



HAL
open science

Etude des transferts de pesticides dans les couches superficielles des sols arides ; cas d'un composé modèle : le trichloréthylène (TCE). Simulation des phénomènes de transfert

Samuel Ouoba, Fabien Cherblanc, Bruno Cousin, Jean-Claude Benet

► **To cite this version:**

Samuel Ouoba, Fabien Cherblanc, Bruno Cousin, Jean-Claude Benet. Etude des transferts de pesticides dans les couches superficielles des sols arides ; cas d'un composé modèle : le trichloréthylène (TCE). Simulation des phénomènes de transfert. 28èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil, Jun 2010, France. pp.1-8. hal-00683932

HAL Id: hal-00683932

<https://hal.science/hal-00683932>

Submitted on 30 Mar 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.

Etude des transferts de pesticides dans les couches superficielles des sols arides ; cas d'un composé modèle : le trichloréthylène (TCE). Simulation des phénomènes de transfert

S. OUOBA, F. CHERBLANC, B. COUSIN, J.-C BENET

*L.M.G.C –UMR CNRS 5508, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095
Montpellier Cedex 5*

Résumé

L'objectif de ce travail est d'analyser et de modéliser le transport d'un polluant dans la couche superficielle non saturée du sol. On se limite aux sols arides pour lesquels les constituants de la phase liquide sont fortement liés à la phase solide et où les transferts de matière s'opèrent en phase liquide et en phase gazeuse avec prise en compte du changement de phase liquide-gaz. Un dispositif original permet d'abord l'analyse des isothermes de désorption de l'eau, de l'heptane, du trichloréthylène (TCE) et du mélange eau+TCE dans le sol. Le changement de phase des composés liquides fera l'objet d'une étude expérimentale tandis que l'ensemble des travaux bibliographiques et expérimentaux nous conduit à proposer un modèle mathématique. La validation du modèle porte sur le transfert d'eau en comparant les résultats du modèle à ceux des expériences de transfert sur des colonnes de sol. Ce modèle traduit particulièrement bien le flux d'eau à la surface et l'évolution des profils de teneur en eau. Dans une deuxième partie, on examine le transfert du TCE dans la couche superficielle. Des études de sensibilité ont été menées sur l'épaisseur de la couche superficielle, la teneur en eau, la concentration initiale du TCE, la constante de Henry et du coefficient de changement de phase. Cette étude met en évidence l'importance des différents paramètres sur les transferts d'un composé organique volatil indiquant ainsi la nécessité de mener parallèlement à la modélisation, des expériences en laboratoire et in situ.

Abstract

The objective of this work is to analyze and model the transport of a pollutant in the surface layer of unsaturated soil. We are particularly interested to arid soils where components of the liquid phase are strongly linked to the solid phase. Mass transfer occurring in the liquid phase and gas, taking into account the change of phase liquid-gas. Using an original apparatus, we analyze first the isothermal desorption of water, heptane, trichlorethylene (TCE) and the mixture water + TCE in soil. The phase change of liquids has been experimentally studied and the bibliographic and experimental works led us to propose a mathematical model. The validation of the model has focused on the transfer of water by comparison with transfer experiments on soil columns. This model reflects particularly well the flow of water to the surface and changing profiles of water content in columns. In a second part, we examine the transfer of TCE in the surface layer. Sensitivity studies were conducted on thick layer of soil, water content, initial concentration of TCE, Henry constant and the coefficient of phase change. This study highlights the importance of different parameters on the transfer of a volatile organic compound showing the necessity to conduct parallel investigations in the laboratory and in situ.

Introduction

La description des transferts de pesticides dans les couches superficielles d'un sol aride mérite l'attention de la communauté scientifique dès qu'il s'agit de résoudre des problèmes concrets liés aux sciences environnementales. Cependant, la compréhension de tous les phénomènes participant

au transport d'un polluant est extrêmement complexe car il s'agit là d'étudier des processus couplés et non linéaires dans un milieu polyphasique susceptible de se déformer et dans lequel les teneurs en fluide varient dans le temps et dans l'espace. Ainsi donc, tout modèle visant à interpréter et à prédire le comportement dynamique d'un composé volatil dans un sol aride en vue de mieux suivre son mouvement de migration dans le sol doit être précédée d'une mise en évidence en laboratoire des paramètres essentiels à l'appréhension du phénomène. La plupart des travaux bibliographiques utilisent une approche classique pour décrire les transferts de pesticides dans les sols en considérant que la phase continue du milieu poreux participe intégralement et instantanément à l'écoulement [2]. Ce type de transfert ne se produit que dans la zone saturée du sol et peut être bien décrit par la loi de Darcy. Dans ce cas, on considère que l'eau est sous forme libre de sorte que la loi de Henry $P_{veq} = K_H \cdot C$ puisse être appliquée à l'équilibre liquide/vapeur.

Or, plusieurs études menées jusqu'à ce jour montrent que les faibles teneurs en eau confèrent au sol des effets hygroscopiques qui se traduisent par une déviation de l'activité du liquide. Des études récentes réalisées sur l'eau montrent que ces effets hygroscopiques modifient non seulement les équilibres entre phase mais également les cinétiques de changement de phase de telle sorte que les paramètres à prendre en compte sont prioritairement les forces capillaires, les forces gravitaires et les transferts par changement de phase et par diffusion [4]. Il est donc logique de se demander si dans de telles conditions les lois classiques d'équilibres (loi de Henry) peuvent s'appliquer sinon il va falloir trouver celles qui conviennent.

Modélisation des transferts

Nous avons retenu le trichloréthylène (TCE) comme composé modèle pour l'étude. Précisons que le TCE n'est pas un pesticide mais, outre le fait qu'il soit utilisé dans le dégraissage des pièces métalliques, il est également utilisé dans la fabrication des pesticides. Les rejets du TCE sur les sols ou sur les surfaces aquatiques se volatilisent en grande partie dans l'atmosphère. En laboratoire, son suivi dans le sol est facilité par le fait qu'il a une forte solubilité dans l'eau (>1g/litre); il n'y a donc pas de possibilité d'adsorption des vapeurs sur les parois du dispositif expérimental lors des essais expérimentaux. Il a également une pression de vapeur saturante très élevée (environ 7700 Pa à 20°C et près de 12000 Pa à 30°C) et sa forte volatilité réduit considérablement la durée des expériences.

Une démarche classique de bilan de masse dans un volume élémentaire représentatif permet d'établir l'équation générale de transfert d'un composé i dans un substratum.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_i v_i)}_{\text{terme de filtration}} - \underbrace{\nabla \cdot (\rho_i D_i)}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{J_i}_{\text{changement de phase}} \quad (1)$$

où

$J_i [kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$ correspond au taux de changement de phase ; on l'exprime de la façon suivante [1, 4]:

$$J_i = -L_i \frac{R}{\eta_g M_i} \ln \left(\frac{P_i^v}{P_i^{veq}} \right) \quad (2)$$

Dans la relation (2), le coefficient phénoménologique de changement de phase L_i introduit par la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) linéaire caractérise la cinétique du phénomène. Ce coefficient dépend des variables d'état (Température T , teneur en composé w_c), des propriétés du sol (composition, texture, compacité, ...) et de nombreux autres phénomènes microscopiques; mais aucune expression explicite n'est disponible. Sa détermination passe donc forcément par une étude expérimentale d'où son nom de « coefficient phénoménologique ».

L'équation (1) est ensuite appliquée à chaque composé dans le sol et on obtient les équations de conservation de masse suivantes :

L'eau liquide

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_e v_e)}_{\text{terme de filtration}} = \underbrace{-J_e}_{\text{changement de phase}} \quad (3)$$

L'eau vapeur

$$\frac{\partial \rho_{ve}}{\partial t} - \underbrace{\nabla \cdot (D_{ve} \nabla \rho_{ve})}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{J_e}_{\text{changement de phase}} \quad (4)$$

TCE en phase aqueuse

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_T v_e)}_{\text{terme de filtration}} - \underbrace{\nabla \cdot (D_{Te} \nabla \rho_T)}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{-J_T}_{\text{changement de phase}} \quad (5)$$

Le TCE en phase vapeur

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} - \underbrace{\nabla \cdot (D_{vT} \nabla \rho_T)}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{J_T}_{\text{changement de phase}} \quad (6)$$

On remarque que pour chaque composé, les transferts dans les deux phases sont couplés par les phénomènes de changement de phase par l'intermédiaire des flux J_e et J_T .

Avec l'approche phénoménologique que nous avons adoptée, la loi de changement de phase pour un composé est donnée par [1, 6] :

$$J = -L \frac{R}{\eta_g M} \ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (7)$$

où η_g représente la fraction volumique de la phase gazeuse et L est le coefficient de changement de phase. Notons que la méthode utilisée pour la détermination de L est celle établie par Bénét [1] et qui a été validée par plusieurs auteurs [4]. Les travaux antérieurs montrent qu'il n'y a pas d'équilibre instantané entre la phase liquide et la phase vapeur [4, 5, 6] et que L dépend de la teneur en liquide du sol.

Matériel et résultats expérimentaux

Le dispositif utilisé lors de nos essais expérimentaux a fait l'objet d'un dépôt de brevet le 04 novembre 2009 avec le numéro suivant : 09 05293. Ce dispositif qui porte le nom d'activimètre est représenté à la figure (1). Il est muni d'un capteur de pression et permet ainsi d'obtenir la courbe de changement de phase.

Nous présentons dans ce paragraphe le but, le principe de la méthode expérimentale.

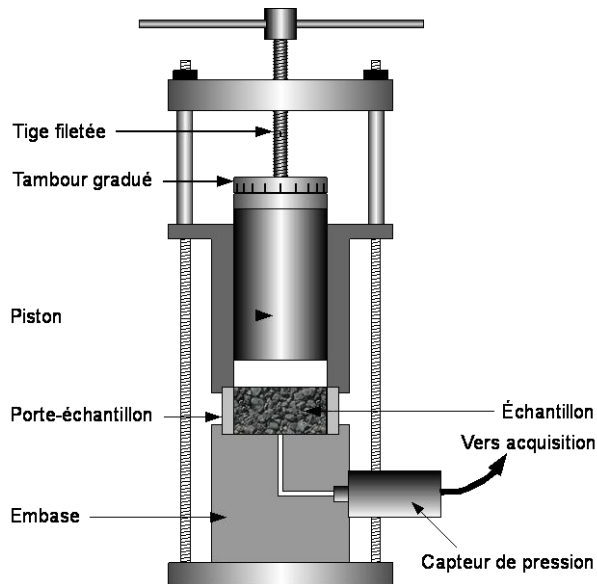


FIG. 1 – Schéma du dispositif expérimental

Un échantillon de sol d'une teneur en liquide donnée est placé dans une enceinte fermée dont on peut faire varier le volume grâce à un piston. L'échantillon de sol est placé dans un porte-échantillon cylindrique d'un volume d'environ 12 cm^3 lui-même disposé sur une embase de forme cylindrique comportant un capteur de pression (Druck, PMP 4030A). L'acquisition des données est réalisée grâce au logiciel LABVIEW. Au dessus du porte-échantillon, surmonte un cylindre à l'intérieur duquel un piston peut se déplacer grâce à un système vis-écrou. Un tambour gradué permet de repérer le déplacement du piston. L'ensemble du dispositif est immergé dans un bain thermostaté pour réguler la température. La phase gazeuse dans la cellule est constituée d'air sec et de vapeur du composé en équilibre avec la phase liquide présente dans l'échantillon de sol.

Si on considère le système fermé, les grandeurs physiques à déterminer pour chaque position du piston sont :

- v_0 , le volume occupé par la phase gazeuse pour une position initiale du piston, somme du volume des pores et du volume extérieur à l'échantillon (volumes morts dans le capteur, volume du piston, ...),
- n_a , le nombre de moles d'air sec dans l'enceinte constant au cours d'une expérience,
- P_{veq} , la pression de vapeur d'équilibre du composé étudié, supposée constante au cours d'une expérience. En effet, vu la faible quantité de liquide évaporé, on vérifie expérimentalement que la teneur en liquide reste identique au cours d'une expérience.

Ainsi, à partir d'un état d'équilibre initial, on réalise des incréments de volume Δv_i tandis que la pression de la phase gazeuse est fournie par le capteur de pression. Si on admet que toute la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, chaque état d'équilibre du système se traduit par l'équation suivante :

$$P_g^i = P_{veq} + n_a \frac{RT}{v_0 + \sum_{j=1}^i \Delta v_j} \quad (8)$$

Où on retrouve dans cette équation nos trois inconnues P_{veq} , v_0 et n_a . Dès lors, il est facile de montrer que 3 incréments de volume sont au moins nécessaires à la détermination des 3 inconnues.

Cependant, la précision de la mesure est accrue en réalisant un nombre d'incrémentes supérieur au nombre d'inconnues ; le système d'équations étant ainsi résolu par une méthode qui utilise l'algorithme de Levenberg-Marquadt.

L'enregistrement de la pression dans la phase transitoire du retour à l'équilibre permet également d'en déduire la cinétique de changement de phase du composé pour la détermination du coefficient phénoménologique introduit dans la relation de changement de phase (Eq. 2).

La méthode que nous avons proposée a été validée sur différentes solutions salines couvrant une large gamme d'activité de l'eau allant de 7% à 96% en comparant l'activité mesurée par l'activimètre à celle donnée par la norme NF X 15-119 (Fig 2). Sur un sol de référence du laboratoire (Sable Limoneux Argileux), l'isotherme de désorption obtenue avec ce dispositif a été comparée avec succès à celle établie avec la méthode des solutions salines saturées par Lozano[4] On a également réussi à déterminer les isothermes de l'heptane et du trichloréthylène (TCE) (Fig. 3).

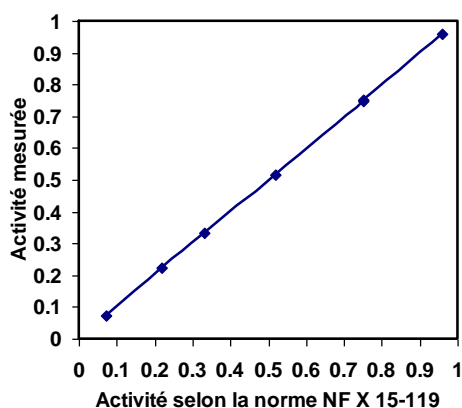


FIG. 2 – Activité de l'eau mesurée et l'activité donnée par la norme NF 15-119

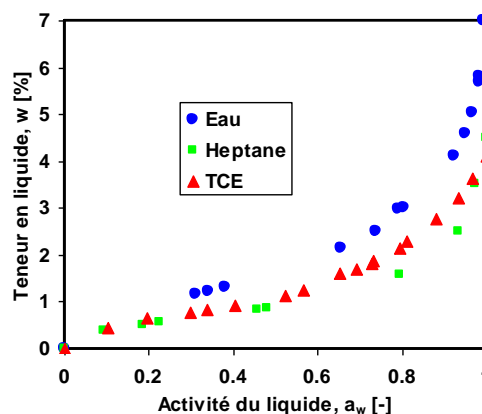


FIG. 3 – Isotherme d'équilibre de 3 liquides.

L'analyse des figures montre d'une part (Fig. 2) une bonne corrélation entre la méthode que nous proposons et celle de la norme NF 15-119 et d'autre part (Fig. 3) qu'il est possible d'obtenir les isothermes d'autres composés que l'eau. Cette innovation est une avancée significative car ces résultats ne sont pas accessibles à l'aide des méthodes habituelles des solutions salines saturées que l'on utilisait jusqu'à présent.

On a pu déterminer ensuite les isothermes d'équilibre du TCE pure pour deux températures différentes (Fig. 4). On remarque que l'isotherme obtenue à 20°C est légèrement au dessus de celle obtenue à 30°C. Ce léger décalage a déjà été mis en évidence pour l'eau [3].

Dans un deuxième temps, l'évolution du coefficient de changement de phase en fonction de la teneur en liquide a pu être établie pour les 3 composés (Fig. 5). Les trois courbes présentent une allure similaire et nos résultats sur l'eau confirment ceux d'autres auteurs [4]. On peut clairement remarquer que le coefficient de changement de phase du TCE est supérieur à celui de l'heptane qui est à son tour supérieur à celui de l'eau. Ces résultats sont en accord avec le fait que le TCE est plus volatil que l'heptane qui est à son tour plus volatil que l'eau.

A partir de ces résultats expérimentaux, des expressions explicites des caractéristiques de l'eau et du TCE ont été identifiées, puis introduits dans un modèle numérique.

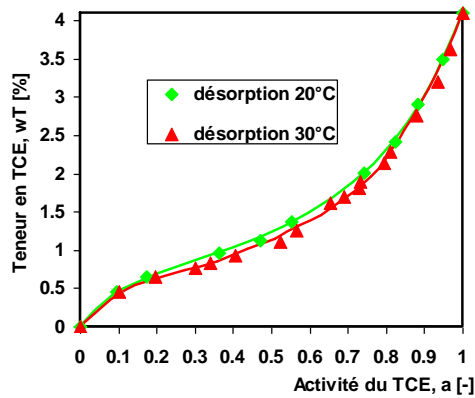


FIG. 4 – Isotherme d'équilibre du TCE à 20°C et à 30°C.

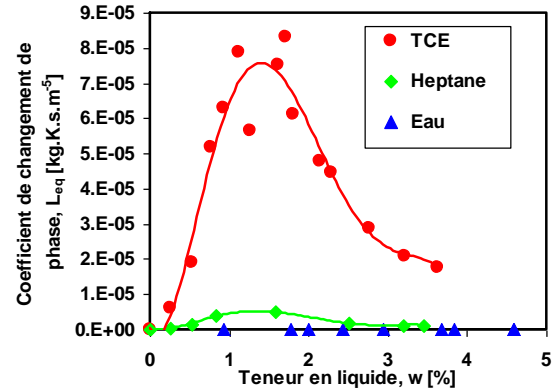


FIG. 5 – Evolution du coefficient de changement de phase L_{eq} et sa modélisation en fonction de la teneur en eau.

Simulation numérique et validation du modèle

La simulation numérique que nous proposons a été réalisée sur les équations de conservation de masse d'une solution aqueuse de TCE (Eq. 3 à 6). Nous avons pour cela adopté :

- 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.

Afin de valider le modèle numérique que nous avons proposé, une confrontation a été réalisée entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle numérique. L'étude expérimentale est réalisée sur un sol de Nasso (Burkina Faso) pour étudier les phénomènes de transfert d'eau afin de comparer les profils de teneur en eau expérimentaux et numériques.

L'expérience consiste à fabriquer des colonnes de sol d'une teneur en eau initiale w_0 connue. Ces colonnes sont placées dans une enceinte climatique régulée en température et humidité relative (Fig. 6). On laisse l'ensemble évoluer pendant un temps donné. Les échantillons sont ensuite détruits afin de déterminer les profils de teneur en eau [5].

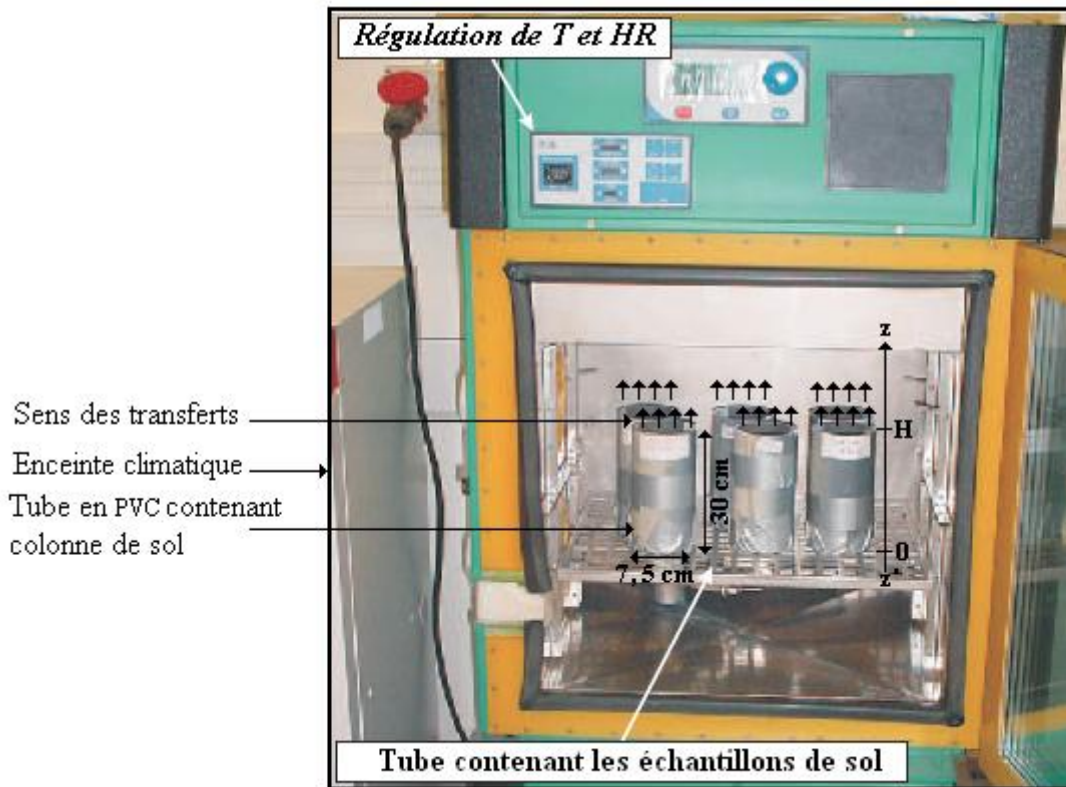


FIG. 6 – Enceinte climatique contenant les échantillons de sol : [5].

La figure (7) présente les cinétiques de séchage expérimentales et numériques, à une humidité relative 30% imposée dans l'enceinte, c'est-à-dire la teneur en eau moyenne de l'échantillon en fonction du temps. On observe sur cette figure une bonne corrélation entre courbe expérimentale et simulée.

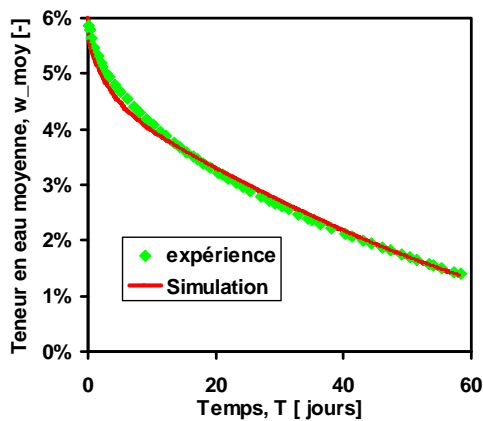


FIG. 7 – Cinétique de séchage

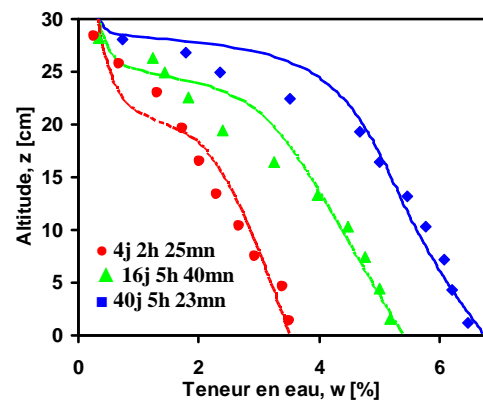


FIG. 8 – Profils de teneur en eau

Sur la figure (8), nous présentons quelques résultats des profils expérimentaux et simulés. On note sur cette figure 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.

Conclusion

La cinétique de changement de phase a pu être expérimentalement caractérisée, confirmant ainsi d'autres études à savoir que le retour à l'équilibre n'est pas instantané. L'origine de ce temps de retard fait toujours l'objet de recherches, mais une description phénoménologique microscopique associée à une analyse des variations du coefficient de changement de phase en fonction des variables d'états permet de proposer certaines interprétations.

A partir de ces résultats expérimentaux, des expressions explicites de ces caractéristiques ont été identifiées, puis introduits dans un modèle de simulation numérique des transferts. Des résultats d'une campagne expérimentale sur colonne de sol seront confrontés à ceux de la simulation afin de valider le modèle numérique développé.

Références

- [1] Bénét J-C., Jouanna P., Phenomenological relation of phase-change of water in a porous medium: Experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfert*, 25, 1747 – 1754, 1982.
- [2] Dridi L., Schäfer G., Razakarisoa O., Transfert d'un mélange de solvants chlorés en aquifère poreux hétérogène : Expérimentations sur site contrôlé et simulations numériques. 17^{ème} Congrès Français de Mécanique, Troyes 2005.
- [3] Jamin F., El Youssoufi M.S., Saix C., Experimentation and modelling of unsaturated soils behaviour in non – isothermal conditions, In *Deformation and Characteristics of Geomaterials*, Proceedings of the Third International Symposium on Deformation and Characteristics of Geomaterials, Di Benedetto et. Eds, Balkema, pp.1009 – 1017, 2003.
- [4] Lozano A.L., Cherblanc F., Cousin B., Bénét J-C., Experimental study and modelling of the water phase change kinetics in soils. *European Journal of Soil Science*, 59, 939 – 949, 2008.
- [5] Ouédraogo F., Lozano A.L., Cherblanc F., Bénét J.-C., Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique. 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 2007.
- [6] Ruiz T., Bénét J-C., Phase-change in a heterogenous medium: Comparison between the vaporisation of water and heptane in a unsaturated soil of two temperatures. *Transport in Porous Media*, 44, 337 – 353, 2001.