (pluies diluviennes sur une courte période) et d'autre part, de maîtriser les pertes d'eau dans l'atmosphère par changement de phase et diffusion de la vapeur. C'est donc un sujet d'actualité qui a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs investigations scientifiques dont les plus récents comptent les travaux de Ouédraogo [2008].

La nutrition minérale des plantes

L'alimentation hydrique et minérale des plantes est assurée par les racines. Le transport d'eau du sol vers les différents organes de la plante est à l'origine d'un dessèchement local et d'un transfert par filtration de la phase liquide. Ce mode de fonctionnement est essentiellement dynamique, continûment maintenu en état de non équilibre du fait des actions exercées par les racines.

De plus, la rhizosphère est le siège de processus de natures diverses dont les constantes de temps peuvent être très différentes. Ainsi donc, certaines constantes de processus tels que l'échange d'ions sont de l'ordre de la minute, tandis que celles d'autres processus comme les réactions d'oxydoréduction, la dissolution de minéraux ou les réactions de changement de phase liquide/gaz sont de l'ordre de l'heure voir de la journée ou de la semaine. La connaissance des changements de phase permettrait une meilleure gestion de l'eau dans les sols.

Le stockage du dioxyde de carbone (CO₂)

Dans un monde marqué ces dernières décennies par une forte explosion démographique et une forte croissance du monde industriel, le CO₂ est pointé du doigt quant aux conséquences qu'il peut avoir sur l'environnement notamment sur l'effet de serre. Depuis lors, l'idée de son stockage dans les formations géologiques a été envisagée par les pouvoirs publics dans la plupart des pays développés. C'est donc un sujet d'actualité qui fait l'objet de plusieurs recherches dans le monde. Mais compte tenu de sa forte solubilité, toute prédiction de la stabilité du stockage doit prendre en compte le changement de phase liquide/gaz.

Les problèmes de dépollution

Le problème des sols contaminés et de la réhabilitation des sites sont en train de devenir des priorités environnementales dans un monde qui, de plus en plus a recourt à l'utilisation des pesticides dans le but d'accroître les rendements des productions. Cependant, avant de dépolluer un site, une phase de diagnostic est nécessaire car elle permet souvent de faire des économies sur le coût du traitement à faire. Ensuite, on choisi la technique de dépollution la moins coûteuse et on ne traite que les parties du site qui le nécessitent vraiment. Pour les pesticides en général, compte tenu de la diversité des matières actives et de la complexité de leur analyse, on préfère parfois attendre que la nature fasse le travail via des processus d'AN dont il faut néanmoins maîtriser les mécanismes. La difficulté du diagnostic vient le plus souvent de l'hétérogénéité du sous-sol qui peut être composé de plusieurs matériaux (argile, sable, roche, calcaire...) dont certaines caractéristiques comme la perméabilité, peuvent être très différentes. S'il est vrai que certaines substances peuvent être biodégradées par des micro-organismes souterrains, d'autres par contre peuvent se combiner entre elles pour en créer de nouvelles plus ou moins toxiques et plus ou moins mobiles que les substances polluantes initiales.

Modélisation du changement de phase

Les modèles de transfert d'eau dans les sols établis par [Lozano \[2007\]](#) et [Ouédraogo \[2008\]](#) ont montré qu'aux faibles teneurs en eau, les mécanismes de transfert se font essentiellement par l'intermédiaire du changement de phase liquide-vapeur. Pour les systèmes finis, contrairement à la plupart des variables physiques, les transitions de phase (changement d'état, changement de comportement magnétique, ...) ne sont pas des fonctions continues. D'un point de vue thermodynamique, que ce soit par une approche de type dynamique moléculaire ou macroscopique, le changement d'état peut se développer sous l'action de discontinuité de température ou de potentiel chimique au voisinage de l'interface liquide-gaz [\[Bond et al., 2004\]](#). A l'échelle macroscopique, le changement de phase liquide-vapeur apparaît comme une combinaison de processus élémentaires (diffusion du constituant à travers la phase gazeuse, mouvement gaz/liquide à travers l'interface, diffusion dans la phase

liquide) qui se traduit par une discontinuité du potentiel chimique entre le liquide et la vapeur. Cependant, la connaissance des processus dynamiques de changement de phase reste très limitée et son étude passe nécessairement par une étude expérimentale [Bénet et al., 2009].

En faisant l'hypothèse que l'énergie liée au changement de volume ainsi que les sauts d'énergie cinétique sont négligeables et en considérant la phase solide comme inerte, on obtient l'expression de la dissipation liée aux réactions chimiques hétérogènes [Boscus, 2005] :

$$D_R = - \sum_{\alpha} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} \quad (2.72)$$

Dans le cas où on se limite au changement de phase liquide-gaz, la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) adoptée dans ce paragraphe, au voisinage de l'équilibre, conduit à la relation :

$$\hat{\rho}_{\alpha i} = L \frac{\mu_{\ell} - \mu_v}{T} \quad (2.73)$$

où L est le coefficient de changement de phase liquide-vapeur, μ_{ℓ} et μ_v sont respectivement les potentiels chimiques de l'eau sous forme liquide et vapeur.

Loi de changement de phase

En exprimant le potentiel chimique, la loi de changement de phase de l'eau s'écrit

$$\hat{\rho}_{\ell e} = \frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} + \nabla(\rho_{veq} \mathbf{v}_{veq}) - L \frac{R}{M_e} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.74)$$

Cette relation met en évidence deux composantes de $\hat{\rho}_{\ell e}$: une partie réversible $\bar{J}_{\ell e}$ et une autre partie irréversible $\hat{J}_{\ell e}$ [Lozano et al., 2008].

$$\hat{\rho}_{\ell e} = \bar{J}_{\ell e} + \hat{J}_{\ell e} \quad (2.75)$$

avec

$$\bar{J}_{\ell e} = \frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} + (\rho_{veq} \mathbf{v}_{veq}) \quad (2.76)$$

et

$$\hat{J}_{\ell e} = -L \frac{R}{M_{\ell}} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.77)$$

La partie réversible, $\bar{J}_{\ell e}$, prend en compte le changement de phase d'équilibre dû à deux phénomènes essentiels:

- l'augmentation lente de température qui s'accompagne de l'augmentation de la pression de vapeur d'équilibre P_{veq} ,
- les réactions chimiques internes à la phase liquide qui provoqueraient une variation de potentiel chimique de l'eau (déplacement de l'équilibre).

En supposant par la suite que la température est constante et qu'il n'y a pas de modification de la composition de la phase liquide sous l'action des réactions chimiques, ce qui correspond aux conditions expérimentales envisagées, la partie réversible est négligée et la loi de changement de phase de l'eau prend la forme suivante :

$$\hat{\rho}_{le} = -L \frac{R}{M_e} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.78)$$

Les résultats des études antérieurs réalisés par [Bénet \[1981\]](#), [Lozano \[2007\]](#) et [Ouédraogo \[2008\]](#) sur le coefficient de changement de phase ont conduit aux conclusions suivantes :

1. La relation phénoménologique de changement de phase et l'hypothèse de linéarité de la TPI dans le domaine proche de l'équilibre sont valables ;
2. La teneur en liquide influe sur la valeur du coefficient phénoménologique de changement de phase ;
3. La température influe significativement sur la valeur du coefficient phénoménologique. Les résultats confirment que, pour une teneur en liquide fixée, la vitesse de changement de phase croît considérablement avec la température ;
4. La relation est applicable à d'autres composés comme l'heptane et on montre que le coefficient L de l'heptane est 30 fois supérieur à celui de l'eau ce qui est en accord avec le fait que l'heptane est plus volatil que l'eau.

D'après les conclusions de ces travaux, nous pouvons admettre par la suite que l'expression du changement de phase est applicable au TCE qui est également un composé organique volatil comme l'heptane.

2.5 Caractérisation des matériaux

Ce paragraphe présente brièvement quelques résultats de caractérisation des deux sols qui feront l'objet de nos investigations par la suite ; il s'agit d'un Sol Limoneux Argileux (SLA) de la région Héraultaise (France) et d'un Sol de Nasso en provenance de Bobo (Burkina Faso). Les caractéristiques de ces sols sont nécessaires pour la compréhension des phénomènes d'équilibre, de transfert et de rétention dans les sols.

2.5.1 Caractérisation morphologique des sols

Les sols sont constitués par un mélange de particules élémentaires de différentes dimensions présentant des propriétés différentes auxquels s'ajoutent des éléments chimiques. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques d'un sol vont dépendre de la proportion des particules qu'il contient par rapport aux éléments chimiques. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés mécaniques et chimiques d'un sol afin d'en connaître sa nature. La

caractérisation morphologique d'un sol est une étape importante pour comprendre son comportement vis-à-vis des composés xéno-biotiques qui sont susceptibles de se retrouver en son sein. Elle est basée sur la détermination expérimentale d'un certain nombre de paramètres dont la granulométrie et la composition minéralogique.

Granulométrie

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles des grains qui constituent les échantillons. La courbe granulométrique qui en résulte permet d'identifier la nature du sol car elle donne une vision claire sur la répartition des dimensions des grains qui le composent.

Les résultats pour les deux sols étudiés sont représentés dans le diagramme semi-logarithmique (Fig. 2.5).

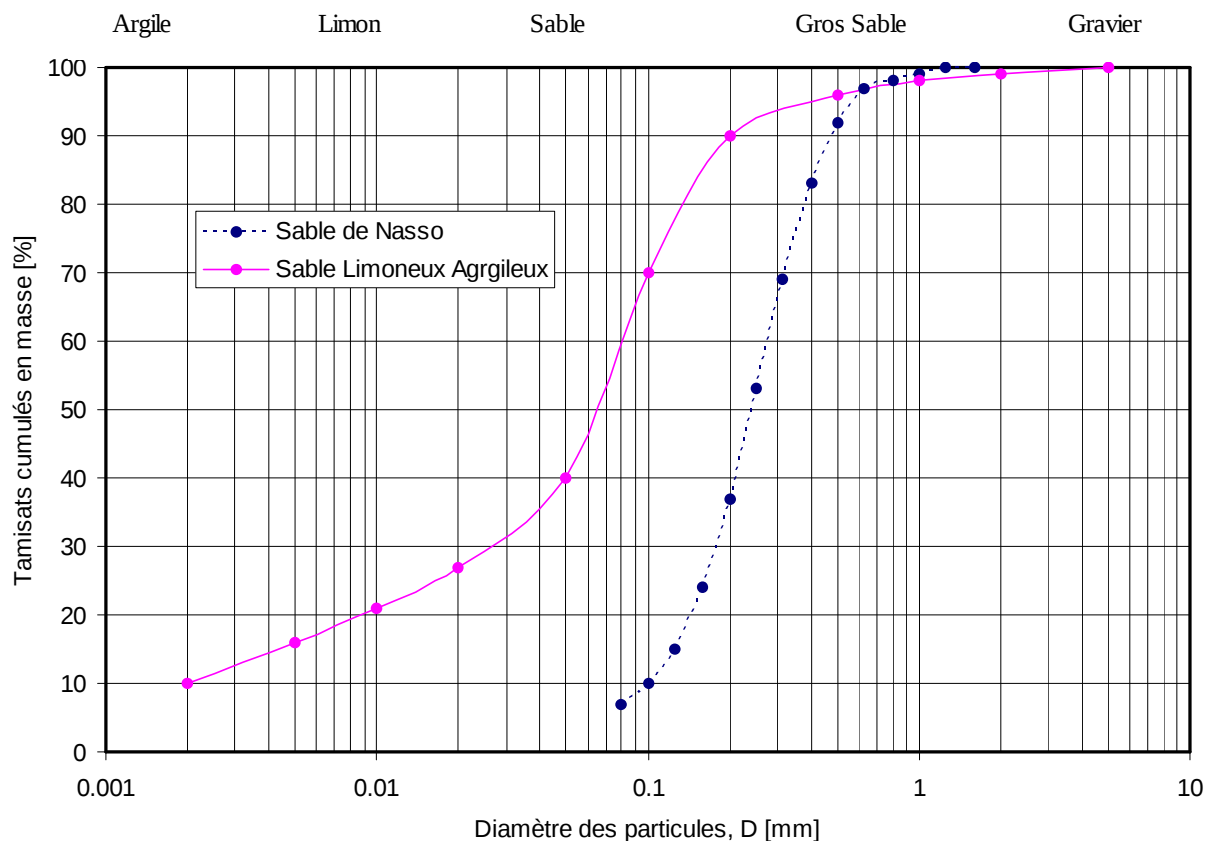


FIG. 2.5 – Courbe granulométrique du sable de Nasso et du SLA.

La détermination du coefficient d'uniformité et du coefficient de courbure ont permis de classer les deux types de sol.

Les coefficients d'uniformité (ou coefficient de Hazen) désigné par C_U et le coefficient de courbure désigné par C_C sont respectivement donnés par :

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2.79)$$

$$C_c = \frac{(d_{30})^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad (2.80)$$

Où d_{60} , d_{30} et d_{10} sont respectivement les dimensions des grains correspondant à 60%, 30% et 10% de tamis cumulé. Le C_U donne une indication sur l'homogénéité granulométrique du sol. Ainsi, un C_U égal à 1 serait représentatif d'une masse granulaire homogène.

Pour le SLA, on obtient un coefficient de courbure de 7,35 et un coefficient d'uniformité de 85 tandis que pour le sol de Nasso les coefficients de courbure et d'uniformité valent respectivement 1,26 et 3. Les résultats montrent que la taille moyenne des particules est de 0,06mm pour le SLA qui contient une proportion importante d'argile tandis que plus de 90% du sol de Nasso est composé de sable. On montre que si:

- $C_U < 2$ alors la granulométrie est uniforme,
- $C_U > 2$ alors la granulométrie est dite étalée.

Avec des C_U de 85 et 3, nous pouvons donc affirmer que la granulométrie du SLA est plus étalée que celle du sol de Nasso. En effet, le SLA est composé de 10% d'argile et 20% de limon alors que le sol de Nasso n'en contient qu'une infime partie.

Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique du SLA montre qu'il est majoritairement composé de trois minéraux à savoir la calcite, le quartz et l'argile [Lozano, 2007]. La fraction argileuse est essentiellement constituée de smectite, de chlorite et de phyllithe. Cette structure confère au SLA une forte capacité d'adsorption de l'eau.

L'analyse minéralogique obtenue sur le sol de Nasso montre la prédominance des pics de quartz et de kaolinite avec une largeur de bande dominante en dickite, des traces de micas et de hornblende [Ouédraogo, 2008]. Cette analyse révèle que le sol de Nasso contient en grande partie du sable (quartz) et une faible proportion de kaolinite (dickite).

Cette étude minéralogique confirme les résultats de l'étude granulométrique et nous permet ainsi de conclure que le SLA contient une part importante d'argile tandis que le sol de Nasso a, plutôt une prédominance sableuse.

2.5.2 Isothermes de désorption

Le potentiel chimique de l'eau dans un sol est directement relié à l'isotherme de désorption. Son établissement nous permettra de juger de la liaison eau-sol.

Définition et protocole expérimental

L'isotherme de désorption de l'eau dans un sol est la représentation graphique, à température constante, de la teneur en eau du sol en fonction de la valeur de l'activité de l'eau ou de l'humidité relative de l'air à l'équilibre. Pour sa détermination, la méthode classique utilise des solutions salines saturées. Elle consiste à placer, dans une enceinte régulée en température, des récipients hermétiquement fermés et contenant des solutions salines saturées (Fig. 2.6). A l'équilibre, l'activité de l'eau est la même dans la solution saline, dans l'atmosphère, dans l'échantillon de sol, elle est donnée par l'humidité dans l'atmosphère.

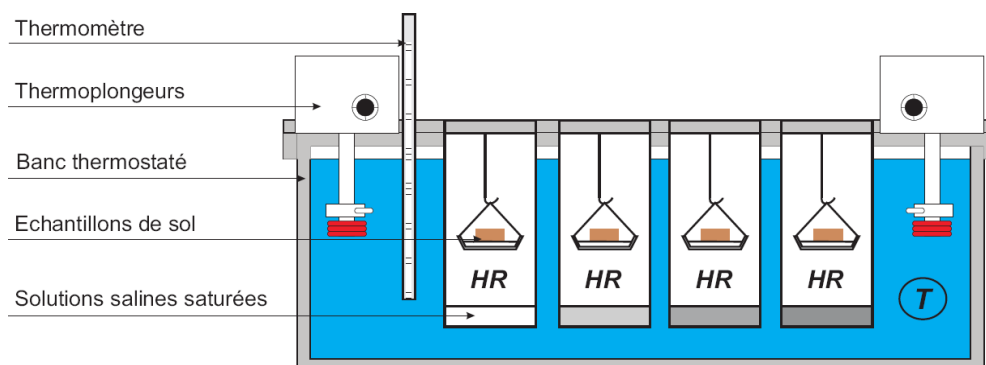


FIG. 2.6 – Schéma de principe du banc de sorption/désorption.

Dans l'espace qui surmonte les solutions salines saturées, on place les produits dont on désire déterminer les isothermes (ici un échantillon de sol). L'intérêt de cette méthode est que chaque solution saline saturée maintient une humidité relative caractéristique du sel utilisé. On laisse ensuite l'ensemble évoluer jusqu'à l'équilibre (de l'ordre de la semaine). Puis, on procède à la détermination de la teneur en eau d'équilibre par pesée en évaluant la différence entre la masse humide et la masse sèche du produit.

Les isothermes de désorption sont données pour les deux sols (Fig. 2.7).

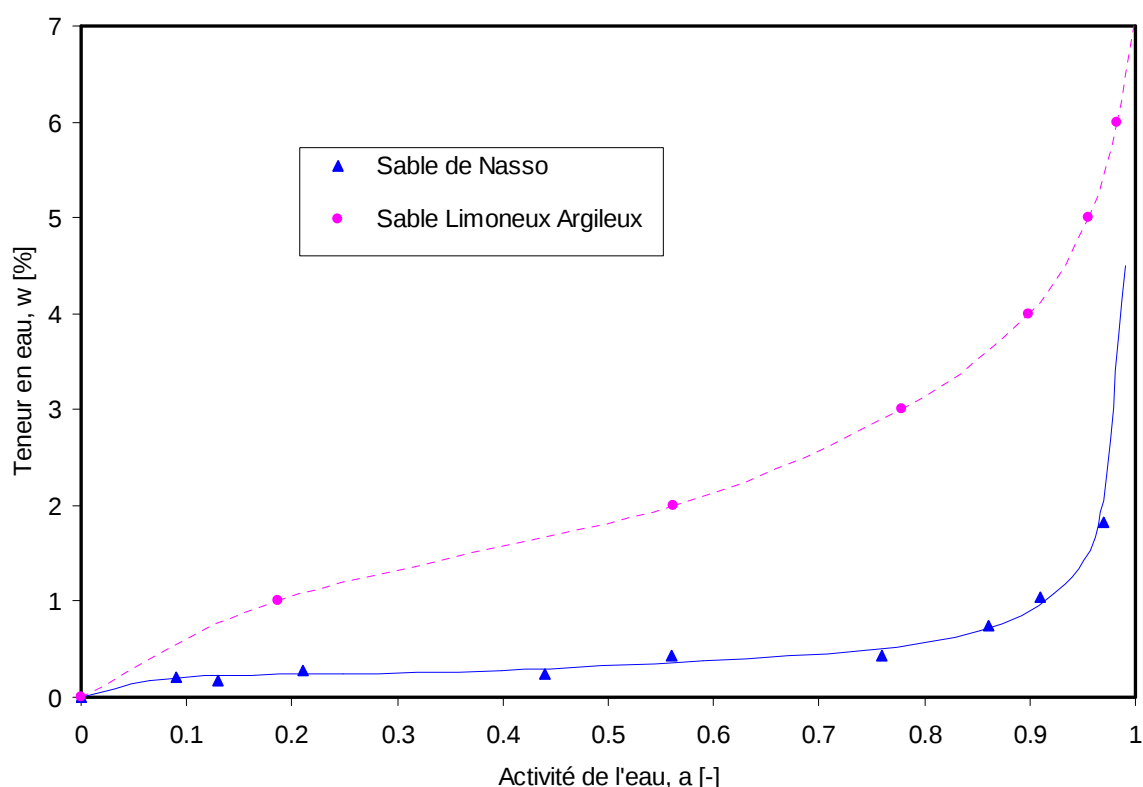


FIG. 2.7 – Isotherme de désorption du sol de Nasso et du SLA.

On note un décalage important entre les deux courbes mettant ainsi en évidence le rôle de la fraction argileuse sur l'activité de l'eau. En effet, pour le SLA, la présence d'argile fait que l'activité de l'eau est voisine de 1 pour une teneur en eau de 7% environ alors que cette valeur est de 2% pour le sol de Nasso. Cette différence s'explique par la forte proportion de sable dans le sol de Nasso car le sable est faiblement hygroscopique.

Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles mathématiques sont proposés dans la littérature pour la modélisation des isothermes. On montre que la relation proposée par Fredlund et al. [1997] décrit bien la courbe complète des isothermes de désorption. Cette relation est de la forme :

$$HR = 1 - \left[\ln \left(e + \left(\frac{w}{A} \right)^B \right) \right]^C \quad (2.81)$$

A , B et C sont des paramètres caractéristiques du sol.

L'utilisation d'un algorithme d'optimisation sur ces paramètres a permis d'obtenir les résultats du tableau (2.3).

Type de sol	A	B	C
SLA	$2,8146 \times 10^{-3}$	2,8688	-1,8906
Sol de Nasso	0,024	3	-3,5

TAB. 2.3 – Valeurs des différents paramètres du modèle d'isotherme de désorption.

On voit bien sur la figure (2.7) qu'il y a une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et la relation (2.81). C'est cette relation que nous utiliserons par la suite dans le modèle de simulation.

2.5.3 Potentiel de transport de l'eau liquide dans un sol

Le transport de l'eau dans un sol est défini par la relation (2.67) qui fait apparaître un terme en gradient de pression et un terme de gravité. Cette loi peut être écrite de diverses manières.

Dans le cas d'une phase pure, la pression est directement reliée au potentiel chimique par la relation :

$$\mu_e = \frac{P_e}{\rho_e^*} \quad (2.82)$$

Dans certains milieux professionnels, l'usage a institué l'utilisation de la succion définie par :

$$s = P_g - P_e \quad (2.83)$$

On peut également utiliser le potentiel capillaire, qui s'exprime en mètre d'eau, par :

$$\psi = -\frac{s}{\rho_e^* g} = \frac{\mu_e}{\rho_e^* g} - \frac{P_g}{\rho_e^* g} \quad (2.84)$$

Dans le domaine funiculaire (Fig. 2.2), la mesure de la pression de l'eau et donc de la succion, s , est possible par l'intermédiaire d'un tensiomètre.

Courbe caractéristique de la relation sol-eau

La courbe caractéristique sol-eau est la représentation graphique de la succion ou du potentiel chimique en fonction de la teneur en eau. Plusieurs modèles mathématiques sont proposés dans la littérature pour sa représentation. Ces modèles prennent en compte le fait que la forme de la courbe caractéristique est fonction de la répartition de la taille des pores dans le sol. [Fredlund et al. \[1997\]](#) montrent que si la granulométrie est uniforme, la courbe caractéristique peut être déduite de la distribution de la taille des particules. Le modèle proposé par [Fredlund et Xing \[1994\]](#) donne une bonne représentation de la courbe caractéristique sur tout le domaine hydrique du sol. En utilisant ce modèle, nous obtenons la relation (2.85) pour la courbe caractéristique dans tout le domaine capillaire :

$$w = \frac{c(s)w_{sat}}{\left[\text{Log} \left(e + \left(\frac{s}{s_i} \right)^n \right) \right]^m} \quad (2.85)$$

Dans cette expression, w_{sat} est la teneur en eau de saturation, s_i la succion d'entrée d'air (succion au premier point d'inflexion) et $c(s)$ une fonction de correction, qui permet à la teneur en eau, w , de s'annuler lorsque l'on a une succion s de 10^6 kPa. La fonction de correction est donnée par

$$c(s) = 1 - \frac{\text{Log} \left(1 + \frac{s}{s_{res}} \right)}{\text{Log} \left(1 + \frac{10^6}{s_{res}} \right)} \quad (2.86)$$

où s_{res} est la succion résiduelle

[Fredlund et Xing \[1994\]](#) montrent que la valeur maximale de la succion d'un sol, pour laquelle la teneur en eau dans le sol est nulle, est très voisine de 10^6 kPa. Ainsi, aux faibles suctions, la relation (2.85) peut s'écrire :

$$w = \frac{w_{sat}}{\left[\text{Log} \left(e + \left(\frac{s}{s_i} \right)^n \right) \right]^m} \quad (2.87)$$

Les différents paramètres w_{sat} , s_i , s_{res} , n et m peuvent être déduits des courbes de la figure (2.8) [\[Jamin, 2003 ; Ouédraogo, 2008\]](#).

En faisant l'hypothèse que dans le cas d'une saturation tout le volume des vides est occupé par la phase liquide, la teneur en eau de saturation est donnée par l'expression

$$w_{sat} = \rho_e^* \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_s^*} \right) \quad (2.88)$$

Il n'est généralement pas possible d'avoir une saturation à 100% car l'élimination complète des îlots de gaz est quasi impossible.

Pour la suite, les valeurs suivantes ont été retenues pour les deux sols.

La masse volumique réelle de la phase solide est $\rho_s^* = 2650 \text{ kg.m}^{-3}$

La masse volumique apparente de la phase solide est $\rho_s = 1500 \text{ kg.m}^{-3}$.

L'approximation de la courbe caractéristique donne les résultats du tableau (2.4)

Type de sol	w_{sat}	$s_i \text{ (kPa)}$	$s_{res} \text{ (kPa)}$	n	m
SLA	0,289	50	2546	0,788	0,743
Sol de Nasso	0,289	4,5	4	25,038	0,4206

TAB. 2.4 – Paramètres de la courbe caractéristique.

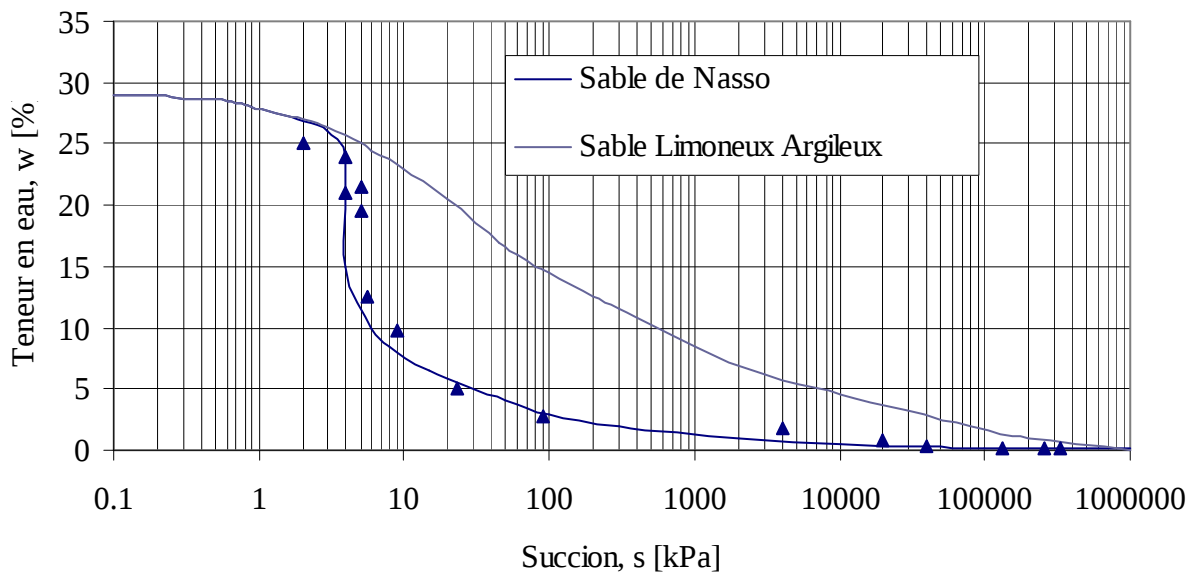


FIG. 2.8 – Courbe caractéristique des sols étudiés.

2.5.4 Coefficient de perméabilité

Les résultats expérimentaux sur la perméabilité hydraulique des sols donnent un K_{sat} de 3×10^{-5} m/s pour le sol de Nasso [Ouédraogo, 2008] et 2×10^{-6} m/s pour le SLA [Jamin, 2003]. On retiendra de ces deux valeurs que le sol de Nasso est plus perméable à l'eau que le SLA ce qui est expliqué par la forte proportion sableuse dans le sol de Nasso. En effet, les sols sableux sont plus perméables à l'eau que les sols argileux. En référence aux résultats du tableau (2.2), on peut dire que ces valeurs paraissent raisonnables au regard de la composition granulométrique des deux sols.

2.5.5 Coefficient de changement de phase

Dispositif expérimental

Les recherches qui ont été réalisées au LMGC sur le changement de phase [Lozano, 2007; Ouédraogo, 2008] utilisent le dispositif de la figure (2.9)

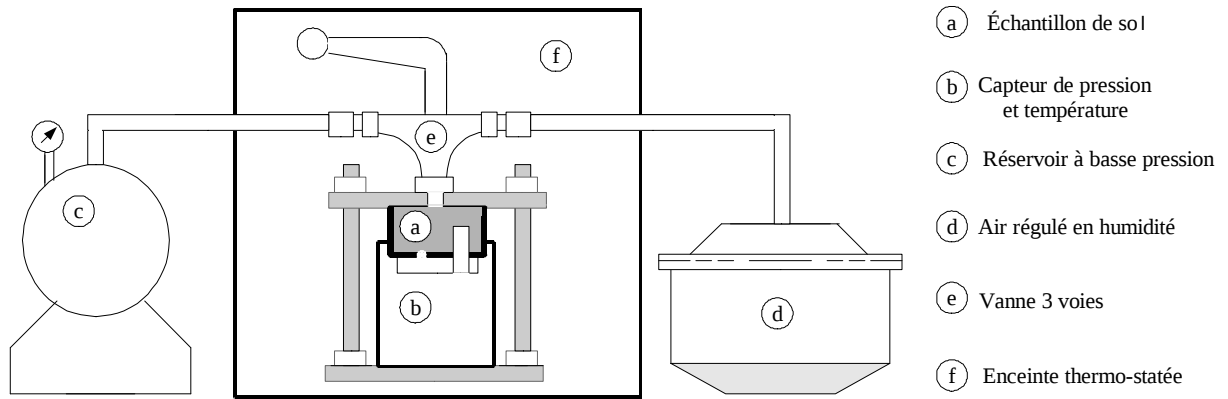


FIG. 2.9 – Dispositif expérimental du changement de phase [Lozano, 2007].

Principe de la mesure du coefficient de changement de phase

Le changement de phase est analysé à travers le coefficient L de la relation (2.78). Pour pouvoir analyser ce coefficient, on cherche à créer des conditions expérimentales telles que le phénomène de changement de phase soit prépondérant. Le principe est présenté sur la figure (2.10).

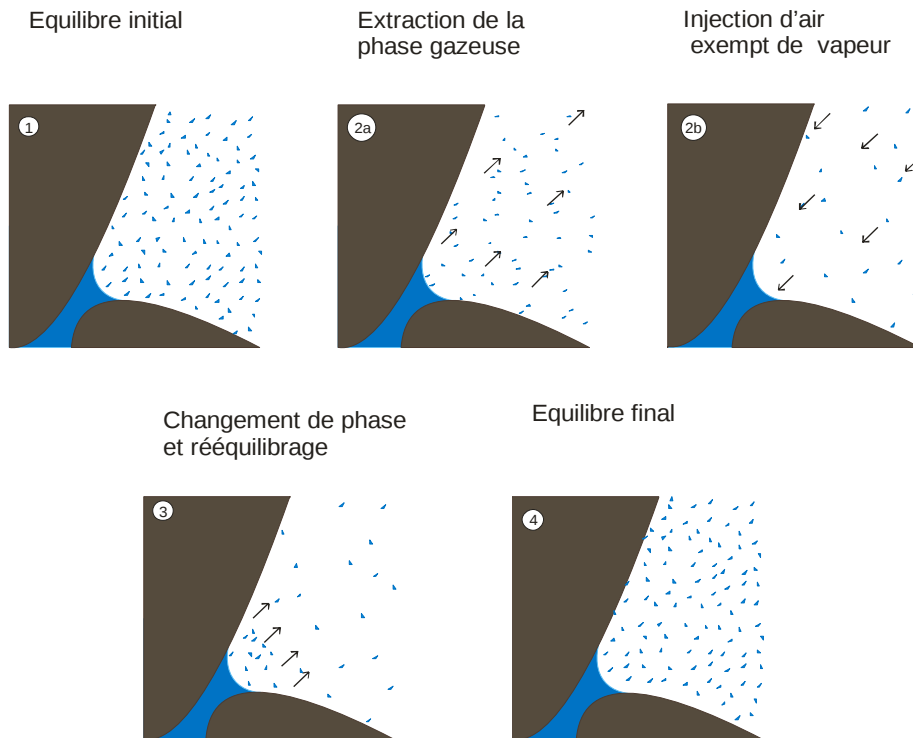


FIG. 2.10 – Différentes étapes de l'expérience du changement de phase à l'échelle des pores.

A partir de l'instant où l'échantillon est isolé, un processus d'évaporation se met en place jusqu'à l'équilibre final. Le mode opératoire est tel que les gradients des grandeurs thermodynamiques soient négligeables dans l'échantillon de sorte que le bilan de vapeur (2.56) se mette sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = \hat{\rho} \quad (2.89)$$

En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, on a :

$$\rho_v = \phi_g \frac{M_e P_v}{RT} \quad (2.90)$$

Et on obtient, en combinant (2.89) et (2.90), l'équation de bilan de masse suivante

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P_v - P_{veq}}{T} \right) = -L \frac{R^2}{\phi_g M^2} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.91)$$

La connaissance de l'évolution de la pression partielle de la vapeur dans les pores permet, à partir de la relation (2.91), de déterminer le coefficient L . En faisant varier les conditions expérimentales : teneur en eau, température, pression de la phase gazeuse, nature du sol il est possible d'étudier la fonction L . Nous verrons au chapitre 4 comment on peut déterminer L à partir de la relation (2.91).

Résultats

Le coefficient de changement de phase a été analysé pour les deux sols étudiés. La figure (2.11) montre la variation du coefficient de changement de phase pour les sols de Nasso et le SLA en fonction de la teneur en eau au voisinage de l'équilibre où le coefficient de changement de phase est constant. Une première analyse des courbes montre que la vitesse de changement de phase de l'eau est plus importante dans le sol de Nasso que dans le SLA. Cette différence s'explique par la présence de l'argile qui fixe très fortement les molécules d'eau dont l'énergie d'extraction devient de plus en plus importante dans le SLA. Le maximum est atteint à une teneur en eau de 3% environ pour le sol de Nasso et 8% pour le SLA. Ceci est amplifié par le fait que les températures sont plus élevées à Nasso ce qui a pu réduire considérablement le contenu en matière organique du sol. En se référant aux résultats de la figure (2.7), on s'aperçoit que, compte tenu du fait que la limite hygroscopique du SLA est de 7% tandis que celle du sol de Nasso est de 2%, les effets hygroscopiques sont plus marqués dans le SLA traduisant ainsi une forte liaison entre l'eau et la matrice solide du sol. Ces résultats justifient le décalage du maximum atteint pour le sol de Nasso et pour le SLA respectivement pour une teneur de 3% et 8% comme l'indique la figure (2.11).

Les travaux antérieurs montrent que le coefficient L dépend de la teneur en liquide, de la température, de la pression de l'air, de la porosité et de la surface d'échange [Bénet et al., 2009].

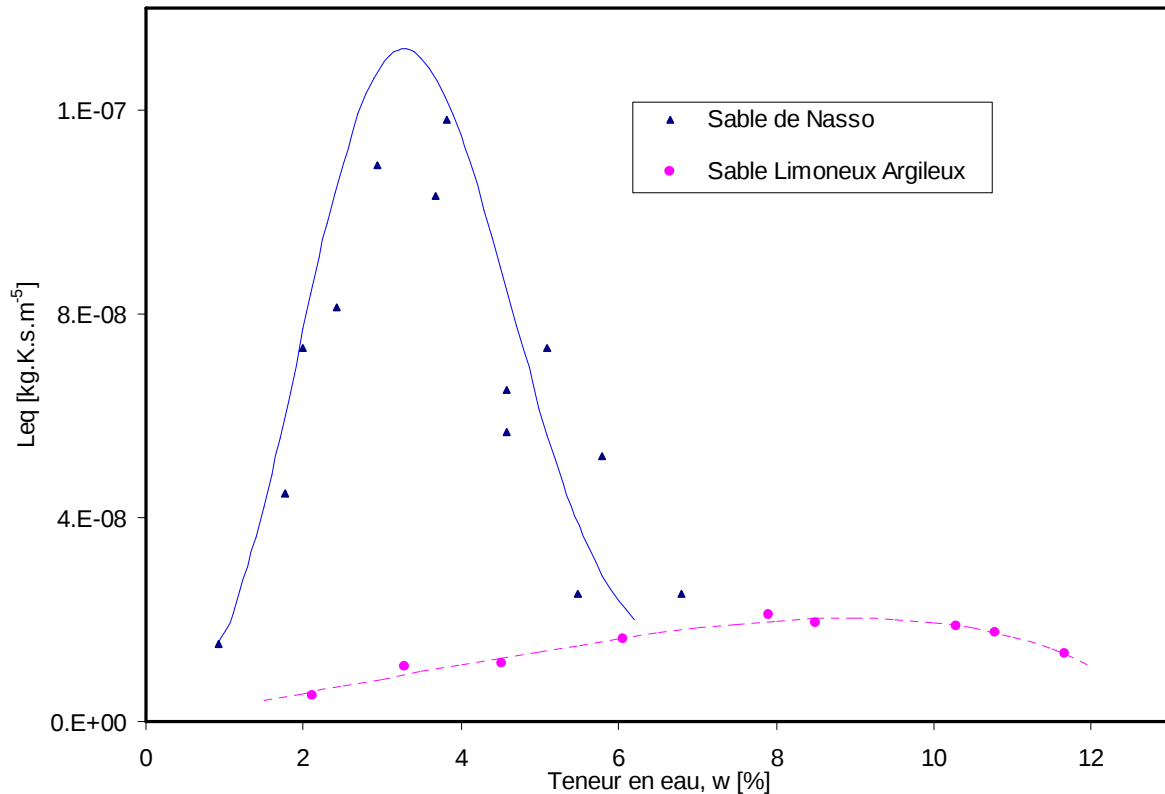


FIG. 2.11 – Coefficient de changement de phase de l’eau dans le sol de Nasso et le SLA.

2.6 Conclusion

Tout au long de ce chapitre consacré à la modélisation des transferts dans les sols, nous avons pu identifier les paramètres essentiels pour décrire les transferts d’eau et d’un constituant dissout dans un sol. L’analyse des travaux antérieurs a permis de déterminer un certain nombre de paramètres phénoménologiques nécessaires à la modélisation des mécanismes de transfert. On retient de ces résultats que la granulométrie du sol de Nasso est moins étalée que le SLA et ne contient qu’une infime quantité de matière organique. En effet, le SLA est composé de 10% d’argile et 20% de limon tandis que 90% du sol de Nasso est composé de sable. Cette composition confère au sol de Nasso un caractère moins hygroscopique que le SLA car sa faible teneur en matière organique limite le taux d’adsorption de l’eau ce qui se traduit par un coefficient d’évaporation, L , plus élevé que dans le SLA.

Des études bibliographiques relatives au transfert du TCE en aquifère alluvial [Bohy, 2004] et en aquifère poreux hétérogène [Dridi, 2006] ont concerné la phase pure du TCE. Ces travaux dans leur généralité ne prennent pas en compte la vitesse d’évaporation du TCE estimant que le changement de phase est suffisamment rapide pour que l’équilibre local soit validé à tout instant. En étudiant la dépollution des sols pollués par le TCE par extraction de la phase gazeuse, Dutheil [2003] fait l’hypothèse que la loi de Henry classique est applicable. Cette hypothèse a également été admise par Bohy [2004] et Dridi [2006]. On s’aperçoit donc que les investigations qui prennent en compte dans leur modèle les phénomènes de désorption et de changement de phase de la solution aqueuse à travers des coefficients phénoménologiques sont quasi inexistantes ; se contentant soit de les ignorer (pour le

changement de phase) ou d'admettre l'hypothèse d'équilibre local à travers la loi de Henry [Margoum, 2003 ; Kersante, 2003 ; Nex, 2004].

Même si d'aucuns pensent que ces hypothèses sont valables lorsqu'on se retrouve dans des situations où le sol est saturée en eau ou en polluant [Crevoisier, 2005 ; Dridi, 2006 ; Yra, 2006], les travaux sur l'eau dans le domaine hygroscopique tendent à montrer la non validité de ces hypothèses. En effet, dans les zones arides où l'eau est sous l'influence des forces de type Van Der Wals, des questions sérieuses sont posées sur le comportement des faibles quantités de polluant dissous dans cette eau. Quel type de loi d'équilibre appliquer dans ces conditions? Quels mécanismes de transfert privilégier? Quelles nouvelles propriétés caractérisent les composés liés à la phase solide? A partir de quand les résidus du composé sont suffisamment fixés par les particules solides du sol rendant leur extraction quasi impossible? C'est autant de questions qui semblent n'avoir toujours pas trouvé leur réponse dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous estimons que c'est une thématique d'actualité et non encore suffisamment explorée.

Avant d'y répondre, nous proposons dans les prochains chapitres une démarche expérimentale qui permette de déterminer non seulement les isothermes d'équilibre d'un composé volatil qu'il soit en phase pure ou dissoute, mais également de pouvoir remonter au calcul du coefficient de changement de phase du dit composé.

Chapitre 3

Etude expérimentale de l'équilibre liquide – gaz

Sommaire

3.1 Dispositif expérimental. Caractérisation et validation.....	103
3.1.1 Description du dispositif : l'activimètre.....	103
3.1.2 Mode opératoire	105
3.1.3 Exploitation d'une expérience.....	106
3.1.4 Caractérisation des incertitudes.....	107
3.1.5 Tests de validation.....	110
3.1.6 Etude du volume gazeux en fonction de la teneur en eau du sol	115
3.2 Etude de l'équilibre liquide-gaz d'un composé organique volatil (COV) dans un sol : cas d'une phase pure	119
3.2.1 Pression de vapeur saturante de l'heptane et du TCE	119
3.2.2 Isotherme d'équilibre de l'heptane et du TCE dans un sol	119
3.3 Etude de l'équilibre liquide-gaz dans un sol : cas d'une solution	122
3.3.1 Extension de la méthode	122
3.3.2 Protocole expérimental et mode opératoire.....	123
3.3.3 Détermination de la constante de Henry pour une solution de TCE.....	125
3.3.4 Détermination de la constante de Henry dans le sol	127
3.3.5 Influence du TCE sur l'isotherme de l'eau dans le sol	129
3.4 Conclusion	130

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des lois d'équilibre qui relient les différentes phases d'un composé volatil. Pour cela, le matériel et le dispositif expérimental seront d'abord présentés ainsi que leur mode opératoire. Ensuite, ce dispositif fera l'objet d'une étude de sensibilité dans le but de pouvoir évaluer la précision des résultats expérimentaux. Plusieurs tests de validation seront ensuite nécessaires afin de justifier le choix du dispositif et des méthodes proposées. Après cette phase de validation, nous nous intéresserons à la détermination des isothermes d'équilibre d'un certain nombre de composés tels que l'eau, l'heptane et le TCE et nous étudierons dans cette partie l'influence de la température sur l'isotherme du TCE. Enfin, nous proposerons une méthode de détermination de la constante de Henry hors du sol et dans le sol. Quelques résultats expérimentaux y seront présentés et nous montrerons, à travers les valeurs de la pression de vapeur d'équilibre de l'eau en présence du TCE que, les faibles teneurs en TCE ne modifient pas de façon perceptible le comportement de l'eau.

Comme on le verra par la suite, le dispositif donne accès à l'activité de l'eau dans des solutions aqueuses et dans les sols. Pour cette raison, il sera appelé activimètre.

3.1 Dispositif expérimental. Caractérisation et validation

La détermination de l'isotherme d'équilibre permet de quantifier l'état thermodynamique du constituant eau dans un milieu complexe par l'intermédiaire du potentiel chimique massique de l'eau [Guggenheim, 1965]. D'après la propriété fondamentale de cette grandeur, le potentiel chimique dans un milieu est égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau en équilibre qui peut être exprimé par l'intermédiaire de l'humidité relative ou de l'activité :

$$\mu_e = \mu_e^o + \frac{RT}{Me} \ln(a_w) \quad (3.1)$$

où μ_e^o est le potentiel chimique massique de l'eau normale ($a_w=1$) et a_w est l'activité de la phase gazeuse à l'équilibre donnée par :

$$a_w = \frac{P_{veq}}{P_{vsat}} \quad (3.2)$$

où P_{veq} et P_{vsat} sont respectivement la pression de vapeur d'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'eau et a_w est l'activité de l'eau.

L'appareil proposé a pour objectif de mesurer P_{veq} d'un constituant et d'en déduire l'activité et le potentiel chimique du constituant dans le sol.

3.1.1 Description du dispositif : l'activimètre

L'activimètre est représenté sur la figure (3.1). C'est un dispositif qui a été entièrement conçu au LMGC et a fait l'objet d'un dépôt de brevet le 04 novembre 2009 dont le numéro est 09 05293. Dans cette partie, ce dispositif est utilisé pour déterminer l'activité de l'eau dans une solution saline ou dans un sol. Son domaine d'application sera étendu dans les parties suivantes.

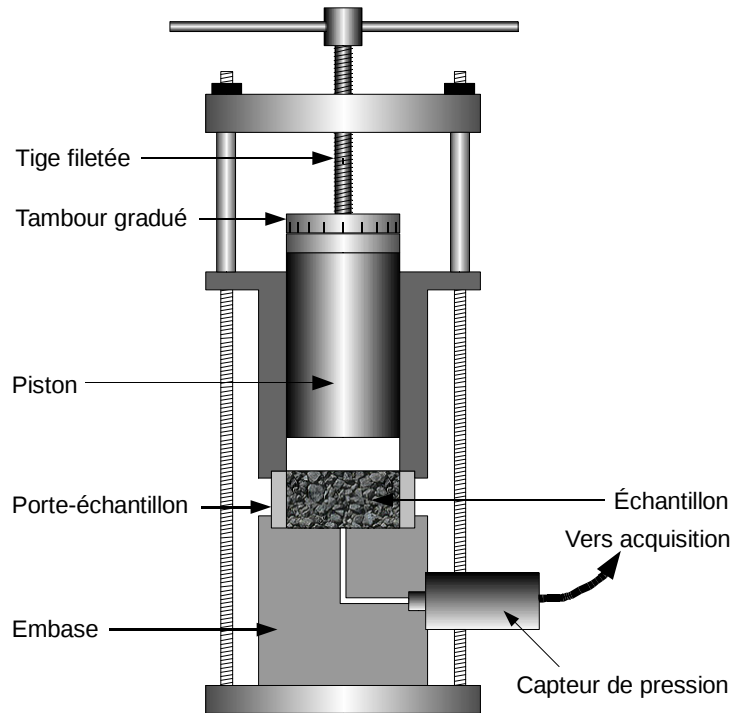


FIG. 3.1 – Activimètre : schéma du dispositif expérimental.

L'activimètre, (Fig. 3.1), présente trois parties essentielles:

1. *Une embase* : C'est une pièce cylindrique percée d'un lamage de 46 mm de diamètre dans lequel vient se loger un porte échantillon. L'embase est munie d'un trou fileté de 13 mm de diamètre destiné à recevoir un capteur de pression DRUCK, pour la mesure de la pression de la phase gazeuse à l'intérieur du dispositif ;
2. *Un porte échantillon* muni de deux joints toriques sur chacune de ses bases pour assurer une parfaite étanchéité entre celui-ci et les autres parties. Ce porte échantillon peut adopter deux géométries. Dans le cas d'un sol, il s'agit d'un anneau dans lequel sera compacté le sol. Dans le cas d'un liquide, un godet contenant le liquide est placé dans le porte-échantillon ;
3. *Un cylindre* à l'intérieur duquel coulisse un piston. Une tige filetée actionnée par une manivelle permet la réalisation d'incréments de volume.

Ces trois parties sont solidarisiées par des tiges à l'aide d'écrous. Le capteur de pression est relié à un conditionneur de signaux et l'ensemble est piloté par un ordinateur pour l'enregistrement des données par l'intermédiaire d'un logiciel informatique (LABVIEW). Le tableau (3.1) présente les caractéristiques du dispositif expérimental.

Diamètre du piston	Course maximale du piston	Course du piston pour un tour de manivelle	Variation de volume pour un tour de manivelle	Volume du porte échantillon	Précision du capteur DRUCK
4,45 cm	12 cm	1,75 cm	2,722 cm ³	12,068 cm ³	±40Pa

TAB. 3.1 – Caractéristiques du dispositif expérimental.

3.1.2 Mode opératoire

L'objectif est de déterminer la pression de vapeur d'équilibre, P_{veq} , d'un composé volatil se trouvant dans une solution ou dans le sol. Pour cela, on part d'un état d'équilibre initial à partir duquel on réalise des incréments de volume puis, on attend le rétablissement du nouvel équilibre. Les évolutions, en fonction du temps, de la température et de la pression dans le système sont enregistrées comme l'indique la figure (3.2).

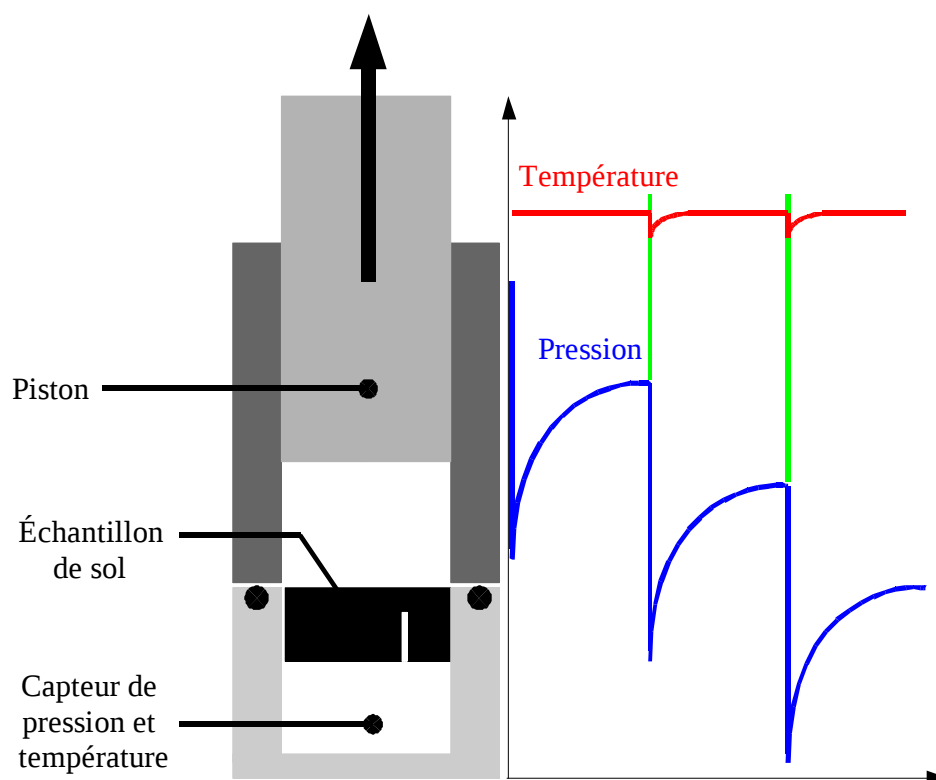


FIG. 3.2 – Schéma de principe et mode opératoire.

Le mode opératoire comporte les points suivants

1. Disposer l'échantillon dans le dispositif ;
2. Mettre en place le système (embase, porte échantillon et piston) et solidariser l'ensemble à l'aide des tiges filetées puis, le plonger dans un bain thermostaté où la température est maintenue à 30°C ;

3. Réaliser des incréments de volume à l'aide de la manivelle en vue de créer un déséquilibre comme l'indique la figure (3.2) ;
4. Attendre le retour à l'équilibre et noter l'indication du capteur de pression ;
5. Appliquer le nombre d'incréments de volume nécessaires pour avoir autant de courbes (P_v, T) souhaitées.

3.1.3 Exploitation d'une expérience

L'exploitation des résultats s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses parmi lesquelles deux nous semblent essentielles :

- ✓ **H1:** la température reste constante tout au long de l'expérience. Cette condition est réalisée grâce à un bain-marie qui maintient la température, où sera plongé le dispositif, à 30°C. Comme on le vérifiera lors des expériences, la température mesurée par le thermocouple varie peu, ce qui valide cette hypothèse ;
- ✓ **H2:** les incréments de volume appliqués sont suffisamment faibles pour ne pas modifier la teneur en eau dans le sol. Par conséquent, la pression de la vapeur d'équilibre n'est pas modifiée au cours d'une suite d'incréments. Cette hypothèse fait l'objet d'une vérification pour l'eau en annexe.

A la suite d'un incrément de volume, la pression de la phase gazeuse croît avec le temps pour se stabiliser à une valeur d'équilibre notée P_{geq} donnée par le capteur de pression.

Si on désigne par ΔV_i les incréments de volumes réalisés au cours d'une expérience, et en admettant que la loi des gaz parfaits s'applique à l'air, la pression totale de la phase gazeuse notée P_g^i pour l'incrément i s'écrit :

$$P_{geq}^i = P_{veq} + n_a \frac{RT}{V_o + \sum_{j=1}^i \Delta V_j} \quad (3.3)$$

où

n_a est le nombre de moles d'air, supposé constant grâce à l'étanchéité réalisée à l'aide des joints toriques ;

V_o est le volume total de la phase gazeuse pour la position initiale du piston.

n_p est le nombre total d'incréments réalisés au cours d'une expérience.

A température fixée, P_{veq} ne dépend que de la teneur en eau liquide du milieu [Lozano, 2007 ; Ouédraogo, 2008]. D'après les hypothèses H1 et H2, elle est la même tout au long de l'expérience. La pression totale P_{geq}^i est mesurée par le capteur de pression alors que les incréments de volume sont imposés par l'opérateur.

Ainsi, les seuls paramètres inconnus sont P_{veq} , n_a et V_o . En principe, ces trois inconnues peuvent être déterminées à partir de l'équation (3.3) si on dispose d'un système de trois

équations. En d'autres termes, trois incréments de volume suffisent pour résoudre le problème. Mais, par souci d'améliorer nos résultats expérimentaux, 6 à 8 incréments sont réalisés et on dispose ainsi de plus d'équations que d'inconnues. Un programme de minimisation non-linéaire utilisant la méthode de Levenberg-Marquadt [Matlab] nous permet de déterminer les valeurs des paramètres expérimentaux recherchés.

3.1.4 Caractérisation des incertitudes

D'après le protocole expérimental décrit dans le paragraphe précédent, on a vu que l'incrément de volume, ΔV_i , et la température, T , sont imposés par l'opérateur tandis que la pression d'équilibre, P_{geq} , de la phase gazeuse est mesurée par le capteur de pression. Ces trois quantités ΔV_i , P_{veq} et T constituent les données d'entrée essentielles pour la détermination des paramètres expérimentaux V_0 , n_a , et P_{veq} . Les incertitudes associées à chacune de ces trois données d'entrée sont évaluées par :

- l'incertitude sur la température mesurée par le thermocouple est $\delta T = \pm 0,1 \text{ K}$,
- l'incertitude donnée par le constructeur sur le capteur de pression (Druck, PMP4030AB) est $\delta P = \pm 40 \text{ Pa}$,
- l'erreur commise sur un tour complet de la manivelle est de $\pm 0,5 \text{ mm}$, ce qui correspond à une erreur de $\delta V = \pm 0,01 \text{ cm}^3$ sur l'incrément de volume.

A partir de ces incertitudes, le calcul de l'erreur globale pourrait se faire s'il était possible de répéter plusieurs fois une expérience (1000 ou 10.000 fois) pour obtenir des résultats représentatifs. Mais, compte tenu de l'impossibilité de réaliser un nombre d'expérience aussi élevé, on a généré des expériences numériques dont la procédure de détermination est présentée ci-dessous :

1. On se base sur une expérience idéale définie à partir de valeurs choisies des 3 paramètres V_0 , n_a et P_{veq} . On cherche ensuite à déterminer numériquement chaque triplet $(T^i, P_{geq}^i, \Delta V^i)$ satisfaisant à l'équation (3.3). Pour une expérience complète, i est un nombre entier appartenant à l'intervalle $[1, n_p]$ où n_p est le nombre d'incrémentes ;
2. L'expérience est ensuite modifiée en tenant compte des incertitudes indiquées plus haut de sorte à générer une réalisation dans les intervalles $[T^i - \delta T, T^i + \delta T]$, $[P_{geq}^i - \delta P, P_{geq}^i + \delta P]$ et $[\Delta V^i - \delta V, \Delta V^i + \delta V]$. Cette opération est ensuite répétée plusieurs fois de sorte à générer un total de 10^6 réalisations ;
3. Pour chaque réalisation générée, on résout numériquement le problème afin de déterminer les trois inconnues V_0 , n_a , et P_{veq} correspondantes. On obtient évidemment 10^6 valeurs possibles de la pression d'équilibre P_{veq} ;
4. On vérifie que la distribution des valeurs de P_{veq} obtenues peut être modélisée par une loi Gaussienne avec un indice de confiance supérieur à 99% ; ce qui nous permet d'appliquer à ces valeurs la loi normale de distribution ou loi normale de densité de probabilité (Fig. 3.3) ;

5. Les propriétés de la Gaussienne établissent que 95% des réalisations sont dans l'intervalle $\pm 2\sigma$. Donc, nous choisissons comme incertitude sur P_{veq} la valeur de 2σ ce qui nous permet d'écrire :

$$\delta P_{veq} = \pm 2\sigma \quad (3.4)$$

où σ est l'écart type donné par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (P_{veq}^i - \bar{P}_{veq}^i)^2} \quad (3.5)$$

Il ressort de ces résultats que l'incertitude totale δP_{veq} dépend essentiellement de deux paramètres liés à la procédure expérimentale, à savoir, le nombre d'incrément, n_p , et la taille du volume par incrément défini par le nombre de tours du tambour gradué, n_r . De toute évidence, l'accroissement de ces deux paramètres améliore considérablement la précision sur la mesure. En fixant, d'une part, $n_p = 8$ et en faisant varier n_r et, d'autre part, en fixant $n_r = 4$ et en faisant varier n_p , on obtient les résultats des figures (3.4) et (3.5). Ces figures montrent que l'incertitude totale, δP_{veq} , dépend de n_r et n_p et décroît rapidement lorsque chacun de ces deux paramètres croît.

Sur ces deux figures, nous avons également présenté les incertitudes absolues de P_{veq} , en fonction de δP , δT et δV , désignées respectivement par $\delta P_{veq} \delta P$, $\delta P_{veq} \delta T$ et $\delta P_{veq} \delta V$. Il faut préciser que :

- $\delta P_{veq} \delta P$ est obtenu pour $\delta T = 0$ et $\delta V = 0$,
- $\delta P_{veq} \delta T$ est obtenu pour $\delta P = 0$ et $\delta V = 0$,
- $\delta P_{veq} \delta V$ est obtenu pour $\delta P = 0$ et $\delta T = 0$.

On peut remarquer sur ces deux figures, d'une part, que l'incertitude globale, δP_{veq} , est pratiquement égale à celle due à l'incertitude sur le capteur de pression, $\delta P_{veq} \delta P$, alors que l'influence des autres incertitudes ($\delta P_{veq} \delta V$ et $\delta P_{veq} \delta T$) sur la mesure est quasi négligeable.

Les résultats supplémentaires montrent, d'autre part, que pour un dispositif donné, si on se fixe une valeur maximale du produit $n_p \times n_r$, il vaut mieux augmenter n_p que n_r si on désire obtenir une incertitude globale, δP_{veq} , plus faible.

En conclusion, on retient de cette étude que la précision sur le capteur de pression, δP , reste la caractéristique essentielle c'est-à-dire la plus précieuse mais aussi la plus coûteuse qu'il faut améliorer pour une bonne précision des résultats expérimentaux. Nous terminons ce paragraphe en disant tout de même que les calculs numériques semblent surestimer l'incertitude globale, δP_{veq} , sur P_{veq} par rapport aux résultats expérimentaux présentés dans les parties suivantes.

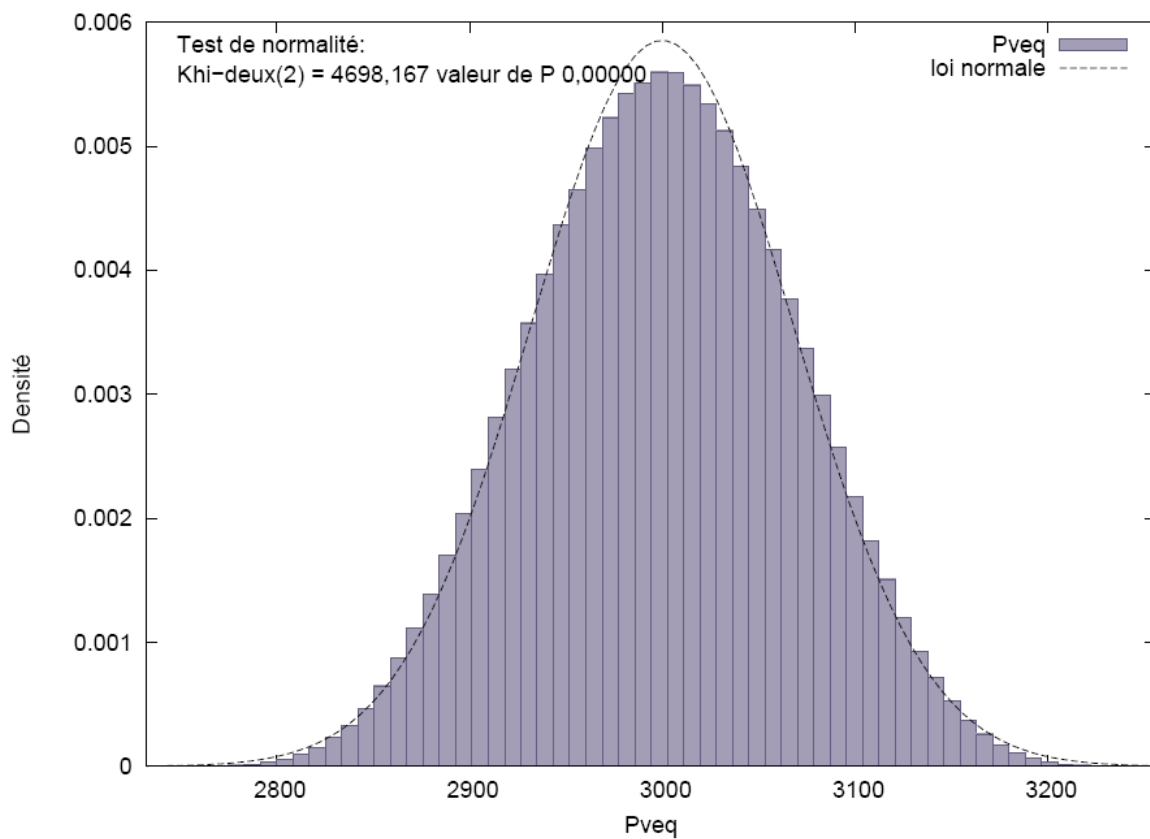


FIG. 3.3 – Loi normale de distribution des 10^6 valeurs de P_{veq} .

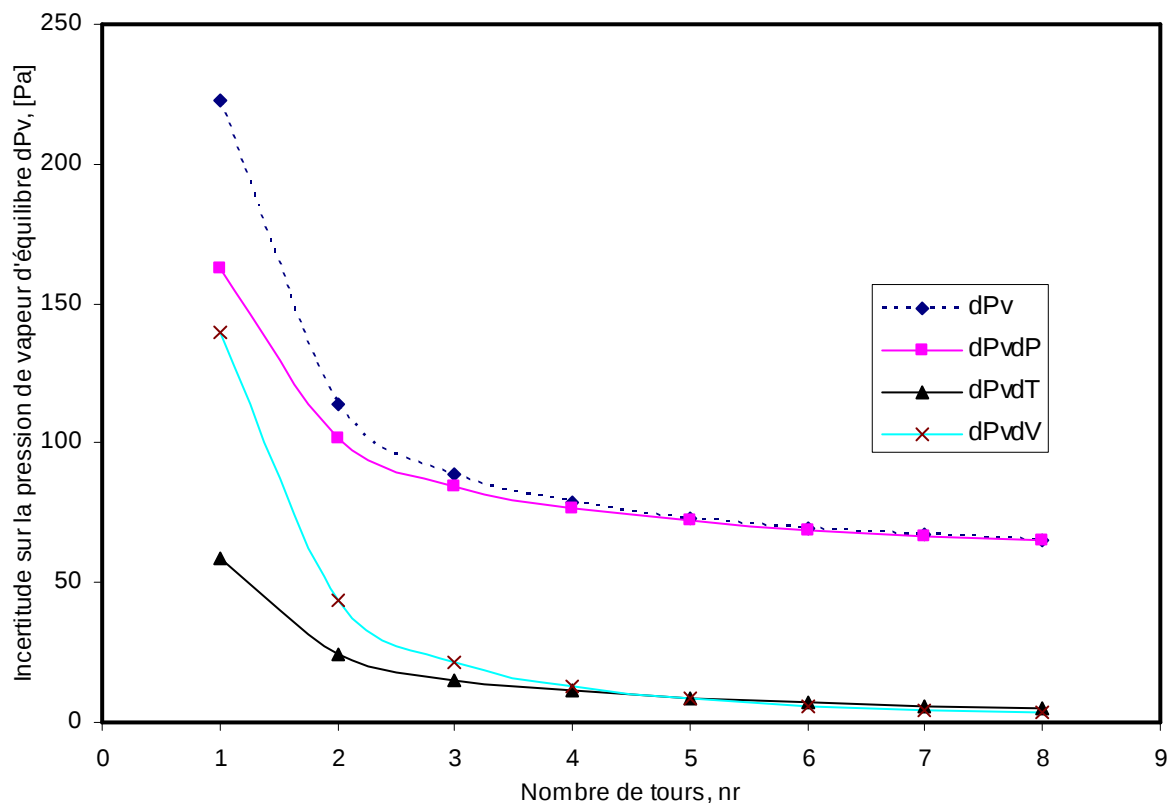


FIG. 3.4 – Variation de δP_{veq} , $\delta P_{veq} \delta P$, $\delta P_{veq} \delta T$ et $\delta P_{veq} \delta V$ en fonction de n_r pour $n_p = 8$.

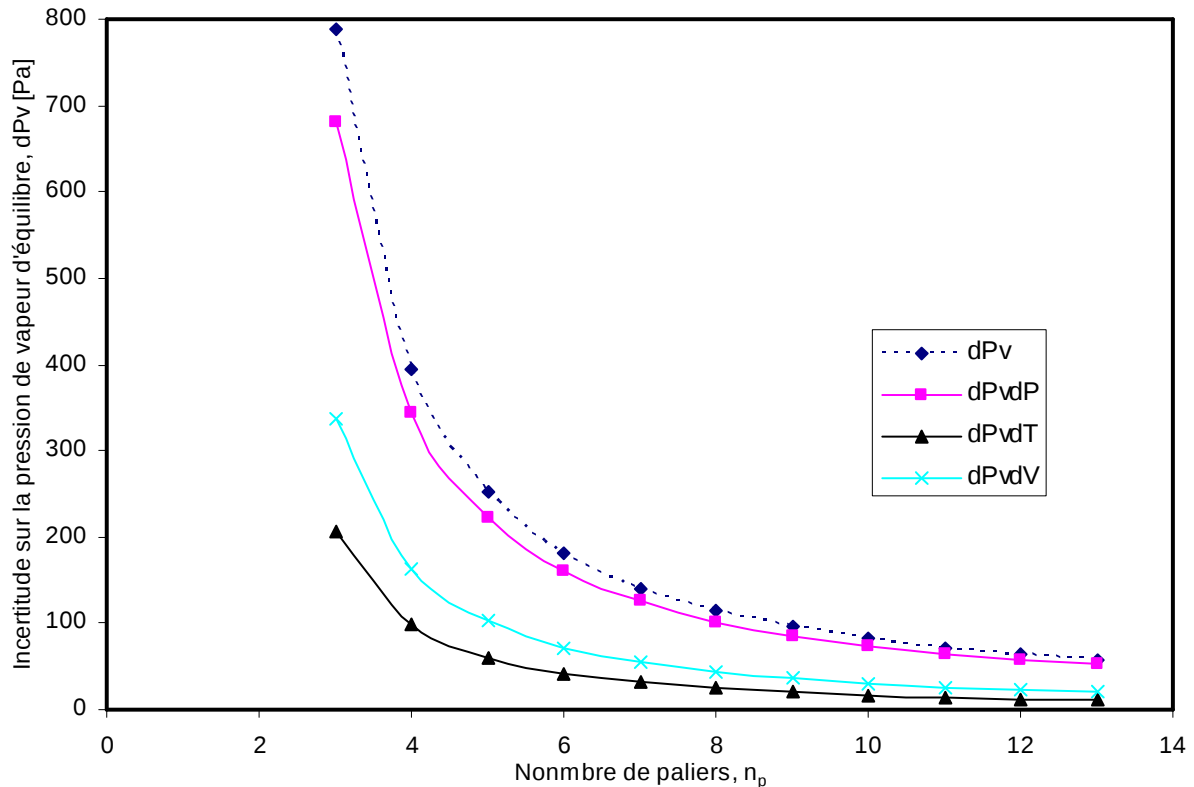


FIG. 3.5 – Variation de δP_{veq} , $\delta P_{veq} \delta P$, $\delta P_{veq} \delta T$ et $\delta P_{veq} \delta V$ en fonction de n_p pour $n_r = 4$.

3.1.5 Tests de validation

L'utilisation d'un nouveau dispositif à des fins expérimentales doit être préalablement précédée d'une mise en évidence de la précision des résultats qu'il permet d'obtenir. En d'autres termes l'erreur de mesure précédemment identifiée doit être relativement faible de sorte que l'indice de confiance des résultats obtenus soit le plus grand possible. Pour ce faire, des tests de validation expérimentale ont été réalisés afin de comparer les résultats de la mesure à ceux de la littérature. C'est l'exercice auquel nous nous sommes adonnés dans ce paragraphe. Les tests de validation ont été porté sur :

- la détermination de l'activité de l'eau dans un certain nombre de solutions salines saturées,
- la détermination des isothermes de désorption de l'eau et de l'heptane dans le SLA,
- l'étude du volume gazeux dans le sol en fonction de la teneur en eau du sol.

Le choix du SLA est motivé par le fait que l'on dispose de beaucoup de données expérimentales récentes et suffisantes à des fins de comparaison.

Essais sur des solutions salines

Pour une solution saline saturée, la réalisation des échantillons comporte les étapes suivantes :

- préparer une solution saline saturée ;
- placer la solution dans un godet ;
- placer ensuite le godet dans un porte-échantillon comme l'indique la figure (3.6).

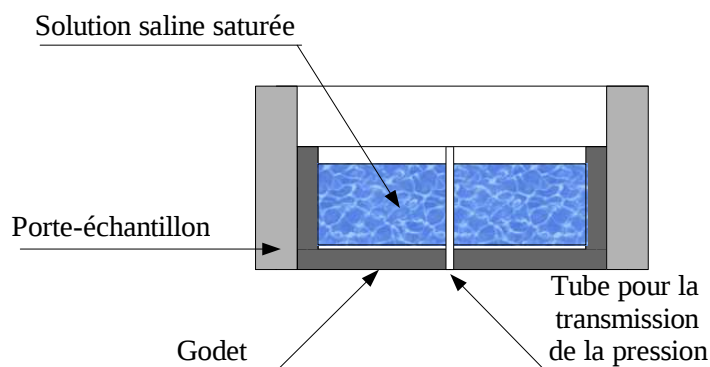


FIG. 3.6 – Préparation de l'échantillon dans le cas d'une solution saline saturée

La configuration de l'appareil utilisé pour ces essais est analogue au schéma de la figure (3.1). L'échantillon de sol est remplacé par une solution saline représentée par la figure (3.6).

Les essais ont été réalisés pour une température de 30°C environ soit une pression de vapeur saturante de l'eau de 4300 Pa. L'expérience a concerné six solutions salines différentes couvrant une large gamme d'humidité relative allant de 7% à 96%. Le tableau (3.2) donne les valeurs expérimentales déterminées par notre dispositif et celles de la norme NF X 15-119 des humidités relatives d'équilibre à cette température pour tous les sels utilisés.

Sel utilisé	HR d'équilibre selon la norme NF X 15-119 (%)	HR d'équilibre mesurée (%)
KOH	7	7,25
CH ₃ COOK	22	22,45
MgCl ₂	33	33,44
Cr ₂ Na ₂ O ₇ .2H ₂ O	52	51,75
NaCl	75	74,75 et 75,36
K ₂ SO ₄	96	96,03

TAB 3.2 – Valeurs expérimentales des humidités relatives d'équilibre pour les différents sels utilisés.

L'analyse du tableau montre une très bonne concordance entre nos résultats expérimentaux et ceux de la norme NF X 15-119. Afin de mieux comparer nos résultats à ceux de la norme NF X 15-119, nous présentons sur la figure (3.7) la relation entre l'humidité relative imposée par les sels et l'humidité relative mesurée avec le dispositif.

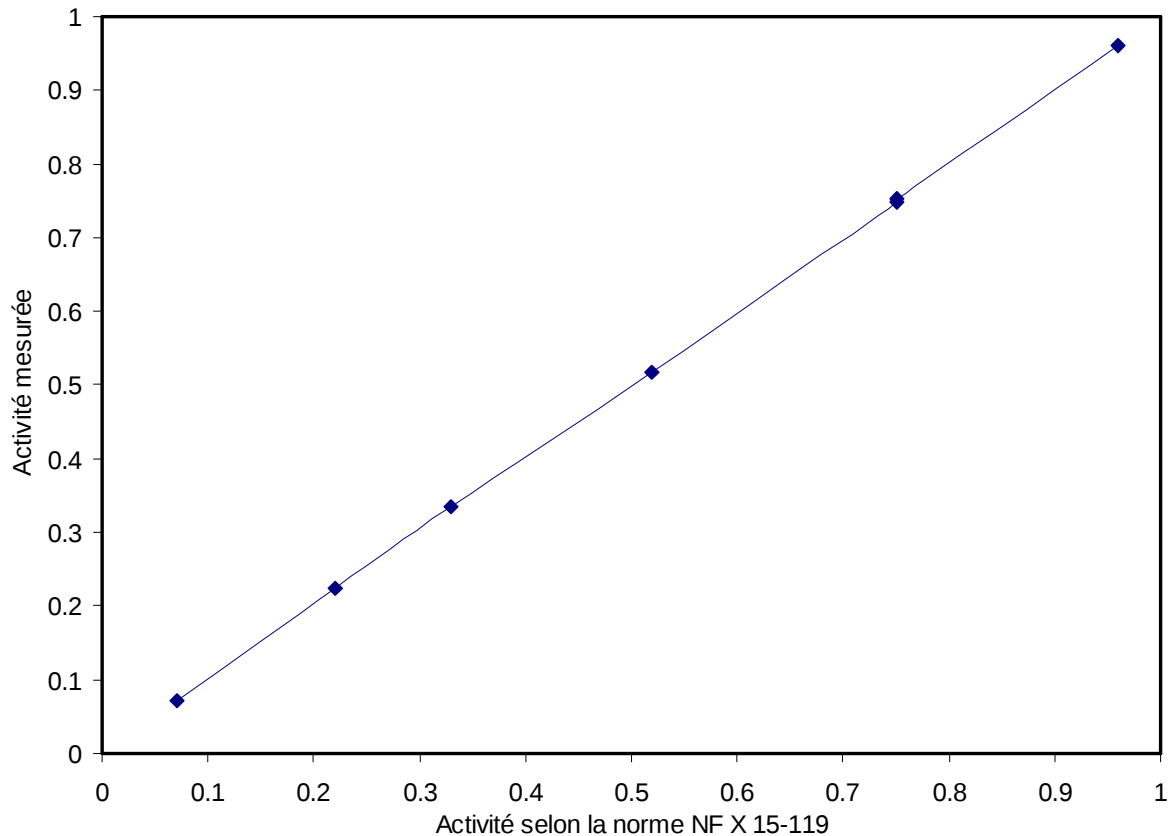


FIG. 3.7 – Représentation graphique de la relation entre l’humidité relative imposée par les sels et l’humidité relative mesurée.

Les valeurs expérimentales sont portées en ordonnée et celles de la norme NF X 15-119 en abscisse. Comme on peut le constater sur ce graphique, tous les points sont quasiment portés par une même droite (la bissectrice du plan). L’erreur relative expérimentale, par rapport aux valeurs de la norme NF X 15-119, sur l’ensemble des résultats est de 3,5% pour KOH, 2% pour CH_3COOK , 1,33% pour MgCl_2 , 1,44% pour $\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,07% pour NaCl et 0,03% pour K_2SO_4 . Ces résultats traduisent une bonne précision de nos résultats expérimentaux sur l’ensemble de l’intervalle d’activité possible de l’eau.

Essais sur un sol (SLA)

Le SLA est un sol de référence du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil. La détermination de l’isotherme par la méthode des solutions salines saturées a été réalisée par plusieurs auteurs. Nos résultats ont été confrontés aux plus récents qui confirment les résultats antérieurs [Lozano 2007].

Réalisation des échantillons

Dans cette partie, les échantillons de sol sont de forme cylindrique. Leur volume est de $12,068 \text{ cm}^3$, pour une hauteur de 15 mm et un diamètre de 32 mm. La masse volumique apparente visée étant $\rho_s = 1500 \text{ kg.m}^{-3}$, ceci correspond à une masse de sol sec de 18,102 g. La réalisation des échantillons comprend les étapes suivantes :

1. Séchage du sol

Le sol utilisé doit être sec, il est donc entreposé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Il est ensuite récupéré et posé dans un récipient étanche afin qu'il se refroidisse.

2. Ajout d'eau

L'addition de liquide à ce sol se fait à l'aide d'une seringue dans un récipient posé sur une balance de précision pour contrôler la masse de chacune des deux quantités utilisées.

3. Réalisation d'un sol humide homogène

Le tout est malaxé jusqu'à l'obtention d'une mixture d'apparence homogène. Il est ensuite entreposé dans un récipient étanche pendant 24 heures pour permettre une redistribution de l'humidité.

4. Evaluation de la teneur en eau réelle

Une quantité de sol est prélevée sur la fraction non utilisée, pour réaliser l'échantillon, et mise à l'étuve afin de déterminer la teneur en eau réelle par différence de poids entre l'état humide et l'état sec.

5. Compactage de l'échantillon

Pour chaque échantillon, les dimensions du porte-échantillon sont mesurées avec un pied à coulisse. Connaissant le volume exact du porte-échantillon, la teneur en eau réelle du sol humide préparé et la masse volumique apparente visée, on en déduit la quantité de sol humide nécessaire à la réalisation de l'échantillon. La masse de sol humide nécessaire est alors versée dans le porte-échantillon, celui-ci est fermé par un piston guidé par un cylindre. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse hydraulique qui assure le compactage et la mise en forme (Fig. 3.8).

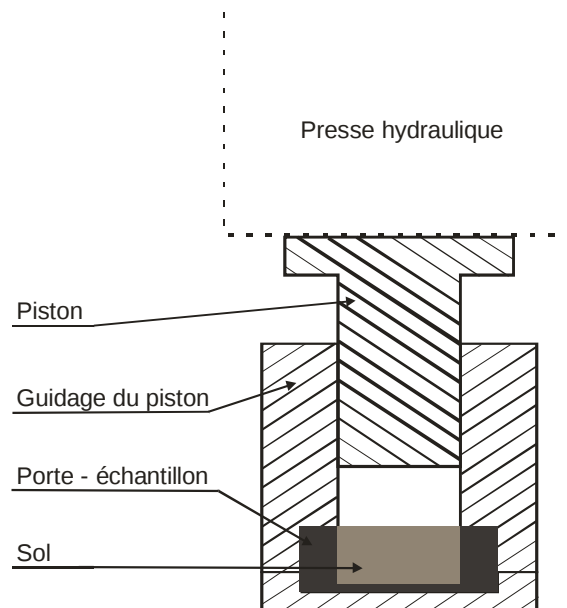


FIG. 3.8 – Mise en forme de l'échantillon

Résultats

Les résultats des deux méthodes (Fig. 3.9) pour une température de 30°C permettent de tirer quelques conclusions sur la méthode utilisée.

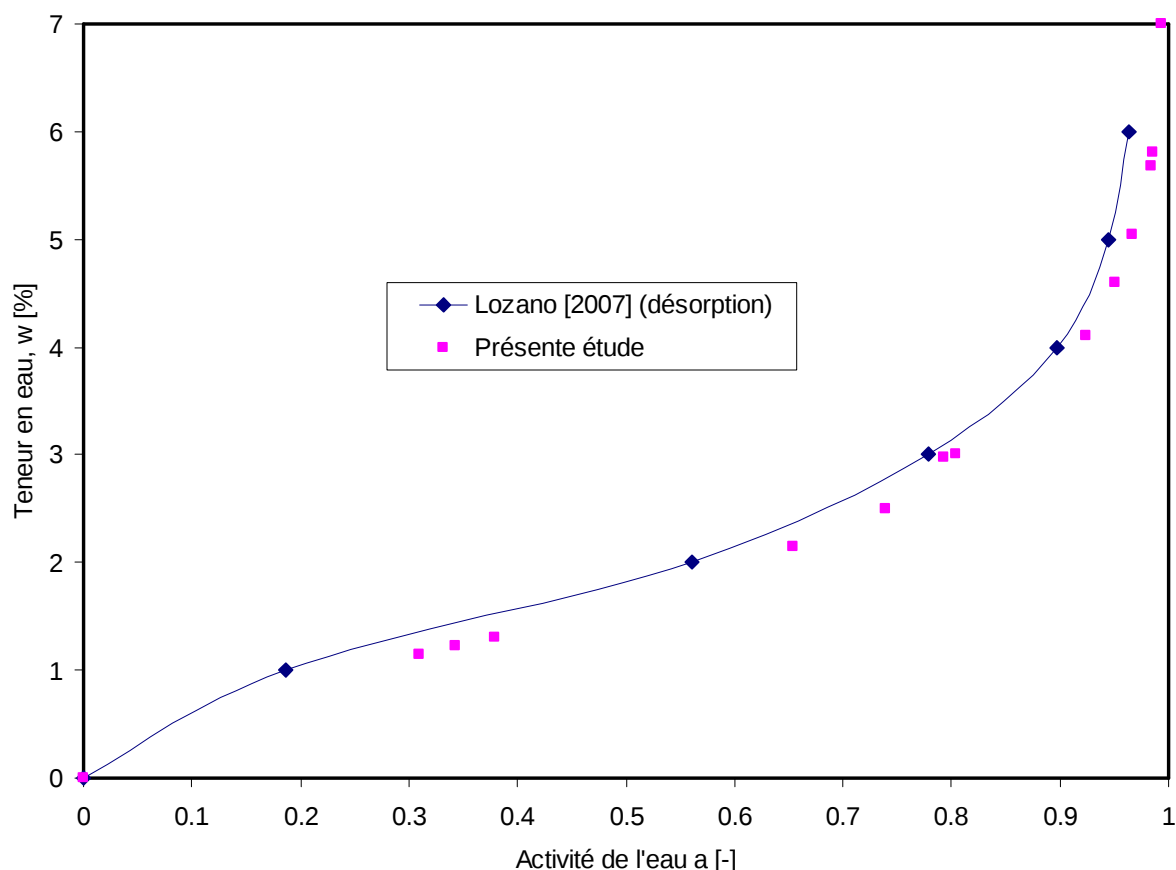


FIG. 3.9 – Comparaison des isothermes obtenues par la méthode des sels saturés et par l’activimètre.

Comme on peut le constater sur cette figure, les deux méthodes donnent des résultats très voisins. On note tout de même que l’isotherme obtenue par la méthode des solutions salines saturées se trouve légèrement au dessus de celle obtenue par la présente méthode. La divergence est de l’ordre de 6% à 7% environ pour $HR = 0,5$. Cette divergence augmente lorsque l’humidité relative tend vers 1.

Cependant, il faut noter que pour la méthode des solutions salines saturées, l’équilibre s’obtient après un temps très long qui peut être de l’ordre de la semaine. De plus, lorsque l’humidité relative tend vers 1, le temps d’équilibrage tend théoriquement vers l’infini de sorte que la méthode des solutions salines saturées surestime légèrement la valeur de HR aux fortes teneurs en eau si l’on n’atteint pas parfaitement l’équilibre.

Il faut préciser également que l’isotherme obtenue par [Lozano \[2007\]](#) est une isotherme de désorption. C’est-à-dire que l’échantillon de sol est préparé à une teneur en eau quelconque et soumis ensuite à un processus de désorption dans une atmosphère asséchante surmontant une solution saline saturée donnée jusqu’à ce que la teneur en eau d’équilibre de l’échantillon corresponde à la pression de vapeur d’équilibre imposée par la solution saline. Dans la présente étude par contre, l’échantillon est préparé à la teneur en eau souhaitée. La courbe obtenue n’est donc ni une isotherme de sorption ni une isotherme de désorption et par conséquent, ne doit correspondre ni à l’une ni à l’autre. Or, on sait que l’adsorption et la désorption se font avec une certaine hystérésis et on montre que l’isotherme de sorption est en dessous de l’isotherme de désorption; une raison qui peut justifier le décalage de la courbe de

cette étude sur la figure (3.9). Celle-ci se trouverait alors entre l'isotherme de sorption et de désorption.

3.1.6 Etude du volume gazeux en fonction de la teneur en eau

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à la vérification expérimentale de la loi de variation de la porosité en fonction de la teneur en eau. Il s'agit dans un premier temps d'établir expérimentalement une relation entre la teneur en eau et la porosité en partant toujours de la position initiale du piston.

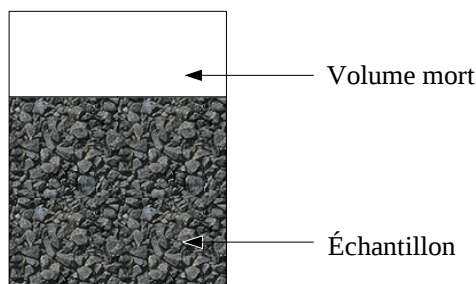


FIG. 3.10 – Schéma du système étudié.

De façon simplifiée, le système étudié peut être assimilable au schéma de la figure (3.10). Le système est composé de deux parties : une première partie constituée par l'échantillon de sol et une deuxième partie constituée par l'ensemble de tous les volumes « morts » constitués par les volumes annexes dans l'embase et dans le capteur de pression. Pour la même position initiale du piston, le volume de la phase gazeuse est fonction des caractéristiques de l'échantillon (volume de l'échantillon, porosité et teneur en eau) tandis que les volumes morts restent constants indépendamment de la teneur en eau. Dans la présente étude, les échantillons étant réalisés pour une masse volumique apparente de 1500 kg.m^{-3} , ceci correspond à une porosité théorique constante, $n = 43\%$, de sorte que la seule variable à contrôler est la teneur en eau du sol.

Les valeurs des 3 inconnues V_0 , n_a et P_{veq} déterminées avec le sol de Nasso conformément à la méthode décrite en (3.1.2) sont consignées dans le tableau suivant :

Teneur en eau (w)	$V_0 \text{ (cm}^3\text{)}$	$n_a \text{ (mol)}$
3%	6,90	0,000304
5%	6,6	0,000296
7%	6,175	0,000285
8%	6,057	0,000280

Tab. 3.3 – Valeurs expérimentales de V_0 et n_a .

Les figures (3.11) et (3.12) donnent les représentations graphiques du volume gazeux, V_0 , et du nombre de moles d'air, n_a , en fonction de la teneur en eau, w .

Comme on peut le constater pour chaque graphique, tous les points sont portés par une même droite de pente négative indiquant ainsi que chacun des deux paramètres (n_a et V_0) décroît linéairement avec w .

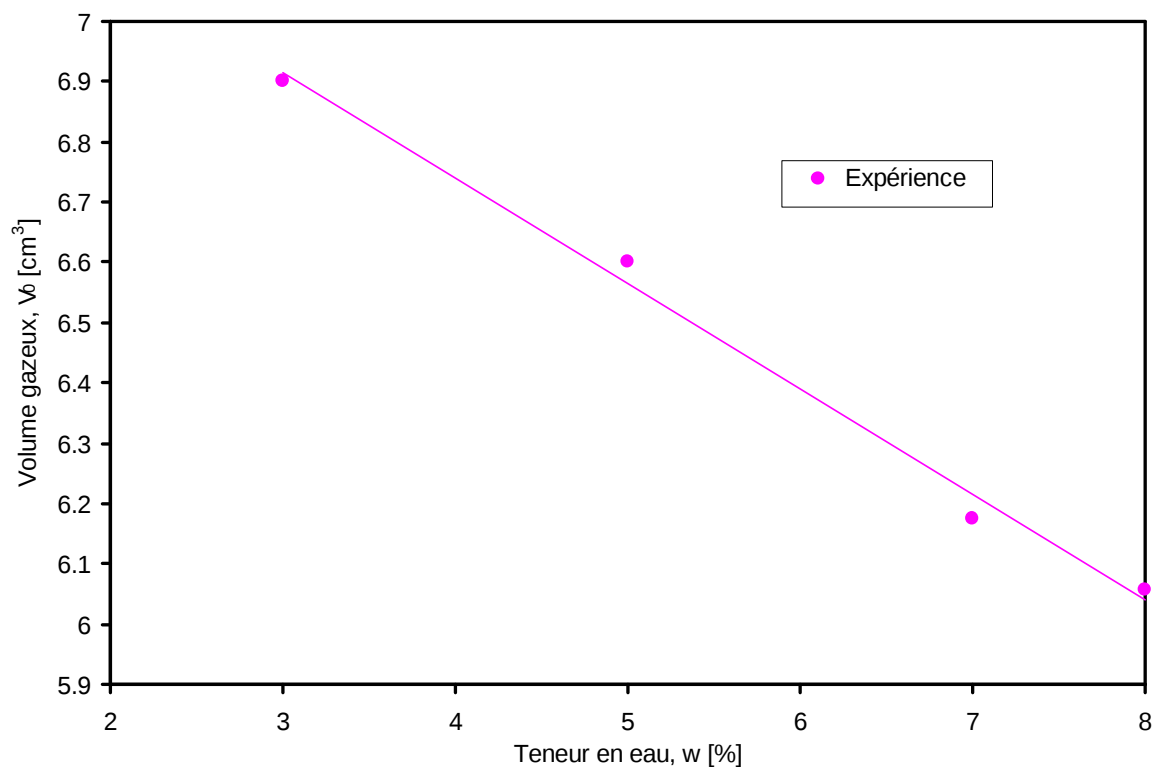


FIG. 3.11– Courbe expérimentale du volume gazeux dans le système en fonction de la teneur en eau, w .

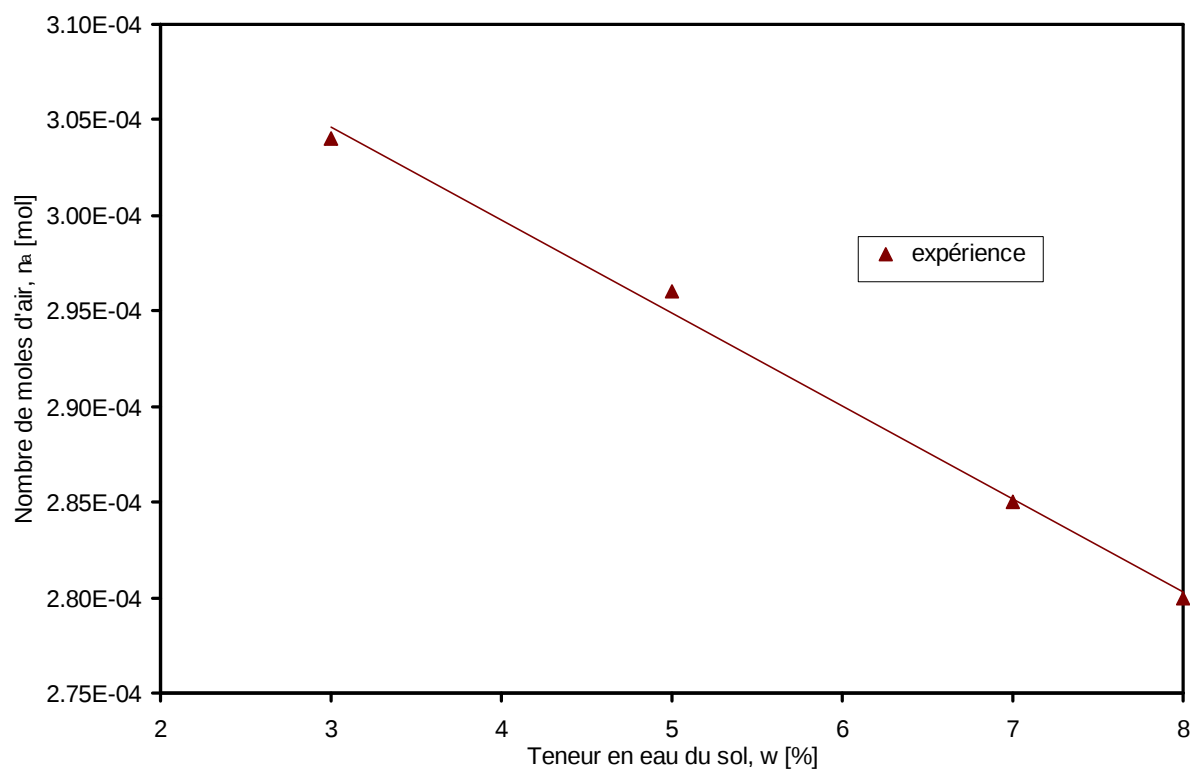


FIG. 3.12 – Courbe expérimentale du nombre de moles d'air dans le système en fonction de la teneur en eau, w .

La fonction affine qui approxime au mieux les points expérimentaux a été déterminée pour le volume gazeux V_0 ; son expression est donnée par :

$$V_0^{\text{exp}} = -0.175w + 7.438 \quad (3.6)$$

D'après la définition théorique de la porosité, le volume gazeux théorique dans l'échantillon est donné par :

$$V_0^{\text{th}} = V_g = \phi_g V \quad (3.7)$$

avec $\phi_g = (1 - \phi_s - \phi_\ell)$; $\phi_\ell = -\frac{\rho_s}{\rho_e^*} w$ et $\phi_s = 1 - n$, la relation (3.7) devient :

$$V_0^{\text{th}} = -\frac{\rho_s V}{\rho_e^*} w + nV \quad (3.8)$$

où

ρ_s est la masse volumique apparente du sol,

ρ_e^* est la masse volumique réelle de l'eau,

V est le volume du porte échantillon et,

n est la porosité théorique de l'échantillon.

Sachant que $\rho_s = 1500 \text{ kg.m}^{-3}$, $\rho_e^* = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$, $V = 12.068 \text{ cm}^3$ et $n = 0.43$, on a :

$$V_0^{\text{th}} = -0.18102w + 5.1892 \quad (3.9)$$

L'écart entre V_0^{exp} et V_0^{th} représente le volume mort V_m qui est le volume dans les conduits entre la chambre du piston et le capteur de pression. Celui-ci doit rester constant si les résultats expérimentaux sont valables. La représentation graphique de ces deux grandeurs sur la figure (3.13) donne une meilleure appréciation des résultats.

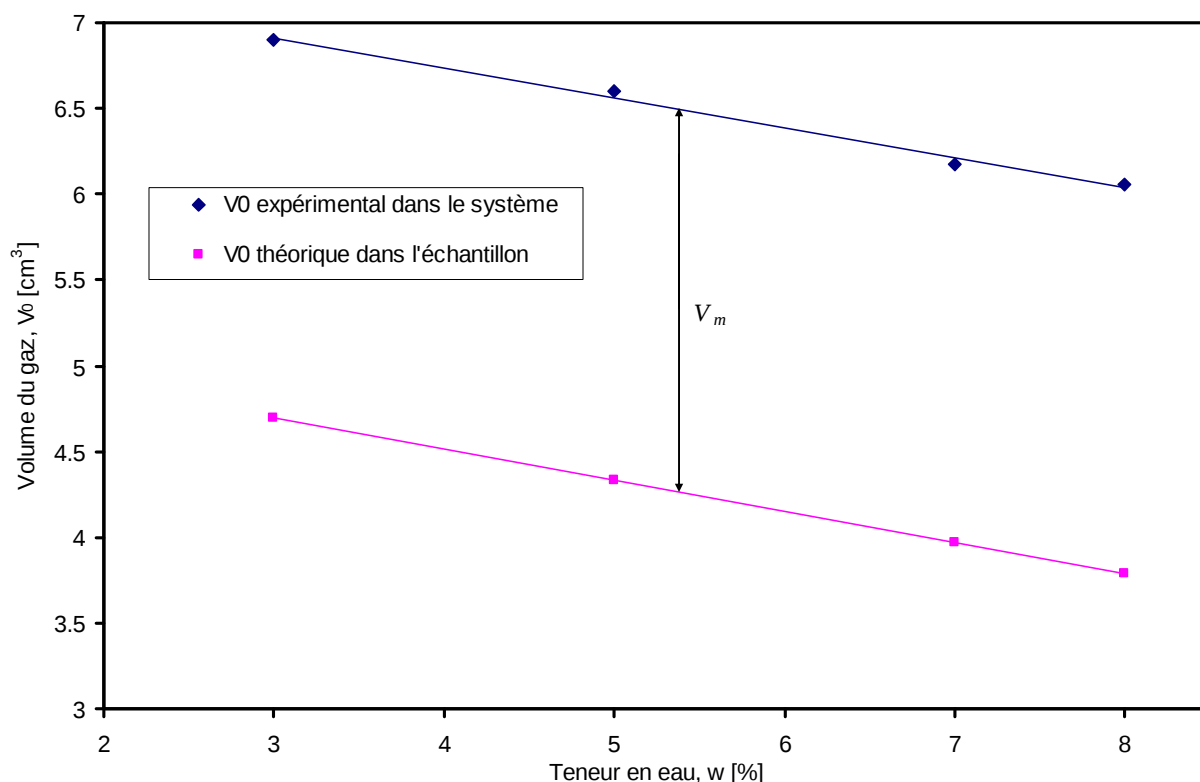


FIG. 3.13 – Courbe expérimentale et théorique du volume gazeux dans le système et dans l'échantillon.

On obtient deux droites parallèles et la distance séparant les deux droites ne varie pratiquement pas ce qui nous permet de déterminer V_m en chaque point (Tab. 3.4)

w (%)	V_m (cm^3)
3	2.206
5	2.268
7	2.205
8	2.268

Tab. 3.4 – Valeurs expérimentales de V_m en fonction de la teneur en eau.

L'analyse du tableau montre que, à quelques différences près, V_m est pratiquement constant et peut être déterminé comme ne dépendant pas de la teneur en eau. Sa valeur moyenne supposée constante tout au long de l'expérience vaut donc :

$$V_m = 2.237 \text{ cm}^3$$

En retranchant ce volume mort au volume V_0 , il est possible de déterminer le volume de la phase gazeuse dans l'échantillon de sol. Cette grandeur qui revêt une importance considérable en science du sol peut être déterminée par l'activimètre.

3.2 Etude de l'équilibre liquide-gaz d'un composé organique volatil (COV) dans un sol : cas d'une phase pure

Ce paragraphe est consacré à la réalisation des isothermes d'équilibre de 2 composés volatils en phase pure : l'heptane et le TCE. Nous rappelons tout d'abord que les méthodes habituellement utilisées pour la détermination des isothermes de désorption font appel à des solutions salines saturées. Ce qui fait que cette méthode n'est valable que pour l'eau et ne peut en aucun cas être appliquée ni à l'heptane ni au TCE. C'est dans ce contexte que la méthode que nous proposons trouve toute son importance et son application. Cette méthode, purement mécanique, permet de déterminer les isothermes d'équilibre de l'heptane et du TCE à l'aide du dispositif de la figure (3.1). Une étude sera menée, dans la dernière partie, sur l'influence de la température sur l'isotherme d'équilibre du TCE.

3.2.1 Pression de vapeur saturante de l'heptane et du TCE

Les expériences réalisées ici portent sur la phase pure de chacun des composés hors du sol afin d'en déterminer la pression de vapeur saturante. La configuration de l'appareil utilisé est analogue au schéma de la figure (3.1). Le COV est placé dans un godet conformément à la figure (3.6). Les résultats expérimentaux sont confrontés à ceux de la littérature.

Composé	TCE		Heptane
Température expérimentale (K)	293	303	303
Résultats expérimentaux [Pa]	$P_{vsat} = 7759$	$P_{vsat} = 11900$	$P_{vsat} = 7807$
Résultats théoriques	$P_{vsat} = 7800$	$P_{vsat} = 12000$	$P_{vsat} = 7783$
	[Bohy, 2004]	[Bohy, 2004]	[Chammari, 2002]

TAB. 3.5 – Résultats théoriques et expérimentaux de la pression de vapeur saturante de quelques composés.

Les valeurs bibliographiques concernant les pressions de vapeur saturante varient énormément selon l'auteur. C'est ainsi que [Hempfling \[1997\]](#) montre que les valeurs de la pression de vapeur du TCE à 20°C varient dans la bibliographie de 7 704 Pa à 8 600 Pa soit un écart de 896 Pa. Les valeurs données par l'activimètre sont en bon accord avec la littérature. L'activimètre peut être utilisé pour mesurer des pressions de vapeur saturante de liquides variés.

3.2.2 Isothermes d'équilibre de l'heptane et du TCE dans un sol

La méthode de détermination des isothermes d'équilibre de l'heptane et du TCE est la même que celle que nous avons décrite en (3.1.2) pour l'eau. Compte tenu des quantités utilisées au cours de chaque expérience, on montre facilement que l'hypothèse **H2** reste valable pour les deux composés du fait des faibles variations de volume.

Résultats pour l'heptane

La figure (3.14) présente les résultats de la présente étude et ceux obtenus par [Chammari et al. \[2003\]](#).

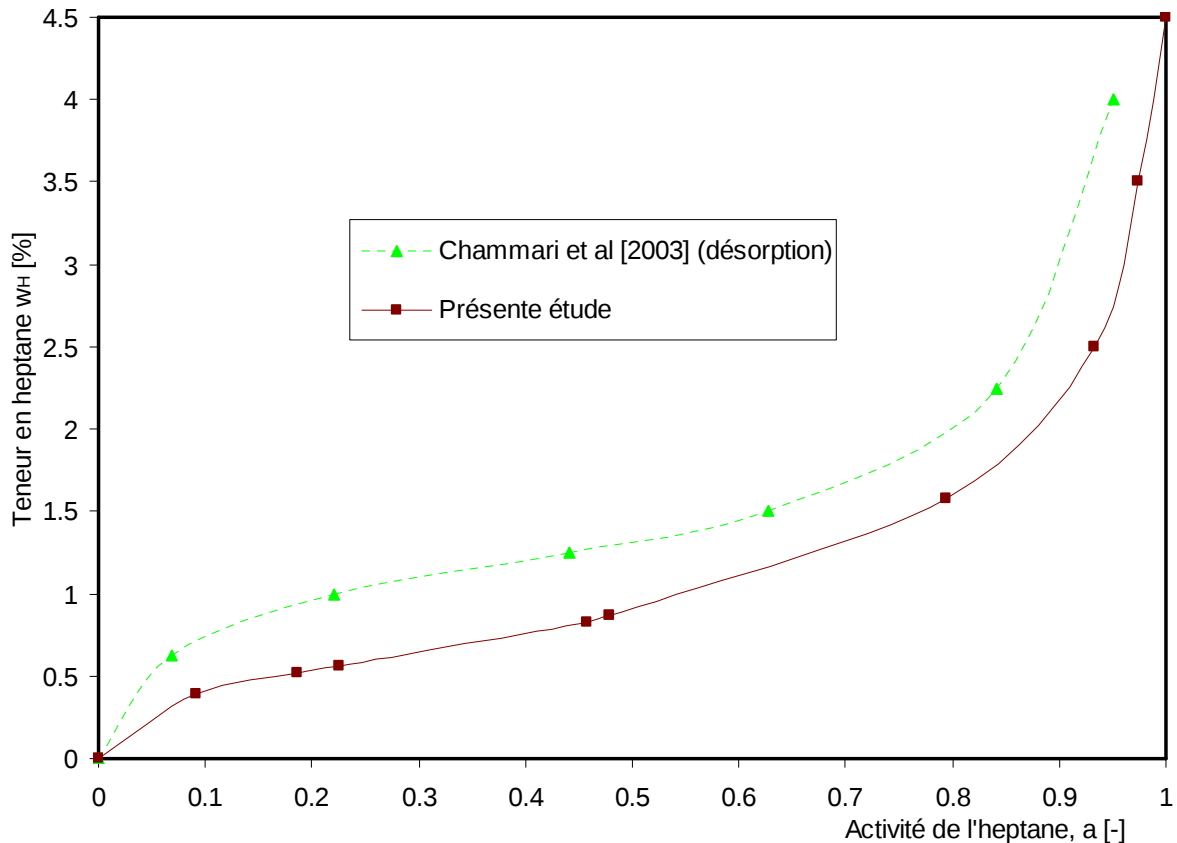


FIG. 3.14 – Isotherme de désorption de l’heptane.

Comme on le voit sur cette figure, les deux courbes présentent un écart assez important. L’explication de cet écart se trouve dans la méthode utilisée par l’une ou l’autre des études. En réalité, l’isotherme de désorption de [Chammari et al. \[2003\]](#) a été obtenue en utilisant une méthode très approximative. La méthode des solutions salines saturées n’étant pas envisageable, [Chammari et al](#) ont d’abord admis que l’isotherme de désorption de l’heptane présente la même forme que celle de l’eau, à ceci près que cette isotherme soit ramenée au domaine hygroscopique de l’heptane dans le sol étudié.

Ils ont donc placé des échantillons de sol, à des teneurs en heptane fixées, dans une enceinte fermée dont la pression de l’air est connue. Ils ont mesuré la pression totale de la phase gazeuse à l’équilibre. Celle-ci est comparée à la pression calculée en ajoutant à la pression de l’air la pression de vapeur saturante, donnée par l’équation d’Antoine à la température considérée (30°C). Ils ont ensuite constaté qu’il y a avait divergence, pour les échantillons dont les teneurs en heptane étaient inférieures à 4%, entre la pression mesurée expérimentalement et la pression calculée à partir de la formule d’Antoine. Cela suppose que la pression partielle d’équilibre de l’heptane devient inférieure à la pression de vapeur saturante. C’est la limite d’entrée dans le domaine hygroscopique. Dès lors, l’isotherme de désorption de l’heptane a été tracée en réalisant une homothétie sur celle de l’eau pour ramener la limite supérieure de 6% à 4%. Cette méthode approximative sous-estime en réalité la pression de vapeur du composé comme le montre la figure (3.14).

Nos résultats expérimentaux montrent que la limite d’hygroscopicité est de 4,5% et la pression de vapeur saturante est voisine de $P_{Hsat} \approx 7807 \text{ Pa}$; valeur en accord avec celle donnée par l’équation d’Antoine [[Chammari, 2002](#) ; [Bohy, 2004](#)].

Résultats pour le TCE : Influence de la température sur l'isotherme

Deux essais ont été effectués sur le TCE à 20°C et à 30°C. La figure (3.15) donne les allures des isothermes de désorption du TCE pour les deux températures étudiées. On remarque que ce sont des isothermes de type II dans la classification de BET [Cérofolini et Meda, 1998] (Fig. 1.22).

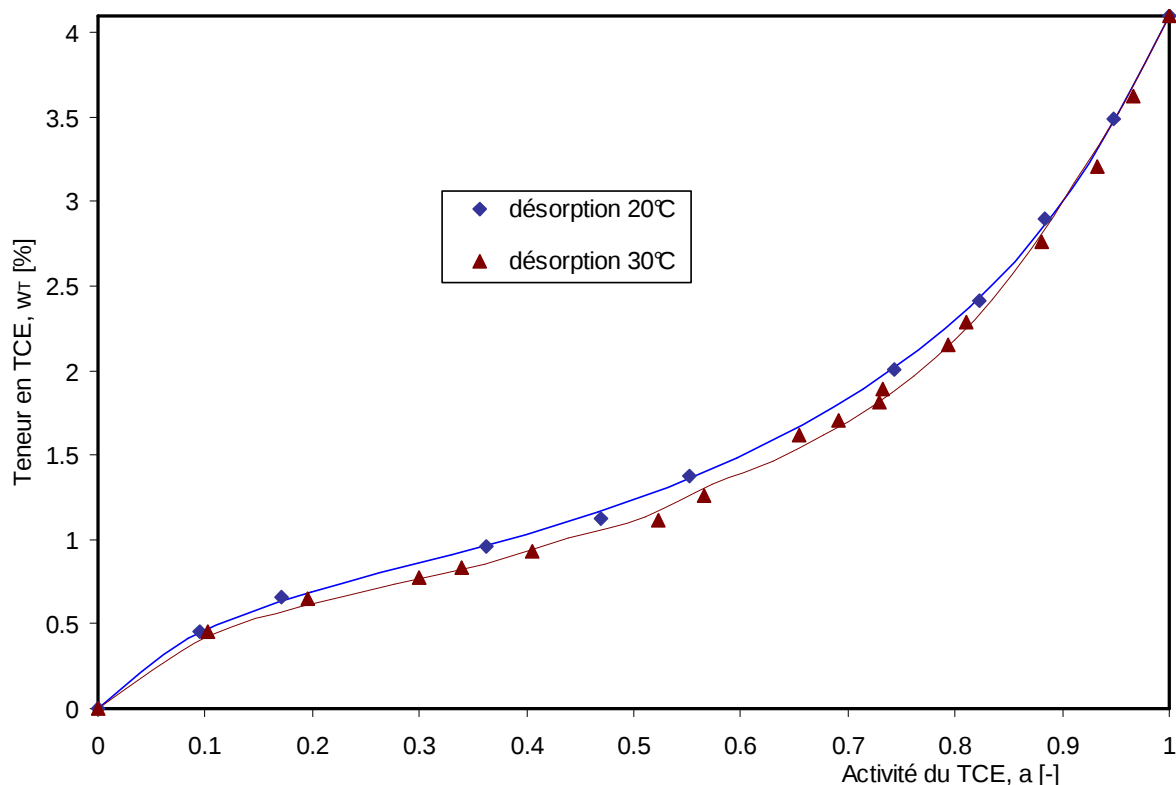


FIG. 3.15 – Isotherme de désorption du TCE pur à 20°C et à 30°C.

On s'aperçoit que l'isotherme obtenue à 20°C est légèrement au-dessus de celle obtenue à 30°C. Une précédente étude réalisée par Chandak [1998] concernant l'adsorption du TCE sur une membrane de polydiméthylsiloxane (PDMS) avait permis de montrer que l'isotherme tend à être translatée vers le bas dans les axes (a_w , w) avec la température. La même observation a été faite par Jamin [2003] en étudiant l'isotherme de l'eau dans le SLA. Ces résultats confortent ceux de la présente étude et montrent bien que l'isotherme du TCE dans le sol est légèrement influencée par la température et décroît avec celle-ci.

Comparaison des isothermes de l'eau, l'heptane et le TCE

Nous superposons sur la figure (3.16) les isothermes de l'eau, de l'heptane et du TCE. L'analyse de la figure montre que les isothermes de l'heptane sont également modifiées aux faibles teneurs en liquide. Cette modification est traduite sur la figure par une baisse très importante de l'activité du liquide qui passe, pour le TCE, de 1 pour une teneur de 4% à 0,1 pour une teneur de 0,5%. Ces observations sont également valables pour l'heptane. On constate alors que les effets hygroscopiques modifient, non seulement l'équilibre de l'eau, mais également celui d'autres composés tels que l'heptane et le TCE

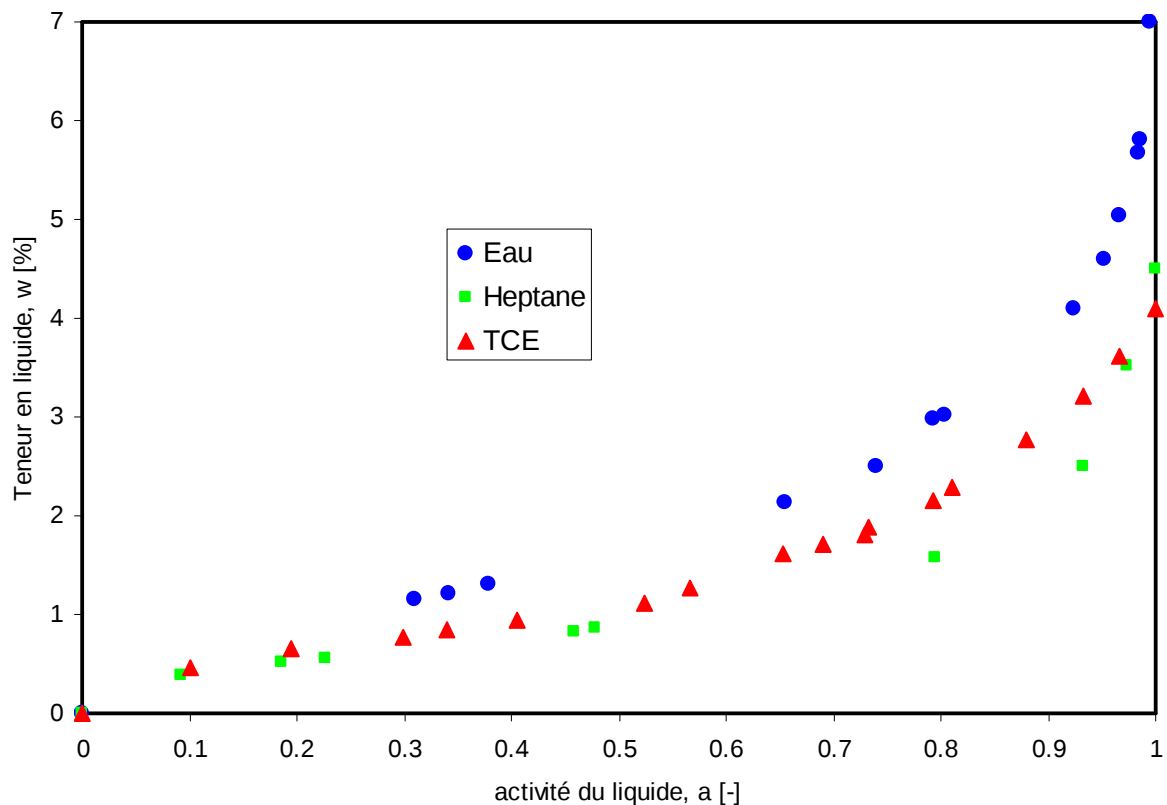


FIG. 3.16 – Isothermes de l'eau, de l'heptane et du TCE.

3.3 Etude de l'équilibre liquide – gaz dans un sol: cas d'une solution

3.3.1 Extension de la méthode

La méthode utilisée précédemment pour la détermination des isothermes de désorption de l'eau, de l'heptane et du TCE en phase pure a été étendue aux solutions aqueuses contenant un COV dissout. Les essais expérimentaux ont été réalisés sur des solutions aqueuses de TCE. La réalisation des échantillons comprend les étapes suivantes :

1. *préparation de la solution aqueuse de TCE*
 - un tube de 30 ml rempli d'eau est préalablement préparé,
 - en fonction de la concentration que l'on souhaite obtenir, une masse correspondante de TCE est mesurée et introduite dans le tube de 30 ml rempli d'eau,
 - laisser le mélange, hermétiquement fermé, pendant une trentaine de minute pour que la solution s'homogénéise.
2. *préparation de l'échantillon*
 - un volume, V , de la solution obtenue est prélevé à l'aide d'une micro-seringue. Ce volume servira soit à préparer un échantillon de sol à une teneur en eau fixée, où à placer directement dans un godet, de la même manière que dans le cas d'une solution saline saturée,
 - dans le cas d'un échantillon de sol, le compactage se fait en utilisant la figure (3.8),

- dans le cas d'une solution, le godet contenant la solution est ensuite placé dans un porte-échantillon.

Le mode opératoire pour les incréments de volume est identique à celui qui a été décrit précédemment pour la détermination des isothermes d'équilibre de l'eau. On note cependant que dans le cas actuel, en plus des deux composés (air + eau) présents dans la phase gazeuse, s'ajoute le TCE dont la pression de vapeur d'équilibre va intervenir dans le bilan final de l'équation (3.3). On se retrouve donc avec quatre inconnues à savoir P_{veq} , P_{Teq} , n_a et V_0 où P_{Teq} est la pression de vapeur d'équilibre du TCE et l'équation (3.3) prend une nouvelle forme donnée par:

$$P_{geq}^i = P_{veq} + P_{Teq}^i + n_a \frac{RT}{V_0 + \sum_{j=1}^i \Delta V_j} \quad (3.10)$$

Si la pression de vapeur d'équilibre d'eau est supposée constante tout au long de l'expérience, d'après l'hypothèse H2, celle du TCE en phase aqueuse par contre varie énormément en fonction du volume gazeux à cause de la faible solubilité du TCE dans l'eau (1g/l environ) et compte tenu des faibles quantités de solutions utilisées. Dès lors, chaque nouvel incrément de volume ajoute une nouvelle inconnue aux inconnues déjà existantes.

En guise d'illustration, d'après l'équation (3.10), pour une succession de différents incréments de volumes, on obtient le système suivant:

Incrément 1 : $P_{geq}^1 = P_{veq} + P_{Teq}^1 + n_a \frac{RT}{V_0 + \Delta V_1}$,

-

-

-

Incrément i : $P_{geq}^i = P_{veq} + P_{Teq}^i + n_a \frac{RT}{V_0 + \sum_{j=1}^i \Delta V_j}$.

Ainsi, il est facile de montrer que pour un système de n équations, il y a $n+3$ inconnues ce qui est mathématiquement impossible à résoudre. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons proposé dans le paragraphe suivant une nouvelle méthode de résolution du problème.

3.3.2 Protocole expérimental et mode opératoire

La réalisation des échantillons est la même que celle décrite en (3.3.1). Cependant, le volume, V , est choisi de telle sorte qu'en faisant l'hypothèse que si la totalité du TCE s'évapore à partir du $i^{ème}$ incrément correspondant à une valeur seuil du volume gazeux, V_g^{seuil} , sa pression de vapeur d'équilibre, P_{Teq}^i , devient très faible et inférieure à la sensibilité du capteur de pression pour qu'on puisse la négliger dans l'équation (3.10). Une simulation numérique nous permet de déterminer la gamme de concentrations autorisées ainsi que le nombre de tours de manivelle correspondants. D'après l'équation (3.10) et en tenant compte de cette nouvelle condition, une succession de différents incréments de volumes donne :

Incrément 1 : $P_{geq}^1 = P_{veq} + P_{Teq}^1 + n_a \frac{RT}{V_0 + \Delta V_1}$,

-
-
-

Incrément i correspondant à V_g^{seuil} : $P_{geq}^i = P_{veq} + n_a \frac{RT}{V_0 + \sum_{j=1}^i \Delta V_j}$.

Il suffit donc, à partir de l'incrément i correspondant à V_g^{seuil} , d'ajouter 2 autres incréments pour avoir autant d'équations que d'inconnues et ainsi pouvoir résoudre le problème. Là également, par souci d'améliorer nos résultats expérimentaux, 3 à 4 incréments sont réalisés. Un programme de minimisation non-linéaire utilisant la méthode de Levenberg Marquadt permet de déterminer les inconnues recherchées.

La figure (3.17) donne la variation de la pression d'équilibre de la vapeur du TCE en fonction du volume gazeux dans la gamme de teneur en liquide, w_L , et de concentration en TCE, C_T , admise.

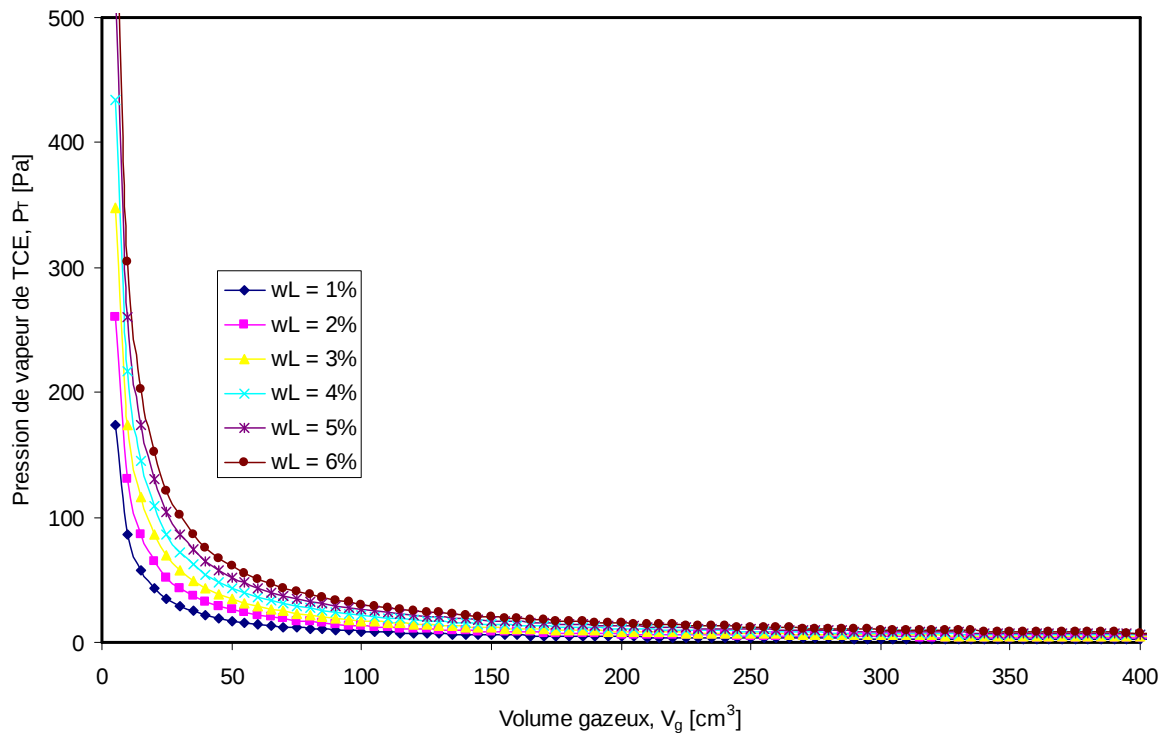


FIG. 3.17 – Variation de la pression d'équilibre de la vapeur du TCE en fonction du volume gazeux.

Un zoom dans l'intervalle $[0, 10]$ de pression de vapeur de TCE (Fig. 3.18) donne plus d'informations sur la pression d'équilibre du TCE.

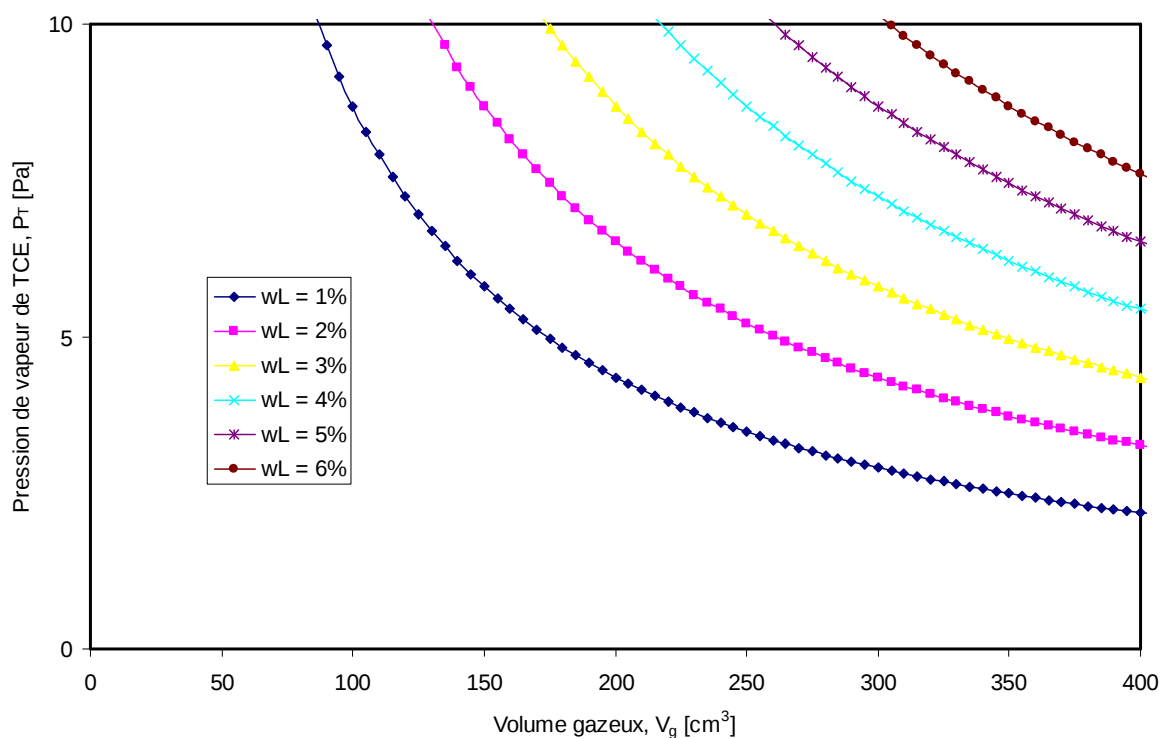


FIG. 3.18 – Zoom de la pression d'équilibre de la vapeur du TCE dans l'intervalle [0,10].

Nous remarquons sur la figure (3.18) que si l'on adopte $V_{seuil} = 400 \text{ cm}^3$, P_{teq}^i est inférieure à 10 Pascal ce qui nous permet de négliger sa valeur dans l'équation (3.10). Un nouveau dispositif de plus grandes dimensions (Tab. 3.6) permettant de dépasser ce volume seuil a été conçu pour répondre à cette nouvelle exigence.

Diamètre du piston	Course maxi du piston	Course du piston pour un tour de manivelle	Variation de volume pour un tour de manivelle	Volume du porte échantillon	Précision du capteur Druck
74 mm	120 mm	1,5 mm	6,45 cm ³	12,31 cm ³	±40Pa

TAB. 3.6 – Caractéristiques du nouveau dispositif expérimental.

Au dessus du volume seuil, une série de trois petits paliers au moins sera nécessaire pour la détermination des paramètres expérimentaux.

3.3.3 Détermination de la constante de Henry pour une solution de TCE

Quelques expériences ont été réalisées pour la détermination de la constante de Henry à partir de la méthode précédente. Les expériences ont concerné des solutions aqueuses de concentrations initiales C_{T0} différentes. Une expérience type se déroule de la façon suivante :

- prélever un volume, V , variant de 0,1 cm³ à 1 cm³ à l'aide d'une micro-seringue de 0,3 ml ou de 1 ml,
- placer le volume prélevé dans un godet puis porter l'ensemble (godet + solution) dans un porte échantillon,

- l'ensemble (porte échantillon + godet + solution aqueuse) est immédiatement placé dans l'embase. L'opération de montage de l'activimètre se fait avec le plus de soin et d'attention possible afin d'éviter au maximum les pertes de TCE par volatilisation,
- l'activimètre solidarisé par des écrous est plongé dans un bain-marie où la température est maintenue constante à 30°C,
- attendre 10 minutes environ pour que l'ensemble du système soit porté à la même température,
- procéder ensuite à l'opération de réalisation des incréments de volume.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration du TCE à l'équilibre, C_T [mol.m ³]	Pression de vapeur du TCE à l'équilibre, P_{Teq} [Pa]	$\frac{P_{Teq}}{C_T}$ [Pa.m ³ .mol ⁻¹]
$1,23 \times 10^{-2}$	15	1220
$3,34 \times 10^{-1}$	397	1189
$1,98 \times 10^{-1}$	238	1202
$7,56 \times 10^{-2}$	99	1310

TAB. 3.7 – Valeurs expérimentales de la pression et de la concentration du TCE.

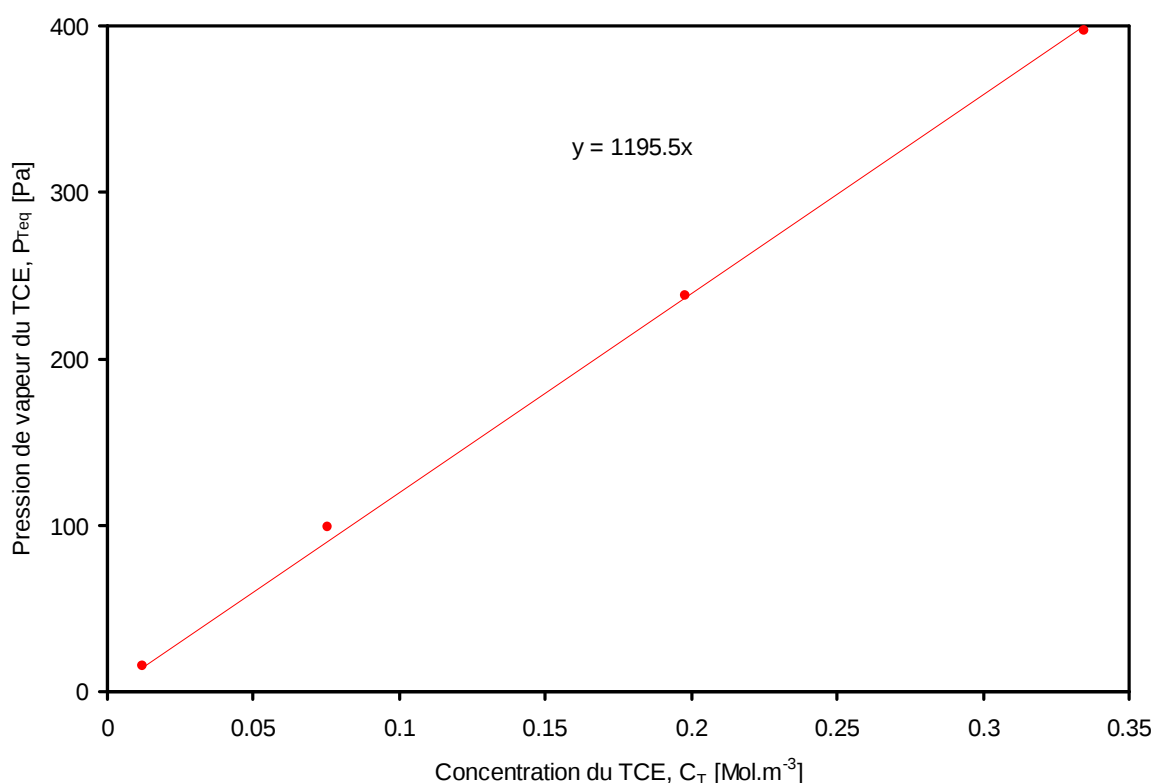


FIG. 3.19 – Représentation graphique de la pression partielle de vapeur de TCE en fonction de la concentration en TCE dans la solution.

La construction graphique de la figure (3.19) montre bien que la pression de la vapeur du TCE, P_{Teq} , en équilibre avec la phase aqueuse, est proportionnelle à la concentration, C_T , du

TCE en phase aqueuse vérifiant ainsi la loi de Henry. La constante de Henry obtenue expérimentalement vaut :

$$K_H = 1195.5 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est en bonne corrélation avec la littérature qui prévoit pour cette température $K_H = 1262 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ [Peng et Wan, 1998 ; Feigenbrugel, 2005].

Soulignons au passage que les valeurs expérimentales de la constante de Henry pour le TCE ont rarement été déterminées pour une température de 30°C. Les valeurs rencontrées dans la littérature ont été déterminées pour la plupart à 20°C et à 25°C [Bohy, 2004 ; Feigenbrugel, 2005]. Et pour ces deux valeurs de la température, les résultats varient selon la référence bibliographique. A 25°C par exemple, sa valeur serait de $1044 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ et on montre qu'elle varie de $922 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ à $2026 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ [INERIS, 2001]

Nous avons pu également déterminer expérimentalement la pression de vapeur d'équilibre du TCE à partir d'une solution saturée de TCE. Cette valeur est de $P_{Tsat} = 11912 \text{ Pa}$ à 30°C et vient conforter nos résultats car elle correspond pratiquement à celle que nous avons obtenue précédemment en (3.2.1) (Tab. 3.5) pour le TCE pur. On peut en déduire la valeur expérimentale de la solubilité du TCE à 30°C :

$$S_T = \frac{P_{Tsat}}{K_H} \quad (3.11)$$

soit $S_T(30^\circ\text{C}) \approx 1310 \text{ mg}.\ell^{-1}$

Une étude réalisée par Dutheil [2003], à 25°C, a montré que la solubilité du TCE est de $1280 \text{ mg}.\ell^{-1}$; résultat qui conforte la valeur trouvée avec l'activimètre d'autant que nos résultats ont été obtenus à 30°C.

3.3.4 Détermination de la constante de Henry dans le sol

Une étude expérimentale a été conduite dans cette partie afin de déterminer les lois d'équilibre du TCE en phase aqueuse dans le sol. Le protocole expérimental et le mode opératoire sont les mêmes qu'en (3.3.2). Les essais ont porté sur huit valeurs de teneur en liquide différentes de 1,28% ; 1,38% ; 2,51% ; 3,4% ; 3,74% ; 3,97% ; 4,72% ; 5,19% et 6,5% à des concentrations massiques initiales respectives de 940 mg/ℓ ; 166 mg/ℓ ; 1080 mg/ℓ ; 1040 mg/ℓ ; 1100 mg/ℓ ; 200 mg/ℓ ; 153 mg/ℓ ; 120 mg/ℓ et 116 mg/ℓ.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Teneur en liquide, w_ℓ [%]	Concentration initiale du TCE, C_{T0} [mol.m ⁻³]	Concentration du TCE à l'équilibre, C_T [mol.m ⁻³]	Pression de vapeur du TCE à l'équilibre, P_{Teq} [Pa]	P_{Teq}/C_T [Pa.m ³ .mol ⁻¹]
1,28	7.1537	$1,30 \times 10^{-1}$	128	988
1,38	1.2633	$3,23 \times 10^{-2}$	30	929
2,51	8.2192	$2,52 \times 10^{-1}$	289	1147
3,4	7.9148	$6,69 \times 10^{-1}$	638	955
3,74	8.3714	$7,78 \times 10^{-1}$	799	1027
3,97	1.5221	$1,13 \times 10^{-1}$	114	925
4,72	1.1644	$1,23 \times 10^{-1}$	105	854
5,19	0.9132	$9,70 \times 10^{-2}$	97	1003
6,5	0.8828	$1,02 \times 10^{-1}$	109	1069

TAB. 3.8 – Valeur expérimentales des pressions de vapeurs et des concentrations en phase aqueuse du TCE à l'équilibre.

Le calcul du rapport P_{Teq}/C_T de la dernière colonne du tableau donne des valeurs assez voisines comme on peut le constater. La construction graphique de la pression de vapeur en fonction de la concentration (Fig. 3.20) montre que les points expérimentaux sont quasiment alignés ce qui permet de supposer une relation de proportionnalité entre la pression de vapeur et la concentration du TCE indépendamment de la teneur en liquide. L'équation de la courbe de tendance permet d'estimer une valeur moyenne de la constante de proportionnalité qui vaut sensiblement 1002 Pa.m³.mol⁻¹. Dès lors, on peut conclure que l'équilibre du TCE en phase aqueuse dans le sol étudié obéit à une loi du type Henry que l'on peut exprimer par :

$$P_{Teq} = K_H^s C_T \quad (3.12)$$

avec

$$K_H^s = 1002 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Remarquons que cette valeur est inférieure à la constante de Henry pour le TCE en phase aqueuse hors du sol. Ces résultats montrent que pour la même quantité de matière, il y a plus de molécule de TCE dans la phase aqueuse du sol que dans une phase aqueuse « libre » ce qui semble indiquer que le TCE est moins volatil dans le sol que hors du sol. Cette différence de quantité serait probablement due au sol qui fixe une partie du TCE dissout. Cette rétention serait certainement liée à la fraction argileuse du sol dont l'une des caractéristiques principales est de fixer les molécules des composés organiques augmentant ainsi leur cycle de vie dans le sol en réduisant considérablement les pertes par volatilisation. Toutefois, des études complémentaires dans d'autres sols seraient nécessaires afin de confirmer cette loi de proportionnalité et étudier l'effet de la matière organique sur la constante de proportionnalité notamment en étudiant l'influence de l'acide humique et du peroxyde d'hydrogène sur les isothermes d'équilibre.

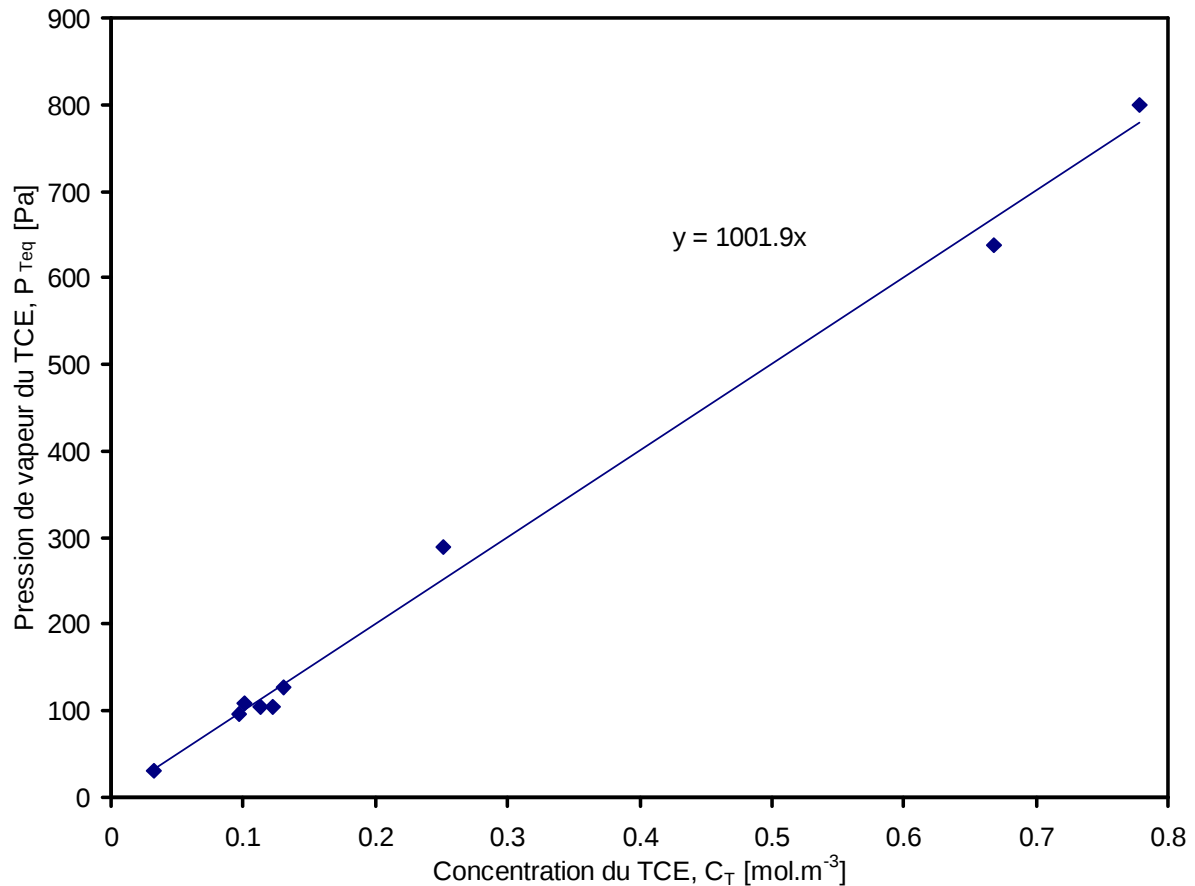


FIG. 3.20 – Représentation graphique de la pression de vapeur du TCE en fonction de sa concentration dans la phase aqueuse du sol.

3.3.5 Influence du TCE sur l'isotherme de l'eau dans le sol

Afin d'évaluer l'influence du TCE dissout sur la pression de vapeur d'équilibre de l'eau, une étude comparative a été conduite sur l'isotherme d'équilibre de l'eau, en présence du TCE, dans le sol et l'isotherme d'équilibre de l'eau sans TCE. Cette démarche vise à comprendre si la présence du TCE modifie l'activité de l'eau dans le sol. Ainsi, les pressions de vapeur d'eau ont été obtenues en présence du TCE à des concentrations couvrant une gamme de valeurs allant de 116 mg/l à 1100 mg/l. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure (3.21). On s'aperçoit sur cette figure que les deux isothermes sont pratiquement confondues et ne permettent pas de soupçonner un écart de comportement de l'eau du fait de la présence du TCE.

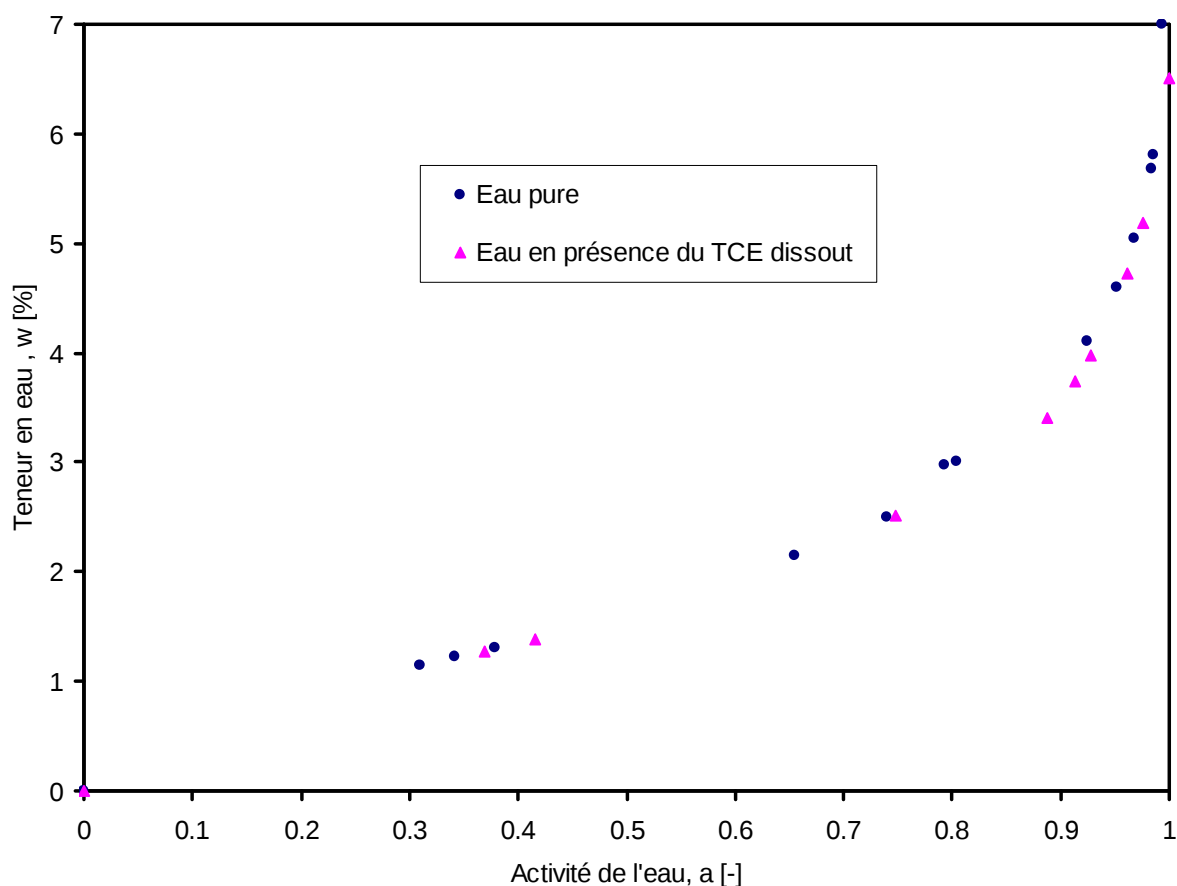


FIG. 3.21 – Superposition des isothermes d'équilibre de l'eau en présence et sans TCE.

3.4 Conclusion

L'activimètre est un appareil particulièrement adapté à la détermination de l'activité de constituants que ce soit en phase liquide pure hors du sol, en phase liquide pure dans le sol ou pour des solutions dans le sol.

Cette démarche qui, pour l'instant a été appliquée à l'eau, à l'heptane et au TCE devrait être confirmée pour d'autres composés et d'autres sols.

L'étude des isothermes de désorption du TCE en phase aqueuse dans le sol montre que sa pression de vapeur est proportionnelle à sa concentration mettant ainsi en évidence une constante de proportionnalité que nous choisissons d'appeler constante de Henry dans le sol, K_H^s , qui est inférieure à celle que nous avons obtenue pour une solution aqueuse de TCE hors du sol.

Il ressort de cette étude que la pression de vapeur d'équilibre de l'eau n'est pas influencée par la présence du TCE. Tous ses paramètres phénoménologiques seront utilisés par la suite pour la simulation du transport du couple (eau + TCE) dans le sol.

Chapitre 4

Etude expérimentale du non équilibre liquide – gaz

Sommaire

4.1	Changement de phase d'un composé volatil dans un sol	132
4.1.1	Dispositif expérimental	132
4.1.2	Traitement des données expérimentales.....	134
4.2	Exploitation de l'activimètre pour l'étude du changement de phase liquide-gaz sur une surface plane	138
4.2.1	Dispositif expérimental et mode opératoire	139
4.2.2	Modélisation d'une expérience	139
4.2.3	Etude du transfert de matière	140
4.2.4	Etude du transfert de chaleur.....	143
4.2.5	Expérience de changement de phase sur 5 solutions aqueuses d'activités différentes à surface plane.....	144
4.2.7	Expérience de changement de phase du TCE à surface plane à diverses pressions	149
4.3	Changement de phase dans un sol pour l'heptane et le TCE dans le domaine proche de l'équilibre	154
4.3.1	Résultats sur du TCE pur dans un sol aux températures de 20° et 30°C	155
4.3.2	Influence de la température sur le coefficient de changement de phase	157
4.3.3	Comparaison des coefficients de changement de phase de l'eau, de l'heptane et du TCE	158
4.3.5	Changement de phase dans un sol pour le TCE dans le domaine loin de l'équilibre.....	159
4.4	Changement de phase du TCE dissout dans un sol.....	160
4.5	Conclusion	162

Dans le chapitre 3, l'activimètre a été utilisé pour étudier l'équilibre ; seules les valeurs d'équilibre de la figure (3.2) ont été utilisées. Cependant, il est possible d'exploiter la partie transitoire de ces courbes pour étudier la cinétique de changement de phase d'un composé volatil dans le sol. Nous verrons dans quelle condition il est possible d'utiliser l'activimètre pour retrouver le coefficient de changement de phase introduit dans l'équation (2.78) du modèle dans le chapitre 2. Nous examinerons ensuite l'influence de la pression de la phase gazeuse ainsi que l'influence de la température sur la vitesse d'évaporation du TCE. Une étude comparative sera faite sur les coefficients de changement de phase de l'eau, de l'heptane et du TCE afin de rendre compte de la conformité de nos résultats avec les données bibliographiques.

4.1 Changement de phase d'un composé volatil dans un sol

Pour pouvoir rendre compte numériquement des effets hygroscopiques lors des processus de transfert d'un composé volatil dans un sol aride, il faut, entre autre, s'intéresser au coefficient de changement de phase, L , liquide/vapeur associé au transfert (Equation 2.54). Nous proposons dans cette partie une méthode expérimentale qui utilise l'activimètre pour la détermination de ce coefficient. Nous présenterons dans un premier temps le principe expérimental ainsi que la méthode proposée. Après validation de la méthode, des essais expérimentaux seront effectués sur le TCE et sur l'heptane afin de déterminer leur coefficient de changement de phase.

4.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans cette partie est l'activimètre. Le principe de la mesure consiste à imposer un déséquilibre au système et d'observer ensuite sa réponse. Le déséquilibre va créer une force thermodynamique due au saut du potentiel chimique entre la phase liquide et la phase vapeur ; ce qui déclenchera les mécanismes d'évaporation du composé étudié. Dans le cas présent, le déséquilibre se fait non pas par extraction de la phase gazeuse et injection d'air sec mais (Fig. 4.1), par baisse de la pression de vapeur, en augmentant le volume de la phase gazeuse, sans apport extérieur de matière comme l'indique la figure (4.1).

La figure (4.2) présente l'évolution de la pression totale de la phase gazeuse et de la température lors d'un incrément de volume. Dans un premier temps, le système étant en équilibre, la pression et la température sont constantes au cours du temps (phase A).

L'incrément de volume étant appliqué en I_V , la pression totale chute brutalement et une très petite variation de température a lieu. Cet événement est suivi par une production de vapeur qui se traduit par une augmentation de la pression totale (phase B). Le système tend ensuite vers un nouvel équilibre (phase C) caractérisé par une pression inférieure à la pression de la phase A. Lorsque l'équilibre final est obtenu, la pression de vapeur du TCE est égale à sa pression de vapeur d'équilibre.

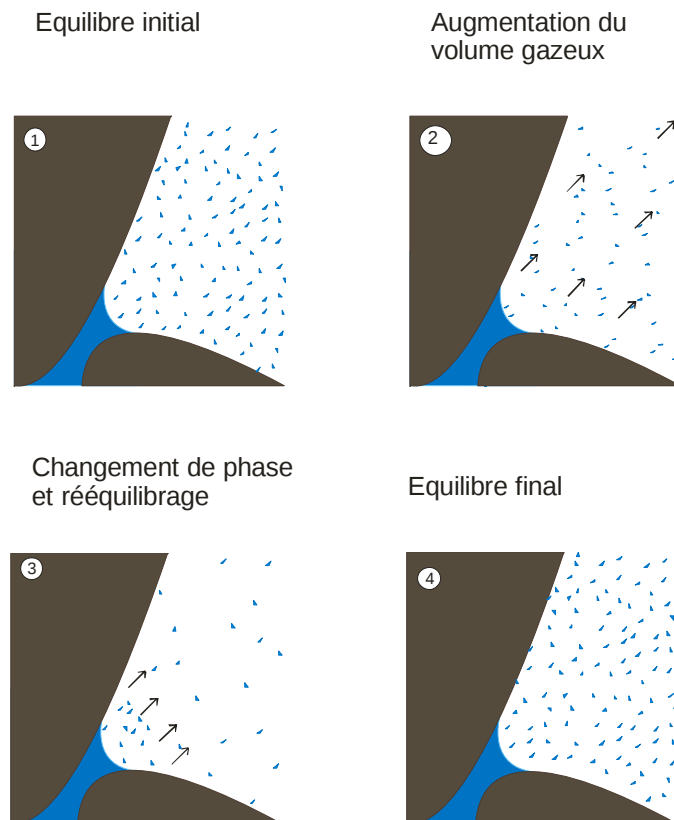


FIG. 4.1 – Principe de l'expérience du changement de phase avec le dispositif de la figure 3.1.

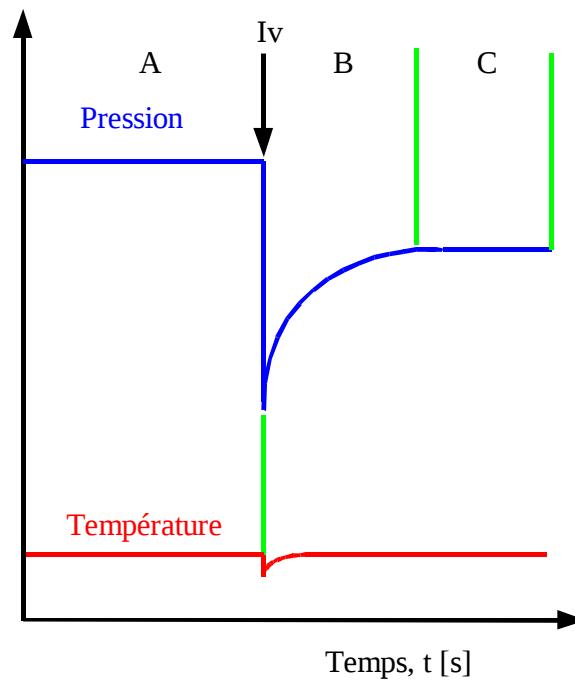


FIG. 4.2 – Evolution schématique de la pression totale de la phase gazeuse et de la température lors d'un essai comportant un seul incrément de volume.

4.1.2 Traitement des données expérimentales

Les courbes expérimentales enregistrées lors du retour à l'équilibre présentent quelques fluctuations dues au bruit du signal ce qui nécessite une première étape de traitement de chaque courbe expérimentale avant de l'exploiter pour le calcul du coefficient L . L'opération qui en résulte consiste à lisser les courbes en utilisant un algorithme de lissage appelé algorithme de Savitsky-Golay [Matlab].

Il s'agit d'un algorithme de filtrage par moyenne glissante. La démarche consiste à calculer en chaque point d'une mesure du signal, un polynôme d'ordre p fixé, reproduisant au mieux un ensemble de n mesures centrées autour de la mesure considérée et de remplacer la mesure centrale par la valeur du polynôme en ce point. Il permet d'obtenir un signal qui subit des variations lentes par rapport à la fréquence d'échantillonnage (Fig. 4.3) et qui est peu sensible aux bruits de mesure. L'ordre du polynôme de lissage le plus adapté est 4 [Lozano, 2007].

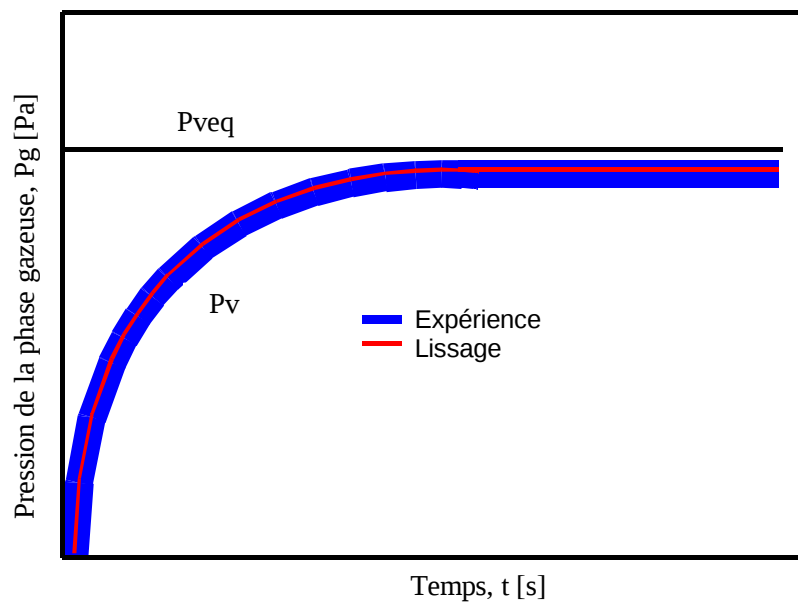


FIG. 4.3 – Courbe expérimentale et courbe lissée pour $P_g=65$ kPa.

Après la phase de lissage, deux méthodes sont habituellement utilisées pour la détermination du coefficient de changement de phase ; il s'agit de la méthode par intégration et de la méthode par dérivation.

Méthode par intégration

Cette méthode a été établie par Bénet [1981] et utilisée ensuite par plusieurs auteurs [Chammari, 2002; Gasparoux, 2003, Angellier, 2004, Lozano, 2007]. Son utilisation n'est valable que dans le domaine linéaire c'est-à-dire proche de l'équilibre où le coefficient de changement de phase, L , est constant. La démarche est présentée ci-dessous.

L'échantillon de sol et la lame d'air qui se situe au dessus sont représentés sur la figure (4.4). On effectue le bilan de masse dans les compartiments 1 et 2 de volumes respectifs V_1 et V_2 . En désignant par m_v^1 et m_v^2 la masse de la vapeur respectivement dans les deux compartiments, et en tenant compte de la variation de masse du fait de l'évaporation du liquide, on peut écrire :

$$\frac{dm_v^1}{dt} + \frac{dm_v^2}{dt} = JV_1 \quad (4.1)$$

avec

$$V_1 = Sh_1 \quad (4.2)$$

Par ailleurs, la masse de la vapeur dans le compartiment 1 est donnée par :

$$m_v^1 = \rho_v Sh_1 = \phi_g \frac{M_v}{RT} P_v Sh_1 \quad (4.3)$$

et dans le compartiment 2 par :

$$m_v^2 = \rho_v^* Sh_2 = \frac{M_v}{RT} P_v Sh_2 \quad (4.4)$$

D'après (2.78), (4.2), (4.3) et (4.4), la relation (4.1) devient :

$$\frac{M_v}{RT} \frac{dP_v}{dt} \left(\frac{h_2}{h_1} + \phi_g \right) = L \frac{R}{M_v} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (4.5)$$

En intégrant la relation (4.5) entre un instant t et l'instant qui correspond à l'équilibre final t_{eq} dans le système on obtient :

$$\underbrace{\frac{(M_v)^2}{R^2 T} \left(\frac{h_2}{h_1} + \phi_g \right) [P_v(t_{eq}) - P_v(t)]}_{1er\ membre} = L \underbrace{\int_t^{teq} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) dt}_{2nd\ membre} \quad (4.6)$$

L'intégrale du second membre de la relation (4.6) est déterminée, à partir des pressions déduites des mesures expérimentales, par la méthode des trapèzes. On trace ensuite la courbe qui représente la variation du premier membre de l'équation en fonction de l'intégrale présente dans le second membre (Fig. 4.5). L'analyse de ces courbes permet de fixer le domaine de validité de l'hypothèse de linéarité. Dans ce domaine, la pente correspond au coefficient de changement de phase, L , supposé constant ici.

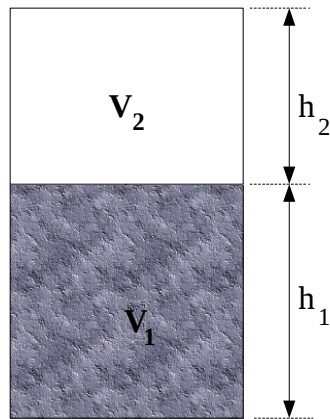


FIG. 4.4 – Système d’exploitation pour le calcul du coefficient de changement de phase du TCE

Cette méthode a l’avantage de s’affranchir du lissage préliminaire car les fluctuations sont moyennées par l’intégration.

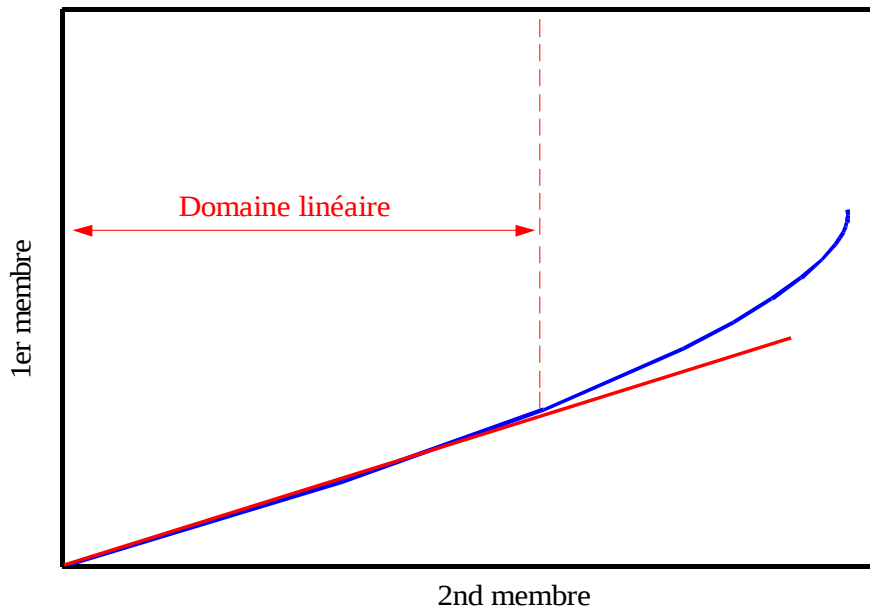


FIG. 4.5 – Evolution du premier membre de la relation (4.6) en fonction du second membre

Méthode par dérivation et modélisation du coefficient de changement de phase

Le souhait de déterminer le coefficient L loin de l’équilibre a nécessité la mise en place d’une autre méthode qui ne considère pas L comme un coefficient constant. Cette méthode consiste à calculer L directement à partir de la relation (4.5). C’est la méthode dite de dérivation en ce sens qu’elle fait intervenir la dérivée de la pression de vapeur du composé. En effet, d’après la relation (4.5), le coefficient de changement de phase du TCE s’exprime de la façon suivante :

$$L = \left[\frac{M_v}{RT} \frac{dP_v}{dt} \left(\frac{h_2}{h_1} + \phi_g \right) \right] / \left[\frac{R}{M_v} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \right] \quad (4.7)$$

Dans cette relation, h_1 , h_2 , P_v et P_{veq} sont déterminés expérimentalement tandis que les autres paramètres sont des constantes.

Par exemple, quelques courbes expérimentales sur des essais avec le TCE dans le SLA sont représentées sur la figure (4.6). Ces courbes représentent le coefficient de changement de phase du TCE, L_T , en fonction du rapport $r = P_v / P_{veq}$.

Le rapport P_v / P_{veq} permet de quantifier l'éloignement par rapport à l'équilibre qui est atteint lorsque ce rapport est égal à 1.

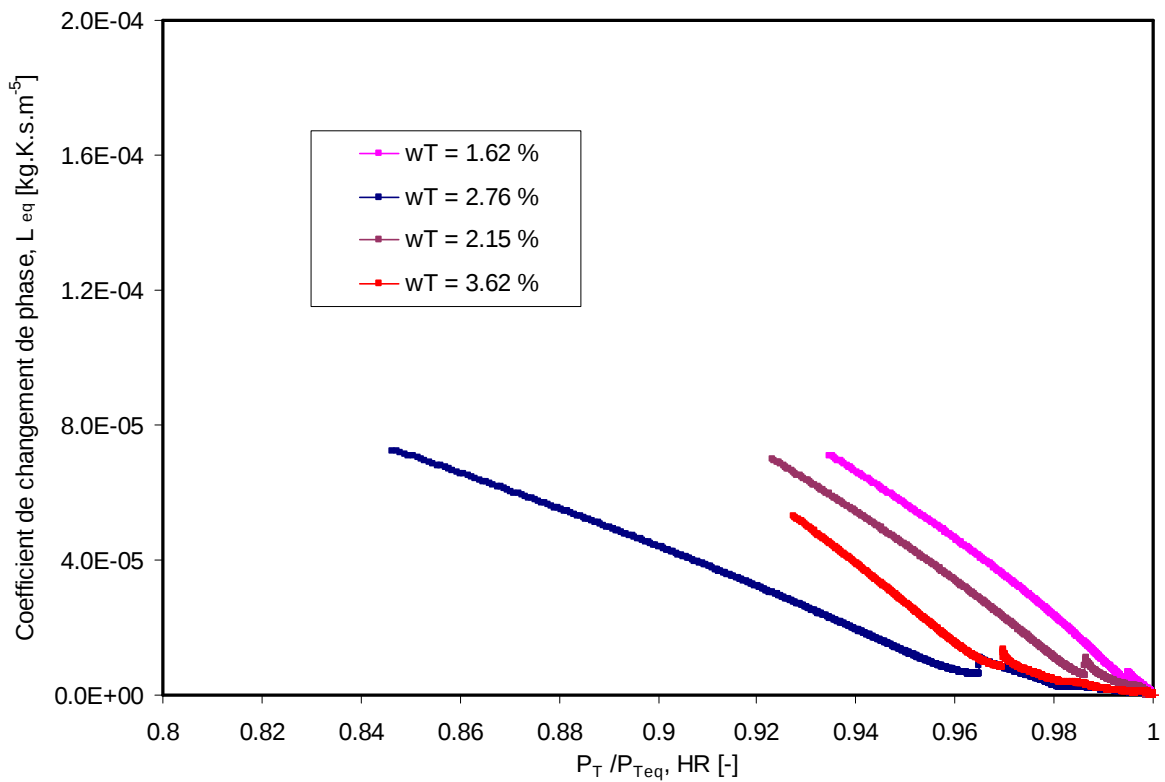


FIG. 4.6 – Coefficient de changement de phase loin de l'équilibre pour diverses teneurs en TCE.

A partir de ces résultats, on peut clairement identifier l'existence de deux domaines :

- Un premier domaine pour lequel le coefficient phénoménologique de changement de phase varie linéairement et dépend du rapport P_v / P_{veq} ; il s'agit du domaine loin de l'équilibre.
- Un deuxième domaine pour lequel le coefficient phénoménologique de changement de phase est indépendant du rapport P_v / P_{veq} ; c'est le domaine proche de l'équilibre où la TPI linéaire s'applique.

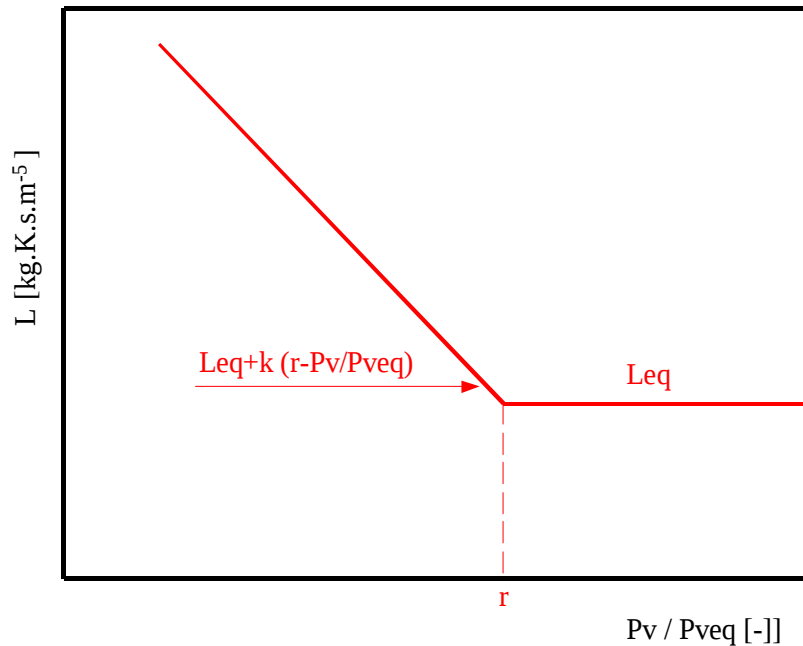


FIG. 4.7 – Allure du coefficient L

Près de l'équilibre, le coefficient supposé constant est noté L_{eq} .

Loin de l'équilibre, on adopte une variation linéaire de la forme indiquée sur la figure (4.7), k étant la pente de la droite. Le passage de l'un à l'autre régime est caractérisé par la valeur r . Ceci donne le modèle suivant :

- Si $P_v / P_{veq} \leq r$, $L = L_{eq} + k(r - P_v / P_{veq})$.
- Si $P_v / P_{veq} \geq r$, $L = L_{eq}$.

Nous venons de mettre en évidence trois grandeurs représentatives de la réactivité du sol au déséquilibre thermodynamique du composé provoquant le changement de phase ce sont :

- Le coefficient de changement de phase proche de l'équilibre L_{eq} ;
- La frontière caractérisée par le nombre r qui délimite les deux domaines ;
- La vitesse de variation k du changement de phase.

4.2 Exploitation de l'activimètre pour l'étude du changement de phase liquide-gaz sur une surface plane

Avant d'aborder l'étude du changement de phase liquide-gaz de l'heptane et du TCE en utilisant l'activimètre, on s'intéresse d'abord à l'étude de deux phénomènes essentiels susceptibles d'influer sur la pression de vapeur du composé et donc sur le calcul du coefficient de changement de phase. Il s'agit des phénomènes de diffusion de la vapeur au dessus du liquide ou du sol et des fluctuations thermiques à l'interface liquide-gaz. En effet, d'après la relation (4.6), on s'aperçoit que L dépend de la taille h_1 de l'échantillon et de la hauteur de diffusion h_2 . On peut donc imaginer que le rééquilibrage de la pression de vapeur dans le système n'est pas instantané ou que les fluctuations thermiques dues à l'évaporation du liquide entraînent une baisse de la température. Il est donc important d'étudier ces deux phénomènes dans le système pour savoir leur influence sur la pression de vapeur du composé étudié. Afin de vérifier ces résultats, nous proposons, dans ce qui suit, un modèle numérique qui simule les profils de pression partielle de vapeur d'un composé dans la phase gazeuse

située au dessus de l'échantillon, après un incrément de la pression partielle produite par une variation rapide du volume. La méthode proposée sera d'abord appliquée, dans le cas d'une surface plane et dans diverses conditions expérimentales, à plusieurs solutions d'activités différentes.

4.2.1 Dispositif expérimental et mode opératoire

Nous nous intéressons au régime transitoire de la réponse du système c'est-à-dire la phase *B* de la figure (4.2) afin d'en analyser la cinétique. Le protocole expérimental est analogue à la description faite au (3.1.1) à condition de remplacer le sol par un godet contenant de l'eau pure, une solution saline saturée ou du TCE pur en fonction du besoin.

4.2.2 Modélisation d'une expérience

Une expérience type se présente comme l'indique la figure (4.8) où l'échantillon peut être représenté par de l'eau pure, une solution saline saturée ou du TCE pur.

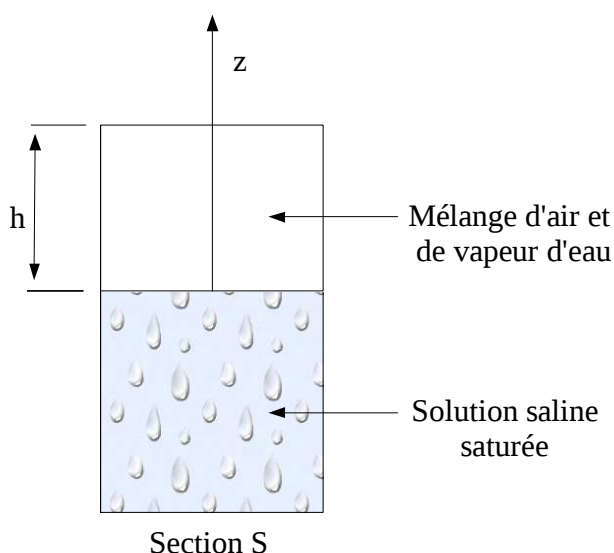


FIG. 4.8 – Expérience d'évaporation d'un composé

Dans le cas d'une augmentation de volume, il y a déséquilibre car la pression de vapeur descend en dessous de sa valeur d'équilibre. Ceci entraîne une évaporation à la surface du liquide et produit une évolution de la pression totale de la phase gazeuse. On suppose qu'à l'instant $t=0$, la pression totale au dessus du liquide est uniforme entre 0 et h ; h étant la hauteur de diffusion dans le système. Compte tenu du fait que le rééquilibrage en pression est instantané dans le système, on peut admettre que la pression de la phase gazeuse, notée P_g , ne dépend que du temps de sorte qu'on peut écrire :

$$P_g = f(t) \quad (4.8)$$

Son évolution dans le temps est connue et mesurée par le capteur de pression. On suppose que la température T est uniforme et constante, hypothèse que nous vérifierons par la suite. Le but sera donc de calculer la distribution de la pression partielle de vapeur au dessus du liquide en fonction du temps entre 0 et h connaissant $P_g(t)$ donnée par le capteur de pression.

4.2.3 Etude du transfert de matière

Admettons que la pression de vapeur que nous cherchons à déterminer est une fonction de l'espace et du temps c'est-à-dire $P_v = P_v(z, t)$. En se limitant à une étude unidirectionnelle suivant l'axe z orienté du bas vers le haut, le problème satisfait aux équations suivantes :

- *Bilan de vapeur :*

Le phénomène prioritaire qui intervient lors du transfert de vapeur est la diffusion ; on peut donc écrire :

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = -\nabla \cdot J_v \quad (4.9)$$

où le flux de vapeur est donné par :

$$J_v = -D_{va} \nabla P_v \quad (4.10)$$

où D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air.

On suppose que D_{va} est indépendant de P_v , ce qui est justifié pour les expériences proposées car la pression partielle de la vapeur est négligeable devant la pression totale du mélange air+vapeur.

L'équation (4.9) s'écrit donc:

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = D_{va} \Delta P_v \quad (4.11)$$

- *Conditions aux limites*

Pour $z = 0$, le flux de vapeur se déduit de la variation de P_v . La masse de vapeur m_v contenue dans le cylindre s'écrit :

$$m_v = \int_0^h \rho_v^* S dz \quad (4.12)$$

Soit d'après la loi des gaz parfait :

$$\rho_v^* = \frac{M_v}{RT} P_v \quad (4.13)$$

La variation de masse de vapeur s'écrit :

$$\frac{dm_v}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^h \frac{M_v}{RT} P_v S dz \quad (4.14)$$

Si nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de dissolution des constituants de l'air, la masse totale d'air m_a contenue dans le cylindre est constante et on peut écrire:

$$\frac{dm_a}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^h \frac{M_a}{RT} P_a S dz = 0 \quad (4.15)$$

soit :

$$\frac{d}{dt} \int_0^h P_a dz = 0 \quad (4.16)$$

Compte tenu du fait que $P_g = P_a + P_v$ est indépendant de z , (4.14) se met sous la forme :

$$\frac{dm_v}{dt} = \frac{M_v}{RT} Sh \frac{dP_g}{dt}(t) \quad (4.17)$$

La fonction $\frac{dP_g}{dt}(t)$ est déterminée à partir de la mesure expérimentale.

La variation de la masse de vapeur est reliée au flux en $z = 0$, noté J_{v0} :

$$\frac{dm_v}{dt} = J_{v0} S = -D_{va} \frac{M_v}{RT} (\nabla P_v) \Big|_{z=0} S = \frac{M_v}{RT} Sh \frac{dP_g}{dt}(t) \quad (4.18)$$

Soit la condition aux limites en $z=0$

$$\frac{D_{va}}{h} (\nabla P_v) \Big|_{z=0} = - \frac{dP_g}{dt}(t) \quad (4.19)$$

Pour $z = h$, il n'y a pas d'échange de matière ; on a donc un flux nul à tout instant ce qui se traduit d'après (4.10) par :

$$(\nabla P_v) \Big|_{z=h} = 0 \quad (4.20)$$

- Conditions initiales

A l'instant initial, la pression de la vapeur est désignée par P_{vini} est non connue mais supposée indépendante de la variable z :

$$(P_v)_{t=0} = P_{vini} \quad (4.21)$$

Lorsque le temps t tend vers l'infini, la pression partielle de la vapeur, indépendante de z , tend vers la pression d'équilibre fixée par les conditions de l'expérience :

$$P_v(t) \rightarrow P_{veq} \text{ lorsque } t \rightarrow \infty \quad (4.22)$$

Méthode de résolution

Les conditions en temps impliquent que l'on résolve le problème de manière implicite en utilisant (4.22), ceci est très lourd. Pour s'affranchir de cette difficulté, considérons le problème tronqué des conditions en temps (4.21) et (4.22) :

$$\frac{\partial P_v}{\partial t} = D_{va} \Delta P_v \quad (4.23)$$

$$\nabla P_v(z = h) = 0 \quad (4.24)$$

$$\frac{D_{va}}{h} (\nabla P_v)_{z=0} = -\frac{dP_g}{dt}(t, z = 0) \quad (4.25)$$

La solution étant déterminée par deux conditions en flux, il existe une infinité de solutions. Soit $P_v^*(z, t)$, une solution particulière du problème ci-dessus. Avec :

$$P_v^*(z, t) \rightarrow C \text{ lorsque } t \rightarrow \infty \quad (4.26)$$

On considère la fonction :

$$P_v(z, t) = P_v^*(z, t) - C + P_{veq} \quad (4.27)$$

Cette fonction satisfait la relation (4.25) puisque $P_v(z, t)$ et $P_v^*(z, t)$ satisfont à cette relation et que C et P_{veq} sont des constantes.

La méthode consiste donc à partir d'une valeur arbitraire de P_{vini} , de calculer de manière explicite une solution $P_v^*(z, t)$. On déterminera la constante C pour des temps longs et la solution sera calculée par (4.27).

Discretisation et programmation.

Les points de discrétisation sur l'axe z sont au nombre de nz , avec $i = 1$ en $z = 0$ et $i = nz$ en $z = h$, dt est le pas de temps. La discrétisation des équations (4.23), (4.24) et (4.25) donne un système matriciel de la forme :

$$[A] \cdot [P_v] = [B] \quad (4.28)$$

avec les coefficients suivants :

Pour i allant de 2 à $nz-1$

$$\begin{aligned}
A[i,i] &= 1/dt + 2D_{va}/dz^2; \\
A[i,i+1] &= -D_{va}/dz^2; \\
A[i,i-1] &= -D_{va}/dz^2; \\
B[i] &= P_v[i]/dt;
\end{aligned}$$

A la limite supérieure de la couche $i = nz$

$$\begin{aligned}
A[nz,nz] &= 1; \\
A[nz,nz-1] &= -1; \\
B[nz] &= 0;
\end{aligned}$$

A l'interface liquide-gaz $i = 1$

$$\begin{aligned}
A[1,2] &= D_{va}/h/dz; \\
A[1,1] &= -D_{va}/h/dz; \\
B[1] &= -dPg/dt;
\end{aligned}$$

Le système est résolu par la méthode de Gauss.

4.2.4 Etude du transfert de chaleur

On pourrait supposer que la variation de température en surface du liquide pilote le changement de phase. On souhaite donc calculer la variation de température en surface ainsi que le profil de température au voisinage de la surface dans la solution. Pour cela, on résout l'équation de la chaleur dans la phase liquide.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T \quad (4.29)$$

où λ est la conductivité thermique du composé avec comme condition à la limite sur la surface inférieure :

$$T(t) = T_0 \quad (4.30)$$

On fait ensuite un bilan thermique sur une couche de liquide d'épaisseur dz ; ce qui donne :

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{M_v}{RT} hL_v \frac{dP_g}{dt} = \rho_v^* C_p dz \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.31)$$

où L_v est la chaleur latente de vaporisation et C_p la chaleur massique du composé.

On obtient un système de la forme (4.28). Le problème thermique présente de fortes similitudes avec le modèle de diffusion exposé précédemment. Seuls les coefficients à l'interface $i = 1$ sont modifiés :

$$A[1,1] = \lambda_K/dz + \rho_e^* C_p dz/dt;$$

$$A[1,2] = -\lambda_K/dz;$$

$$B[1] = -M_v h/R/T^2 L_v \frac{dP_g}{dt} + \rho_e^* C_p dz/dt P_v [1];$$

4.2.5 Expérience de changement de phase sur 5 solutions aqueuses d'activités différentes à surface plane

Dans cette partie, des essais ont été réalisés sur de l'eau pure et 4 solutions salines saturées. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau (4.1) en fonction du type de sel utilisé.

Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, D_{va} , dans l'air est donné par :

$$D_{va} = D_0 \frac{P_0}{P_a} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,88} \quad (4.32)$$

où D_0 [m/s] est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans les conditions normales de températures et de pression.

$$D_0 = 2,1710^{-5} \quad (4.33)$$

La pression d'équilibre est donnée par :

$$P_{veq} = a_w P_{vs} \quad (4.34)$$

avec [Bénet, 1981]

$$P_{vs} = 9810010^{(5,978-2225/T)} \quad (4.35)$$

où a_w est l'activité de l'eau prise égale aux humidités relatives d'équilibre du tableau (4.1).

Dans le système international d'unités pour l'eau pure on a :

$$\lambda = 0,65; \rho_e^* = 1000; C_p = 4200; L_v = 2,54 \cdot 10^6$$

Nature de la solution saline	Température [°C]	Pression totale de la phase gazeuse [Pa]	Humidité relative d'équilibre	Hauteur de diffusion, h [cm]
Eau	30	91521	1	4,41
K₂SO₄	30	91450	0,97	4,39
KCl	30	91832	0,85	4,3
NaCl	30	91487	0,76	4,3
NaNO₂	30	91640	0,66	4,3

TAB. 4.1 – Valeurs caractéristiques des expériences.

Calcul des distributions de P_v

La figure (4.9) donne l'évolution expérimentale de la pression totale en fonction du temps pour les 5 essais réalisés. Comme on peut le constater sur ces figures, les temps d'équilibre sont relativement longs de l'ordre de 10 minutes. A partir de ces courbes, on détermine la dérivée $\frac{dP_g}{dt}$ en utilisant la méthode des différences finies. Pour éviter une très forte variation de la dérivée due aux fluctuations des points expérimentaux, une première étape de lissage est effectuée sur les courbes en utilisant la méthode de Savitsky-Golay. La dérivée en t_i est calculée par :

$$\frac{dP_g}{dt}(t_i) = \frac{P_g(t_{i+1}) - P_g(t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (4.36)$$

La représentation graphique de la dérivée est donnée sur la figure (4.10) pour l'eau pure.

Les cinétiques, simulées numériquement, de la pression de vapeur, de la pression partielle moyenne de la vapeur sur toute la couche d'air et la pression partielle d'équilibre sont données également pour l'eau pure sur la figure (4.11). On note sur cette figure qu'il n'y a pas d'équilibre à l'interface liquide-gaz.

La figure (4.12), qui correspond toujours à l'eau pure, montre que l'écart maximal entre les profils de pression partielle de vapeur est inférieur à 4% pour des temps supérieurs à 300s. On peut donc admettre que les profils de pression partielle de vapeur sont plats au-delà de 300s et que la pression de vapeur est uniforme comme supposé dans la méthode de détermination de L . Ceci indique qu'au dessus de ces temps, la diffusion n'est pas prépondérante lors du retour à l'équilibre. La différence entre la pression en surface et la pression moyenne illustrée (Fig. 4.11) est un indicateur sur l'influence de la diffusion. La faible différence (<4%) entre la pression de vapeur en surface, P_{vsurf} , et de la pression partielle moyenne de la vapeur d'eau, P_{vmoy} , indique que les profils de P_v sont plats. Les conclusions sont analogues pour les quatre autres solutions testées.

On peut en conclure que la diffusion intervient peu lors du retour à l'équilibre, ce sont les phénomènes à l'interface qui déterminent la cinétique du retour à l'équilibre. Ces phénomènes peuvent être dus à un saut de pression partielle à l'interface qui, comme on l'a vu (Fig. 4.11), peut être conséquent, de l'ordre de 2 kPa mais également à des phénomènes thermiques. Pour cela, on calcule par la suite le champ de température au voisinage de l'interface dans la solution.

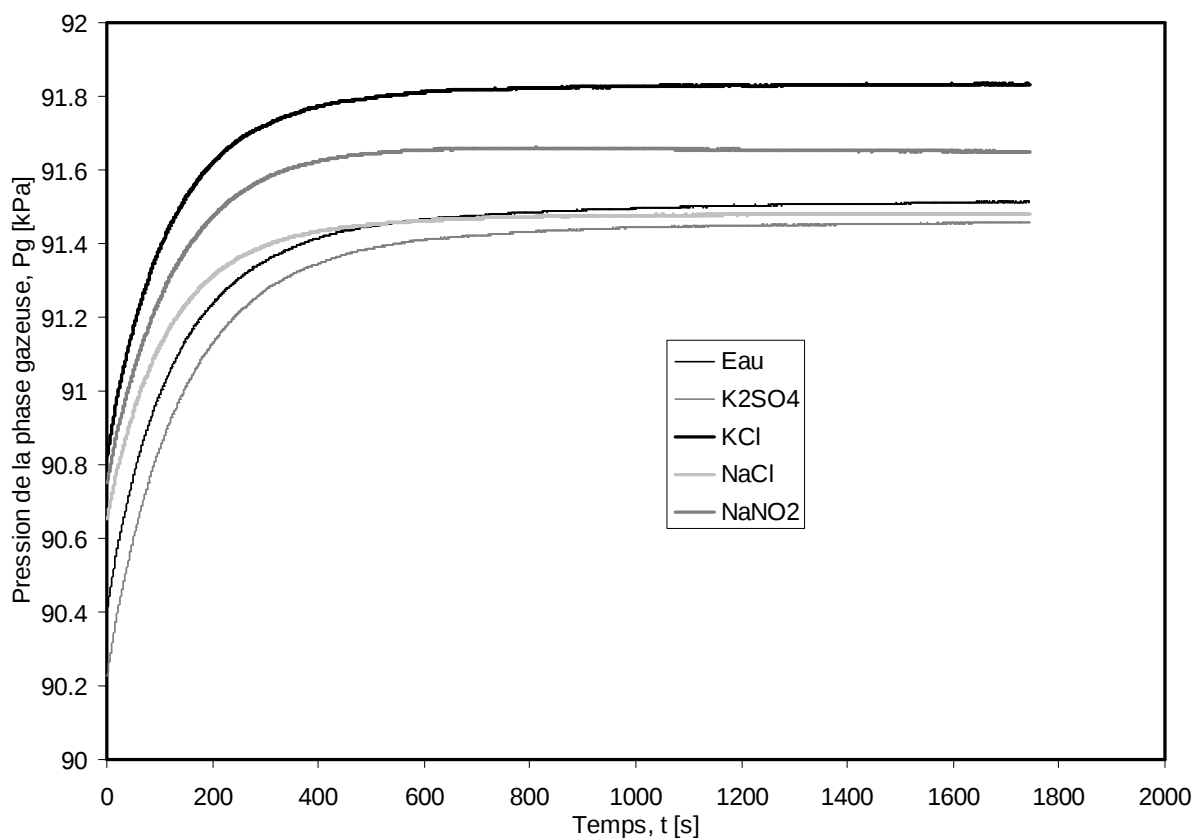


FIG. 4.9 – Evolution de la pression totale de la phase gazeuse au dessus de divers sels.

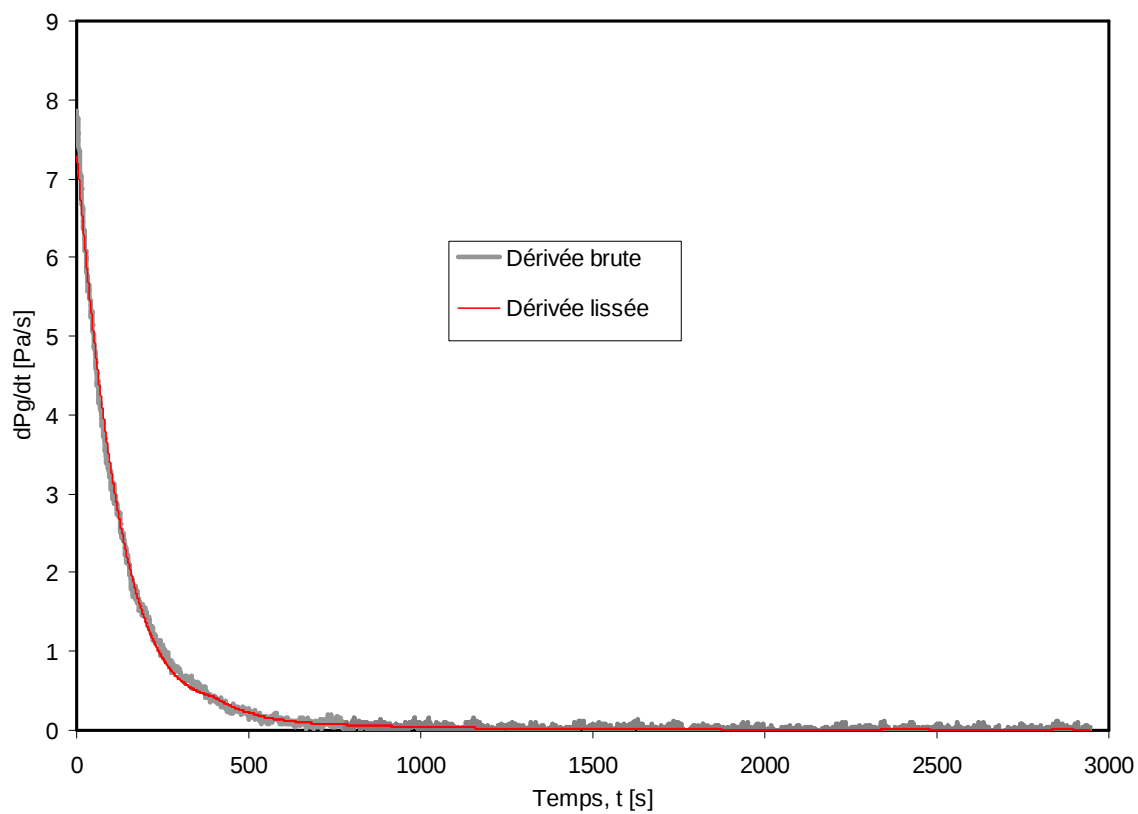


FIG. 4.10 – Evolution de dP_g/dt en fonction du temps et filtrage numérique.

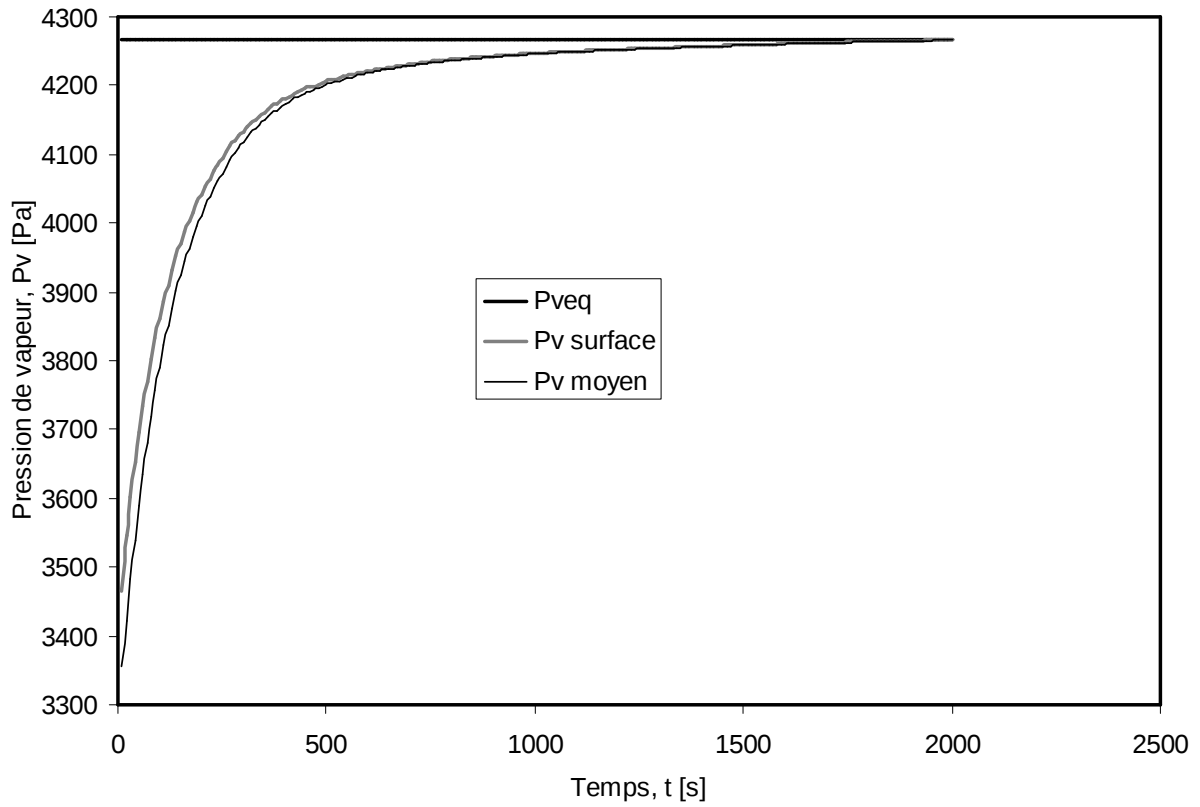


FIG. 4.11 – Variation de la pression de vapeur (P_v) à la surface, de la pression de vapeur moyenne (P_{vmoy}) et de la pression de vapeur d'équilibre (P_{veq}).

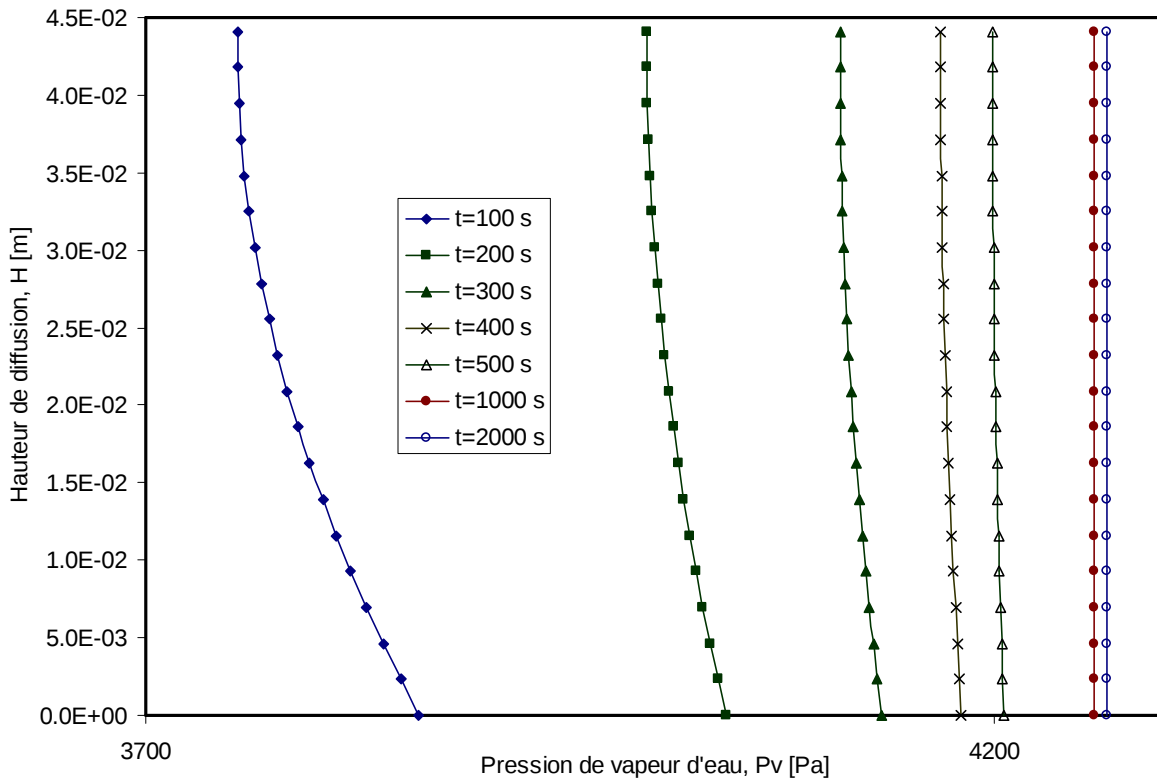


FIG. 4.12 – Evolution du profil de la pression de vapeur d'eau au dessus des solutions salines.

Calcul de la température à l'interface eau-gaz : Etude des phénomènes thermiques

Les variations de température au voisinage de l'interface sont calculées en utilisant (4.31). L'évolution de la température de surface pour l'eau est donnée par la figure (4.13). La figure (4.14) qui représente les profils de température au cours du temps montre que la chute de température en surface est de l'ordre de $0,013^{\circ}\text{C}$. Cette valeur ne tient pas compte des apports de chaleur en surface par rayonnement ou conduction à travers les parties métalliques du dispositif. Elle constitue une borne supérieure de la chute de température. Celle-ci ne modifie pas de façon notable la pression partielle d'équilibre de la solution. On peut donc admettre que la température ne joue pas un rôle prépondérant dans la cinétique de retour à l'équilibre.

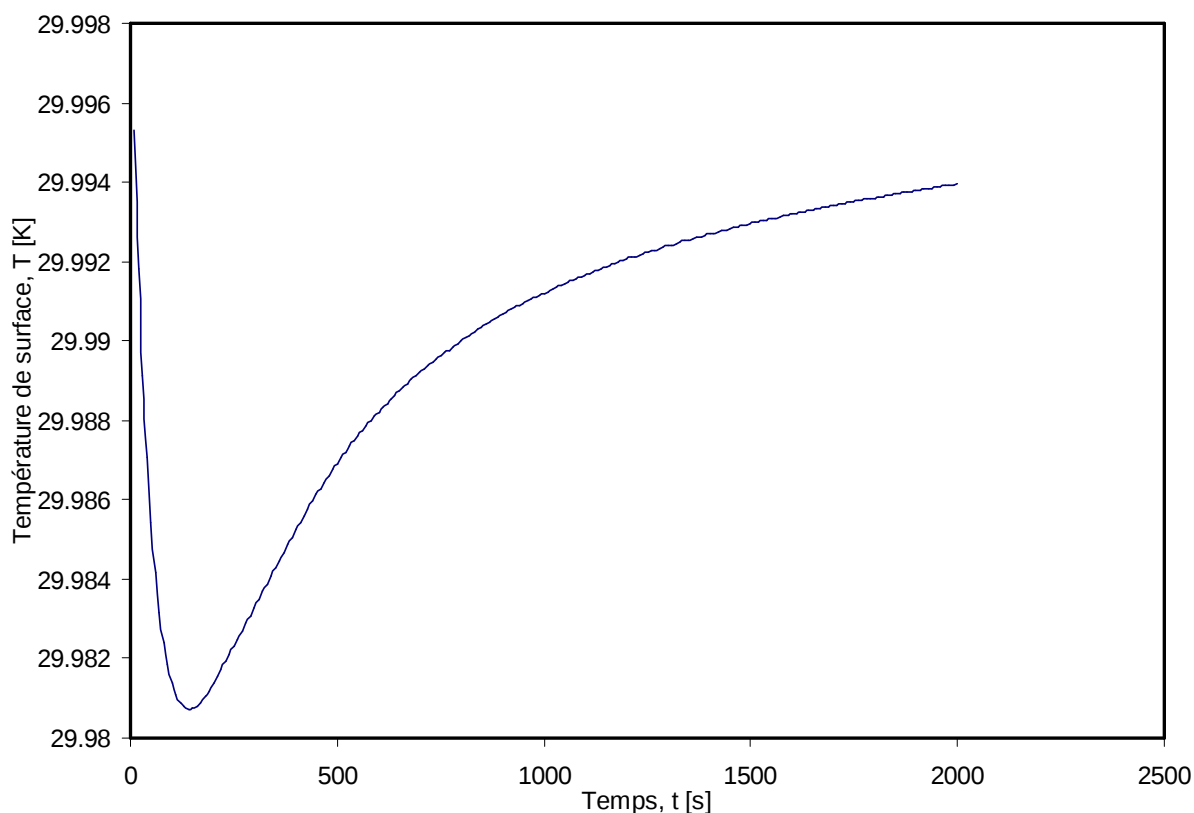


FIG. 4.13 – Evolution du profil de température pour l'eau

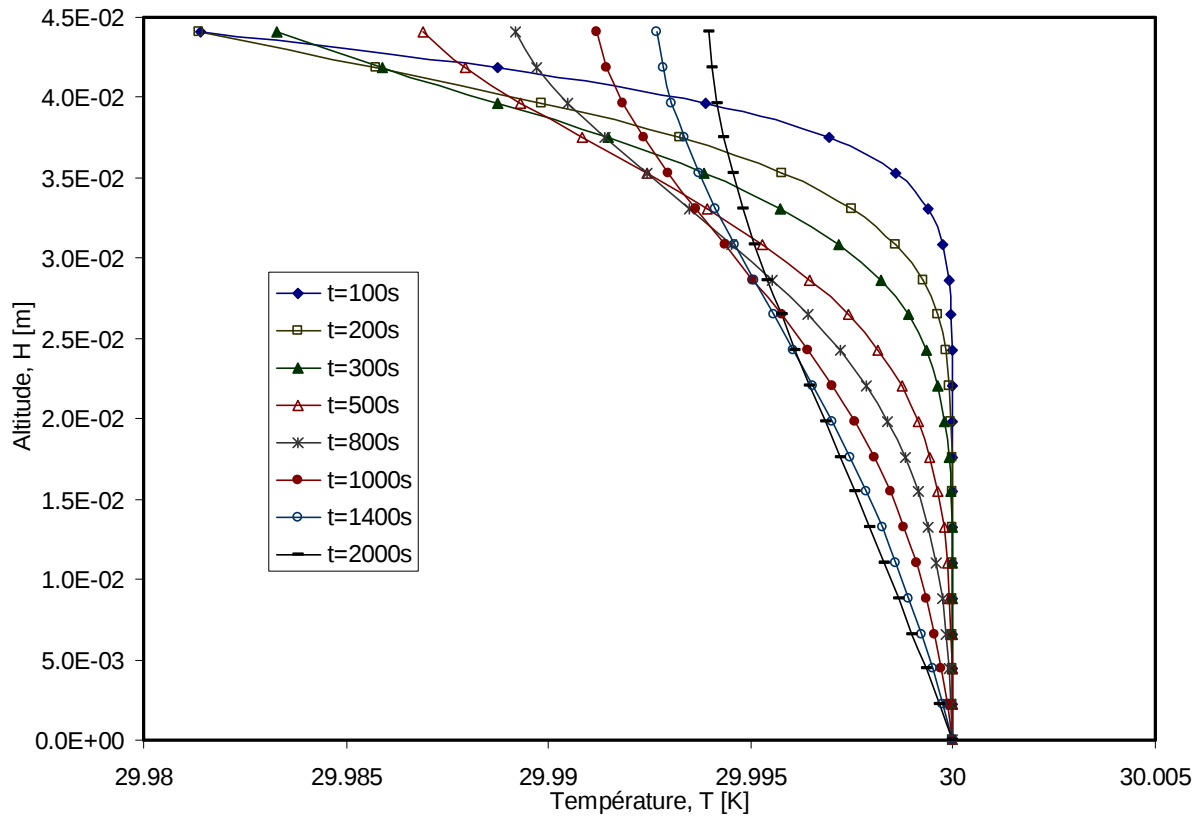


FIG. 4.14 – Evolution de la température de surface

4.2.6 Expérience de changement de phase du TCE à surface plane à diverses pressions

On souhaite étudier l'influence de la pression sur le coefficient de changement de phase défini par (4.5) dans le cas du TCE pur. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau (4.2) pour différentes valeurs de la pression totale de la phase gazeuse lors de l'expérience, correspondant à différentes valeurs de l'épaisseur de la lame d'air au dessus du liquide.

Température [K]	Pression totale de la phase gazeuse [Pa]	Hauteur de diffusion, h [cm]
30	92614	1,28
30	66807	1,98
30	36617	4,78

TAB. 4.2 – Valeurs caractéristiques des expériences.

Calcul des distributions de P_T

La figure (4.15) donne l'évolution expérimentale de la pression totale en fonction du temps pour le TCE pour une pression de la phase gazeuse de 92 kPa. A partir de cette courbe,

la détermination de la dérivée $\frac{dP_g}{dt}$ s'obtient en suivant la démarche décrite précédemment pour l'eau

Les cinétiques simulées de la pression de vapeur, de la pression partielle moyenne de la vapeur sur toute la couche d'air et la pression partielle d'équilibre sont données pour le TCE à 92 kPa sur la figure (4.16). Les courbes pour les 2 autres essais sont analogues. On note sur cette figure qu'il n'y a pas d'équilibre à l'interface liquide-gaz.

L'analyse de la figure (4.17), qui correspond au TCE à 92 kPa, montre que l'écart maximal entre les profils de pression partielle de vapeur est inférieur à 4% pour des temps supérieurs à 400s. On peut donc admettre que les profils de pression partielle de vapeur du TCE sont plats et ne dépendent pas de z . Ceci indique qu'au dessus de ces temps, la diffusion dans l'air hors du sol n'est pas prépondérante lors du retour à l'équilibre. Les résultats sont analogues pour les 2 autres pressions testées.

Ces résultats permettent de conclure que l'intervention de la diffusion lors du retour à l'équilibre est négligeable au-delà de 400s. Nous venons de montrer que, comme pour l'eau, ce sont les phénomènes à l'interface qui déterminent la cinétique du retour à l'équilibre. Ces phénomènes peuvent être dus à un saut de la pression partielle à l'interface qui, comme on l'a vu (Fig. 4.16), peut être important, de l'ordre de 2 à 3 kPa. La chaleur latente de l'eau étant supérieure à celle du TCE, nous admettrons par la suite, au regard des résultats obtenus sur l'eau, que le champ de température au voisinage de l'interface du TCE liquide varie très peu et n'influence pas le calcul du coefficient de changement de phase.

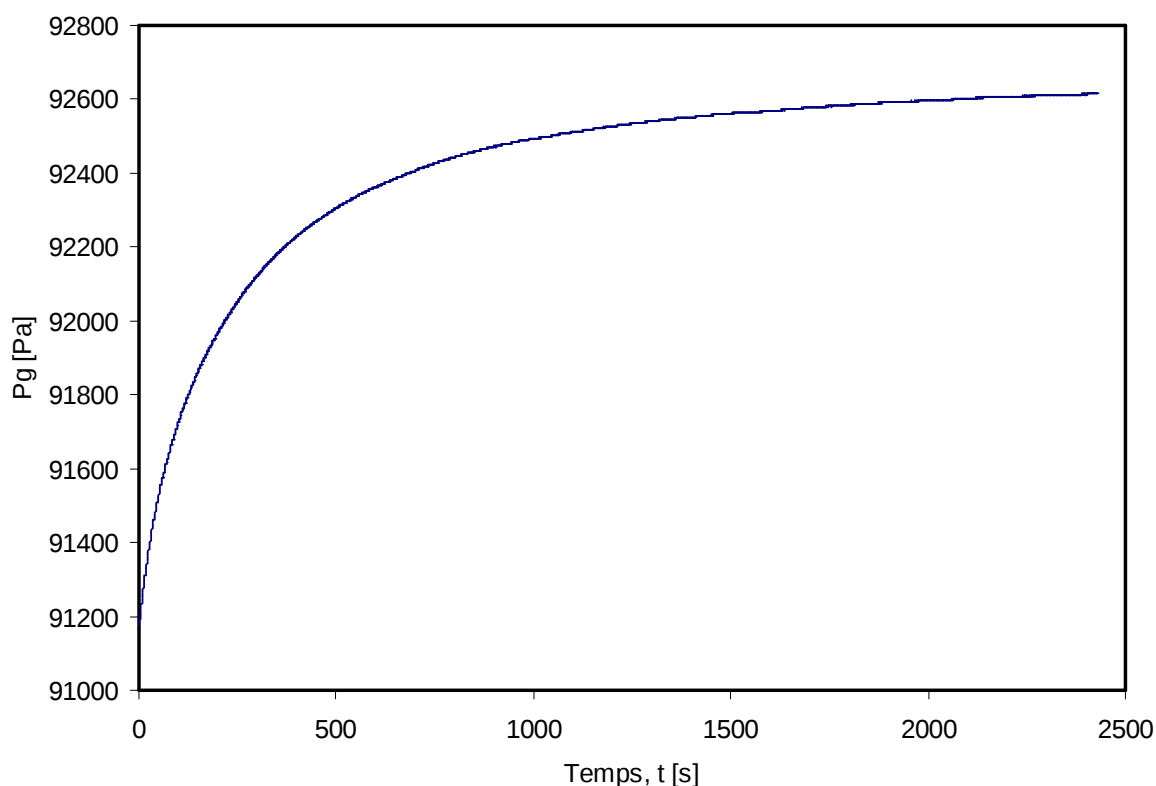


FIG. 4.15 – Evolution de la pression totale de la phase gazeuse au dessus du TCE.

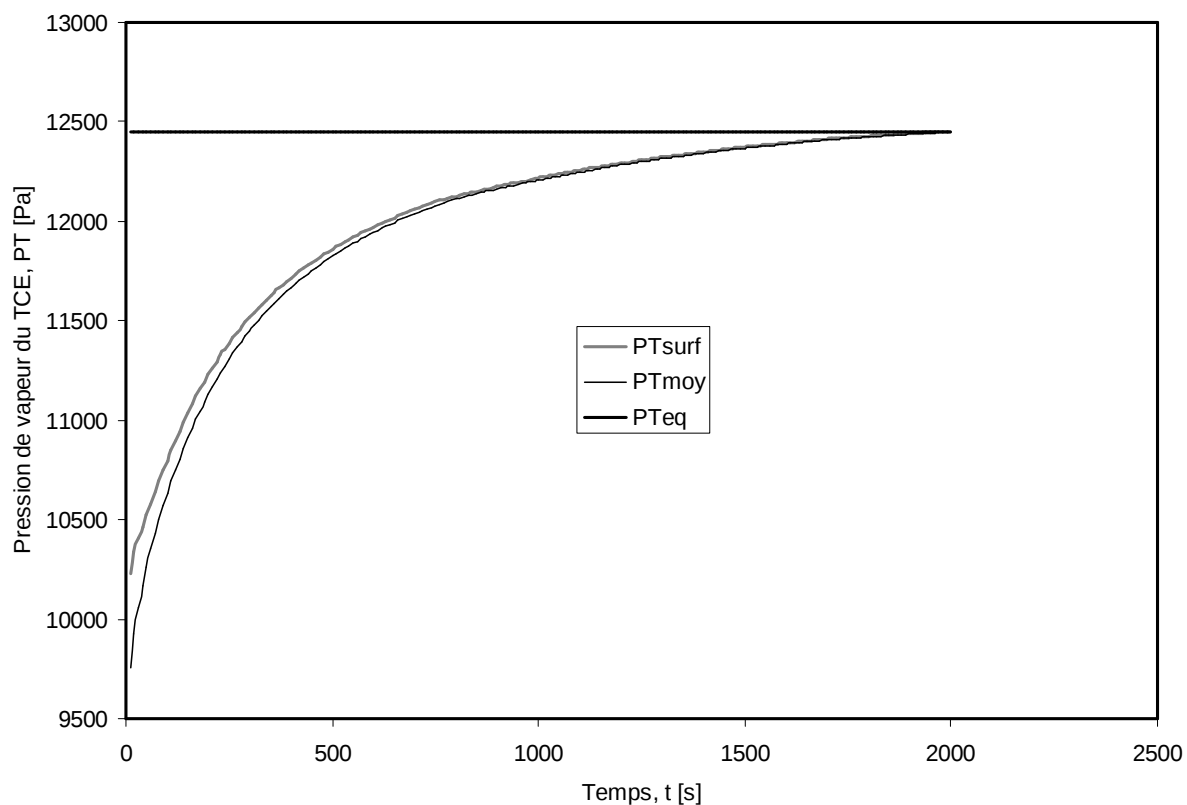


FIG. 4.16 – Variation de la pression de vapeur (P_{Tsurf}) à la surface, de la pression de vapeur moyenne (P_{Tmoy}) et de la pression de vapeur d'équilibre (P_{Teq}).

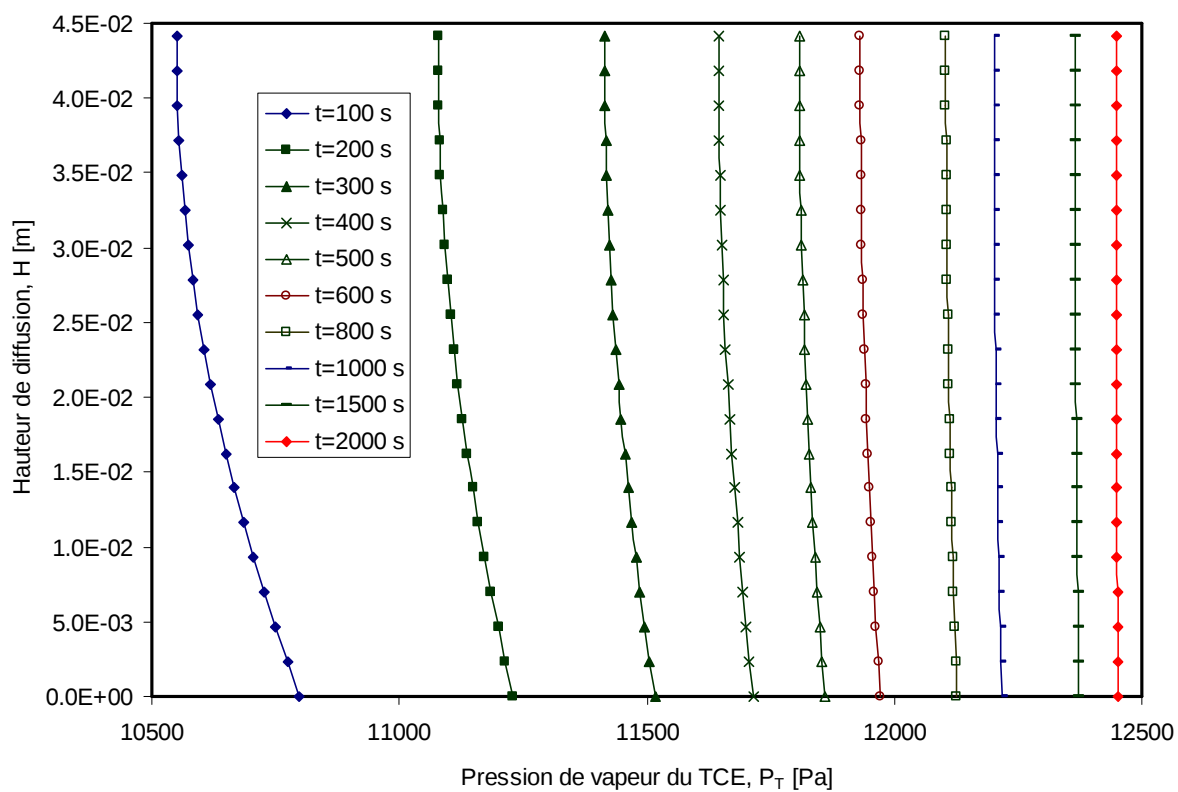


FIG. 4.17 – Evolution du profil de la pression de vapeur du TCE au dessus de la solution.

Variation du coefficient de changement de phase du TCE avec la pression

La connaissance de la pression partielle de vapeur du TCE, P_T , à l'interface liquide-gaz et de la pression d'équilibre, P_{Teq} , permet d'évaluer le potentiel chimique de part et d'autre de l'interface. D'après (2.73), le flux de changement de phase surfacique, J_s , s'écrit :

$$J_s = -L_T \frac{R}{M_T} \ln \left(\frac{P_T(z=0, t)}{P_{Teq}} \right) \quad (4.37)$$

Les résultats expérimentaux sur les 3 pressions de vapeur de la phase gazeuse permettent d'évaluer $P_T(z=0, t)$. En faisant un bilan de masse dans le système on obtient la relation suivante :

$$\frac{M_T}{RT} hS \frac{dP_g}{dt} = -L_T \frac{R}{M_T} \ln \left(\frac{P_T(z=0, t)}{P_{Teq}} \right) S \quad (4.38)$$

Cette relation permet de tracer le flux du TCE donné par :

$$flux = \frac{M_T}{RT} h \frac{dP_g}{dt} \quad (4.39)$$

en fonction de la force donnée par :

$$force = -\frac{R}{M_T} \ln \left(\frac{P_T(z=0, t)}{P_{Teq}} \right) \quad (4.40)$$

Cette relation est représentée sur la figure (4.18) pour les trois pressions étudiées. On retrouve la forme mise en évidence sur les sols pour l'eau : une partie linéaire au voisinage de l'équilibre caractérisée par un coefficient L_T constant suivie par une partie fortement non linéaire lorsqu'on s'éloigne de l'équilibre. Le rapport flux/force représentant la pente de la droite permet d'évaluer le coefficient L_T . Le tableau (4.3) donne ces différentes valeurs en fonction de P_g dans la partie linéaire.

L_T [kg.m ⁻² .s ⁻¹]	P_g [Pa]	Incrément de Pression, ΔP [Pa]
1,849 x10 ⁻⁶	92614	1441
7,399x10 ⁻⁷	66807	1397
3,3939x10 ⁻⁷	36617	1346

TAB. 4.3 – Valeurs du coefficient L_T proche de l'équilibre.

La variation du coefficient L_T en fonction de P_g est donnée sur la figure (4.19). A cause du faible nombre de points, on se réserve de dégager une tendance générale. Cependant, pour le TCE le coefficient L_T décroît avec la pression. Des études supplémentaires seront nécessaires pour pouvoir déterminer la loi de décroissance du coefficient de changement de phase du TCE

en fonction de la pression. Des études de cette dépendance pour d'autres liquides tels que l'eau ou l'heptane sont en cours.

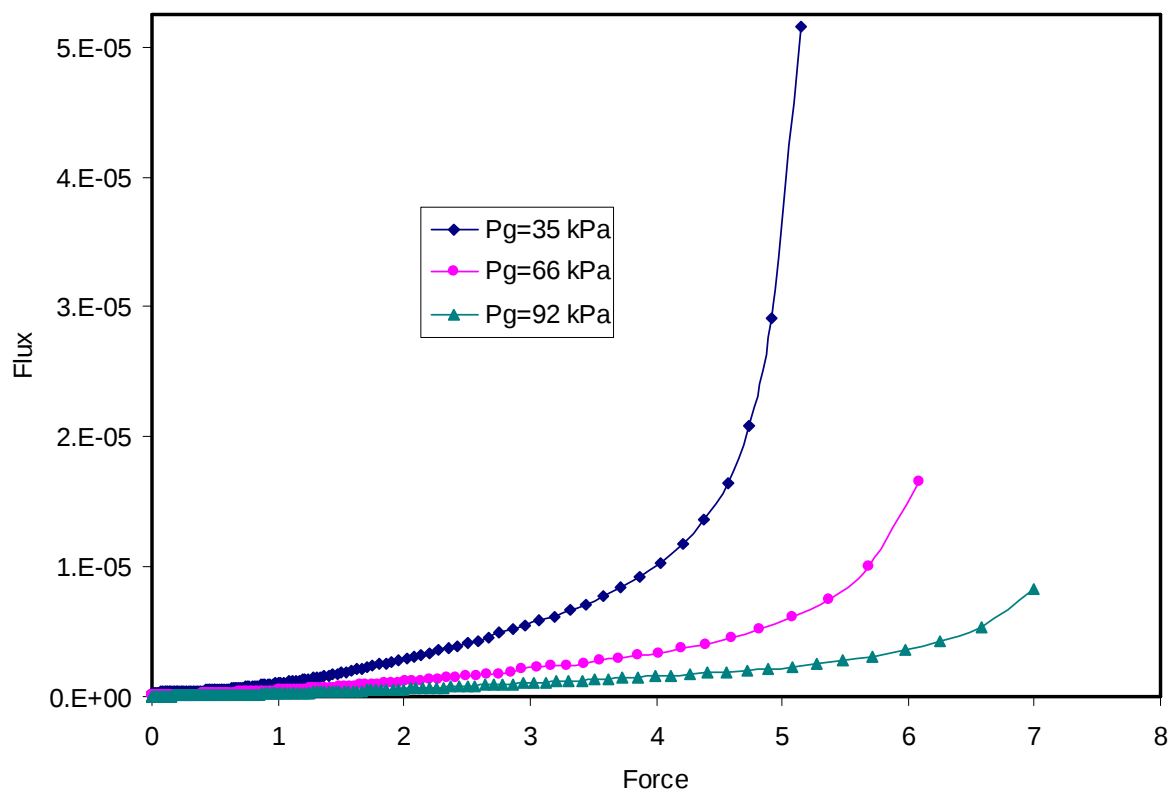


FIG. 4.18 – Variation du flux en fonction de la force thermodynamique.

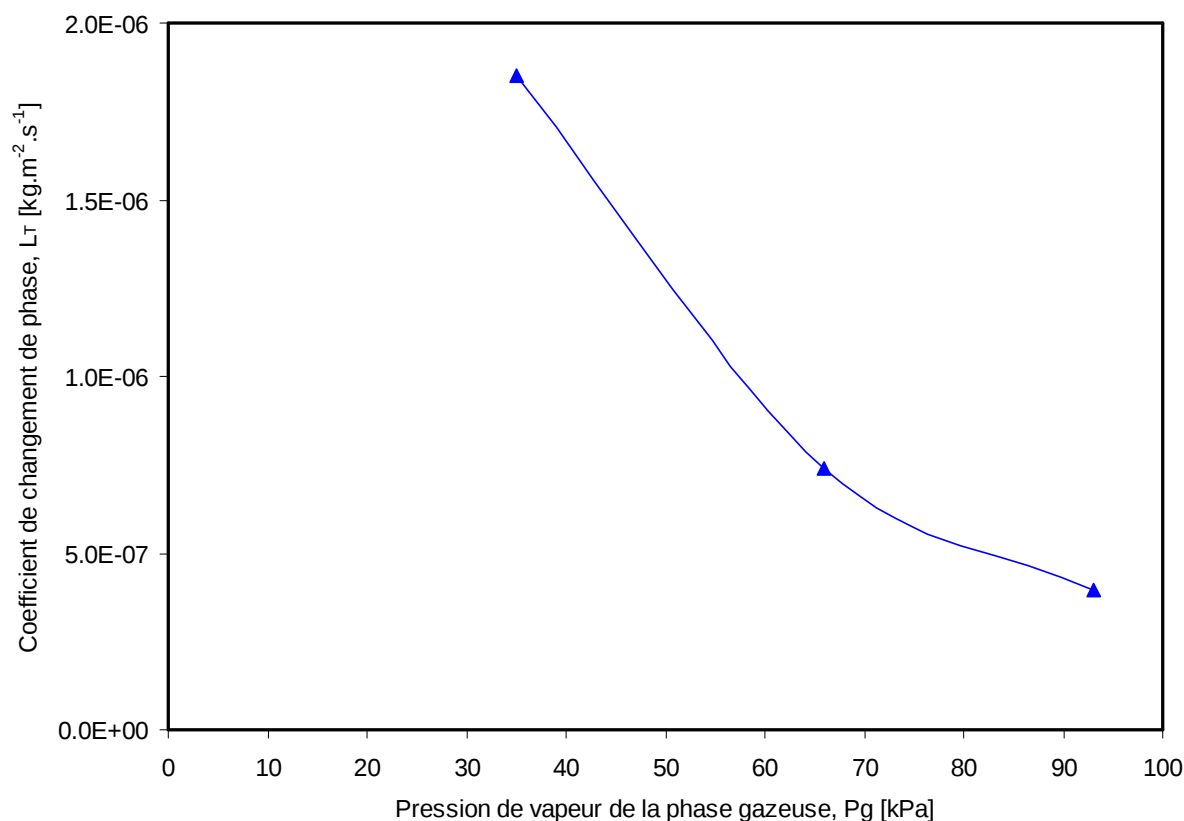


FIG. 4.19 – Variation du coefficient L_T en fonction de P_g .

4.3 Changement de phase dans un sol pour l'heptane et le TCE dans le domaine proche de l'équilibre.

Le modèle numérique qui sera présenté au chapitre 5 nécessite la connaissance du coefficient de changement de phase, L_T , du TCE en fonction de la concentration et de la teneur en eau. Les travaux expérimentaux présentés ci-dessous permettront d'évaluer ce coefficient. Des essais seront également portés sur la détermination du coefficient de changement de phase de l'heptane afin de comparer la volatilité des deux composés.

D'après les résultats du paragraphe (4.2.5) et (4.2.6), nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la pression de vapeur du TCE n'est pas influencée par les phénomènes de diffusion au-delà de 400s ;
- la température ne varie pratiquement pas au cours d'un essai ; on peut donc supposer qu'elle ne joue pas un rôle prépondérant dans la cinétique de retour à l'équilibre.

En s'appuyant sur ces conclusions, nous prenons le soin de n'exploiter que la portion de la courbe correspondant à l'intervalle $[400\text{s}, t_{eq}]$ pour être sûr de ne prendre en compte que les seuls effets dus au saut de pression partielle à l'interface TCE liquide-gaz.

4.3.1 Résultats sur du TCE pur dans un sol aux températures de 20° et 30°C

Les coefficients de changement de phase associés au TCE pur à 30°C et à 20°C sont donnés sur les figures (4.20) et (4.21) pour différentes pressions de la phase gazeuse en fonction de la teneur en TCE liquide dans le sol. Les courbes présentent une allure similaire à celle obtenue avec de l'eau pure. Pour toutes les courbes, on s'aperçoit que le maximum est atteint pour une teneur en TCE de 1,5% environ. Pour des teneurs inférieures à 1,5%, les effets hygroscopiques liés à l'adsorption du composé sur la phase solide deviennent importants. L'énergie de liaison a pour effet de ralentir la cinétique d'évaporation. Au-delà de 1,5%, on peut interpréter la décroissance comme étant une diminution de la surface interfaciale liquide/gaz participant au changement de phase. Ses valeurs sont nettement supérieures à celles de l'eau et met ainsi clairement en évidence le caractère plus volatil du TCE par rapport à l'eau.

On remarque également que L_T décroît quand la pression augmente et ce, indépendamment de la température comme le montrent les figures (4.20) et (4.21). Cette tendance est confirmée par les résultats obtenus lors de l'étude du changement de phase à surface plane (Fig. 4.19). Les études menées par [Lozano \[2007\]](#) sur l'eau dans le sol avaient montré que le coefficient L de l'eau croît lorsque la pression augmente. Ces résultats ne remettent pas forcément en question l'applicabilité de l'approche phénoménologique adoptée dans ce chapitre sur la loi de changement de phase du TCE. En guise de comparaison notons que, pour le TCE, le maximum du coefficient de changement de phase est obtenu pour une teneur de 1,5% environ, ce qui représente 37,5% de la limite hygroscopique qui est de 4% de teneur en TCE. Or, les résultats sur le coefficient de changement de phase obtenus avec l'eau établissent que ce maximum est atteint à la limite même du domaine hygroscopique c'est-à-dire pour une teneur en eau de 7% environ. Cette différence de comportement serait probablement liée au caractère particulièrement très volatil du TCE dont la pression de vapeur saturante est environ 4 fois plus grande que celle de l'eau.

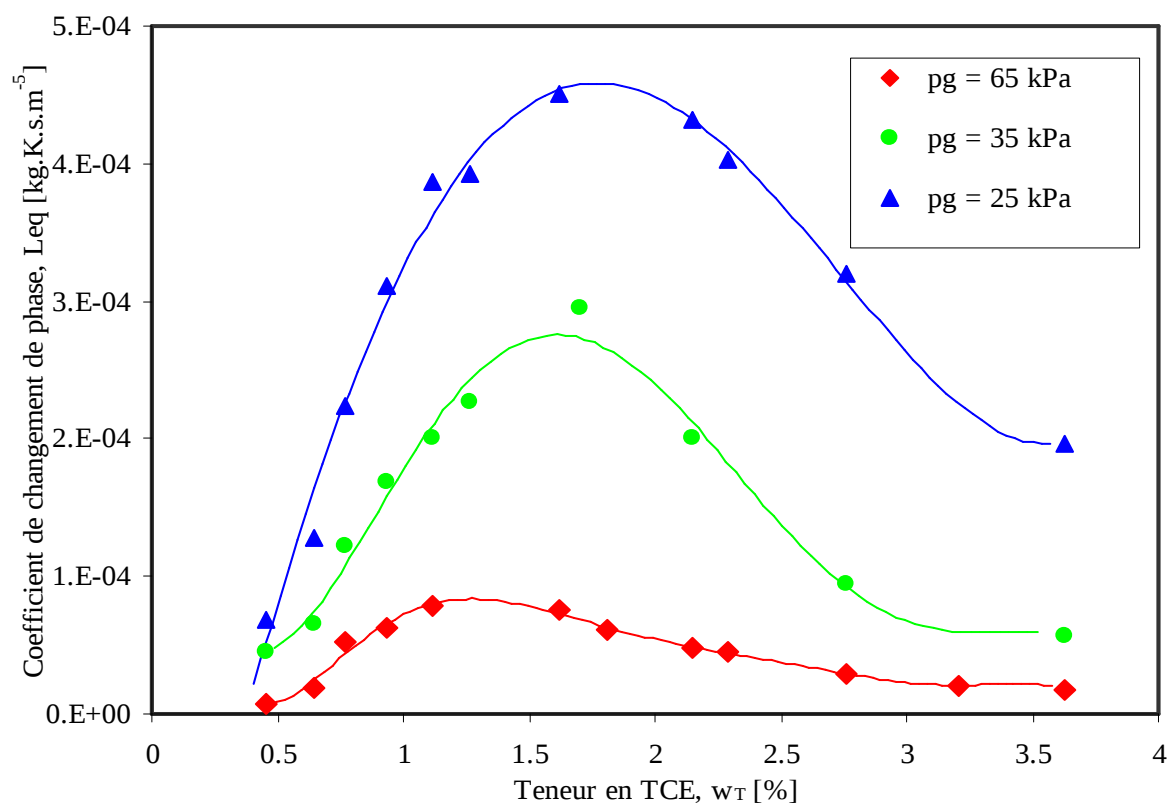


FIG. 4.20 – Coefficient phénoménologique de changement de phase du TCE à différentes pressions de la phase gazeuse pour $T=30^\circ\text{C}$.

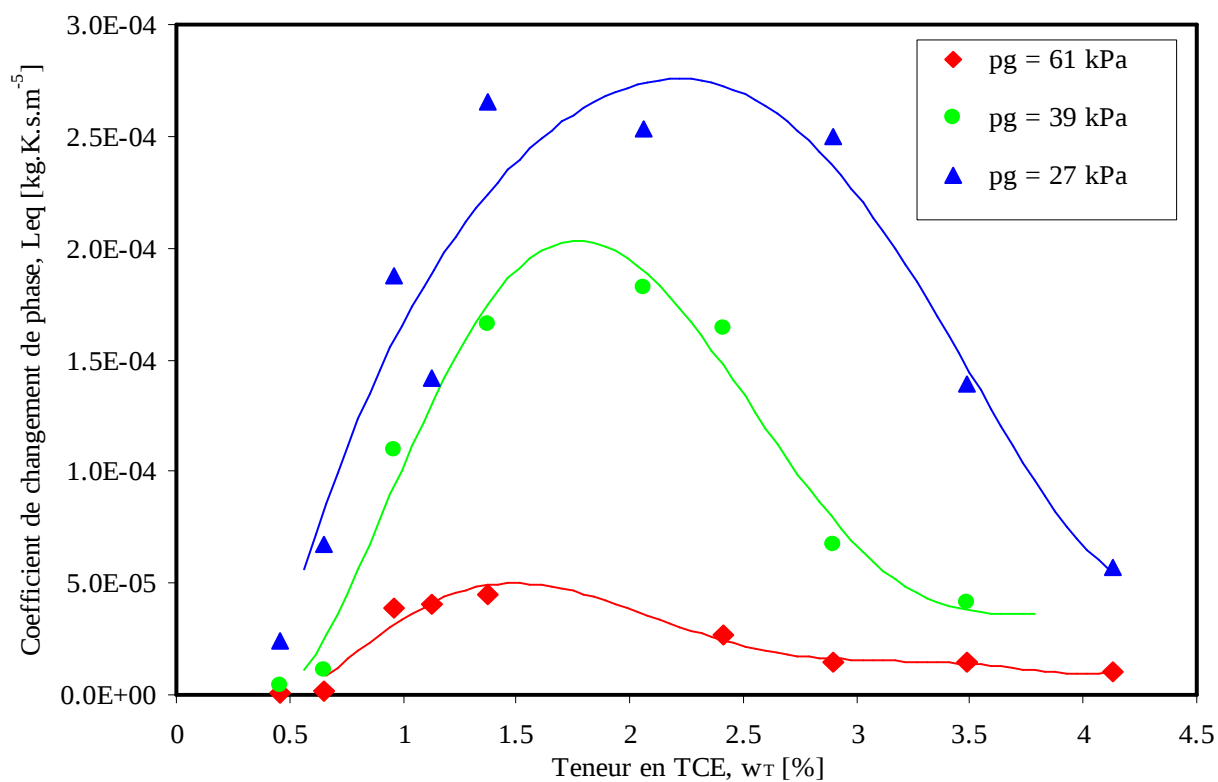


FIG. 4.21 – Coefficient phénoménologique de changement de phase du TCE à différentes pressions de la phase gazeuse pour $T=20^\circ\text{C}$.

4.3.2 Influence de la température sur le coefficient de changement de phase

Afin d'étudier l'influence de la température sur les mécanismes d'évaporation, nous superposons sur la figure (4.22) les coefficients de changement de phase du TCE à 20°C et à 30°C pour une pression de 61 kPa.

Les résultats laissent apparaître un écart relativement important entre les deux courbes et montrent que la vitesse d'évaporation du TCE est plus importante à 30°C qu'à 20°C ; autrement dit, la vitesse de volatilisation du TCE croît avec la température. Il faut noter que cette propriété avait été également observée pour l'eau [Ruiz, 1998 ; Chammari, 2002 ; Lozano, 2007]. Ce résultat n'est pas étonnant car l'augmentation de température favorise généralement les phénomènes physico-chimiques.

Les deux courbes atteignent leur maximum pour une teneur en TCE de 1,5% conformément à ce qui a été montré précédemment. On peut voir sur la figure (4.22) que toutes les courbes de changement de phase du TCE pur présentent une même allure et atteignent leur maximum pour une teneur en TCE de 1,5% qui semble indépendante de la température et de la pression.

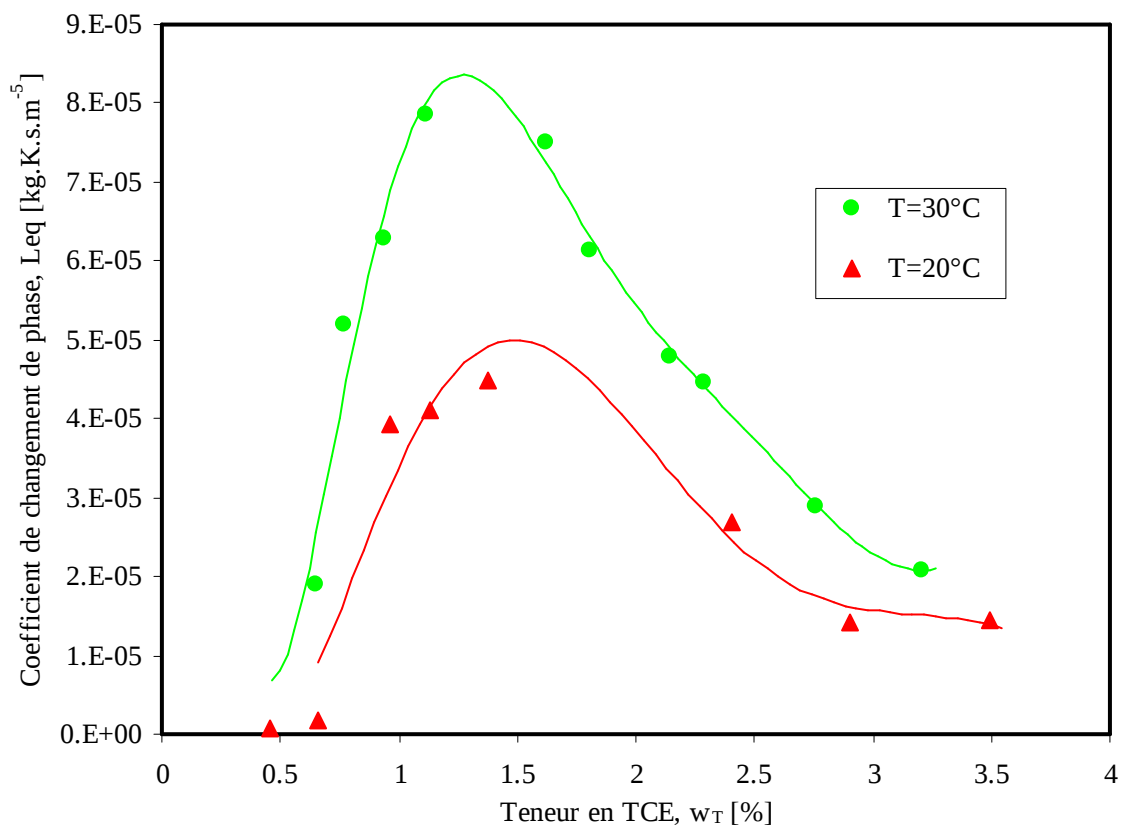


FIG. 4.22 – Comparaison des coefficients phénoménologiques de changement de phase du TCE à deux températures différentes pour $P_g=61$ kPa.

4.3.3 Comparaison des coefficients de changement de phase de l'eau, de l'heptane et du TCE

Nous superposons (Fig. 4.23) les coefficients de changement de phase, L_{eq} , de l'eau, de l'heptane et du TCE dans le domaine linéaire. On s'aperçoit que la courbe de l'eau semble se confondre avec l'axe des abscisses tandis que celle du TCE est nettement au dessus. Ces résultats traduisent bien le fait que dans l'ordre de volatilité croissante on a l'eau, l'heptane et le TCE. En effet, on sait qu'un composé est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur saturante est plus grande. D'après les résultats du chapitre 3, à température identique, $P_{veq} < P_{Heq} < P_{Teq}$ ce qui est en accord avec les résultats de la figure (4.23).

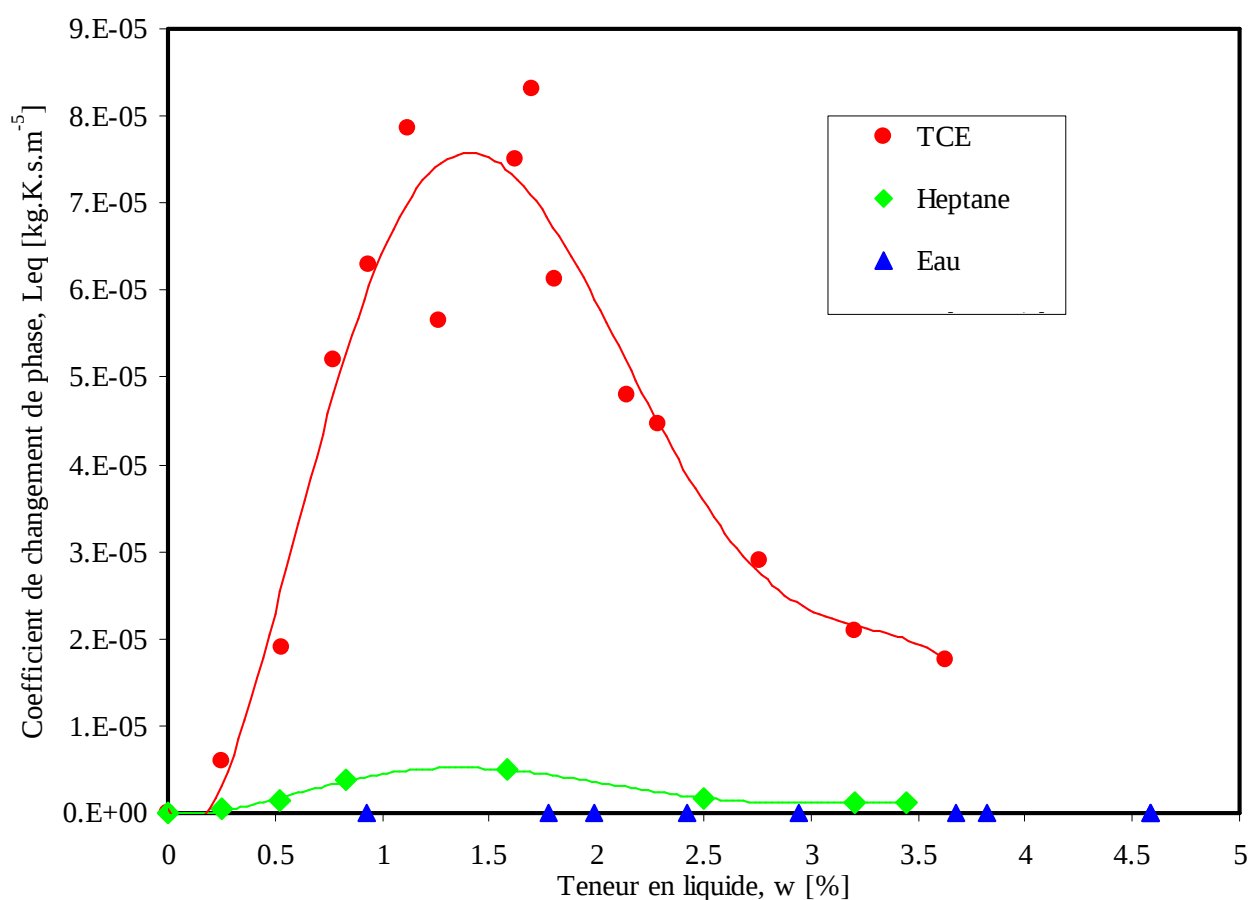


FIG. 4.23 – Courbe comparative du coefficient de changement de phase de l'heptane et du TCE pour une pression de 61 kPa.

Ces résultats semblent nous apporter des informations non négligeables sur l'une des raisons de la persistance des pesticides dans les sols. En effet, on sait d'après les résultats de la figure (4.23) que le coefficient de changement de phase d'un composé est d'autant plus important que sa pression de vapeur d'équilibre, pour une température donnée, est importante. On sait aussi d'après le tableau (1.9) que la pression de vapeur d'équilibre des pesticides est de l'ordre du milli pascal ce qui veut dire que le coefficient de changement de phase des pesticides serait très faible. Par conséquent, si on ne tient pas compte des mécanismes de dégradation chimique ou biologique des pesticides, on s'aperçoit, du fait éventuellement de leur faible pression de vapeur que leur vitesse d'évaporation serait relativement faible augmentant ainsi leur cycle de vie dans le sol.

4.3.4 Changement de phase dans un sol pour le TCE dans le domaine loin de l'équilibre.

A partir de la méthode par dérivation, nous avons pu déterminer le coefficient de changement de phase du TCE dans le domaine loin de l'équilibre. Nous présentons sur les figures (4.24) et (4.25) respectivement l'opposé de la pente k de la droite et du rapport r en fonction de la teneur en TCE. Les résultats de la figure (4.24) montrent que la pente peut être approximée par une fonction polynomiale de degré 2 donnée par :

$$k = 1.752310^{-4} w_T^2 - 1.0078710^{-3} w_T \quad (4.41)$$

La quantité r qui marque la limite entre le domaine loin et proche de l'équilibre vaut 0.9938. Ceci indique que le domaine de validité de la TPI linéaire est très réduit.

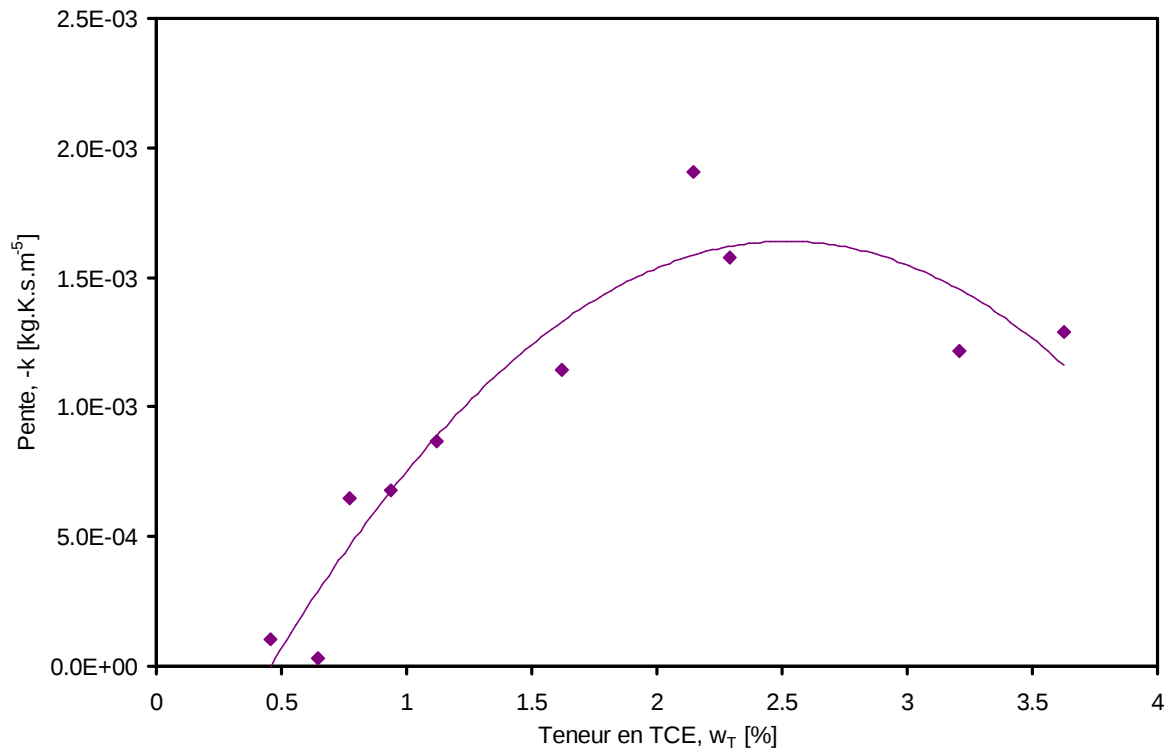


FIG. 4.24 – Variation de l'opposé de la pente en fonction de la teneur en TCE

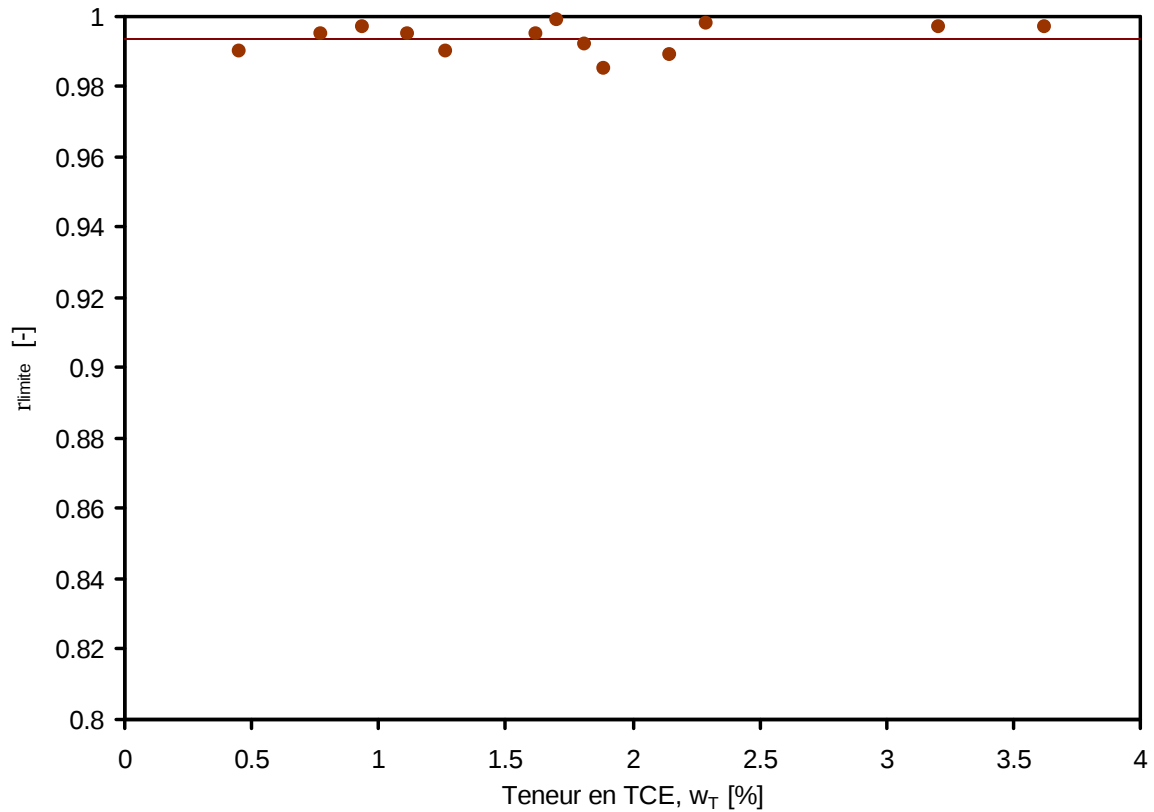


FIG. 4.25 – Limite du voisinage de l'équilibre en fonction de la teneur en TCE.

4.4 Changement de phase du TCE dissout dans un sol

Le dispositif expérimental présenté au chapitre 3 n'a pas permis d'étudier l'évaporation du TCE en solution dans le sol. Bien que la concentration en TCE dans l'eau du sol puisse être fixée, lors de la manipulation, il y a une forte évaporation du TCE et il est impossible avec le protocole actuel de maîtriser la concentration de TCE.

Pour modéliser le changement de phase du TCE dissout, on adopte la relation suivante :

$$\hat{\rho}_T = -L_T \frac{R}{M_T} \ln \left(\frac{P_T}{P_{Teq}} \right) \quad (4.42)$$

où

$\hat{\rho}_T$ est la masse de TCE évaporée par unité de volume et de temps ;

M_T est la masse molaire du TCE ;

L_T est le coefficient phénoménologique de changement de phase du TCE ;

P_T est la pression partielle de TCE gazeux ;

P_{Teq} est la pression partielle du TCE en équilibre avec la solution du TCE.

On a montré au chapitre 3 que, dans le sol, P_{Teq} obéit à la loi de Henry :

$$P_{Teq} = K_H^s C_T \quad (4.43)$$

où C_T est la concentration du TCE en phase aqueuse dans le sol.

Pour utiliser (4.42), il faut connaître la variation du coefficient L_T en fonction de la teneur en eau du sol et de la concentration du TCE. Vu la difficulté expérimentale, on est conduit à faire des hypothèses sur la forme de $L_T(w, C_T)$. Deux approches ont été envisagées basées sur des hypothèses.

Approche 1

Les hypothèses émises sont les suivantes :

H1 : l'activité de l'eau dans le sol ne dépend pas de la présence du TCE. Cette hypothèse a été validée au chapitre 3. La figure (3.20) montre en effet que l'activité de l'eau n'est pas modifiée par la présence du TCE ;

H2 : l'évaporation du TCE est beaucoup plus rapide que celle de l'eau. Ceci est illustré sur la figure (4.23). Dans ces conditions, lors d'une expérience, on peut négliger l'évaporation de l'eau devant celle du TCE.

Les deux hypothèses à la base de cette approche sont satisfaisantes. Cependant, on s'est heurté à des difficultés expérimentales comme indiquées ci-dessus.

Approche 2

H3 : on suppose que l'évaporation du TCE dans le sol n'est pas influencée par la présence d'eau. Dans ces conditions, le coefficient L_T est donné (Fig. 4.20) et (Fig. 4.21). Cette hypothèse peut paraître discutable ; elle est cependant adoptée en attendant de résultats expérimentaux nouveaux.

Le coefficient de changement de phase du TCE dans le sol est approximée par :

$$L_T(w_T) = a_1 w_T^8 + a_2 w_T^7 + a_3 w_T^6 + a_4 w_T^5 + a_5 w_T^4 + a_6 w_T^3 + a_7 w_T^2 + a_8 w_T \quad (4.44)$$

où

$$\begin{aligned} a_1 &= 3.7837 \times 10^{-1}; \\ a_2 &= 2.5524 \times 10^{-8}; \\ a_3 &= -3.1406 \times 10^{-7}; \\ a_4 &= 1.4367 \times 10^{-6}; \\ a_5 &= -2.8576 \times 10^{-4}; \\ a_6 &= 1.9154 \times 10^{-2}; \\ a_7 &= 4.2749 \times 10^{-1}; \\ a_8 &= 4.2625 \times 10^{-4}; \end{aligned}$$

ce qui conduit d'après la relation :

$$w_T = \frac{C_T w}{\rho_e^*} \quad (4.45)$$

à l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
L_T(w, C_T) = & a_1 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^8 + a_2 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^7 + a_3 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^6 + a_4 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^5 \\
& + a_5 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^4 + a_6 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^3 + a_7 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^2 + a_8 \frac{C_T w}{\rho_e^*}
\end{aligned} \tag{4.46}$$

C'est la relation (4.46) qui sera utilisée par la suite dans notre modèle.

4.5 Conclusion

En utilisant l'activimètre, nous avons montré qu'il est possible de déterminer les cinétiques d'évaporation d'un composé volatil. Des tests effectués sur plusieurs solutions aqueuses d'activités différentes ainsi que sur du TCE pur ont servi d'interface de validation de la méthode proposée. En mettant en évidence la faible influence de la diffusion et de la température de surface sur la pression de vapeur du composé, nous avons pu déterminer les coefficients de changement de phase de l'heptane et du TCE. L'ensemble des résultats montrent que l'approche phénoménologique adoptée pour le changement de phase s'applique aussi au TCE et permettent de mettre en évidence le caractère plus volatil du TCE par rapport à l'eau et l'heptane. Il ressort de cette étude que le coefficient L_T du TCE augmente avec la température et décroît avec la pression totale de la phase gazeuse.

Pour terminer, nous soulignons que la forte volatilité du TCE fait qu'il serait très difficile d'envisager une étude expérimentale à grande échelle in situ ou sur des colonnes de sol tant les quantités de TCE impliquées sont infimes. En effet, les pertes par volatilisation, lors de l'opération de préparation de l'échantillon peuvent induire des erreurs énormes dans le bilan final. Nous proposons pour cela, dans la suite, une étude de modélisation qui va utiliser divers paramètres phénoménologiques obtenus précédemment avec l'activimètre.

Chapitre 5

Modélisation numérique et validation expérimentale

Sommaire

5.1	Introduction	164
5.1.1	But de l'étude de simulation	164
5.1.2	Ecriture d'un modèle mathématique	165
5.1.3	Méthode des volumes finis	165
5.2	Définition du système, hypothèses, choix des variables, équations du modèle .	166
5.2.1	Définition du système	166
5.2.2	Equation du modèle	167
5.3	Discretisation des équations de transport	170
5.3.1	Discretisation de l'équation de transfert d'eau liquide	172
5.3.2	Discretisation de l'équation de transfert de la vapeur d'eau	174
5.3.3	Discretisation de l'équation de transfert du TCE en phase aqueuse	175
5.3.4	Discretisation de l'équation de transfert de la vapeur du TCE	177
5.3.5	Conditions initiales.....	177
5.3.6	Conditions aux limites	178
5.4	Résultats expérimentaux et validation du modèle numérique :	
	cas du transfert d'eau seule.....	180
5.4.1	Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées.....	181
5.4.2	Comparaison entre profils expérimentaux et simulés	182
5.5	Simulation numérique des phénomènes d'atténuation naturelle du TCE	
	dans la couche superficielle d'un sol à faible teneur en eau	186
5.5.1	Présentation du système et programme de simulation	186
5.5.2	Effet de la teneur en eau initiale, w_0	187
5.5.3	Effet de la concentration initiale en TCE, C_{T0}	188
5.5.4	Effet de la hauteur de colonne de sol	191
5.5.5	Vérification de l'hypothèse de l'équilibre local : étude paramétrée	194
5.5.6	Importance de la prise en compte du changement de phase du TCE.....	197
5.5.7	Influence de la constante de Henry : application à quelques pesticides	198
5.6	Conclusion	201

Au cours de ces deux dernières décennies, les travaux de modélisation et de simulation numérique dans le but de comprendre le comportement des systèmes complexes se sont intéressés aux milieux poreux de façon générale. Ce champ d'investigation va immédiatement s'élargir à l'étude des sols quelques années plus tard avec les nouveaux défis d'élaboration et de mise en place de nouvelles perspectives de développement durable et de protection de l'environnement à savoir les problèmes de conservation et de pollutions environnementales des sols.

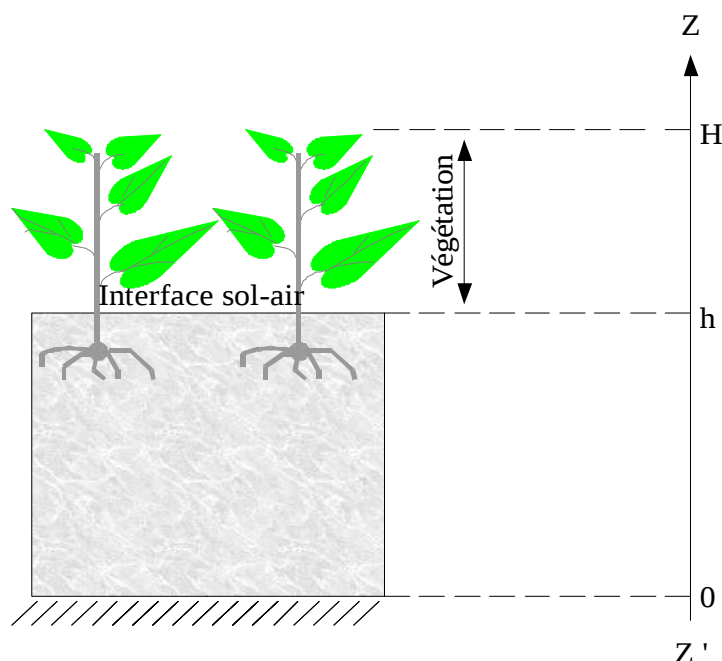


FIG. 5.1 – Schéma du modèle de simulation

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de la zone non saturée, du sol, constituée par la partie superficielle du sol qui interagit avec l'atmosphère (Fig. 5.1). Il s'agira d'étudier les mécanismes d'atténuation naturelle du TCE. Nous montrerons, en prenant en compte dans le modèle tous les paramètres phénoménologiques que nous avons déterminés dans les chapitres précédents, comment les effets hygroscopiques peuvent modifier le comportement d'un composé organique volatil dissout dans la phase aqueuse du sol et peuvent remettre ainsi en question les hypothèses classiques admises jusqu'à ce jour.

5.1 Introduction

5.1.1 But de l'étude de simulation

Après leur utilisation, les polluants organiques volatils se présentent essentiellement sous deux formes (aqueuse et gazeuse) et le passage entre la phase liquide et la phase vapeur est appelé changement de phase. Nous avons montré que les travaux antérieurs consacrés au transfert des pesticides et à l'étude de la pollution des sols par les composés organiques volatils (COV) ont, soit concernés la zone saturée du sol, soit ne tiennent pas compte d'un certain nombre de mécanismes qui, pourtant peuvent avoir un effet non négligeable dans les processus de transfert. Dans cette partie du sol, le caractère libre de l'eau rend possible l'application des lois classiques d'équilibre, entre la phase liquide et la phase gazeuse, connues jusqu'à ce jour. Dans les régions arides en revanche, les faibles teneurs en eau se

traduisent par des effets hygroscopiques ; l'eau se retrouve partiellement adsorbée sur la phase solide ce qui modifie fortement ses propriétés mécaniques et thermodynamiques. Or, des études récentes ont montré que les effets hygroscopiques modifient les lois d'équilibre à l'interface liquide-gaz et les mécanismes de transfert d'eau [Lozano, 2007, Ouédraogo, 2008] ce qui nous laisse penser qu'il pourrait en être de même pour les composés volatils dissous dans l'eau.

Ainsi, après avoir étudié les mécanismes de retour à l'équilibre du TCE ainsi que d'autres paramètres physiques du TCE au chapitre 4, nous allons à présent utiliser tous ces paramètres dans un modèle numérique qui va nous permettre de décrire les processus de transfert lors de l'atténuation naturelle du TCE dans un sol aride.

5.1.2 Ecriture d'un modèle mathématique

L'objectif d'un modèle numérique est de simuler le comportement d'un système physique. La description correcte d'un système physique constitue un préalable à toute modélisation numérique. Il est donc essentiel d'identifier avec soin et précision les différentes composantes caractérisant le comportement d'un système afin de pouvoir décrire correctement le problème physique à étudier. Les points suivants sont essentiels pour aider à la préparation d'un modèle [Dhatt et Sergent, 2005]:

- *Choix des phénomènes* : pour chaque type de problème, il faut identifier les phénomènes physiques élémentaires essentiels mis en jeux,
- *Choix des variables de description* $u(x, y, z, t)$: il faut identifier les variables qui caractérisent le comportement du système. Par exemple, pour un problème d'élasticité, on choisit les déplacements et les contraintes. Pour les milieux complexes, ce choix est compliqué,
- *Choix de la géométrie* : pour certains problèmes, la géométrie est bien définie a priori, ce qui n'est pas le cas pour la simulation des systèmes réels. Il est possible aussi que la géométrie soit variable à différents instants. En plus, il faut choisir si le comportement est uni-, bi- ou tri- dimensionnel, soit : $u(x,y,z,t)=u(x,t)$, $u(x,y,t)$ ou $u(x,y,z,t)$,
- *Loi de conservation* : la plupart du temps, le comportement est régi par des lois universelles de conservation qui peuvent être de plusieurs ordres : conservation des efforts (équilibre), conservation de la quantité de mouvement, conservation de la masse, conservation de l'énergie, etc.,
- *Loi de comportement* : il est important de choisir correctement les lois de comportement relatives aux différents phénomènes élémentaires. Dans le cas des sols, ces lois de comportement concernent le mouvement des phases et des constituants, le changement de phase, la diffusion et la relation contrainte-déformation si on prend en compte la déformation du sol
- *Conditions aux limites et conditions initiales* : Un choix correct des conditions aux limites et des conditions initiales est déterminant pour la convergence vers la solution du problème réel.

5.1.3 Méthode des volumes finis

Trois grandes familles de méthodes sont souvent utilisées dans la littérature pour la résolution numérique des problèmes ; on peut citer :

- la méthode des Différences Fines (DF) ;
- la méthode des Volumes Finis (VF) ;
- la méthode des Eléments Finis (EF).

La méthode des volumes finis que nous allons utiliser par la suite s'inscrit dans la lignée des méthodes développées au cours des dernières décennies pour la résolution des problèmes complexes notamment dans les sciences de l'ingénieur. Elle est reconnue comme étant une méthode efficace pour la résolution des équations de conservation non linéaires. En revanche la méthode des éléments finis, elle, s'appuie toujours sur une formulation variationnelle de l'équation aux dérivées partielles. Le principe consiste à remplacer l'équation aux dérivées partielles par une formulation équivalente, dite variationnelle, obtenue en intégrant l'équation multipliée par une fonction quelconque, dite « *fonction test* ». Sachant donc qu'il n'existe pas de formulation variationnelle pour toutes les équations aux dérivées partielles, nous n'avons pas estimé opportun d'utiliser cette méthode pour la résolution de notre problème. En outre, la méthode des volumes finis s'appuie sur la notion de conservation des flux. On dit pour cela que c'est une méthode conservative ; ce qui nous paraît intéressant pour résoudre un problème basé sur les transferts de matière où les phénomènes de transport sont exprimés sous forme de flux.

Retenons, pour terminer, que la validité d'une méthode de résolution repose sur trois fondements essentiels : la consistance, la stabilité et la convergence. Pour notre part, nous jugerons de la validité des méthodes numériques sur ces trois critères mais également en comparant les solutions obtenues à des résultats expérimentaux.

5.2 Définition du système, hypothèses, choix des variables, équations du modèle

5.2.1 Définition du système, hypothèses, choix des variables

On se limite au système sensé représenter un sol contenant une phase liquide composé d'eau et de TCE dissout et d'une phase gazeuse composée d'air, noté a , de vapeur d'eau, indicé par v , et de vapeur de TCE, indicé par T . On pose les hypothèses suivantes :

H1 : la phase solide est incompressible et chimiquement inerte,

H2 : la température est uniforme et constante,

H3 : la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits,

H4 : la phase liquide est une solution idéale diluée d'eau et de TCE,

H5 : il n'y a pas de réactions chimiques en phase liquide et gazeuse. Les seuls phénomènes physico-chimiques pris en compte sont le changement de phase liquide-gaz de l'eau et du TCE,

H6 : la pression de la phase gazeuse est uniforme, constante et égale à la pression atmosphérique. Ceci fournit une équation qui donne la masse volumique apparente de l'air.

Compte tenu de ces hypothèses, les variables choisies pour définir l'état du système se réduisent à :

w : la teneur en eau du sol (kg d'eau/kg de sol sec),

P_v : la pression partielle de vapeur d'eau (Pa),

C_T : la concentration ou la masse volumique apparente du TCE en phase liquide (kg de TCE/m³ d'eau liquide),

P_T : la pression partielle de la vapeur du TCE (Pa).

5.2.2 Equations du modèle

Nous rappelons dans cette partie les quatre équations de conservation de masse établies au chapitre 2 pour le transport d'eau et du TCE. Nous admettrons par la suite, compte tenu des faibles quantités de TCE utilisé, que le volume du liquide est pratiquement égal au volume d'eau c'est-à-dire :

$$v_{\ell e} = v_e \quad (5.1)$$

de sorte qu'on peut écrire :

$$\rho_{\ell e} = \rho_e \quad (5.2)$$

et

$$\rho_{\ell T} = \rho_{eT} \quad (5.3)$$

Dès lors, les équations de transfert binaire (eau+TCE) sont données par :

L'eau liquide

L'équation de transfert d'eau liquide s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_e)}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_e v_e)}_{\text{terme de filtration}} = \underbrace{\hat{\rho}_e}_{\text{terme source / puits}} \quad (5.4)$$

Le terme de filtration est donné par :

$$\rho_e v_e = -\frac{K_{ns}}{g} (\nabla P_e + \rho_e^* g) \quad (5.5)$$

où

$$K_{ns}(w) = K_{sat} \left(\frac{w - w_r}{w_{sat} - w_r} \right)^\lambda \quad (5.6)$$

Les paramètres K_{sat} , w_r , w_{sat} et λ sont des constantes que nous allons définir plus tard.

D'après la relation (2.83) et l'hypothèse H6, on peut écrire :

$$\nabla P_e = -\nabla s \quad (5.7)$$

Les études en adsorption et désorption ont montré qu'en équilibre thermodynamique, il y a une relation entre la succion et la teneur en eau et on peut écrire [Ouédraogo, 2008] :

$$\nabla s = -\frac{ds}{dw} \nabla w \quad (5.8)$$

Dès lors, la relation (5.5) prend la forme suivante :

$$\rho_e v_e = \frac{K_{ns}}{g} \left(\frac{ds}{dw} \nabla w - \rho_e^* g \right) \quad (5.9)$$

La masse volumique apparente de l'eau, ρ_e , et la teneur en eau, w , du sol sont liées par la relation suivante :

$$\rho_e = w \rho_s \quad (5.10)$$

On rappelle l'expression du changement de phase de l'eau :

$$\hat{\rho}_e = -L \frac{M_e}{R} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (5.11)$$

où

$$P_{veq} = a_w P_{vsat} \quad (5.12)$$

et

$$a_w = 1 - \left[\ln \left(e + \left(\frac{w}{A} \right)^B \right) \right]^C \quad (5.13)$$

Les paramètres A , B et C sont donnés pour les deux sols (Tab. 2.3).

Le coefficient phénoménologique de changement de phase, L , de l'eau est donné par :

$$L(w) = b_1 w^8 + b_2 w^7 + b_3 w^6 + b_4 w^5 + b_5 w^4 + b_6 w^3 + b_7 w^2 + b_8 w \quad (5.14)$$

où

$$\begin{aligned} b_1 &= -11274; \\ b_2 &= 5,8848 \times 10^{-1}; \\ b_3 &= -1,1478 \times 10^{-1}; \\ b_4 &= 1,0958 \times 10^{-2}; \\ b_5 &= -5,4072 \times 10^{-4}; \\ b_6 &= 1,2905 \times 10^{-5}; \\ b_7 &= -1,2034 \times 10^{-7}; \\ b_8 &= 5,3366 \times 10^{-10}; \end{aligned}$$

L'eau vapeur

L'équation de transport de la vapeur d'eau s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{ge})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot J_{ge}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{ge}}_{\text{terme source / puits}} \quad (5.15)$$

Dans cette relation, on a :

$$J_{ge} = -D_{va} \frac{M_e}{RT} \nabla P_v \quad (5.16)$$

et :

$$\hat{\rho}_{ge} = -\hat{\rho}_e \quad (5.17)$$

En supposant que la vapeur d'eau obéit à la loi des gaz parfaits on a :

$$\rho_{ge} = \frac{M_e}{RT} P_v \quad (5.18)$$

TCE en phase aqueuse

L'équation de transport du TCE en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{eT})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{eT} v_e)}_{\text{terme de filtration}} + \underbrace{\nabla \cdot J_{eT}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{eT}}_{\text{terme source / puits}} \quad (5.19)$$

En adoptant par la suite la notation :

$$\rho_{eT} = C_T \quad (5.20)$$

le terme de diffusion s'écrit :

$$J_{eT} = -D_{eT} \nabla C_T \quad (5.21)$$

et le terme source/puits est donné par :

$$\hat{\rho}_{eT} = -L_T \frac{M_T}{\phi_g(w)R} \ln \left(\frac{P_T}{P_{Teq}} \right) \quad (5.22)$$

Dans la relation (5.22) on a :

$$P_{Teq} = K_H^s C_T \quad (5.23)$$

où $K_H^s = 1002 \text{ Pam}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Le coefficient phénoménologique de changement de phase, L_T , du TCE est donné par :

$$\begin{aligned}
L_T(w, C_T) = & a_1 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^8 + a_2 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^7 + a_3 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^6 + a_4 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^5 \\
& + a_5 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^4 + a_6 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^3 + a_7 \left(\frac{C_T w}{\rho_e^*} \right)^2 + a_8 \frac{C_T w}{\rho_e^*}
\end{aligned} \tag{5.24}$$

avec

$$\begin{aligned}
a_1 &= 3.7837 \times 10^{-1}; \\
a_2 &= 2.5524 \times 10^8; \\
a_3 &= -3.1406 \times 10^7; \\
a_4 &= 1.4367 \times 10^6; \\
a_5 &= -2.8576 \times 10^4; \\
a_6 &= 1.9154 \times 10^2; \\
a_7 &= 4.2749 \times 10^{-1}; \\
a_8 &= 4.2625 \times 10^4;
\end{aligned}$$

Le TCE en phase vapeur

L'équation de transport du TCE en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{gT})}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot J_{gT}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{gT}}_{\text{terme source / puits}} \tag{5.25}$$

où :

$$J_{gT} = -D_{gT} \frac{M_T}{RT} \nabla P_T \tag{5.26}$$

et :

$$\hat{\rho}_{gT} = -\hat{\rho}_{eT} \tag{5.27}$$

5.3 Discrétisation des équations de transport

La discrétisation, basée sur la méthode des VF, est faite suivant un axe unidimensionnel (Z'Z), orienté du bas vers le haut, en choisissant les inconnues au centre des mailles comme l'indique la figure (5.2). Chaque inconnue du problème dépend de plusieurs paramètres et on obtient ainsi un système d'équations fortement non-linéaires. Les expressions réelles des fonctions n'étant pas connues, la méthode de dérivation s'appuie sur le développement de Taylor en admettant que chaque fonction est continue et dérivable sur l'intervalle d'étude.

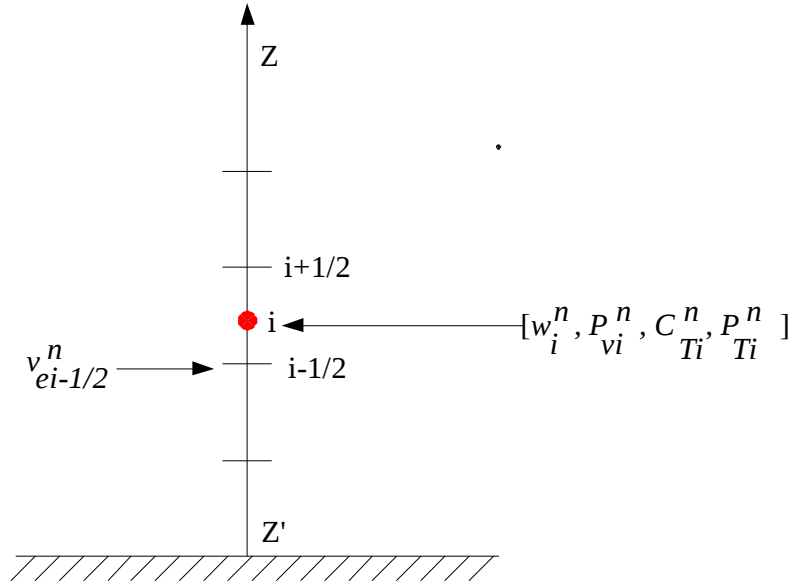


FIG. 5.2 – Discrétisation du problème

En effet, considérons une fonction f continue et dérivable sur un intervalle fermé $[a, b]$. Soit z_0 un réel quelconque appartenant au domaine de définition. Le développement de Taylor de la fonction f dans l'intervalle $[a, b]$ donne:

$$f(z + \Delta z) = f(z) + \frac{\Delta z}{1!} \frac{\partial f}{\partial z}(z) + \frac{\Delta z^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}(z) + \dots + \frac{\Delta z^n}{n!} \frac{\partial^n f}{\partial z^n} + O(\Delta z^n) \quad (5.28)$$

A l'ordre 1 du développement de Taylor (forme tronquée), cette expression prend la forme suivante :

$$f(z + \Delta z) \approx f(z) + \frac{\Delta z}{1!} \frac{\partial f}{\partial z}(z) + O(\Delta z)^2 \quad (5.29)$$

Si on néglige l'erreur de troncature qui est de l'ordre de $(\Delta z)^2$, l'expression devient :

$$f(z + \Delta z) \approx f(z) + \frac{\Delta z}{1!} \frac{\partial f}{\partial z}(z) \quad (5.30)$$

On obtient ainsi la dérivée partielle de la fonction f dans son domaine de définition.

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z) \approx \frac{f(z + \Delta z) - f(z)}{\Delta z} \quad (5.31)$$

En écrivant la formule (5.28) à l'ordre 2 en $z - \Delta z$ et $z + \Delta z$, on obtient l'expression approchée de la dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}(z) \approx \frac{f(z + \Delta z) - 2f(z) + f(z - \Delta z)}{2\Delta z^2} \quad (5.32)$$

Dans la suite de ce travail, nous allons adopter :

- un schéma implicite en temps pour la discrétisation ;
- un schéma amont décentré pour le flux de convection ;
- compte tenu de la non linéarité des équations de transport, nous choisissons la méthode de Newton-Raphson pour la résolution numérique du problème.

5.3.1 Discrétisation de l'équation de transfert d'eau liquide

A partir de l'équation de transfert d'eau liquide donnée par la relation (5.4), nous appliquons la condition de continuité du flux de filtration d'eau au nœud $i + \frac{1}{2}$ d'après la méthode des volumes finis ; ce qui permet d'écrire

$$\rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}-\varepsilon} = \rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} = \rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} \quad (5.33)$$

On sait, d'après la relation (5.9), que :

$$\rho_e v_e = \frac{K_{ns}}{g} \left(\frac{ds}{dw} \frac{\partial w}{\partial z} - \rho_e^* g \right) = F(w) \frac{\partial w}{\partial z} - \rho_e^* K_{ns}(w) \quad (5.34)$$

avec :

$$F(w) = \frac{K_{ns}}{g} \frac{ds}{dw} \quad (5.35)$$

Il vient donc

$$\rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} = F(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} \left(\frac{w_{i+1} - w_i}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} \quad (5.36)$$

La relation (5.34) représente la force associée au transfert de la phase liquide dans le sol. Elle résulte donc de la superposition des forces d'interaction gravitationnelle (dirigées du haut vers le bas) et des effets d'interface (dirigées du bas vers le haut) ; son sens va dépendre donc de l'état hydrique du sol (Fig. 5.3). Lorsque les effets de la gravitation, $\vec{F}_g$, prédominent dans le milieu, la filtration de l'eau s'effectue vers les horizons profonds. En revanche, si ce sont les forces de capillarité, $\vec{F}_c$, qui prédominent; l'eau remonte par capillarité. On peut donc affirmer que la force qui provoque le transfert de la phase liquide se situe en amont de l'écoulement c'est-à-dire du côté d'où vient le mouvement ; c'est le principe du schéma « convection amont décentré. Cela revient à dire que suivant l'axe (Z'Z) orienté positivement du bas vers le haut la relation (5.34), en chacun des points $(i + \frac{1}{2})$, est définie de la façon suivante :

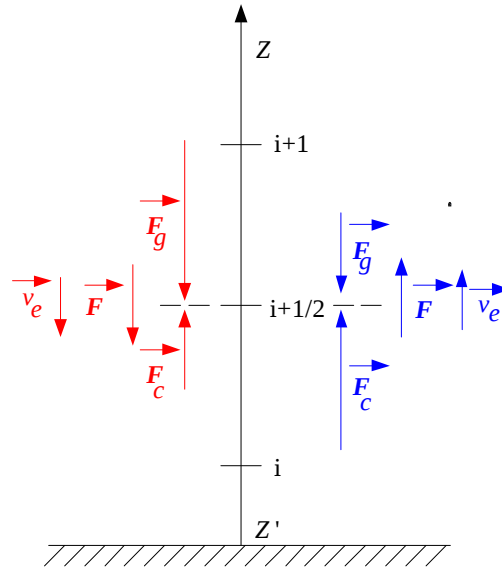


FIG. 5.3 – Schéma du transfert de la phase liquide

- Si $v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} > 0$, $F(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} = F(w_i)$ et $K_{ns}(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} = K_{ns}(w_i)$

d'où

$$\rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \left[F(w_i) \left(\frac{w_{i+1} - w_i}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i) \right] \quad (5.37)$$

et

$$\rho_e v_e \Big|_{i-\frac{1}{2}} = \left[F(w_{i-1}) \left(\frac{w_i - w_{i-1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i-1}) \right] \quad (5.38)$$

En faisant appel aux relations (5.10) et (5.11), l'équation prend la forme suivante :

$$\rho_s \frac{w_i^{n+1} - w_i^n}{dt} = \frac{1}{dz} \left[\left(F(w_i^{n+1}) \left(\frac{w_{i+1}^{n+1} - w_i^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i^{n+1}) \right) - \left(F(w_{i-1}^{n+1}) \left(\frac{w_i^{n+1} - w_{i-1}^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i-1}^{n+1}) \right) \right] - \frac{RL(w_i^{n+1})}{\phi_g(w_i^{n+1})M_e} \ln \left(\frac{P_{vi}^{n+1}}{P_{veq}(w_i^{n+1})} \right) \quad (5.39)$$

- Si $v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} < 0$, $F(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} = F(w_{i+1})$ et $K_{ns}(w) \Big|_{i+\frac{1}{2}} = K_{ns}(w_{i+1})$

alors on a :

$$\rho_e v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \left[F(w_{i+1}) \left(\frac{w_{i+1} - w_i}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i+1}) \right] \quad (5.40)$$

et

$$\rho_e v_e \Big|_{i-\frac{1}{2}} = \left[F(w_i) \left(\frac{w_i - w_{i-1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i) \right] \quad (5.41)$$

L'équation prend donc la forme suivante :

$$\begin{aligned} \rho_s \frac{w_i^{n+1} - w_i^n}{dt} = \frac{1}{dz} & \left(\left(F(w_{i+1}^{n+1}) \left(\frac{w_{i+1}^{n+1} - w_i^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i+1}^{n+1}) \right) \right. \\ & \left. - \left(F(w_i^{n+1}) \left(\frac{w_i^{n+1} - w_{i-1}^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i^{n+1}) \right) \right) \\ & - \frac{RL(w_i^{n+1})}{\phi_g(w_i^{n+1})M_e} \ln \left(\frac{P_{v_i}^{n+1}}{P_{veq}(w_i^{n+1})} \right) \end{aligned} \quad (5.42)$$

5.3.2 Discrétisation de l'équation de transfert de la vapeur d'eau

A partir de la forme tronquée dérivée de la formule de Taylor on montre facilement que :

$$P_v \Big|_{i+\frac{1}{2}} = P_{vi} + \frac{dz}{2} \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}-\varepsilon} \quad (5.43)$$

et

$$P_v \Big|_{i+\frac{1}{2}} = P_{vi+1} - \frac{dz}{2} \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} \quad (5.44)$$

La continuité du flux de diffusion donnée par la relation (5.16) implique que :

$$D_{ve}(w_i) \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}-\varepsilon} = D_{ve}(w_{i+1}) \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} \quad (5.45)$$

d'où :

$$\frac{P_{vi+1} - P_{vi}}{dz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} + \frac{D_{ve}(w_{i+1})}{D_{ve}(w_i)} \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} \right) \quad (5.46)$$

ce qui donne :

$$D_{ve}(w_i) \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}} = 2 \frac{D_{ve}(w_i) D_{ve}(w_{i+1})}{D_{ve}(w_i) + D_{ve}(w_{i+1})} \left(\frac{P_{vi+1} - P_{vi}}{dz} \right) \quad (5.47)$$

et

$$D_{ve}(w_i) \frac{\partial P_v}{\partial z} \Big|_{i-\frac{1}{2}} = 2 \frac{D_{ve}(w_{i-1}) D_{ve}(w_i)}{D_{ve}(w_{i-1}) + D_{ve}(w_i)} \left(\frac{P_{vi} - P_{vi-1}}{dz} \right) \quad (5.48)$$

D'après les relations (5.11), (5.17) et (5.18), l'équation de transfert de la vapeur d'eau s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{P_{vi}^{n+1} - P_{vi}^n}{dt} = \frac{1}{dz} & \left(\frac{2D_{ve}(w_i^{n+1}) D_{ve}(w_{i+1}^n)}{(D_{ve}(w_i^{n+1}) + D_{ve}(w_{i+1}^n))} \left(\frac{P_{vi+1}^{n+1} - P_{vi}^{n+1}}{dz} \right) \right. \\ & \left. - \frac{2D_{ve}(w_{i-1}^{n+1}) D_{ve}(w_i^{n+1})}{(D_{ve}(w_{i-1}^{n+1}) + D_{ve}(w_i^{n+1}))} \left(\frac{P_{vi}^{n+1} - P_{vi-1}^{n+1}}{dz} \right) \right) \\ & + \frac{R^2 T L (w_i^{n+1})}{\phi_g (w_i^{n+1}) M_e^2} \ln \left(\frac{P_{vi}^{n+1}}{P_{veq}(w_i^{n+1})} \right) \end{aligned} \quad (5.49)$$

5.3.3 Discrétisation de l'équation de transfert du TCE en phase aqueuse

Dans l'équation de transfert du TCE en phase aqueuse, la continuité du flux de filtration permet d'écrire :

$$C_T v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}-\varepsilon} = C_T v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}+\varepsilon} \quad (5.50)$$

La même méthode appliquée précédemment sur l'eau liquide s'applique au TCE en phase aqueuse également et permet d'obtenir :

$$\bullet \quad \text{Si } v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} > 0$$

$$C_T v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{C_{Ti}}{\rho_s w_i} \left(F(w_i) \left(\frac{w_{i+1} - w_i}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i) \right) \quad (5.51)$$

et

$$C_T v_e \Big|_{i-\frac{1}{2}} = \frac{C_{Ti-1}}{\rho_s w_{i-1}} \left(F(w_{i-1}) \left(\frac{w_i - w_{i-1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i-1}) \right) \quad (5.52)$$

La continuité du flux de diffusion donné par (5.21) permet d'écrire :

$$D_{eT}(w_i) \frac{\partial C_T}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{2D_{eT}(w_i) D_{eT}(w_{i+1})}{D_{eT}(w_i) + D_{eT}(w_{i+1})} \left(\frac{C_{Ti+1} - C_{Ti}}{dz} \right) \quad (5.53)$$

et

$$D_{eT}(w_i) \frac{\partial C_T}{\partial z} \Big|_{i-\frac{1}{2}} = \frac{2D_{eT}(w_{i-1})D_{eT}(w_i)}{D_{eT}(w_{i-1}) + D_{eT}(w_i)} \left(\frac{C_{Ti} - C_{Ti-1}}{dz} \right) \quad (5.54)$$

D'après les relations (5.22) et (5.23), l'équation sous forme discrétisée s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{C_{Ti}^{n+1} - C_{Ti}^n}{dt} = & -\frac{C_{Ti}^{n+1}}{\rho_s dz w_i^{n+1}} \left(F(w_i^{n+1}) \left(\frac{w_{i+1}^{n+1} - w_i^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i^{n+1}) \right) \\ & + \frac{C_{Ti-1}^{n+1}}{\rho_s dz w_{i-1}^{n+1}} \left(F(w_{i-1}^{n+1}) \left(\frac{w_i^{n+1} - w_{i-1}^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i-1}^{n+1}) \right) \\ & + \frac{1}{dz} \left[\frac{2D_{eT}(w_i^{n+1})D_{eT}(w_{i+1}^{n+1})}{D_{eT}(w_i^{n+1}) + D_{eT}(w_{i+1}^{n+1})} \left(\frac{C_{Ti+1}^{n+1} - C_{Ti}^{n+1}}{dz} \right) \right. \\ & \left. - \frac{2D_{eT}(w_{i-1}^{n+1})D_{eT}(w_i^{n+1})}{D_{eT}(w_{i-1}^{n+1}) + D_{eT}(w_i^{n+1})} \left(\frac{C_{Ti}^{n+1} - C_{Ti-1}^{n+1}}{dz} \right) \right] \\ & - \frac{RL_T(w_i^{n+1}, C_{Ti}^{n+1})}{\phi_g(w_i^{n+1})M_T} \ln \left(\frac{P_{Ti}^{n+1}}{K_H^s C_{Ti}^{n+1}} \right) \end{aligned} \quad (5.55)$$

$$\bullet \quad \text{Si } v_e \Big|_{i+\frac{1}{2}} < 0$$

on en déduit que :

$$\begin{aligned} \frac{C_{Ti}^{n+1} - C_{Ti}^n}{dt} = & -\frac{C_{Ti+1}^{n+1}}{\rho_s dz w_{i+1}^{n+1}} \left(F(w_{i+1}^{n+1}) \left(\frac{w_{i+1}^{n+1} - w_i^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_{i+1}^{n+1}) \right) \\ & + \frac{C_{Ti}^{n+1}}{\rho_s dz w_i^{n+1}} \left(F(w_i^{n+1}) \left(\frac{w_i^{n+1} - w_{i-1}^{n+1}}{dz} \right) - \rho_e^* K_{ns}(w_i^{n+1}) \right) \\ & + \frac{1}{dz} \left[\frac{2D_{eT}(w_i^{n+1})D_{eT}(w_{i+1}^{n+1})}{D_{eT}(w_i^{n+1}) + D_{eT}(w_{i+1}^{n+1})} \left(\frac{C_{Ti+1}^{n+1} - C_{Ti}^{n+1}}{dz} \right) \right. \\ & \left. - \frac{2D_{eT}(w_{i-1}^{n+1})D_{eT}(w_i^{n+1})}{D_{eT}(w_{i-1}^{n+1}) + D_{eT}(w_i^{n+1})} \left(\frac{C_{Ti}^{n+1} - C_{Ti-1}^{n+1}}{dz} \right) \right] \\ & - \frac{RL_T(w_i^{n+1}, C_{Ti}^{n+1})}{\phi_g(w_i^{n+1})M_T} \ln \left(\frac{P_{Ti}^{n+1}}{K_H^s C_{Ti}^{n+1}} \right) \end{aligned} \quad (5.56)$$

5.3.4 Discrétisation de l'équation de transfert de la vapeur du TCE

Le même développement appliqué à la vapeur d'eau s'applique au TCE en phase vapeur ce qui permet d'écrire :

$$D_{vT}(w_i) \frac{\partial P_T}{\partial z} \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{2D_{vT}(w_i)D_{vT}(w_{i+1})}{(D_{vT}(w_i) + D_{vT}(w_{i+1}))} \left(\frac{P_{Ti+1} - P_{Ti}}{dz} \right) \quad (5.57)$$

$$D_{vT}(w_i) \frac{\partial P_T}{\partial z} \Big|_{i-\frac{1}{2}} = \frac{2D_{vT}(w_{i-1})D_{vT}(w_i)}{(D_{vT}(w_{i-1}) + D_{vT}(w_i))} \left(\frac{P_{Ti} - P_{Ti-1}}{dz} \right) \quad (5.58)$$

D'après la relation (5.27), l'équation discrétisée se met sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{P_{Ti}^{n+1} - P_{Ti}^n}{dt} - \frac{1}{dz} \left(\frac{2D_{vT}(w_i^{n+1})D_{vT}(w_{i+1}^n)}{(D_{vT}(w_i^{n+1}) + D_{vT}(w_{i+1}^n))} \left(\frac{P_{Ti+1}^{n+1} - P_{Ti}^{n+1}}{dz} \right) \right. \\ \left. - \frac{2D_{vT}(w_{i-1}^{n+1})D_{vT}(w_i^{n+1})}{(D_{vT}(w_{i-1}^{n+1}) + D_{vT}(w_i^{n+1}))} \left(\frac{P_{Ti}^{n+1} - P_{Ti-1}^{n+1}}{dz} \right) \right) \\ - \frac{R^2 T L_T (w_i^{n+1}, C_{Ti}^{n+1})}{\phi_g (w_i^{n+1}) M_T^2} \ln \left(\frac{P_{Ti}^{n+1}}{K_H^s C_{Ti}^{n+1}} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5.59)$$

5.3.5 Conditions initiales

Les tests de validation sont réalisés sur des colonnes de sol compactés dans des tubes en PVC et placés dans un environnement où les paramètres atmosphériques (Température, Humidité relative) sont maîtrisés. Le problème étant considéré comme unidimensionnel (Fig. 5.4), les données initiales sont définies par :

$$\begin{aligned} w(t=0, z) &= w_0 \\ P_v(t=0, z) &= P_{veq}(w_0) \\ C_T(t=0, z) &= C_{T0} \\ P_T(t=0, z) &= P_{Teq}(C_{T0}) \end{aligned}$$

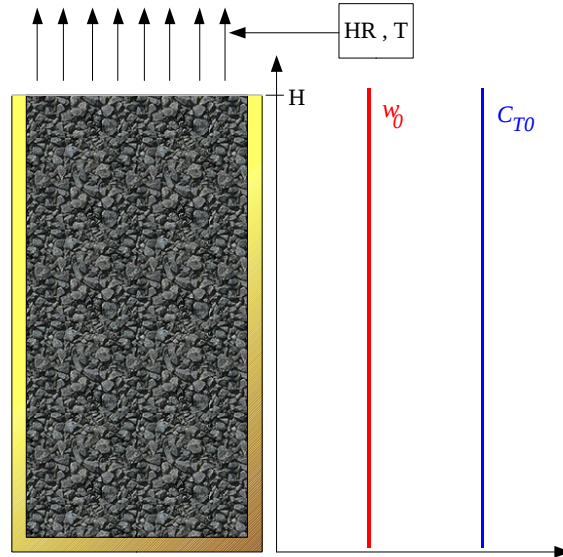


FIG. 5.4 – Schéma d'une colonne de sol avec les conditions initiales.

Les échantillons sont préparés à une teneur en eau initiale, w_0 , et à une concentration en TCE initiale, C_{T0} , fixées. Par conséquent, ces paramètres sont connus pour chaque expérience. Connaissant w_0 et C_{T0} , on connaît les deux autres paramètres en utilisant les relations (5.12) et (5.23).

5.3.6 Conditions aux limites

Le système est conçu pour éviter tout échange avec l'extérieur sur la base inférieure du tube contenant l'échantillon de sol ce qui suppose un flux de matière nul à cet endroit. Par conséquent, la condition aux limites pour la maille $i=1$ sera donnée par :

Pour l'eau

$$\hat{\rho}_e \big|_{z=0} = 0 \quad (5.60)$$

$$D_{ve} \nabla P_v \big|_{z=0} = 0 \quad (5.61)$$

A la surface supérieure, les échantillons sont placés dans une atmosphère contrôlée en température et en humidité relative. Il y a donc à ce niveau un échange de matière, avec le milieu ambiant, caractérisé par un flux J_e .

Des expériences en couches minces menées sur le sol de Nasso ont permis à [Ouédraogo \[2008\]](#) de montrer que dans ces conditions, la teneur en eau dans l'échantillon varie dans le temps selon la loi suivante :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k(w - w_{eq}) \quad (5.62)$$

A partir de cette variation, il a réussi à quantifier le flux d'eau échangé dans la couche superficielle du sol. Il montre ensuite que ce flux est lié à la variation de la masse d'eau dans le sol par la relation suivante :

$$\frac{dm_e}{dt} = J_e S \quad (5.63)$$

avec J_e , le flux d'eau échangé à travers une section, S , de sol et m_e , la masse d'eau. Sachant que la masse d'eau, m_e , est liée à la teneur en eau par la relation :

$$m_e = \rho_s w V = \rho_s w h S \quad (5.64)$$

il déduit l'expression du flux d'eau sous la forme :

$$J_e \big|_{z=n} = -h \rho_s k (w - w_{eq}) \quad (5.65)$$

que nous adoptons pour la suite.

Dans cette relation, $h=2 \times 10^{-2}$ m, $k=1/4096$ s⁻¹ et w_{eq} est donné par l'isotherme d'équilibre de l'eau et vaut $w_{eq} = 0,24\%$ pour $HR=30\%$ et $w_{eq} = 0,325\%$ pour $HR=50\%$.

Compte tenu des conditions expérimentales, la condition aux limites sur la pression est donnée par :

$$P_v \big|_{z=n} = HRP_{vsat} \quad (5.66)$$

Pour le TCE

On admet également qu'il n'y a pas d'échange de matière sur la partie inférieure du tube contenant l'échantillon ; ce qui se traduit par les relations suivantes :

$$C_T v_e \big|_{z=0} = 0 \quad (5.67)$$

$$D_{gT} \nabla P_T \big|_{z=0} = 0 \quad (5.68)$$

D'après la relation (1.21), le flux d'échange de matière pour le TCE en phase aqueuse en $i=n$ peut être défini par la relation suivante :

$$J_T \big|_{z=n} = -\alpha_T (C_T - C_{Teq}) \quad (5.69)$$

On retrouve ainsi un flux similaire à celui de la relation (5.65) établi par [Ouédraogo \[2008\]](#) pour l'eau.

Dans le cas présent, l'atmosphère ambiante est telle que si $t \rightarrow \infty$ alors $P_{Teq} \rightarrow 0$ ce qui implique, d'après la relation (5.23), que $C_{Teq} \rightarrow 0$ et finalement on peut écrire :

$$J_T \big|_{z=n} = -\alpha_T C_T \quad (5.70)$$

Dans cette formule, $\alpha_T = 1,01819 \times 10^{-7}$ m/s.

5.4 Résultats expérimentaux et validation du modèle numérique : cas du transfert d'eau seule

Le travail proposé dans cette partie fait suite à une précédente étude de modélisation réalisée par [Ouédraogo \[2008\]](#) sur le transfert d'eau en zone aride. Ce travail a pris en compte le changement de phase liquide/vapeur de l'eau et a également examiné l'influence de certains paramètres du modèle sur les résultats de la simulation. Il a ainsi été montré que les grandeurs w_r , K_{sat} ainsi que λ dans la relation (5.6) sont les paramètres clés du modèle. Les résultats numériques offrent une certaine satisfaction même si des écarts relativement importants existent entre expérience et simulation.

Notre objectif consiste à améliorer ce modèle, dans le cas du transfert d'eau, qui tienne compte à la fois de la nature de toutes les forces en présences mais également du type de transfert concerné à l'échelle microscopique

L'étude expérimentale est réalisée sur le sol de Nasso (Burkina Faso) pour étudier les phénomènes de transfert d'eau afin de valider le modèle élaboré. Des colonnes de sol d'une teneur en eau initiale w_0 connue sont placées dans une enceinte climatique régulée en température et humidité relative (Fig. 5.5). On laisse l'ensemble évoluer pendant un temps donné. Les échantillons sont ensuite détruits afin de déterminer les profils de teneur en eau [\[Ouédraogo, 2008\]](#).

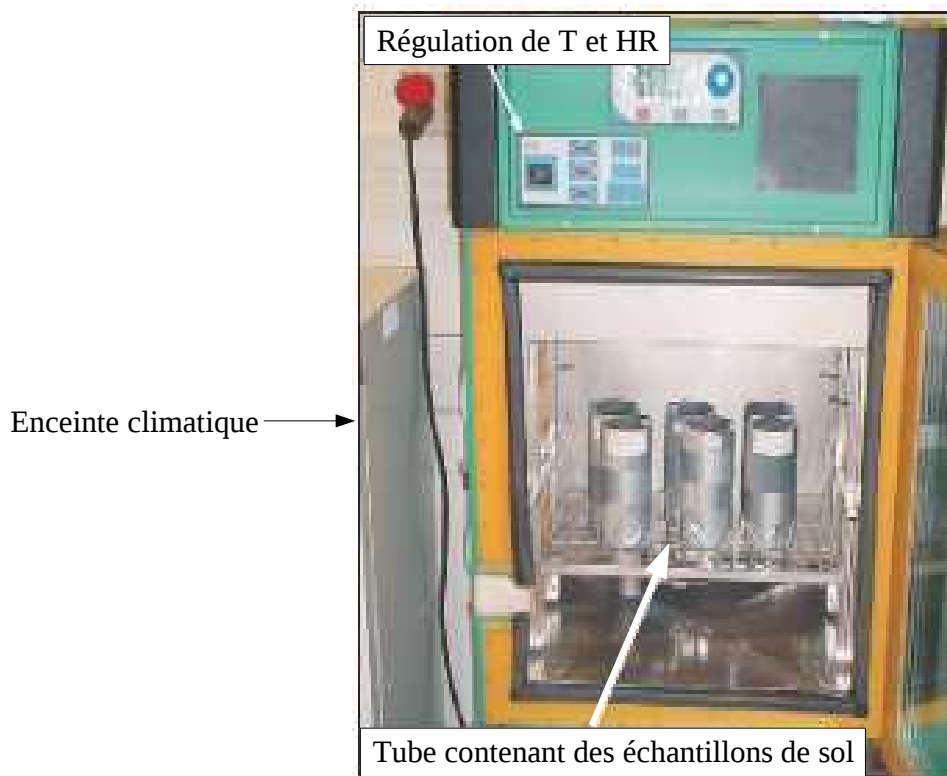


FIG. 5.5 – Enceinte climatique contenant les échantillons de sol : [\[Ouédraogo, 2008\]](#).

5.4.1 Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées

Nous rappelons les valeurs des différents paramètres de la relation (5.6) :

$$K_{sat} = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s} \quad \lambda = 5, \quad w_r = 1\% \quad \text{et} \quad w_{sat} = 28,9\%$$

Les figures (5.6) et (5.7) présentent les cinétiques de séchage, aux humidités relatives imposées dans l'enceinte de 30 et de 50%, c'est-à-dire la teneur en eau moyenne de l'échantillon en fonction du temps. On observe sur ces deux figures une bonne corrélation entre courbes expérimentales et simulées. Il apparaît que le séchage est plus rapide dans une atmosphère à 30% d'humidité qu'à 50% d'humidité. En effet, on s'aperçoit sur ces figures que, au bout de 50 jours par exemple, la valeur moyenne de la teneur en eau a chuté de près de 72% dans l'atmosphère à 30% d'humidité alors que cette chute est de 64% dans l'atmosphère à 50% d'humidité.

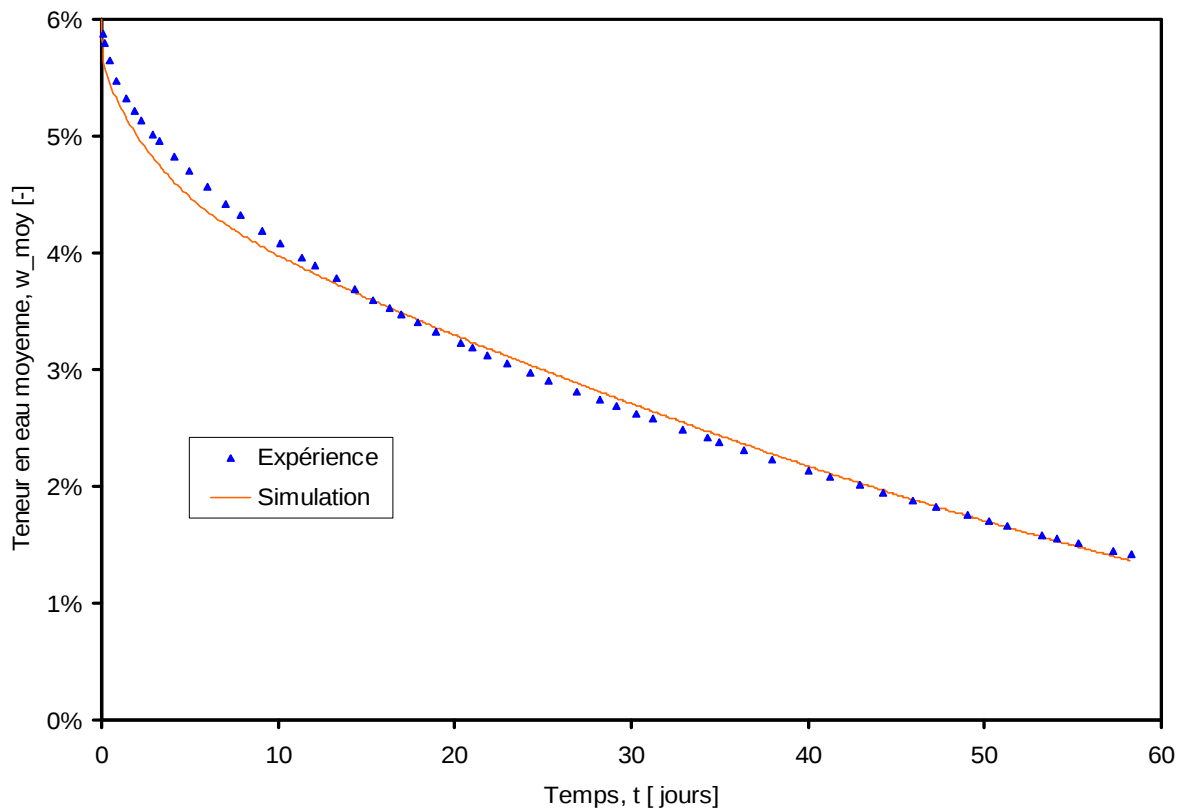


FIG. 5.6 – Cinétique de séchage pour une teneur en eau initiale de 6% et pour une humidité relative régulée de 30%.

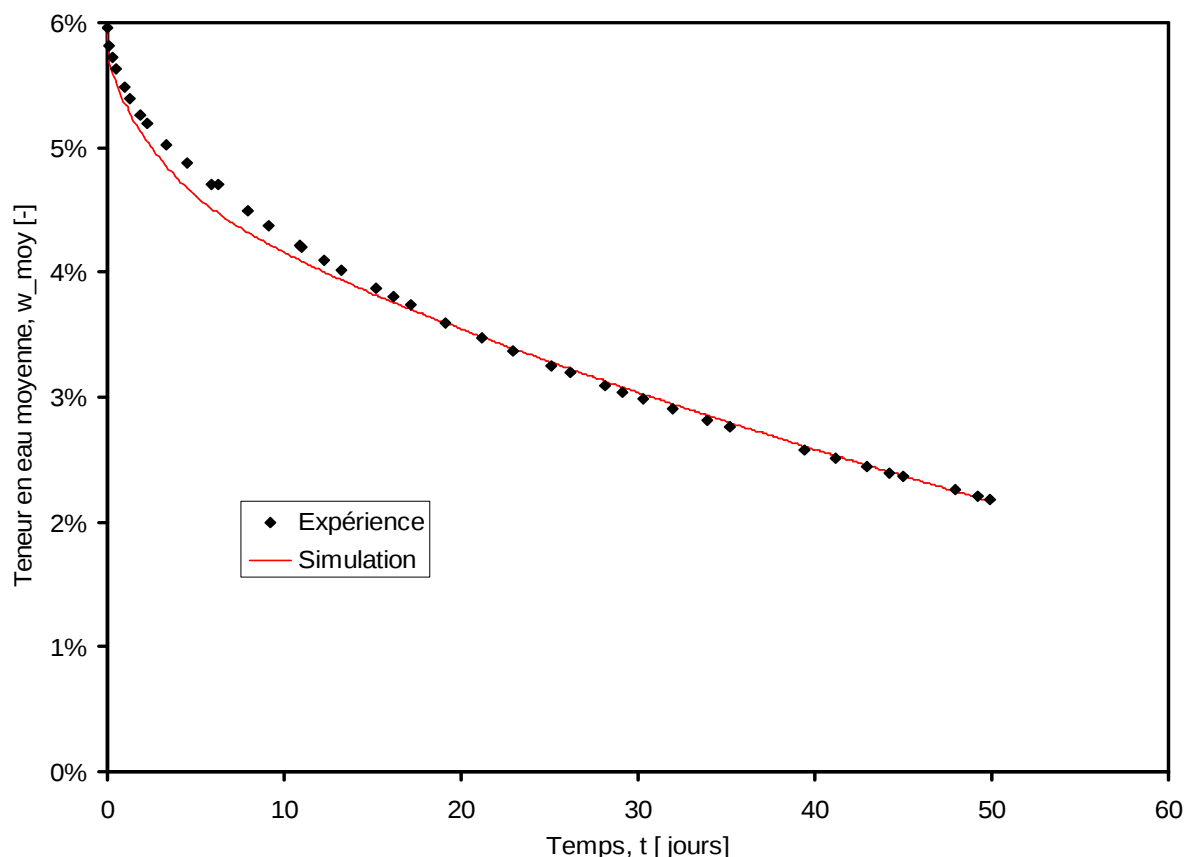


FIG. 5.7 – Cinétique de séchage pour une teneur en eau initiale de 6% et pour une humidité relative régulée de 50%.

5.4.2 Comparaison entre profils expérimentaux et simulés

Sur les figures (5.8), (5.9) et (5.10) nous présentons quelques résultats des profils expérimentaux et simulés. On note sur ces deux figures également que les profils simulés et expérimentaux sont très voisins. Toutefois, quelques différences sont perceptibles ; lesquelles peuvent être en partie imputables aux possibles imperfections du modèle mais également aux erreurs de mesure au cours des différentes étapes qui précèdent l'opération de mesure c'est-à-dire allant de l'extraction de l'échantillon, sa destruction jusqu'à la mesure proprement dite.

La forme des profils semble mettre en évidence un front de séchage relativement rapide dès le début de l'expérience ; mais beaucoup plus marqué lorsqu'on remonte en surface. Le dépouillement des résultats numériques montre une baisse importante de la teneur en eau au voisinage de la surface même quelques heures seulement après le début de l'expérience. Cette teneur va vite atteindre la teneur en eau d'équilibre (0,24%) et se maintiendra pour le reste du temps comme on peut le voir pour toutes les courbes numériques qui admettent un point commun en surface.

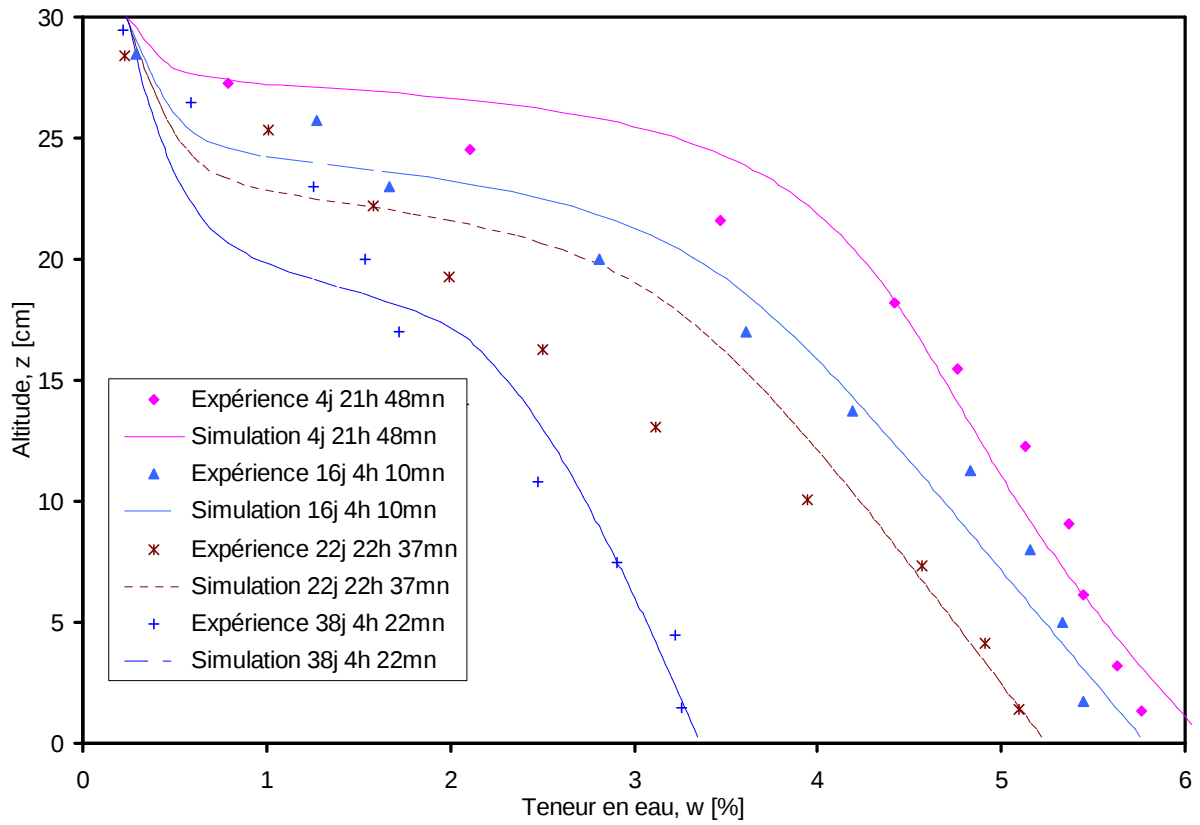


FIG. 5.8 – Profils expérimentaux et simulés pour $w_0 = 6\%$ et $HR=30\%$.

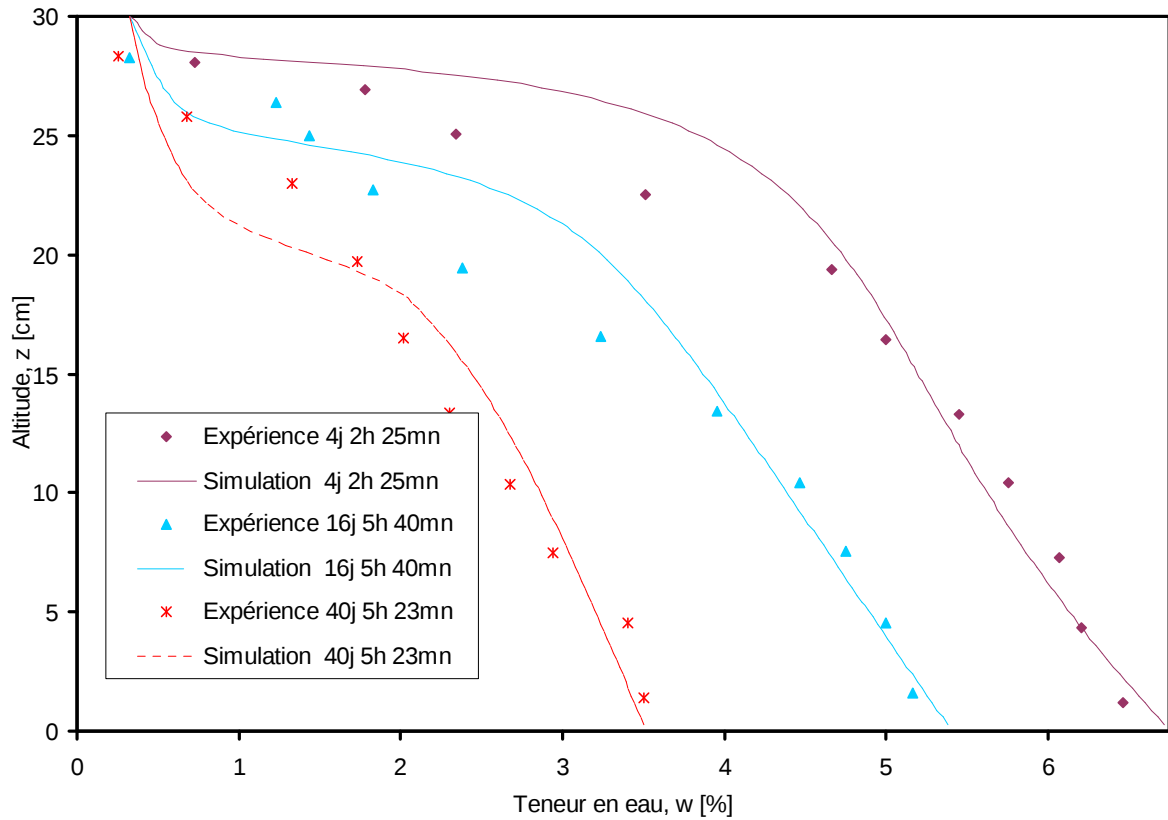


FIG. 5.9 – Profils expérimentaux et simulés pour $w_0 = 6\%$ et $HR=50\%$.

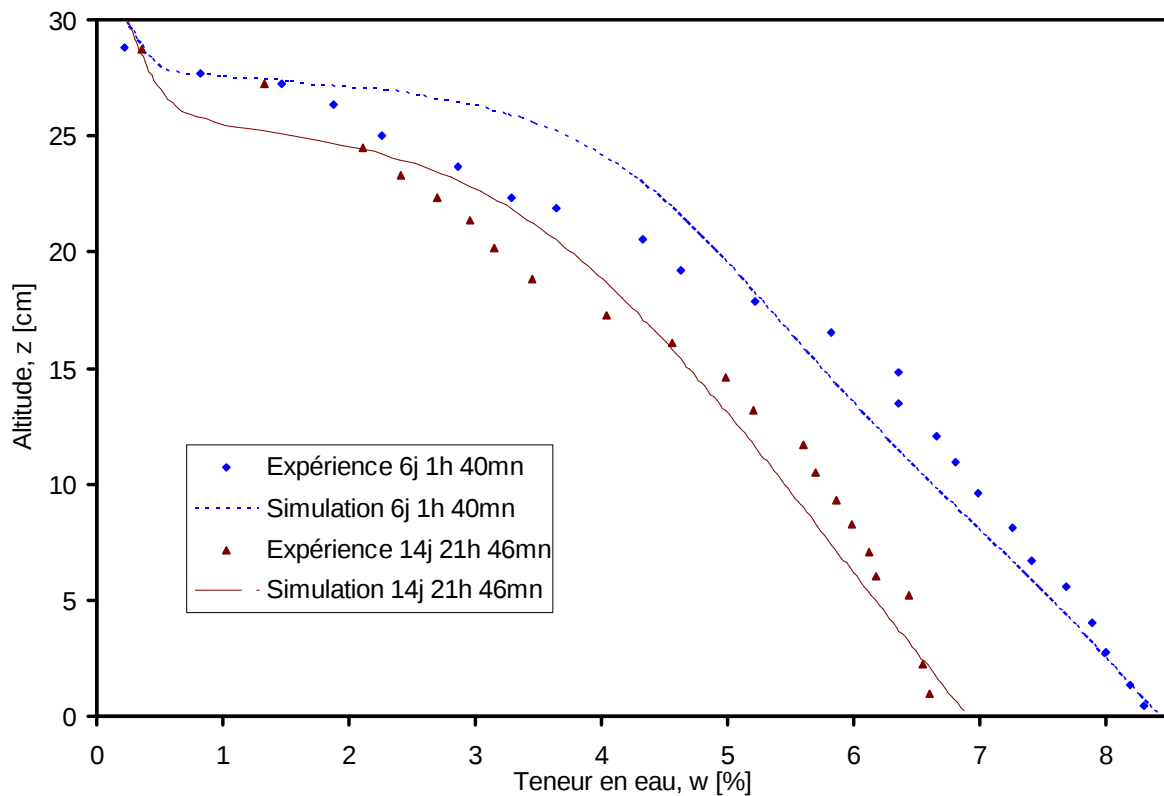


FIG. 5.10 – Profils expérimentaux et simulés pour $w_0 = 8\%$ et $HR=30\%$.

Etude comparative

Afin de tester l'intérêt du schéma de calcul adopté, nous superposons sur les figures (5.11), (5.12) et (5.13) les résultats expérimentaux et simulés. L'analyse des figures (5.11) et (5.12) montre que notre modèle permet de mieux suivre les cinétiques de séchage de la colonne de sol. On observe cependant un écart de 5% entre notre modèle et l'expérience, en début de séchage, écart qui va tendre pratiquement vers 0, pour des temps de séchage assez longs (au-delà de 15 jours).

La figure (5.13) montre également que notre modèle permet de reproduire correctement les profils de teneur en eau sur toute la longueur de la colonne de sol. Là également, les écarts entre expérience et modèle numérique varient de 1% à 15% dans la moitié supérieure et vont se stabiliser autour de 3% dans la moitié inférieure de la colonne.

Pour conclure ce paragraphe, nous dirons que les modifications que nous avons apportées dans la présente étude permettent de mieux décrire les cinétiques d'atténuation naturelle dans les colonnes de sol ; ces modifications sont les suivantes :

- convection schéma amont,
- modèle de [Moldrup et al \[1997\]](#) pour la tortuosité du milieu,
- $\lambda = 5$ dans la relation (5.6).

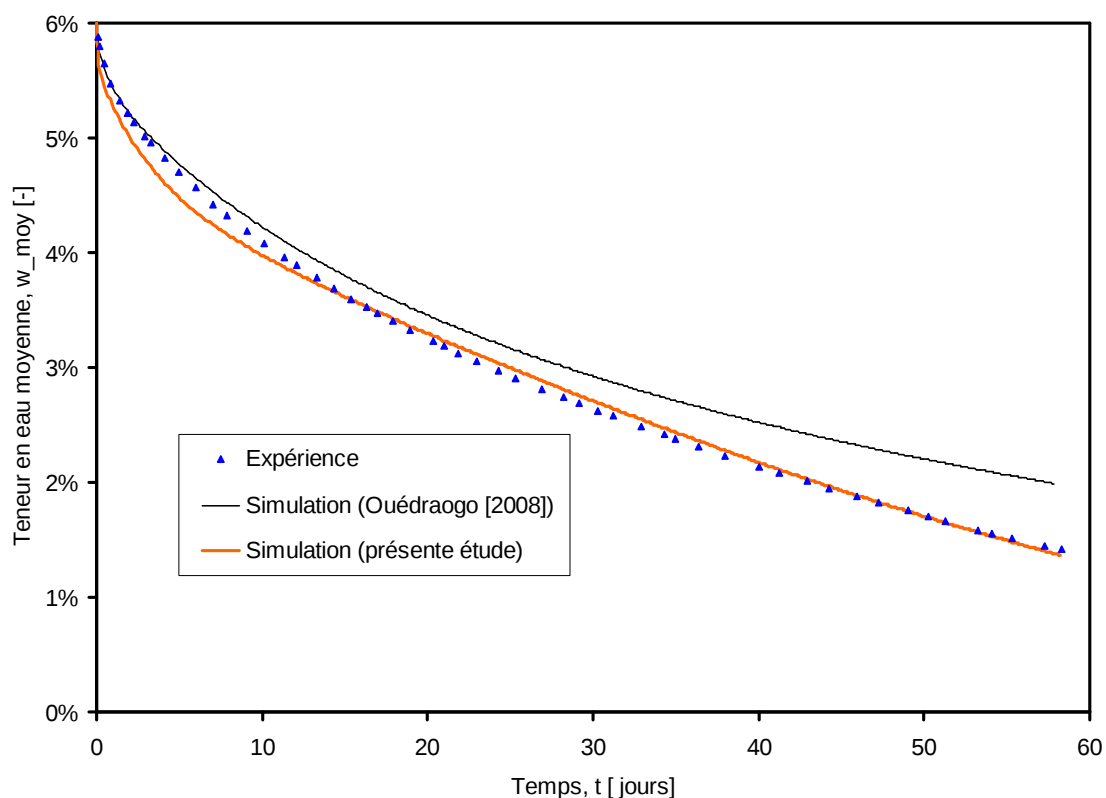


FIG. 5.11 – Comparaison des cinétiques de notre modèle à celles de Ouédraogo [2008] pour une teneur en eau initiale de 6% et $HR=30\%$.

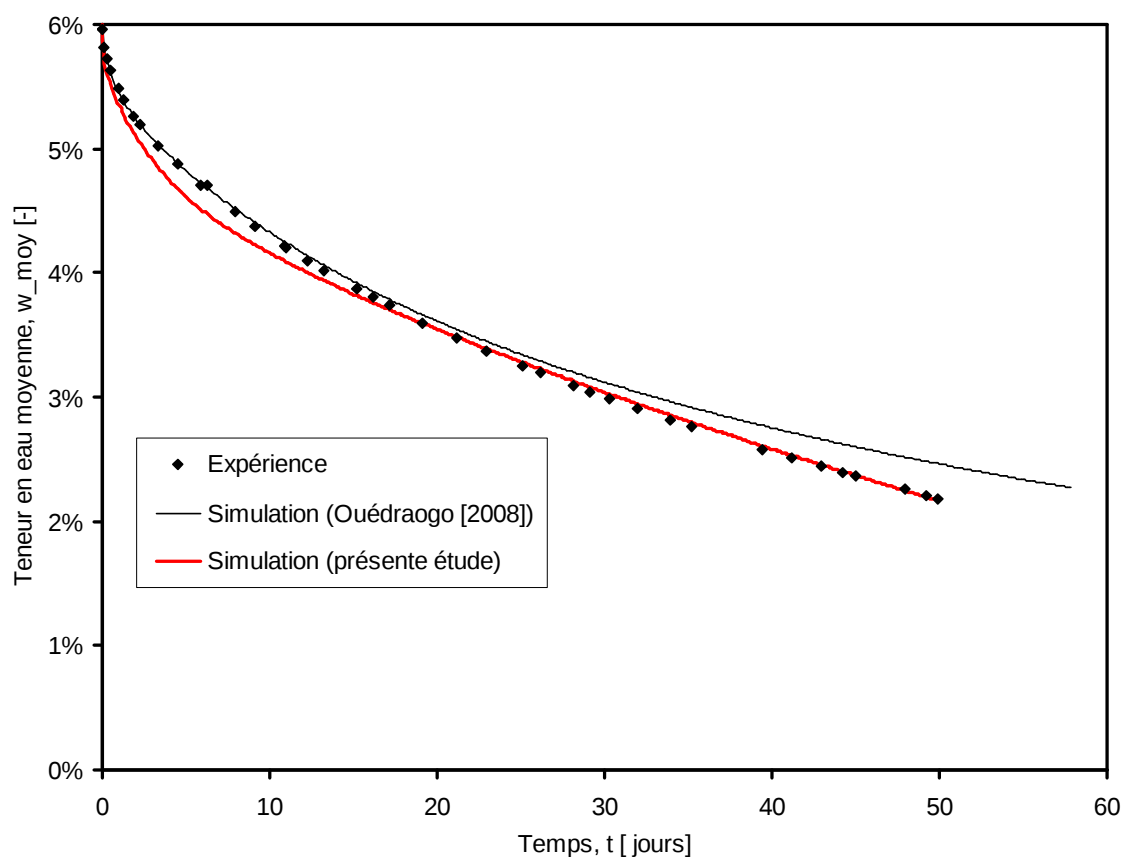


FIG. 5.12 – Comparaison des cinétiques de notre modèle à celles de Ouédraogo [2008] pour une teneur en eau initiale de 6% et $HR=50\%$.

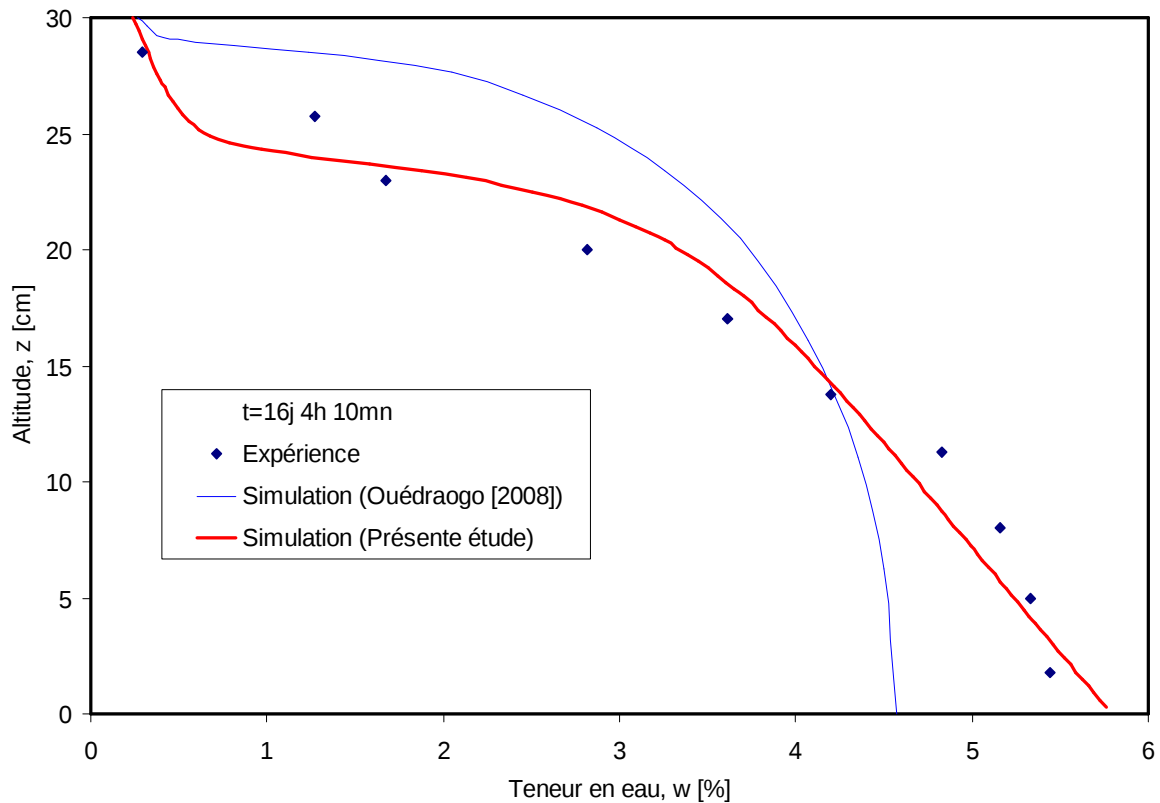


FIG. 5.13 – Comparaison des profils de notre modèle à ceux de Ouédraogo [2008] pour une teneur en eau initiale de 6% et $HR=30\%$.

5.5 Simulation numérique des phénomènes d'atténuation naturelle du TCE dans la couche superficielle d'un sol à faible teneur en eau

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la simulation numérique du transfert du TCE en phase aqueuse dans la couche superficielle du sol interagissant avec l'atmosphère. Le TCE sera repéré dans le sol par sa concentration C_T tandis que l'eau est quantifiée à travers sa teneur, w , dans le sol.

5.5.1 Présentation du système et programme de simulation

Le système simulé est analogue dans sa géométrie aux colonnes de sol de la figure (5.5). Les conditions concernant l'eau sont inchangées (Fig. 5.4) :

- la teneur en eau initiale est uniforme ;
- l'humidité relative de la vapeur d'eau est fixée dans l'enceinte à 30% ou 50%.

Pour le TCE, on admet (Fig. 5.4) :

- que la teneur en TCE notée C_{T0} est uniforme dans le sol à l'instant initial ;
- que le flux à l'interface sol-atmosphère est donné par la relation (5.70)

On étudiera successivement :

- l'effet de la teneur en eau initiale dans la colonne ;

- l'effet de la concentration initiale du TCE ;
- l'effet de la hauteur de la colonne de sol.

Nous examinerons également la validité de l'hypothèse d'équilibre local à partir des résultats obtenus sur le coefficient de changement de phase étudié donné par la relation (5.24).

5.5.2 Effet de la teneur en eau initiale, w_0

Pour une même concentration initiale en TCE ($C_{T0}=1000$ mg/l), nous présentons (Fig. 5.14) les résultats numériques pour trois teneurs en liquide initiales différentes (4%, 5% et 6%). Cette étude vise entre autre, à évaluer l'influence de la teneur en liquide du sol sur l'évaporation du TCE. On remarque sur cette figure que la courbe obtenue pour une teneur en liquide de 4% est au dessus de celle obtenue pour une teneur de 5% qui est à son tour au dessus de celle obtenue pour une teneur de 6%. Ces résultats montrent que les transferts du TCE sont plus importants dans le sol à 6% de teneur en liquide que celui à 4% ou à 5%. En effet, les effets hygroscopiques sont plus marqués lorsque la teneur en liquide du sol diminue comme nous l'avons montré avec les isothermes de désorption. Cette hygroscopicité confère à l'eau du sol des propriétés particulièrement différentes de celles de l'eau libre. Dans ces conditions, l'eau est fortement liée à la matrice solide du sol augmentant ainsi son énergie d'extraction. On peut supposer que cette raison suffit à justifier les résultats de la figure (5.14). Ces résultats restent valables pour toute la gamme de teneur en eau étudiée et non représentées ici.

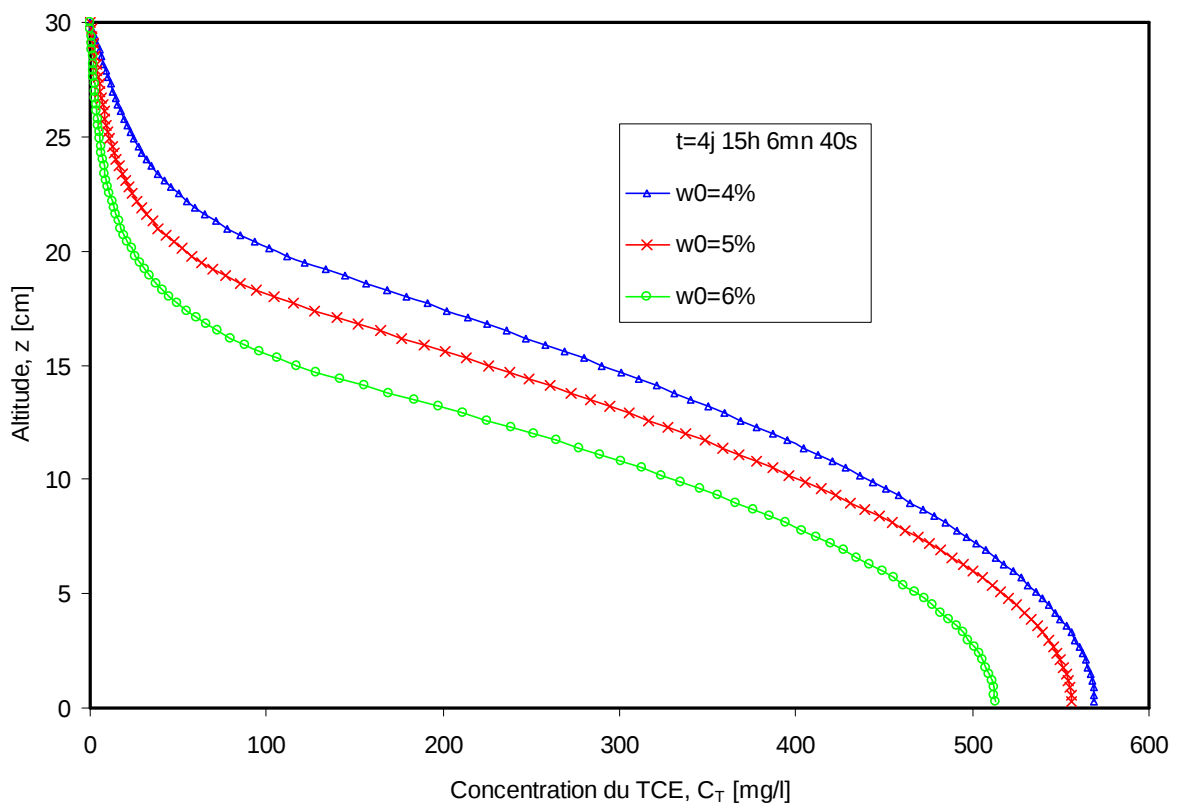


FIG. 5.14– Profils de concentration du TCE en fonction de la valeur de w_0 .

5.5.3 Effet de la concentration initiale en TCE, C_{T0}

Nous étudions dans cette partie l'évolution du processus de transfert au cours du temps en fonction de la concentration en TCE dans l'échantillon. Les figures (5.15) et (5.16) présentent les résultats d'une simulation obtenue à intervalle de temps régulier de 100.000s pour $C_{T0} = 1 \text{ mg/l}$ et $C_{T0} = 1000 \text{ mg/l}$ sur une colonne de sol de 30 cm de hauteur. L'axe des abscisses est gradué en pourcentage de C_{T0} . L'analyse des deux courbes montre qu'avec le temps, les pertes par atténuation naturelle se réduisent de façon significative. On peut constater cette réduction à travers les écarts relatifs entre deux courbes consécutives. Sur la figure (5.15), les valeurs de la concentration correspondant aux 5 courbes représentent respectivement 94%, 84%, 75%, 67% et 60% de la concentration initiale $C_{T0} = 1 \text{ mg/l}$ soit des écarts variables de 10%, 9%, 8% et 7%. Ces résultats montrent bien que le flux de volatilisation en surface diminue avec le temps lorsque la teneur en liquide ainsi que la concentration du TCE diminuent. Ces observations sont valables sur la figure (5.16) pour laquelle les concentrations maximales des 5 courbes consécutives représentent 91%, 78%, 66%, 57% et 50% de la concentration initiale $C_{T0} = 1000 \text{ mg/l}$ soit des écarts variables de 13%, 12%, 9% et 7%.

On constate d'ailleurs qu'au bout de 100.000s, la concentration maximale dans l'échantillon a diminué de 6% pour une concentration initiale de 1 mg/l alors qu'elle serait diminuée de 9% pour une concentration initiale de 1000 mg/l. Ces résultats semblent indiquer que le flux de volatilisation, élevé au départ pour les fortes concentrations, diminue rapidement avec le temps.

Afin de confirmer ces résultats, des simulations ont été effectuées sur 13 valeurs différentes de C_{T0} pendant un temps de simulation de 500.000s (Fig. 5.17). Cette figure montre bien que la valeur de la concentration maximale dans l'échantillon passe de 100%, à l'instant initial à 49%, au terme des 500.000s, pour une concentration initiale de 1000 mg/l alors qu'elle est passée de 100% à 81%, pendant le même temps, pour une concentration initiale de 1 mg/l.

A partir de ces observations, nous nous sommes fixés comme grandeur de référence le temps de simulation à partir duquel la concentration maximale du TCE dans l'échantillon ne représente plus que 10% de la concentration initiale C_{T0} . Dès lors, une simulation a été réalisée sur 10 valeurs de C_{T0} comprises entre 0,001 mg/l et 1000 mg/l (Fig. 5.18). Cette figure montre clairement que le temps de simulation croît lorsque la concentration initiale du TCE diminue. On peut expliquer cette tendance, par le fait que, pour les faibles concentrations, le coefficient de changement de phase du TCE tend vers zéro si bien que les pertes par changement de phase sont considérablement réduites. D'autre part, on peut attribuer ce résultat au fait que, avec le temps, la teneur en liquide du sol diminue et les effets hygroscopiques deviennent suffisamment importants pour influencer considérablement sur le changement de phase. On semble avoir la confirmation que les effets hygroscopiques modifient les cinétiques du TCE.

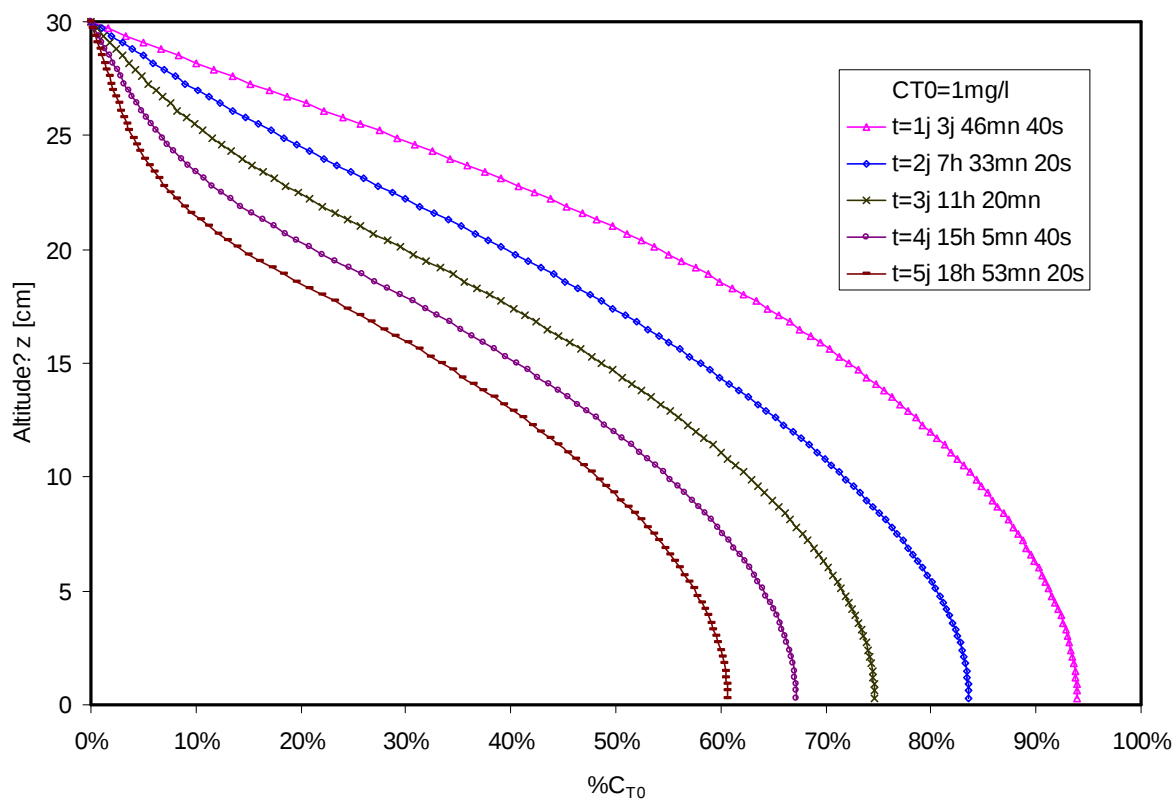


FIG. 5.15 – Profils de concentration du TCE pour $w_0=4\%$, $HR=30\%$ et $C_{T0}=1 \text{ mg/l}$.

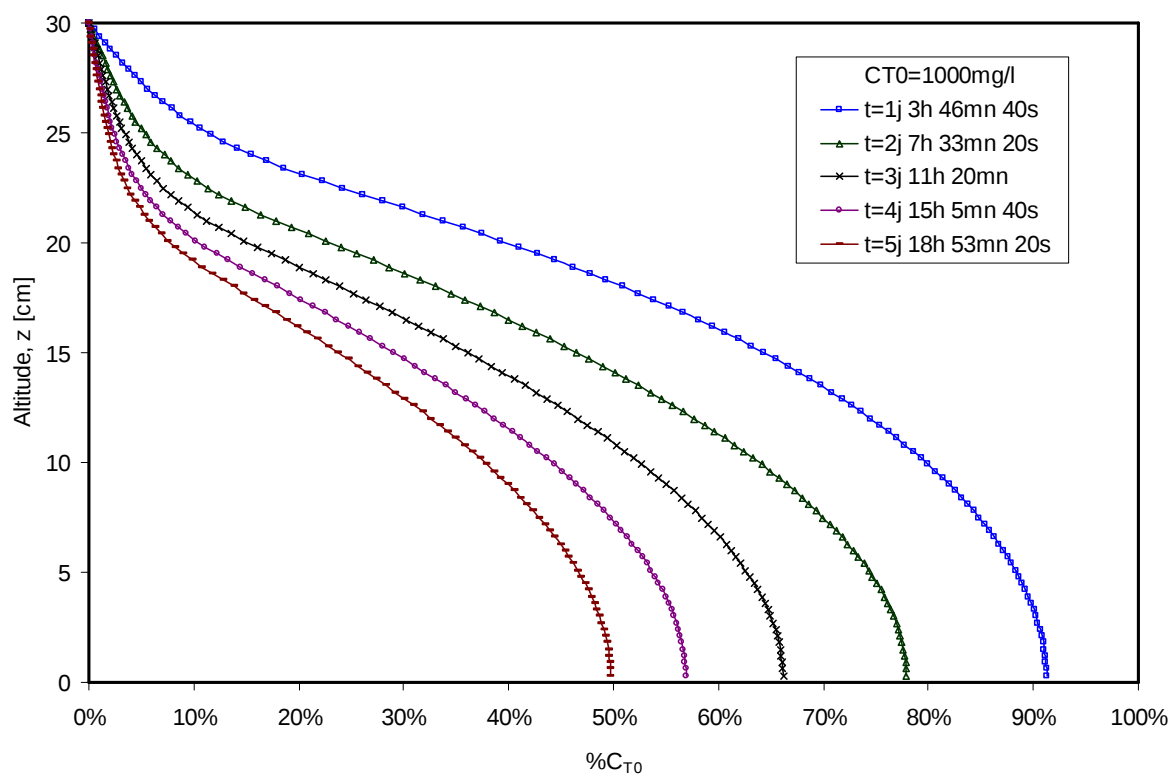


FIG. 5.16 – Profils de concentration du TCE pour $w_0=4\%$, $HR=30\%$ et $C_{T0}=1000 \text{ mg/l}$.

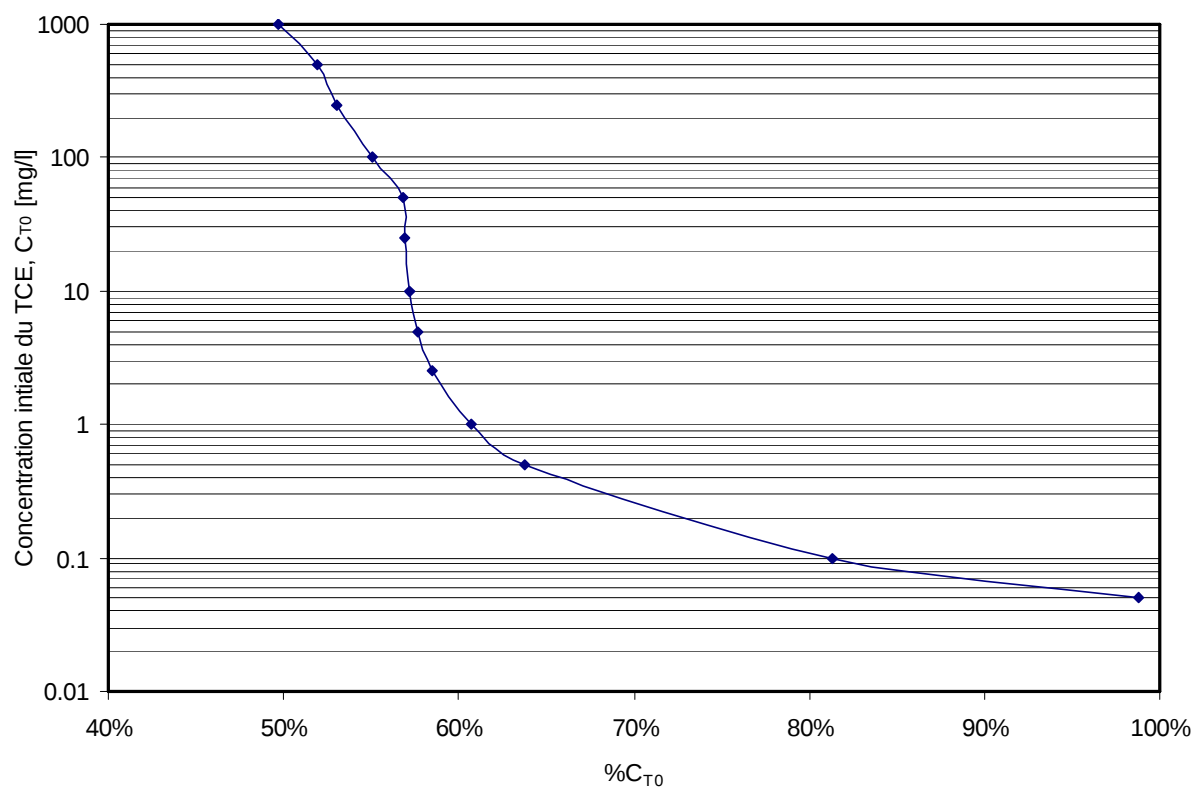


FIG. 5.17 – Evolution des valeurs maximales de C_T en fonction de C_{T0} pour $H=30$ cm, $w_0=4\%$ et $t=5j$ 18h 53mn 20s.

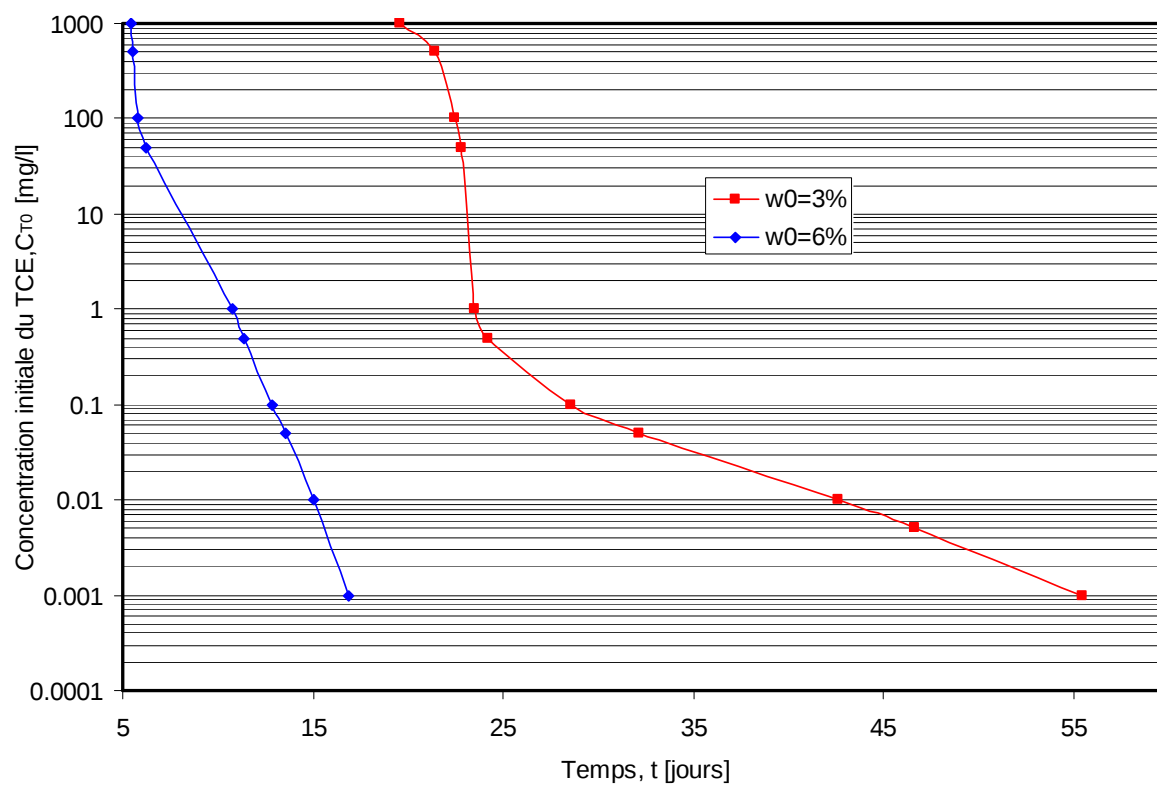


FIG. 5.18 – Temps d'exposition pour ramener la concentration maximale à 10% de C_{T0} pour $H=30$ cm.

5.5.4 Effet de la hauteur de colonne de sol

Des tests de simulation ont été réalisés dans cette partie afin d'étudier l'influence de la hauteur, H , de colonne du sol sur le transfert du TCE. Les figures (5.19) et (5.20) présentent les résultats numériques pour 3 valeurs différentes de H et pour deux valeurs de C_{T0} (1 mg/l et 1000 mg/l), pour $w_0 = 3\%$ et pour un temps de simulation de 500.000s. La figure (5.19) montre clairement que la concentration maximale dans l'échantillon est passée de 1000 mg/l à l'instant initial à 904 mg/l pour $H=100$ cm, 780 mg/l pour $H=50$ cm et 479 mg/l pour $H=30$ cm. Les résultats sont analogues pour une concentration initiale de 1 mg/l comme le montre la figure (5.20).

Cette énorme différence pourrait s'expliquer par la longueur du chemin caractéristique de diffusion. Or, dans les sols à faible teneur en eau, le mécanisme prioritaire de transfert en phase gazeuse est la diffusion. Plus la hauteur de diffusion augmente, plus la vapeur met du temps pour atteindre la surface libre où elle est transmise à l'environnement.

Les figures (5.21) et (5.22) permettent de suivre la variation de la concentration maximale dans l'échantillon en fonction de la hauteur pour un temps de simulation de 500.000s. Les résultats de la figure (5.21) montrent par exemple que la concentration passe de 1 mg/l à 0,26 mg/l pour $H=30$ cm alors qu'elle est passée de 1 mg/l à 0,92 mg/l pour $H=100$ cm. Des conclusions analogues peuvent être déduites de la figure (5.22).

La figure (5.23) donne l'évolution du temps, en fonction de H , pour ramener la concentration maximale à 10% de C_{T0} . Ces résultats montrent par exemple qu'en partant d'une concentration initiale de 1000 mg/l, 19 jours suffisent pour que la valeur maximale soit ramenée à 10% de sa valeur initiale pour $H=30$ cm alors qu'il faudrait 170 jours pour $H=100$ cm et plus de 400 jours pour $H=2$ m.

En conclusion, la hauteur de la colonne de sol est un paramètre essentiel dans les processus d'atténuation naturelle du TCE. Plus le composé se trouve en profondeur, moins il est soumis aux phénomènes d'atténuation naturelle par évaporation et plus sa persistance augmente dans le sol. Ces résultats sont valables pour toute la gamme de concentration étudiée.

Cette conclusion qualitativement évidente est ici étayée par nos calculs.

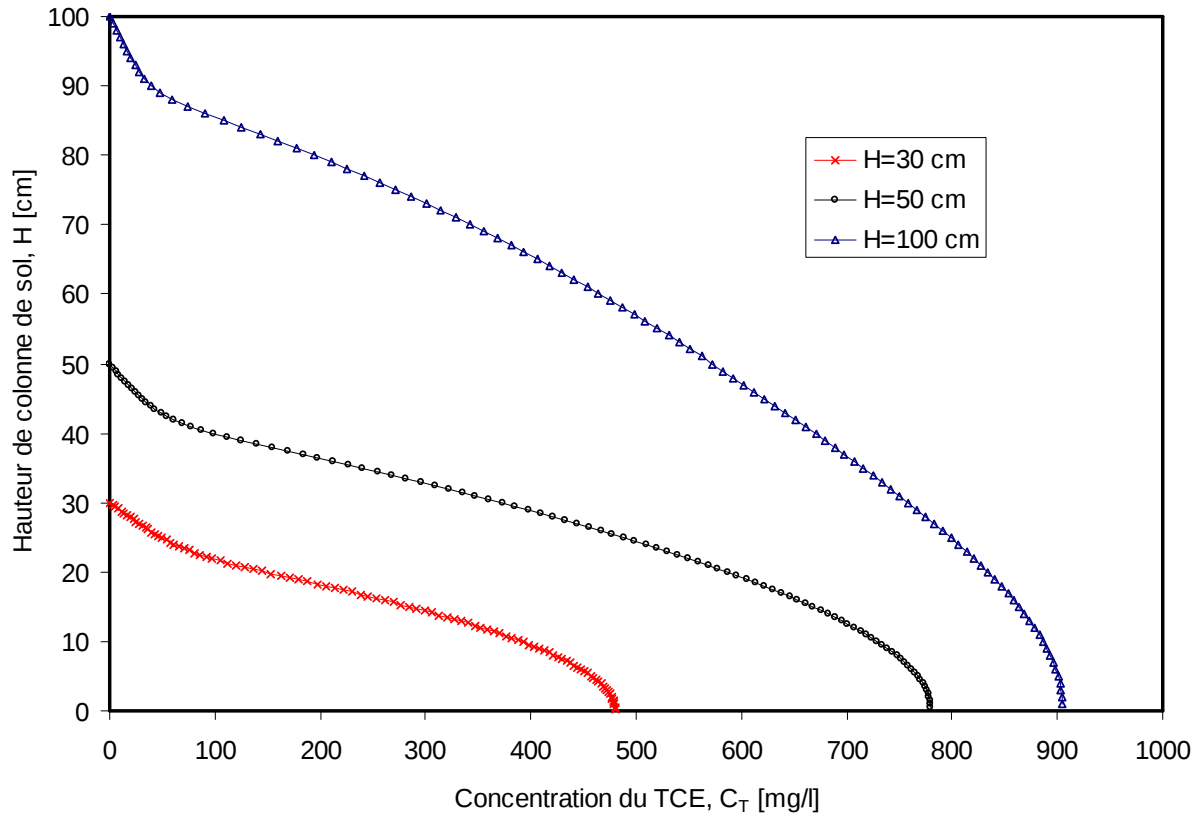


FIG. 5.19 – Profils de concentration du TCE pour $C_{T0}=1000$ mg/l, $w_0=3\%$ et $HR=30\%$.

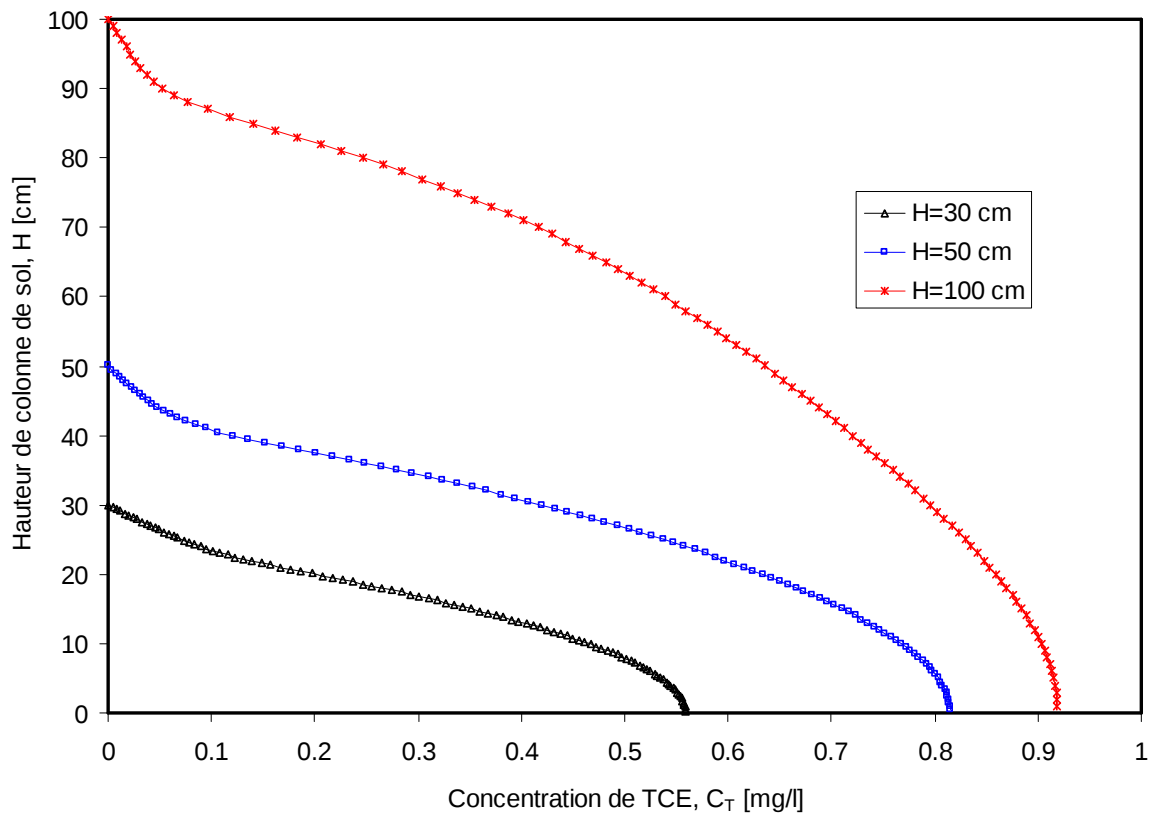


FIG. 5.20 – Profils de concentration du TCE pour $C_{T0}=1$ mg/l, $w_0=3\%$ et $HR=30\%$.

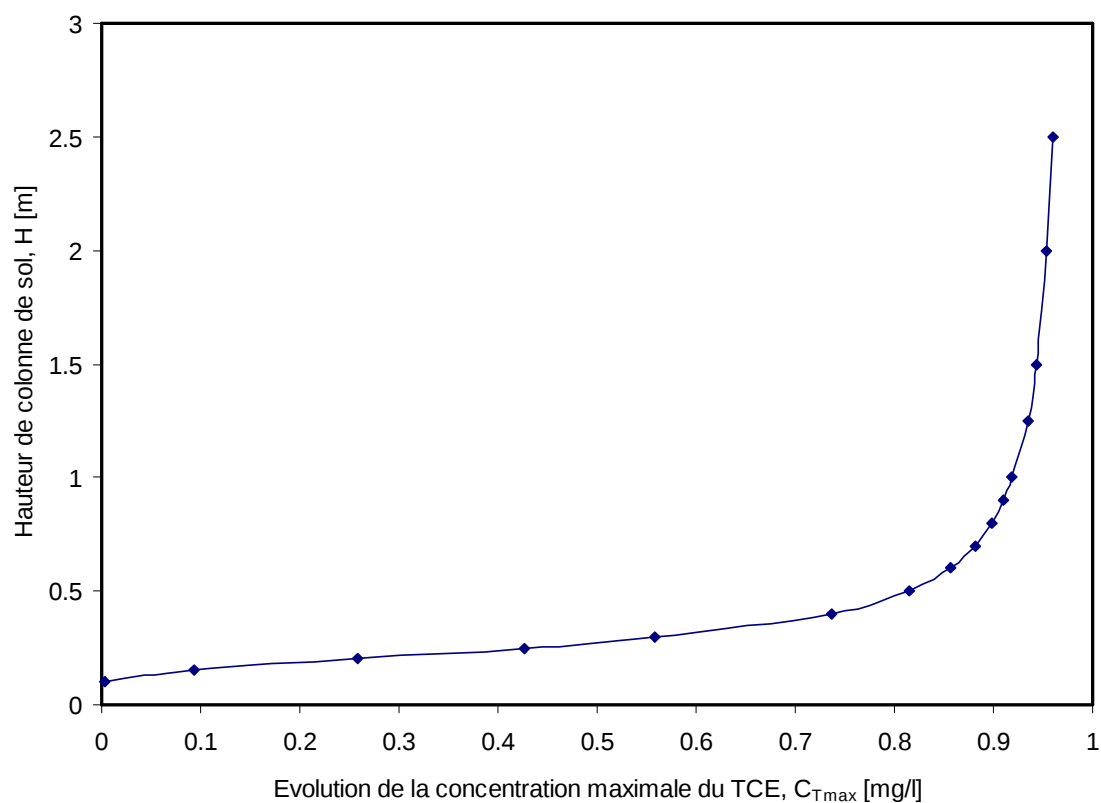


FIG. 5.21 – Valeurs maximales de C_T en fonction de H pour un temps de simulation $t=5j$ 18h 53mn 40s et pour $w_0=3\%$ et $C_{T0}=1$ mg/l .

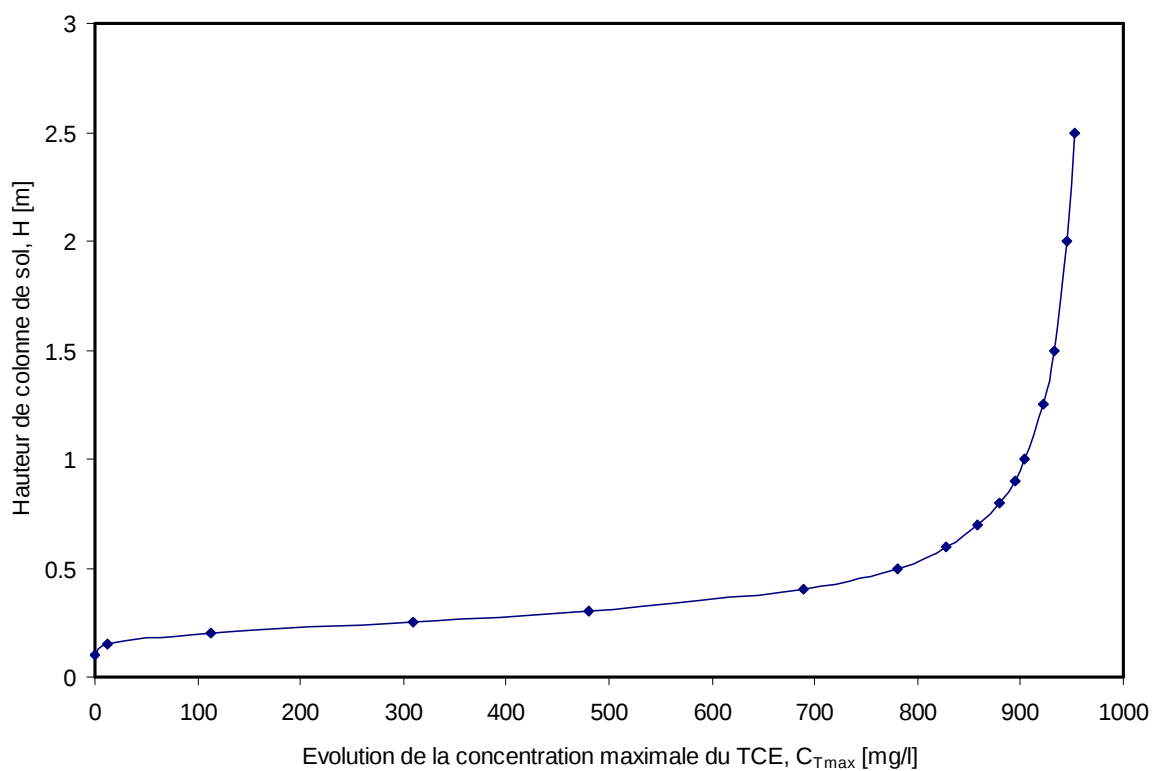


FIG. 5.22 – Valeurs maximales de C_T en fonction de H pour un temps de simulation $t=5j$ 18h 53mn 40s et pour $w_0=3\%$ et $C_{T0}=1000$ mg/l.

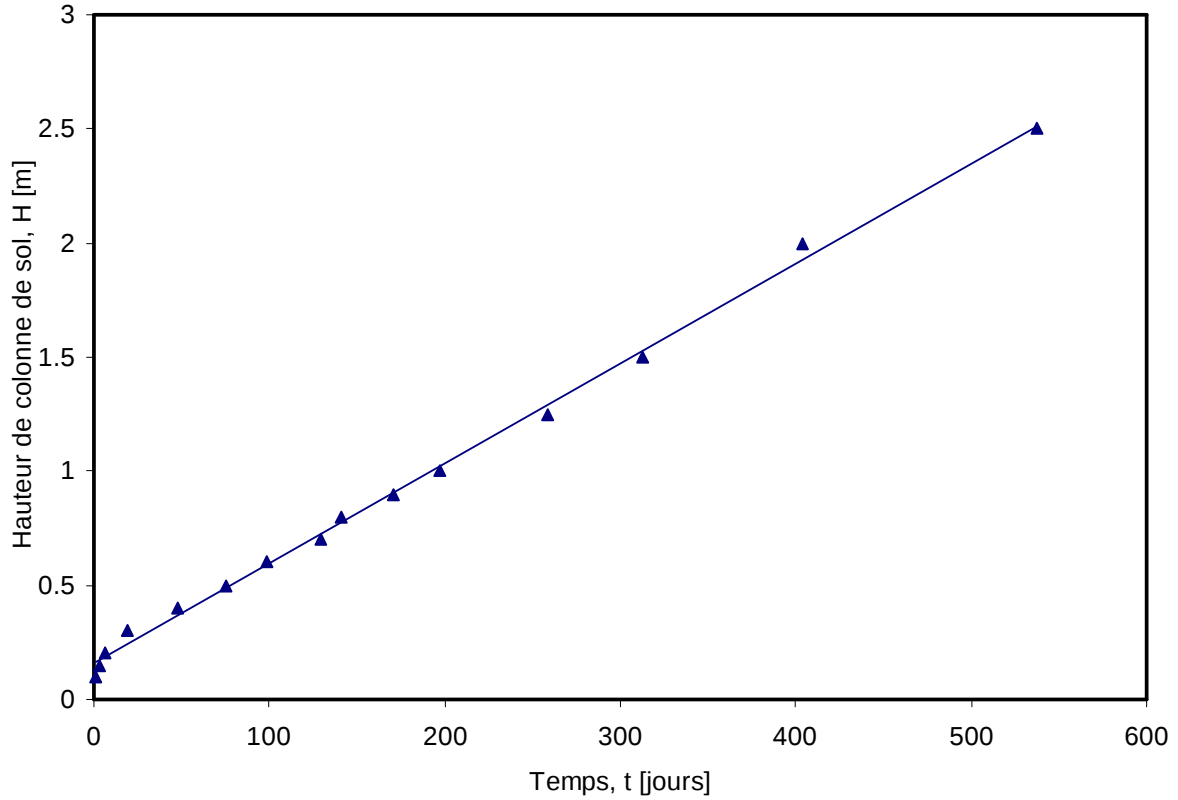


FIG. 5.23 – Courbe donnant la hauteur de colonne de sol en fonction du temps pour que la valeur maximale de C_T soit égale à 10% de C_{T0} pour $w_0=3\%$.

5.5.5 Vérification de l'hypothèse de l'équilibre local : étude paramétrée

Des études réalisées par [Lozano \[2007\]](#) et [Ouédraogo \[2008\]](#) ont montré qu'aux faibles teneurs en eau, les effets hygroscopiques modifiaient non seulement les équilibres entre phase, mais également les cinétiques remettant ainsi en cause, pour l'eau, l'hypothèse de l'équilibre local. Ces résultats nous conduisent donc à nous demander si cette hygroscopicité n'aurait pas les mêmes effets sur un composé organique volatil comme le TCE qui se retrouve dissout dans la phase aqueuse des sols arides. En effet, il existe une compétition entre les phénomènes de transfert (filtration et diffusion) et le phénomène de changement de phase. Si les phénomènes de transport sont très rapide, le déséquilibre entre phase est réduit voir négligeable. Pour apporter notre contribution, nous allons chercher par la suite à quantifier ce déséquilibre. Sur la figure (5.24), nous présentons, pour un temps de simulation de 500.000s et pour $HR=30\%$, la pression de vapeur du TCE, P_T , et sa pression de vapeur à l'équilibre, P_{Teq} . On s'aperçoit que les deux courbes sont décalées de façon significative ce qui est synonyme de non équilibre local. Afin de mieux comprendre jusqu'où cet écart pourrait être négligeable et permettre ainsi l'application de l'hypothèse de l'équilibre local, nous avons entrepris une étude paramétrée à partir du coefficient de changement de phase du TCE obtenu expérimentalement. Pour cela, nous désignons par l'intégrale I , l'aire délimitée par les courbes P_T et P_{Teq} et les deux axes. Cette intégrale adimensionnelle est définie par :

$$I = \frac{1}{H \times P_{Teq}} \int_0^H (P_{Teq} - P_T) dz \quad (5.71)$$

Nous présentons (Fig. 5.25 et 5.26) la variation de I en multipliant le coefficient de changement de phase du TCE, L_T , donné par la relation (5.24) par un coefficient α qui varie de 10^{-4} à 10^2 . La figure (5.25) correspond à une humidité relative imposée de 30% et $C_{T0}=100 \text{ mg/l}$ et la courbe (5.26) à $HR=30\%$ et $C_{T0}=1 \text{ mg/l}$. Les deux figures mettent en évidence l'existence de trois domaines :

- un premier domaine que nous appellerons « **domaine 1** » où il n'est pas possible d'appliquer l'hypothèse de l'équilibre local. Du fait des faibles valeurs du coefficient de changement de phase, les transferts du TCE se font essentiellement par remontée capillaire et évaporation en surface ;
- un deuxième domaine désigné par « **domaine 2** » où l'hypothèse d'équilibre local n'est pas non plus applicable ; le mécanisme de changement de phase est présent et tous les phénomènes de transfert sont en compétition ;
- un troisième domaine « **domaine 3** » où la valeur de l'intégrale I est quasiment nulle montrant que P_T et P_{Teq} sont presque confondues : l'équilibre local est réalisé.

Nous superposons sur la figure (5.27) deux courbes de I pour $w_0=4\%$ et pour $HR=30\%$ et $HR=50\%$. On peut remarquer que les deux courbes sont confondues ce qui montre que les conclusions précédentes sont aussi valables pour $HR=50\%$.

En conclusion, cette étude nous a permis, à travers l'utilisation des paramètres expérimentaux dans le code de simulation, de montrer que les effets hygroscopiques modifient considérablement les lois classiques de transfert et peuvent remettre ainsi en cause l'hypothèse de l'équilibre local habituellement admise.

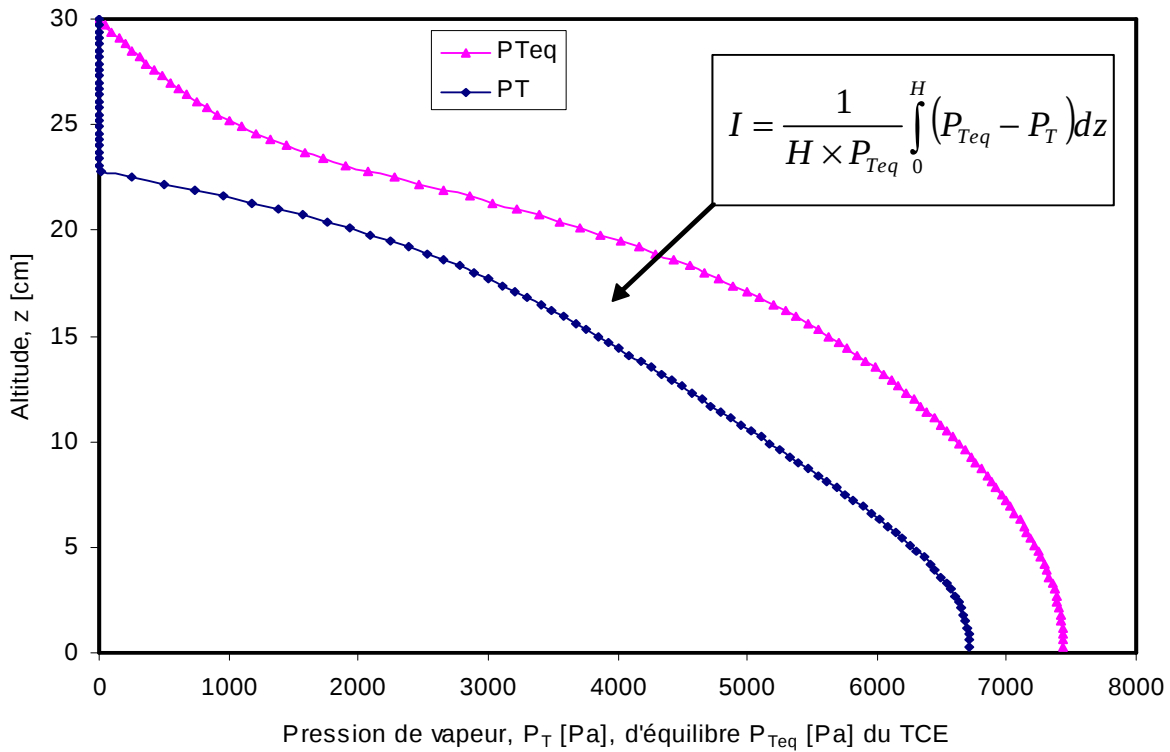


FIG. 5.24 – Courbes des pressions P_T [Pa] et P_{Teq} [Pa] pour un temps $t=1\text{j } 3\text{h } 46\text{mn } 40\text{s}$ pour $w_0=3\%$ et $C_{T0}=1000 \text{ g/l}$.

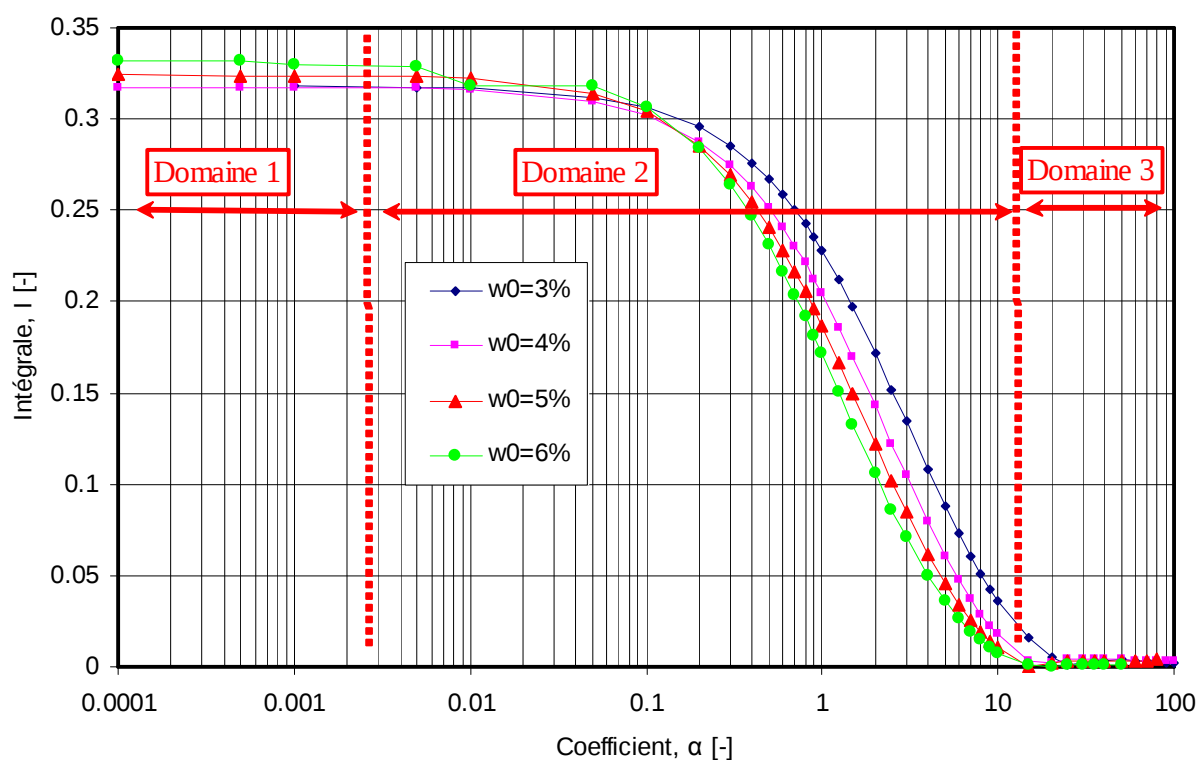


FIG. 5.25 – Valeur de l'intégrale I en fonction du coefficient α pour $HR=30\%$ et $C_{T0}=100 \text{ mg/l}$.

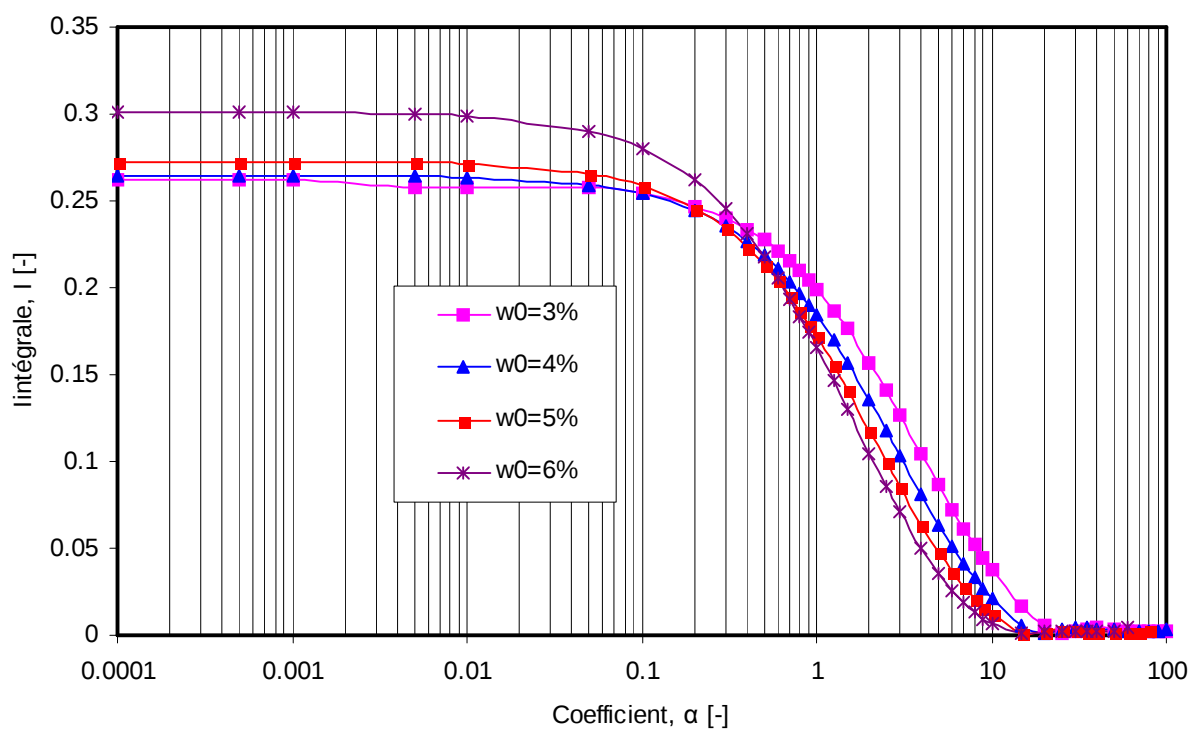


FIG. 5.26 – Valeur de l'intégrale I en fonction du coefficient α pour $HR=30\%$ et $C_{T0}=1 \text{ mg/l}$.

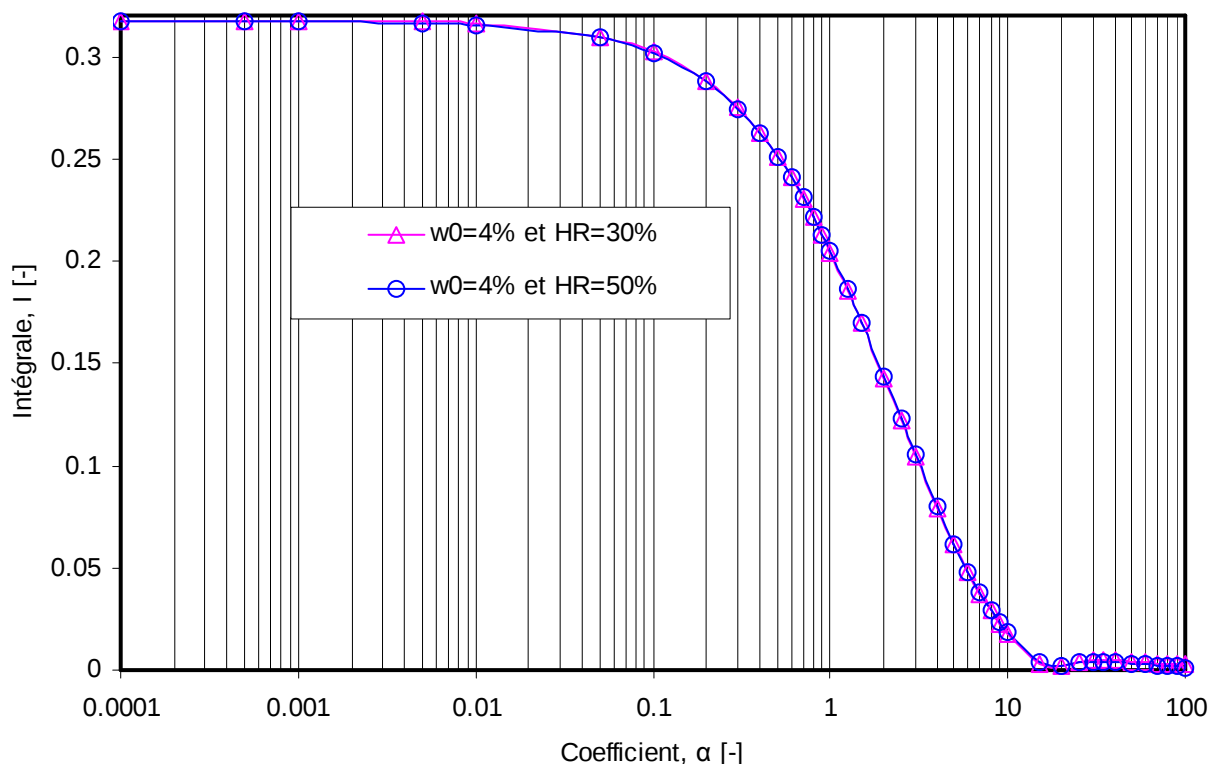


FIG. 5.27 – Effet de l'humidité relative sur la valeur de l'intégrale I pour $C_{T0}=100$ mg/l.

5.5.6 Importance de la prise en compte du changement de phase du TCE

Nous souhaitons montrer dans cette partie l'importance de la prise en compte du changement de phase lors des processus de transfert du TCE en phase aqueuse. La figure (5.28) présente les profils de concentration en TCE en phase aqueuse pour trois valeurs différentes du coefficient de changement de phase ($L_T/10$, L_T , $10L_T$) sachant que L_T représente le coefficient de changement de phase du TCE. Les résultats montrent une différence importante entre les trois courbes. La courbe obtenue pour la valeur de $10L_T$ est nettement en dessous des deux autres courbes ce qui implique que l'augmentation du coefficient de changement de phase active l'évaporation du composé. La différence est d'autant plus importante que le coefficient de changement de phase croît c'est-à-dire lorsque le changement de phase est suffisamment rapide pour que l'hypothèse de l'équilibre local soit applicable. Ces résultats montrent bien l'importance de prendre en compte le changement de phase pour décrire les mécanismes de transfert dans les sols arides.

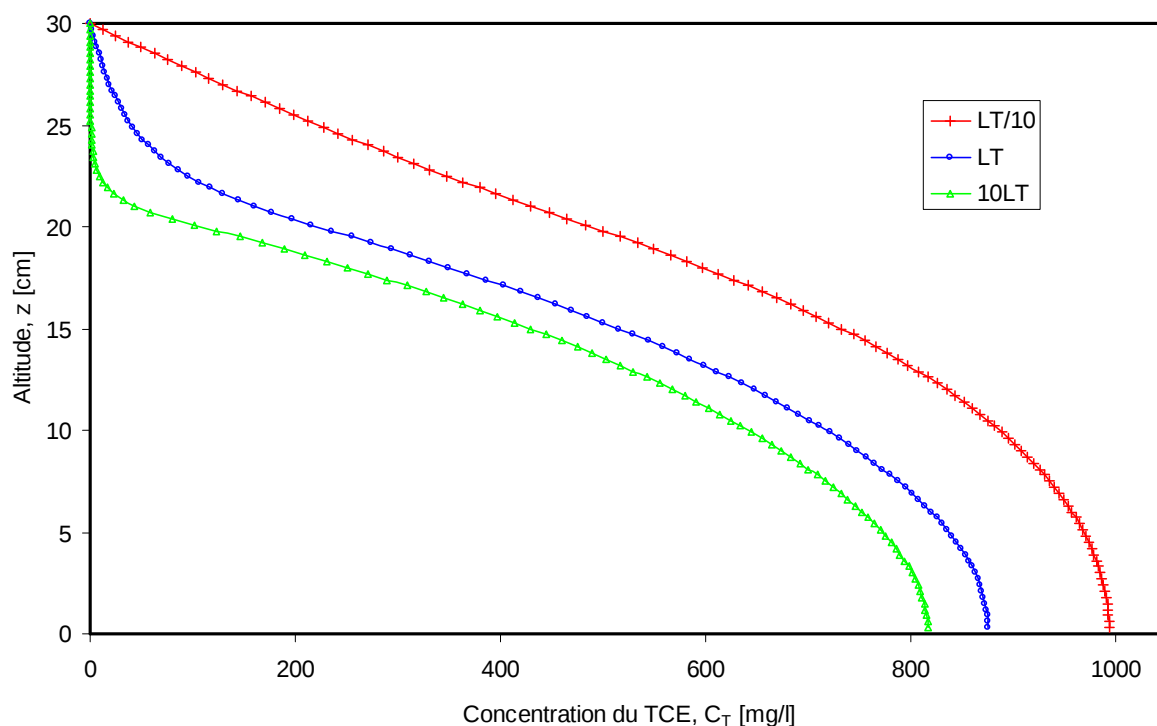


FIG. 5.28 – Profils de concentration en TCE pour $C_{T0}=1000 \text{ mg/l}$ et pour un temps de simulation de 1 jour 3 heures 46 minutes 40 secondes pour trois valeurs du coefficient de changement de phase.

5.5.7 Influence de la constante de Henry : application à quelques pesticides

Les résultats des paragraphes précédents nous ont permis de mettre en lumière un certain nombre de paramètres qui jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de transfert du TCE dans un sol aride. Il s'agit entre autre de la teneur en eau du sol, de la concentration du composé, de l'épaisseur de la couche superficielle que nous avons appelé hauteur de diffusion et du coefficient de changement de phase.

L'objectif dans cette partie est d'évaluer l'influence de la constante de Henry sur les mécanismes de transfert afin de mieux comprendre le comportement de certains pesticides. Compte tenu des difficultés actuelles de pouvoir mesurer le coefficient de changement de phase des pesticides, l'étude sera appliquée au TCE en faisant varier la constante de Henry dans une gamme proche des valeurs correspondantes à celles des pesticides afin de voir l'influence de ce paramètre sur les phénomènes de transfert dans les sols arides. On notera que la constante de Henry intervient dans la détermination de la pression partielle d'équilibre dans le sol et dans l'expression (5.24) du coefficient L_T .

Nous présentons (Fig. 5.29) l'évolution des profils de concentration du TCE en multipliant la constante de Henry du TCE par un nombre variable, a , ($a \times K_H$) pour un temps donné. L'analyse de la courbe montre par exemple qu'au bout de 500.000s, les profils de concentration maximale en TCE, par rapport à la concentration initiale, représente 0,76% pour $a = 10$, 6,4% pour $a = 6$, 35,8% pour $a = 1$, 41,2% pour $a = 0,1$ et 78,2% pour $a = 0,01$. Cette tendance montre une augmentation importante des transferts pour les fortes valeurs de a c'est à dire lorsque K_H croît. On note par contre une baisse significative des transferts du composé pour les faibles valeurs de K_H ($a < 0,1$). Les résultats sont analogues lorsqu'on

utilise une valeur différente de w_0 (Fig. 5.30). On remarquera sur cette figure également que les transferts sont très lents pour les faibles valeurs de a et augmentent lorsque a croît.

Ces résultats plaident en faveur d'une persistance accrue pour des composés organiques volatils ayant des constantes de Henry plus faibles ; ce pourrait être certainement le cas pour les pesticides qui, pour la plupart, ont des K_H très faibles (Tab. 1.9).

Nous avons également tracé (Fig. 5.31), pour $C_{T0}=5$ mg/l et pour $H=30$ cm, le temps nécessaire qu'il faut pour que la concentration maximale dans l'échantillon soit réduite à 10% de sa valeur initiale pour plusieurs valeurs de a . La figure montre que le temps nécessaire à cette opération devient important pour des constantes de Henry très faibles ($a < 0,1$) conformément aux résultats précédents. On passe de 2 jours environ pour $a=10000$ à 40 jours pour $a=10^{-3}$. Ces résultats traduisent de l'importance de K_H dans les mécanismes de transfert.

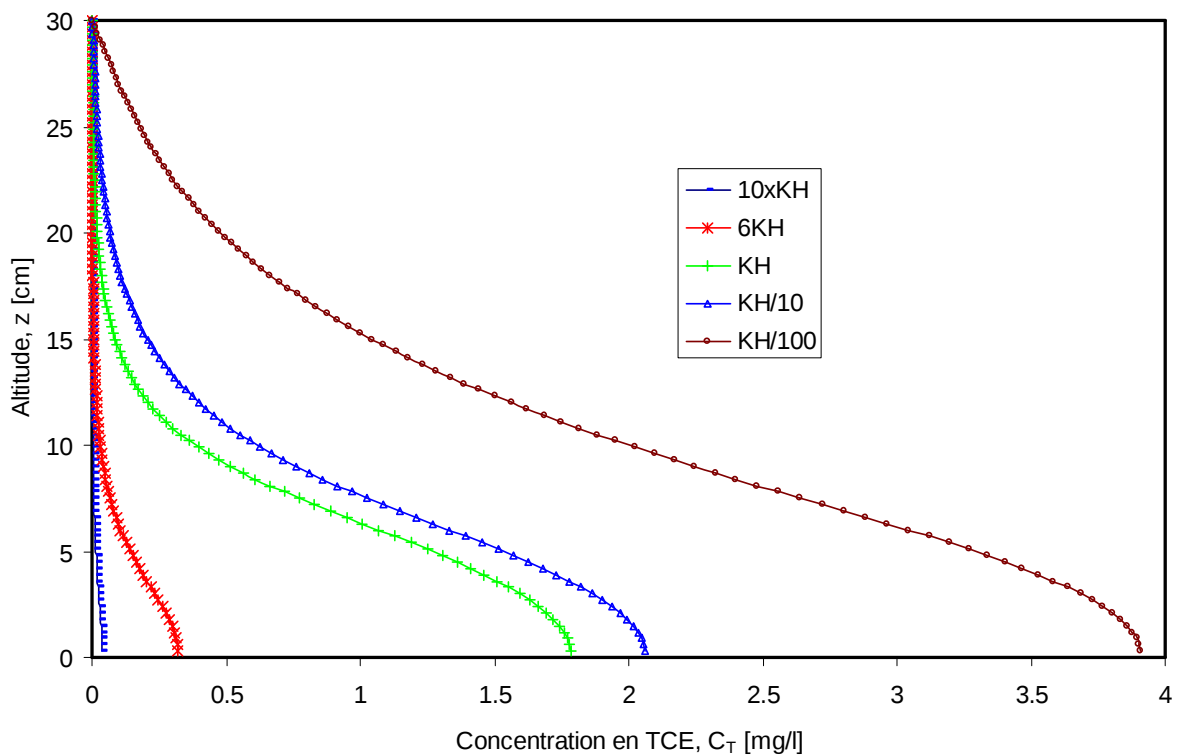


FIG. 5.29 – Profils de concentration en TCE pour $C_{T0}=5$ mg/l et pour un temps de simulation de 5 jours 18 heures 53 minutes 20 secondes et pour $w_0=6\%$ et diverses valeurs de la constante de Henry.

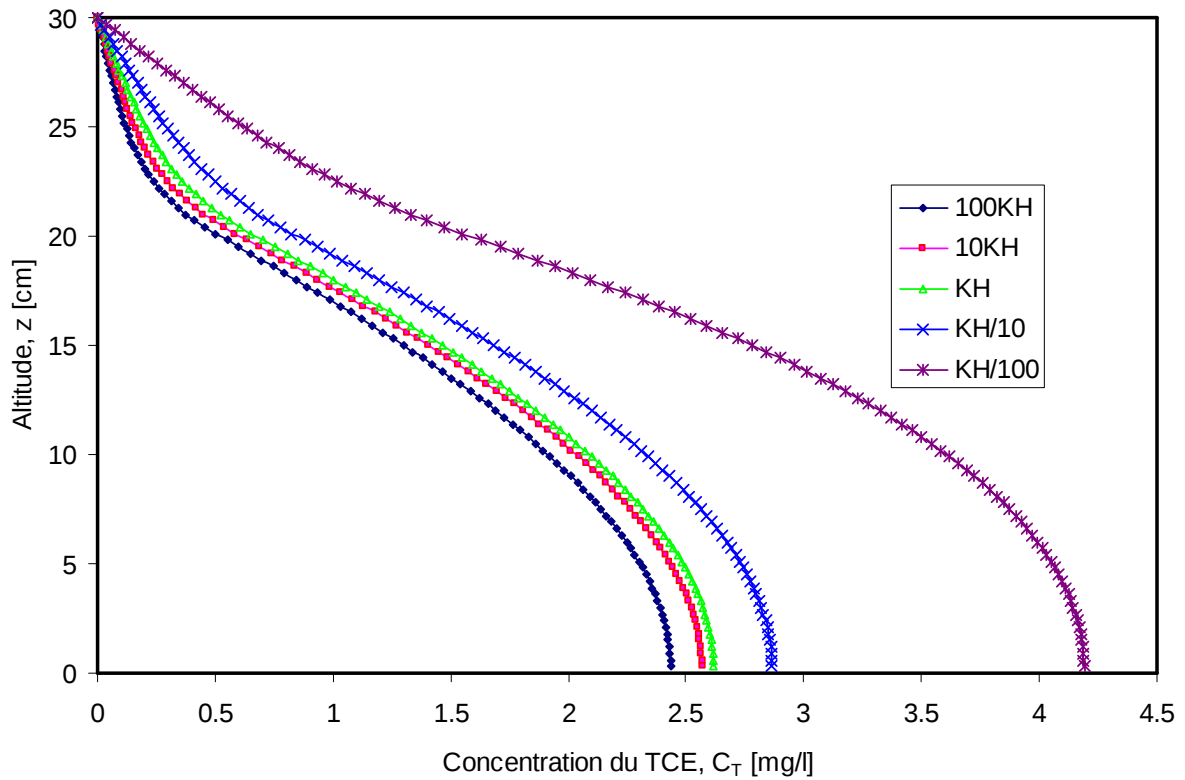


FIG. 5.30 – Profils de concentration en TCE pour $C_{T0}=5 \text{ mg/l}$ et pour un temps de simulation de 5 jours 18 heures 53 minutes 20 secondes et pour $w_0=3\%$ et diverses valeurs de la constante de Henry.

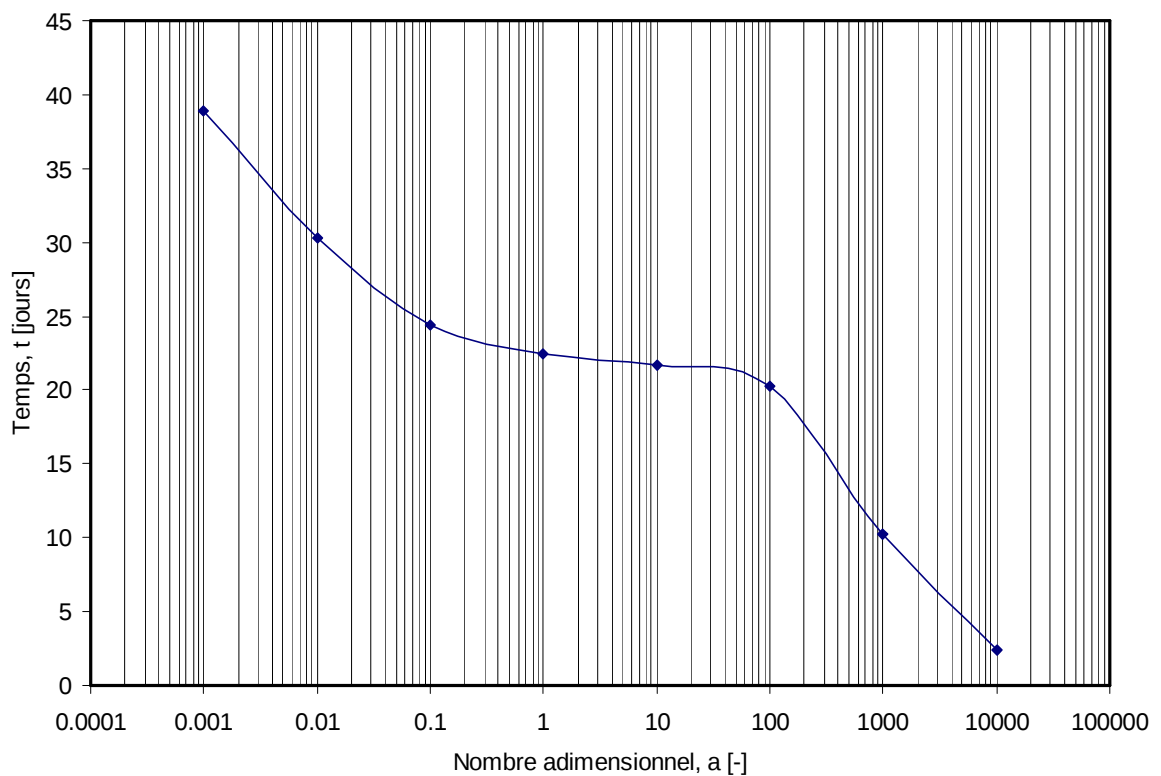


FIG. 5.31 – Courbe donnant le temps nécessaire pour que la concentration maximale soit réduite à 10% de sa valeur initiale pour $C_{T0}=5 \text{ mg/l}$ et pour $w_0=3\%$.

En conclusion, au regard de l'implication de la constante de Henry lors des mécanismes de transfert d'un composé organique volatil, nous pouvons supposer que les pesticides présentent une forte probabilité de persistance dans les sols arides du fait de leur faible constante de Henry.

5.6 Conclusion

L'étude des phénomènes de transfert des composés organiques volatils, en l'occurrence le TCE, telle que nous l'avons abordée dans ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les phénomènes responsables de l'atténuation naturelle du TCE dans les sols. Ces phénomènes, on l'a vu, sont d'autant plus importants que le composé est plus près de la surface du sol. Nous avons pu montrer que les vitesses d'évaporation diminuent énormément avec le temps lorsque les concentrations deviennent relativement faibles, et s'annulent presque totalement lorsque l'on s'approche du domaine des résidus « liés » où le composé est de plus en plus retenu par le sol rendant l'extraction de ce dernier quasiment impossible. Les effets hygroscopiques constituent un facteur limitant des transferts en rendant l'évaporation du composé de plus en plus difficile. Ainsi, un sol à faible teneur en eau peut favoriser la persistance d'un polluant volatil et constituer ainsi un facteur aggravant de la pollution.

A travers le coefficient de changement de phase, L_T , du TCE, le modèle nous a permis de montrer que l'hypothèse de l'équilibre local ne pouvait pas être appliquée sur l'ensemble du domaine de teneur en eau. En revanche, nous avons identifié un domaine aux alentours duquel la valeur du coefficient L_T est tellement grande pour qu'à chaque instant la pression de vapeur du composé soit pratiquement égale à sa pression de vapeur d'équilibre traduisant ainsi un équilibre instantané en tout point du système.

Lorsque le temps devient suffisamment long, l'extraction du composé devient quasi impossible et par conséquent, les phénomènes d'atténuation naturelle, par évaporation, ne sont plus envisageables si bien que les seuls mécanismes susceptibles d'être à l'origine de la dissipation du composé sont possiblement la biodégradation, la photo-dégradation, les réactions chimiques, etc.; phénomènes qui n'ont pas été pris en compte dans ce travail.

Pour terminer, une étude paramétrée portée sur la constante de Henry nous a permis de comprendre son influence sur les mécanismes de transfert. Les résultats montrent une baisse considérable des phénomènes de transfert pour les faibles K_H constituant ainsi un indicateur sérieux sur la persistance des pesticides dans les sols arides.

Enfin, l'un des résultats intéressants dans ce chapitre est que pour mieux décrire le comportement d'un pesticide dans un sol aride il faut nécessairement prendre en compte les phénomènes de changement de phase et les effets hygroscopiques pour éviter de surestimer les transferts en surévaluant le flux du pesticide à la surface du sol.

Conclusion générale

Le point de départ de l'ensemble des études présentées dans ce mémoire a eu pour impulsion la question suivante : comment décrire convenablement les phénomènes de transport d'un composé organique volatil dans un milieu où plusieurs mécanismes sont en compétition à la fois ? La réponse apportée à cette question trouve son fondement dans une approche expérimentale et numérique que nous avons proposée consécutivement aux différents objectifs que nous nous sommes fixés dans ce mémoire.

La première étape a porté sur une étude bibliographique sur un certain nombre de composés organiques volatils en l'occurrence les pesticides et leurs propriétés physiques. Il est ressorti de cette étude bibliographique que la compréhension de l'ensemble des phénomènes impliqués dans le devenir des COV, notamment les polluants, et leur circulation dans les sols sont la base de la prévision des risques de contamination. Cette prévision peut se faire suivant une étape de modélisation qui nécessite la formalisation et la hiérarchisation de l'ensemble des phénomènes afin de pouvoir gérer au mieux les données concernant les entrées des polluants dans les sols, c'est-à-dire comprendre les phénomènes prioritaires de rétention et de dégradation et pouvoir ainsi décrire les phénomènes de transport.

Nous avons montré à travers cette étude qu'il existe un nombre important de données qui, le plus souvent sont d'origine empirique et peu reliées entre elles ; ce qui nous a conduit à proposer une démarche qui permet de donner, de relier et d'exploiter certaines de ces données à travers des éléments de modélisation de transfert de matière dans la couche superficielle d'un sol. Dans ce modèle, il nous a semblé peu réaliste de vouloir prendre en compte toute la complexité du milieu ce qui nous a conduit à adopter une approche théorique afin de se focaliser sur un seul mécanisme jugé prioritaire à savoir le changement de phase à travers la cinétique de retour à l'équilibre et de l'étude de l'équilibre liquide-gaz.

Tout au long de cette partie consacrée à la modélisation des transferts dans les sols, nous avons pu identifier les paramètres essentiels pour décrire les transferts d'eau et d'un constituant dissout dans un sol. L'analyse des travaux antérieurs a permis de déterminer un certain nombre de paramètres phénoménologiques nécessaires à la modélisation des mécanismes de transfert. On a ainsi montré que la granulométrie du sol et sa composition en matière organique sont des éléments essentiels qui influent sur la mobilité des COV en modifiant de façon considérable l'hygroscopicité du milieu. Nous avons montré que dans de telles conditions, l'influence des forces de type Van Der Waals peut constituer un obstacle à l'application des lois classiques d'équilibre et de cinétique.

L'activimètre que nous avons proposé comme dispositif expérimental de mesure est particulièrement adapté à la détermination de l'activité des constituants qu'ils soient en phase liquide pur ou en solution, hors du sol ou dans le sol. Une démarche expérimentale nous a permis d'étudier les isothermes de désorption du TCE en phase pure dans le sol mais également en phase aqueuse dans le sol et hors du sol. Nous avons mis en évidence une

constante de proportionnalité de type Henry dans le sol, K_H^s , qui est inférieure à celle obtenue pour une solution aqueuse de TCE hors du sol montrant ainsi une fois de plus l'influence des effets hygroscopiques sur l'équilibre du TCE en phase aqueuse. Cette étude a permis également de montrer que la pression de vapeur d'équilibre de l'eau n'est pas influencée par la présence du TCE et nous avons réussi à déterminer plusieurs paramètres.

L'utilisation de l'activimètre nous a permis également de montrer qu'il est possible de déterminer les cinétiques d'évaporation d'un composé volatil. Des tests effectués sur plusieurs solutions aqueuses d'activités différentes ainsi que sur du TCE pur ont servi d'interface de validation de la méthode proposée. En mettant en évidence la faible influence de la diffusion et de la température de surface sur la pression de vapeur du composé, nous avons pu déterminer les coefficients de changement de phase de l'heptane et du TCE. L'ensemble des résultats montrent que l'approche phénoménologique adoptée pour le changement de phase s'applique aussi au TCE et permettent de mettre en évidence le caractère plus volatil du TCE par rapport à l'eau et l'heptane. Les résultats de cette étude montrent que le coefficient L_T du TCE augmente avec la température et décroît avec la pression totale de la phase gazeuse. Cette forte volatilité du TCE fait que nous n'avons pas envisagé une étude expérimentale à grande échelle in situ ou sur des colonnes de sol tant les quantités de TCE impliquées sont infimes. En effet, nous avons estimé que les pertes par volatilisation, lors de l'opération de préparation de l'échantillon peuvent induire des erreurs énormes dans le bilan final. Nous avons donc procédé à une étude de modélisation en prenant en compte les différents paramètres phénoménologiques obtenus avec l'activimètre.

Tous les paramètres phénoménologiques déterminés expérimentalement et les résultats de la caractérisation des deux sols ont été introduits dans un modèle numérique composé de quatre équations fortement non linéaires. En adoptant une méthode de discrétisation implicite en temps et amont décentré pour le flux de convection, nous avons pu valider le modèle en confrontant les résultats du modèle à ceux de l'expérience obtenus sur l'eau seule.

Les résultats du modèle nous ont ainsi permis de mieux comprendre les phénomènes responsables de l'atténuation naturelle du TCE dans les sols. Nous avons notamment montré que les vitesses d'évaporation du composé diminuent énormément avec le temps lorsque les concentrations deviennent relativement faibles, et s'annulent presque totalement lorsque l'on s'approche du domaine des résidus « liés » où le composé est fortement retenu par le sol rendant son extraction quasiment impossible. Les effets hygroscopiques constituent également un facteur limitant des transferts en rendant l'évaporation du composé plus difficile.

A travers le coefficient phénoménologique de changement de phase, L_T , du TCE, le modèle nous a permis de montrer que l'hypothèse de l'équilibre local ne pouvait pas être appliquée sur l'ensemble du domaine de teneur en eau considéré comme le prétendent certaines études. Nous avons montré que cette hypothèse n'est applicable que lorsque le changement de phase domine les autres phénomènes en compétition ; et cela n'est vrai que pour les fortes valeurs de L_T . Lorsque le changement de phase devient très faible, on s'approche du domaine des résidus « liés » où les transferts par volatilisation se font essentiellement à l'interface sol-atmosphère après une remontée capillaire. Dans ces conditions, en dehors de tout autre phénomène de dégradation, la dissipation du polluant par atténuation naturelle dans le sol peut prendre des proportions en temps très importantes.

Enfin, une étude paramétrée sur la constante de Henry, K_H , nous a permis de comprendre son influence sur les mécanismes de transfert. Les résultats numériques montrent une baisse significative des phénomènes de transfert pour les faibles valeurs de K_H . Ces résultats constituent un indicateur important pour la compréhension de la persistance des pesticides, dans les sols arides, dont la majorité d'entre eux, ont des constantes de Henry 10^6 fois inférieures à celle du TCE.

A la lumière de tous ces résultats, il apparaît évident qu'une tentative de prédiction du comportement d'un pesticide dans un sol aride sans prise en compte des phénomènes de changement de phase et des effets hygroscopiques, surestime les transferts en surévaluant le flux du pesticide à la surface du sol.

Comme on a pu le constater dans ce mémoire, nous avons fait une partie du travail au regard de l'ensemble des mécanismes qui s'opèrent dans le sol. En effet, des questions restent toujours en suspend et nous ne pensons donc pas nous arrêter en si bon chemin car la question de la réhabilitation des sols et de la protection de l'environnement contre la pollution restent des priorités pour toute l'humanité.

C'est dans ce sens que nous entendons continuer ce travail en apportant les améliorations nécessaires à notre dispositif expérimental afin de pouvoir déterminer le coefficient de changement de phase du TCE en phase aqueuse et vérifier ainsi la dépendance de ce coefficient à la teneur en eau du sol. Le but étant à terme d'arriver à mesurer le coefficient de changement de phase de la plupart des COV pour une description plus complète des phénomènes de transfert des pesticides dans les sols arides.

Nous souhaitons également entreprendre une étude à grande échelle sur des colonnes de sol et in situ en prenant en compte plus de variables expérimentales afin de pouvoir proposer un code de simulation applicable dans une gamme plus étendue de conditions expérimentales.

Et pour finir, nous souhaitons revenir sur une étude beaucoup plus fine afin d'examiner l'influence possible de la teneur en eau sur la valeur de la constante de Henry dans le sol.

Annexe **A**

Liste des pesticides autorisés au Burkina Faso par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP) (mars 1994-mars 2005)

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
ACTALM SUPER	U	ALM INTERNATIONAL	Pyrimiphos-méthyl (17g/l) et cyfluthrine (3g/l)	0097/I/05-00/APV-SAHEL 0097/I/05-03/APV-SAHEL	Insecticide autorisé contre les coléoptères, les charançons et les acariens des denrées stockées
ACTION 80 DF	IV	La Cigogne	Diuron (800g/l)	0191/H/06-02/ APV-SAHEL	Herbicide de prélevée contre les dicotylédones annuelles et certaines graminées du cotonnier
ACTRIL DS	U	Bayer CropScience	Ioxynil (100g/l) et 2,4-D (577g/l)	0067/H/11-99/APV-SAHEL 0067/H/11-02/APV-SAHEL	Herbicide autorisé pour lutter contre les dicotylédones de la canne à sucre
ADONIS 4 UL	III	Rhône Poulenc	Fipronil (4g/l)	0065/I/11-99/APV-SAHEL 0065/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide autorisé pour lutter contre les larves et adultes des acridiens en traitements de couverture totale
ALSYSTIN 050 UL	III	Bayer CropScience	Triflumuron (50g/l)	0109/I/12-00/APV-SAHEL 0109/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide contre les locustes et les sautériaux en traitements de bandes larvaires
AMIRAL 155 EC	II	Senchim AG	Lambda cyhalothrine (15g/l) et profénofos (150g/l)	0179/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les chenilles carpophages, phyllophages et les acariens du cotonnier
AMIRAL 212 EC	II	Senchim AG	Lambda cyhalothrine (12g/l) et profénofos (200g/l)	0180/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les chenilles carpophages, phyllophages et les acariens du cotonnier
AMIRAL 660 EC	II	Senchim AG	Lambda cyhalothrine (60g/l) et profénofos (600g/l)	0181/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les chenilles carpophages, phyllophages et les acariens du cotonnier
APPLAUD 40 SC	III	Nihon Nohyaku	Buprofezine (400g/l)	0110/I/12-00/APV-SAHEL 0110/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide contre les mouches blanches et les acariens du cotonnier et contre les cochenilles farineuses des arbres fruitiers
AVAUNT 150 SC	III	Asteria	Indoxacarb (150g/l)	0039/I/06-99/APV-SAHEL 0039/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les principaux ravageurs phyllophages et carpophages du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
BERETA 221 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine high cis (21g/l) et triazophos (200g/l)	0215/I,A/06-03/APV-SAHEL	Insecticide – acaricide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
BINDJOUGOUTAN A	II	Dow AgroSciences	Atrazine (500g/l)	0224/H/01-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif utilisé en pré émergence contre les adventices annuels (graminées et dicotylédonées) du maïs
CAIMAN «350 EC	II	STPC	Endosulfan (350g/l)	0111/I/12-00/APV-SAHEL 0111/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les chenilles phyllophages et carpophages, les piqueurs suceurs et acariens du cotonnier
CAIMAN ROUGE	II	STPC	Endosulfan (250g/l) et thirma (250g/l)	0231/I,F/09-04/APV-SAHEL	Insecticide/Fongicide utilisé en traitements de semences pour la protection du cotonnier du semis à la levée de la plante
CALLIFOR 500 SC	III	Calliope	fluométuron (250g/l) et prométryne (250g/l)	0177/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide systémique du cotonnier utilisé en prélevée de la culture et des adventices
CALLIFOR G	III	Calliope	Prométryne (250g/l), fluométuron (250g/l) et glyphosate (60g/l)	0187/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide utilisé en prélevée du cotonnier
CAPORAL 500 EC	II	STPC	Profénofos (500g/l)	0230/I,A _c /09-04/APV-SAHEL	Insecticide et acaricide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages, les piqueurs suceurs et les acariens du cotonnier
CAPT 88 EC	II	ALM international	Acétamipride (16g/l) et Cyperméthrine (82g/l)	0225/I/01-04/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles et les piqueurs suceurs du cotonnier
COTODON PLUS GOLD 450 EC	III	Syngenta	s-métolachlore (245g/l) et terbutryne (196g/l)	0209/H/11-02/APV-SAHEL	Herbicide de prélevée contre les adventices du cotonnier
CONQUEST 88 EC I	II	Bayer CropScience	Acétamipride (16g/l) et Cyperméthrine (72g/l)	0114/I/12-00/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles et les pucerons du cotonnier
COTOFORCE 500 SC	IV	Senchim AG	Fluométuron (250g/l) et prométryne (250g/l)	0139/H/06-01/APV-SAHEL 0139/H/06-04/APV-SAHEL	Herbicide systémique utilisé contre les graminées et les dicotylédonées annuelles du cotonnier
COTOGARD 500 SC	III	Agen Chemical	Fluométuron (250g/l) et prométryne (250g/l)	0089/H/05-00/APV-SAHEL 0089/H/05-03/APV-SAHEL	Herbicide autorisé en prélevée contre les adventices du cotonnier
COTOVIC 500 SC	III	Afridis	Fluométuron (250g/l) et prométryne (250g/l)	0199/H/06-02/APV-SAHEL	herbicide

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
CRUISER 350 FS	III	Syngenta	Thiamethoxan (350g/l)	0208/I/11-02/APV-SAHEL	Insecticide en traitement de semence
CYANOX L-50	II	Sumitoma Corporation	Cyanophos (500g/l)	0107/I/12-00/APV-SAHEL 0107/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/avicide contre les locustes et les sautériaux et contre le <i>Quelea quelea</i>
CYCLOP 684 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine high cis (80g/l) et chlorpyrifos (600g/l)	0205/11-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
CYHALON 4 ULV	II	Syngenta	Cyhalothrine (40g/l)	0175/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide utilisé pour la lutte contre les sautériaux et les locustes
CYPERCAL 50 EC	III	Calliope	Cyperméthrine (50g/l)	0037/I/11-98/APV-SAHEL 0037/I/11-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les principaux lépidoptères phyllophages des cultures maraîchères
CYPERCAL P 186 EC	II	Calliope	Cyperméthrine (36g/l) et profénofos (150g/l)	0124/I,A/12-00/APV-SAHEL 0124/I,A/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principaux insectes carpophages et phyllophages du cotonnier et contre les acariens
CYPERCAL P 230 EC	II	Calliope	Cyperméthrine (30g/l) et profénofos (200g/l)	0125/I,A/12-00/APV-SAHEL 0125/I,A/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principaux insectes carpophages et phyllophages du cotonnier et contre les acariens
CYPERCAL P 720 EC	II	Calliope	Cyperméthrine (120g/l) et profénofos (600g/l)	0226/I,A/01-04/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principaux insectes carpophages et phyllophages du cotonnier et contre les acariens
DANGELE	III	Dow AgroSciences	Haloxypol méthyl R (104g/l)	0226/H/09-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif utilisé en post-levée contre les graminées du cotonnier
DANGOROBA	III	Dow AgroSciences	Glyphosate (360g/l)	0221/H/01-04/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif contre les graminées et dicotylédonées annuelles et pérennes
DIMILIN OF 6	II	Uniroyal Chemical	Diflubenzuron (60g/l)	0001/I/03-94/APV-SAHEL 0001/I/10-97/APV-SAHEL 0006/I/12-00/HOM-SAHEL	Insecticide contre les locustes
DOMINATOR 360 SL	III	Dow AgroSciences	Glyphosate (360g/l)	0222/H/01-04/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif contre les graminées et dicotylédonées annuelles et pérennes
DUEL 186 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine (36g/l) et profénofos (150g/l)	0141/I/06-01/APV-SAHEL 0141/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
DUEL 230 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine (30g/l) et profénofos (200g/l)	0134/I/06-01/APV-SAHEL 0134/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
DU0 171 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine high-cis (21g/l) et profénofos (150g/l)	0144/I/06-01/APV-SAHEL 0144/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
DU0 684 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine high-cis (84g/l) et profénofos (600g/l)	0207/I/11-02/APV-SAHEL	Insecticide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
DURSBAN 450 ULV	II	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos-éthyl (450g/l)	0007/I/10-94/APV-SAHEL 0001/I/07-97/HOM-SAHEL 0001/I/07-02/HOM-SAHEL	Insecticide contre les locustes et sautériaux en traitement foliaire
DURSBAN 5% DP	III	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos-éthyl (50g/kg)	0008/I/10-94/APV-SAHEL 0002/I/07-97/HOM-SAHEL 0002/I/07-02/HOM-SAHEL	Insecticide contre les sautériaux, les fourmis et les termites
DURSBAN 5G	III	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos-éthyl (50g/kg)	0009/I/10-94/APV-SAHEL 0003/I/07-97/HOM-SAHEL 0003/I/07-02/HOM-SAHEL	Insecticide contre les termites, les noctuelles, les tampins, les vers blancs sur maïs et sorgho
DURSBAN 24 ULV	II	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos-éthyl (240g/l)	0010/I/10-94/APV-SAHEL 0004/I/07-97/HOM-SAHEL 0004/I/07-02/HOM-SAHEL	Insecticide contre les sautériaux et le criquet pèlerin
DURSBAN 4 EC	II	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos-éthyl (480g/l)	0011/I/10-94/APV-SAHEL 0005/I/07-97/HOM-SAHEL 0005/I/07-02/HOM-SAHEL	Insecticide contre les ravageurs des agrumes, du caféier, du cotonnier et des cultures maraîchères
ELSAN 50 EC	II	Tomen	Penthoate (500g/l)	0052/I/06-99/APV-SAHEL 0052/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/ovicide contre les insectes (lépidoptères, hémiptères et coléoptères) du riz, du maïs, des cultures maraîchères, du niébé, des arbres fruitiers et du cotonnier
FANGA 500 EC	II	ALM international	Profénofos (500g/l)	0253/I/11-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
FLUORALM P 500 SC	IV	ALM international	fluométuron (250g/l) et prométryne (250g/l)	0204/H/11-02/APV-SAHEL	Insecticide sélectif contre les adventices annuels du cotonnier
FOURALAN 480 SL	III	Agan Chemical	Glyphosate (480g/l)	0220/H/06-03/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif appliqué avant le semis de la culture et en post-levée des adventices
FUJI-ONE 40 EC	III	Nihon Nohyako	Isoprothiolane (400g/l)	0034/F/11-98/APV-SAHEL 0034/F/06-02/APV-SAHEL	Fongicide contre la pyriculariose du riz
FURY P 162 EC	II	FMC	Zéta-cyperméthrine (12g/l) et profénofos (150g/l)	0117/I,A/12-00/APV-SAHEL 0117/I,A/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principales espèces phyllophages et carpophages et les acariens du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
FURY P 212 EC	II	FMC	Zéta-cyperméthrine (12g/l) et profénofos (200g/l)	0118/I,A/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principales espèces phyllophages et carpophages et les acariens du cotonnier
GALLANT SUPER	III	Dow AgroSciences	Haloxypop-R méthyl (104g/l)	0146/H/06-01/APV-SAHEL 0146/H/06-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif de post levée utilisé pour lutter contre les graminées du cotonnier
GARIL	II	Dow AgroSciences	triclopyr (72g/l) et propanil (360g/l)	0145/H/06-01/APV-SAHEL 0145/H/06-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif de post levée utilisé pour lutter contre les adventices du riz
GAUCHO 70 WS	III	Bayer CropScience	imidacloprid (700g/l)	0201/I/11-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les piqueurs suceurs du cotonnier en traitements de semences
GAZELLE 88 EC	II	Bayer CropScience	Acétamipride (16g/l) et Cyperméthrine (72g/l)	0227/I/01-04/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles, les pucerons et les cochenilles du cotonnier
GLYPHONET 360 SL	IV	DTE	Glyphosate (360g/l)	0232/H/09-04/APV-SAHEL	Herbicide systémique foliaire non sélectif utilisé contre les adventices annuels pérennes
GLYPHOVIC 360 SL	III	Afridis	Glyphosate (360g/l)	0198/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif utilisé contre les mauvaises herbes pérennes
GRAMOXONE SUPER	II	Syngenta	Paraquat (200g/l)	0096/H/05-00/APV-SAHEL 0096/H/05-03/APV-SAHEL	Herbicide non sélectif de contact autorisé contre les mauvaises herbes en général
GREEN MUSCLE	III	Calliope	Métarhizium flavoviride (5.10 ¹⁰ spores/g)	0152/I/06-01/APV-SAHEL 0152/I/06-04/APV-SAHEL	Myco insecticide antiacridien utilisé pour lutter contre les locustes et les sautériaux
HERBEXTRA 720 SL	II	La cigogne	2,4 – D (720g/l)	0190/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide systémique de post levée contre les mauvaises herbes des cultures
KABAZINE 50 SC	III	Comptoir 2000	Atrazine (500g/l)	0174/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide de prélevée sélectif contre les dicotylédones et graminées adventices du maïs
KALACH 360 SL	III	Calliope	Glyphosate (360g/l)	0049/H/06-99/APV-SAHEL 0049/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide de prélevée sélectif contre les mauvaises herbes pérennes en prélevée des cultures
LASER 480 SC	IV	Dow AgroSciences	Spinausad (480g/l)	0156/I/11-01/APV-SAHEL 0156/I/11-04/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
LASSO GD	III	Monsanto	Alachlore (350g/l) et atrazine (250g/l)	0210/H/06-03/APV-SAHEL	Herbicide sélectif de pré émergence contre les adventices du maïs et de la canne à sucre
LASSO GD MICROTECH	III	Monsanto	Alachlore (300g/l) et atrazine (180g/l)	0211/H/06-03/APV-SAHEL	Herbicide sélectif de pré émergence contre les adventices du maïs et de la canne à sucre
LONDAX 60 DF	III	Dupont de Nemours	Bensulfuron-méthyl (600g/l)	0053/H/06-99/APV-SAHEL 0053/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide sélectif du riz irrigué recommandé contre les cypéracées et aussi efficace contre les dicotylédones et possédant un effet complémentaire contre les graminées

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
MAGNUM 388 EC	II	Senchim AG	Cyperméthrine (72g/l) Acétamipride (16g/l) et triazophos (300g/l)	0196/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les chenilles carpophages, phyllophages, les piqueurs suceurs et les acariens du cotonnier
MARSHAL 2% DP	FMC Europe	Carbosulfan (20g/kg)		0047/I/06-99/APV-SAHEL 0047/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les locustes et plusieurs genres de sauterelles
MISTRAL 450 DP	II	Senchim AG	Endosulfan (250g/l) et chlorothalonil (200g/l)	0219/I,F/06-03/APV-SAHEL	Insecticide – Fongicide contre les chenilles phyllophages, carpophages, les piqueurs suceurs et les maladies fongiques du cotonnier
NURELLE D 36/150 EC	II	Dow AgroSciences	Cyperméthrine (36g/l) et chlorpyrifos éthyl (150g/l)	0147/I/06-01/APV-SAHEL 0147/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilise en culture cotonnière pour lutter contre les principaux lépidoptères ravageurs du cotonnier
NURELLE D 36/200 EC	II	Dow AgroSciences	Cyperméthrine (36g/l) et chlorpyrifos éthyl (200g/l)	0148/I/06-01/APV-SAHEL 0148/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilise en culture cotonnière pour lutter contre les principaux lépidoptères ravageurs du cotonnier
ONCOL 5 G	II	Sumitomo Corporation	Benfuracarb (50g/kg)	0185/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/nématicide contre les ravageurs du riz, du maïs, du sorgho et des cultures maraîchères
ONCOL 10 EC	II	Sumitomo Corporation	Benfuracarb (100g/kg)	0184/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/nématicide contre les pucerons, jassides et thrips du cotonnier ainsi que les mineuses de feuilles en culture maraîchères
PADAN 4 G	II	Sumitomo Corporation	Cartap (4g/kg)	0188/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide systémique contre les foreurs, les chenilles enrouleuses des feuilles, les hispides, et chenilles mineuses du riz
PERCAL M DP	III	Calliope	Perméthrine (4g/kg) et malathion (16g/kg)	0050/I/06-99/APV-SAHEL 0050/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les principales espèces de coléoptères et de lépidoptères ravageurs des denrées stockées
PHOENIX 44 EC	IV	Senchim AG	Cyperméthrine (36g/l) et Acétamipride (8g/l)	0197/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles carpophages et les piqueurs suceurs du cotonnier
RELDAN 40 EC	III	Dow AgroSciences	Chlorpyrifos (400g/l)	0192/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les défoliateurs des cultures vivrières et maraîchères
RICAL 345 EC	III	Calliope	Propanil (230g/l) et thiobencarb (115g/l)	0212/H/06-03/APV-SAHEL	Insecticide systémique sélectif appliqué en post levée (adventices et riz) contre les adventices du riz
ROCKY 350 EC	II	Calliope	Endosulfan (350g/l)	0189/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide non systémique contre les insectes piqueurs suceurs, les défoliateurs, les chenilles mineuses ainsi que les acariens du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
ROCKY 386 EC	III	Calliope	Endosulfan (350g/l) et Cyperméthrine (36g/l)	0228/I/09-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
ROUNDUP 360 SL	IV	Monsanto	Glyphosate (360g/l)	0194/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif contre les mauvaises herbes annuelles, pérennes et vivaces
ROUNDUP 68 SG (MON 14420)	IV	Monsanto	Glyphosate (68g/l)	0195/H/06-02/APV-SAHEL	Herbicide systémique non sélectif contre les mauvaises herbes annuelles, pérennes et vivaces
SANAZINE	II	Dow AgroSciences	Atrazine (500g/l)	0223/H/01-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif utilisé en pré émergence contre les adventices annuels (graminées et dicotylédonées) du maïs
SELECT 120 EC	III	Calliope	Cléthodime (120g/l)	0233/H/09-04/APV-SAHEL	Herbicide sélectif utilisé en post levée contre les graminées du cotonnier
SUMICOMBI 30 EC	II	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (250g :l) fenvalérate (50g/l)	0099/I/12-00/APV-SAHEL 0099/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
SUMICOMBI –ALPHA 25 ULV	II	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (245g :l) fenvalérate (5g/l)	0100/I/12-00/APV-SAHEL 0100/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION 3 D	U	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (30k/kg)	0101/I/12-00/APV-SAHEL 0101/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures, des grains stockés et contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION 5 D	U	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (50g/kg)	0102/I/12-00/APV-SAHEL 0102/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION 50 EC	II	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (500g/l)	0103/I/12-00/APV-SAHEL 0103/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION L-20	U	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (200g/l)	0104/I/12-00/APV-SAHEL 0104/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION L-50	II	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (500g/l)	0105/I/12-00/APV-SAHEL 0105/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
SUMITHION L-100	II	Sumitomo Corporation	Fénitrothion (1000g/l)	0106/I/12-00/APV-SAHEL 0106/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les principaux insectes des cultures et contre les locustes et les sautériaux
TENOR 500 SC	II	Senchim AG	Profénofos (500g/l)	0135/I/06-01/APV-SAHEL 0135/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
TENOR C 168 EC	II	Senchim AG	cyfluthrine (18g/l) et profénofos (150g/l)	0182/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
TENOR C 218 EC	II	Senchim AG	cyfluthrine (18g/l) et profénofos (200g/l)	0216/I/06-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les chenilles phyllophages, carpophages et homoptères piqueurs suceurs du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
THIOFANEX 350 EC	II	Senchim AG	Endosulfan (350g/l)	0142/I,A/06-01/APV-SAHEL 0142/I,A/06-04/APV-SAHEL	Insecticide et acaricide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages, les piqueurs suceurs et les acariens du cotonnier
THIOFANEX 500 EC	II	Senchim AG	Endosulfan (500g/l)	0137/I,A/06-01/APV-SAHEL 0137/I,A/06-04/APV-SAHEL	Insecticide et acaricide utilisé contre les chenilles phyllophages et carpophages, les piqueurs suceurs et les acariens du cotonnier
TOPSTAR 400 SC	III	Bayer CropScience	Oxadiargyl (400g/l)	0084/H/05-00/APV-SAHEL 0084/H/05-03/APV-SAHEL	Herbicide autorisé en prélevée contre les adventices du riz pluvial
TORPEDO D 210 EC	II	Senchim AG	Deltaméthrine (10g/l) et triazophos (200g/l)	0206/I,A/11-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide en culture cotonnière
TORPEDO L 212 EC	II	Senchim AG	lamdacyhalothrine (12g/l) et triazophos (200g/l)	0183/I,A/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide utilisé contre les chenilles carpophages, phyllophages et les acariens du cotonnier
TRIAZOPHOS HOSTATHION 40 EC	II	Bayer CropScience	Triazophos (420g/l)	0112/I/12-00/APV-SAHEL 0112/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les insectes piqueurs suceurs du cotonnier
UNDEN 2 DP	III	Bayer CropScience	Propoxur (420g/l)	0108/I/12-00/APV-SAHEL 0108/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide utilise contre les locustes et les sautériaux, les insectes du riz et des cultures maraichères

Annexe **B**

Liste des pesticides autorisés au Burkina Faso sous toxico-vigilance par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP) (Mars 1994-Septembre 2004)

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
CAIMAN 500 EC	Ib	STEPC	Endosulfan (500g/l)	0214/I,A/06-03/APV-SAHEL	Insecticide – acaricide contre les chenilles phyllophages, carpophages et les acariens du cotonnier
CONQUEST PLUS 388 EC	Ib	Aventis	Acétamipride (16g/l), Cyperméthrine (72g/l) et triazophos (300g/l)	0086/I/05-00/APV-SAHEL 0086/I/05-03/APV-SAHEL	Insecticide autorisé contre les chenilles, les pucerons, aleurodes, acariens, thrips et cochenilles
CYPERCAL MM 336 SL	Ib	Calliope	Cyperméthrine (36g/l) et Méthamidophos (300g/l)	0166/I/11-01/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
CYPERCAL MO 286 SL	Ib	Calliope	Cyperméthrine (36g/l) et Monochrotophos (250g/l)	0167/I/11-01/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages et carpophages du cotonnier
CYPERFOS 336 EC	Ib	Senchim AG	Cyperméthrine (36g/l) et Méthamidophos (250g/l)	0217/I,A/06-03/APV-SAHEL	Insecticide systémique et acaricide pour lutter contre les chenilles carpophages et les piqueurs suceurs du cotonnier
CYTOFOS2836 EC	Ib	Senchim AG	Cyperméthrine (36g/l) et Monochrotophos (250g/l)	0218/I/06-03/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles carpophages et carpophages du cotonnier
DELTAPHOS 210 EC	Ib	Aventis	Deltaméthrine (10g/l) et triazophos (200g/l)	0151/I/06-01/APV-SAHEL	Insecticide utilisé en culture cotonnière pour lutter contre les principaux lépidoptères ravageurs du cotonnier
DURSBAN – B 18/150 EC	Ib	Dow AgroSciences	Cyfuthrine (18g/l) et chlorpyrifos (150g/l)	0128/I/06-01/APV-SAHEL 0128/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé en culture cotonnière pour lutter contre les principaux lépidoptères ravageurs du cotonnier
DURSBAN – B 18/200 EC	Ib	Dow AgroSciences	Cyfuthrine (18g/l) et chlorpyrifos (200g/l)	0129/I/06-01/APV-SAHEL 0129/I/06-04/APV-SAHEL	Insecticide utilisé en culture cotonnière pour lutter contre les principaux lépidoptères ravageurs du cotonnier
ENDOCOTON 350 EC	Ib	Hydrochem Cl	Endosulfan (350g/l)	0119/I/12-00/APV-SAHEL 0119/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principales espèces phyllophages et carpophages les pucerons et les acariens du cotonnier
ENDOCOTON 500 EC	Ib	Hydrochem Cl	Endosulfan (500g/l)	0120/I/12-00/APV-SAHEL 0120/I/12-03/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les principales espèces phyllophages et carpophages les pucerons et les acariens du cotonnier
MARSHAL 25 EC	Ib	FMC Europe	Carbosulfan (250g/l)	0046/I/06-99/APV-SAHEL 0046/I/06-02/APV-SAHEL	Insecticide contre les pucerons et les thrips du cotonnier

Spécialité commerciale	Classe OMS	Firme	Matière(s) Active(s)	Numéro	Domaines d'utilisation
PHASER 350 EC	1b	Bayer CropScience	Endosulfan (350g/l)	0082/1/05-00/APV-SAHEL 0082/1/05-03/APV-SAHEL	Insecticide autorisé en première fenêtre contre les chenilles phyllophages, la mouche blanche, les pucerons et les acariens du cotonnier
PHASER 500 EC	1b	Bayer CropScience	Endosulfan (500g/l)	0113/1/12-00/APV-SAHEL 0113/1/12-03/APV-SAHEL	Insecticide : acaricide contre les principales espèces phyllophages et carpophages les pucerons et les acariens du cotonnier
PLEXUS E 510 EC	1b	Senchim AG	Deltaméthrine (10g/l) et Endosulfan (500g/l)	0173/1,A/11-01/APV-SAHEL	Insecticide contre les chenilles phyllophages, carpophages, les piqueurs suceurs et les acariens du cotonnier
ROCKY 500 EC	1b	Calliope	Endosulfan (500g/l)	0200/1/06-02/APV-SAHEL	Insecticide/acaricide contre les insectes piqueurs suceurs, les défoliateurs, les chenilles mineuses et les acariens du cotonnier

Annexe C

Vérification de l'hypothèse H2 du chapitre 3

Considérons un échantillon de sol de volume V et de teneur en eau initiale w_0 . En désignant par m_e^0 la masse d'eau initiale contenue dans l'échantillon, on a :

$$m_e^0 = w_0 \rho_s V \quad (1)$$

où ρ_s est la masse volumique du sol

Admettons que l'échantillon de sol est placé dans un système fermé de volume v où la pression de vapeur initiale de l'eau est négligeable. On laisse le système évoluer jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau, P_v , à l'intérieur soit égale à la pression de vapeur d'équilibre, P_{veq} .

En désignant par Δm_e la masse d'eau perdue par l'échantillon, la masse d'eau, m_e , qui reste dans l'échantillon est donnée par :

$$m_e = m_e^0 - \Delta m_e \quad (2)$$

Par ailleurs, si on suppose que la vapeur d'eau obéit à la loi des gaz parfaits, la masse de la vapeur d'eau, m_e^v , dans la phase gazeuse est donnée par :

$$m_e^v = \frac{M_e P_{veq} v}{RT} \quad (3)$$

D'après la loi de conservation de la matière on a :

$$\Delta m_e = m_e^v \quad (4)$$

et la relation (2) s'écrit :

$$m_e = m_e^0 - \frac{M_e P_{veq} v}{RT} \quad (5)$$

La teneur en eau finale, w , dans l'échantillon sera :

$$w = \frac{m_e}{\rho_s V} \quad (6)$$

Application

$V=12,068 \text{ cm}^3$; $\rho_s=1,5 \text{ g/cm}^3$; $M_e=18 \text{ g/mol}$; $P_{\text{veq}}=4274 \text{ Pa}$; $v=600 \text{ cm}^3$; $T=303,15\text{K}$; $w_e=3\%$

La masse d'eau initiale dans l'échantillon vaut :

$$m_e^0 = 0,543 \text{ g} \quad (7)$$

La masse d'eau perdue par l'échantillon vaut :

$$\Delta m_e = 0,018 \text{ g} \quad (8)$$

La masse d'eau restant dans l'échantillon est donnée par :

$$m_e = 0,525 \text{ g} \quad (9)$$

Et la teneur en eau finale vaut :

$$w = 0,029 \approx 0,03 = 3\% \quad (10)$$

On abouti finalement à :

$$w = w_0 \quad (11)$$

c'est-à-dire :

$$P_{\text{veq}}^0 = P_{\text{veq}} = \text{cste} \quad (12)$$

Précisons tout de même que les variations de volume dont il est question dans nos expériences sont inférieures à 600 cm^3 et l'hypothèse **H2** du chapitre 3 est bien vérifiée.

Références bibliographiques

Agriculture CANADA, 1991. MSN 3900G Colloque en toxicologie, éco-industrielle, écotoxicologie des pesticides utilisés en agriculture. *Université de Montréal, faculté de l'éducation permanente*.

Allievi G. C., Salardi C., Valsecchi G., Brusa T. and Ferrari A., 1996. Influence of the herbicide bentazon on soil microbial community. *Microbiology Research*. 151:105-111.

Angellier N., 2004. Mise en évidence de l'effet des biofilms sur le changement de phase de l'eau en milieu poreux. *Master à l'Université Montpellier II*

Auzet V., 1987, L'érosion des sols cultivés en France sous l'action du ruissellement. *Annales de Géographie*, n° 537, p. 529-555.

Auriault J.-L. et Lewandowska J., 1997. Effective diffusion coefficient: from homogenization to experiment, *Transport in Porous Media* 27, 205-223.

Awasthi, N., Kumar, A., Makkar, R., Cameotra, S.S., 1999. Biodegradation of soil applied endosulfan in the presence of a bio-surfactant. *Journal of Environment Science Health, B* 34 (5), 793–803.

Awasthi, N., Ahuja, R., Kumar, A., 2000. Factors influencing the degradation of soil applied endosulfan isomers. *Soil Biology Biochemistry*. 32 (11–12), 1697–1705.

Baer U., 1996. Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. *Thèse à l'Institut National Agronomique Paris – Grignon*, 155 p.

Bhat, T. K., Singh B., Sharma O. P., 1998. Microbial degradation of tannins: a current perspective. *Biodegradation* 9:343-357.

Baize D., Jabiol B., 1995. Guide pour la description des sols. Techniques et pratiques. *Paris. INRA.* 375p.

Barriuso, E., Calvet, R., 1992. Soil type and herbicide adsorption. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*. 46, 117–128.

Barriuso E., Eklo O. M., Iglesias E., Huot S., 1996. Modification de la mobilité des pesticides dans les sols après addition de matière organique exogènes. *5^{ème} journées nationales de l'étude des sols. AFES, Rennes*, 99-101.

Bénet J. C., 1981. Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase, *Thèse de 3^{ème} cycle, Université Montpellier II*, 335p.

Bénet J-C., Lozano A-L., Cherblanc F and Cousin B., 2009. Phase Change of Water in a Hygroscopic Porous Medium. Phenomenological Relation and Experimental Analysis for Water in soil. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamic*. 2009. Vol. 34. pp. 97-117.

Benker E., Davis G. B., Barry D. A., 1998. Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon—a comparison of methods. *Journal of Contaminant Hydrology* 30–1998.157–178.

Benremita H ., 2002. Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé. *Thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur de Strasbourg*, 283 p.

Beyer E. C., Goodenough D. A., Paul D. L., 1988. The connexins: a family of related gap junction proteins. In: *Gap junctions*, ed. E.L. Hertzberg and R.G. Johnson, New York : Alan R. Liss, 167 – 175.

Biswas R., DevineK. D., Flaherty J. E., 1994. Parallel, adaptive finite element methods for conservation laws. *Applied Numerical Mathematics* 14, p. 255-283.

Bohy M., 2003. Caractérisation de sources de pollution composées d'un métal mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial. Expérimentation en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique. *Thèse IFARE de l'IMFS Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 186 p.

Boivin A., Cherrier R., Schiavon M., 2005. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* 61 (2005) 668–676

Bond M. and Struchtrup M., 2004. Mean evaporation and condensation coefficients bond on energy dependent condensation probability. *Physical Review* 70, 061 – 605.

Bouazza A., Delage P. et Wojnarowicz M., 2005. Nature et reconnaissance de la pollution des sols. Géomécanique environnementale sols pollués et déchets. *Delage et Schrefler Edition HERMES, Paris, France*.

Bouras O., 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. *Thèse à l'université de Limoges*, 162p.

Bouzaza A., Vallet C., Laplanche A., 2006. Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177 : 212–217.

Boscus J., 2005, Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable – Application au gel d'agar-agar, *Thèse de 3^{ème} cycle, Université Montpellier II*, 144p.

Brady N. C., 1984. The nature and properties of soils. 9th ed., *Macmillan Publishing Company, New York*.

Braida W., Ong S. K., 2000. Influence of Porous Media and Airflow Rate on the Fate of NAPLs Under Air Sparging. *Transport in Porous Media* 38: p.29–42.

Brunner, J., and Richards, F. M., 1980. Analysis of membranes photolabeled with lipid analogues. *Journal of Biology and Chemistry*. 255, 3319-3329.

Bumpus J. A., Ming T., Wright D., Aust S. T. 1985. Oxidation of persistent environmental pollutants by a white-rot fungus. *Journal of Environment Science* 228, 1434-1436.

Bureau de Recherches Géologiques et Minières – BRGM, 2000. Gestion des sites potentiellement pollués. (<http://www.fasp.info>).

Bureau de Recherches Géologiques et Minières - BRGM, 2001. Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes. Application dans un contexte d’Evaluation Détaillée des risques pour les ressources en eau. *MATE – DPPR* , 122 p.

Bureau de Recherches Géologiques et Minières - BRGM, 2006. Etat des connaissances sur l’atténuation naturelle des hydrocarbures. *BRGM/RP-54183-FR janvier 2006*, 102 p.

Campagnolo J.F., Akgerman A., 1996. A prediction method for gas-phase VOC isotherms onto soils and soil constituents. *Journal of Hazardous Materials* 49, p. 231-245.

Caron F., Manni G., Workman W. J. G., 1998. A large-scale laboratory experiment to determine the mass transfer of CO₂ from a sandy soil to moving groundwater. *Journal of Geochemical Exploration* 64 (1998) 111–125.

Cerofolini G. F., Meda L., 1998. A theory of multilayer adsorption on rough surfaces in terms of clustering and melting BET piles. *Surface Science* 416 403–422.

Cetin B., Ozer S., Sofuoglu A., Odabasi M., 2006. Determination of Henry’s law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 40 : 4538–4546.

Chammari A., 2002. Transfert gazeux dans les sols avec changement de phase Application à quelques aspects de géotechnique environnementale. *Thèse de doctorat à l’université Montpellier II*, 161p.

Chammari A., Naon B., Cherblanc F. et Bénét J.-C., 2003. Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase, *Compte.Rendu de Mécanique* 331, 759-765.

Chandak M. V., Lin Y. S., Ji W., Higgings R. J., 1997. Sorption and Diffusion of Volatile Organic Compounds in Polydimethylsiloxane Membranes. *Department of Chemical Engineering, ML 171, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio 45221-0171*

Chen L., Ran Y., Xing B., Mai B., He J., Wei X., Fu J., Sheng G., 2005. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere*, 60 : 879–890.

Chung K. H., Ro K. S. and Roy D., 1996. Fate and enhancement of Atrazine biotransformation in Anaerobic granular sludge using the dechlorinating bacterium *DCB* – 2. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 69:61-66.

Comité Sahélien des Pesticides (CSP), 1999.

Crevoisier, D., 2005. Modélisation analytique des transferts bi et tridirectionnels eau – soluté. *Thèse à l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris*, 262 p.

Del Rio J. A. et Whitaker S., 2001. Electrodynamics in porous media, *Transport in Porous Media* 44, 385(405).

De Mers F., 1983. Le programme de prévention. *Le fomme Mascouche (Québec)*

Delmas – Gadras C., 2000. Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. *Thèse de doctorat à l'Université de Pau et des pays de l'Adour U.F.R Sciences*, 192 p.

Dhatt G., Sergent P., 2005. Éléments finis et hydraulique numérique : 50 ans de la méthode des éléments finis 1955-2005

Diel, F., M. Detscher, B. Schock, M. Ennis, 1998. In vitro effects of the pyrethroid S-bioallethrin on lymphocytes and basophils from atopic and nonatopic subjects. *Allergy*, 53:1052-1059.

Di Geronimo S. I., 1987. Les effets de la pollution sur les peuplements benthiques de substrats rocheux du port d'Angusta. *In papers presented at the FAO/UNEP meeting on the effects of pollution on marine ecosystems, Spain, October, 1985*, p. 64-75.

Dridi L., Schäfer G., 2006. Quantification du flux de vapeurs de solvants chlorés depuis une source en aquifère poreux vers l'atmosphère : Biais relatifs à la non uniformité de la teneur en eau et à la non stationnarité du transfert. *Compte Rendu Mécanique*, 334, p. 611-20.

Dubois D., 1979. Les herbicides et l'environnement. *Hydro Québec, Montréal*.

Dutheil C., 2003. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres. *Thèse de doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées*, 243p.

El-Bakouri H., 2002. Etude de l'adsorption de l'endosulfan sur certaines matrices végétales. *Rapport de stage de recherche 15 avril 2002 – 15 juin 2002 à l'université Abdelmalek Essaâdi de Tanger, Réf : UFR/02-01*

El-Farhan, Y.H., Scow, K.M., de Jonge, L.W., Rolston, D.E., Moldrup, P., 1998. Coupling transport and biodegradation of toluene and trichloroethylene in unsaturated soils. *Water Resource Research*. 34, 437–445.

El Gohary M., Awara W. M., Nassar S., Hawas S., 1999. Deltamethrin induced testicular apoptosis in rats. The prospective effect of nitric oxide synthase inhibitor. *Toxicology* 132:1-8.

El Tabach E., Lancelot L., Shahrou I., 2005. Paramètres gouvernant l'infiltration d'une pollution accidentelle d'hydrocarbures vers ressources d'eau souterraines. *Studia Geotechnica et Mechanica*, Vol. XXVII, No. 1–2.

Feigenbrugel V., Le Calvé S., Mirabel P., 2004. Temperature dependence of Henry's law constants of metolachlor and diazinon. *Chemosphere*, 57 : 319–327.

Feigenbrugel V., Le Calvé S., Mirabel P., Louis F., 2004. Henry's law constant measurements for phenol, o-, m-, and p-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38 : 5577–5588.

Feigenbrugel V., 2005. Devenir atmosphérique des pesticides : Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. *Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 215 pages.

Fernández-Alba A. R., Hernandoa D., Güera A. A., Cáceres J., Malato S., 2002. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research*, 36 : 4255–4262.

Ferrando M. D., Sancho E., Andreumobiver E., 1996. Chronic toxicity of fenitrothion to an algae (*Nannochloris oculata*), a Rotifer (*Brachionus calyciflorus*), and the cladoceran (*Daphnia magna*); *Ecotoxicology and Environment Safety*. 35:112-120.

Fournier J., 1988. Chimie des pesticides. Cultures et Techniques. Agence de Coopération Culturelle et Technique ; *Université d'Angers* 350p

Fras G. et Bénét J.-C., 1994. Physical approach to averaging theorems on phase interfaces in a dispersed multiphase medium, *Transport in Porous Media* 15, 209{227.

Fredlund D. G., Xing A. and Huang S., 1994. Predicting the permeability function for unsaturated soils using the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal*, 31(3):521-532.

Fredlund D. et Xing A., 1994. Equations for the soil water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal* 31, 521 – 532.

Fredlund M., Fredlund D. et Wilson G., 1997. Prediction of the soil-water characteristic curve from grain-size distribution and volume-mass properties. *3rd Brazilian Symposium on Unsaturated soils, Rio de Janeiro, Brazil*, pp. 1 – 12.

Gasparoux J., 2003. Changement de phase liquide-vapeur de l'eau dans un sol. Etude expérimentale loin de l'équilibre. *Master à l'Université Montpellier II*.

Gautier C., Le Calvé S., Mirabel P., 2003. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37: 2347–2353.

Gerolymatou E., Vardoulakis I. and Hilfer R., 2005. Simulation the saturation front using a fractional diffusion model. *5th GRACM International Congress on Computational Mechanics Limassol*, 29 June – 1 July.

Ghasemzadeh H., 2006. Couplages dans les géomatériaux multiphasiques : effet de la température et de la chimie. *Thèse de doctorat à l'école nationale des Ponts et Chaussées*, 251p.

Gilles F., 1991. Pesticides and the thierd world. *Journal of Toxicology and Environment Health* , 32, 11-31

Graaf W. H., Altinakar M. S. Hydrodynamique: une introduction. Traité de Génie Civil vol. 14-Lausane : *Presses polytechniques et universitaires Romandes*. 1994. 483 p.

Greenland, A.J., Hayes, H.B. (Eds.), 1981. The chemistry of soil processes. *John Wiley and Sons, New York*.

Gubkina M. L., Larin A. V., and Polyakov N. S., 2003. Measurement of Adsorption Isotherm of Methanol on a Humidified Active Carbon by the Dynamic Method. *Colloid Journal*, Vol. 65, No. 2, 2003, pp. 155–158. Translated from *Kolloidnyi Zhurnal*, Vol. 65, No. 2, 2003, pp. 178–181.

Guggenheim E. A., 1965. Thermodynamique, *Dunod, Paris*.

Hayduck W. et Laudie H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solution. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol 20, n°3, p.611–615.

Hempfling R., Doetsch P., Stubenrauch S., Mahr A., Bauer D., Koschmieder H.J. and Grünhoff D., 1997. USM-System zur Atlastenbeurteilung-Instrument für die pfadübergreifende Abschätzung und Beurteilung von altalasverdächtigen Flächen. *Institut Fresenius, Erlangen & focon-Ingenieurgesellschaft, Aachen*.

Hoeg S., Schöler H. F., Warnatz J., 2004. Assessment of interfacial mass transfer in water-unsaturated soils during vapour extraction. *Journal of Contaminant Hydrology* 74 (2004) 163– 195.

Houze E., 2003. Mesures et traitement des pollutions et nuisances. *Université de Pau et des Pays de l'Adour*.

Hulin M., Hulin N. et Veyssié M., 1994. Thermodynamique, *Dunod, Paris*.

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), 2001. Pesticides dans l'air ambiant. *INERIS DRC 01 – 27138 – AIRE n°801- FMr*

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) : le trichloréthylène, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. *INERIS–DRC-01-25590-00DR039.docVersion N°3-2 – mars 2005*.

IP/061241; Bruxelles, 2006. Site : <http://ec.europa.eu/environment/soil/index.htm>

Jamin F., 2003. Contribution à l'étude du transport de matière et de la rhéologie dans les sols non saturés à différentes températures. *Thèse de doctorat de Mécanique, Génie Mécanique et Génie Civil, LMGC-UM II*, 299p.

Jantunen L. M. M., Bidleman T. F., 2000. Temperature dependent Henry's law constant for technical toxaphene. *Chemosphere – Global Change Science*, 2 : 225 –23.

Jeannin P.-Y., 1996. Structure et comportement hydraulique des aquifères karstiques. *Thèse de doctorat à l'université de Neuchâtel*, 244 ps.

Jenning, A. L., 1991. Some economic and social aspect of pesticide use. In Pesticides and Food Safety; Tweedy, B. G., Dishburger, H. J., Ballantine, L.G, Mcarthy, J., Eds., *American Chemical Society: Washington, chapter II*.

Jin, Y., Streck, T., Jury, W.A., 1994. Transport and biodegradation of toluene in unsaturated soil. *Journal of Contaminant Hydrology*. 17, 111–127.

Johnson, J. M., Ware G. W., 1998. Pesticide Litigation Manual, 8th Ed. *Clark Boardman Callaghan, New York*, 816 p.

Junghans M., Backhaus T., Faust M., Scholze M., Grimme L. H., 2003. Toxicity of Sulfonylurea Herbicides to the Green Alga *Scenedesmus vacuolatus*: Predictability of Combination Effects. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71:585–593.

Karickhoff S. W., Brown D. S., et Scott T. S., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Resources Research*, vol 13 n°3 p.241-248.

Katherine D. Young and Eugene J. LeBoeuf, 2001. Development of a glass ampoule system for evaluation of long-term sorption/desorption behaviour of vapour phase volatile organic compounds in geosorbents. *Department of Civil and Environmental Engineering, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, USA*.

Kathpal, T.S., Singh, A., Dhankhar, J.S., Singh, G., 1997. Fate of endosulfan in cotton soil under sub-tropical conditions of northern India. *Pesticides. Science*. 50, 21–27.

Kersanté A., 2003. Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l'herbicide atrazine en sol cultivé tempéré. *Thèse de doctorat à l'U.M.R. 6553 ECOBIO Equipe Interaction Biologique et Transfert de Matière Station Biologique de Paimpont U.F.R. Sciences de la Vie et de l'Environnement. Université Rennes I*.

Kumar M., Philip L., 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62 : 1064–1077, 2006.

Laffont R., 1975. Le spectre de la pollution: *Le monde des oceans. Encyclopédie Cousteau*.

Lahvis, M. A., Rehmann, L. C., 1999. Simulation of methyl tert-butyl ether (MTBE) transport to ground water from immobile sources of gasoline in the vadose zone. In: Proceedings of the 1999 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation, *Houston, TX, November 17-19, 1999, National Ground Water Association, Westerville, Ohio*, pp. 247–259.

Lamrini A., 1978. Contribution à l'étude de la pollution aquatique par les pesticides organochlorés. *Thèse de doctorat vétérinaire, Institut agronomique et vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc.*

Lax P., and Wendroff B., 1960. Systems of Conservation Laws. *Communication on pure and applied mathematics*, vol. XIII, 217-237.

Lax P. D., and Wendroff B., 1964. Difference Schemes for Hyperbolic Equations with High Order of Accuracy. *Communication on pure and applied mathematics*, vol. XVII, 381-398.

Lee R. E., 1976. Air pollution from pesticides and agricultural processes. *CRC Press Inc., Cleveland, Ohio.*

Lig'air., 2002. Rapport d'étape : Etude de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires, *disponible sur le site www.ligair.fr*

Lozano A.-L., 2007. Etude expérimentale du changement de phase liquide/gaz dans un sol hygroscopique. *Thèse de doctorat à l'université Montpellier II.*

Lozano A.-L., Cherblanc F., Cousin B., Bénet J.-C., 2008. Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils. *European Journal of Soil Science*, 59, 939 – 949.

Mabury S. A., Cox J. J. and Crosby D. G., 1996. Environmental fate of rice pesticides in California. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 147:71-117.

Malina G., Grotenhuis J. T. C., Rulkens W. H., Mous S. L. J., et De Witt J. C. M., (1998). Soil vapours extraction versus bioventing of toluene and decane in bench-scale soil columns. *Environmental Technology* , vol 9 n°10, p. 977-991.

Marcos L., 2001. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. *Thèse de doctorat à l'école polytechnique de l'université de Nantes*, 299 p.

Margoum C. G-B., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. *Thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier – Grenoble I*, 282 p.

Marlière F., 2001. Pesticides dans l'air ambiant, *Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, Institut National de l'Environnement industriel et des risques (INERIS)*, 1-56.

Mark C. Tekrony1, Robert C. Ahlert, 2001. Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapours onto soil in the presence of water. *Journal of Hazardous Materials B84 (2001)* 135–146.

Martinelli I., 1999. Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain – vers une approche globale et pluridisciplinaire. *Thèse de l'Institut national des Sciences appliquées de Lyon*, 207 p.

Menviq., 1986. Pour une utilisation rationnelle des pesticides au Québec. *Ministère de l'Environnement du Québec, Québec.*

Mermoud A., 2006. Cours de physique du sol. *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 13p.*

Millet M., 1999. Etude des processus qui conduisent à la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires, *rapport bibliographique.*

Ministère de l'Agriculture de l'Hydraulique et des Ressources Halieutiques du Burkina (MAHRHB), 2004. *Plan de gestion des pesticides au Burkina Faso*

Mohammad M., Kishimoto T., Itoh K., Suyama K., Yamamoto H., 2005. Comparative Sensitivity of *Pseudokirchneriella subcapitata* vs. *Lemna* sp. to Eight Sulfonylurea Herbicides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 75, p.866–872.

Moyne C. et Murad M., 2003. Macroscopic behaviour of swelling porous media derivated from micromechanical analysis, *Transport in Porous Media* 50, 127– 151.

Mukhopadhyay S., Cushman J. H., 1998. Diffusive Transport of Volatile Pollutants in Non aqueous-Phase Liquid Contaminated Soil: A Fractal Model. *Transport in Porous Media* 30: 125–154.

Nath B. S., Suresh A., Varma B. M. and Kumar R. P. S., 1997. Changes in protein metabolism in hemolymph and fat body of the Silkworm, *Bombyx mori* (Lepidoptera=Bombycidae) in response to organophosphorus insecticides toxicity. *Ecotoxicology and Environmenal Safety (USA)*, 36:169-173.

Nemeth-Konda L., Fülekgy Gy., Morovjan Gy., Csokan P., 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48, p.545–552.

Nex, F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organochlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ. Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur Strasbourg. Institut de mécanique des Fluides et des solides UMR 7507 ULP-CNRS. *Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, Antenne de Strasbourg, 214p*

Ostendorf, D.W., Kampbell, D. H., 1991. Biodegradation of hydrocarbon vapours in the unsaturated zone. *Water Resource. Research.* 27, 453–462.

Ouédraogo F., 2008. Etude des transferts d'eau à l'interface sol – atmosphère: cas d'un sol du Burkina Faso à faible teneur en eau. *Thèse de doctorat à l'université Montpellier II, 199 p.*

Pal D., Weber J. P., Overcash M. R., 1980 – Fate of polychlorinated Biphenyls (PCBs) in soil – plant system. *In Residue Review F.A. Gunther J. D. Gunther Ed., Springer-Verlag, Berlin.*

Pellet, 1994. Polluants organiques courants: caractéristiques physico-chimiques et comportement dans le milieu naturel. *Rapport ANTEA A00495, juin 1994.*

Peng J., and Wan A., 1998. Effect of ionic strength on Henry's constants of volatile organic compounds. *Chemosphere*, Vol. 36, No. 13, pp. 2731-2740.

Periquet A., 1989. Toxicologie des résidus de pesticides : Toxicologie et sécurité des aliments. *Technique et documentation*, Paris, p. 251-299.

Petersen L. W., Moldrup P., El-Fahran Y. H., Jacobsen O. H., Yamaguchi T., et Rolston D. E., 1995. The effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapours. *Journal of environmental quality*, vol 24 p. 752-759.

Prigogine I. et Mazur, P., 1951, Sur deux formulations de l'hydrodynamique et le problème de l'hélium liquide II, *Physica* 17(7), 661–679.

Quintard M. et Whitaker S., 1994. Transport in ordered and disordered porous media II: Generalized volume averaging, *Transport in porous media* 14 (2), 179-206.

Ramade F., 1992. Précis d'écotoxicologie. *Edition Masson, Paris*, 300 p

Ramade F., 1993. Dictionnaire Encyclopédique de l'Ecologie et des Sciences de l'Environnement. *Edition Edisciences international*, 822 p.

Rivière J. L., 1998. Evaluation du risque écologique des sols pollués. *Edition Lavoisier*, 230p.

Ruiz T., 1998. Eléments de modélisation et contribution expérimentale à l'étude du transport réactif dans un sol non saturé, *Thèse de 3^{ème} cycle*, Université Montpellier II.

Sanchez-Prado L., Llompart M., Lores M., Garcia-Jares C., Cela R., 2004. Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behaviour of five priority pesticides: "on-fiber" and aqueous photodegradation. *Journal of Chromatography A*, 1047, p.271–279.

Savado P. W., 2001. Etude de la biodégradation anaérobie des pesticides utilisés en agriculture au Burkina Faso: Cas particulier du Decis, de l'ultracide et du Sumithion. *Thèse de doctorat de spécialité sciences biologiques appliquées option : biochimie-microbiologie, UFR-SVT/CRSBAN/UO/Ouaga*, 107p

Scheyer A., 2004. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. *Thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur de Strasbourg*.

Sethunathan, N., Megharaj, M., Chen, Z., Singh, N., Kookana, R.S., Naidu, R., 2002. Persistence of endosulfan and endosulfan sulfate in soil as affected by moisture regime and organic matter addition. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 68, 725–731.

Shih Y.-H., 2008. Sorption kinetics and thermodynamics of trichloroethylene in humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects* 317 (2008) 159–163.

Siddique, T., Okeke, B.C., Arshad, A., Frankenberger Jr., W.T., 2003. Enrichment and isolation of endosulfan degrading microorganisms. *Journal of Environmental Quality*. 32, 47–54.

Sinke, A., I. Le Hecho , 1999. Monitored Natural Attenuation : review of existing guidelines and protocols. *TNO-Nicole report-TNO-MEP-R 99/313*.

Steen. R. J. C. A., van der Vaart J., Hiep M., Van Hattum B., Cofino W. P., Brinkman U. A. Th., 2001. Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995 – 1997). *Environmental pollution* 115, p.65 – 79.

Steinberg S. M., Schmeltzer J. S. and David K., 1996. Kreamer. Sorption of Benzene and Trichloroethylene (TCE) on a Desert Soil: Effects of Moisture and Organic Matter. *Chemosphere*, Vol. 33, No. 5, pp. 961-980.

Suski B., 2005. Caractérisation et suivi des écoulements hydriques dans les milieux poreux par la méthode du Potentiel Spontané. *Thèse de doctorat à l'université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III*.

Tahara M., Kubota R., Nakazawa H., Tokunaga H., Nishimura T., 2005. Use of cholinesterase activity as an indicator for the effects of combinations of organophosphorus pesticides in water from environmental sources. *Water Research* 39, p. 5112–5118.

Thomson, W. T., 1994. Agricultural Chemicals, Book I, Insecticides. *Thomson Publications, Fresno, California*, 278p.

Tomlin, C., 1994. The pesticide Manual, 10th Ed. *British Crop Protection Council*

Truesdell C. et Toupin R., 1960. The classical field theories - *handbuch der physik*, Vol. Band III/1, Springer-Verlag, Berlin.

U.S Environmental Protection Agency, 1997. Fact Sheet Drinking Water Advisory Cosumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE). *Washington, D. C., Office of Water , EPA-822-F-97-009*, 4p.

U.S Environmental Protection Agency, 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund , RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites. *Directive 9200.4-17p* , 32p.

Vauclin M., 1994. Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. *Revue des Sciences de l'eau*, 7, 81 –120.

Vidal C., Dewel G. et Borckmans P., 1994. Au-delà de l'équilibre, *Hermann*.

Ware, G. W., 1994. The Pesticide Book, 4th Ed. *Thomson Publications, Fresno, California*, 386 p.

Whitaker S., 1999. The method of volume averaging, *Kluwer Academic Publishers* 13.

Wiedemeier T. H., Wilson J. T., Kampbell D. H., Miller R. N. and Hansen J. E., 1995. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. *United States Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas.*

Wilke, C. R et Chang, P., 1995. Correlation of coefficient diffusions in dilute solutions. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol 1 p.264 – 270.

Yaron, B., Calvet, R., Prost, R., 1996. Soil pollution. Processus and dynamics. *New York : Springer*, 313 p.

Yeo H.-G.,*, Choi M., Chun M.-Y., Sunwoo Y., 2003. Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea. *Atmospheric Environment*, 37 : 3831–3839.

Yra A., 2006. Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des produits hydrocarbonés. *Thèse de doctorat à l'université Bordeaux I*, 127 p..

Yu-Yunlong, Song-Fengming, Zheng-Zhong., 1997. Isolation and identification of a broad-spectrum bacterial strain (*Alcaligenes*) degrading pesticides. *Journal of Zhejiang Agricultural University (China)*. 23:111:115.

Zhang H. B., Luo Y. M., Zhao Q. G., Wong M. H., Zhang G. L., 2006. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. *Chemosphere*, 63 : 633–641.

Zhou R., Zhu L., Yang K., Chen Y., 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials*, A137 : 68–75.

Zhu Y., Liu H., Xi Z., Cheng H., Xu X., 2005. Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China. *Chemosphere*, 60 : 770–778.