



HAL
open science

Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés : application au pentachlorophénol

Gabriela Novy-Quadri

► **To cite this version:**

Gabriela Novy-Quadri. Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés : application au pentachlorophénol. Interfaces continentales, environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1993. Français. NNT : . tel-00801909

HAL Id: tel-00801909

<https://theses.hal.science/tel-00801909>

Submitted on 18 Mar 2013

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.



THESE

présentée par

Mara Gabriela NOVY QUADRI
 Engenheiro de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas
 Mestre em Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas

Pour obtenir le titre de DOCTEUR de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 23 novembre 1988)

Spécialité : Mécanique

Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachlorophénol

Date de soutenance : 23 septembre 1993

Composition du jury :

M.	L.	CHARLET	Président
M.	A.	MERMOUD	Rapporteurs
M.	T.	VOGEL	
M.	J.-P.	GAUDET	Examineurs
M.	M.	VAUCLIN	

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 78 09 54 27 - Fax 04 78 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

01 SEP. 2003

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'étude des Transferts
 en Hydrologie et Environnement (LTHE)
 INPG - UJF - CNRS (URA 1512)

THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Titre de l'ouvrage :

**TRANSFERTS DE SOLUTES DANS DES SOLS
SATURES ET NON SATURES.
APPLICATION AU PENTACHLOROPHENOL**

Nom de l'auteur :

Mara Gabriela NOVY QUADRI

Etablissement :

**Université Joseph Fourier - Grenoble I
Laboratoire d'étude des Transferts
en Hydrologie et Environnement**

RESUME

Les processus de transfert de pesticide dans les sols sont encore mal connus. Avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes impliqués, des essais dans des colonnes remplies avec différents milieux poreux (sable, limon, argilo sableux) ont été effectués en conditions de saturation et de saturation partielle en eau.

Des expériences avec un traceur (KCl) ont été utilisées pour la caractérisation hydrodynamique du milieu. Les mécanismes d'interactions physicochimiques d'une molécule pesticide modèle, le pentachlorophénol (PCP) avec la matrice solide, sont mis en évidence par la comparaison des courbes de restitution du pesticide avec le traceur.

Les résultats expérimentaux montrent que les interactions du PCP avec le solide sont dépendants de la succession chronologique des expériences, de la vitesse moyenne d'écoulement, du profil de la teneur en eau dans la colonne, de la concentration en PCP, du pH et de la présence de sel dans la solution injectée.

L'isotherme d'adsorption du PCP sur le sable suit le modèle de Freundlich, et la restitution partielle est probablement due à une fixation irréversible du PCP ionisé ou non.

Un modèle numérique, fondé sur la méthode de différences finies est proposé. La description des courbes de restitution des solutés relative au sable en condition de saturation en eau s'avère satisfaisante. En revanche, le modèle n'a pas permis de décrire complètement les courbes d'éluion résultantes de créneaux injectées dans la colonne de sable saturéensemencé avec des bactéries, ainsi que dans le sable partiellement saturé et sur le limon saturé.

MOTS CLES

Transferts de solutés ; Pentachlorophénol ; Sol saturé ; Adsorption ; Sol partiellement saturé ; Fixation.

THESE

présentée par

Mara Gabriela NOVY QUADRI
Engenheiro de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas
Mestre em Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas

Pour obtenir le titre de DOCTEUR de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 23 novembre 1988)

Spécialité : Mécanique

Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachlorophénol

Date de soutenance : 23 septembre 1993

Composition du jury :

M. L.	CHARLET	Président
M. A.	MERMOUD	Rapporteurs
M. T.	VOGEL	
M. J.-P.	GAUDET	Examineurs
M. M.	VAUCLIN	

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'étude des Transferts
en Hydrologie et Environnement (LTHE)
INPG - UJF - CNRS (URA 1512)

101166 59

*Je rends grâce à celui qui m'a fortifié,
le messie Jeshoua', notre Adon,
parce qu'il m'a jugé assez fidèle pour me mettre à son service...*

1 Timotheos 1,12.

*A Ian et Joseph, qui m'ont soutenue
avec leurs sourires et leur amour.
A Marinho, mon époux,
à qui j'ai donné mon coeur.*

REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au sein du Laboratoire d'Etudes des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) de Grenoble, France.

Je tiens d'abord à remercier le Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), sans lequel mon séjour en France eût été impossible.

Monsieur L. Charlet, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici ma gratitude.

Je remercie vivement Monsieur A. Mermoud, Professeur à l'EPF de Lausanne, d'avoir accepté d'être Rapporteur dans ce jury.

Mes remerciements sincères à Monsieur T. Vogel, Professeur à l'Université du Michigan, qui a également accepté de faire un rapport sur le contenu du présent travail.

Que Monsieur J. P. Gaudet, Docteur d'Etat és-Sciences Physiques et Responsable Scientifique de ce travail, trouve ici mon amicale reconnaissance. Je le remercie, particulièrement, pour sa compréhension pendant les périodes difficiles.

Je veux exprimer ma reconnaissance à Monsieur M. Vauclin, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du LTHE, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement mes collègues J. Martins et M. B. Quadri, avec qui les discussions scientifiques ont été très fructueuses.

Je remercie aussi tous les autres chercheurs permanents, étudiants, techniciens et personnels administratifs qui ont participé directement ou indirectement à ce travail.

Je remercie RHONE POULENC et ATOCHEM, pour le soutien financier qui a permis le développement de ce travail.

RESUME

Les processus de transfert de pesticide dans les sols sont encore mal connus. Avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes impliqués, des essais dans des colonnes remplies avec différents milieux poreux (sable, limon argilo-sableux) ont été effectués en conditions de saturation et de saturation partielle en eau.

Des expériences avec un traceur (KCl) ont été utilisées pour la caractérisation hydrodynamique du milieu. Les mécanismes d'interactions physicochimiques d'une molécule pesticide modèle, le pentachlorophénol (PCP), avec la matrice solide, sont mis en évidence par la comparaison des courbes de restitution du pesticide avec celles du traceur.

Les résultats expérimentaux montrent que les interactions du PCP avec le solide sont dépendants de la succession chronologique des expériences, de la vitesse moyenne d'écoulement, du profil de la teneur en eau dans la colonne, de la concentration en PCP, du pH et de la présence de sel dans la solution injectée.

L'isotherme d'adsorption du PCP sur le sable suit le modèle de Freundlich, et la restitution partielle est probablement due à une fixation irréversible du PCP ionisé ou non.

Un modèle numérique, fondé sur la méthode des différences finies est proposé. La description des courbes de restitution des solutés relative au sable en condition de saturation en eau s'avère satisfaisante. En revanche, le modèle n'a pas permis de décrire complètement les courbes d'élution résultantes de créneaux injectés dans la colonne de sable saturéensemencé avec des bactéries, ainsi que dans le sable partiellement saturé et dans le limon saturé.

ABSTRACT

There is still a misunderstanding of the processes that govern the transfer of pesticides in soils. Experiments were carried out in soil columns that were partially or completely saturated with water in order to understand the mechanisms that are involved.

A tracer was used to characterize the hydrodynamics of the porous medium. The mechanisms of the physico-chemical interactions between a model pesticide molecule, pentachlorophenol (PCP), and the solid matrix, were observed by comparison of the breakthrough curves of the pesticide with the tracer.

The experimental results showed that the interactions of PCP with the solid depend on the chronological sequence of the experiments, the mean flow velocity, the water content profile in the column, as well as on the characteristics of the injected solution such as the concentration of PCP, pH and presence of salt.

Isotherm adsorption of PCP in a sand follows the Freundlich model, and the lack of the complete breakthrough is probably due to an irreversible fixation of the ionized and not ionized PCP.

A numerical model, employing the finite differences method, was developed. The descriptions of the solute breakthrough curves obtained for a sand under water saturation conditions, were satisfactory. On the other hand, the model does not properly describe the response curves to the pulses injected into the column filled with a saturated sand that is impregnated with bacteria that degrade PCP, an unsaturated sand or a saturated soil.

TABLE DE MATIERES

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 78 63 54 27 - Fax 04 78 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

01 SEP. 2003

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 - POSITION DU PROBLEME</u>	
1.1. LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT	
1.1.1. Bref historique de l'utilisation des produits phytosanitaires	3
1.1.2. La dispersion des pesticides dans l'environnement.....	4
1.1.3. Le programme d'étude du devenir des phénols substitués dans les sols	7
1.2. LES MECANISMES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX	
1.2.1. Le transport dans les sols	9
1.2.2. Les paramètres intervenant dans le transfert de solutés.....	11
1.2.2.1. <u>L'écoulement dispersif</u>	14
1.2.2.2. <u>La teneur volumique en eau</u>	19
1.2.2.3. <u>Les paramètres physico-chimiques</u>	20
<u>CHAPITRE 2 - MATERIAUX UTILISES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	
2.1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES	
2.1.1. Les milieux poreux.....	27
2.1.1.1. <u>Le sable</u>	27
2.1.1.2. <u>Le limon</u>	29
2.1.2. Les solutés	31
2.1.2.1. <u>Le traceur</u>	31
2.1.2.2. <u>Le Pentachlorophéno! (PCP)</u>	32

2.2. DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	
2.2.1. Dispositif expérimental à la saturation.....	38
2.2.2. Dispositif experimental en condition de saturation partielle.....	39
2.3. PROCEDURE POUR L'OBTENTION DES COURBES D'ELUTION	
2.3.1. Le sable.....	41
2.3.1.1. <u>En régime de saturation</u>	41
2.3.1.2. <u>En régime de saturation partielle</u>	41
2.3.1.3. <u>En régime de saturation avec des bactéries dégradantes</u>	42
2.3.2. Le limon	42
2.4. CARACTERISTIQUES DES COLONNES	
2.4.1. Notation.....	42
2.4.2. Définitions	43
2.4.3. Mesures de la densité sèche ρ_d et de la teneur en eau θ	43
2.5.3.1. <u>En régime de saturation</u>	43
2.5.3.2. <u>En régime de saturation partielle</u>	44
2.4.4. Caractéristiques physiques des colonnes.....	50
2.5. METHODES D'ANALYSE ET TRAITEMENT DES DONNEES	
2.5.1. Obtention des données pour les courbes d'éluion	50
2.5.1.1. <u>Mesures de concentration</u>	50
2.5.1.2. <u>Mesures du volume écoulé</u>	51
2.5.1.3. <u>Mesures du pH</u>	51
2.5.2. Modes de calcul pour l'exploitation des données	52

CHAPITRE 3 - SIMULATION DU TRANSFERT DE SOLUTES

3.1. MODELES MATHEMATIQUES POUR LE TRANSPORT DE SOLUTES	
3.1.1. Modèle à deux fractions d'eau.....	55

3.1.1.1. <u>Formulation mathématique pour la simulation numérique en utilisant le concept de deux régions d'eau et l'isotherme de Freundlich</u>	62
3.1.2. Modèle à deux sites d'adsorption.....	66
3.1.2.1. <u>Formulation mathématique pour la simulation numérique en utilisant le concept de deux sites d'adsorption et une isotherme de type Freundlich</u>	68
3.1.3. Solutions analytiques	70
3.1.4. Adimensionnalisation des modèles utilisés pour la simulation numérique.	73
3.2. RESOLUTION NUMERIQUE	
3.2.1. Discrétisation utilisée	75
3.2.2. Caractéristiques du programme de calcul	76
3.2.3. Diffusion numérique	77
3.2.4. Vérification de la résolution numérique.....	80
3.2.4.1. <u>Transfert de soluté conservatif à deux sites avec adsorption linéaire instantanée et cinétique du premier ordre</u>	80
3.2.4.2. <u>Transfert de soluté conservatif avec adsorption instantanée non linéaire</u>	81
3.2.5. <u>Représentativité des données expérimentales à travers un terme puits</u>	86
3.2.6. Effet des conditions de calcul sur les résultats obtenus numériquement.....	89
3.2.6.1. <u>Effet de la diffusion numérique</u>	89
3.2.7. Conclusion	90

CHAPITRE 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATION NUMERIQUE

4.1. ESSAIS REALISES	
4.1.1. En condition de saturation.....	94
4.1.1.1. <u>Le sable de Fontainebleau</u>	95
4.1.1.2. <u>Le limon de la Côte St André</u>	95
4.1.2. En condition de saturation partielle.....	95

4.2. CALCULS D'ERREURS	
4.2.1. Calcul d'erreur sur la variation de la concentration.....	96
4.2.2. Calcul d'erreur sur la variation du volume de pore écoulé.....	97
4.2.3. Calcul des courbes d'erreur maximale et minimale.....	97
4.3. EVALUATION DES PARAMETRES POUR LE SABLE	
4.3.1. Les paramètres hydriques.....	98
4.3.1.1. <u>Le coefficient de dispersion hydrodynamique</u>	99
4.3.1.2. <u>La teneur en eau mobile</u>	100
4.3.1.3. <u>La fraction de sites en équilibre f'</u>	101
4.3.1.4. <u>Le coefficient d'échange α</u>	101
4.3.2. Les paramètres physico-chimiques.....	102
4.3.2.1. <u>Calcul des moments</u>	102
4.3.2.2. <u>Le coefficient d'adsorption K</u>	104
4.3.2.3. <u>La constante de la vitesse de dispartition du premier ordre</u>	104
4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE SABLE SATURE	
4.4.1. Le traceur.....	105
4.4.1.1. <u>Courbes d'erreurs</u>	105
4.4.1.2. <u>Effet de la vitesse</u>	105
4.4.1.3. <u>Effet de la taille du créneau</u>	110
4.4.1.3. <u>Effet de la qualité du sable</u>	112
4.4.1.4. <u>Effet de la présence de PCP en solution de KCl</u>	113
4.4.1.5. <u>Etude de sensibilité</u>	115
4.4.1.6. <u>Comparaison entre paramètres estimés et ajustés</u>	117
4.4.1.7. <u>Conclusion</u>	117
4.4.2. Le PCP.....	118
4.4.2.1. <u>Courbes d'erreurs</u>	118

4.4.2.2. <u>Effet de la vitesse dans une colonne de sable agée</u>	121
4.4.2.3. <u>Effet de la vitesse dans une colonne de sable "neuf"</u>	125
4.4.2.4. <u>Effet de la taille du créneau</u>	128
4.4.2.5. <u>Effet du processus subi par le milieu poreux</u>	129
4.4.2.6. <u>Effet de l'addition de KCl dans la solution de PCP</u>	132
4.4.2.7. <u>Effet de la variation de concentration</u>	134
4.4.2.8. <u>Considérations physico-chimiques</u>	140
4.4.2.9. <u>Analyse de sensibilité pour une isotherme linéaire</u>	142
4.4.2.10. <u>Conclusion</u>	146
4.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AU SABLE ENSEMENCE PAR DES BACTERIES	
4.5.1. Le traceur.....	147
4.5.2. Le PCP.....	149
4.6. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AU LIMON DE LA COTE St ANDRE SOUS CONDITION DE SATURATION	
4.6.1. Le traceur.....	151
4.6.2. Le PCP.....	153
4.6.3. Conclusion.....	157
4.7. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE SABLE PARTIELLEMENT SATURE	
4.7.1. Le traceur.....	157
4.7.1.1. <u>Effet de l'insaturation en eau sur les courbes de sortie du KCl</u>	158
4.7.1.2. <u>Effet du processus hydrique subi par la colonne sur les courbes de sortie du KCl</u>	160
4.7.1.3. <u>Conclusion</u>	164
4.7.2. Le PCP.....	164
4.7.2.1. <u>Effet de l'insaturation en eau sur les courbes de sortie du PCP</u>	164
4.7.2.2. <u>Effet de la présence du KCl dans la solution de PCP injectée</u>	167

4.7.2.3. Effet des processus hydrique et physico-chimique subis par la colonne sur les courbes de sortie du PCP 168

4.7.2.4. Conclusion..... 173

DISCUSSION ET CONCLUSIONS..... 175

BIBLIOGRAPHIE..... 179

ANNEXE A1 - ADIMENSIONNALISATION POUR LE MODELE NUMERIQUE

A1.1 - Modèle à deux régions d'eau 187

A1.2 - Modèle à deux sites d'adsorption 189

Annexe A2 - RESOLUTION DE L'EQUATION DU TRANSFERT DE SOLUTE DANS UN MILIEU POREUX

A2.1. Discrétisation des équations 193

 A2.1.1 - Modèle à deux fractions d'eau..... 193

 A2.1.2 - Modèle à deux sites d'adsorption..... 196

A.1.2. Résolution du système d'équations..... 199

Annexe A3 - CALCULS D'ERREURS SUR LES COURBES DE RESTITUTION

A3.1.- Erreurs sur les concentrations..... 201

A3.2.- Erreurs sur le nombre de volumes de pore écoulés..... 202

LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES

a	rayon moyen des pores	cm
C	concentration du soluté dans la phase liquide.....	g.cm ⁻³
d _p	diamètre moyen des particules.....	cm
dx	incrément d'espace	cm
dy	incrément d'espace	cm
dz	incrément d'espace	cm
D	coefficient de dispersion hydrodynamique	cm ² h ⁻¹
D ₀	coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau libre	cm ² h ⁻¹
D _{ap}	coefficient de dispersion apparent	cm ² h ⁻¹
f	fraction d'eau mobile.....	
i	indice d'espace.....	
i	nombre de l'échantillons	
k	indice de temps	
K	constante d'adsorption	
K _d	coefficient de distribution.....	
L	longueur de la colonne.....	cm
L	longueur caractéristique de la particule V _p /S _p	cm
m	masse	g
n	ordre de réaction	
n	porosité du milieu	
N	exposant de l'isotherme de Freundlich	
N	taux de comptage des photons	
N _{Av}	nombre d'Avogadro, égal à 6,02·10 ²³	molécules mol ⁻¹
N _{PCP}	nombre de molécules de PCP retenues dans la colonne	
p	nombre d'échantillons.	
Pe	nombre de Péclet.....	
PM	poids moléculaire du PCP.....	g mol ⁻¹
r	taux de réaction d'ordre 1	g cm ⁻³ h ⁻¹
R	facteur de retard.....	
Re	nombre de Reynolds de la particule	
S	concentration sur le solide	g g ⁻¹
Sc	nombre de Schmidt.....	
Sh	nombre de Sherwood	
S _p	surface de la particule	cm ²
t	temps	h
t _M	temps caractéristique de transfert de matière.....	h
T	temps moyen de séjour adimensionnel	
T	temps adimensionnel.....	
TR	taux de récupération du soluté.....	%
v	vitesse moyenne d'écoulement	cm.h ⁻¹ ←
V	volume.....	cm ³
V ₀	volume d'eau contenue dans la colonne	cm ³
V _i	volume du tube i	cm ³
V _p	volume poral	cm ³
V _p	volume de la particule.....	cm ³
x	épaisseur de l'échantillon	cm
z	coordonnée spatiale	cm
Z	distance adimensionnelle.....	

x
x

Variables grecs

α	constante de vitesse d'ordre 1 d'adsorption cinétique réversible	h^{-1}
β	paramètre adimensionnel	
δ	épaisseur de la couche limite	cm
Δt	incrément de temps	h
ϕ	fraction d'eau mobile.....	
ϕ_i	sont les termes de source et/ou puits	$g\ cm^{-3}\ h^{-1}$
γ	constante de vitesse de consommation d'ordre zero	$g\cdot cm^{-3}\cdot h^{-1}$
η	coefficient de vitesse de disparition adimensionnel dans les sites cinétiques réversibles	
φ	coefficient adimensionnel de vitesse de production d'ordre zero	
λ	dispersivité	cm
μ	constante de vitesse de consommation d'ordre 1	h^{-1}
μ	coefficient massique d'absorption des rayons gamma	
μ_L	viscosité dynamique du fluide.....	$g\ cm^{-1}\ h^{-1}$
μ_p	moment absolu.....	
θ	teneur en eau volumique.....	$cm^3\ cm^{-3}$
ρ_d	est la masse volumique sèche du milieu	$g\ cm^{-3}$
ρ_L	densité de la phase fluide.....	$g\ cm^{-3}$
ρ_s	densité du matériel.....	$g\ cm^{-3}$
ρ_w	densité de l'eau	$g\ cm^{-3}$
ω	coefficient d'échange adimensionnel.....	
ξ	coefficient de vitesse de disparition adimensionnel dans les sites instantanés	
ψ	coefficient de vitesse de disparition d'ordre un adimensionnel	

INTRODUCTION

La diffusion de molécules de synthèse dans l'environnement est l'une des sources de la pollution de notre planète. Cette menace est d'autant plus grave qu'elle peut se propager vers les eaux souterraines, notre réserve en eau potable, ou encore agir indirectement sur l'homme, "via" les chaînes alimentaires. Ainsi, l'évaluation des risques potentiels pour l'environnement liés aux produits chimiques est indispensable.

Des tests normalisés, réalisés en "batch", sont censés permettre de faire une évaluation de l'impact de l'introduction des pesticides. Néanmoins, ces tests, quand ils sont utilisés pour étudier les interactions pesticides-sol, ne peuvent représenter que partiellement la réalité, qui est beaucoup plus complexe. Ainsi, pour mieux s'approcher des conditions réelles, il est nécessaire d'introduire l'aspect hydrodynamique, en réalisant des expériences où l'écoulement est effectivement présent.

Le xénobiotique introduit dans le sol est soumis à diverses transformations quand il est en contact avec l'air, l'eau, la phase solide du sol et les organismes vivants, englobant des processus particuliers tels que la dégradation, la fixation et dépendant des transferts. L'importance relative de chacun de ces processus dépend, à la fois, de la composition du sol, de la géométrie de la matrice poreuse, des propriétés de la molécule de soluté et des caractéristiques de la phase liquide et de l'écoulement.

La plus grande partie des études développées dans des laboratoires portent sur des conditions de saturation en eau (Fabre et al., 1990; Schellenberg et al., 1984; Kjeldsen et al., 1990; Kuhn et al., 1985), qui ne sont pas en mesure de représenter les conditions naturelles du terrain, surtout dans la tranche de sol où les plantes développent leur système racinaire.

Cette tranche de sol, normalement à la condition de saturation partielle, présente une structure hydrodynamique fractionnée selon deux régions, l'une mobile, et l'autre immobile (Gaudet, 1978). Le rapport sol/eau joue un rôle important sur l'adsorption et désorption des pesticides dans les sols (Jamet et Hoyoux-Roche, 1988), en modifiant l'accès des solutés aux sites d'adsorption.

La prévention et/ou le traitement de la pollution exige la connaissance des interactions entre les produits chimiques et le milieu poreux. La complexité de l'étude provient de son caractère multidisciplinaire concernant

des domaines très divers comme le génie de procédés, le génie chimique, la chimie et la physico-chimie, la microbiologie, la physique du sol.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherches: **Etude du devenir des produits chimiques dans l'environnement - Mise au point d'une méthodologie transposable.** Plusieurs laboratoires ont été regroupés afin de découpler les études pour l'identification des mécanismes prépondérants entre le pentachlorophénol (PCP), une molécule pesticide modèle, et le sol.

L'objectif du présent travail est de mettre en évidence les interactions physico-chimiques entre le PCP et le sol, en tenant compte de différentes conditions hydrodynamiques du milieu, et ensuite de quantifier ces interactions.

Le Chapitre 1 est consacré à la position du problème posé par l'épandage des pesticides à la surface du sol. Un rappel bibliographique sur les mécanismes de transferts de solutés et leur description mathématique, avec les principaux paramètres relatifs aux aspects hydrodynamiques et physico-chimiques est présenté.

Le Chapitre 2 présente les caractéristiques des matériaux et équipements utilisés. Un bref rappel bibliographique sur les transformations subies par le PCP dans les sols est présenté, ainsi que la procédure pour l'obtention des courbes de sortie et les modes de calcul pour le traitement des données.

Le Chapitre 3 expose les principaux modèles utilisés pour la description du transfert de solutés dans des milieux poreux. C'est dans ce Chapitre que nous présentons un modèle, résolu par la méthode des différences finies, qui considère des termes source-puits et l'adsorption cinétique et instantanée, cette dernière suivant le modèle de Freundlich.

Le Chapitre 4 est consacré aux résultats expérimentaux. Les courbes d'élution des solutés obtenues expérimentalement sont présentées conjointement à des courbes obtenues à l'aide du modèle numérique.

A la fin, un résumé des principaux résultats acquis pendant le développement du travail est présenté.

CHAPITRE 1

POSITION DU PROBLEME

1.1. LES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

1.1.1. Bref historique de l'utilisation des produits phytosanitaires

L'emploi des produits chimiques contre les nuisances remonte à l'antiquité. Homère signalait déjà l'action du soufre comme fumigant. Ce problème a été une préoccupation constante de l'agriculteur au cours des siècles.

Le premier essai conscient de lutte chimique date de 1763 par des arboriculteurs de Montreuil qui ont aspergé avec succès leurs pêchers envahis de pucerons avec du jus de tabac.

La lutte chimique s'est développée à partir du milieu du XIX^{ème} siècle avec des produits d'origine naturelle. C'est au cours de ce siècle, pendant la période de croissance démographique et de développement urbain, que les produits destinés à protéger l'agriculture ont eu leur premier essor, afin de préserver des stocks alimentaires et assurer la protection des cultures contre des organismes parasites. Les produits employés étaient essentiellement des produits minéraux. L'arsenic et la bouillie cuprique (soufre et cuivre) ont été utilisés pour le traitement de la vigne (Fournier, (1988) dans Munoz, 1992).

Autour des années 1920, les méthodes et les matériels d'analyse ayant fait des grands progrès, on s'aperçut que les fruits et les légumes traités contenaient de l'arsenic à des doses qui pouvaient être mortelles pour les consommateurs.

De 1918 à 1939, les produits utilisés dans les traitements sont les colorants nitrés, les fongicides à base de mercure, le pétrole et les bouillies sulfocalciques. Les débuts de l'utilisation des produits phytosanitaires organiques datent de 1930 avec des insecticides et fongicides. A cette époque, les techniques employées n'étant pas toujours efficaces, il en résulte des conséquences graves telle que la destruction des cultures de pomme de terre en France dans les années 1930.

Le pentachlorophénol (PCP) a été commercialisé dès les années 1930. Utilisé initialement comme un préservatif pour le bois, son emploi a été

étendu à plusieurs autres applications comme fongicide, bactéricide, herbicide, algicide, insecticide, etc., dans l'agriculture et dans l'industrie (Crosby, 1981).

La période allant de la deuxième guerre mondiale jusqu'à 1960 marque le développement des pesticides organiques de synthèse, tels que le nitrotétracarbazole, les organochlorés et thiophosphorés, l'aldrine, le parathion, les carbamates, etc (Lamathe et al., (1979) dans Munoz, 1992).

De 1960 à 1970, parallèlement au développement de l'usage des pesticides, la mise en évidence de leurs inconvénients oriente les recherches vers d'autres formes de lutte et à partir de 1972, l'emploi de nombreux pesticides organochlorés est interdit (Fournier, (1988) dans Munoz, 1992).

1.1.2. La dispersion des pesticides dans l'environnement

L'agriculture n'absorbe qu'une partie de la production de pesticides. Ils sont largement utilisés par les industries (protection de textiles et du bois), par les particuliers et sur le territoire rural pour des usages non agricoles: désherbage des routes et des voies ferrées, démoustication.

La France se situe dans le groupe de tête des consommateurs mondiaux, en deuxième ou troisième position après les Etats-Unis et le Japon, avec 450 matières actives homologuées qui entrent dans la composition de plus de 3500 spécialités commerciales. L'Union des Industries pour la Protection des Plantes (UIPP) estime que la quantité de matières actives de produits phytosanitaires utilisées en France en 1990 a été de 97 702 tonnes (UIPP (1991) dans Munoz, 1992).

L'expansion et l'intensification des activités humaines sont à l'origine de l'accroissement de la dispersion de polluants dans les milieux naturels. Cette pollution est due à la diffusion volontaire ou accidentelle de molécules de synthèse dans l'environnement, puis à la propagation des eaux par lessivage ou ruissellement.

Les sources de pollution constituent une menace pour l'environnement, et en particulier pour les eaux souterraines qui représentent une très grande part des réserves en eau potable de notre planète. Cette menace est d'autant plus grave que, si la pollution d'une rivière est relativement vite décelée, ses effets étant le plus souvent visibles, celle de l'eau souterraine est plus longue à détecter. Les durées nécessaires pour une dépollution sont également très différentes: après tarissement de la source de pollution et la mise en oeuvre des techniques d'assainissement, la qualité originelle de l'eau de surface peut être retrouvée après un délai de quelques mois. Par contre, réduire le niveau de pollution d'un aquifère nécessite plusieurs années, quand la situation n'est pas irréversible.

L'adoption de la loi sur l'eau a rendu nécessaire, au cours de la dernière décennie, le développement d'outils d'évaluation de la pollution diffuse. La réglementation relative à la qualité des eaux se fonde sur les directives de la Communauté Européenne (Deronzier, (1989) dans Munoz, 1992).

En ce qui concerne la qualité des eaux superficielles, la directive n° 75/440/CEE prévoit que la concentration totale de la somme en parathion, lindane et dieldrine ne doit pas dépasser 5 µg/l.

Pour la qualité des eaux potables, la concentration maximale admissible est de 0,1 µg/l par produit individualisé, et de 0,5 µg/l au total pour les pesticides (directives n° 80/778/CEE et décret n° 89-3 du 3 janvier 1989).

Pour la qualité des eaux souterraines, des mesures doivent être prises pour éviter ou limiter tout rejet dans le sol ou le sous-sol des substances considérées comme polluants prioritaires des eaux (directive n° 80/68/CEE).

La pollution des eaux souterraines est due à l'infiltration de xénobiotiques, qui traversent une zone non-saturée en eau jusqu'à la nappe, où l'eau occupe toute la porosité (figure 1.1).

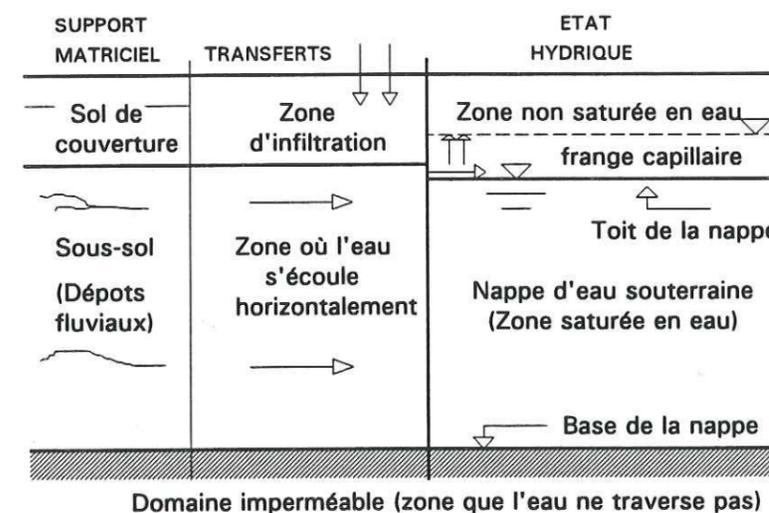


Figure 1.1 - Coupe schématique du sol et d'un aquifère (Sigg et al., 1992).

En général, le sol est considéré comme la couche externe, humide et fragmentée de la surface terrestre, constitué d'un mélange très complexe de composants. Il s'agit d'un système de particules dispersé, poreux, hétérogène, dont la nature physique peut être représentée par l'association de trois phases:

- la phase solide, incluant des particules qui varient dans leur composition chimique et minéralogique, aussi bien en taille, en forme, qu'en orientation.

elle contient aussi des substances amorphes, particulièrement la matière organique qui est liée à des grains minéraux, et cet arrangement forme les agrégats;

- la phase liquide est constituée par l'eau du sol, contenant toujours de nombreuses substances dissoutes;
- la phase gazeuse est l'atmosphère du sol.

C'est l'organisation des composants solides qui détermine les caractéristiques géométriques de l'espace poral dans lesquels l'eau et l'air sont transférés et/ou retenus.

D'autre part, la nature dispersée des grains est caractérisée par une aire surfacique par unité de volume très importante. En conséquence, l'activité interfaciale intensifie des phénomènes physico-chimiques comme l'adsorption, les échanges ioniques, le gonflement et le rétrécissement, etc. De plus, ces phénomènes sont gouvernés par des facteurs de formation du sol. Les processus d'humidification et la quantité d'eau retenue jouent un rôle fondamental en ce qui concerne les groupes fonctionnels de surface et les charges de surface (Musy et Soutter, 1991; Hillel, 1980).

L'importance de l'association des minéraux cristallins et non cristallins avec la matière organique est reconnue depuis longtemps. Par contre, il existe encore de grandes lacunes dans la connaissance du comportement de cette association, dues à la complexité du système impliqué (Calvet et al., 1980a).

Le pesticide introduit dans l'environnement est soumis à un effet de dispersion dû à des interactions avec l'air, le sol, l'eau et les organismes vivants. Cela se traduit par une diminution de la concentration de pesticides sur le lieu d'application, qui est complexe et dépend de nombreux paramètres. Une fois dans les sols, ces composés sont soumis à des mécanismes de dégradation et à des mécanismes d'immobilisation et/ou de transfert. En fait, les produits phytosanitaires peuvent être transformés par des processus biotiques ou abiotiques dans les sols, mais la contribution relative de chacun d'entre eux reste mal définie. Le déplacement des pesticides dans les sols est essentiellement dû aux molécules en solution, le transport dans la phase liquide dépend de la concentration dans la solution qui elle-même dépend à son tour des interactions (adsorption, dégradation, précipitation,...) qui conditionnent ainsi directement l'importance des phénomènes de transport et l'activité biocide des pesticides.

Il y a toujours une fraction des pesticides qui est très difficile à extraire et qui est chimiquement extrêmement difficile à identifier. Ces résidus fixés dans les sols peuvent représenter un pourcentage important de la quantité appliquée, comme montre le tableau 1.1.1.

TABLEAU 1.1.1 - Exemples de résidus de pesticides liés dans les sols (d'après Calderbank, (1989) dans Munoz, 1992).

Pesticides	Residus liés (% de la quantité appliquée)
<i>Herbicides</i> Anilines et urés Nitroanilines Phenoxy Glyphosate Triazines	34 - 90 7 - 85 28 12 - 95 49 - 57
<i>Insecticides</i> Carbamates Organochlorés Organophosphorés	32 - 70 7 - 25 8 - 80
<i>Fongicides</i> Chlorophénols Nitroaromatiques	45 - 90 60 - 90

1.1.3. Le programme d'étude du devenir des phénols substitués dans les sols

La compréhension du transport et de l'évolution de composés xénobiotiques dans l'environnement est importante pour l'aide à la décision d'emploi et d'application de ces substances. Compte tenu de la complexité du sol et la diversité des phénomènes d'interactions que peut subir un soluté mis en contact avec un tel milieu, ce sujet est pluridisciplinaire, et intéresse différents domaines d'études tels que le transfert de matières, la chimie et la physico-chimie, le génie de procédés, la biochimie, la biologie, les sciences du sol, l'agronomie, l'écotoxicité, etc.

Le devenir des produits chimiques dans les sols, surtout les pesticides, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. La quasi totalité des études de laboratoire étant effectuées dans des milieux saturés, c'est à dire, en l'absence d'air, représentent mal les conditions de terrain.

Un programme de recherches a été établi pour l'étude du transfert d'une molécule modèle, le pentachlorophénol (PCP), en milieu insaturé, en présence ou non de biomasse microbienne, spécialisée ou non.

Ces recherches, assez fondamentales, visent à la mise au point d'une méthodologie d'étude pour le comportement de xénobiotiques dans les

sols. La connaissance des propriétés de base du PCP, le transfert dans des colonnes de sols et la biodégradation avec des souches de microorganismes adaptés sont alors des études indépendantes mais complémentaires.

Les travaux de recherche sont menés parallèlement dans différents organismes et sont co-financés par le Ministère de la Recherche et de la Technologie (MRT), la Société Nationale Elf Aquitaine (SNEA) et la Société Rhône-Poulenc (RP).

Plusieurs laboratoires universitaires sont regroupés autour de deux thèmes: les sols et les systèmes aquatiques.

Le travail présenté ici s'inscrit dans le groupe "Sols", et concerne quatre laboratoires:

- le Laboratoire d'Etudes des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE, (UJF, INPG, CNRS - URA 1512), pour les transferts de solutés en colonnes saturées et non saturées en eau;
- le Laboratoire d'Ecologie Microbienne de l'Université de Lyon I, URA 1450 CNRS, pour la biodégradation du PCP;
- le Laboratoire de Chimie de Nuisances et Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure de Rennes, pour les propriétés physico-chimiques d'équilibre du PCP;
- le Service Central d'Analyses du CNRS de Vernaison, pour les analyses chimiques.

Le groupe "Sols" a également bénéficié des compétences et des travaux de deux laboratoires impliqués dans le groupe "Systèmes aquatiques":

- le Laboratoire de Toxicologie et Ecologie de l'Université Joseph Fourier de Grenoble pour les mesures analytiques de PCP par spectrophotométrie en ultra-violet (UV);
- le Laboratoire de Photochimie de l'Université de Clermont-Ferrand pour la photodégradation du PCP.

Le présent travail a été développé au LTHE, pour les études de transferts en colonnes, où les conditions de terrain sont simplifiées. On dispose d'équipement pour l'étude en conditions de saturation aussi bien que de saturation partielle.

1.2. LES MECANISMES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX

Un produit phytosanitaire déposé sur le sol sera soumis à une répartition entre l'air, l'eau et le sol avec des nombreux mécanismes d'échanges entre ces compartiments.

Le sol peut se déformer et les quantités d'eau et de solutés varient avec le temps et l'espace, sous l'action conjuguée de variations d'énergies mécanique, thermique et chimique.

Lorsque l'on aborde l'étude des transferts dans un tel milieu, au moins deux échelles d'observation doivent, a priori, être envisagées (Gaudet et Vauclin, 1987):

a. l'échelle microscopique (le pore), supposée grande devant les dimensions moléculaires, à l'intérieur de laquelle les grandeurs locales, ou microscopiques, présentent généralement de larges variations. A cette échelle, chaque phase peut être considérée comme un milieu continu et le milieu poreux comme un ensemble de milieux continus plus ou moins étroitement imbriqués. Dans cette acceptation, les phénomènes qui se produisent au sein du milieu sont décrits par les lois de la mécanique et de la thermodynamique, comme l'équation de Navier-Stokes. C'est à cette échelle qu'il convient de se placer pour l'étude et la compréhension fines des mécanismes fondamentaux mis en jeu.

b. l'échelle macroscopique (l'échantillon ou la colonne de laboratoire), où les phénomènes de transferts sont décrits par des équations dont les variables et les paramètres considérés sont représentatifs de grandeurs physiques moyennes. Le volume élémentaire représentatif (VER) permet d'établir une équivalence entre le milieu réel dispersé et un milieu fictif continu. Les modélisations à cette échelle sont généralement fondées sur la connaissance des processus physiques impliqués (conservation de la masse et de l'énergie, lois de Fick, Fourier, etc). Elles permettent, sous certaines hypothèses, de prédire l'évolution spatio-temporelle des états hydrique, chimique et thermique du milieu poreux, en fonction des conditions initiales et aux limites, par l'intermédiaire de paramètres macroscopiques comme les coefficients de diffusion et dispersion, les conductivités hydrauliques et thermiques, etc. Ces modèles sont du type déterministe puisque une même cause produit un même effet. Ainsi la connaissance des paramètres pertinents nous amène à prévoir les variations possibles de masse et d'énergie dans le milieu considéré.

1.2.1. Le transport dans les sols

L'eau contenue dans les sols est le vecteur principal du transport de la plupart des composés solubles.

Quand une solution se déplace dans un milieu poreux, plusieurs phénomènes prennent place simultanément (figure 1.2):

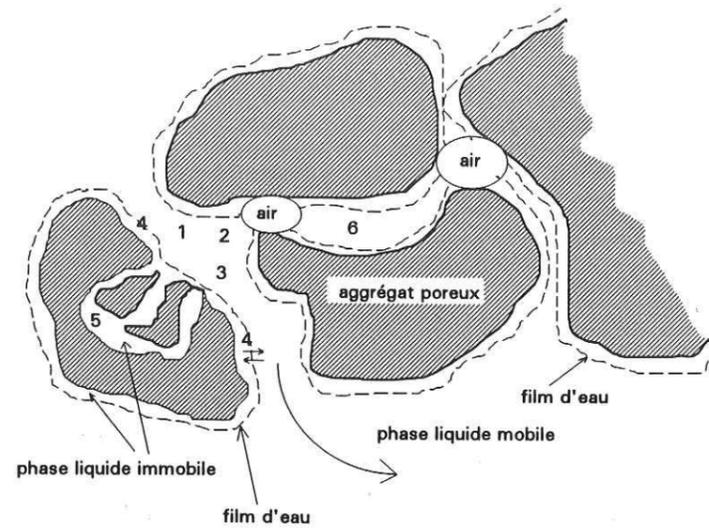


Figure 1.2 - Schématisation des différents phénomènes contribuant au transport d'un soluté interactif dans le sol.

Dans certains pores, siège d'un écoulement, ont lieu les transports par convection (1), par diffusion moléculaire (2), associée à la dispersion hydrodynamique (3) et les échanges de soluté entre la phase liquide mobile et les films d'eau au contact de la phase solide (4). Dans des endroits où l'eau ne s'écoule pas, tels que les pores intraagrégats (5), l'eau piégée par des bulles d'air (6), les films d'eau au contact de la phase solide, les solutés ne sont transférés que par diffusion moléculaire.

La dégradation d'un soluté peut s'effectuer soit dans la phase liquide, soit dans la phase solide, selon le mécanisme concerné.

Les produits phytosanitaires se déplacent dans les sols comme tout soluté, c'est à dire, par diffusion moléculaire, par dispersion et par convection. Des nombreux paramètres interviennent dans ces mécanismes de transport: la porosité du sol, le régime hydrique, la teneur en eau, les propriétés physico-chimiques des constituants du sol, plus particulièrement les propriétés d'adsorption qui ralentissent le déplacement des molécules, la présence d'autres molécules et de matière organique, les interactions biologiques, les propriétés physico-chimiques des composés, les pratiques culturales.

Pour affiner la connaissance des transferts de solutés, deux voies ont été principalement explorées: d'une part l'étude de la dispersion dans un système considéré comme inerte (matrice poreuse, eau et un traceur), pour connaître la relation de la structure du milieu et l'écoulement saturé ou non en

eau, et d'autre part la physico-chimie, en substituant le traceur par un soluté interactif (le PCP).

1.2.2. Les paramètres intervenant dans le transfert de solutés

Supposons que dans une colonne remplie avec un matériau poreux et soumise à un écoulement d'eau en régime permanent on fasse varier, à l'entrée, la concentration en soluté instantanément pendant un temps donné. Il est possible d'observer que cette excitation produit une réponse à la sortie de la colonne qui est la conséquence de tous les phénomènes subis par le soluté pendant son séjour dans la colonne (figure 1.3).

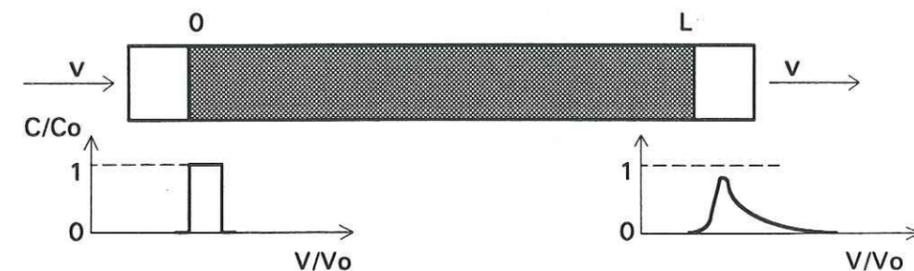


Figure 1.3 - Courbe de réponse à un créneau de soluté dans une colonne remplie d'un matériau poreux.

- où C est la concentration du soluté à la sortie de la colonne (g cm^{-3});
 C_0 est la concentration du soluté dans le créneau (g cm^{-3});
 V est le volume écoulé (cm^3);
 V_0 est le volume d'eau contenue dans la colonne (cm^3);
 V/V_0 représente le temps adimensionnel;
 v est la vitesse "de pore" (cm h^{-1});
 L est la longueur de la colonne (cm).

Considérons un écoulement dans un milieu poreux saturé où une portion du domaine d'écoulement contient une masse donnée d'un soluté non interactif avec la matrice solide (traceur). Le traceur peut être identifié par sa couleur, densité, conductivité électrique, etc. On observe que pendant l'écoulement, la masse de traceur s'étale graduellement et occupe une portion toujours croissante du domaine de l'écoulement (figure 1.4).

Les particules sont entraînées par convection et suivent une trajectoire plus ou moins erratique autour d'un mouvement moyen. Ces fluctuations sont induites par l'hétérogénéité du champ de vitesses locales et par la diffusion moléculaire. Ce phénomène d'étalement est appelé dispersion hydrodynamique dans un milieu poreux. Si au début le traceur occupait une région bien délimitée, avec une interface de séparation du liquide non marqué

très localisée, cette interface ne conserve pas cette forme durant la traversée du milieu poreux. Il est ainsi créée une zone de transition, à travers laquelle la concentration du traceur varie de celle de la solution qui le contient à celle du liquide non marqué. Ce phénomène est illustré sur la figure 1.5, et montre la déformation du profil de concentration au cours du temps pour un écoulement unidirectionnel.

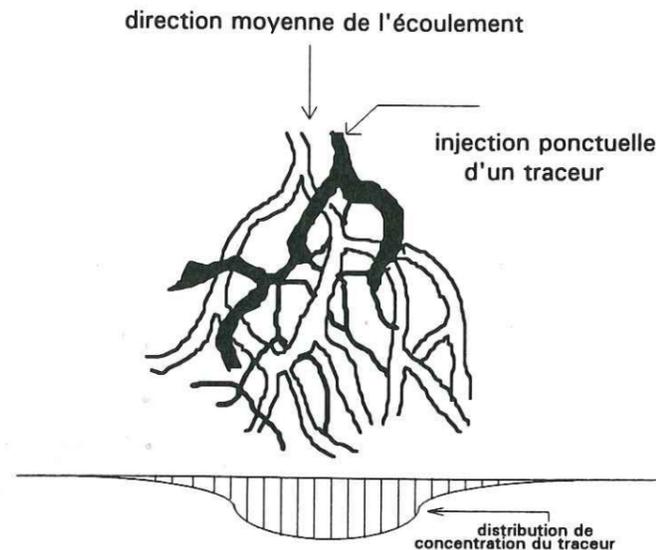


Figure 1.4 - Lignes de mélange de deux fluides pendant l'écoulement dans un milieu poreux.

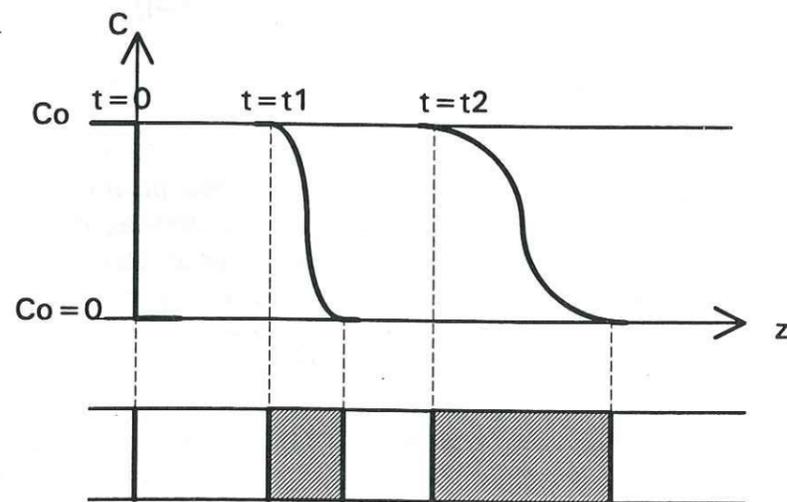


Figure 1.5 - Evolution de la zone de transition avec le temps.

La description du passage d'un soluté dans une colonne (écoulement unidirectionnel) se fait traditionnellement en utilisant la forme différentielle de la loi de la conservation de la masse.

Si l'eau s'écoule localement à l'échelle macroscopique avec une vitesse moyenne uniforme v , le bilan de masse pour une espèce chimique i peut être écrit:

$$\frac{\partial \rho_d S_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{ap} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (\theta v C_i)}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \phi_j^i(C_i, S_i, \dots) \quad (1.1)$$

- où C_i est la concentration du soluté i dans la phase liquide (g cm^{-3});
 S_i est la concentration du soluté i dans la phase solide ($\text{g soluté}[\text{g solide}^{-1}]$);
 ρ_d est la masse volumique sèche du milieu (g cm^{-3});
 θ est la teneur volumique en eau ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$);
 D_{ap} le coefficient de dispersion hydrodynamique ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$);
 t est le temps (h)
 z la coordonnée spatiale (cm);
 ϕ_j^i sont les termes de source et/ou puits ($\text{g cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

Pour la condition particulière d'un milieu poreux indéformable sous écoulement d'eau en régime permanent, l'équation ci-dessus décrivant le passage d'un seul soluté se transforme en:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots) \quad (1.2)$$

(1) (2) (3) (4) (5)

Le terme (2) de l'équation (1.2) décrit la variation positive ou négative de la concentration de soluté dans la phase liquide au cours du temps. Le terme (4) représente le transfert convectif, le soluté étant transporté à la vitesse moyenne v de l'eau. (3) concerne le transfert dispersif qui associe la diffusion moléculaire ou ionique au mélange mécanique provoqué par les variations de vitesse à l'échelle microscopique. Le premier terme (1) décrit le passage du soluté présent dans la phase liquide à la phase solide. Dans ce terme sont inclus les processus d'adsorption-désorption et d'échanges ioniques en considérant soit des équilibres instantanés, soit des cinétiques. Finalement, (5) rend compte des réactions de consommation et de production du soluté par le système. Dans ce terme sont décrits les précipitations, les dissolutions, les transformations biologiques, etc.

1.2.2.1. L'écoulement dispersif

A. La diffusion moléculaire

Si on considère le cas limite d'un fluide au repos, l'étalement d'un soluté sans interaction avec la matrice solide, et en l'absence de toute réaction (traceur), n'est dû qu'à la diffusion moléculaire. Cette dernière tend à rendre homogène la distribution spatiale du soluté dans la colonne. La théorie hydrodynamique, par exemple, prend comme point initial l'équation de Nernst-Einstein, où la diffusivité d'une seule particule (ou molécule) d'un soluté A à travers un milieu stationnaire B est:

$$D_{AB} = \kappa T u_A / F_A \quad (1.3)$$

dans laquelle κ est la constante de Boltzman ($\text{g cm}^2 \text{ h}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T est la température absolue (K), et u_A/F_A est la "mobilité" de la particule A (h g^{-1}). c'est à dire la vitesse dans l'état stationnaire atteint par la particule sous l'action d'une force unitaire. La relation entre la force et la vitesse pour une sphère rigide qui se déplace dans le "creeping flow", soit $Re \ll 1$, peut être obtenue de l'hydrodynamique. Re est le nombre de Reynolds défini par $Re = \rho_L v d_p / \mu_L$, où ρ_L et μ_L sont la densité et viscosité dynamique du fluide, v est la vitesse de l'écoulement et d_p le diamètre de la particule. Si la possibilité de "glissement" à l'interface sphère-fluide est prise en compte, alors (Bird et al., 1960)

$$F_A = 6 \pi \mu_L u_A R_A \left(\frac{2\mu_L + R_A \beta_{AB}}{3\mu_L + R_A \beta_{AB}} \right) \quad (1.4)$$

où u_A la vitesse de la particule, R_A le rayon de la particule qui diffuse, β_{AB} est le coefficient de friction. Des cas particuliers de (1.4) permettent de simplifier la forme de l'équation.

L'approche hydrodynamique donne des expressions pour le coefficient de diffusion de molécules sphériques dans des solutions diluées. Cette théorie prévoit que le coefficient de diffusion peut varier avec la taille de l'espèce qui diffuse, et suggère encore que la forme de cette espèce peut être importante puisque le facteur de friction double lorsque le rapport longueur d'un corps augmente de 1 à 10.

Il existe des relations empiriques, qui considèrent la nature du solvant, celle du soluté et la température (Wilke et Chang, (1955) dans Bird et al., 1960).

Nous trouvons, dans la littérature, des valeurs du coefficient de diffusion dans l'eau libre. Lide (1991) fournit une liste pour des sels, où le

coefficient de diffusion est dépendant de la concentration. Des valeurs à la température de 20°C, à différentes concentrations, pour le chlorure de potassium (KCl) et le chlorure de sodium (NaCl) sont données dans le tableau 1.2.1. Cussler (1984), dans Freyberg (1986), donne la valeur pour l'ion chlorure (Cl^-), à la concentration de 0,025 molaire, et 20°C.

TABLEAU 1.2.1 - Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre de quelques sels, à différentes concentrations et à 20°C.

Sel	Concentration (mol l ⁻¹)	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre (cm ² h ⁻¹)
NaCl	0,01	0,0556
KCl	0,01	0,0690
KCl	0,1	0,0664
Cl ⁻	0,025	0,0731

On verra dans le paragraphe suivant une expression empirique pour des milieux tels que les sables ou les billes de verre.

B. La dispersion hydrodynamique

En présence d'un écoulement, un effet de mélange mécanique se rajoute à la diffusion moléculaire. Cela est dû au profil parabolique des vitesses dans un capillaire, à la variation des dimensions des pores et à la fluctuation de lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement (Fried et Combarous, 1971). Chacun de ces trois processus tend à éloigner, après un intervalle de temps fini, deux particules initialement voisines.

Il est difficile de définir la part relative à la diffusion, de celle relative à la dispersion, car tous les mécanismes interviennent simultanément. On introduit alors le coefficient de dispersion apparent D_{ap} , qui englobe à la fois les effets de la diffusion moléculaire et du mélange mécanique.

Fried et Combarous (1971) donnent une revue synthétique des travaux effectués sur la dispersion en milieu poreux saturés en eau, concernant l'analyse physique et la modélisation mathématique, avec certaines solutions analytiques et numériques de l'équation de diffusion-convection. Ils abordent également, les problèmes liés à la modélisation mathématique par la prise en compte de la pluridimensionnalité de l'écoulement, l'interaction physico-chimique entre le soluté et la matrice poreuse, l'existence d'une fraction d'eau stagnante, l'hétérogénéité du sol et l'extension au terrain de la théorie de la dispersion à partir d'essais de laboratoire.

Pfannkuch, 1963, a réuni les résultats de plusieurs travaux relatifs à la dispersion longitudinale en milieu totalement saturé en eau, et en l'absence d'interaction physico-chimique entre le soluté et le sol. En faisant varier l'inverse du nombre de Peclet dynamique ($Pe_d = v d_p / D_{ap}$) en fonction du nombre de Peclet moléculaire ($Pe = v d_p / D_0$) pour plusieurs données expérimentales, il a distingué 5 régimes de dispersion (figure 1.6).

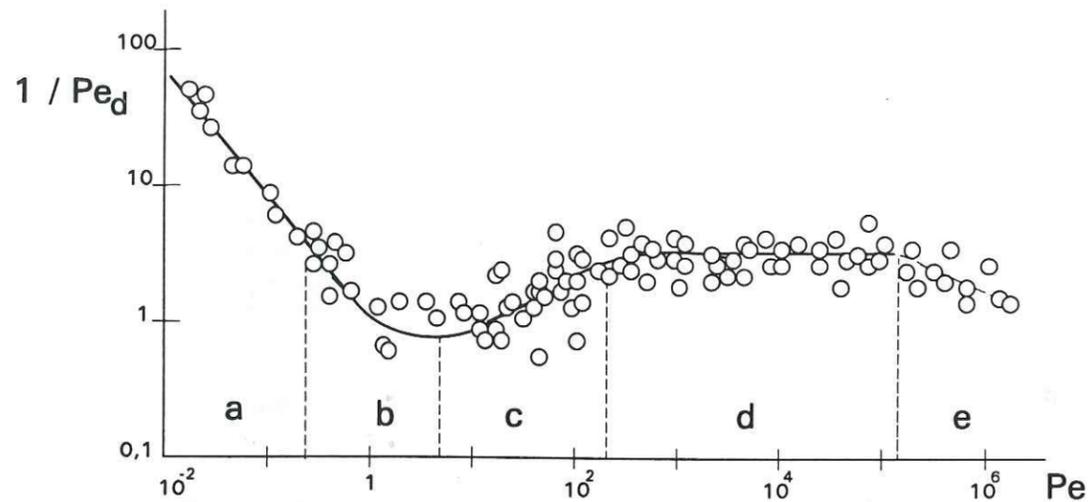


Figure 1.6 - Différents régimes d'un déplacement miscible.

où le nombre de Péclet donne le rapport entre les résistances à la diffusion et à la convection.

$$Pe_d = v d_p / D_{ap}$$

$$Pe = v d_p / D_0$$

d_p est le diamètre moyen des particules (cm);

D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre ($cm^2 h^{-1}$);

D_{ap} est le coefficient de diffusion apparent ($cm^2 h^{-1}$).

a. Régime de la diffusion moléculaire pure

C'est la diffusion moléculaire qui effectue le mélange, et le milieu n'a qu'une contribution statique à la dispersion. Pour des billes de verre et du sable, le coefficient de diffusion effectif, valable pour des nombres de Péclet moléculaire inférieurs à 0,3, est donné par:

$$D_{ap} = \frac{2}{3} D_0 \quad (1.5)$$

où $2/3$ est l'inverse de la tortuosité ($1/T^*$). Saffman, 1959 (dans De Wiest, 1969) a obtenu pour un réseau aléatoire de capillaires la valeur de $1/3$.

Dans tous les cas, on observe que la valeur du coefficient de diffusion moléculaire dans le sol est inférieure à celle obtenue en eau libre ($D_{ap}/D_0 < 1$). Ce dernier phénomène est dû à la présence de grains de sol, qui contraignent les particules de soluté à parcourir un chemin plus tortueux que dans une solution libre.

b. Régime de superposition

C'est la zone intermédiaire entre les parties quasi rectilignes a et c de la figure 1.6, correspondant à des valeurs du Péclet moléculaire comprises entre 0,3 et 5. Les effets de la diffusion et de la dispersion deviennent du même ordre de grandeur et sont additifs:

$$\frac{D_{ap}}{D_0} = \frac{2}{3} + \frac{v^2 d_p^2}{15 D_0} \quad \text{si} \quad \frac{a}{d_p} = \frac{1}{5} \quad (1.6)$$

où a est le rayon moyen des pores (Saffman dans Hayot, 1992).

c. Prédominance de la dispersion dynamique

La dispersion dynamique donne la principale contribution au mélange; la diffusion et la dispersion coexistent néanmoins:

$$\frac{D_{ap}}{D_0} = \left(\frac{D_{ap}}{D_0} \right)_{v=0} + \alpha \left(\frac{d_p v}{D_0} \right)^m \quad m \cong 1,2 \quad \alpha \cong 0,5 \quad (1.7)$$

Dans cette zone, la diffusion moléculaire transversale a une tendance à réduire l'étalement longitudinal.

d. Régime de dispersion hydrodynamique pure

Dans ce régime, les effets d'inertie sont négligeables, et l'influence de la diffusion moléculaire peut être négligée, soit $(D_{ap}/D_0)_{v=0} \ll \alpha Pe^m$. Il est valable pour des nombres de Péclet moléculaire dans l'intervalle de $5 \cdot 10^2$ à $2 \cdot 10^5$.

$$\frac{D_{ap}}{D_0} = \beta \frac{d_p v}{D_0} \quad \beta \cong 1,8 \pm 0,4 \quad (1.8)$$

où $D_{ap} = \alpha_L v$. Cette relation est très souvent utilisée pour traiter des cas réels.

e. Régime de dispersion mécanique pur hors du domaine de la loi de Darcy

Dans cette zone les effets d'inertie ne sont plus négligeables. La turbulence peut intervenir de façon à accentuer les effets transversaux. Leur rôle est équivalent à celui de la diffusion moléculaire dans la zone c.

Un autre résultat intéressant dû à cet auteur est la variation du rapport D_{ap}/D_0 en fonction du nombre de Péclet moléculaire vd_p/D_0 (figure 1.7). Pour un sol et un soluté donnés (D_0 et d_p constants) on observe que:

- aux faibles vitesses d'écoulement $vd_p/D_0 < 1$ on revient au cas a) décrit précédemment.
- à partir d'une certaine valeur de la vitesse d'écoulement ($vd_p/D_0 > 1$) le logarithme du rapport augmente d'une façon pratiquement linéaire avec le logarithme du nombre de Péclet. La pente de la droite étant proche de l'unité, Fried et Combarous ont pris une relation très simplifiée pour des cas pratiques:

$$D_{ap} = \lambda v, \quad \text{si } v d_p / D_0 > 1 \quad (1.9)$$

où λ est un coefficient de proportionnalité dépendant des caractéristiques du milieu poreux.

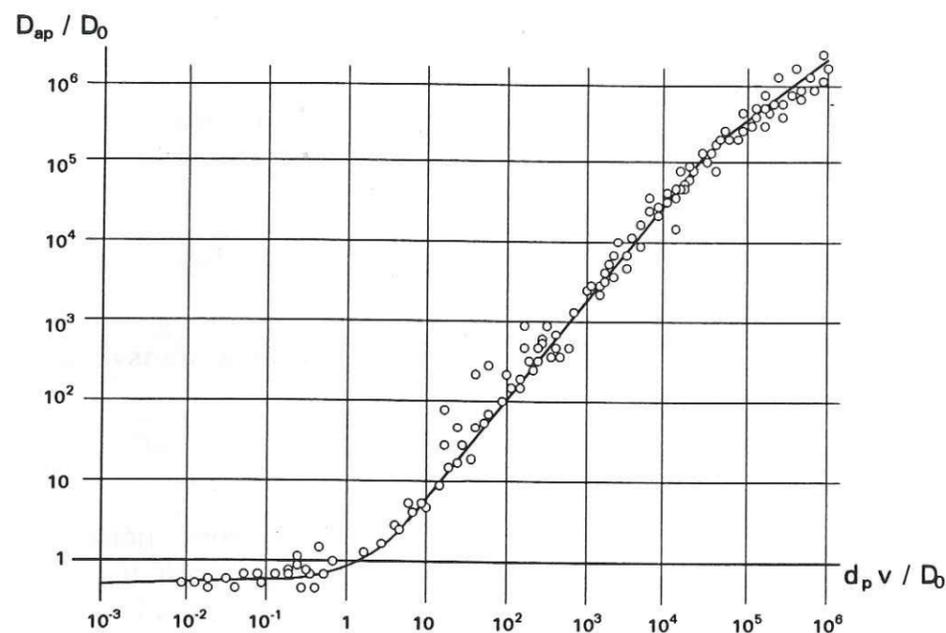


Figure 1.7 - Variation du coefficient de dispersion apparent en fonction du nombre de Péclet moléculaire.

Ces résultats ne sont valables que si l'étalement du soluté dans le milieu poreux est dû aux seuls phénomènes de diffusion et de mélange mécanique.

Klotz et Moser (1974) ont vérifié expérimentalement que plusieurs paramètres, tels que la porosité, la dimension des grains, la sphéricité, la rugosité et la forme angulaire des grains, ainsi que l'uniformité de la courbe granulométrique et la viscosité cinématique agissent sur le coefficient de dispersion apparent D_{ap} .

1.2.2.2. La teneur volumique en eau

La teneur volumique en eau θ est définie par le rapport du volume d'eau contenu dans un élément de volume représentatif du milieu au volume total de cet élément.

Il peut être vérifié dans la pratique que θ varie entre une valeur "résiduelle" θ_r et une valeur maximale de saturation θ_s . θ_r peut être atteinte quand le potentiel de pression tend vers $-\infty$. Cette quantité d'eau qui reste liée aux grains est due à plusieurs phénomènes comme l'attraction moléculaire, les forces de van der Waals, les liaisons chimiques, les effets de capillarité, etc. La teneur volumique en eau de saturation θ_s est, en général, inférieure à la porosité, à cause de bulles d'air piégées dans le milieu.

Pour des valeurs de teneur en eau θ comprises entre θ_r et θ_s , il est traditionnellement accepté qu'une partie de l'eau présente dans le milieu reste immobile (pores en cul-de-sac ou liée aux grains), et l'autre s'écoule librement. On définit alors:

$$\theta = \theta_{im} + \theta_m \quad (1.10)$$

où θ est la teneur volumique en eau totale, θ_{im} et θ_m sont les teneurs volumiques en eau immobile et mobile, respectivement.

Cet effet est d'autant plus marqué que le milieu se désature en eau.

Dans un milieu totalement saturé, où toute l'eau serait mobile, la courbe de réponse à une excitation en forme d'échelon d'un traceur idéal passe par le point $(0,5 C/C_0; 1 V/V_0)$. A la saturation partielle, la courbe de réponse d'un traceur est alors déformée par rapport à celle d'un milieu saturé. Il peut être observé que la diminution de la teneur en eau entraîne une dissymétrie des courbes, ainsi qu'un décalage vers la gauche (figure 1.8).

L'interprétation de ce résultat est que, en changeant les lignes de courant du liquide par la présence d'air, la distribution de vitesses dans le milieu devient très large, avec une fraction d'eau immobile, ce qui fait qu'une partie du soluté arrive plus tôt à la sortie de la colonne. Le milieu devient plus dispersif, et le soluté est échangé à la surface de contact entre l'eau mobile et l'eau immobile, ce qui provoque l'apparition d'une traînée.

Dans un sable saturé, il est considéré que la quantité d'eau immobile est très faible. Gaudet (1978) a trouvé pour un sable, une relation empirique qui donne la teneur en eau mobile en fonction de la teneur en eau totale dans le milieu.

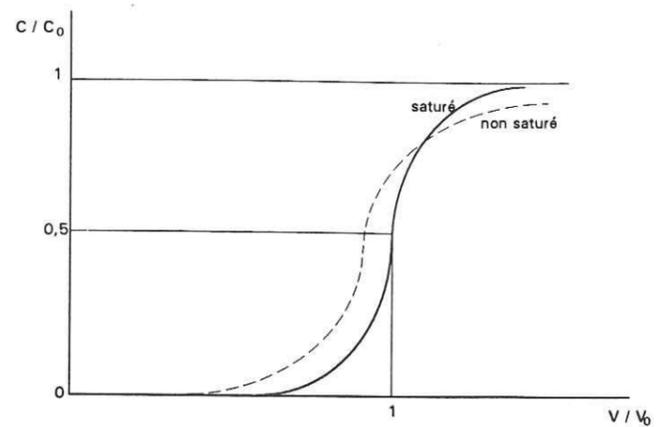


Figure 1.8 - Effet de la désaturation sur les courbes de sortie d'un traceur (Nielsen et Biggard, 1962).

1.2.2.3. Les paramètres physico-chimiques

Les échanges soluté-sol interviennent pour la plupart des substances chimiques transitant dans les sols, et l'analyse des courbes de sortie montre des phénomènes autre que dispersion et convection. La considération de ce phénomène dans la modélisation se traduit par la prise en compte d'un terme de passage de la phase liquide à la phase solide (et vice-versa) plus un terme de source ou de puits dans l'équation de diffusion-convection. Boast (1973) présente une revue de la modélisation de ces termes.

A. Représentation du transfert de soluté autour d'un agrégat poreux

On peut représenter la distribution de concentration d'un soluté en écoulement autour d'un agrégat poreux par le schéma ci-dessous (figure 1.9).

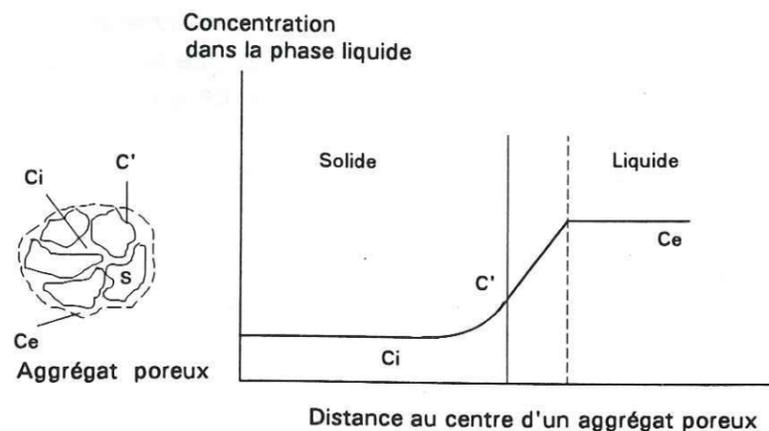


Figure 1.9 - Schéma de variation des concentrations (d'après Schweich, 1986).

où C_e est la concentration du liquide qui s'écoule, C' la concentration à l'interface externe du grain, C_i la concentration dans le liquide interne de l'agrégat poreux et S la concentration sur le solide.

On peut séparer le milieu réactionnel en trois domaines principaux:

1. Le transfert externe, où le soluté qui va se fixer sur le solide traverse la couche limite, essentiellement par diffusion moléculaire;
2. Le transfert interne, où le soluté migre par diffusion dans le liquide des micropores (quand ils existent). Cette étape est sans signification pour des grains solides non poreux.
3. L'interaction proprement dite sur la surface solide, où le soluté est parvenu. Une cinétique d'interaction peut se manifester.

B. L'adsorption réversible

En général, il est considéré que S , la quantité totale de soluté adsorbé dans un milieu poreux, englobe l'adsorption sur des sites où l'équilibre est atteint instantanément et des sites qui subissent une cinétique, soit

$$S = S_1 + S_2 \quad (1.11)$$

où S_1 et S_2 sont les quantités adsorbées pour les sites cinétiques et pour les sites en équilibre instantané, respectivement. Alors,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (1.12)$$

Freundlich a étudié l'adsorption de solutés sur des nombreux solides (tels que des charbons actifs). Il a constaté que les résultats pouvaient s'exprimer à l'aide d'une relation du type

$$S_{eq} = K C_{eq}^N \quad (1.13)$$

où C_{eq} est la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution, et S_{eq} est la concentration à l'équilibre sur le solide.

Cette équation empirique est largement utilisée en milieu liquide. L'expérience montre qu'elle décrit fort bien l'adsorption de pesticides par les sols et leurs constituants (Mills et Biggar, 1969).

L'affinité du soluté pour l'une ou l'autre phase est exprimée par le coefficient de distribution K_d qui, d'une façon simplifiée peut être écrit:

$$K_d = S_{eq}/C_{eq} \quad (1.14)$$

a. L'équilibre instantané

Dans le cas d'un échange instantané, on suppose que le soluté qui a une concentration C_{eq} dans la phase liquide entre en équilibre immédiat avec l'interface de l'agrégat. Si S_{eq} est décrit par l'équation de Freundlich, on a plusieurs cas à analyser (figure 1.10):

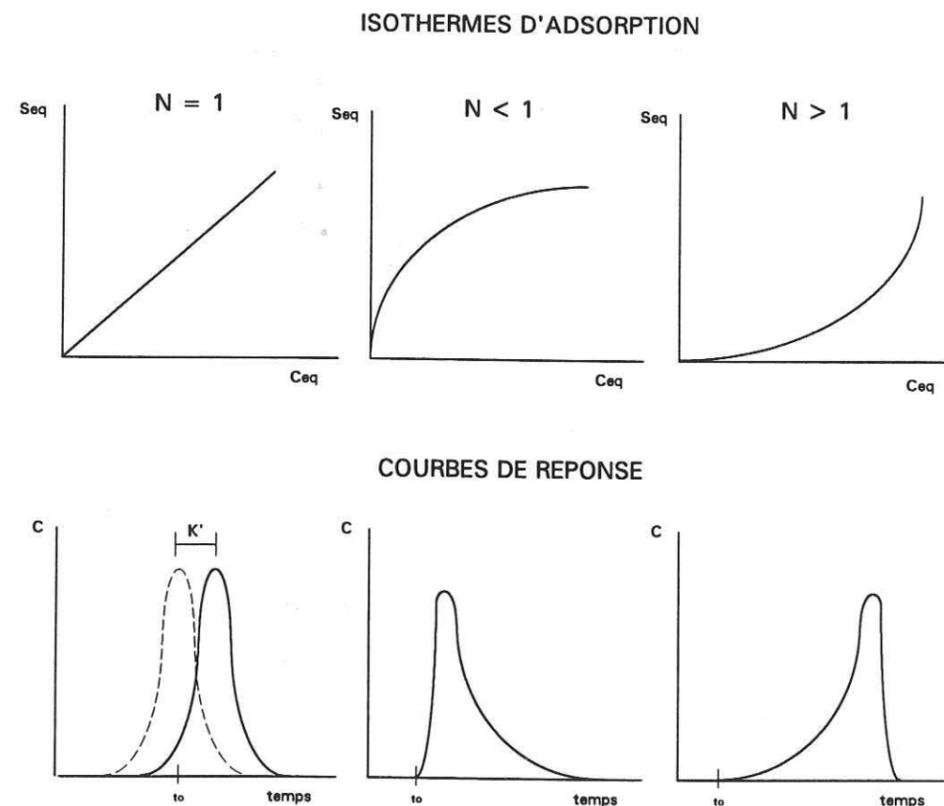


Figure 1.10 - Isothermes d'adsorption de Freundlich et courbes d'éluion respectives (d'après Schweich et Sardin, 1986).

1. Cas $N = 1$: l'isotherme représentée par cet exposant est linéaire, ce qui produit un $K_d = K$, constant avec la concentration. On trouve trois caractéristiques principales pour une interaction à K_d constant:

- la restitution du soluté est totale;

- elle est retardée par rapport à la courbe d'éluion du traceur (courbe de réponse en tirets), où t_0 est le temps de séjour moyen du traceur;
- la traînée est identique à celle du traceur, translatée dans le rapport $1 + K'$.

En outre, comme pour le traceur, à un signal d'injection de même nature, une augmentation de la concentration injectée se traduit par une augmentation de l'amplitude de la courbe de restitution sans autre déformation. Ainsi les courbes de restitution normées par leur surface sont superposables. C'est en utilisant cette propriété dans une série d'expériences à différentes concentrations d'injection que l'on peut valider ou pas l'hypothèse d'un K_d constant dans les conditions expérimentales choisies. Dans ce cas,

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.15)$$

2. Cas $N \neq 1$: il est observé, figure 1.10, que les courbes de réponse sont déformées par rapport à celle du traceur, bien que la restitution du soluté soit encore conservative. Pour $N < 1$, elle présente un front compressif pour le début de la courbe et un front dispersif pour la traînée. $N > 1$ produit l'inverse. Les courbes obtenues pour différentes concentrations d'entrée, à l'opposé de K_d constant, ne sont pas superposables après normation par leur surface. Par contre, pour les courbes non normées, les fronts dispersifs sont partiellement superposables comme le montre la figure 1.11. Cette propriété, fondamentale, permet de reconnaître un équilibre non linéaire, indépendant de la présence d'autres solutés éventuellement présents.

Dans ce cas, $K_d = K C^{N-1}$ (1.16)

et

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = K N \frac{\partial C^{N-1}}{\partial t} \quad (1.17)$$

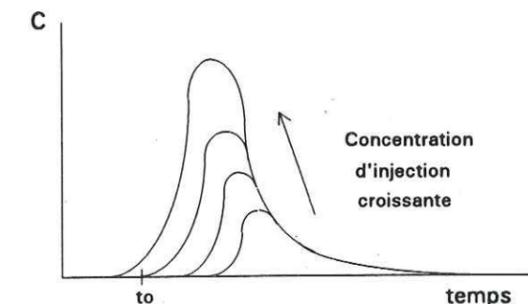


Figure 1.11 - Effet de la variation de concentration pour le cas $N \neq 1$.

b. la cinétique de transfert de matière

La traînée d'une courbe de restitution d'un soluté est souvent décrite par une cinétique de transfert de matière du premier ordre, entre l'eau en écoulement et le solide (van Genuchten et Wierenga, 1976; Cameron et Klute, 1977).

Pour les sites cinétiques S_1 ,

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{t_M} (kC - S_1) \quad (1.18)$$

où t_M est le temps caractéristique de transfert de matière, et peut être décomposé en trois éléments:

$$t_M = t_a + t_i + t_e \quad (1.19)$$

dont t_a est le temps nécessaire pour que le soluté soit fixé sur le solide, t_i est le temps du transfert interne et t_e , le temps du transfert externe.

Dans la pratique, il est rarement possible de calculer à priori les différents temps caractéristiques précédents. C'est donc par la variation des conditions opératoires qu'il est possible de discerner l'étape limitante.

TABLEAU 1.3.1 - Relation entre la propriété du temps de transfert de matière et son étape limitante (d'après Schweich et Sardin, 1976).

Propriété de t_M	Etape limitante
indépendant de v	transfert interne ou externe avec vitesse très petite
$t_M = f(v^{-0.5})$	transfert externe
$t_M = f(L^\alpha) \quad (1 \leq \alpha \leq 1,5)$	transfert externe
$t_M = f(L^2)$	transfert interne
$t_M \neq \text{constant}$	fixation

L est la dimension caractéristique de la particule, définie par le rapport Volume/Surface de la particule (V_p/S_p);
 α est un coefficient de partage constant.

Le tableau 1.3.1. fournit une vue synthétique de la relation entre t_M et l'étape limitante du transfert (Schweich, 1986).

On peut voir que le débit du fluide joue exclusivement sur t_e , tandis que la géométrie influe aussi sur le transfert interne.

L'influence de la cinétique sur la courbe de sortie est montrée figure 1.12. La cinétique modifie surtout la traînée, en introduisant une dissymétrie dans la courbe.

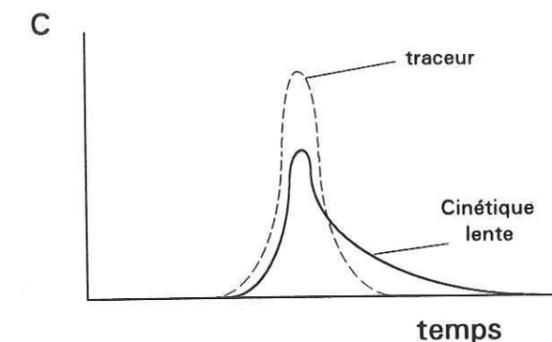


Figure 1.12 - Effet de la cinétique sur la courbe de restitution d'un soluté.

C. La réaction chimique dans le fluide en écoulement

Les interactions citées aux paragraphes précédents ont comme caractéristique commune la restitution totale du soluté. Dans le cas d'une restitution incomplète, une réaction chimique (lorsqu'elle est validée) permet de l'expliquer. Il est pourtant fréquent qu'on ne détecte pas des produits de réaction tant dans l'effluent que sur le solide. Dans ce cas il faut chercher d'autres mécanismes que la réaction chimique pour expliquer la réaction incomplète (Schweich et Sardin, 1986).

Dans les cas d'interactions des pesticides avec les sols, il est pratiquement impossible d'établir la réaction impliquée. L'approche phénoménologique est alors tout à fait pertinente. On cherche une loi simple qui représente les résultats expérimentaux et qui satisfait l'équilibre. Pour des réactions irréversibles, il est courant de faire usage de la relation phénoménologique suivante, qui traduit la décomposition d'un réactif:

$$r = \mu C^n \quad (1.20)$$

où n est l'ordre de la réaction et μ la constante de vitesse de cette réaction. A l'équilibre, $r = 0$.

Dans cette relation, μ et n sont des paramètres ajustables qui permettent l'adaptation aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE 2**MATERIAUX UTILISES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Ce chapitre présente, dans une première étape, les caractéristiques physico-chimiques des sols et des solutés utilisés dans cette étude.

Dans une deuxième étape, nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés et les procédures d'obtention des données. Finalement, nous présentons les méthodes d'analyse et de traitement des données.

2.1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES

De nombreux types d'interactions entre un sol et un pesticide ont été identifiés. Pour "découpler" les problèmes nous avons étudié l'écoulement de solutés dans une fraction minérale simple (le sable de Fontainebleau) et dans un sol (sol de la Côte St André), qui présente une teneur en matière organique non négligeable.

Deux solutés ont été utilisés: un traceur (l'ion Cl^- injecté sous forme KCl), et le pentachlorophénol (PCP), une molécule pesticide modèle. Le traceur, un soluté inerte vis-à-vis de la matrice solide des milieux poreux en question, fournit des informations sur les propriétés hydrodispersives du système. Par comparaison du comportement par rapport au traceur, il est possible de dégager des informations sur les interactions physico-chimiques du PCP avec la matrice solide, sous les mêmes conditions hydrodynamiques imposées au milieu.

La connaissance de propriétés telles que la solubilité du soluté, le pH de la solution, la texture et la teneur en matière organique du sol permet d'évaluer les phénomènes prépondérants lors du passage d'un soluté à travers le milieu.

2.1.1. Les milieux poreux**2.1.1.1. Le sable**

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

01 SEP. 2003

Le sable est l'un des composants du sol, et en général il est considéré comme un milieu inerte en ce qui concerne ses propriétés physico-chimiques par rapport au soluté. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études d'adsorption du PCP sur le sable, dans la littérature.

A. Propriétés physiques du sable

Le sable utilisé dans ce travail présente une granulométrie comprise entre 150 μm et 210 μm , avec une faible surface spécifique ($\sim 190 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$). La densité sèche varie selon la mise en place, de $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ à $1,764 \text{ g cm}^{-3}$ selon l'essai. La densité des particules est sensiblement égale à $\rho_s = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$,

B. Propriétés physico-chimiques du sable

L'analyse (en spectrométrie de masse) a fourni une quantité totale de 340 mg kg^{-1} d'aluminium (Al) et 70 mg kg^{-1} de fer (Fe) (SCA, Solaize). La quantité d'argile est au dessous de la limite de détection. La spectrométrie aux rayons-X avec recherche de phases (CMTC, Université Joseph Fourier) a montré la présence du quartz à pratiquement 100% (figure 2.1). Le fer et l'aluminium peuvent être présents, totalement ou partiellement, comme des hydroxydes et oxydes amorphes, très probablement dans des couches superficielles des grains de sable.

Deux lots différents du sable de Fontainebleau ont été utilisés dans les essais. Les analyses par spectrométrie de masse n'ont été faites que sur un lot, celui qui a été utilisé pour la série d'essais 1G (cf. Chapitre 4). L'autre lot n'a été analysé que par spectrométrie aux rayons X. L'analyse a indiqué également du quartz à pratiquement 100%. Il correspond à la série d'essais 1H.

Le quartz et les oxydes et hydroxydes de fer et aluminium sont des composants qui possèdent la propriété d'avoir une charge de surface en fonction du pH (Huang, 1980). Le *point de charge zéro* (pzc) est la valeur du pH où la charge à la surface est nulle. Au dessous de la valeur de pH du pzc, le matériel est chargé positivement, pouvant ainsi fixer physiquement des anions, tandis que si le pH est supérieur au pzc, il sera chargé négativement.

La présence d'aluminium et de fer, même en faible teneur, peut porter une charge positive par atome élevée. Ces métaux peuvent se présenter sous plusieurs formes, interagissant soit en adsorbant, soit en formant un précipitat avec des solutés présents dans la phase liquide (Hsu, 1965).

Le tableau 2.1.1. donne des valeurs du pzc pour le quartz et pour différentes formes des oxydes et hydroxydes de fer et aluminium.

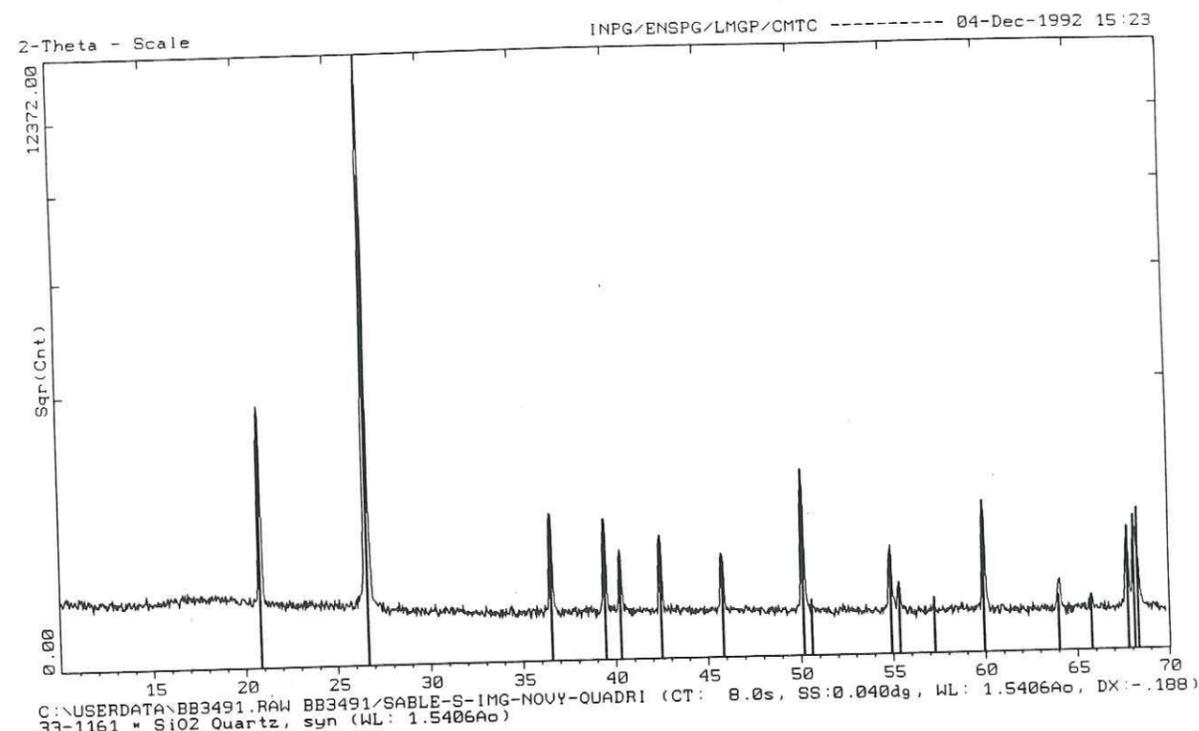


Figure 2.1 - Spectre de rayons-X pour l'identification du quartz sur le sable de Fontainebleau.

La silice (SiO_2) présente une densité de surface de protons ionisables sur l'oxyde de 4 à 10 sites nm^{-2} (James et Parks, 1982), ce qui représente une variation de $7,64 \cdot 10^{16}$ à $1,91 \cdot 10^{17}$ sites g^{-1} . On trouve, dans ce sable, $7,53 \cdot 10^{17}$ atomes de fer g^{-1} et $7,54 \cdot 10^{18}$ atomes d'aluminium g^{-1} , ces quantités étant largement suffisantes pour couvrir tous les sites de la silice. Les réactions possibles dans le sable auraient alors lieu au niveau de nouveaux sites $>\text{Fe-OH}$ et $>\text{Al-OH}$. Mingelgrin et Yaron (1974) rapportent des réactions de dégradation du parathion dans de sable nettoyé à l'acide.

2.1.1.2. Le limon

Le limon étudié provient du terrain de la ferme expérimentale du Lycée Agricole de la Côte St André (Isère). Il s'agit d'un sol cultivé en maïs. La culture intensive associée à des apports d'engrais minéraux a provoqué un abaissement sensible des teneurs en matière organique comparée aux sols du même type sous prairie permanente. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.1.2., pour des particules de taille inférieure à 2 mm (Europe Sols, Toulouse).

Ce sol est classé comme un limon argilo-sableux, caillouteux, légèrement acide.

TABLEAU 2.1.1 - Point de charge nulle (d'après Stumm, 1992).

Matériel	pH _{pzc}
SiO ₂	2,0
Fe ₃ O ₄	6,5
α-FeOOH	7,8
α-Fe ₂ O ₃	8,5
Fe(OH) ₃ "amorphe"	8,5
α-Al ₂ O ₃	9,1
α-Al(OH) ₃	5,0
γ-AlOOH	8,2

TABLEAU 2.1.2. Caractéristiques du sol de la Côte St André

ANALYSE PHYSIQUE	
sable	29,4%
limon	47,9%
argile	20,9%
matière organique	1,8%
ANALYSE CHIMIQUE	
pH eau	5,85
pH KCl	5,0
oxyde de calcium	0,1686%
oxyde de magnésium	0,0108%
oxyde de potassium	0,0188%
oxyde de sodium	9 10 ⁻⁴ %

Les argiles sont des minéraux ayant une surface qui présentent des propriétés catalytiques importantes dans des transformations chimiques subies par des molécules organiques adsorbées. Les principales caractéristiques des argiles sont dues à leur capacité d'échange ionique et à leur surface spécifique très grande. Le sable n'est pas complètement inerte à cause de la

présence d'oxydes et hydroxydes métalliques pouvant entraîner des phénomènes d'adsorption.

D'une façon générale, la matière organique des sols est composée de biomasse (micro-organismes) et de substances humiques (acides humiques et fulviques). L'humus réagit avec les pesticides, par une action d'immobilisation, et, en quelque sorte, de détoxification momentanée. La partie soluble de la matière organique, comme les acides fulviques, peut former des complexes avec des composés organiques, qui ainsi liés, peuvent traverser librement le profil du sol, entraînés par l'eau de percolation. La capacité d'adsorption de la matière organique n'est jamais négligeable.

Il n'est pas possible de prévoir exactement la capacité d'adsorption d'un sol à partir de sa composition, et il est encore plus difficile de prévoir son effet sur de possibles transformations (Calvet, 1980b).

La matière organique (bactéries, acides fulviques), les argiles (pures ou associées à la matière organique) et les oxydes et hydroxydes de fer, aluminium, etc., peuvent former des suspensions colloïdales dans le sol, en présence d'eau. Les colloïdes sont des particules solides dont la taille varie de 0,01 à 10 µm, et qui présentent une très faible solubilité dans l'eau. La stabilité des suspensions colloïdales est affectée par l'adsorption, et est une fonction de la concentration d'électrolytes et du pH de la solution. Une suspension colloïdale devient stable et se disperse quand la solution du sol atteint de faibles concentrations d'électrolytes (concentration critique de coagulation - ccc). Les suspensions stables de colloïdes du sol ont une forte mobilité, et sont étroitement liées à des phénomènes d'érosion (Sposito, 1989).

2.1.2. Les solutés

2.1.2.1. Le traceur

Les ions chlorures sont considérés comme de bons traceurs, en raison de leur propriété de ne pas former de complexes avec le sol.

Quelques sols très particuliers, notamment ceux provenant des volcans, montrent une exclusion d'anions (Gerritse et Singh, 1988) où le sol chargé négativement repousse les ions Cl⁻. Choi et Aomine (1974b) rapportent que le Cl⁻ participe à l'échange ionique avec le PCP dans des sols du type allophane.

Ce comportement de bon traceur sert à la détermination des caractéristiques hydrodynamiques des milieux poreux (Biggar et Nielsen, 1967; Fried et Combarous, 1971; Gaudet, 1978; Gerritse et Singh, 1988).

L'introduction des ions Cl^- dans la forme KCl a été choisie parce que le potassium (K^+) est le cation qui, dans nos conditions expérimentales, interagit le moins avec les argiles présentes dans nos sols.

2.1.2.2. *Le Pentachlorophénol (PCP)*

Le PCP est une molécule pesticide qui met en jeu des interactions physico-chimiques avec les composants du sol, dont leur importance est appréciée par comparaison avec le traceur.

Le PCP est produit soit par chlorination du phénol, soit par hydrolyse du pentachlorobenzène. Sa formule chimique est donnée figure 2.2. Il est formé d'un noyau aromatique phénolique avec 5 atomes de chlore (substituant des atomes d'hydrogène) et un groupe hydroxyle.

On trouve dans la littérature que le PCP a des propriétés hydrophobes (Lee et al., 1990), et comme tel sa molécule est "chassée" de la phase aqueuse à cause des forces d'attractions entre les molécules d'eau, qui sont perturbées par sa présence. Cet effet est dû à l'opposition entre le volume occupé par la moitié apolaire de la molécule et sa capacité à interagir avec des molécules d'eau (Bruggeman, 1982).

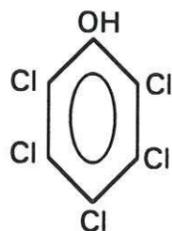


Figure 2.2. - Formule structurale du PCP.

La solubilité du PCP est faible: 33 mg/l dans l'eau ultra pure dégazée (Galvez, 1990). Les chiffres trouvés dans la littérature sont très variables, allant de 2 mg l^{-1} (Giles et Gillet (1979) dans Alary et al., 1992) à 80 mg l^{-1} (Ohmads (1989) dans Alary et al., 1992) dans l'eau distillée à 25°C . Elle est très dépendante du pH qui influe sur son degré d'ionisation.

Des études parallèles à celle-ci (CNGE Rennes) ont précisé que les valeurs de la solubilité du PCP varient exponentiellement avec le pH, comme le montre la figure 2.3. Les résultats expérimentaux sont décrits selon les équations suivantes:

- pour des valeurs du pH initial $\text{pH}_i \leq 4,19$,

$$S = 3,386 \cdot 10^{0,1203 \text{ pH}_i} \quad r^2 = 0,953 \quad (2.1)$$

- pour des valeurs $4,19 < \text{pH} < 8,93$,

$$S = 0,2598 \cdot 10^{0,3514 \text{ pH}_i} \quad r^2 = 0,958 \quad (2.2)$$

Le PCP étant un acide faible, l'équilibre



est déplacé selon le pH de la solution, dans l'intervalle de 3 à 7.

La valeur de la constante de dissociation, le pK_a , est généralement prise égale à 4,75 (Callahan et al. (1979) dans Westall et al., 1985) quoique des valeurs de 5,25 (Schellenberg et al., 1984) et 5,9 (Fabre et al., 1990) sont aussi trouvées dans la littérature. Cette variabilité est due à des différences de fabrication du PCP trouvé dans le commerce, même pour les formulations qui présentent un haut degré de pureté.

Son spectre d'adsorption dans l'ultraviolet (UV) dépend aussi du pH. A $\text{pH} > 10$, les maxima d'adsorption de l'ion pentachlorophénolate se positionnent à 248 et 323 nm, tandis qu'à $\text{pH} 7,3$, où plus de 99% des molécules sont à l'état ionisé, la longueur d'onde où le maximum se produit est 320 nm (Crosby, 1981). La figure 2.4 montre le spectre d'absorption de PCP à $\text{pH} 7$ (Gaudet et al., 1991).

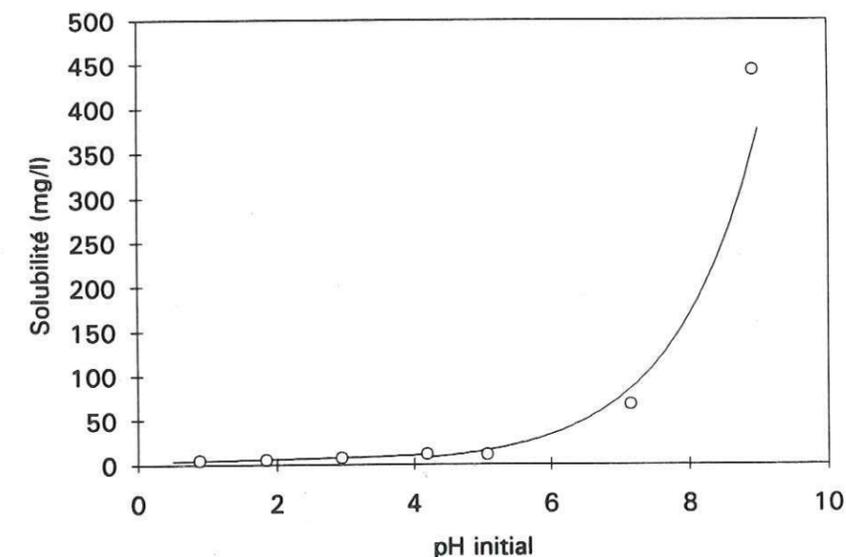


Figure 2.3 - Solubilité du PCP en fonction du pH.

Le PCP utilisé dans le présent travail est fabriqué par FLUKA (Suisse), avec un degré de pureté de 99%, mesuré par chromatographie liquide à haute pression (HPLC).

La préparation de la solution de PCP est faite de la façon suivante: x g de PCP en poudre sont dissous, sous agitation, dans une solution aqueuse de KOH à pH 12. Ensuite, le pH est ramené à 7,0, par une solution d'acide sulfurique à 98%.

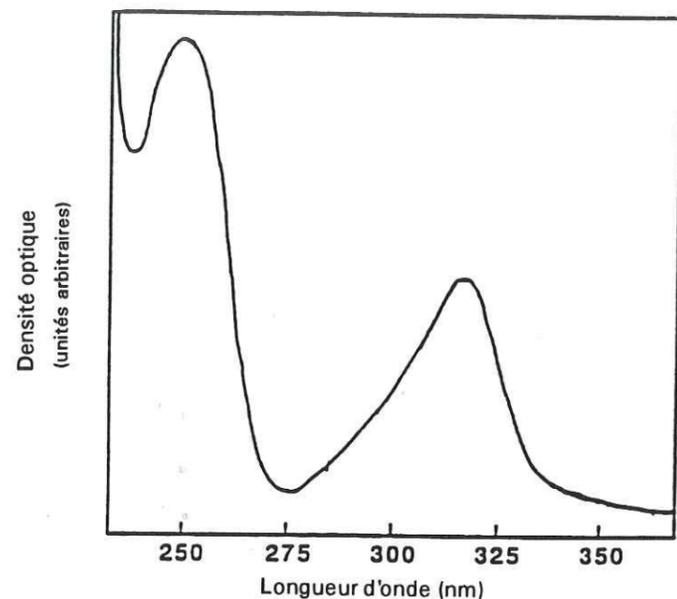


Figure 2.4 - Spectre d'absorption UV du PCP à pH 7.

A. Transformations du PCP dans les sols

A.1. Rappel bibliographique

Des études d'adsorption en "batch" (en réacteur fermé en l'absence d'écoulement) ont montré que l'adsorption est plus marquée dans des systèmes de sols fortement acides comparés à d'autres modérément acides ou même neutres. Cette adsorption fait intervenir des molécules neutres et/ou des ions. La précipitation dans des micelles et dans la phase liquide externe au grain de sol peut exister, même quand le pH de cette phase liquide est suffisamment haut pour la dissociation complète du PCP (Choi et Aomine, 1974a; Schellenberg et al., 1984). Westall et al. (1985), et Lee et al. (1990), ont rapporté que si le pH de la solution ne dépasse pas d'une unité le pK_a , l'adsorption est dominée par la forme neutre et l'influence des ions phénolate peut être négligée.

Des études faites sur des sédiments naturels et des aquifères montrent que l'adsorption de l'ion phénolate est aussi dépendante de la force ionique dans la phase liquide et de la teneur en carbone organique.

La quantité de matière organique dans le sol est quantifiée à partir de la fraction de carbone organique (f_{OC}). Elle représente la quantité de carbone présent dans la matière organique par rapport à la quantité totale de carbone dans le sol. Des sorbants naturels avec très peu de carbone organique (fraction en carbone organique f_{OC} inférieure à 0,001 g carbone organique $[g\ sol]^{-1}$) et des oxydes purs ($\gamma-Al_2O_3$) ont des faibles valeurs des coefficients de distribution K_d ($< 13\ cm^3\ [g\ sol]^{-1}$) par rapport à d'autres sols avec $f_{OC} > 0,0084\ g\ carbone\ organique\ [g\ sol]^{-1}$, où $K_d > 200\ cm^3\ [g\ sol]^{-1}$ (Schellenberg et al., 1984).

En étudiant le mécanisme d'adsorption du PCP dans plusieurs sols, Choi et Aomine (1984b) ont trouvé qu'une adsorption chimique est fortement dépendante du type de sol. Elle fait intervenir des réactions d'échange d'ions, aussi bien que des forces de van der Waals. Le PCP adsorbé comme anion est facilement libéré quand le sol est lavé avec de l'eau déionisée. Ils ont obtenu des isothermes d'adsorption qui suggèrent que le PCP précipite au dessus de certaines concentrations d'équilibre (figure 2.5a). Ces concentrations critiques dépendent de la nature du sol. Ils ont aussi observé que la présence d'aluminium sous forme de vermiculite, même à faible teneur, fait que le PCP précipite à des concentrations plus basses que dans d'autres sols. Ces résultats sont attribués à l'introduction de charges positives dans le sol, qui peuvent fixer les anions PCP^- . Pour les allophanes, l'augmentation de la concentration de sels en solution (SO_4^{2-} et Cl^-) entraîne une diminution de l'adsorption du PCP, ce qui indique une compétition entre les ions organiques et inorganiques pour les sites d'adsorption. Ces observations supportent le fait que le PCP peut être fixé comme anion sur les sols. Dans ces sols particuliers, le PCP présente une adsorption chimique et de l'hystérésis dans l'isotherme d'adsorption comme le montre la figure 2.5b.

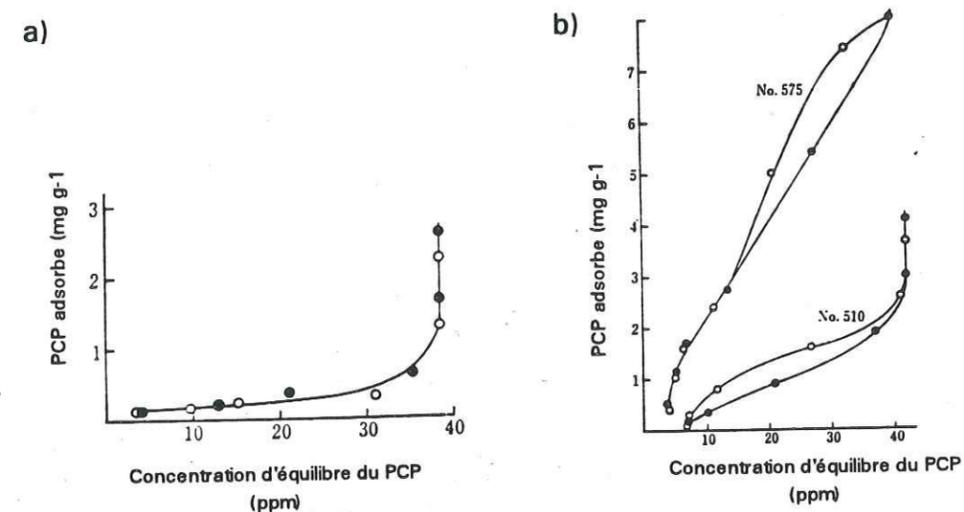


Figure 2.5 - Isothermes d'adsorption et désorption du PCP dans (a) un sol "red-yellow" et (b) dans deux types d'andosols (d'après Choi et Aomine, 1984b).

Kuwatsuka et Igarashi (1975), en étudiant la dégradation du PCP, ont trouvé une vitesse de dégradation plus importante dans des conditions anaérobiques (inondation), pour un sol cultivé avec du riz par rapport à un sol non cultivé. La dégradation a été fortement corrélée à la texture du sol, la teneur en argile, le degré de saturation et le pH du sol. La composition minérale de l'argile, la teneur en fer libre et la capacité d'échange de cations ont montré, par contre, une faible corrélation.

A.2. Etudes réalisées en "batch"

La détermination des paramètres physico-chimiques d'équilibre permet de valider et/ou d'apprécier les observations faites en cinétique, c'est à dire lors des transferts de solutés dans des colonnes.

Les essais réalisés en "batch" sur la sable de Fontainebleau ont été développés au CNGE (Rennes), et sur le sol, par Martins (1993). Plusieurs études ont été faites, dont nous ne relatons ici que les résultats que nous avons utilisés.

A.2.1. Adsorption du PCP sur le sable de Fontainebleau

Les essais d'adsorption sur le sable ont été réalisés dans des flacons, où 10 g de l'adsorbant (le sable) ont été mis en contact avec 30 cm³ de l'adsorbat (le PCP à la concentration de 10 mg l⁻¹), à 20 °C et pH = 8,3. Après un temps de contact de 72 h, aucune adsorption du PCP sur le sable n'a été détectée.

A.2.2. Isothermes d'adsorption du PCP sur le sol de la Côte St André

Une isotherme d'adsorption du PCP dans ce sol a été obtenue pour la valeur du pH de la solution de 5,9 (proche de la valeur du pH du sol dans l'eau). L'isotherme obtenue peut être décrite par une isotherme linéaire ou non linéaire, compte tenu de la dispersion des points. La figure 2.6 montre la courbe obtenue pour cette isotherme avec les différentes courbes ajustées, et le tableau 2.1.2 résume les paramètres, avec les coefficients de corrélation respectifs.

TABLEAU 2.1.2. Valeurs des constantes de l'isotherme d'adsorption du PCP sur le sol de la Côte St André, selon le modèle de Freundlich et selon le modèle linéaire (N = 1).

K (cm ³ g ⁻¹) ^N	N	r
2,47	0,844	0,952
26,73	1	0,958

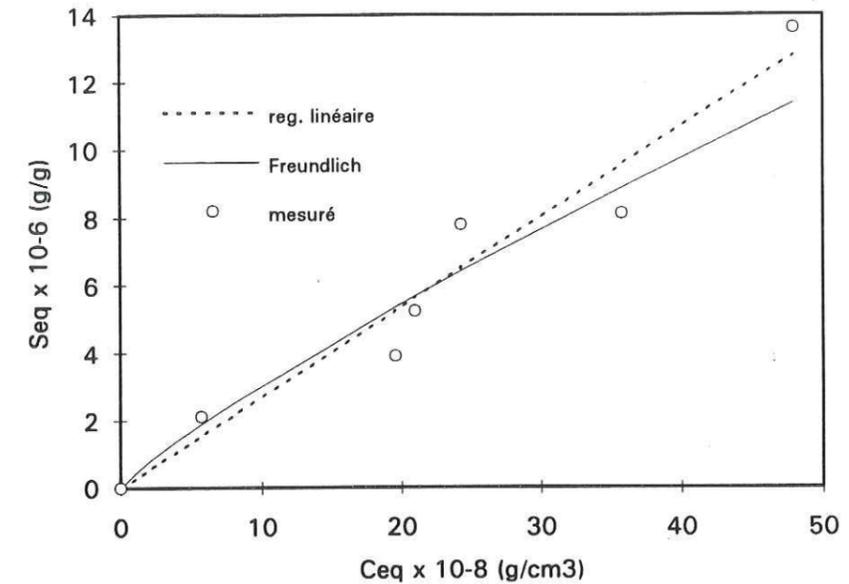


Figure 2.6 - Isotherme d'adsorption du PCP sur le sol de la Côte St André.

Nous observons que les coefficients de corrélation ne sont pas significativement différents. L'isotherme d'adsorption linéaire fait ressortir une valeur de K élevée, ce qui devrait induire des forts facteurs de retard.

A.3. Mécanismes d'adsorption du PCP dans les sols

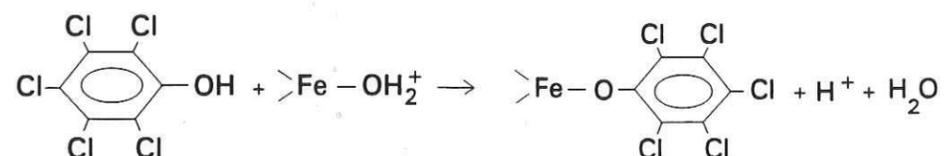
Le phénomène d'adsorption-désorption est un processus dynamique où les molécules sont transférées de la phase liquide à la phase solide et vice-versa. Différentes forces poussent les molécules vers l'interface, et éventuellement les retiennent à la surface. Les composés organiques peuvent être adsorbés par des liaisons physico-chimiques telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène, les échanges d'ions, etc., qui ont différentes intensités d'adsorption. Les mécanismes sont classés comme étant d'adsorption physique, si les forces de liaison impliquées ont une énergie de liaison inférieure à 20 kcal mol⁻¹, et d'adsorption chimique, si l'énergie de liaison est supérieure à 20 kcal mol⁻¹. Plusieurs mécanismes peuvent coexister pendant l'adsorption de molécules organiques (Calvet et al., 1980a,).

Le pentachlorophénol, un acide faible, peut être adsorbé par un mécanisme ionique, dans son état ionisé, et il est probablement soumis à une adsorption physique et non spécifique quand la molécule est non dissociée (Cheng, 1990).

Chiou et al. (1979) ont suggéré que le mécanisme de rétention d'un produit organique non ionique dans le sol est dû à une partition du soluté

entre la phase aqueuse et la matière organique hydrophobe. Boyd (1982) a trouvé que des interactions liées à la formation de liaisons hydrogène seraient probables, en plus des interactions hydrophobes, pour des phénols substitués en contact avec la matière organique du sol. Fabre et al. (1990) propose l'existence de liaisons π entre le PCP dans la forme non ionisée et du charbon actif. Ce même mécanisme de fixation peut exister entre la bentonite et le PCP, toutefois précédé d'un mécanisme de fixation par forces électrostatiques de la forme ionisée, peu importante, mais qui déplace l'équilibre vers la forme moléculaire (Fabre et al., 1990).

Haderlein et Schwarzenbach (1992) proposent la formation de complexes entre des groupes donneurs d'électrons d'une surface minérale (kaolinite) et des composés nitroaromatiques (nitrobenzenes et nitrophénols). McBride et Kung (1991) proposent, pour la réaction entre des oxydes de fer et le phénol, un mécanisme par échange de ligands. Par analogie (Charlet, 1993), une première étape du processus peut être considéré comme étant donné par:



Un mécanisme similaire peut exister avec le PCP en présence d'oxyde d'aluminium. Le PCP serait adsorbé sur les oxydes par adsorption chimique.

2.2. DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.2.1. Dispositif expérimental à la saturation

Un schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de transfert de solutés à la condition de saturation est présenté figure 2.7.

Il est composé d'une colonne chromatographique de 5 cm de diamètre et de hauteur variable selon la série d'expériences (cf. tableau 4.1.1), marque Pharmacia, sur laquelle les études sur le sable ont été effectuées, ou de 2,6 cm de diamètre et 20 cm de hauteur, pour les essais avec le sol de la Côte St André. Ce système possède une pompe péristaltique à 8 voies simultanées pour imposer des débits liquides constants et contrôlés. Les solutions utilisées sont celles d'un traceur (KCl à 1 g l^{-1}), un xénobiotique (PCP à différentes concentrations) et un solvant (de l'eau déminéralisée, distillée ou de percolation). La condition d'écoulement permanent est garantie par l'association

de deux voies de la pompe péristaltique et d'une vanne 4 voies permettant la commutation entre le débit de solvant pur et le débit de solution (KCl ou PCP).

A la sortie de la colonne, une cellule conductimétrique est associée à un conductivimètre branché à un enregistreur. Cet équipement permet la visualisation qualitative d'un pic ou créneau de soluté à cause de la variation du signal électrique provoquée par le changement de concentration dans l'écoulement. On peut ainsi limiter considérablement le nombre d'analyses chimiques qui fournissent les résultats quantitatifs.

Un débulleur est placé entre la sortie de la colonne et la cellule conductimétrique. Il limite les sauts soudains de conductivité observés quand une bulle d'air traverse la cellule.

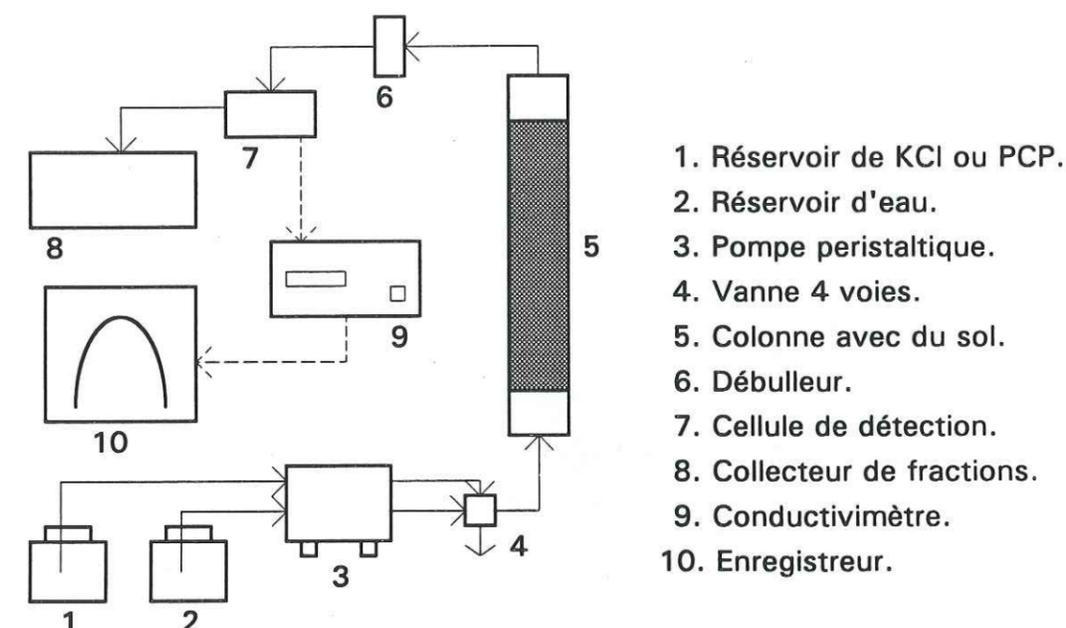


Figure 2.7 - Schéma du dispositif de transfert de solutés.

Un collecteur de fractions est installé en sortie du système conductimétrique. Il peut être programmé pour collecter des échantillons soit en volume par tube, soit en temps d'écoulement par tube. Il reçoit jusqu'à 80 échantillons de la solution de sortie de la colonne dans des petits tubes de capacité de 10 ml, qui sont analysés selon les méthodes pertinentes à chaque solution.

2.2.2. Dispositif expérimental à la condition de saturation partielle.

Les systèmes d'alimentation, de détection et de collecte de solutés utilisés sont identiques à ceux utilisés sur les colonnes saturées en eau.

La colonne utilisée dans ce dispositif est constituée par 5 éléments de 7 cm chacun, attachés par des colliers de serrage. Les conditions de saturation partielle en eau sont obtenues en appliquant simultanément une succion en bas de la colonne et un flux d'eau constant en limite supérieure (Gaudet, 1978). La détermination de la teneur en eau volumique est faite à l'aide d'un banc d'émission de rayons gamma, schématisé figure 2.8.

Une source d'Americium 241 est montée dans un container en plomb et la radiation émise est orientée par un collimateur cylindrique de 5 mm de diamètre. La détection du faisceau transmis est faite par un scintillateur qui possède un cristal d'iodure de sodium (NaI). Le passage des rayons gamma au travers du scintillateur produit une excitation des atomes de ce dernier qui, en revenant à leur état stable émettent des photons lumineux. La détection de ce faisceau lumineux est obtenue par un photomultiplicateur lié au cristal du scintillateur. Les impulsions électriques résultantes sont proportionnelles à l'énergie des photons gamma qui les ont produites (Angulo-Jaramillo, 1989).

La source et le détecteur sont montés sur une plateforme rigide qui peut se déplacer dans le sens vertical. Le déplacement est assuré par un moteur pas à pas, avec une résolution de 200 pas par mm et qui peut être commandé soit manuellement, soit automatiquement.

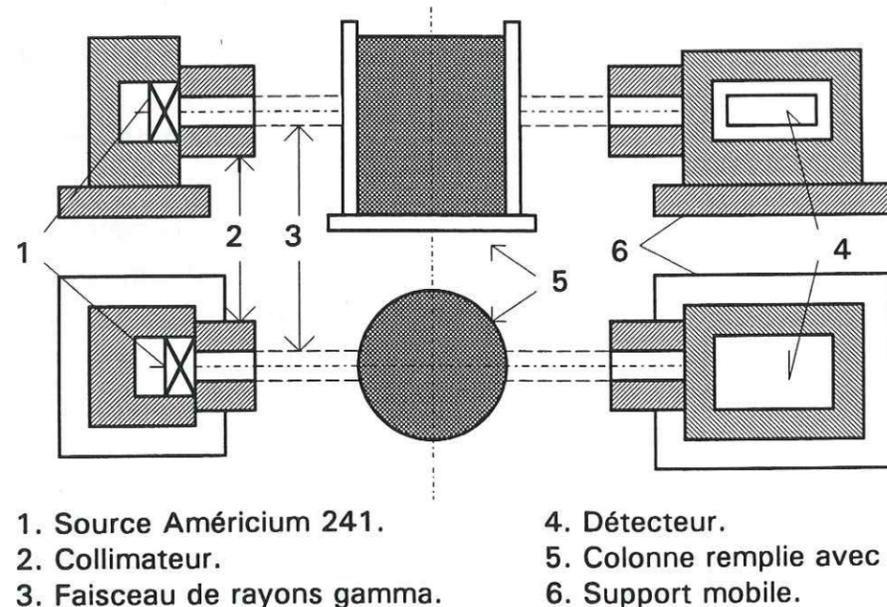


Figure 2.8 - Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de la teneur en eau en utilisant la gammamétrie.

Le faisceau de photons gamma traverse l'échantillon diamétralement. Par conséquent, la valeur mesurée correspond à une moyenne au niveau d'un diamètre. Les mesures sont effectuées tout au long de la

colonne et le temps de comptage a été de 2 minutes pour chaque cote de mesure.

2.3. PROCEDURE POUR L'OBTENTION DES COURBES DE SORTIE

2.3.1. Le sable

2.3.1.1. *En régime de saturation*

La procédure utilisée pour chaque essai respecte une séquence bien définie. La colonne est d'abord remplie avec du sable séché à 105°C pendant 24 h et refroidi à l'air ambiant. La méthode de remplissage de la colonne a pour but l'obtention d'une distribution des grains aussi uniforme que possible. Pour cela on provoque un écoulement gravitaire du sable sec sur une hauteur d'à peu près 60 cm. Le sable tombe sur deux grilles, séparées de 10 cm l'une de l'autre. Ce dispositif (chute des grains, grilles) est maintenu à une distance constante d'environ 5 cm de la surface du sable, durant tout le remplissage.

Ensuite, l'eau est infiltrée par capillarité par le bas à l'aide d'une burette de Mariotte, mise au niveau de la base de la colonne de sable.

Pour les essais en saturé, un écoulement permanent dans la colonne est établi après la saturation, en faisant circuler du bas vers le haut, de l'eau déminéralisée ou distillée pendant 1 ou 2 volumes de pore. Un créneau de la solution d'étude est alors injecté dans la colonne. Le volume du lessivage du créneau dépend des interactions existantes entre le milieu poreux et les solutés. La teneur volumique en eau globale dans la colonne et sa stabilité sont contrôlées par des pesées avant et après chaque essai. Le débit pendant le déroulement de l'expérience est contrôlé par la pesée des tubes de collecte des échantillons et vérifié par la variation des volumes infiltrés d'eau et des solutions pendant le temps des essais.

2.3.1.2. *En régime de saturation partielle*

Pour les essais en saturation partielle la colonne est drainée après saturation. Ensuite un écoulement d'eau du haut vers le bas est établi de telle façon que la combinaison débit-succion appliquée à la sortie de la colonne produise le profil de teneur en eau moyen désiré, lequel est mesuré à l'aide du banc gamma. Une fois l'écoulement permanent atteint, la procédure est identique à la précédente.

2.3.1.3. *En régime de saturation avec des bactéries dégradantes*

Le sable sec est mis en contact avec une solution contenant des substrats minéraux et des bactéries. Ce mélange est agité pendant une nuit. Après, le sable est décanté et l'eau extraite. La quantité de bactéries fixées sur le sable est contrôlée par comptage dans des boîtes de Pétri, avant et après agitation. Le sable, imprégné de bactéries, est alors mis dans la colonne, de manière à obtenir une distribution la plus homogène possible.

La colonne remplie, et saturée selon la procédure décrite au § 2.3.1.1, est soumise à un écoulement permanent.

Cette méthodologie est développée dans la thèse de doctorat de Martins (1993), où la mise en place et le mode opératoire sont décrits en détail.

2.3.2. Le limon

Les essais sur le limon n'ont été faits qu'en condition de saturation. Le sol humide à une humidité d'environ 19% (en poids sec) a été mis en place selon la procédure suivante: des couches d'environ 2 cm de hauteur ont été introduites dans la colonne, chaque couche étant tassée par un nombre constant de coups d'intensité similaire et de distribution uniforme sur toute son aire.

La colonne ainsi remplie est portée à l'état de saturation. L'eau circule en circuit fermé pour l'obtention de l'eau de percolation, en équilibre chimique avec le sol. Une partie de l'eau ainsi traitée est utilisée pour la préparation des solutions de PCP et KCl destinées aux études de transport.

2.4. CARACTERISTIQUES DES COLONNES

2.4.1. Notation

Quatre colonnes différentes ont été utilisées pour l'obtention des résultats présentés au Chapitre 4. Afin de différencier et référencer les expériences, on a défini la notation suivante:

- Colonne 1: colonne de sable saturé en eau.
- Colonne 2: colonne de sable partiellement saturé en eau.
- Colonne 3: colonne de sol saturé en eau.
- Colonne 4: colonne de sable contenant des bactéries.

Chaque colonne a fait l'objet d'une série d'essais. Chaque série

est caractérisée par une lettre, et l'ordre d'injection par un numéro, suivant cette lettre. Ainsi, par exemple: 1G10 est une colonne de sable saturé en eau, de la série G, dans laquelle le dixième créneau a été injecté.

2.4.2. Définitions

Une colonne constituée par un milieu poreux est caractérisée par:

- la masse volumique sèche ρ_d (g cm^{-3}), définie comme:

$$\rho_d = \frac{m}{V_T} \quad (2.3)$$

où m est la masse du milieu poreux contenu dans la colonne (g);
 V_T est le volume total occupé par la hauteur L du milieu poreux (cm^3).

- la porosité n ,
$$n = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.4)$$

mais aussi
$$n = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_s} \quad (2.5)$$

où ρ_s est la masse volumique réelle du matériau (g cm^{-3}) et
 V_p est le volume poral (volume des vides théoriques) (cm^3).

- la teneur volumique en eau θ ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$),

$$\theta = \frac{V_0}{V_T} \quad (2.6)$$

où V_0 est le volume d'eau infiltré dans la colonne (cm^3).

2.4.3. Mesures de la densité sèche ρ_d et de la teneur en eau θ

2.4.3.1. *En régime de saturation*

Pour le sable, la densité sèche a été obtenue à partir de la masse de sable sec m (g) mise dans la colonne, divisée par le volume V_T , calculé à partir des mesures de la hauteur L occupé par le sable, et du diamètre de la colonne.

La teneur en eau θ à la saturation a été calculée à partir de la mesure de V_0 , qui a été obtenue par différence de poids entre la colonne de sable saturé en eau et son poids à l'état sec. La masse volumique de l'eau ρ_w est considérée égale à 1 g cm^{-3} à 20°C .

Les écart-types expérimentaux induits par cette méthode sont de l'ordre de $0,02 \text{ g cm}^{-3}$ pour ρ_d et de $0,002 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, pour θ .

La procédure est la même pour le sol, sauf qu'une mesure de son humidité initiale est nécessaire. La teneur en eau du sol humide est obtenue par la séchage au four, jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

2.4.3.2. En régime de saturation partielle

A. Méthodologie

La technique utilisée est fondée sur l'atténuation d'un rayonnement électromagnétique et elle est décrite par Vachaud (1968) et Thony (1970). Nous ne rappelons ici que les principes fondamentaux.

Les rayons gamma sont comme les rayons-X ou la lumière, des ondes électromagnétiques. Emis par une source radioactive, ces rayons sont formés de photons d'énergie 10^4 à 10^6 fois supérieures à ceux de la lumière. Les photons sont émis lorsque le noyau radioactif passe d'un état excité à son état fondamental, directement ou par étapes intermédiaires. Il s'agit d'un phénomène aléatoire, dont on admet qu'il obéit à une loi de distribution de Poisson. Les sources radioactives sont caractérisées par leur activité, généralement exprimée en Curies¹ (Ci), et par son intensité ou énergie du rayonnement, mesuré en électronvolts², eV.

Le processus d'interaction du faisceau avec la matière dépend de l'énergie des photons incidents et du milieu qu'il traverse. Un milieu polyphasique traversé par un rayonnement gamma absorbe une partie de celui-ci. Le reste est analysé par le détecteur photomultiplicateur. L'influence de l'effet Compton (déviations des photons de leur trajectoire avec perte partielle d'énergie par des chocs élastiques) est éliminée par une bonne collimation du système source-détecteur et par une discrimination électronique des impulsions. Si on considère un rayonnement monoénergétique, la loi d'absorption, généralisée pour un matériel absorbant hétérogène, en particulier un sol humide

¹ 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde, produites par 1 g de Radium.

² 1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J, énergie à laquelle la charge d'un électron est portée à un potentiel de 1 volt.

dans un porte-échantillon, est donnée par la somme de chaque composant du milieu. En négligeant l'absorption du faisceau par l'air, on a:

$$N = N_0' \exp [-(\mu_s \rho_d + \mu_w \rho_w \theta)x - \mu_c \rho_c x_c] \quad (2.7)$$

où N est le taux de comptage des photons non soumis à des interactions;
 N_0' le taux de comptage avant l'absorption;
 μ_s, μ_w, μ_c sont les coefficients massiques d'absorption du sol, de l'eau et du porte échantillon, respectivement;
 ρ_d est la masse volumique sèche du sol;
 ρ_w, ρ_c sont les masses volumiques de l'eau et du porte-échantillon;
 θ est la teneur en eau volumique;
 x, x_c sont les épaisseurs totales de l'échantillon et du porte-échantillon vide.

Si le taux de comptage du porte-échantillon vide, N_0 , est connu, soit

$$N_0 = N_0' \exp [-\mu_c \rho_c x_c] \quad (2.8)$$

(2.7) devient

$$N = N_0 \exp [-(\mu_s \rho_d + \mu_w \rho_w \theta)x] \quad (2.9)$$

qui est la loi de l'atténuation pour un sol humide.

Si on considère que la masse volumique sèche du sol est constante avec le temps et l'humidité, pour un taux de comptage N_s connu sur le sol sec, la teneur en eau volumique θ peut être déterminée par la relation

$$N_w = N_s \exp [-\mu_w \rho_w \theta x] \quad (2.10)$$

où N_w est le taux de comptage à travers le sol humide. Donc

$$\theta = \frac{1}{\mu_w \rho_w x} \ln \left[\frac{N_s}{N_w} \right] \quad (2.11)$$

La variation de taux de comptage permet alors de déterminer la teneur volumique en eau.

B. Détermination des paramètres et erreurs de mesure

L'obtention de la teneur en eau θ par l'équation (2.11) est alors dépendante du taux de photons transmis par le sol sec N_s , par le sol humide N_w , du coefficient d'absorption massique de l'eau μ_w , de la masse volumique de l'eau ρ_w et du diamètre x de la colonne.

La source radioactive utilisée est une source d'Américium 241, caractérisée par un pic d'émission à 60 keV et d'intensité de 100 mCi. En considérant que la distribution du rayonnement détecté suit la loi de Poisson, l'écart-type de mesure est donné par

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (2.12)$$

où N sont les impulsions enregistrées pendant l'intervalle de temps de comptage t .

B.1. Obtention du coefficient d'absorption massique de l'eau

Pour l'obtention du coefficient μ_w , des cellules de différentes épaisseurs ont été utilisées (figure 2.9). On a procédé à des taux de comptage pour les cellules vides (N_0) et remplies d'eau (N). Une relation linéaire entre $\ln(N_0/N)$ et l'épaisseur x a été trouvée. De la pente de la droite on déduit le coefficient $\mu_w = 0,2055 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Le coefficient de corrélation a été de 0,99985 pour 16 points de mesure. L'erreur expérimentale est une fonction de l'épaisseur, et elle varie de 0,0462 à 0,0012 $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

B.2. Obtention du diamètre de la colonne

On peut également écrire, pour un support ne contenant que de l'eau:

$$x = \frac{1}{\mu_w \rho_w} \ln \left[\frac{N_{\text{vide}}}{N_{\text{eau}}} \right] \quad (2.13)$$

N_{vide} étant le taux de comptage à chaque cote de la colonne vide, et N_{eau} celui à travers la colonne remplie d'eau. x est alors une fonction de z (axe du déplacement), et l'écart-type expérimental en considérant l'analyse d'erreurs à travers l'équation (2.13) est de l'ordre de 0,048 cm. On a utilisé pour les calculs une valeur moyenne de $\bar{x} = 4,85 \text{ cm}$ sur toute la hauteur de la colonne.

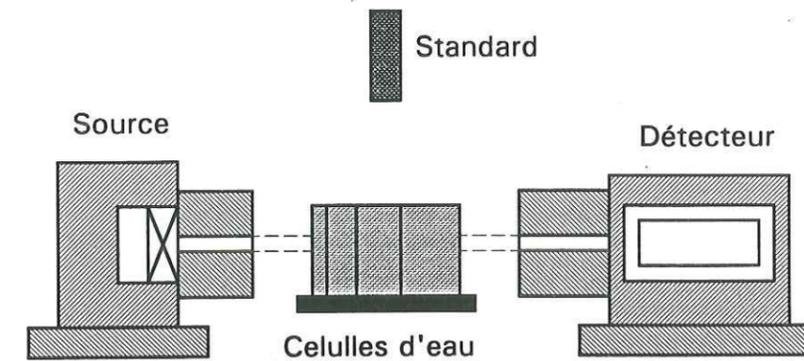


Figure 2.9 - Schéma du dispositif utilisé pour la détermination du coefficient massique de l'eau.

B.3. Détermination du coefficient d'absorption massique et de la densité sèche du sable

Le coefficient d'absorption massique du sable sec μ_s est donné par:

$$\mu_s = \frac{1}{\rho_d \bar{x}} \ln \left[\frac{N_{\text{vide}}}{N_{\text{sable}}} \right] \quad (2.14)$$

où les variables N_{vide} et N_{sable} sont des valeurs moyennes de plusieurs mesures à chaque cote et \bar{x} est le diamètre moyen de la colonne. La densité sèche ρ_d est la valeur moyenne calculée lors de la mise en place du sable selon la procédure décrite dans la section 2.4.3.1. La valeur résultante est $\mu_s = 0,2556 \pm 0,007 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

Le profil de densité sèche ρ_d est obtenu en utilisant l'équation (2.14) et en prenant les valeurs moyens des variables N_{vide} et N_{sable} mesurés plusieurs fois, à chaque cote x . La figure 2.10 illustre la variation de ρ_d et l'écart-type expérimental, qui est de l'ordre de 0,05 g cm^{-3} . Les comptages ont été effectués tous les 2 mm.

B.4. Obtention de la teneur en eau

Des taux de comptage sur le sable sec, N_{sable} , et humide, N_w , sont appliqués à l'équation (2.11) pour l'estimation de la teneur en eau volumique θ , où l'erreur expérimentale est de 0,012 $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$. La figure 2.11 illustre le profil obtenu dans les essais. Ce profil a varié au cours des essais.

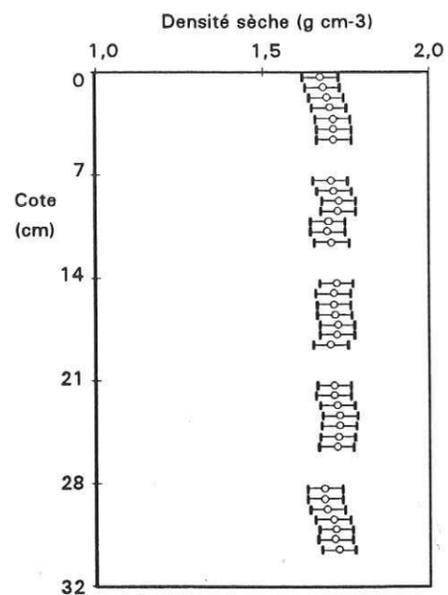


Figure 2.10 - Profil de densité sèche du sable de Fontainebleau.

Les lacunes présentes dans les séries de points de ces deux graphiques correspondent aux liaisons mécaniques entre deux éléments successifs (colliers de serrage).

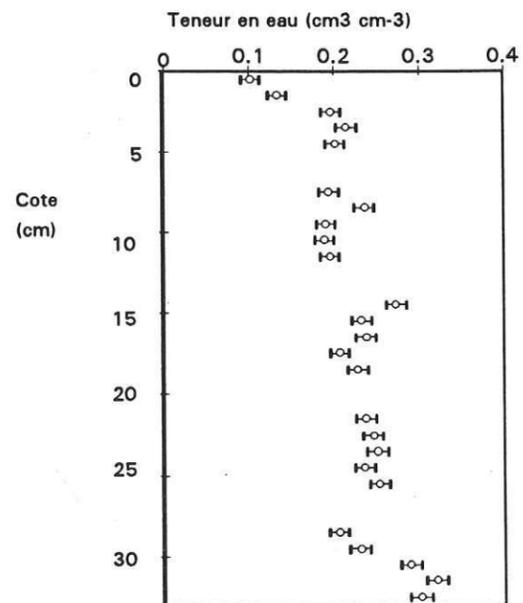


Figure 2.11 - Un exemple de profil de la teneur en eau du sable.

C. Acquisition et traitement des données

Le pilotage du modèle physique et l'acquisition des données ont été effectués par un micro-ordinateur (Olivetti M21), équipé d'une interface digitale analogique Analog Devices RTI-800. Le schéma du dispositif est présenté sur la figure 2.12. Le logiciel d'acquisition des données permet la séquence d'opérations suivantes:

1. comptage à travers un standard pour contrôler une éventuelle dérive de l'ensemble source-détecteur-échelle de comptage;
2. déplacement du banc à une cote présélectionnée;
3. scrutation gammamétrique;
4. stockage des données brutes sur disquette.

Les étapes 2 à 4 se répètent jusqu'à ce que toute la hauteur de la colonne soit couverte. Le retour au standard démarre un nouveau cycle de scrutation.

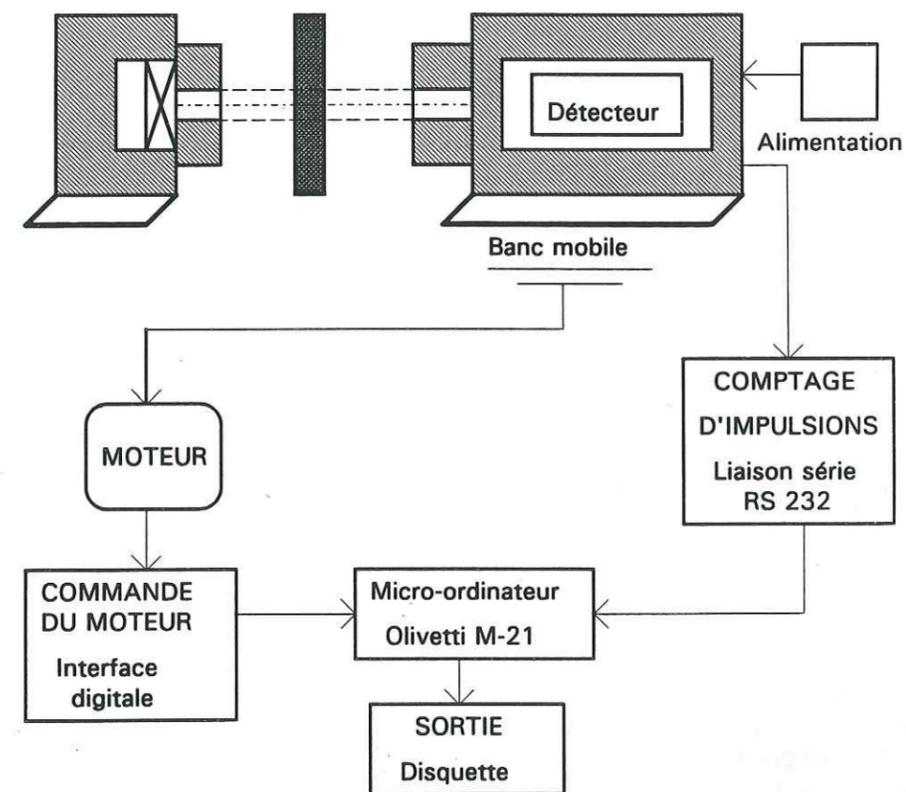


Figure 2.12 - Schéma du dispositif pour l'acquisition des données gammamétriques.

2.4.4. Caractéristiques physiques des colonnes

Le tableau 2.4.1 résume les caractéristiques physiques des 4 colonnes utilisées pour les expériences. Les séries 1H et 4A ont fait partie du travail de stage de Gross (1992).

TABLEAU 2.4.1 - Caractéristiques physiques des colonnes de sols.

Série	1G	1H	2D	3C	4A
L (cm)	43,9	31,9	36,0	20,0	12,5
V_T (cm ³)	862	626	706	106	67
ρ_d (g cm ⁻³)	1,74	1,76	1,71	1,25	1,6
n	0,343	0,336	0,396	0,521	0,42
θ (cm ³ cm ⁻³)*	0,35	0,30	0,23	0,41	0,45

* la valeur de θ (cm³cm⁻³) est une valeur moyenne pour les essais.

2.5. METHODES D'ANALYSE ET TRAITEMENT DES DONNEES

2.5.1. Obtention des données pour les courbes d'éluion

2.5.1.1. Mesures de concentration

La cellule conductivimétrique installée dans le dispositif expérimental fournit des mesures qualitatives de la variation du PCP et/ou KCl qui permettent la sélection d'un nombre réduit d'échantillons collectés dans la courbe de sortie du soluté.

Les méthodes de mesure de concentration des produits chimiques ont varié selon l'objectif. Dans tous les cas, un étalonnage a été fait pour chaque essai.

A. Mesures de concentration de chlorure.

Les dosages de l'ion chlorure (Cl⁻) ont été faits soit par HPLC, en détection ionique (SCA du CNRS à Vernaison), soit par titration avec du nitrate d'argent (AgNO₃). La méthode de titration est basée sur les normes AFNOR (1983) pour l'analyse des eaux et suit la procédure suivante: 4 ml d'échantillon sont mis dans une fiole jaugée et le volume est complété à 100 ml. Cette solution est titrée avec du nitrate d'argent à 0,01 M, en utilisant une solution aqueuse de chromate de potassium (K₂CrO₄) 2% comme indicateur.

B. Mesures de la concentration du PCP ionisé.

B1. Le sable

La concentration du PCP⁻ à la sortie de la colonne de sable a été déterminée par adsorption sur un spectrophotomètre pour des longueurs d'onde UV, muni d'un enregistreur, marque SHIMADZU, modèle UV-160A. Le Laboratoire des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) ne possédant pas un tel appareillage, les mesures ont été faites au Laboratoire de Toxicologie et d'Ecotoxicologie de L'Université Joseph Fourier de Grenoble. Initialement la lecture se faisait directement à 320 nm. Avec l'avancement des expériences, il a été observé que l'obtention d'un spectre allant au moins de 270 nm à 370 nm donnait des informations supplémentaires sur de possibles transformations du PCP dans la colonne (voir figure 2.4).

B2. Le sol

Les dosages de PCP ont été faites au SCA du CNRS de Vernaison par HPLC Merck, avec un chromatographe à détection électrochimique (EGxG modèle 400), équipé d'une colonne C18.

2.5.1.2. Mesures du volume écoulé

Le volume total écoulé depuis le début de l'essai est donné par la somme des volumes collectés, en fractions discrètes, dans les tubes d'échantillonnage. Le total calculé est comparé à celui qui a été injecté, pour la vérification d'une éventuelle perte de solution au cours de l'expérience (fuite, évaporation).

Le volume collecté par chaque tube est donné par la différence de poids entre le tube plein et le tube vide.

Le collecteur de fractions est programmé pour recueillir chaque échantillon pendant un intervalle de temps prédéterminé. La variation du débit au cours de l'essai peut être connue en divisant le volume collecté dans chaque tube par le temps de collecte. La moyenne et l'écart-type du débit pour l'expérience complète peuvent, alors, être calculés.

2.5.1.3. Mesures du pH

Les mesures du pH dans les échantillons en sortie de colonne n'ont pas été faites systématiquement. Des calculs de la quantité de PCP neutre en fonction du pH, susceptible d'être adsorbé sur le sable, ont été développés sur l'une des courbes d'éluion de ce soluté. Ils sont présentés au chapitre 4 (cf. section 4.4.2.8), et correspondent à l'essai 1G38.

2.5.2. Modes de calcul pour l'exploitation des données

Les courbes de restitution du soluté sont données par l'obtention de la relation entre la concentration relative adimensionnelle C/C_0 et le nombre de volumes de pores V/V_0 écoulés, depuis le début de l'expérience.

Pour chaque essai il est établi une droite d'étalonnage qui relie la concentration et la variable de mesure (volumes de AgNO_3 pour le Cl^- , et la hauteur du pic du spectre UV de l'échantillon, pour le PCP). Une analyse d'erreurs sur des courbes de sortie du soluté est présentée au Chapitre 4.

Les concentrations absolues C (g cm^{-3}) du soluté dans les tubes, à la sortie de la colonne, sont obtenues par comparaison des pics à l'UV avec ceux qui ont été obtenus pour l'étalonnage.

L'adimensionnalisation de la concentration est faite en divisant la concentration mesurée par la concentration imposée à l'entrée de la colonne (C_0).

Le taux de récupération TR (%) du soluté a été défini comme:

$$\text{TR} = \frac{m_R}{m_0} \times 100 \quad (2.15)$$

où m_0 est la masse de soluté injectée dans le créneau (g),

m_R est la masse de soluté récupérée dans l'essai considéré (g), $m_R = \sum_{i=1}^p m_i$;

m_i est la masse contenue dans l'échantillon du tube i (g);

i est le numéro de l'échantillon;

p le nombre d'échantillons.

La masse de soluté contenue dans le créneau de la solution injectée est calculée par:

$$m_0 = C_0 V_c \quad (2.16)$$

où C_0 est la concentration du soluté dans le créneau (g cm^{-3});

V_c est le volume du créneau de soluté (cm^3).

La masse de soluté calculé au temps moyen entre 2 tubes est:

$$m_i = \frac{C_{i-1} V_{i-1} + C_i V_i}{2} \quad (2.17)$$

où C_i est la concentration du tube i (g cm^{-3});

V_i est le volume du tube i (cm^3).

Le nombre de molécules adsorbées irréversiblement, dans les conditions d'essai de la colonne a été calculé pour le PCP, selon:

$$N_{\text{PCP}} = \frac{m_{\text{ret}}}{\text{PM}} \times N_{\text{Av}} \quad (2.18)$$

où

N_{PCP} est le nombre de molécules retenues dans la colonne;
 m_{ret} est la masse de PCP retenue dans la colonne, égale à $m_0 - m_R$ (g);
 PM est le poids moléculaire du PCP, égal à $266,5 \text{ g (mol)}^{-1}$;
 N_{Av} est le nombre d'Avogadro, égal à $6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécules (mol)}^{-1}$.

CHAPITRE 3

SIMULATION DU TRANSFERT DE SOLUTES

La modélisation mathématique des transferts est faite sur la base d'équations différentielles assorties des conditions initiales et aux limites appropriées.

L'obtention et l'utilisation d'une solution analytique n'est pas toujours une tâche facile. La résolution numérique présente une alternative pour plusieurs problèmes où une solution analytique n'existe pas. De plus on gagne en souplesse car elle permet de rajouter des termes source ou puits, et de changer les conditions aux limites et la description mathématique des échanges.

Les deux modèles les plus utilisés pour décrire le transfert d'un soluté, considérant une cinétique du premier ordre sont: le modèle à deux fractions d'eau, où une partie de l'eau est stagnante (immobile) et l'autre s'écoule à une vitesse moyenne uniforme (mobile), et le modèle à deux sites, l'un cinétique et le deuxième instantané.

Dans ce chapitre on présente la résolution numérique des deux modèles. De plus, ils ont été modifiés pour simuler un terme d'adsorption instantanée suivant une isotherme de Freundlich, et considère en plus, des termes source et puits. Les formulations ont été obtenues séparément pour chacun d'entre eux.

La validation du code numérique sera faite sur des solutions connues, analytiques et numériques. La capacité d'un terme de puits pour décrire des résultats de courbes d'éluion dont la restitution est incomplète est évaluée par un test en confrontant le modèle à des données expérimentales.

3.1. MODELES MATHEMATIQUES POUR LE TRANSPORT DE SOLUTES

3.1.1. Modèle à deux fractions d'eau

Deans (1963), dans Coats et Smith (1964), a été parmi les premiers à considérer l'effet de volumes stagnants dans un milieu poreux. Dans le but de représenter des asymétries observées dans des courbes de réponse en concentration, il a modifié le modèle des cellules de mélange en incluant le

transfert de masse du soluté dans le fluide en écoulement vers le fluide stagnant selon une cinétique du premier ordre.

Coats et Smith (1964) ont rajouté au modèle de la convection-dispersion la conception de Deans. La représentation mathématique du modèle résultant, pour un écoulement d'eau permanent, s'écrit:

$$f \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial z^2} - v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (3.1)$$

$$(1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.2)$$

- où (3.2) représente une cinétique du premier ordre;
- C_m est la concentration de la fraction mobile ($g\ cm^{-3}$);
 - C_{im} est la concentration de la fraction immobile ($g\ cm^{-3}$);
 - v_m la vitesse convective ($cm\ h^{-1}$);
 - D_m est le coefficient de dispersion de la fraction mobile ($cm^2\ h^{-1}$);
 - D_{im} est le coefficient de dispersion de la fraction immobile ($cm^2\ h^{-1}$);
 - généralement, $D_{im} \ll D_m$ et peut être négligé;
 - f est la fraction de l'espace poral occupé par le fluide dans la région mobile ($f = \theta_m/\theta$ et par conséquent $1-f = \theta_{im}/\theta$);
 - α est la constante cinétique du processus de transfert de masse du premier ordre (h^{-1});
 - t le temps (h);
 - z la coordonnée spatiale (cm);
 - θ_m est la teneur en eau mobile dans le milieu ($cm^3\ cm^{-3}$);
 - θ est la teneur en eau totale ($cm^3\ cm^{-3}$).

Pour α , Coats et Smith (1964) montrent que:

$$\alpha = \frac{D_o S_p}{\delta V_p} (1-f) \quad (3.3)$$

Une représentation physique est illustrée figure 3.1. Deux zones mortes "extrêmes" sont présentées: dans (A) le soluté qui s'écoule à une vitesse v_m dans le pore migre à travers un couloir de longueur δ , d'aire transversale S_p , jusqu'à un puits sphérique de volume V_p ; (B) représente des infractuosités dans la paroi du réseau d'écoulement uniforme. La somme des volumes stagnants de toute l'eau présente dans le milieu est représentée par la fraction θ_{im}/θ .

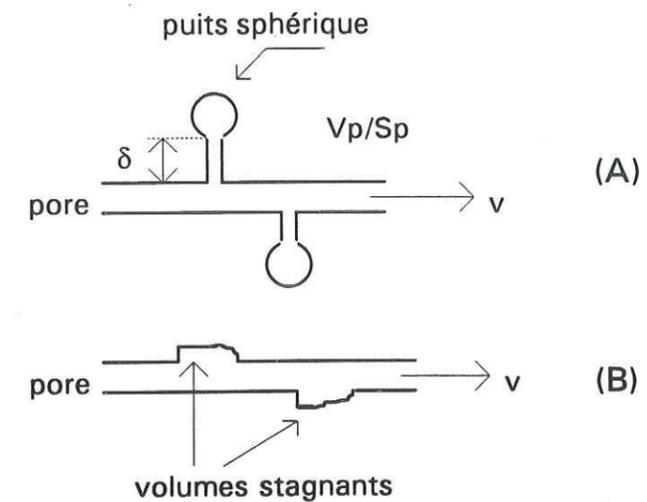


Figure 3.1 - Modèles idéalisés pour les zones mortes dans le milieu poreux (Coats et Smith, 1964).

Les propriétés de ce modèle sont plus faciles à discerner à partir de sa forme adimensionnelle:

$$f \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z} \quad (3.4)$$

et

$$(1-f) \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \omega (C_m - C_{im}) \quad (3.5)$$

- où Pe est le nombre de Peclet adapté à l'écoulement et à la colonne, défini par $v_m L/D_m$;
- ω le groupement adimensionnel, $\alpha L/v_m$;
 - L la longueur du milieu (cm),
 - T le temps adimensionnel, $v_m t/L$;
 - Z la coordonnée adimensionnelle, z/L .

Coats et Smith ont réalisé des expériences dans des systèmes saturés en eau. Ils ont trouvé des fractions de 2,5% et 4,5% d'eau immobile dans des colonnes de sable, qui seraient responsables des asymétries trouvées sur les courbes expérimentales d'éluion. La quantité d'eau stagnante (paramètre f) n'a pas semblé être affectée par la vitesse.

En revanche, ω est influencé par la vitesse de l'écoulement. Pour des vitesses suffisamment petites, le groupement adimensionnel de transfert de matière ω sera grand, et le processus sera essentiellement instantané. Pour des vitesses suffisamment grandes, ω sera petit et pourra être négligé. Dans les deux cas, les courbes de sorties produites seront symétriques et pourront aussi être décrites par le modèle de convection-dispersion simple. La réponse à une vitesse plus grande sera déplacée vers la gauche par rapport à celle produite par

la vitesse plus faible. Une vitesse intermédiaire montrera une asymétrie dans la réponse due à l'étalement induit par le transfert de masse non instantané.

Coats et Smith utilisent ce raisonnement pour valider physiquement le modèle proposé.

Une autre interprétation de la présence d'un volume d'eau stagnante est donnée par la théorie du film mince qui recouvre la surface des particules du matériau poreux (Chen et al., 1992). Le transfert de masse à travers ce film est gouverné par l'équation de la diffusion de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

où x est la distance parcourue par la molécule dans le film (cm).

Dans ce cas, α est donnée par la même expression (3.3), mais l'interprétation des paramètres est différente (figure 3.2): le volume V_p devient le volume de la particule d'aire S , et δ est l'épaisseur de la couche d'eau immobile. Ici le rapport V_p/S est défini comme la longueur caractéristique de la particule, trouvé dans la littérature comme $d_p/6$, quand la forme géométrique est une sphère (Schweich, 1986).

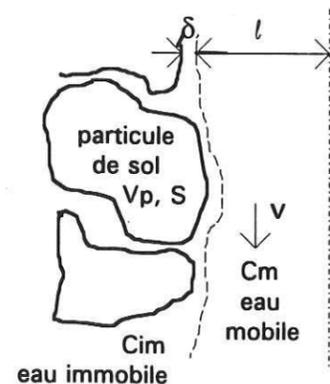


Figure 3.2 - Diagramme du milieu poreux prenant en considération le concept de l'eau immobile comme un film mince.

Kunii et Levenspiel (1969), dans Schweich, 1986, fournissent pour une sphère, la relation empirique suivante:

$$Sh = 2,0 + 1,8 Re^{0,5} Sc^{1/3} \quad (3.7)$$

où Sh est le nombre de Sherwood ($Sh = d_p/\delta$), avec d_p = diamètre de la particule, Re est le nombre de Reynolds de la particule ($Re = \rho_L d_p v / \mu_L$) et Sc le nombre de Schmidt ($Sc = \mu_L / \rho_L D_0$).

Wilson et Geankopolis (1966), cités par Chen et al., (1992), donnent l'expression:

$$D_0/\delta = 1,09 v Re^{-2/3} Sc^{-2/3} \quad (3.8)$$

où Re est défini comme $\rho_L d_p v / \mu_L$;

ρ_L est la masse volumique du liquide qui s'écoule ($g\ cm^{-3}$);

θ la teneur volumique en eau ($cm^3\ cm^{-3}$);

μ_L la viscosité dynamique du fluide ($g\ cm^{-1}\ h^{-1}$).

L'équation (3.7) est valable pour une seule sphère dans un milieu fluide, alors que (3.8) est adaptée à un milieu poreux dès que $0,0016 < Re < 55$ et $0,35 < \theta < 0,75$.

Van Genuchten et Wierenga (1976) ont repris le modèle à deux fractions d'eau en prenant en compte une adsorption linéaire instantanée sur la phase solide, contrôlée par la diffusion. La figure 3.3 représente un milieu poreux, formé d'agrégats adsorbants, soumis à un écoulement d'eau en régime permanent et non saturé. Cinq régions différentes peuvent être identifiées:

1. phase gazeuse;
2. eau mobile (ou dynamique), localisée essentiellement dans les pores larges (inter-agrégats). Il est supposé que l'écoulement du fluide existe seulement dans cette région. Le transfert de soluté se fait alors par convection et par diffusion;
3. eau immobile (morte ou stagnante), localisée dans les agrégats et aux points de contact de ces agrégats et/ou particules. Dans des milieux saturés cette région est principalement confinée aux pores dans les agrégats. Il faut noter que des bulles d'air et des conditions d'insaturation peuvent augmenter la proportion d'eau morte;
4. une région "dynamique" du sol, placée suffisamment proche de l'eau mobile pour que l'équilibre entre le soluté présent dans cette phase et la masse de sol soit établi instantanément;
5. une région "stagnante" du sol, où la sorption sur la matrice est contrôlée par la diffusion "externe". Cette partie du sol est trouvée principalement autour des micropores des agrégats, ou le long des poches d'eau morte. Le soluté ne peut être adsorbé qu'après avoir diffusé à travers la barrière liquide de la phase immobile.

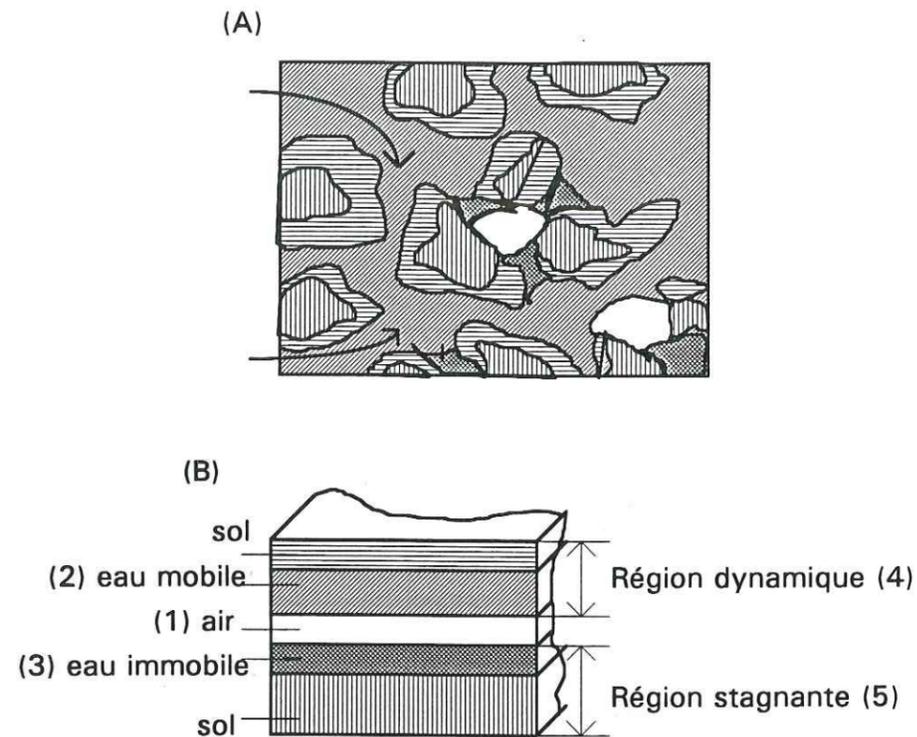


Figure 3.3 - Schéma du milieu poreux non saturé constitué d'agrégats. (A) Modèle réel. (B) Modèle simplifiée. Les hachures sur les différentes régions sont les mêmes en (A) et (B).

L'équation de continuité pour ce système, soumis à un écoulement d'eau en régime stationnaire (soit D_m , θ_m , θ_{im} , f et v_m constants, et D_{im} négligeable) est:

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f' \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f') \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (3.9)$$

L'adsorption instantanée sur le solide suit une isotherme linéaire, et la désorption ne présente pas d'hystérésis:

$$S_m = K C_m \quad (3.10)$$

$$S_{im} = K C_{im} \quad (3.11)$$

où S_m et S_{im} sont les quantités adsorbées sur la phase solide en contact avec de l'eau mobile et immobile, respectivement ($g g^{-1}$);

C_m et C_{im} sont les concentrations de soluté dans les fractions mobile et immobile, respectivement ($g cm^{-3}$);

K est le coefficient d'adsorption ($cm^3 g^{-1}$)

f' est la fraction de sites instantanés sur le sol qui sont en contact avec de l'eau mobile.

Pour compléter la description du mécanisme de transport, il faut établir la relation entre la concentration du soluté dans les régions mobile et immobile. Le transfert par diffusion entre ces deux régions liquides, est défini ici par une relation similaire à (3.2). Lorsque l'adsorption existe aussi sur la partie du sol en contact avec le liquide immobile, un terme de sorption doit être ajouté à l'équation (3.2). Le résultat est:

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f') \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.12)$$

Les équations deviennent alors

$$(\theta_m + f' \rho_d K) \frac{\partial C_m}{\partial t} + (\theta_{im} + (1-f') \rho_d K) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (3.13)$$

avec la cinétique

$$(\theta_{im} + (1-f') \rho_d K) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.14)$$

où α prend la définition donnée par Coats et Smith (1964).

Différentes procédures sont proposées pour l'obtention de θ_m et f' (Gaudet et al., 1977; Nkedi-Kizza et al., 1984).

Nkedi-Kizza et al. (1984) supposent que f' est numériquement égal à $f = \theta_m / \theta$, et qu'il est une fonction similaire des propriétés physiques du sol (principalement la taille de l'agrégat). Si f est petit et si de grandes quantités d'eau sont stockées dans les agrégats sous forme d'eau immobile, il est possible de faire l'hypothèse que très peu de sites d'adsorption sont réellement accessibles au soluté (f' est petit). D'autre part, si toute l'eau présente dans le sol est mobile ($f = 1$), ils supposent que la plus grande partie des sites d'adsorption sont directement accessibles à l'écoulement ($f' = 1$). Une situation qui peut ne pas être en conformité avec ces hypothèses concerne les

transferts dans des agrégats denses, avec une grande aire surfacique interne, et qui peuvent ne contenir que peu d'eau intraagrégat. Cette approximation a néanmoins été adoptée dans différents travaux (Leij et Dane, 1992; Brusseau et Rao, 1989; Van Genuchten et Wagenet, 1989).

D'autres auteurs ont ajouté des termes de dégradation dans les phases liquide et solide (voir par exemple Van Genuchten et Wagenet, 1989):

$$(\theta_m + f\rho_d K) \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - \alpha(C_m - C_{im}) - (\theta_m \mu_{Lm} + f\rho_d K \mu_{sm}) C_m \quad (3.15)$$

avec

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho_d K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) - [\theta_{im} \mu_{Lim} + (1-f)\rho_d K \mu_{sim}] C_{im} \quad (3.16)$$

où μ_{Lm} , μ_{Lim} sont les "vitesses" de disparition du premier ordre dans les fractions liquides mobile et immobile, respectivement (h^{-1});

μ_{sm} , μ_{sim} sont les "vitesses" de disparition du premier ordre dans les phases solides, en contact avec les fractions mobile et immobile, respectivement (h^{-1}).

Ce modèle dépend, en principe, de huit paramètres, à savoir: θ_m , f , K , D_m , μ_{Lm} , μ_{Lim} , μ_{sm} , μ_{sim} . Il peut être simplifié si des variables adimensionnelles sont utilisées, ce qui sera décrit ultérieurement.

Les ensembles d'équations (3.13), (3.14) et (3.15), (3.16) possèdent des solutions analytiques (van Genuchten et Wierenga (1976); van Genuchten et Wagenet, 1989), pour différents types de conditions initiales et aux limites (cf. § 3.1.1.1).

3.1.1.1. Formulation mathématique pour la simulation numérique en utilisant le concept de deux régions d'eau et l'isotherme de Freundlich

La variété des transformations subies par les pesticides dans les sols demande plus que chacun des modèles décrits précédemment ne peut donner. Dans le but de décrire plus fidèlement les résultats obtenus, on a ajouté à la formulation de Van Genuchten et Wagenet (1989) l'adsorption en suivant l'isotherme de Freundlich et une forme simplifiée des termes source-puits.

Dans la figure 3.3, on observe l'existence d'une région "dynamique" et d'une région "stagnante" de sol. En absence d'écoulement, tous les phénomènes subis par le soluté dans la région mobile le sont aussi dans la région immobile.

Nous allons considérer un sol soumis à un écoulement permanent d'eau. L'élément de volume représentatif est supposé homogène et indéformable. Le soluté qui s'écoule à une vitesse v_m est dispersé dans le milieu, et le transfert de l'eau mobile vers l'eau immobile est dû à la diffusion. Le soluté est adsorbé instantanément par les deux régions du sol, dynamique et stagnante, la disparition se faisant dans ces mêmes régions et en plus dans les deux fractions d'eau. La disparition peut être due à la dégradation, la fixation irréversible, la précipitation, etc. Dans le cas d'une précipitation, le soluté peut se redissoudre et retourner à la solution, ce qui conduit à considérer un terme source.

Le bilan de masse pour la région dynamique du système eau-sol devient alors:

$$\begin{aligned} \rho_d f \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_d (1-f) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \\ \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \\ - \mu_{Lm} \theta_m C_m - \mu_{Lim} \theta_{im} C_{im} - \mu_{sm} f \rho_d S_m - \mu_{sim} (1-f) \rho_d S_{im} \\ + \gamma_{Lm} \theta_m + \gamma_{sm} \rho_d + \gamma_{Lim} \theta_{im} + \gamma_{sim} \rho_d \end{aligned} \quad (3.17)$$

où γ_{Lm} , γ_{Lim} sont les coefficients de production d'ordre zéro pour les fractions liquides mobile et immobile, respectivement ($g \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$);

γ_{sm} , γ_{sim} sont les taux de production d'ordre zéro pour les fractions de sol en contact avec du liquide mobile et immobile, respectivement (h^{-1});

Comme précédemment, on considère que $D_{im} \ll D_m$.

L'équation (3.17) a été écrite en limitant la cinétique des mécanismes aux ordres zéro et un.

Alors qu'en théorie, au moins, il est possible de différencier les valeurs des coefficients de disparition et production dans les différentes régions du sol et de l'eau, en pratique il est presque impossible de les distinguer. De plus, on peut supposer que la disparition ou la production de soluté n'existe que dans la phase liquide. Par l'analyse des courbes de sortie, on peut estimer si le taux de récupération est différent de 100%. Ceci est le premier indice d'un

processus de fixation non réversible ou de production. Evidemment, l'analyse des mécanismes physiques n'est pas simple car les deux processus coexistent simultanément.

En simplifiant l'équation (3.17) en considérant:

$$\mu_{sm} = \mu_{sim} = 0 \quad (3.18)$$

$$\gamma_{sm} = \gamma_{sim} = 0 \quad (3.19)$$

$$\mu_{Lm} = \mu_{Lim} = \mu \quad (3.20)$$

$$\gamma_{Lm} = \gamma_{Lim} = \gamma \quad (3.21)$$

le bilan de masse pour les deux fractions d'eau peut alors être écrit comme:

$$\begin{aligned} \rho_d f \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_d (1-f) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \\ \mu \theta_m C_m + \mu \theta_{im} C_{im} - \gamma \theta_m - \gamma \theta_{im} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Deux équations pour l'adsorption sur la phase solide, fondées sur le modèle de Freundlich, peuvent être écrites:

$$S_m = K_m C_m^{N_m} \quad (3.23)$$

$$S_{im} = K_{im} C_{im}^{N_{im}} \quad (3.24)$$

Comme le milieu poreux est considéré homogène, l'adsorption sur les deux régions suivent la même isotherme ($K_m = K_{im} = K$):

$$S_m = K C_m^N \quad (3.25)$$

$$S_{im} = K C_{im}^N \quad (3.26)$$

Si l'adsorption sur le solide est instantanée, on a

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.27)$$

soit
$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = K N C_m^{N-1} \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (3.28)$$

et
$$\frac{\partial S_{im}}{\partial t} = K N C_{im}^{N-1} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \quad (3.29)$$

En insérant (3.28) et (3.29) dans (3.22) et en réorganisant les termes on obtient:

$$\begin{aligned} [\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1}] \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + \rho_d (1-f) K N C_{im}^{N-1}] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \\ \mu \theta_m C_m + \mu \theta_{im} C_{im} - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.30)$$

La cinétique étant représentative du passage du soluté de la phase mobile vers la phase immobile est modélisée par:

$$[\theta_{im} + \rho_d (1-f) K N C_{im}^{N-1}] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.31)$$

En reportant (3.31) dans (3.30) on obtient:

$$\begin{aligned} [\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1}] \frac{\partial C_m}{\partial t} + \alpha (C_m - C_{im}) + \mu (\theta_m C_m + \theta_{im} C_{im}) - \\ \gamma (\theta_m + \theta_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'équation (3.32) ne peut être résolue que si on définit les conditions initiales et aux limites. Si on assimile la colonne à un milieu semi-infini, soumise à un créneau de soluté, elles d'expriment par:

• condition initiale:

$$C_m = C_{im} = 0 \quad t = 0, \quad \forall z \quad (3.33)$$

• conditions aux limites:

$$v C_m - D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = \begin{cases} v C_0 & z = 0, \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & z = 0, \quad t > t_1 \end{cases} \quad (3.34)$$

$$D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = D_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial z} = 0 \quad z = L \rightarrow \infty, \quad \forall t \quad (3.35)$$

Van Genuchten et Parker (1984), Parker et Van Genuchten (1984b) ont discuté le choix et la sensibilité des conditions aux limites. L'absence de solutions analytiques conduit à traiter numériquement le problème.

3.1.2. Modèle à deux sites d'adsorption

Pour Cameron et Klute (1977) il y a deux types de sites dans le sol: ceux pour qui l'adsorption du soluté est très rapide, ce qui conduit à un équilibre "instantané", et ceux qui semblent adsorber le soluté plus lentement, et qui sont modélisés par une réaction cinétique du premier ordre. Les processus d'adsorption cinétique et à l'équilibre sont considérés indépendants. On représente les concentrations adsorbées dans les fractions cinétique et à l'équilibre par S_1 et S_2 . La quantité totale adsorbée S est la somme de ces deux fractions et le taux macroscopique de l'adsorption totale peut être écrit comme:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (3.36)$$

et le bilan de masse, en supposant que toute l'eau est mobile, est:

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.37)$$

où

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = k_1 \frac{\theta}{\rho_d} C - k_2 S_1 \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_3 \frac{\theta}{\rho_d} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.39)$$

S_1 est la concentration dans les sites soumis à une cinétique d'adsorption ($g\ g^{-1}$)

S_2 est la concentration dans les sites soumis à l'adsorption instantanée ($g\ g^{-1}$)

C concentration dans la phase liquide ($g\ cm^{-3}$)

D_{ap} le coefficient apparent de dispersion ($cm^2\ h^{-1}$)

v vitesse d'écoulement moyenne ($cm\ h^{-1}$)

θ teneur en eau du sol ($cm^3\ cm^{-3}$)

A l'équilibre,

$$S_{eq} = \frac{\theta}{\rho_d} \left(\frac{k_1}{k_2} + k_3 \right) C_{eq} \quad (3.40)$$

L'équation (3.40) représente une isotherme linéaire. On notera que des essais prolongés en "batch" ont tendance à masquer la composante cinétique du phénomène; k_1 et k_2 sont les paramètres des taux d'adsorption et de désorption. La disparition du soluté dans la solution dépend du flux hydrique traversant la colonne de sol et de la valeur de k_1 . Si k_1 augmente, le soluté est adsorbé plus facilement et la courbe de sortie présente un maximum plus faible. A mesure que la concentration de sortie augmente, le taux de désorption augmente proportionnellement. A la limite, quand le temps tend vers l'infini, la concentration adimensionnelle tend vers 1. Si k_2 tend vers zéro, le terme $k_2 S_1$ est beaucoup plus petit que $k_1 \theta C / \rho_d$ et la relation (3.38) est réduite à un modèle cinétique irréversible du premier ordre, où le changement de la concentration adsorbée sur la phase solide avec le temps dépend seulement de k_1 et C . Par contre, si k_2/k_1 est grand, la courbe de sortie ressemble à celle d'un traceur.

Parker et van Genuchten (1984a) ont traité le modèle de Cameron et Klute (1977) posant:

$$S = S_1 + S_2 \quad (3.41)$$

$$\text{avec } S_1 = K_1 C = (1-F) K C \quad (3.42)$$

$$\text{et } S_2 = K_2 C = F K C \quad (3.43)$$

ce qui donne:

$$\left(1 + \frac{F \rho_d K}{\theta} \right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_1}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \alpha * [(1-F) K C - S_1] \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = F K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.46)$$

où α^* est le coefficient d'échange entre la phase liquide et la phase solide (h^{-1}).

Les équations (3.44) et (3.45) possèdent des solutions analytiques (cf. § 3.1.3) sous certaines conditions initiales et aux limites,.

3.1.2.1. *Formulation mathématique pour la simulation numérique en utilisant le concept de deux sites d'adsorption et une isotherme de type Freundlich.*

On considère l'équation du bilan de masse dans la forme différentielle pour un VER indéformable et homogène, soumis à un écoulement d'eau permanent, en prenant en compte la disparition et la production du soluté dans les phases liquide et solide. La phase solide présente deux régions avec des sites d'adsorption cinétique et des sites d'adsorption instantanée. Toute l'eau liquide est supposé mobile.

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} - \mu_L \theta C - \mu_{s1} \rho_d S_1 - \mu_{s2} \rho_d S_2 + \gamma_L \theta + \gamma_{s1} \rho_d + \gamma_{s2} \rho_d \quad (3.47)$$

En prenant les mêmes hypothèses que celles du paragraphe 3.1.1.1, soit

$$\mu_{s1} = \mu_{s2} = 0 \quad (3.48)$$

$$\gamma_{s1} = \gamma_{s2} = 0 \quad (3.49)$$

il ne reste qu'un coefficient de disparition et un autre de production dans la phase liquide, soit $\mu_L = \mu$ et $\gamma_L = \gamma$.

Si on considère la notation de Parker et van Genuchten (1984a), pour les isothermes de type Freundlich,

$$S_1 = K_1 C^N = (1-F) K C^N \quad (3.50)$$

$$S_2 = K_2 C^N = F K C^N \quad (3.51)$$

où

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \alpha [(1-F) K C^N - S_1] \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = F K C^{N-1} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.53)$$

(3.47) devient alors:

$$[\theta + \rho_d F K C^{N-1}] \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \alpha (1-F) K C^N - \rho_d \alpha S_1 + \mu \theta C - \gamma \theta = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.54)$$

Les conditions initiales et aux limites pour la résolution de (3.54) sont du même type que celles présentées au paragraphe 3.1.1.1. En prenant les variables adéquates,

• condition initiale:

$$S_1 = C = 0 \quad t = 0, \quad \forall z \quad (3.55)$$

• conditions aux limites:

$$vC - D \frac{\partial C}{\partial z} = \begin{cases} vC_0 & z = 0, \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & z = 0, \quad t > t_1 \end{cases} \quad (3.56)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = L \rightarrow \infty, \quad \forall t \quad (3.57)$$

Il n'existe pas, dans la littérature, de solution analytique pour l'ensemble des équations (3.54) à (3.57), et la encore le problème doit être résolu numériquement.

3.1.3. Solutions analytiques

Des solutions analytiques sont disponibles dans la littérature pour les modèles cités (équations (3.13), (3.14) et (3.33) à (3.35) pour 2 fractions d'eau, et les équations (3.44), (3.45) et (3.55) à (3.57), pour 2 sites d'adsorption).

En introduisant les variables adimensionnelles données tableau 3.1.1, on obtient pour les modèles à deux fractions d'eau et à deux sites une même expression pour le bilan de masse adimensionnalisé. Deux cas sont considérés:

a) transport conservatif d'un soluté dans un milieu poreux [équations (3.13) et (3.14)]:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3.58)$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (3.59)$$

b) le transport de soluté dans un milieu poreux avec dégradation:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega (C_1 - C_2) - \xi C_1 \quad (3.60)$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) - \eta C_2 \quad (3.61)$$

Les équations (3.58) et (3.59) décrivent alors le transport d'un soluté conservatif sur une matrice solide, pendant l'écoulement unidirectionnel en régime permanent d'eau. Les équations (3.60) et (3.61) considèrent le processus de dégradation selon une cinétique d'ordre 1. L'interaction avec la matrice solide se fait selon une isotherme linéaire où le processus limitant suit une cinétique du premier ordre.

TABLEAU 3.1.1 - Variables adimensionnelles pour les modèles à deux fractions d'eau et à deux sites d'adsorption.

Variable adimensionnelle	Modèle à deux fractions d'eau	Modèle à deux sites d'adsorption
T	$\frac{v_m t \theta_m}{L \theta}$	$\frac{vt}{L}$
Z	$\frac{z}{L}$	$\frac{z}{L}$
Pe	$\frac{v_m L}{D_m}$	$\frac{vL}{D_{ap}}$
R	$1 + \frac{\rho_d K}{\theta}$	$1 + \frac{\rho_d K}{\theta}$
β	$\frac{\theta_m + f \rho_d K}{\theta + \rho_d K}$	$\frac{\theta + F \rho_d K}{\theta + \rho_d K}$
ω	$\frac{\alpha L}{v_m \theta_m}$	$\frac{\alpha L}{v \theta} \rho_d K (1-F)$
ξ	$\frac{L}{v_m \theta_m} (\theta_m \mu_{Lm} + f \rho_d K \mu_{Sm})$	$\frac{L}{v \theta} (\theta \mu_L + F \rho_d K \mu_{S2})$
η	$\frac{L}{v_m \theta_m} [\theta_{im} \mu_{Lim} + (1-f) \rho_d K \mu_{Sim}]$	$\frac{L}{v \theta} [(1-F) \rho_d K \mu_{S1}]$
C ₁	$\frac{C_m - C_i}{C_o - C_i}$	$\frac{C - C_i}{C_o - C_i}$
C ₂	$\frac{C_{im} - C_i}{C_o - C_i}$	$\frac{S_2 - (1-F)K C_i}{(1-F)K(C_o - C_i)}$

$D_m = D_{ap} \theta / \theta_m$
 C_i est la concentration initiale du milieu ($g \text{ cm}^{-3}$).

La solution analytique des équations (3.58), (3.59) et (3.60), (3.61) en considérant les conditions initiales et aux limites adimensionnalisées suivantes:

• condition initiale:

$$C_1 = C_2 = 0 \quad T = 0, \quad \forall Z \quad (3.62)$$

• conditions aux limites:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & Z = 0, \quad 0 \leq T \leq T_1 \\ 0 & Z = 0, \quad T > T_1 \end{cases} \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z} = \frac{\partial C_2}{\partial Z} = 0 \quad Z = \infty, \quad \forall T \quad (3.64)$$

est donnée par Parker et van Genuchten (1984a) et van Genuchten et Wagenet (1989) pour la concentration de flux comme:

$$C = \begin{cases} C_i + (C_0 - C_i) A(z, t) & 0 < T \leq T_0 \\ C_i + (C_0 - C_i) A(z, t) - C_0 A(z, T - T_0) & T > T_0 \end{cases} \quad (3.65)$$

$$A(z, t) = \int_0^T g(z, \tau) J(a, b) d\tau \quad (3.66)$$

$$J(a, b) = 1 - e^{-b} \int_0^a e^{-\lambda} I_0[2\sqrt{b\lambda}] d\lambda \quad (3.67)$$

a) pour les équations (3.58) et (3.59):

$$g(z, \tau) = \frac{z}{\tau} \left(\frac{Pe \beta R}{4 \pi \tau} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{Pe(\beta R z - \tau)^2}{4R \beta \tau} \right] \quad (3.68)$$

$$a = \frac{\omega \tau}{\beta R} \quad (3.69)$$

$$b = \frac{\omega(t - \tau)}{(1 - \beta)R} \quad (3.70)$$

b) pour les équations (3.60) et (3.61):

$$g(z, \tau) = \exp \left[-\left(\frac{\xi}{\beta R} + \frac{\omega \eta}{(\omega + \eta)\beta R} \right) \right] \left\{ \frac{z}{\tau} \left(\frac{Pe \beta R}{4 \pi \tau} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{Pe(\beta R z - \tau)^2}{4R \beta \tau} \right] \right\} \quad (3.71)$$

$$a = \frac{\omega^2 \tau}{(\omega + \eta)\beta R} \quad (3.72)$$

$$b = \frac{(\omega + \eta)(T - \tau)}{(1 - \beta)R} \quad (3.73)$$

où la concentration de flux représente la masse de soluté par unité de volume de fluide qui passe à travers une section transversale donnée pendant un intervalle de temps élémentaire (Kreft et Zuber, 1978).

Cette dernière solution dépend de 6 paramètres adimensionnels: Pe , R , β , ω , ξ et η . Gamedainger et al., (1990) appliquent cette solution au déplacement de l'eau tritiée, de chlorures et de l'atrazine dans un sol.

Il n'est pas simple d'obtenir directement les paramètres qui interviennent dans les modèles. Ils sont fréquemment estimés par ajustement d'une solution analytique à des valeurs observées. L'utilisation de ce procédé n'éclaircit pas la connaissance des phénomènes mis en jeu. Il ne valide pas non plus le modèle supposé.

On dispose d'un programme d'optimisation de paramètres fondé sur l'algorithme de Marquardt (Marquardt, 1963), qui utilise la solution analytique du système d'équations (3.58) et (3.59).

3.1.4. Adimensionnalisation des modèles utilisés pour la simulation numérique.

Les équations (3.32) et (3.54) peuvent s'écrire sous la forme adimensionnelle (Annexe I) suivante:

$$\beta_1 R_1 \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega (C_1 - C_2) + \psi (\phi C_1 + (1 - \phi) C_2) - \phi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3.74)$$

où les valeurs des coefficients sont fournies dans le tableau 3.1.2.

On observe une dépendance de la concentration pour les paramètres R_1 , β_1 . Le paramètre ω_1 ne dépend de la concentration C que pour le modèle à deux sites. Pour ce dernier, C_2 dépend aussi de la concentration. Le nombre de Péclet et la variable adimensionnelle C_1 ont la même définition que

celle du tableau 3.1.1. L'introduction du paramètre ϕ a comme conséquence la simplification des paramètres ξ et η donnés par van Genuchten, qui se ramènent à un seul ψ .

TABLEAU 3.1.2 - Variables adimensionnelles pour les modèles utilisés dans la simulation numérique.

Variable adimensionnelle	Modèle à deux fractions d'eau	Modèle à deux sites d'adsorption
R_1	$1 + \frac{\rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta}$	$1 + \frac{\rho_d K N C^{N-1}}{\theta}$
β_1	$\frac{\theta_m + f \rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}}$	$\frac{\theta + F \rho_d K N C^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C^{N-1}}$
ω_1	$\frac{\alpha L}{v_m \theta_m}$	$\frac{\alpha L}{v \theta} \rho_d K (1-F) K C^{N-1}$
ψ	$\frac{\mu L \theta}{v_m \theta_m}$	$\frac{\mu L}{v}$
ϕ	$\frac{\frac{\gamma \theta L}{v_m \theta_m} - C_i}{C_0 - C_i}$	$\frac{\frac{\gamma L}{v} - C_i}{C_0 - C_i}$
ϕ	$\frac{\theta_m}{\theta}$	1
C_2	$\frac{C_{im} - C_i}{C_0 - C_i}$	$\frac{S_2 - (1-F)K C_i}{(1-F)K(C_0 - C_i)}$

3.2. RESOLUTION NUMERIQUE

La méthode de différences finies a été adoptée pour résoudre numériquement les équations (3.32) à (3.35) et (3.54) à (3.57).

3.2.1. Discrétisation utilisée

La méthode des différences finies consiste à remplacer le domaine continu de l'écoulement par un domaine discret composé de m cellules qui contiennent les noeuds de calcul. Son objectif est l'obtention d'équations de transfert linéaires. Les dérivées partielles spatiales et temporelles sont remplacées par leurs expressions en différences finies, obtenues par des développements en série de Taylor tronqués de la variable descriptive.

Le domaine spatial est divisé en cellules cubiques de dimensions dx , dy et dz . Etant donné que, dans notre cas, l'écoulement est unidirectionnel, m éléments disposés en série dans la direction z représenteront le comportement du système. La figure 3.4 illustre les cellules de calcul et montre le domaine "espace-temps".

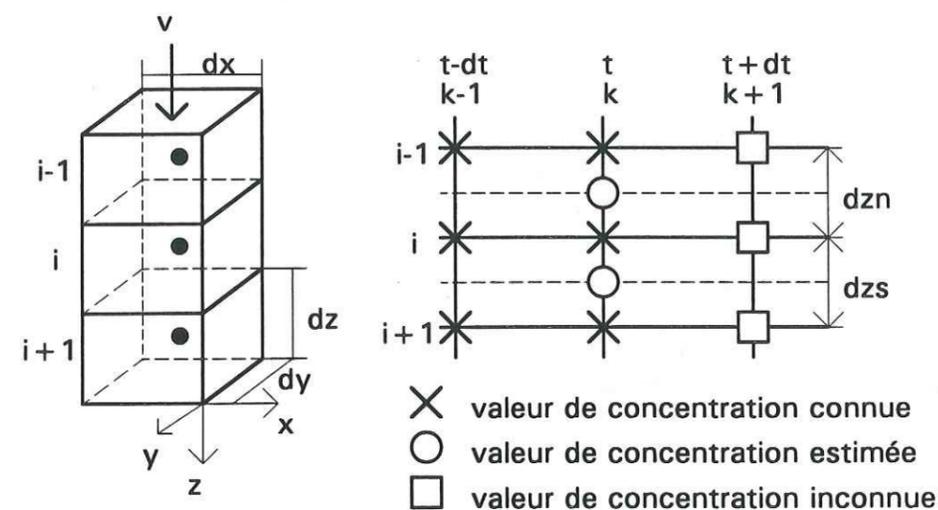


Figure 3.4 - Schéma de la discrétisation du domaine d'étude.

Les schémas de discrétisation du type implicite sont en principe stables pour les équations linéaires. Vauclin et al. (1979) ont comparé différents schémas numériques à la solution quasi-analytique de Philip (1957) dans le cas d'une infiltration d'eau verticale. Il ressort de leur étude que pour l'infiltration d'eau un schéma totalement implicite constitue le meilleur compromis entre stabilité, convergence et temps de calcul.

L'introduction de l'isotherme de Freundlich dans le bilan de masse conduit à une équation à coefficient non constant. Dans ce cas, un schéma semi-implicite est utilisé. Les coefficients du terme de variation de la concentration avec le temps ont été linéarisés de façon explicite dans le temps. Leurs valeurs, pour un noeud spatial donné, restent invariables sur l'intervalle de temps compris entre t et $t+\Delta t$ et égales aux valeurs calculées au temps t .

Dans le terme convectif, les concentrations internodales sont estimées par la moyenne arithmétique des valeurs nodales (Haverkamp et al., 1977), soit:

$$C_{i\pm 1/2}^{k+1} = \frac{C_i^{k+1} + C_{i\pm 1}^{k+1}}{2} \quad (3.75)$$

La discrétisation correspondante des équations de transfert de soluté (3.32) et (3.54) est présentée dans l'Annexe 2. Elle conduit à un système de m équations linéaires à m inconnues de la forme générale suivante:

$$A_1 C_{i-1}^{k+1} + A_2 C_i^{k+1} + A_3 C_{i+1}^{k+1} = A_0 \quad (3.76)$$

avec $1 \leq i \leq m$, et C étant les valeurs de concentration au point i et au temps $k+1$.

Les coefficients A_1 , A_2 , A_3 et A_0 dépendent des caractéristiques hydriques et physico-chimiques du système au point courant i . Leurs expressions sont données dans l'Annexe I. Les coefficients relatifs aux points situés sur les frontières du domaine physique possèdent des expressions particulières par rapport au cas général (points internes du domaine), pour tenir compte des conditions aux limites.

La matrice de ce système étant tridiagonale (A_1 , A_2 et A_3), sa résolution est effectuée par l'algorithme de Thomas (Annexe 2).

3.2.2. Caractéristiques du programme de calcul

Un programme de calcul, écrit en QUICK BASIC a été développé pour chaque modèle considéré. Il permet de considérer des données dimensionnelles et adimensionnelles. Il fournit la possibilité d'enregistrement sur disquette ou disque dur du nombre de profils choisis, de la courbe de sortie du soluté, du calcul du bilan de masse ainsi que les paramètres et conditions pour lesquelles les courbes sont calculées.

Il est doté d'un écran de visualisation, où le passage à travers la colonne peut être observé par le développement des profils consécutifs affichés. La courbe de sortie peut être directement comparée à des données expérimentales, reportées sur les courbes calculées. Comme informations complémentaires, il fournit le bilan de masse au fur et à mesure que les calculs progressent aussi bien qu'une estimation du nombre de pas de calculs prévus et accomplis pour l'essai correspondant.

Cette visualisation est surtout utile pour des situations critiques, telles que l'apparition d'instabilités numériques ou la non convergence des calculs. Le temps de calcul est très variable, puisqu'il dépend des conditions imposées.

3.2.3. Diffusion numérique

L'approximation d'une équation aux dérivées partielles par la méthode des différences finies introduit des erreurs dans la solution, qui peuvent être évaluées par le développement en série de Taylor.

Les équations font intervenir les dérivées d'une fonction f par rapport au temps et à l'espace, $\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial f}{\partial z}$ et $\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$ respectivement, telles que le montre, par exemple, l'équation suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - v \frac{\partial f}{\partial z} + S(f) \quad (3.77)$$

(1) (2) (3) (4)

où (1) est le terme de variation de f avec le temps;
 (2) le terme diffusif;
 (3) le terme convectif;
 (4) les termes source et/ou puits.

La décomposition de f en série de Taylor au point $i+1$, par rapport au point i , distants de Δz peut être écrite selon:

$$f(z + \Delta z) = f(z) + \Delta z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{(\Delta z)^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \frac{(\Delta z)^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial z^3} + \dots \quad (3.78)$$

et au point $i-1$ par rapport à i :

$$f(z - \Delta z) = f(z) - \Delta z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{(\Delta z)^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{(\Delta z)^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial z^3} + \dots \quad (3.79)$$

De (74) et (75) on peut tirer pour i et $i+1$ que

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f(z + \Delta z) - f(z)}{\Delta z} - \frac{(\Delta z)}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \dots \quad (3.80)$$

et pour i et $i-1$,

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{\Delta z} + \frac{(\Delta z)}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \dots \quad (3.81)$$

Si les termes d'ordre supérieur tendent vers zéro, la première dérivée de f par rapport à l'espace peut être approximée par la différence "avant":

$$\frac{\partial f}{\partial z} \approx \frac{f(z + \Delta z) - f(z)}{\Delta z} \quad (3.82)$$

et/ou pour la différence "arrière",

$$\frac{\partial f}{\partial z} \approx \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{\Delta z} \quad (3.83)$$

Cette troncature introduit des erreurs qu'on va évaluer pour le terme d'ordre 2.

En substituant $\frac{\partial f}{\partial z}$ obtenue de (3.80) et (3.81) dans (3.77), pour i et $i+1$, on obtient:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - v \left[\frac{f(z + \Delta z) - f(z)}{\Delta z} - \frac{\Delta z}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right] + S(f) \quad (3.84)$$

et

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(D + v \frac{\Delta z}{2} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - v \frac{\partial f}{\partial z} + S(f) \quad (3.85)$$

Le terme diffusif est alors modifié

$$D^* = D - D_{\text{num}} \quad (3.86)$$

On observe à partir de (3.85) que pour le terme d'ordre 2 dû à la discrétisation de la dérivée $\frac{\partial f}{\partial z}$:

$$D_{\text{num}} = -v \frac{\Delta z}{2} \quad (3.87)$$

appelé diffusion numérique parce que les calculs affectent le terme diffusif.

Le même calcul donne pour les points i et $i-1$

$$D_{\text{num}} = v \frac{\Delta z}{2} \quad (3.88)$$

Dans notre discrétisation les points $i-1$, i , et $i+1$ sont équidistants, la diffusion numérique d'ordre 2 due à l'incrément spatial sur i est donc:

$$D_{\text{num}_i} = D_{\text{num}_{\text{avant}}} + D_{\text{num}_{\text{arrière}}} = 0 \quad (3.89)$$

Une pondération différente peut produire une diffusion numérique spatiale non négligeable.

En ce qui concerne le temps, nous ne considérons que la différence "avant", la discrétisation étant implicite, d'où:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} - \frac{(\Delta t)}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (3.90)$$

La dérivée seconde $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$ peut être exprimée en fonction de la dérivée seconde par rapport à z (Lantz, 1971; Chaudhari, 1971):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (3.91)$$

Et le bilan (3.84) devient:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(D - v^2 \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - v \frac{\partial f}{\partial z} + S(f) \quad (3.92)$$

où

$$D_{\text{num}} = v^2 \frac{\Delta t}{2} \quad (3.93)$$

représente la diffusion numérique d'ordre 2 par rapport au temps.

La diffusion numérique devient d'autant plus importante que le terme convectif prédomine sur le terme diffusif, ce qui peut être observé pour des valeurs élevées du nombre de Péclet. Elle influe alors sur le choix des incréments de temps et d'espace, où des valeurs trop grandes induisent des instabilités et une divergence par rapport à la solution réelle.

L'instabilité du schéma peut être observée par l'apparition dans la solution numérique d'oscillations physiquement non fondées, autour d'une valeur constante. On considère que le schéma numérique converge si le bilan de masse, au cours des calculs, est respecté.

3.2.4. Vérification de la résolution numérique

La vérification du code numérique proposé peut être faite par comparaison des résultats obtenus avec ceux d'une solution analytique, si elle existe. Dans notre cas, elle a été réalisée en considérant le transfert de soluté modélisé par une isotherme d'adsorption linéaire contrôlée par une cinétique du premier ordre dont la solution analytique est donnée par les équations 3.65 à 3.70. Notre solution numérique, pour le cas d'adsorption non linéaire instantanée, a été comparée à la résolution numérique donnée par van Genuchten. Ceci n'est pas une vérification du code numérique, mais simplement l'utilisation d'une référence pour confronter des résultats numériques obtenus indépendamment. Les deux cas sont étudiés pour une récupération totale du soluté (soluté conservatif).

3.2.4.1. Transfert de soluté conservatif à deux sites avec adsorption linéaire instantanée et cinétique du premier ordre.

Ce cas correspond à $N=1$, et $\mu=\gamma=0$. Les équations des modèles à deux régions d'eau (3.32) et à deux sites d'adsorption (3.54) deviennent un même ensemble d'équations adimensionnelles ((3.58) et (3.59)), dont la solution analytique est donnée par les équations (3.65) à (3.70).

La figure 3.5 compare les résultats numériques obtenus pour les deux modèles avec la solution analytique. Les valeurs suivantes des paramètres ont été utilisées:

$$P=23,7 \quad R=4,28 \quad \beta=0,597 \quad \omega=0,416 \quad \text{Pulse}=6,49$$

Il n'a pas été observé d'instabilités numériques de la solution calculée avec $\Delta z=0,3$ cm, $\Delta t=0,187$ h et $\Delta t=0,108$ h pour les modèles à deux sites d'adsorption et à deux régions, respectivement.

La figure 3.5 montre que la solution numérique apparaît suffisamment proche de la solution analytique pour qu'on puisse accepter la validité du schéma numérique proposé.

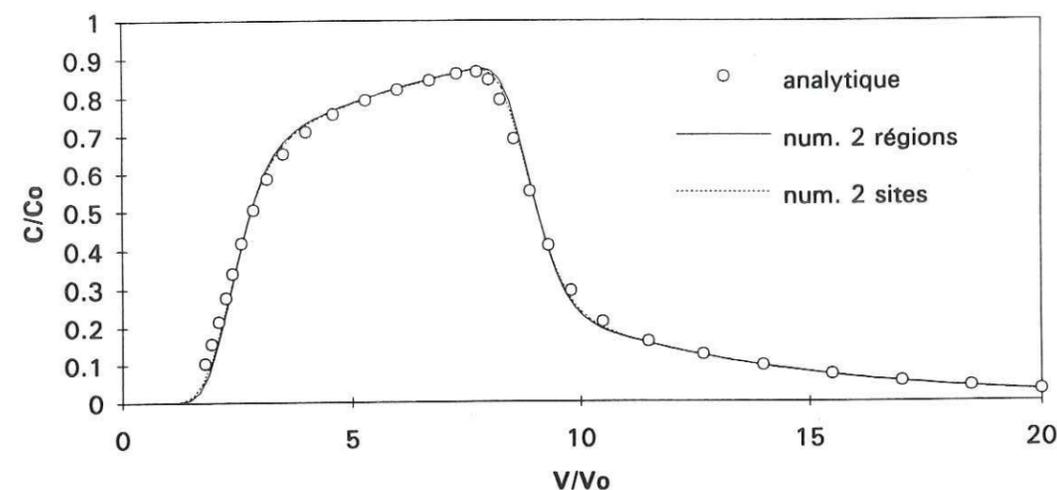


Figure 3.5 - Courbes de sortie obtenues numériquement et analytiquement.

3.2.4.2. Transfert de soluté conservatif avec adsorption instantanée non linéaire

En l'absence de cinétique, de production et de disparition de soluté, les équations (3.32) et (3.54) deviennent

$$\left[\theta + \rho_d K N C^{N-1} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.95)$$

avec

- condition initiale:

$$C = C_i \quad t = 0, \quad \forall z \quad (3.96)$$

- conditions aux limites:

$$vC - D_{ap} \frac{\partial C}{\partial z} = \begin{cases} vC_0 & z = 0, \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & z = 0, \quad t > t_1 \end{cases} \quad (3.97)$$

$$D_{ap} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = L \rightarrow \infty, \quad \forall t \quad (3.98)$$

où dans le modèle à deux fractions d'eau on considère $\theta_m = \theta$.

Les calculs ont été effectués avec les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} v &= 25 \text{ cm h}^{-1} & L_0 &= 50 \text{ cm} & D_{ap} &= 25 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1} & \rho_d &= 1,25 \text{ g cm}^{-3} \\ \theta &= 0,4 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} & C_0 &= 1 \text{ g cm}^{-3} & C_i &= 0 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

Deux cas ont été considérés: $N > 1$ et $N < 1$.

a) cas $N > 1$.

Les figures 3.6 et 3.7 présentent les profils de concentration dans la colonne à 1,25 et 2,5 volumes de pore, soit 2,5 et 5 h respectivement, obtenus par van Genuchten (1976) et par le code numérique développé dans ce travail. La solution numérique proposée par van Genuchten est obtenue par la méthode de Crank Nicholson.

La longueur du créneau utilisé est de 7,5 volumes de pore ($7.5 V/V_0$), $N = 1,5$ et $K = 0,64 \text{ (cm}^3\text{)}^{1,5} \text{ g}^{-1,5}$. La figure 3.8 donne la courbe de sortie que nous avons calculé pour le problème posé.

On notera que la concentration adimensionnelle (figures 3.6 et 3.7) sur le solide est calculée par rapport à la quantité maximale qu'il peut adsorber selon l'isotherme considérée. Dans ce cas, comme $S = K C^N$, pour une concentration maximale dans la phase liquide égale à $C_{\max} = C_0 = 1 \text{ g cm}^{-3}$, nous obtenons $S_{\max} = 0,64 \text{ g soluté (g sol)}^{-1}$.

Les profils de concentration dans la phase liquide calculés pour le modèle à deux régions coïncident avec ceux du modèle à deux sites. Il est impossible de les distinguer sur les figures 3.6 et 3.7.

La figure 3.8 confirme le comportement attendu pour une isotherme avec $N > 1$, comme il a été vu au Chapitre I (§ 1.2.2.3).

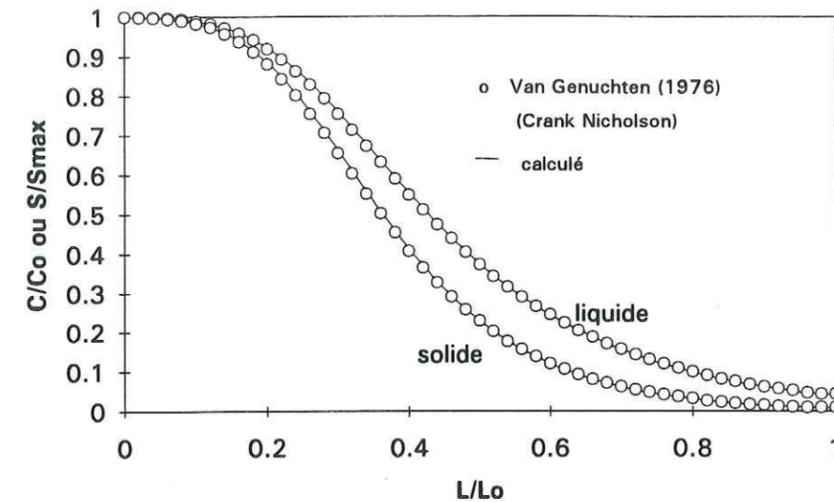


Figure 3.6 - Profils adimensionnels de concentration dans l'eau et sur le solide à 1,25 V/V_0 ($C_0 = 1 \text{ g cm}^{-3}$, $L_0 = 50 \text{ cm}$).

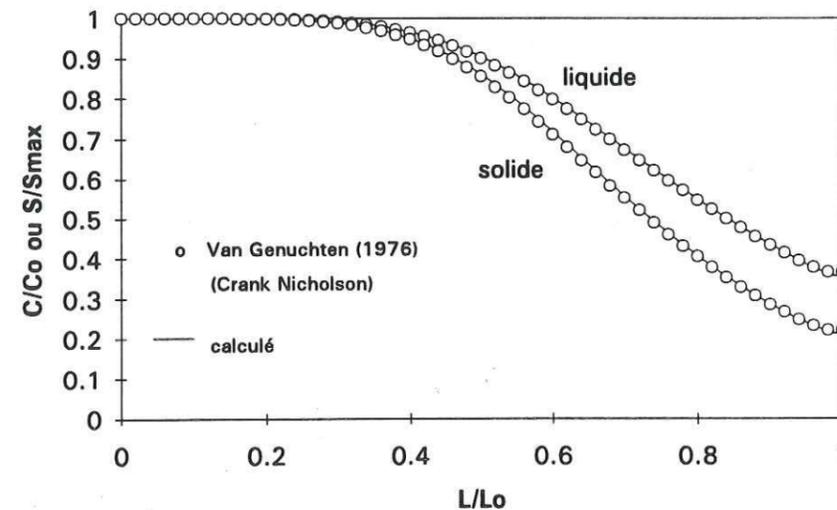


Figure 3.7 - Profils adimensionnels de concentration dans l'eau et sur le solide à 2,5 V/V_0 ($C_0 = 1 \text{ g cm}^{-3}$, $L_0 = 50 \text{ cm}$).

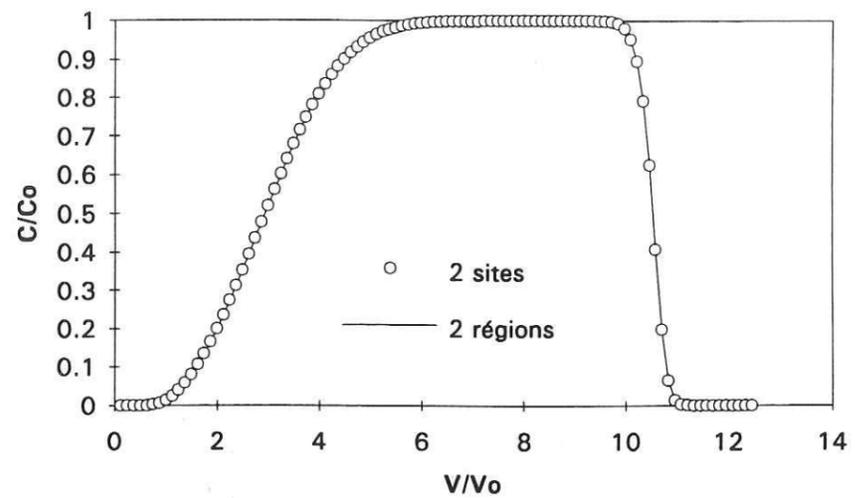


Figure 3.8 - Courbe de sortie du soluté pour $N = 1,5$.

b) cas $N < 1$.

Ici les paramètres adimensionnels utilisés sont:

$$N = 0,5 \quad K = 0,64 \text{ (cm}^3\text{)}^{0,5} \text{ g}^{-0,5} \quad \text{Créneau} = 2,5 \text{ V/V}_0$$

les autres restant inchangés par rapport au cas précédent.

Les profils adimensionnels de concentration dans la phase liquide et sur le solide, sont donnés figures 3.9 et 3.10, à 1,25 et 3,75 volumes de pore, respectivement. Leur forme laisse entrevoir une courbe de sortie présentant un front raide avec une traînée importante, comme cela est montré figure 3.11.

Au vu de ces résultats, il nous semble raisonnable de considérer que la méthode numérique proposée permet de simuler correctement les situations traitées: isothermes linéaires et non linéaires, avec et sans cinétique, respectivement.

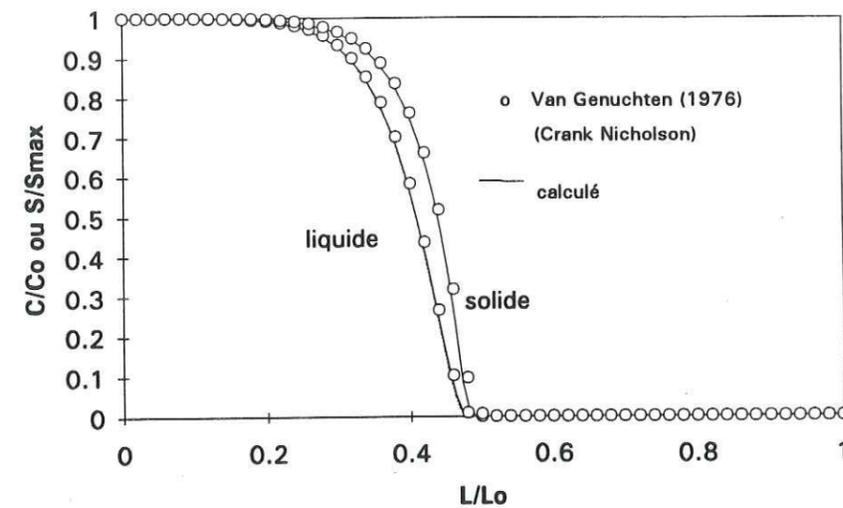


Figure 3.9 - Profils adimensionnels des concentrations dans l'eau et sur le solide à 1,25 volumes de pore.

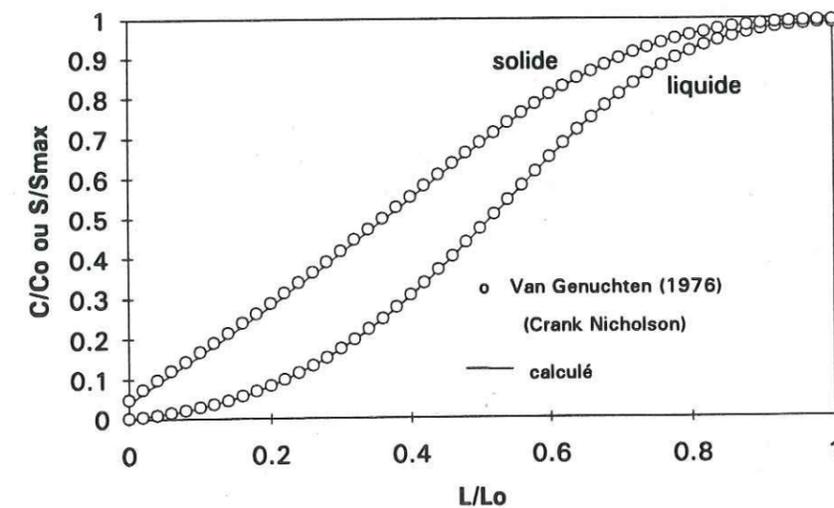


Figure 3.10 - Profils adimensionnels des concentrations dans l'eau et sur le solide à 3,75 volumes de pore.

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail: ptalour@ujf-grenoble.fr

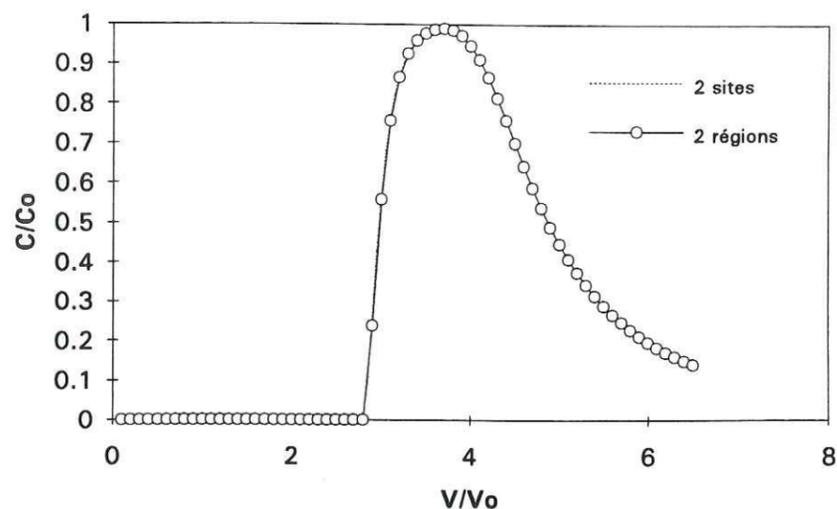


Figure 3.11 - Courbe de sortie du soluté pour $N = 0,5$.

3.2.5. Représentativité des données expérimentales à travers un terme puits

La confrontation du modèle à des données expérimentales permet de tester les hypothèses physiques ainsi que le schéma numérique employés. On considère alors le transfert du PCP dans le sable, où le taux de récupération du soluté expérimental est plus faible que 100%.

La figure 3.12 montre la courbe de sortie de la colonne soumise à un créneau de 0,214 volume de pore (V/V_0) de PCP à la concentration de 10 mg l^{-1} . Les points représentent les mesures expérimentales, tandis que les lignes continue et pointillée correspondent aux solutions numériques des modèles à deux régions d'eau et à deux sites d'adsorption, avec une isotherme linéaire. Les valeurs retenues des paramètres communs aux deux modèles sont:

$$Pe = 400 \quad R = 1,25 \quad \beta = 0,87 \quad \omega = 0,5$$

Le paramètre ψ prend des valeurs différentes pour chacun des modèles: $\psi = 0,425$ pour le modèle à deux régions d'eau, et $\psi = 0,120$, pour le modèle à deux sites.

A travers l'ajustement de ψ , nous observons que les modèles ne peuvent être équivalents que si, et seulement si, $\frac{\theta_m}{\theta} = 1$. Cette condition a été vérifiée, et elle semble correcte.

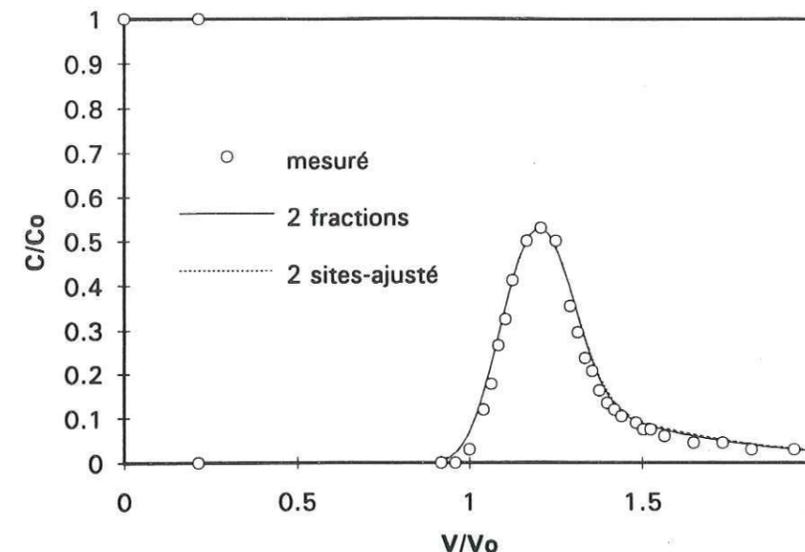


Figure 3.12 - Courbes de sortie du PCP observée et calculée.

On observe une bonne représentation des données expérimentales par les modèles numériques, en considérant un terme puits. D'autre part, les modèles ne sont pas équivalents en ce qui concerne le terme puits. Le modèle à deux sites utilise des valeurs moins importantes de la constante de vitesse du taux de disparition. Cette différence de sensibilité du terme de puits ne semble pas affecter le comportement des autres paramètres.

Nous ferons, par la suite, une analyse des valeurs des paramètres dimensionnels pour comprendre à travers quels paramètres cette variation de concentrations peut se produire.

Le modèle à deux sites donne un coefficient d'échange α^* , qui peut être obtenu par (cf. tableau 3.1.1):

$$\alpha^* = \frac{\omega v \theta}{\rho_d K L (1-F)} \quad (3.99)$$

où F est la fraction de sites instantanés, donnée par

$$F = \frac{\beta(\theta - \rho_d K) - \theta}{\rho_d K} \quad (3.100)$$

Si nous définissons pour le modèle à deux sites (cf. § 3.1.2)

$$k_1 = \alpha^* K (1-F) \quad (3.101)$$

$$k_2 = \alpha^* \quad (3.102)$$

$$k_3 = F K \quad (3.103)$$

où k_1 et k_2 sont les constantes d'adsorption et désorption sur la phase solide, dues aux sites d'adsorption réversible cinétiques (équation 3.38), et k_3 est la constante d'adsorption réversible instantanée.

$$k_1/k_2 = (1-F)K \quad (3.104)$$

Pour le modèle à deux régions, ($f = \theta_m/\theta$)

$$k_1 / k_2 = (1-f) K \quad (3.105)$$

et

$$k_3 = f K \quad (3.106)$$

Le tableau 3.2.1 donne les valeurs des constantes d'adsorption et désorption pour les deux modèles, avec leurs paramètres adimensionnels respectifs ajustés.

TABLEAU 3.2.1 - Valeurs des paramètres adimensionnels pour les modèles à deux régions d'eau et à deux sites d'adsorption.

modèle	2 régions d'eau	2 sites
Pe	400	400
R	1,25	1,25
β	0,87	0,87
ω	0,5	0,5
ψ	0,429	0,12
Créneau	0,214	0,214
Paramètres dimensionnels ajustés		
Dap (cm ² h ⁻¹)	0,067	0,067
K (cm ³ g)	0,051	0,051
f	0,407	
F		0,35
α (h ⁻¹)	0,0025	
α^* (h ⁻¹)		0,043
k_1 (cm ³ g ⁻¹ h ⁻¹)		0,0014
k_2 (h ⁻¹)		0,043
k_1 / k_2	0,030	0,033
k_3 (h ⁻¹)	0,021	0,018
μ (h ⁻¹)	0,006	0,002

Pour le modèle à deux sites d'adsorption, k_1/k_2 , le terme qui concerne la partie cinétique des modèles (cf. 3.40), est plus important que celui du modèle à deux régions. L'allure de la courbe de réponse produite devient plus semblable à celle qui correspond à une cinétique de consommation

irréversible. L'importance du facteur μ est alors affaiblie (tableau 3.2.1). La valeur de k_1/k_2 est une indication de la tendance à la saturation des sites d'adsorption sur le solide.

Malheureusement cette analyse ne donne aucun éclaircissement sur le phénomène responsable de la disparition. Il convient de faire des mesures indépendantes pour la compréhension du problème.

Etant donné que le modèle à deux régions d'eau est adéquat pour la représentation du transfert de soluté à l'état de saturation partielle (Gaudet, 1978), les études développées dans la suite, tels que l'effet de la diffusion numérique, l'ajustement de paramètres aux données expérimentales, seront relatifs au modèle à deux fractions d'eau. Le modèle à deux sites d'adsorption est incapable de reproduire des courbes d'élution d'un soluté à la saturation partielle.

3.2.6. Effet des conditions de calcul sur les résultats obtenus numériquement

On appelle conditions de calcul non seulement la taille des pas d'espace et de temps, mais aussi la considération de la diffusion numérique sur les calculs.

3.2.6.1. Effet de la diffusion numérique

La diffusion numérique a été analysée sur deux cas (sections 3.2.4.1 et 3.2.4.3), qui sont illustrés sur les figures 3.13 et 3.14

Pour obtenir une solution stable et convergente, on a utilisé des pas de temps $\Delta t = 0,108$ h et d'espace $\Delta z = 0,3$ cm pour les faibles nombres de Péclet, et $\Delta t = 0,06$ h, $\Delta z = 0,3$ cm pour les Péclets plus élevés. Ces résultats confirment une diffusion numérique plus importante pour des valeurs plus élevées du nombre de Péclet; la déformation de la courbe de sortie étant plus marquée (figure 3.14).

Le choix du pas d'espace a été fait empiriquement. En ce qui concerne l'intervalle de temps, sa valeur doit garantir que le coefficient de la diffusion numérique ne dépasse pas la valeur de la diffusivité hydrodynamique. Ainsi, pour le cas $Pe = 795$, la valeur limite de Δt suggérée est de 0,005 h. Des essais numériques avec $\Delta t = 0,006$ h donne une influence négligeable de la diffusion numérique, tandis que la prise en compte de cette dernière introduit des instabilités dans les calculs. Ceci est une indication d'un bon choix du point de fonctionnement Δt , Δz . La valeur $\Delta t = 0,003$ h, utilisée pour les calculs, a donné un résultat stable et convergent.

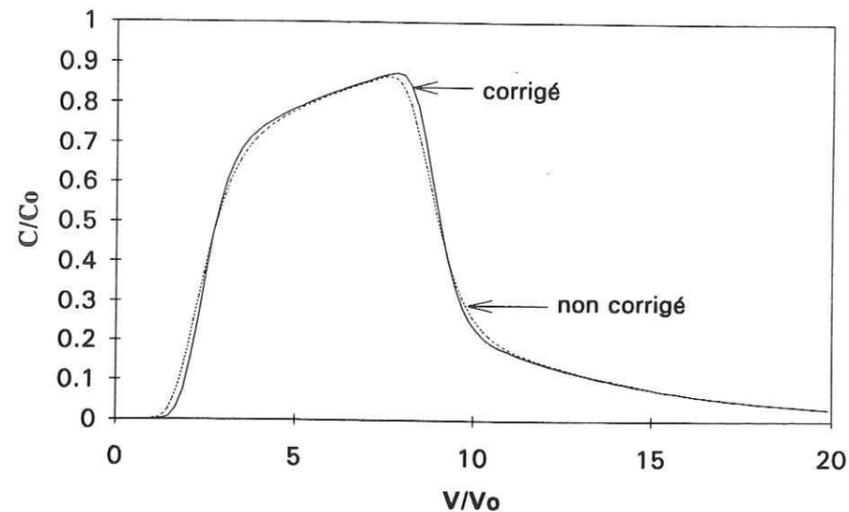


Figure 3.13 - Influence de la diffusion numérique pour une faible valeur du nombre de Péclet ($Pe = 23.7$).

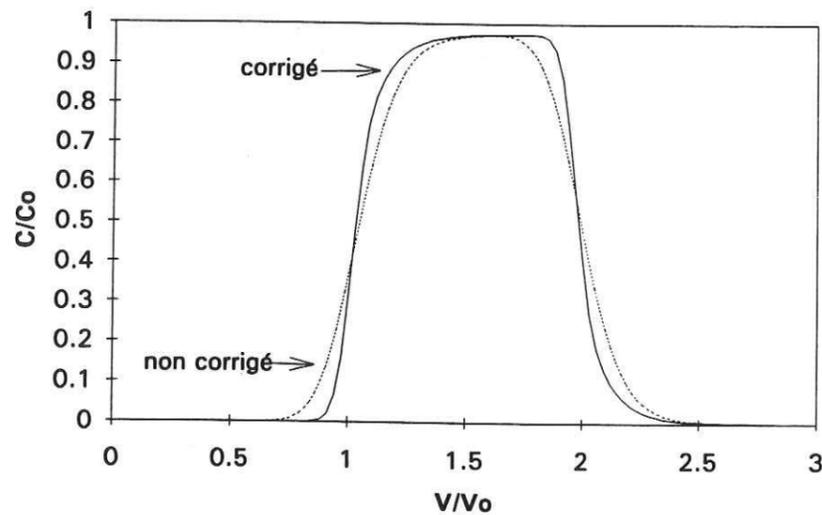


Figure 3.14 - Influence de la diffusion numérique pour une valeur élevée du nombre de Péclet ($Pe = 795$).

3.2.7. Conclusion

L'utilisation de la méthode des différences finies pour la résolution du modèle proposé est avantageuse à cause de la souplesse offerte. Le code développé permet de considérer différentes isothermes d'adsorption, ainsi que la prise en compte de différents termes source ou puits, et ce, aussi

bien pour le modèle fondé sur le concept de deux régions d'eau que celui considérant deux sites d'adsorption.

Nous avons observé que ces modèles ne sont pas équivalents quand le terme "puits" est considéré, le modèle à deux sites d'eau étant plus sensible à sa variation.

Compte tenu de l'incapacité du modèle à deux sites d'adsorption à décrire la sortie précoce de soluté en condition de saturation partielle, on applique, par la suite, le modèle développé pour deux régions d'eau à des courbes expérimentales de sortie obtenues pour les colonnes de sable et de limon.

Les modèles numériques développés peuvent s'étendre à la modélisation de processus additionnels tels que la biodégradation, les échanges ioniques, etc. (Nkedi-Kizza et al., 1984; Chen et al., 1992).

CHAPITRE 4**RESULTATS EXPERIMENTAUX ET
SIMULATION NUMERIQUE**

L'étude expérimentale du transport de soluté que nous présentons concerne les écoulements verticaux dans des colonnes de sols, en régime permanent, sous conditions de saturation et non saturation. Deux solutés ont été utilisés: un traceur (KCl) et un soluté interactif (PCP). Chaque essai sur sable a été répété, afin de s'assurer de la reproductibilité des phénomènes observés.

La simulation numérique a essentiellement pour objectif la reproduction des courbes de sortie et l'obtention des valeurs numériques des paramètres du modèle présenté au Chapitre 3. Une évaluation de valeurs est réalisée indépendamment de l'ajustement, lorsque c'est possible, afin de confirmer l'optimisation fondée sur la solution mathématique décrivant les courbes de sortie.

4.1. ESSAIS REALISES

Le tableau 4.1.1 résume les conditions opérationnelles des colonnes utilisées pour l'obtention des courbes de restitution des solutés.

TABLEAU 4.1.1. - Conditions opérationnelles des colonnes utilisées.

SABLE					
Essai	v (cm h ⁻¹)	θ (cm ³ cm ⁻³)	L (cm)	d _{col} (cm)	ρ_d (g cm ⁻³)
1G14	5,59	0,340	43,9	5	1,74
1G21	0,54	0,35	43,9	5	1,74
1G27	1,48	0,353	43,9	5	1,74
1G28	1,68	0,349	43,9	5	1,74
1G29	1,42	0,352	43,9	5	1,74
1G34	1,83	0,345	43,9	5	1,74
1G38	12,49	0,360	43,9	5	1,74
1G39	11,45	0,363	43,9	5	1,74
1G44	1,75	0,363	43,9	5	1,74
1G46	1,73	0,362	43,9	5	1,74
1G47	1,81	0,362	43,9	5	1,74
1G48	1,77	0,360	43,9	5	1,74
1G50	1,76	0,361	43,9	5	1,74

Essai	v (cm h ⁻¹)	θ (cm ³ cm ⁻³)	L (cm)	d _{col} (cm)	ρ _d (g cm ⁻³)
1G52	5,58	0,362	43,9	5	1,74
1G53	0,61	0,353	43,9	5	1,74
1H1	1,95	0,303	31,9	5	1,76
1H2	0,64	0,303	31,9	5	1,76
1H3	1,91	0,303	31,9	5	1,76
1H5	1,91	0,297	31,9	5	1,76
1H7	0,64	0,300	31,9	5	1,76
1H8	1,94	0,297	31,9	5	1,76
1H9	0,64	0,297	31,9	5	1,76
1H11	0,62	0,299	31,9	5	1,76
1H12	1,85	0,299	31,9	5	1,76
1H13	0,64	0,298	31,9	5	1,76
1H14	1,74	0,298	31,9	5	1,76
1H15	1,85	0,298	31,9	5	1,76
1H16	1,96	0,299	31,9	5	1,76
2D2	19,6	0,231	36	5	1,76
2D3	18,32	0,229	36	5	1,76
2D4	17,8	0,229	36	5	1,76
2D5	17,76	0,227	36	5	1,76
2D6	17,02	0,228	36	5	1,76
2D7	17,15	0,229	36	5	1,76
2D8	17,3	0,227	36	5	1,76
2D9	17,5	0,234	36	5	1,76
SABLE ENSEMENCE PAR BACTERIES					
4A1	4,42	0,465	12,5	2,6	1,60
4A4	4,42	0,465	12,5	2,6	1,60
4A7	4,42	0,465	12,5	2,6	1,60
LIMON					
3C3	1,68	0,424	20,0	2,6	1,25
3C5	1,43	0,424	20,0	2,6	1,25

L est la longueur de la colonne (cm)
d_{col} est le diamètre de la colonne (cm)
v = q / θ

4.1.1. En conditions de saturation

Ces essais correspondent au cas où la teneur en eau est celle de la saturation naturelle. Ils ont été menés sur le sable de Fontainebleau et le limon de la Côte St André. Les résultats relatifs au sableensemencé de bactéries dégradant le PCP (Martins, 1993) sont utilisés pour exhiber les possibilités et les limites du modèle proposé.

Des créneaux de 0,18 à 0,3 volume de pore ont été exclusivement appliqués aux colonnes de sable. Des créneaux de taille variable ont été appliqués au limon.

4.1.1.1. Le sable de Fontainebleau

Les courbes de réponse à une injection du traceur (KCl) à la concentration de 1 g l⁻¹, ont servi à l'étude:

- de la variation du nombre de Péclet Pe et du paramètre dimensionnel correspondant D_{ap},
- de la quantité d'eau mobile dans la colonne,
- des coefficients d'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile,
- de l'effet de la variation du lot de sable utilisé (qualité du sable) sur les courbes de sortie à différentes vitesses moyennes d'écoulement.

Pour le PCP nous avons aussi étudié:

- l'influence de différents lots de sable sur les courbes de sortie;
- la taille du créneau;
- l'histoire hydrique subie par le sable;
- la concentration d'injection;
- la présence de KCl dans la solution de PCP.

4.1.1.2. Le limon de la Côte St André

On a appliqué des créneaux de chlorure pour obtenir des informations sur l'influence des agrégats sur la mobilité de l'eau infiltrée.

La courbe d'élution du PCP a été obtenue pour un créneau de concentration de 100 mg l⁻¹.

On notera que les résultats ont été particulièrement difficiles à obtenir. En effet, le sol étant très instable, plusieurs colonnes ont été endommagées par colmatage. Ceci perturbe la vitesse d'écoulement, empêchant l'étude de son effet sur les transferts. De plus, les interactions physico-chimiques étant très prononcées, l'obtention des courbes d'élution à des concentrations proches des valeurs réalistes de l'environnement (~ 10 mg l⁻¹) n'a pas été possible.

4.1.2. En conditions de saturation partielle

Des créneaux de KCl à 1 g l⁻¹ et de PCP à 10 mg l⁻¹ ont été introduits séparément dans la colonne de sable à la teneur en eau, θ, de 0,23 cm³ cm⁻³. Deux créneaux KCl (1 g l⁻¹) et PCP (10 mg l⁻¹) ont été utilisés conjointement dans la même solution d'entrée pour connaître l'influence du mélange des solutés dans la solution injectée.

4.2. CALCULS D'ERREURS

Afin d'apprécier le degré de confiance des paramètres ajustés, un calcul d'erreur a été fait sur une des courbes de chacun des solutés. Les calculs n'étant pas effectués pour tous les cas, les résultats présentés dans les sections 4.4.1.1 et 4.4.2.1 donnent l'ordre de grandeur des variations de quelques essais jugés représentatifs.

4.2.1. Calcul d'erreur sur les variations de concentrations

Pour chaque créneau de PCP ou KCl injecté dans la colonne, une droite d'étalonnage de la concentration en fonction de la variable de mesure (volume utilisé pour la titration dans le cas du KCl, et hauteur du pic sur le spectre UV pour le PCP) a été établie. Elle est réalisée simultanément à la mesure des concentrations dans les échantillons prélevés à la sortie de la colonne.

Afin d'affiner les résultats obtenus à partir des droites de corrélation linéaire résultantes de l'étalonnage, le calcul prend en compte la précision des mesures.

Le calcul de la précision de l'étalonnage a été fait à travers un programme disponible au LTHE. et développé pour des mesures de teneurs en eau sur le terrain (Vauclin et al., 1983).

La corrélation linéaire réelle entre deux variables x et y , est

$$y = a + bx + \varepsilon \quad (4.1)$$

où a et b sont l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, respectivement, et ε est l'erreur d'estimation, qui sont inconnues.

Pour chaque point (x_i, y_i) , un erreur d'estimation ε_i est commise. La méthode de calcul d'erreur consiste, alors, à chercher la meilleure droite de telle façon que la somme de ε_i^2 , pour les n points considérés, soit minimale.

Les coefficients a et b sont affectés d'une incertitude estimée par leurs variances, σ_a^2 et σ_b^2 , calculables à partir des points (x_i, y_i) .

Les calculs des valeurs expérimentales de y_{exp} , à partir de x_{exp} , sont affectés d'une erreur chiffrable par la variance $\sigma_{y_{\text{exp}}}^2$, qui dépend à la fois des variances de a et b et de la variance sur x_{exp} (Annexe 3).

Pour le KCl, la mesure de la concentration est faite par titration. On considère que la valeur de l'écart-type est égale à la précision de la mesure du volume de titration, $\sigma_v = 0,05$ ml.

Pour le PCP, l'erreur de mesure est estimée comme étant due à la dérive électronique avec le temps, à la résolution de l'appareil, et de plus à la précision de mesure de la hauteur du pic de spectre UV. L'effet de dérive a été testé, et peut être considéré comme nul. La répétitivité des lectures a été faite sur 5 spectres de chaque échantillon d'étalonnage. L'écart-type expérimental a été alors, considéré comme celui dû à l'imprécision de la mesure des hauteurs, soit 0,05 cm.

4.2.2. Etude d'erreur sur la variation du volume de pore écoulé

Les courbes de sortie sont obtenues en recueillant des volumes d'échantillons discrets. Les erreurs sur le nombre de volumes de pore écoulés sont données par les erreurs commises sur le volume évalué à partir des tubes et sur le volume d'eau (Annexe 3).

Les erreurs de mesure sur chaque tube sont liées à des erreurs de pesée. Cette erreur rapportée au volume est de 0,05 ml. Pour le volume infiltré V_0 , l'erreur de mesure, elle aussi rapportée au volume, a été considérée comme la moitié de la différence de la pesée de la colonne au début et à la fin de l'essai soit, 2 ml. Cette erreur est plus forte que l'imprécision de la balance estimé à 0,1g.

4.2.3. Calcul des courbes d'erreur maximale et minimale

La courbe de sortie du soluté est donnée par les mesures expérimentales, affectées des incertitudes sur la mesure de concentration et sur le nombre de volumes de pore écoulés.

Chaque point $(C/C_0; V/V_0)$ de la courbe d'élution est inséré dans une aire d'erreur rectangulaire (figure 4.1a).

Les courbes d'erreur maximale et minimale ont été construites avec l'objectif d'estimer un majorant de l'erreur possible sur la quantité de soluté récupéré par rapport à celle introduite (taux de récupération). Pour cela, on a pris les points de l'aire d'erreur qui fournissent un encadrement des courbes expérimentales, comme illustré par la figure 4.1b. Ceci est un choix arbitraire qui repose sur l'ordre de grandeur de la précision des mesures de la concentration.

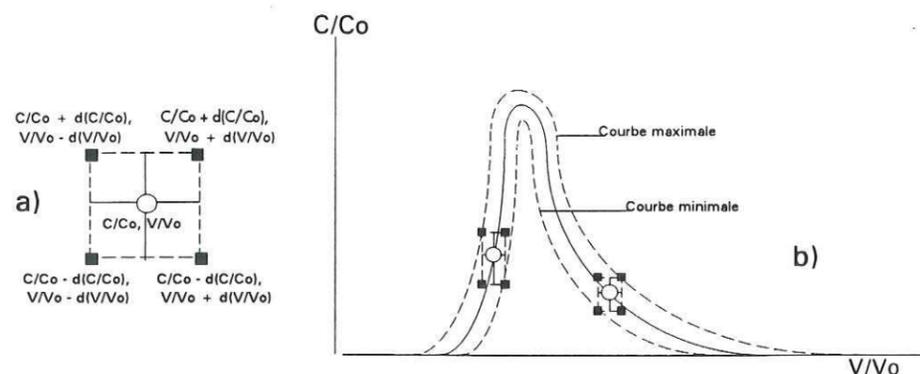


Figure 4.1 - Construction des courbes d'erreur maximale et minimale affectant les valeurs expérimentales.

4.3. EVALUATION DES PARAMETRES POUR LE SABLE

Mermoud (1992) présente des relations caractéristiques pour des paramètres de modèles de transferts de solutés dans des milieux poreux. Ces relations sont fortement dépendantes de la structure du sol, de la nature du milieu et des conditions d'écoulement.

Chen et al. (1992) ont estimé des paramètres décrivant correctement les courbes d'élution dans des milieuxensemencés de bactéries.

Dans la gamme de concentrations normalement présentes dans les eaux naturelles, l'adsorption de plusieurs polluants organiques hydrophobes par la phase solide des sols peut être décrite par une isotherme linéaire (Briggs, 1981; Chiou et al., 1979; Curtis et al., 1986; Schellenberg et al., 1984).

Dans cette acceptation, les paramètres adimensionnels du modèle numérique sont: Pe , $R_1 = R$, $\beta_1 = \beta$, $\omega_1 = \omega$, ψ et ϕ (cf. tableaux 3.1.1 et 3.1.2).

Les conditions expérimentales imposent v et θ . Les différents essais ont montré des taux de récupération inférieurs ou égaux à 100%, ce qui nous amène à supposer que le terme de production est nul ($\phi = 0$). Les paramètres dimensionnels à évaluer sont alors: D_{ap} , K , θ_m (f ou F), α et μ .

4.3.1. Les paramètres hydrodynamiques

Ils comprennent le coefficient de dispersion hydrodynamique D_{ap} , la teneur en eau mobile θ_m et le coefficient d'échange α .

4.3.1.1. Le coefficient de dispersion hydrodynamique

L'évaluation expérimentale de D_{ap} peut être obtenue par le déplacement unidirectionnel à une vitesse constante d'un traceur à travers une colonne remplie d'un matériau poreux (Fried et Combarous, 1971).

Si à un temps donné, le profil de concentration est décrit par une fonction de distribution normale, l'écart-type σ peut être extrait du graphique de concentrations en fonction de la distance z (figure 4.2).

La zone de transition est définie comme la différence entre les valeurs de z correspondant à $C/C_0 = 0,16$ et à $C/C_0 = 0,84$,

$$e = 2\sigma = z_{0,16} - z_{0,84} = 2(2D_{ap}t)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$d'où \quad D_{ap} = \frac{(z_{0,16} - z_{0,84})^2}{8t} \quad (4.4)$$

Pour des mesures faites au cours du temps pour une position invariable,

$$D_{ap} = \frac{1}{8} \left[\frac{(z - vt_{0,16})}{\sqrt{t_{0,16}}} - \frac{(z - vt_{0,84})}{\sqrt{t_{0,84}}} \right]^2 \quad (4.5)$$

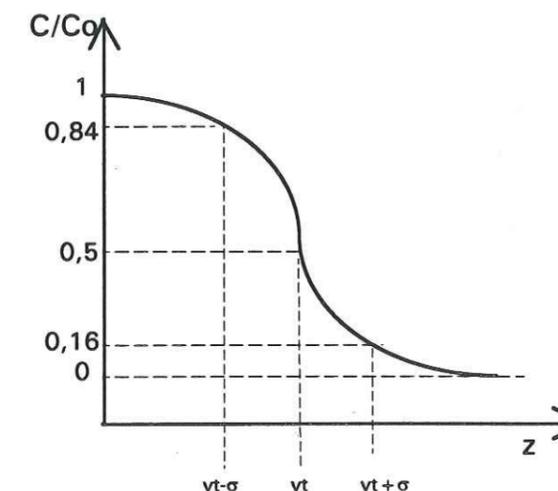


Figure 4.2 - Le profil de concentrations décrit par une fonction erreur.

Le temps adimensionnel étant donné par $T = V/V_0 = vt/L$, la relation (4.5) peut être écrite comme:

$$D_{ap} = \frac{1}{8} \left[\frac{L \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)_{0,16} \right)}{\sqrt{\frac{L}{v} \left(\frac{V}{V_0} \right)_{0,16}}} - \frac{L \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)_{0,84} \right)}{\sqrt{\frac{L}{v} \left(\frac{V}{V_0} \right)_{0,84}}} \right]^2 \quad (4.6)$$

L'expression (4.6) a été utilisée pour l'évaluation de D_{ap} dans les différentes expériences avec le KCl.

Pour les courbes de sortie du PCP, une relation du type

$$D_{ap} = D^* + \lambda v \quad (4.7)$$

obtenue pour le KCl, a été utilisée. Les valeurs trouvées par ajustement des coefficients par la méthode des moindres carrés sont $D^* = 0,065 \text{ cm}^2\text{h}^{-1}$ et $\lambda = 0,029 \text{ cm}$, avec un coefficient de corrélation $r = 0,97$. Il a été supposé que le coefficient de diffusion moléculaire du PCP a la même valeur que celui du chlorure dans l'eau libre ($D_{o_{cr}} = 0,0749 \text{ cm}^2\text{h}^{-1}$; Cussler, (1984) dans Freyberg, 1986).

Les essais au KCl ont été conduits à des débits moyens de 4, 12, 40 et 80 ml h^{-1} . Les valeurs limites trouvées pour le nombre de Péclet moléculaire, étant 0,125 et 3, elles correspondent à la zone de superposition b (figure 1.6).

4.3.1.2. La teneur en eau mobile

Gaudet (1978) a établi expérimentalement, pour un sable, une relation entre la teneur en eau mobile θ_m et la teneur en eau totale θ dans le milieu. A partir de l'ajustement des paramètres du modèle à deux fractions d'eau pour différentes conditions d'essais, il a obtenu la relation empirique suivante:

$$\theta_m = \theta - \left(\frac{C}{A + \theta^B} + D \right) \quad (4.8)$$

avec

$$\begin{aligned} A &= 0,82539 \cdot 10^{-12} \\ B &= 0,18776 \cdot 10^2 \\ C &= 0,57778 \cdot 10^{-13} \\ D &= 0,500 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Pour le traceur, puisque $K=0$, β devient un paramètre hydrodynamique, $\beta = \theta_m/\theta$ (cf. § 3.1.1).

4.3.1.3. La fraction de sites en équilibre f'

Nous avons considéré dans une première approximation, que f' est donné par la relation (Nkeddi-Kizza et al., 1984; Leij et Dane, 1992) (cf. § 3.1.1):

$$f' = f = \theta_m/\theta \quad (4.9)$$

4.3.1.4. Le coefficient d'échange α

L'estimation du coefficient d'échange α est la plus délicate.

Dans un premier temps, α a été estimé à travers l'équation (3.3). Si les particules sont assimilées à des sphères, et le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau libre à celui du chlorure, l'équation (3.3) devient:

$$\alpha = \frac{D_{o_{cr}}}{\delta} \frac{6}{d_p} \frac{\theta_m}{\theta} \quad (4.10)$$

où $\frac{\theta_m}{\theta} = 1 - \frac{\theta_m}{\theta}$;

d_p le diamètre moyen des particules (0,018 cm);

$D_{o_{cr}} = D_{o_{PCP}} = 0,0749 \text{ cm}^2\text{h}^{-1}$;

δ l'épaisseur de la couche limite, obtenue à travers l'équation (3.7):

$$\delta = \frac{d_p}{2 + 1,8 \left(\frac{\rho_L d_p v}{\mu_L} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_o} \right)^{1/3}} \quad (4.11)$$

où ρ_L est la masse volumique de la phase liquide (considérée égale à celle de l'eau, 1 g cm^{-3});

μ_L est la viscosité dynamique de la phase liquide, considérée comme non affectée par la présence du soluté, et égale à celle de l'eau, $36 \text{ g cm}^{-1}\text{h}^{-1}$.

La valeur de α estimée pour les diverses expériences varie de $49,59 \text{ h}^{-1}$ à $107,44 \text{ h}^{-1}$ (soit, ω varie de 12400 à 1050, respectivement).

Une deuxième estimation a été faite en définissant (Chen et al., 1992):

$$\alpha = \frac{D_o}{\delta} \frac{A_p \rho_d}{m_p} \frac{\theta_m}{\theta} \quad (4.12)$$

où A_p est l'aire de la particule, πd_p^2 , (cm^2);

ρ_d est la masse volumique sèche de la particule, (g cm^{-3});

m_p est la masse d'une particule (g).

Dans ce cas les valeurs de α varient de 9,97 h⁻¹ à 39,42 h⁻¹, avec des valeurs de ω de 2492 à 384. La plus grande partie des expériences se situent à des valeurs de $Re < 1,6 \cdot 10^{-3}$, dont les valeurs extrêmes sont $2,61 \cdot 10^{-4}$ et $6,25 \cdot 10^{-3}$. En ce qui concerne la teneur en eau, les valeurs mesurées à la saturation sont souvent supérieures à $0,35 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$. Les vitesses d'écoulement sont petites et associées à de faibles teneurs en eau, l'échange de soluté entre l'eau mobile et immobile est pratiquement instantané dans certaines expériences (Coats et Smith, 1964). Ceci se traduit par des courbes de sortie presque symétriques. Apparaît alors un problème numérique: le schéma n'autorise pas d'utiliser des valeurs de ω supérieures à celle dans une gamme de 5 à 20. Dans ces cas de figure ($\theta_m \rightarrow \theta$ et vitesse faible) nous avons choisi de conserver le modèle à deux fractions d'eau (ou deux sites d'adsorption) pour expliquer les apparitions déphasées de traceur, sachant que l'échange est à cinétique très rapide. La sensibilité du paramètre ω devient négligeable, et la valeur numérique choisie n'est importante que pour assurer la stabilité du schéma numérique.

Ce problème est inexistant dès que la fraction mobile devient plus faible ou que les traînées sont plus importantes.

4.3.2. Les paramètres physico-chimiques

L'estimation des paramètres physico-chimiques a été faite en utilisant les courbes expérimentales de sortie. Pour l'obtention de la quantité de soluté récupérée et du facteur de retard, on a calculé les moments d'ordre zéro et l'une des courbes de restitution du soluté.

4.3.2.1. Calcul des moments

Les propriétés de la distribution de concentration $C(L,t)$ comme résultat d'un créneau de soluté peuvent être décrites par ses moments temporels. Indépendamment du modèle de transport utilisé, il sont définis (Villiermaux, 1982; Sardin et al., 1991) par:

$$m_p(L) = \int_0^{\infty} t^p C(L,t) dt \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (4.13)$$

où m_p est le moment d'ordre p ;
 t le temps (h);
 $C(L,t)$ la distribution de concentration à la sortie de la colonne (g cm^{-3}).

Le moment absolu est donné par

$$\mu_p = \frac{m_p(L)}{m_0(L)} = \frac{\int_0^{\infty} t^p C(L,t) dt}{\int_0^{\infty} C(L,t) dt} \quad (4.14)$$

Le taux de récupération d'un soluté à la sortie de la colonne peut être obtenu du rapport entre les moments d'ordre zéro aux positions $z=0$ et $z=L$ (Villiermaux, 1981).

$$\mu_0 = \frac{m_0(L)}{m_0(0)} = \frac{\int_0^{\infty} C(L,t) dt}{\int_0^{\infty} C(0,t) dt} \quad (4.15)$$

qui est le rapport entre l'aire sous le pic de la courbe de sortie et l'aire du créneau.

Le premier moment absolu de la courbe d'élution représente le temps de séjour moyen. Pour un créneau de soluté, le temps de séjour peut être obtenu à partir des signaux d'entrée et de sortie:

$$\bar{t} = \bar{t}(L) - \bar{t}(0) \quad (4.16)$$

où $\bar{t}(0)$ est la moitié de la durée du créneau (h).

Les calculs ont été faits directement sur les courbes expérimentales de sortie, par intégration numérique. Le temps de séjour moyen adimensionnel est alors calculé selon:

$$\bar{T}(z=1) = \frac{\sum_{i=1}^n T(C/C_0) \Delta T}{\sum_{i=1}^n (C/C_0) \Delta T} - \frac{\Delta T_{\text{pulse}}}{2} \quad (4.17)$$

où $\bar{T}(z=1)$ est le temps de séjour moyen adimensionnel à la sortie de la colonne;

- T est le temps adimensionnel qui s'est écoulé depuis le début de l'essai;
- ΔT l'intervalle de temps adimensionnel entre deux échantillons recueillis;
- ΔT_{pulse} la durée adimensionnelle du créneau;
- i le numéro de l'échantillon;
- n le nombre d'échantillons.

4.3.2.2. Le coefficient d'adsorption K

Le facteur retard peut être défini par le rapport

$$R = \frac{\bar{T}_{PCP}}{\bar{T}_{cr}} \quad (4.18)$$

Comme les vitesses relatives aux essais du PCP ne sont pas exactement celles des essais au KCl, une relation du type:

$$\bar{T}_{cr} = a + b / v \quad (4.19)$$

a été utilisée pour les différentes séries d'expériences. Les coefficients de corrélation r ont été toujours supérieurs à 0,99. Ces valeurs ont été rapportées aux vitesses moyennes d'écoulement du PCP.

Avec la valeur de R, le coefficient d'adsorption K peut être obtenu (cf. tableau 3.1.1) par:

$$K = (R - 1) \frac{\theta}{\rho_d} \quad (4.20)$$

4.3.2.3. La constante de la vitesse de disparition du premier ordre

Une réaction cinétique irréversible du premier ordre peut se produire dans la phase mobile, dans la phase immobile ou dans les deux. Le cas le plus simple est celui d'une disparition dans la phase mobile, qui produit un pic dans la courbe de sortie dont la hauteur est réduite dans le rapport μ_0 , soit le rapport entre les masses récupérées et injectées. Ce pic n'est ni déplacé (le temps de séjour reste constant), ni déformé, par rapport au pic d'une courbe de sortie sans réaction (Villiermaux, 1981).

La loi cinétique du premier ordre est:

$$r = \mu C \quad (4.21)$$

où r est la vitesse de réaction ($\text{g cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$);

μ est la constante de vitesse de réaction (h^{-1}).

Le rapport entre les quantités recueillie m_R et injectée m_0 est:

$$\mu_0 = \frac{m_R}{m_0} = \left[1 + \frac{2\mu\bar{t}}{Pe} \right]^{-Pe} \quad (4.22)$$

Si le nombre de Péclet Pe est grand (> 10) (Schweich et Sardin, 1986; Sardin et al., 1991), la variation du temps de séjour (au moyen du débit, par exemple), montre une dépendance exponentielle du taux de restitution:

$$\frac{m_R}{m_0} = \exp(-\mu\bar{t}) \quad (4.23)$$

soit

$$\mu = \frac{-\ln(m_R / m_0)}{\bar{t}} \quad (4.24)$$

4.4. RESULTATS OBTENUS SUR LE SABLE SATURÉ

4.4.1. Le traceur

Des courbes d'erreurs ont été calculées pour l'évaluation de la précision sur la quantité de KCl récupérée en sortie de colonne.

Sur le traceur il a été observé les effets de:

- la vitesse moyenne d'écoulement;
- la taille du créneau;
- la variation du lot de sable;
- la présence de PCP dans la solution de KCl.

4.4.1.1. Courbes d'erreur

Les courbes d'erreur sur le KCl ont été obtenues pour un créneau de 0,957 volumes de pore, à la vitesse moyenne de $0,642 \text{ cm h}^{-1}$. Comme le montre la figure 4.3, les courbes maximale et minimale sont proches de la courbe de réponse expérimentale observée. Cela traduit une faible erreur sur le taux de récupération ($\pm 4\%$). L'écart-type dû au nombre de volumes de pore varie de 0,44% à 1,3%, depuis le début jusqu'à la fin de l'essai. Ceux qui sont dus à la concentration varient de 1,8% pour des valeurs de C/C_0 proches de 1, à 100% pour des valeurs proches de zéro.

4.4.1.2. Effet de la vitesse

Sur la figure 4.4 on peut observer l'effet de la variation de la vitesse moyenne d'écoulement sur les courbes de sortie du KCl. On peut voir, clairement, une variation de l'inclinaison de la partie montante des courbes. Lorsque la vitesse augmente, la montée devient plus raide, ce qui traduit une prépondérance de la convection par rapport à la dispersion (Pe devient plus grand). Les variations de la hauteur et de la largeur du pic de sortie ne sont dues qu'à la variation du nombre de volumes de pore injectés (taille du créneau variant d'un essai à l'autre).

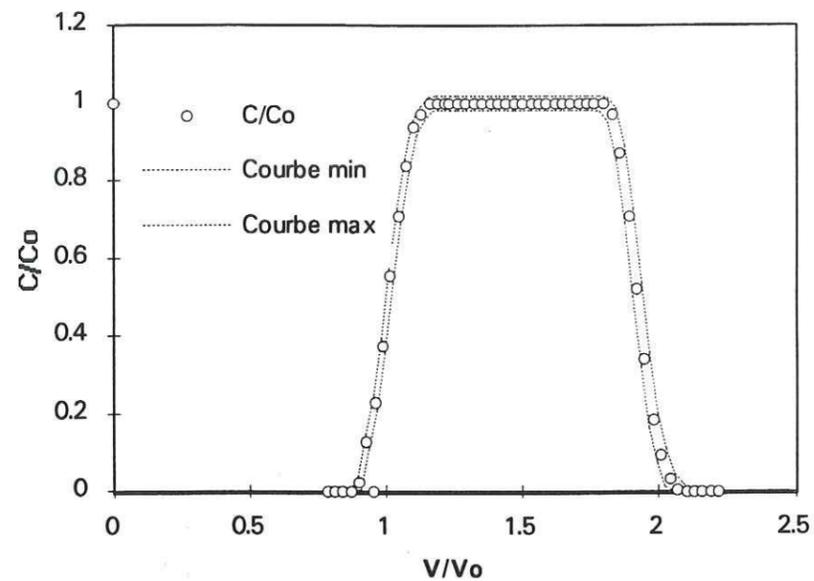


Figure 4.3 - Calcul d'erreur sur un créneau de KCl.

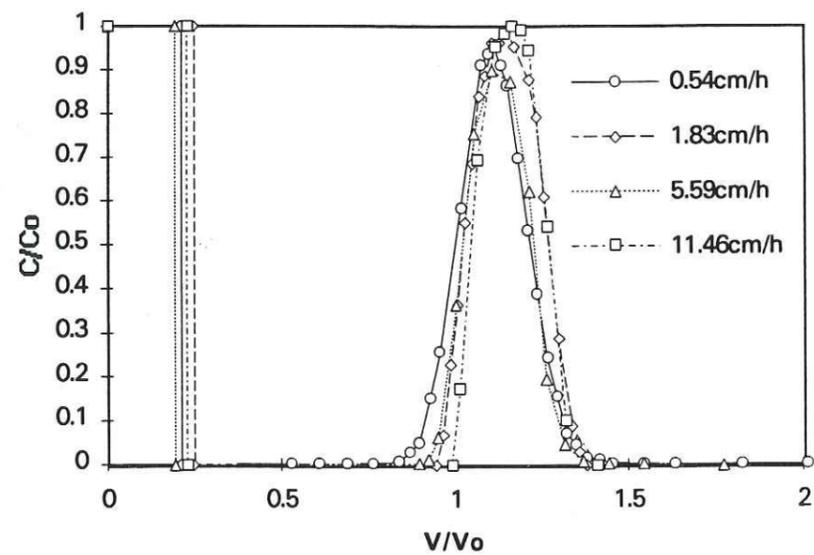
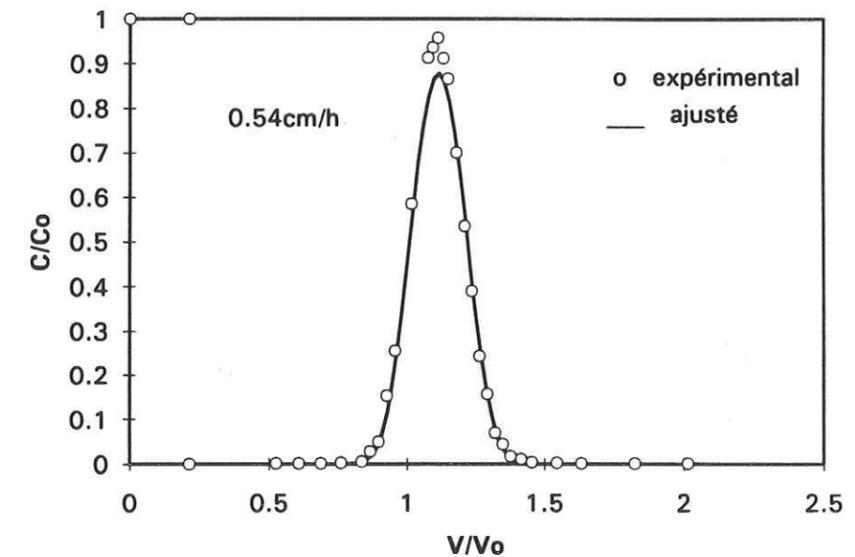


Figure 4.4 - Courbes expérimentales de sortie du KCl pour différentes valeurs de la vitesse moyenne.

Les figures suivantes (4.5 à 4.8), présentent les ajustements numériques aux valeurs expérimentales. Le tableau 4.4.1 donne les valeurs correspondantes des paramètres.

A partir du tableau 4.4.1, on observe que R , β restent pratiquement constants. La variation de ω n'est pas significative car les résultats obtenus rentrent dans une gamme de valeurs qui sont représentatives du caractère instantané du transfert de soluté. Pour un traceur, n'intéragissant pas avec la matrice solide, on s'attend à ce que les courbes de sortie en milieu saturé, en absence de l'eau immobile, passent par le point $(0,5 C/C_0, 1 V/V_0)$, soit $R = 1$. Nous considérons que les valeurs de R ajustées, augmentant très légèrement avec la vitesse, ne signifient pas qu'il existe une adsorption, mais que le déplacement de la courbe expérimentale vers la droite du point $(0,5;1)$ peut être dû à des erreurs de mesure du nombre de volumes de pore et/ou de la concentration.

Figure 4.5 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie du KCl à $0,54 \text{ cm h}^{-1}$.

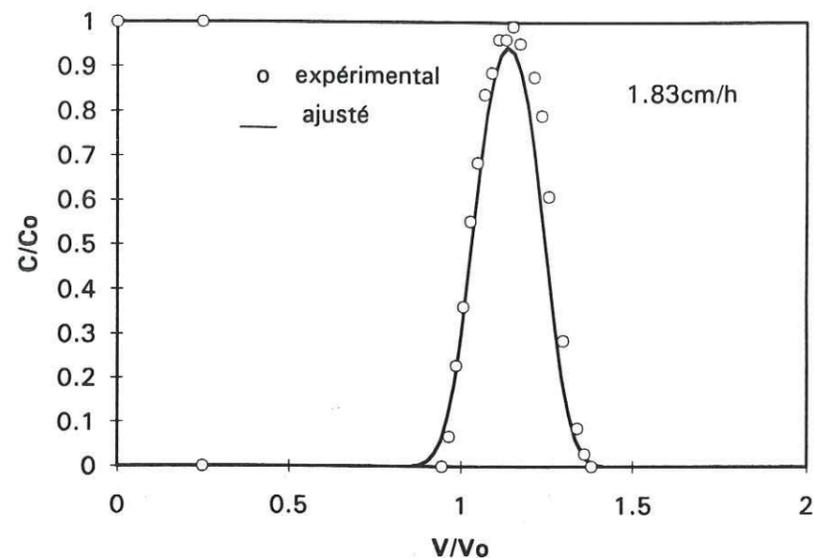


Figure 4.6 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie du KCl à $1,83 \text{ cm h}^{-1}$.

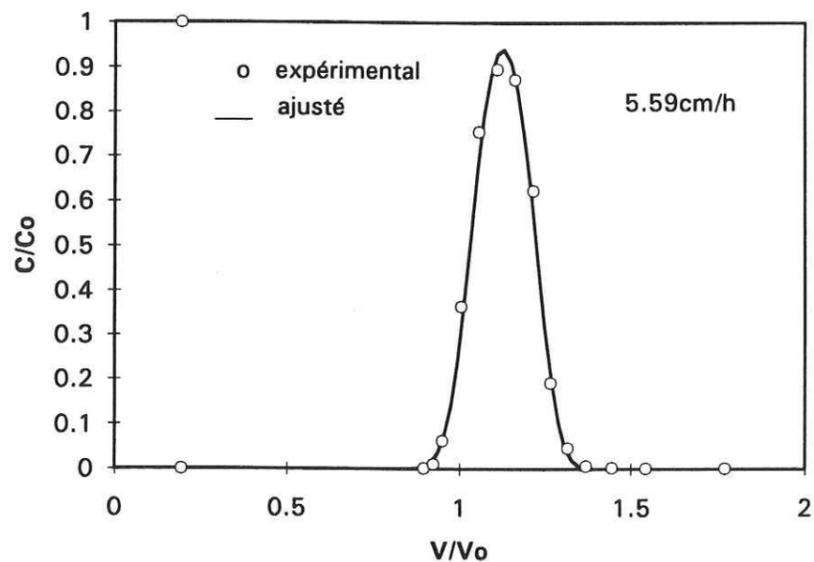


Figure 4.7 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie du KCl à $5,59 \text{ cm h}^{-1}$.

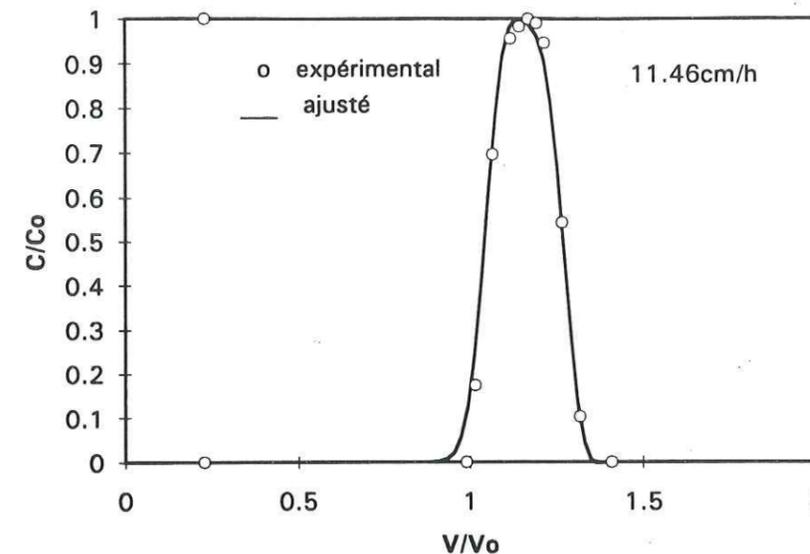


Figure 4.8 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie du KCl à $11,46 \text{ cm h}^{-1}$.

TABLEAU 4.4.1 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du KCl à différentes vitesses.

essai	1G21	1G34	1G14	1G39
$v \text{ (cm h}^{-1}\text{)}$	0,54	1,83	5,59	11,45
Créneau	0,213	0,216	0,194	0,228
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	426,2	647,2	792,7	1354,9
R	1,01	1,03	1,03	1,04
β	0,985	0,985	0,985	0,986
ω	10	20	50	20
Paramètres dimensionnels correspondants				
$D_{ap} \text{ (cm}^2\text{h}^{-1}\text{)}$	0,055	0,124	0,310	0,371
$K \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	0,002	0,006	0,006	0,008
$\theta_m \text{ (cm}^3\text{cm}^{-3}\text{)}$	0,345	0,340	0,335	0,358
$\alpha \text{ (h}^{-1}\text{)}$	∞	∞	∞	∞

La valeur de β est également constante avec la vitesse, montrant ainsi qu'elle ne dépend que de la teneur en eau du sable.

En ce qui concerne le coefficient d'échange ω , les valeurs utilisées pour les calculs et indiquées dans le tableau 4.4.1, correspondent à des valeurs

suffisamment grandes pour garantir que l'échange eau mobile-eau immobile est instantané.

Les valeurs ajustées, données tableau 4.4.1, étant proches de leurs valeurs évaluées (cf. § 4.3), nous considérons que les courbes expérimentales du KCl sont bien décrites par ces paramètres.

On peut en conclure que la vitesse n'a d'influence que sur l'étalement de la courbe de sortie du KCl. Sa forme, symétrique, aussi bien que la quantité récupérée ne changent pas significativement avec la vitesse.

4.4.1.3. Effet de la taille du créneau

L'influence de la taille du créneau a été étudiée pour deux vitesses: $0,63 \text{ cm h}^{-1}$ et de $1,9 \text{ cm h}^{-1}$ (figures 4.9 et 4.10). Les paramètres ajustés sont reportés dans le tableau 4.4.2.

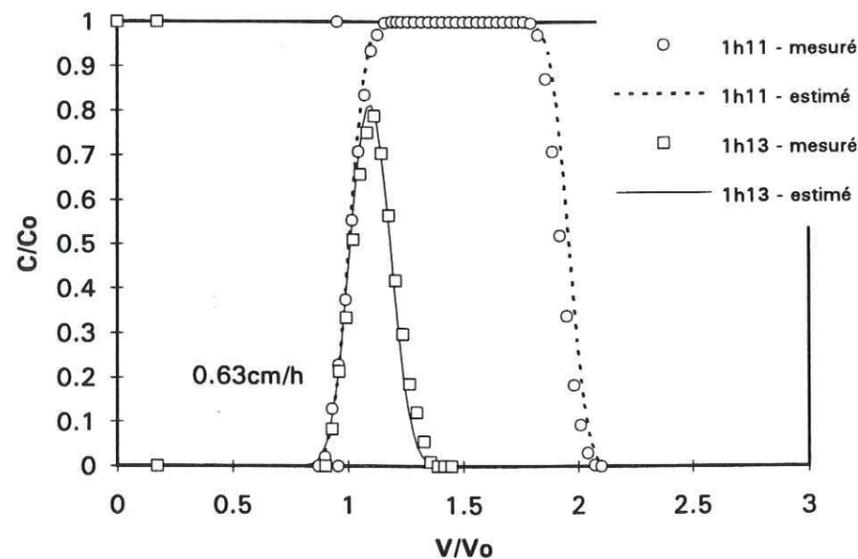


Figure 4.9 - Effet de la taille du créneau sur la courbe de sortie du KCl à $0,63 \text{ cm h}^{-1}$.

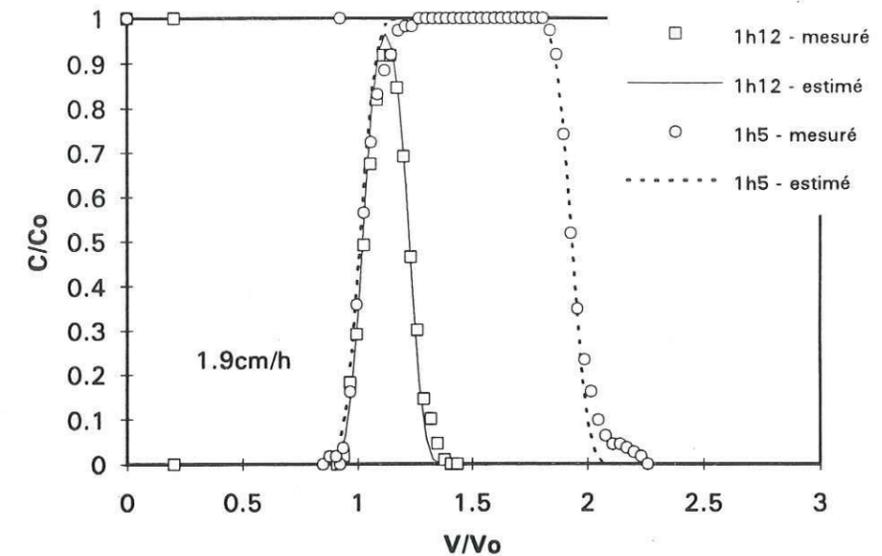


Figure 4.10 - Effet de la taille du créneau sur la courbe de sortie du KCl à $1,9 \text{ cm h}^{-1}$.

TABLEAU 4.4.2 - Estimation des paramètres pour les courbes de sortie du KCl relatives à des créneaux de taille différente.

essai	1H11	1H13	1H5	1H12
$v \text{ (cm h}^{-1}\text{)}$	0,62	0,64	1,91	1,85
Créneau	0,957	0,175	0,923	0,203
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	593,4	461,7	738,6	893,6
R	1,01	1,01	1,01	1,01
β	0,982	0,982	0,982	0,982
ω	20	20	20	20
Paramètres dimensionnels correspondants				
$D_{ap} \text{ (cm}^2\text{h}^{-1}\text{)}$	0,034	0,044	0,083	0,066
$K \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	0,002	0,002	0,002	0,002
$\theta_m \text{ (cm}^3\text{cm}^{-3}\text{)}$	0,293	0,293	0,292	0,294
$\alpha \text{ (h}^{-1}\text{)}$	∞	∞	∞	∞

On observe que la taille du créneau n'a pas d'effet sur les courbes de sortie, où les fronts montants sont confondus. Ceci est confirmé par les paramètres optimisés, qui sont très répétitifs, sauf pour le débit et la teneur en eau, qui affectent la valeur du nombre de Péclet, et par conséquent, celle de D_{ap} .

4.4.1.3. Effet de la qualité du sable

Des expériences ont été menées sur deux lots différents du sable de Fontainebleau, qui ont généré deux séries d'essais (1G et 1H). Ces lots ont la même granulométrie (150 à 210 μm) et ont été mis en place à des masses volumiques sèches très proches (1,742 g cm^{-3} pour la série 1G et 1,764 g cm^{-3} pour la série 1H). La comparaison entre les deux lots a été possible aux vitesses moyennes de 0,6 cm h^{-1} et de 1,84 cm h^{-1} (figures 4.11 et 4.12).

Sur le tableau 4.4.3 on observe que les valeurs de Pe sont très proches pour la vitesse la plus faible. En effet, la figure 4.11 montre que les fronts montants se confondent. La différence observée entre les créneaux 1G34 et 1H12, à la vitesse de 1,84 cm h^{-1} (figure 4.12), n'est due qu'à la taille du créneau, et la variation observée sur le front montant est dans la fourchette d'erreur calculée (cf. figure 4.3).

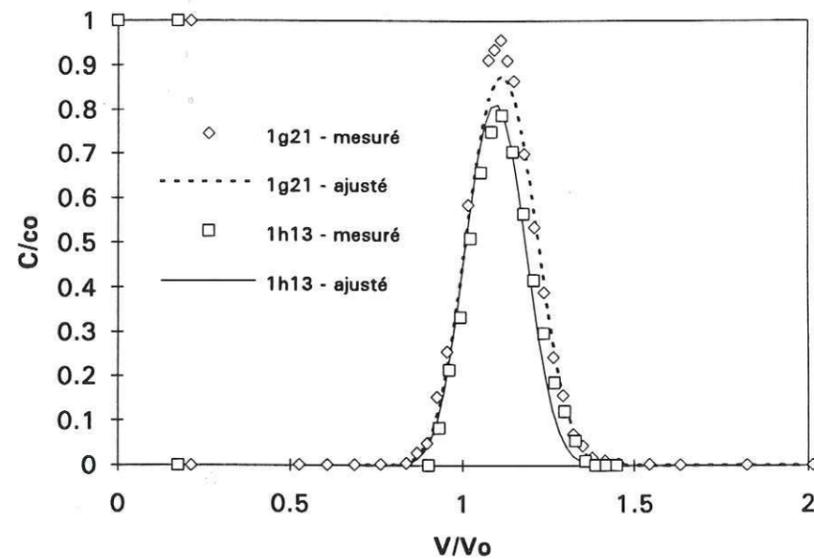


Figure 4.11 - Effet du lot de sable sur les courbes de sortie du KCl, à la vitesse de pore de 0,6 cm h^{-1} .

Etant donné que la teneur en eau mobile pour la série 1H est plus faible, on s'attendrait à des valeurs de D_{ap} plus fortes que celles de la série 1G. Cela n'a pas été confirmé. La série 1G a atteint des teneurs en eau totales de 0,36 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$, et la série 1H n'a jamais dépassé la valeur de 0,31 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$. Cela ne peut être dû qu'à des conditions opératoires.

Nous concluons que les deux lots de sable ne montrent pas de différences significatives, et peuvent être considérés comme hydrodynamiquement équivalents.

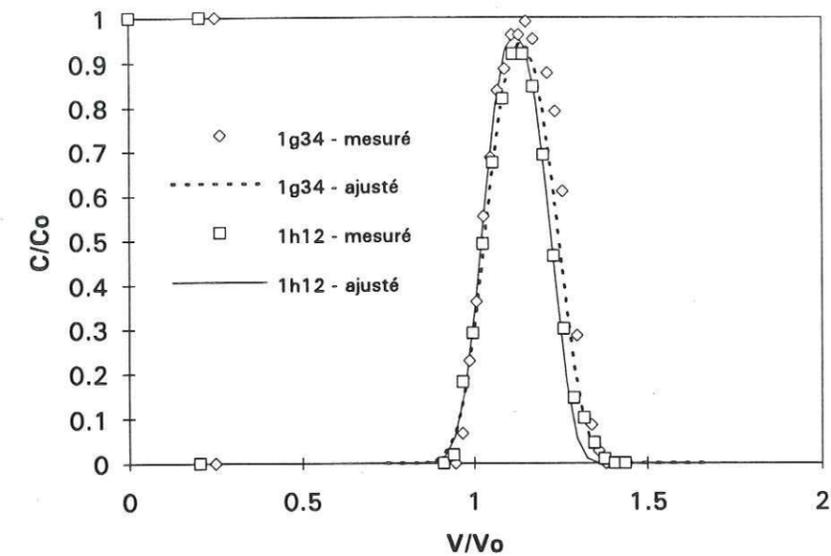


Figure 4.12 - Effet du lot de sable sur les courbes de sortie du KCl, à la vitesse de pore de 1,84 cm h^{-1} .

TABLEAU 4.4.3 - Effet du lot de sable sur les courbes de sortie du KCl, à différentes vitesses.

essai	1G21	1H13	1G34	1H12
v (cm h^{-1})	0,54	0,64	1,83	1,85
Créneau	0,213	0,175	0,216	0,203
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	426,2	461,7	647,2	893,6
R	1,01	1,01	1,03	1,01
β	0,985	0,982	0,985	0,982
ω	10	20	20	20
Paramètres dimensionnels correspondants				
D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	0,055	0,044	0,124	0,066
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,002	0,002	0,006	0,002
θ_m ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,345	0,293	0,340	0,294
α (h^{-1})	∞	∞	∞	∞

4.4.1.4. Effet de la présence de PCP dans la solution de KCl

Des créneaux avec des solutions de KCl à 1g l^{-1} et du PCP à 10 mg kg^{-1} ont été injectés dans la colonne. Les fronts montants de KCl ne sont pas affectés par la présence de PCP en solution comme le montre la figure 4.13.

L'addition de PCP ne change pas le comportement du KCl, qui présente des valeurs des paramètres pratiquement constants.

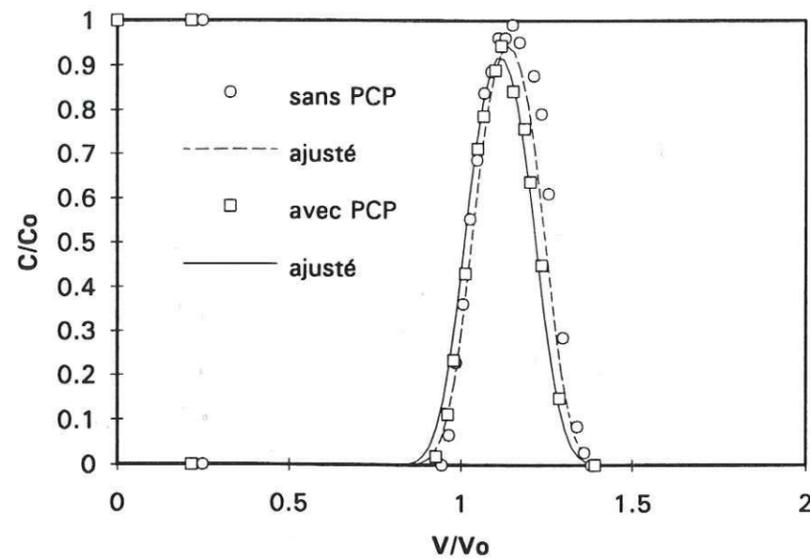


Figure 4.13 - Effet du PCP sur la courbe de sortie du KCl.

Les paramètres ajustés sont donnés dans le tableau suivant:

TABLEAU 4.4.4 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du KCl avec et sans ajout de PCP.

essai	1G34-sans PCP	1G27-avec PCP
v (cm h^{-1})	1,83	1,48
Créneau	0,216	0,208
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	647,2	571,0
R	1,03	1,01
β	0,985	0,986
ω	20	20
Paramètres dimensionnels correspondants		
D_{ap} (cm^2h^{-1})	0,124	0,114
K (cm^3g^{-1})	0,006	0,002
θ_m ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$)	0,345	0,348
α (h^{-1})	∞	∞

4.4.1.5. Etude de sensibilité

Des valeurs de ω trop grandes ou trop petites produisant des courbes de sortie symétriques, une étude a été faite pour des valeurs extrêmes (10^{-7} et 50) de ce paramètre. Comme données expérimentales on a utilisé la courbe de sortie de l'expérience 1G14 du paragraphe 4.4.1.2. L'ajustement des paramètres est donné dans le tableau 4.4.5 et dans la figure 4.14.

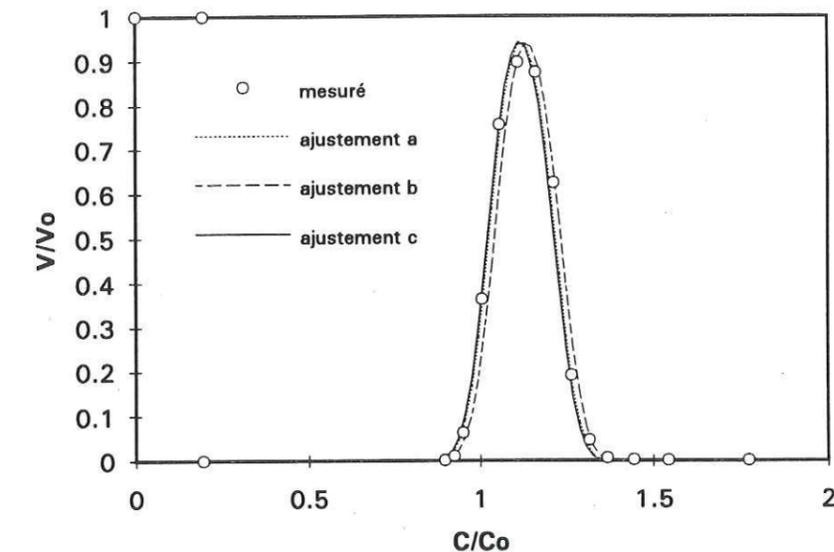


Figure 4.14 - Solutions pour un essai de KCl à des valeurs extrêmes de ω .

TABLEAU 4.4.5 - Différents ajustements des paramètres sur les courbes de sortie du KCl.

essai	ajustement a	ajustement b	ajustement c
Paramètres adimensionnels ajustés			
R	1,04	1,04	1,02
ω	10^{-7}	50	50

Pour les valeurs de $Pe = 792,7$; $\beta = 0,985$ et Créneau = 0,194 maintenues constantes, on observe que des valeurs très différentes de ω produisent des courbes qui sont très proches. Dans la condition expérimentale où la teneur en eau immobile est très faible, on peut dire que le problème a deux solutions. Les considérations physiques, soit la valeur estimée pour α , et par conséquent pour ω (cf. § 4.3.1.4), nous amène à privilégier la valeur la plus haute.

La figure 4.15 montre clairement qu'un β plus faible produit une solution différente pour chaque jeu de paramètres.

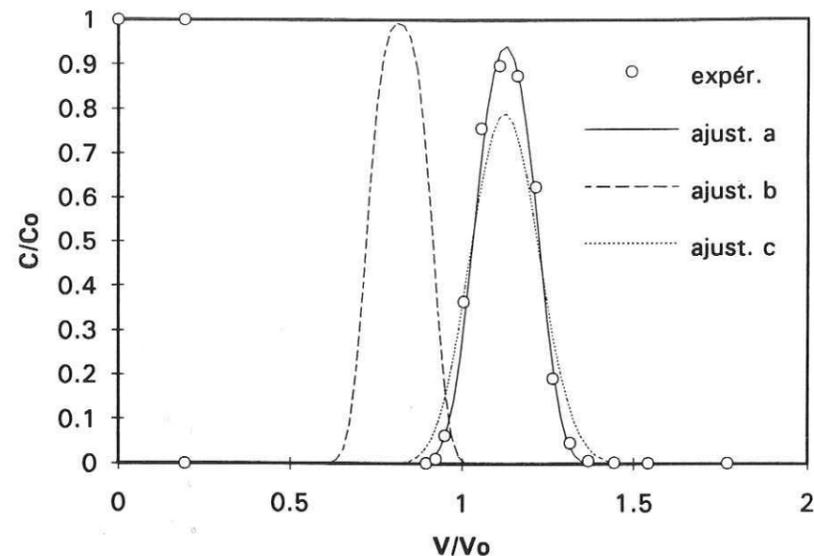


Figure 4.15 - Effet des valeurs extrêmes de ω pour différentes valeurs de β .

TABLEAU 4.4.6 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sensibilité à la sortie du KCl.

essai	ajustement a	ajustement b	ajustement c
Paramètres adimensionnels ajustés			
R	1,03	1,03	1,03
β	0,985	0,7	0,7
ω	50	10^{-7}	50

Des valeurs très petites de ω à $\beta = 0,7$ produisent un avancement des courbes par rapport au point $(0,5 C/C_0; 1 V/V_0)$ en conservant la hauteur maximale du pic. En revanche, une valeur très grande de ω pour $\beta = 0,7$ produit un effet retard et un abaissement de la hauteur du pic, ainsi qu'une diminution de la pente. Cela confirme l'existence d'une solution double pour des cas où θ_{im} est faible.

4.4.1.6. Comparaison entre paramètres estimés et ajustés

La comparaison entre paramètres estimés et ajustés est illustrée par la courbe de sortie de KCl, à $0,64 \text{ cm h}^{-1}$ donnée figure 4.16.

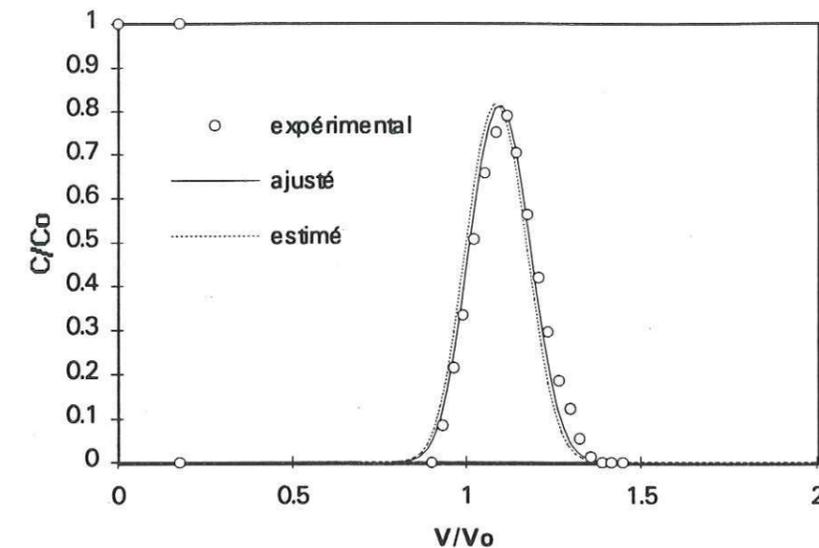


Figure 4.16 - Courbe de sortie du KCl calculée pour des valeurs de paramètres estimés et ajustés.

Les deux courbes ont été calculées avec les valeurs estimées de $Pe = 461,7$, $\beta = 0,982$ et $\omega = 20$. La valeur estimée de R est égale à 1, et la valeur ajustée 1,01.

On peut considérer que pour le KCl les valeurs estimées décrivent bien les courbes de sortie.

4.4.1.7. Conclusion

Les essais réalisés sur le sable saturé en eau ont montré que les courbes de sortie du KCl sont assez symétriques. Ceci est vrai pour une vitesse d'écoulement faible, avec des échanges de Cl^- instantanés entre l'eau mobile et l'eau immobile.

Les courbes du KCl passent au voisinage immédiat du point ($0,5 C/C_0$; $1 V/V_0$), bien que souvent légèrement décalées vers la droite. Ceci peut être dû à des incertitudes de mesure des volumes infiltrés.

L'influence de la vitesse sur ces courbes ne peut être observée que sur la valeur du nombre de Pe , qui influe sur l'inclinaison du front montant: une augmentation de vitesse provoque une augmentation de la pente, avec des valeurs de Pe plus fortes.

A travers les paramètres ajustés, on peut voir que β varie seulement en fonction de la teneur en eau totale de la colonne. La teneur en eau immobile est faible, et les valeurs trouvées pour β sont proches de 1.

La variation de la taille du créneau et le lot du sable n'ont pas d'influence sur les paramètres obtenus à partir des courbes de sortie du KCl. La présence d'un autre soluté (PCP) dans la solution de KCl ne montre pas non plus de modifications sur les courbes d'élution du traceur.

A l'exception de R , qui a été estimé à la valeur de 1, les paramètres affichés aux tableaux du § 4.4.1 sont ceux qui ont été estimés. L'ajustement des paramètres est en accord avec l'estimation faite.

Au travers des considérations énumérées ci-dessus, le KCl peut être assimilé à un bon traceur. Il fournit la connaissance des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux considéré.

4.4.2. Le PCP

4.4.2.1. Courbes d'erreurs

Les courbes d'erreurs sur le PCP ont été calculées, comme expliqué au §4.2.1, pour des valeurs de créneau de 0.3 et 0.961 V/V_0 à la vitesse de pore de $0,63 \text{ cm h}^{-1}$ (cf. figures 4.17 et 4.18). On observe un plus grand écart des courbes maximale et minimale par rapport à la courbe expérimentale du PCP que celui observé pour le KCl (cf. § 4.4.1.1).

La variation du taux de récupération pour le créneau de 0.3 V/V_0 de PCP est de 65,5% pour la courbe minimale, jusqu'à 100% pour la courbe maximale (avec 82% pour la courbe expérimentale). L'écart-type relatif aux volumes de pore varie de 0,59% à 1,34% du début à la fin de l'essai, et celui relatif à la concentration, de 2,7%, pour des valeurs de C/C_0 proches de 1, à 83,3%, pour C/C_0 proches de zéro.

Pour le créneau de 0.961 V/V_0 de PCP on obtenu des taux de récupération de 78% à 100,8%, pour les courbes minimale et maximale, respectivement (89,1%). Ils correspondent à un écart-type plus faible que celui relatif au créneau de 0.3 V/V_0 . Cette diminution de l'incertitude provient d'un plus grand poids des erreurs plus faibles, données par les concentrations situées au plateau de la courbe de sortie. La contribution des erreurs dues à la concentration sur le taux de récupération est de 8%. L'écart-type dû aux volumes de pore va de 0,24% à 1,52% du début à la fin de l'essai, tandis que pour la concentration on a une variation allant de 2,4%, pour des valeurs de C/C_0 proches de 1, à 52,5%, pour C/C_0 voisines de zéro.

On observe que la diminution de la taille du créneau contribue à l'augmentation des erreurs sur l'estimation de la récupération du soluté. De plus, on note que l'erreur d'estimation sur le PCP est bien plus importante ($\pm 18\%$ à 0.3 V/V_0 et $11,5\%$ à 0.961 V/V_0) que pour le KCl.

De meilleures estimations seraient possible, à la condition d'injecter une plus grande quantité de PCP dans la colonne, soit avec des concentrations élevées, soit avec des créneaux larges.

Un ajustement des paramètres a été effectué sur les courbes d'erreurs maximale et minimale pour l'essai relatif à 0,3 V/V_0 de PCP, figure 4.19.

Les valeurs correspondantes des paramètres, sont: $Pe = 647,4$; $R = 1,085$; $\beta = 0,95$ et $\omega = 0,5$. La valeur du coefficient ψ a varié: pour la courbe minimale $\psi_{\min} = 0,599$; pour la courbe expérimentale $\psi_{\text{exp}} = 0,254$ et pour la courbe maximale $\psi_{\max} = 0,025$.

Les valeurs des paramètres respectent la pente de la montée de la courbe (Pe), la position du centre de gravité du pic (R) et l'allure générale de la courbe (β, ω).

Il apparaît que les ajustements sur les courbes d'erreurs sont confondus à la montée et à la descente, la différence n'étant observée que sur la hauteur du pic. Ce comportement est caractéristique d'une disparition dans la phase mobile (cf. section 4.3.2.3).

Un ajustement plus fin de la "traînée" de la courbe maximale peut être obtenu, mais la variation de la paire de paramètres (β, ω) modifie l'allure de la courbe.

L'ajustement de la courbe minimale a été très difficile. Elle est étroite, et exhibe encore une légère "traînée". Il n'a pas été possible de trouver des combinaisons de valeurs capables de la représenter parfaitement, dans la gamme des valeurs physiquement admissibles.

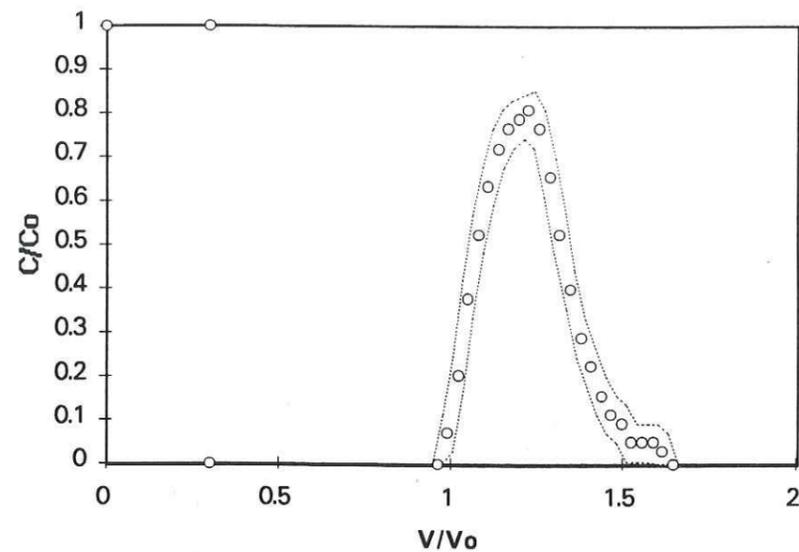


Figure 4.17 - Calcul d'erreur sur un créneau de 0.3 V/V_0 de PCP.

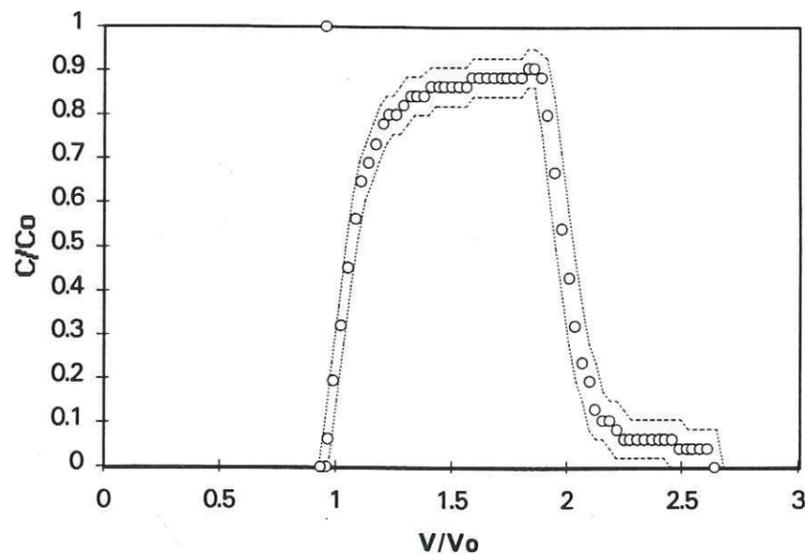


Figure 4.18 - Calcul d'erreur sur un créneau de 0.961 V/V_0 de PCP.

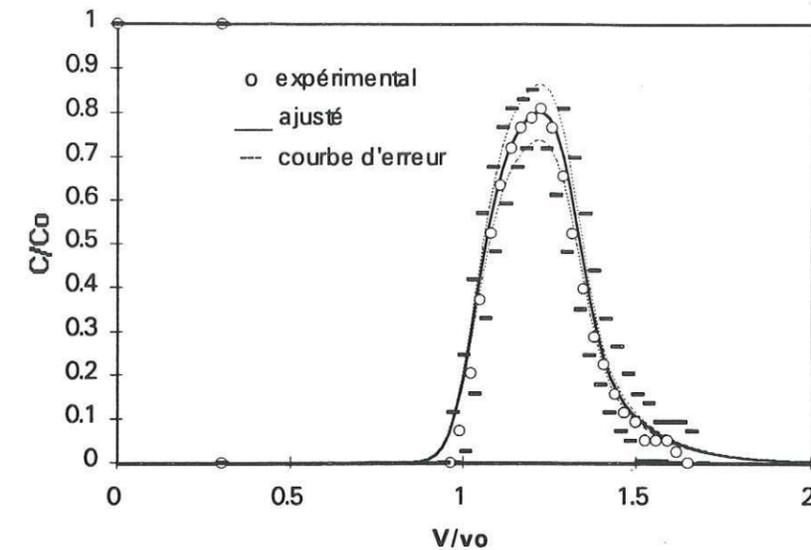


Figure 4.19 - Ajustement de paramètres sur les courbes d'erreurs à 0,3 V/V_0 de PCP.

4.4.2.2. Effet de la vitesse dans une colonne de sable "âgée"

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à la fin de la série 1G, quand le sable a été déjà soumis à des écoulements successifs en KCl et PCP. Cette étude a été réalisée aux vitesses de $0,61 \text{ cm h}^{-1}$ (1G53), $1,76 \text{ cm h}^{-1}$ (1G50) et $5,58 \text{ cm h}^{-1}$ (1G52). Les courbes de sortie sont présentées figure 4.20. Les paramètres présentés tableau 4.4.7 sont comparés à ceux obtenus à partir d'une courbe de sortie de KCl, à $1,75 \text{ cm h}^{-1}$ (essai 1G44, le dernier créneau de KCl réalisé sur la colonne "âgée").

On observe, figure 4.20, une hauteur du pic qui diminue et une queue qui devient plus prononcée avec la diminution de vitesse. Les fronts montants sont plus inclinés lorsque la vitesse augmente.

Le taux de disparition, TD (%), = $100 - \text{TR} (\%)$ du PCP diminue avec l'augmentation de vitesse. La figure 4.21 montre une relation linéaire entre TD et le temps de séjour moyen (h) des molécules pour ces trois essais, indicatif d'une cinétique et qui est décrite par:

$$\text{TD} = 9,8344 + 0,1384 \cdot t_{\text{sej}} \quad r = 0,9996 \quad (4.25)$$

où la pente de la droite représente la vitesse de disparition ($\% \text{ h}^{-1}$) du PCP. Elle est liée au coefficient du taux de disparition μ . Il n'est pas possible d'utiliser l'équation (4.25) pour prévoir μ à cause de la variation continue de la

concentration dans la colonne, en fonction du temps et de l'espace. Cette équation n'est valable que pour cette série d'expériences puisque la colonne évolue avec le temps (cf. § 4.4.2.5).

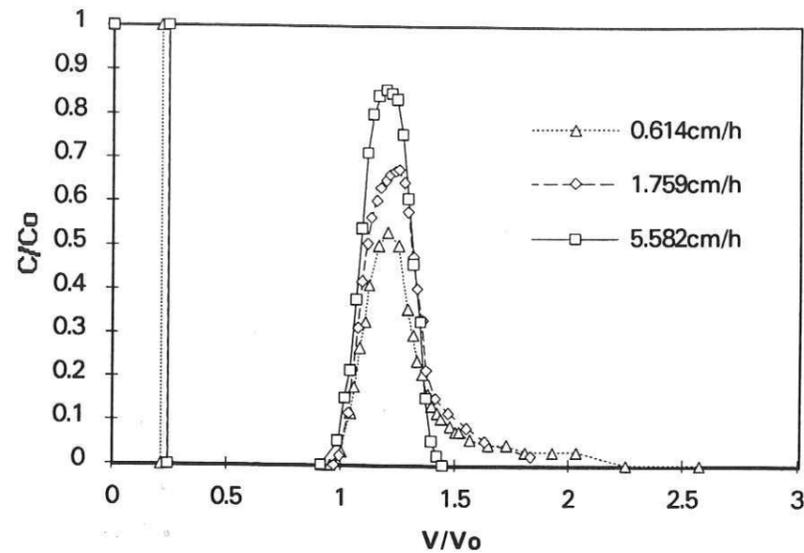


Figure 4.20 - Effet de la vitesse d'écoulement sur les courbes de sortie du PCP dans une colonne de sable âgée.

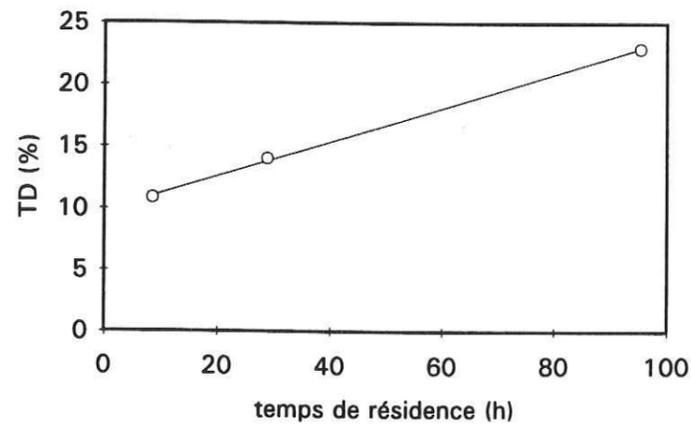


Figure 4.21 - Taux de disparition du PCP en fonction du temps de séjour moyen dans la colonne.

L'ajustement des paramètres sur ces courbes (figures 4.22 à 4.24 et tableau 4.4.7) montrent que certaines valeurs sont très différentes de celles qui ont été trouvées pour le KCl (tableau 4.4.1) pour des conditions

similaires d'écoulement. Un ensemble de paramètres ajustés pour le KCl est présenté dans le tableau 4.4.7 à titre comparatif.

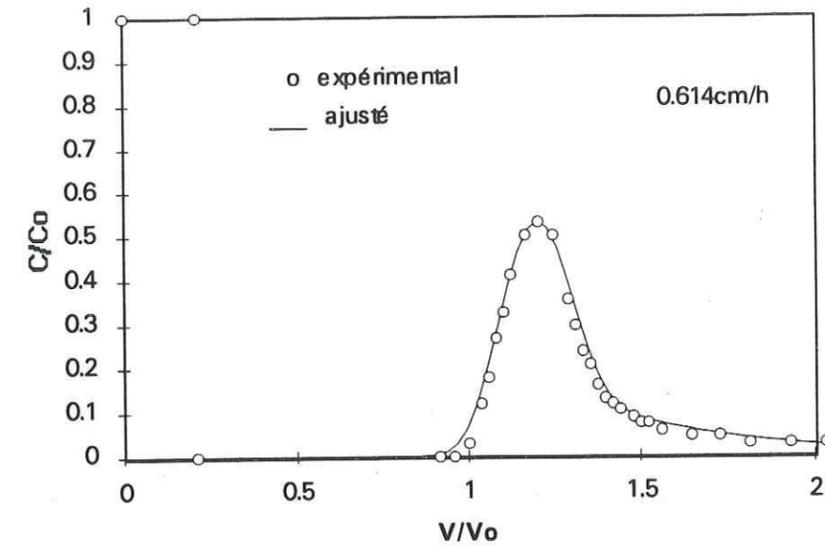


Figure 4.22 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie d'une colonne de sable âgée ($v = 0,61 \text{ cm h}^{-1}$).

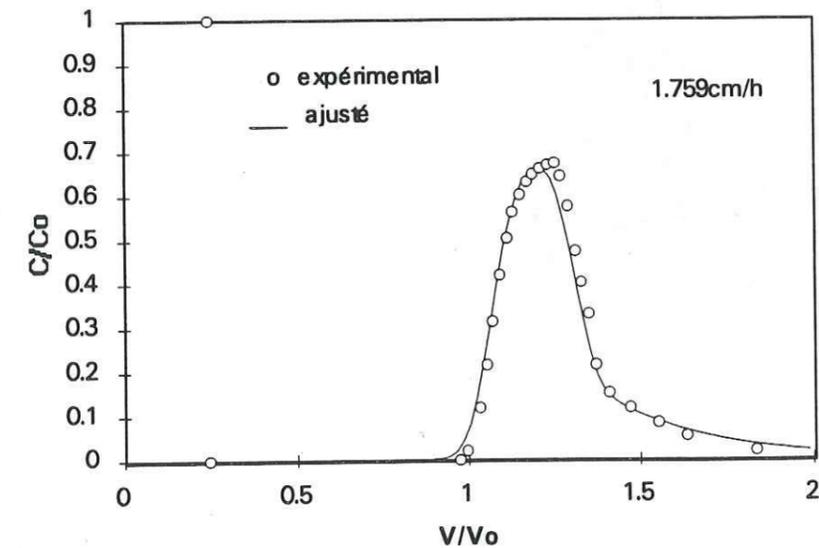


Figure 4.23 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie d'une colonne de sable âgée ($v = 1,76 \text{ cm h}^{-1}$).

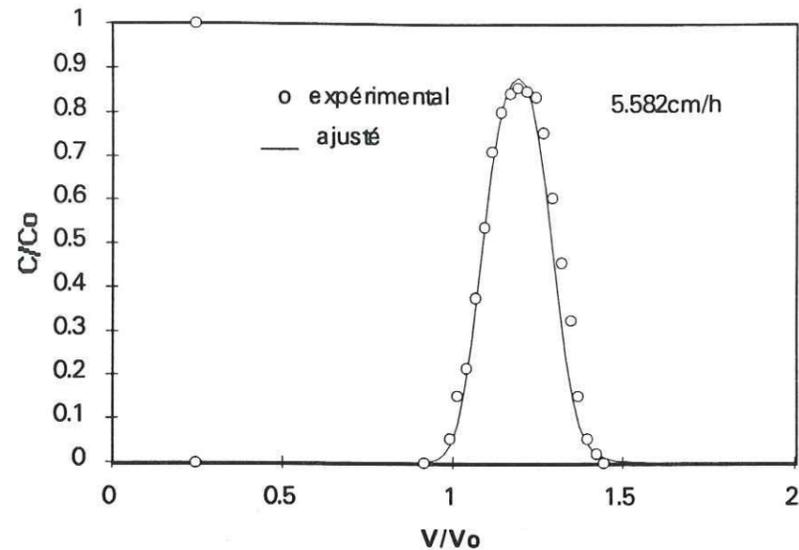


Figure 4.24 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie d'une colonne de sable âgée ($v = 5,58 \text{ cm h}^{-1}$).

TABLEAU 4.4.7 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP à différentes vitesses, sur une colonne de sable âgée.

essai	KCl(1G44)	PCP(1G53)	PCP(1G50)	PCP(1G52)
$v \text{ (cm h}^{-1}\text{)}$	1,75	0,61	1,76	5,58
Créneau	0,241	0,214	0,243	0,214
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	764,8	400	800	994,2
R	1,03	1,250	1,180	1,085
β	0,986	0,870	0,900	0,986
ω	20	0,5	0,5	0,5
ψ	0	0,425	0,125	0,024
Paramètres dimensionnels correspondants				
$D_{ap} \text{ (cm}^2\text{h}^{-1}\text{)}$	0,101	0,067	0,097	0,246
$K \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)}$	0,006	0,051	0,037	0,018
$\theta_m \text{ (cm}^3\text{cm}^{-3}\text{)}$	0,358	0,348	0,356	0,357
f	0	0,443	0,465	0,984
$\alpha \text{ (h}^{-1}\text{)}$	∞	0,0025	0,007	0,023
$\mu \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0	0,006	0,005	0,003

La valeur du nombre de Péclet, ajustée pour le PCP, est très proche de celle du KCl, à la vitesse de $1,75 \text{ cm h}^{-1}$. Le Péclet varie dans le même sens que la vitesse, décrivant essentiellement la variation du front montant.

On observe que R (et par conséquent K) augmente quand la vitesse diminue. Deux situations sont à envisager:

- le système n'est pas en équilibre, et l'augmentation de K est liée à une cinétique réversible plus importante;
- l'isotherme considérée n'est pas linéaire.

Le comportement contraire est trouvé pour β ainsi que pour f. Nous avons observé que les valeurs ajustées pour les vitesses plus faibles s'éloignent des valeurs estimées ($\sim 0,985$), qui est pratiquement constante à la saturation, puisque θ_m n'est fonction que de θ (cf. § 4.3.1.2 et 4.3.1.3).

La valeur de ω , invariante avec la vitesse, donne un coefficient d'échange, α , croissant avec v : le processus tend donc à être instantané. Si on considère que α représente l'inverse du temps de transfert de matière, $t_M = 1/\alpha$, (cf. § 1.2.2.3, tableau 1.3.1), pour ces expériences nous avons:

$$t_M = -150,8 + 422,7 v^{-0,5} \quad r = 0,993 \quad (4.26)$$

Par l'équation (4.26), la variation de t_M avec $v^{-0,5}$ indique que l'étape limitante au transfert de matière pour le cas du PCP est due à la résistance externe (cf. tableau 1.3.1). L'augmentation de la vitesse provoquerait alors un accès plus facile à ces sites d'adsorption, ceci en raison d'un flux plus élevé de soluté sur la surface adsorbante.

En ce qui concerne le coefficient de disparition, ψ , il dépend de la vitesse, sans suivre une loi exponentielle, comme supposé au § 4.3.2.3.

4.4.2.3. Effet de la vitesse dans une colonne de sable "neuf"

Deux créneaux de PCP aux vitesses de $0,64 \text{ cm h}^{-1}$ (1H2) et $1,91 \text{ cm h}^{-1}$ (1H3), ont été appliqués à une colonne de sable n'ayant encore subi aucun transfert de KCl. Les courbes de sortie sont présentées figure 4.25. Une courbe de sortie d'un créneau de KCl (1H13) à $0,64 \text{ cm h}^{-1}$ (réalisée dans la même colonne, après les essais de PCP considérés ici) est aussi présentée à titre comparatif.

On observe que le PCP présente un retard par rapport au KCl, avec des pics plus élevés. Les traînées sont beaucoup plus faibles que celles présentées dans § 4.4.2.2, figure 4.20. De plus, les fronts montants deviennent plus raides.

Le tableau 4.4.8 fournit les paramètres ajustés sur ces courbes de sortie, ainsi que ceux relatifs à un essai de KCl (1H5) à $1,91 \text{ cm h}^{-1}$, non représenté dans la figure 4.25.

Les valeurs de Pe ajustées pour le PCP sont plus élevées que celles du KCl, avec des valeurs de D_{ap} plus faibles. Ce résultat est cohérent avec le fait que la valeur du coefficient de diffusion moléculaire apparent du PCP doit être plus faible que celle du Cl^- .

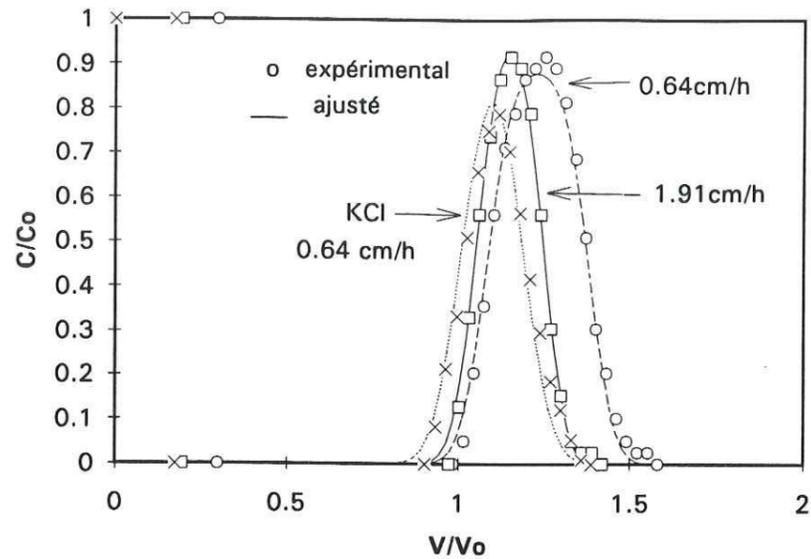


Figure 4.25 - Effet de la vitesse d'écoulement sur la courbe de sortie du PCP dans un sable "neuf".

TABLEAU 4.4.8 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP à différentes vitesses, sur le sable non conditionné en KCl.

essai	KCl(1H13)	PCP(1H2)	KCl(1H5)	PCP(1H3)
v (cm h ⁻¹)	0,64	0,64	1,91	1,91
Créneau	0,175	0,195	0,923	0,298
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	461,7	649,8	738,6	804,2
R	1,01	1,08	1,01	1,05
β	0,982	0,982	0,982	0,982
ω	20	20	20	20
ψ	0	0,3511	0	0,0084
Paramètres dimensionnels correspondants				
Dap (cm ² h ⁻¹)	0,044	0,031	0,083	0,076
K (cm ³ g ⁻¹)	0,002	0,014	0,002	0,009
θm(cm ³ cm ⁻³)	0,293	0,298	0,292	0,298
f	0	0,964	0	0,953
α (h ⁻¹)	∞	∞	∞	∞
μ (h ⁻¹)	0	0,007	0	0,0005

Si on considère que le coefficient de dispersion hydrodynamique varie linéairement avec la vitesse moyenne de pore, v, (cf. section 4.3.1.1), la régression linéaire pour ces essais du KCl donne:

$$D_{ap \text{ Cl}^-} = 0,0244 + 0,0307 v \quad (4.27)$$

et pour le PCP:

$$D_{ap \text{ PCP}} = 0,0083 + 0,0354 v \quad (4.28)$$

A partir cette estimation, plus ou moins grossière, on peut inférer, à travers la droite fournie par le chlorure, la tortuosité du milieu. Etant donné que (De Wiest, 1969):

$$D_{ap \text{ Cl}^-} = \frac{D_{0 \text{ Cl}^-}}{T^*} + \lambda v \quad (4.29)$$

où T* est la tortuosité du milieu et λ la dispersivité (cm).

De l'équation (4.27) combinée avec l'équation (4.29), on tire

$\frac{D_{0 \text{ Cl}^-}}{T^*} = 0,0244$. Si $D_{0 \text{ Cl}^-} = 0,0749 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, la valeur de la tortuosité est $T^* = 3,075$. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par Saffman (1959). La valeur de la diffusion moléculaire apparente $D_{0 \text{ PCP}}$ (0,0083 cm² h⁻¹) semble d'un tiers plus petite que celle du Cl⁻ (0,0244 cm² h⁻¹), ce qui est cohérent avec différentes caractéristiques des deux molécules (cf. section 1.2.2.1). On observe en plus que la dispersivité du milieu, évaluée pour le traceur (λ = 0,0307 cm), est du même ordre de grandeur que celle d'un soluté interactif (λ = 0,0354 cm pour le PCP).

En ce qui concerne l'adsorption réversible instantanée, la valeur du paramètre R ajustée est plus élevée pour le PCP que pour le KCl, et elle est plus élevée pour la vitesse la plus faible. Etant donné que dans ce cas la cinétique n'a pas d'influence sur l'adsorption réversible, la variation de R avec la vitesse indique que probablement l'isotherme d'adsorption n'est pas du type linéaire (S = K C), comme considérée dans le modèle (cf. § 4.4.2.7).

Quant au paramètre β, il semble invariable. La fraction des sites en équilibre, f', est déduite de $\beta = \frac{\theta_m + f_p K}{\theta + \rho_d K}$ lorsque la valeur de K est définie à

l'aide de R. On observe une légère augmentation de la fraction de sites à l'équilibre pour la vitesse la plus faible. Le raisonnement concernant l'hypothèse de non équilibre est en contradiction avec la conclusion donnée au § 4.4.2.2, et renforce l'hypothèse de l'existence d'une isotherme non linéaire.

La valeur de ω considérée pour les calculs est suffisamment grande pour que l'adsorption cinétique n'influe pas sur la courbe de sortie. Par rapport au sable âgé, la traînée est de taille négligeable. En ajustant les paramètres, on considère par l'analyse visuelle, que le processus est décrit assez correctement lorsque ω → ∞. En revanche, le taux de récupération devient nettement inférieur à 100% (soit, 89,5%), ce qui donne une valeur au paramètre relatif à la cinétique de disparition du premier ordre de ψ = 0,3511 (pour v = 0,64 cm h⁻¹) contre ψ = 0,0084 (pour v = 1,91 cm h⁻¹), où la récupération a été de 97,4%.

En conclusion nous constatons que la diminution de la vitesse provoque:

- une augmentation de l'adsorption réversible;
- une augmentation des réactions irréversibles;
- une diminution de la valeur du nombre de Pe

4.4.2.4. Effet de la taille du créneau

Pour la vitesse de pore moyenne de $1,93 \text{ cm h}^{-1}$, le transfert de PCP à travers la colonne a été étudié pour deux créneaux de valeurs différentes. Les résultats expérimentaux (essais 1H1 et 1H3) et les courbes ajustées sont présentées figure 4.26 et tableau 4.4.9.

Les fronts montants et les temps de séjour moyens observés sont sensiblement identiques, ce qui est confirmé par les valeurs de Pe et R, pratiquement égales.

La différence de la hauteur, observé sur le pic de l'essai 1H3 par rapport au début du plateau de 1H1, est dans la marge d'incertitude.

Dans l'intervalle des volumes de soluté injectés dans la colonne, nous constatons que la taille du créneau n'a pas d'influence sur les courbes de restitution du PCP. Cette même conclusion ne s'applique pas si la taille du créneau devient trop petite. Dans ce cas, dans la gamme de concentration généralement utilisée dans les essais (10 mg kg^{-1}), le taux de récupération peut devenir très sensible à la quantité de soluté, car on a une faible précision de mesure aux faibles valeurs de concentration.

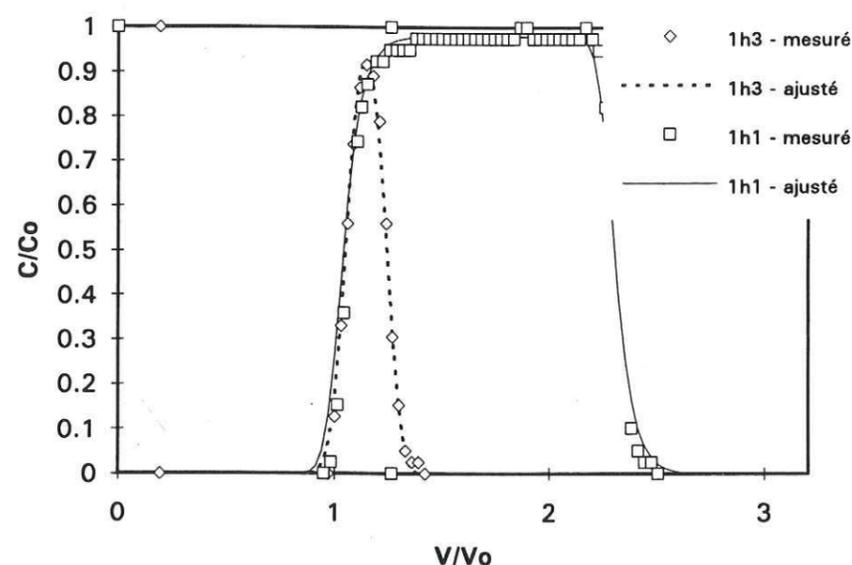


Figure 4.26 Effet du volume du créneau sur la courbe de sortie du PCP.

TABLEAU 4.4.9 - Paramètres ajustés sur le transfert du PCP, pour différents tailles de créneau.

essai	1H1	1H3
v (cm h ⁻¹)	1,95	1,91
Créneau	1,27	0,19
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	806,1	804,2
R	1,05	1,05
β	0,96	0,982
ω	1	20
ψ	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
Paramètres dimensionnels correspondants		
Dap (cm ² h ⁻¹)	0,077	0,076
K (cm ³ g ⁻¹)	0,009	0,009
θm (cm ³ cm ⁻³)	0,298	0,298
f	0,511	0,953
α (h ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	∞
μ (h ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

4.4.2.5. Effet du processus subi par le milieu poreux

Cette section a pour objectif de mettre en évidence des interactions entre la matrice solide et le PCP, en tenant compte du précédent subi par la colonne.

La figure 4.27 compare le premier créneau imposé à la colonne non conditionnée par un passage d'un créneau de KCl, et après conditionnement, à la vitesse de $1,95 \text{ cm h}^{-1}$ (essais 1H1 et 1H8, respectivement).

Nous remarquons, qualitativement, que la courbe de restitution du PCP obtenue après le passage du KCl possède une déformation du front montant, à partir de $C/C_0 \approx 0,7$, par rapport à celle produite avant le passage du KCl. A cette vitesse, la traînée expérimentale est assez semblable à celle du PCP avant le passage du KCl.

Deux essais avec du PCP à la vitesse de $0,64 \text{ cm h}^{-1}$ montrent que la modification provoquée pour le KCl sur la matrice solide évolue. Ainsi, on peut voir que les courbes 1H7 et 1H9 correspondantes à ces deux essais réalisés dans des conditions analogues, montrent des déformations plus marquées (figure 4.28). Il n'y a pas eu d'application de KCl entre ces deux essais.

Sur la figure 4.28, on constate un abaissement de la hauteur du plateau suivi de "traînées" assez importantes. Cet effet est atténué à mesure que les créneaux de PCP se succèdent après un premier passage de KCl.

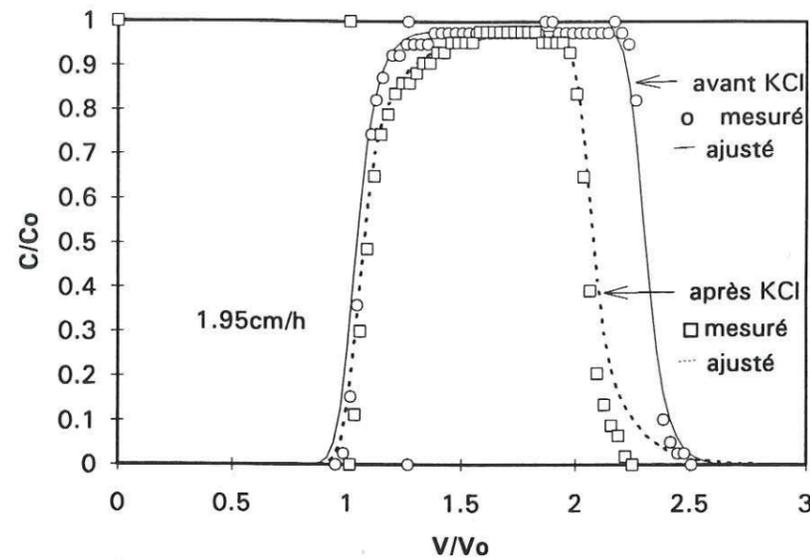


Figure 4.27 - Effet d'un premier conditionnement de la colonne en KCl sur les courbes de sortie du PCP à $1,95 \text{ cm h}^{-1}$.

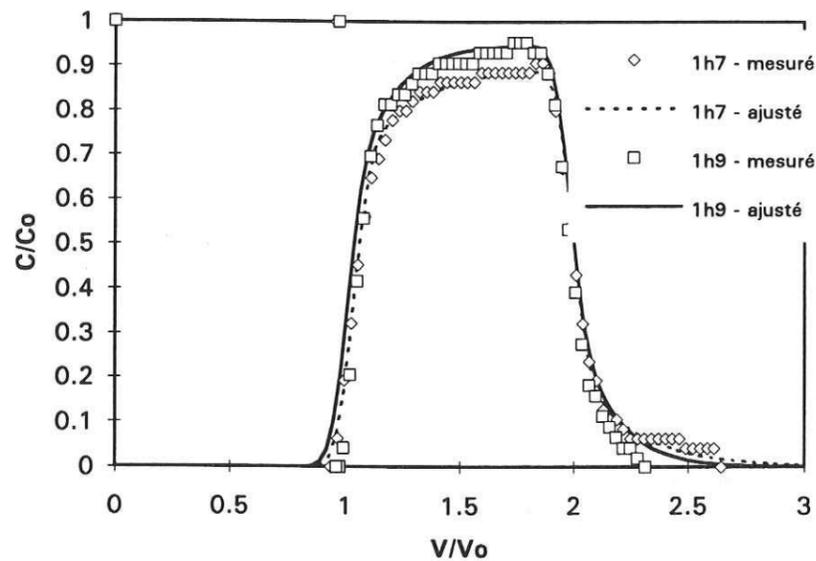


Figure 4.28 - Effet d'un conditionnement de la colonne en KCl sur les courbes de sortie du PCP à $0,64 \text{ cm h}^{-1}$.

Après un deuxième conditionnement en KCl cet effet ne se reproduit plus. La courbe de sortie obtenue est semblable à celle obtenue avant le KCl (essai 1H1), avec toutefois, une "traînée" plus importante (cf. figure 4.29).

Le tableau 4.4.10 fournit les valeurs ajustées pour les courbes présentées.

D'après les valeurs ajustées, le passage du PCP (essai 1H8), après un premier créneau de KCl, produit:

- une augmentation du coefficient d'adsorption réversible K ;
- une augmentation de la fraction des sites instantanés en contact avec de l'eau mobile;
- une augmentation du coefficient de disparition (avec un taux de récupération qui diminue de 96% à 90,2%).
- une diminution du coefficient d'échange, α , qui traduit un processus d'échange plus lent.

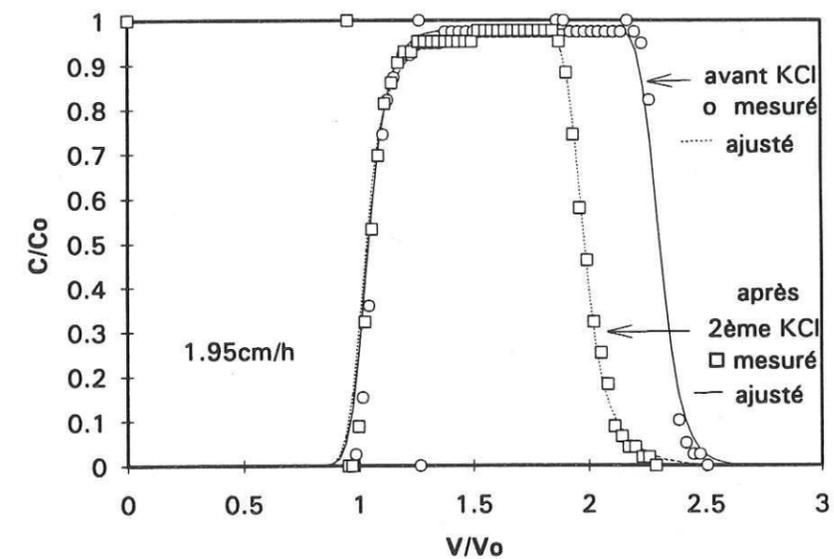


Figure 4.29 - Effet d'un deuxième créneau de KCl sur les courbes de sortie du PCP.

Les courbes les plus déformées sont celles produites à la vitesse de $0,64 \text{ cm h}^{-1}$ (essais 1H7 et 1H9). On observe, avec la succession des essais utilisant du PCP après une première passage de KCl que:

- l'adsorption instantanée réversible (K et f) diminue;
- l'adsorption cinétique est plus faible (α augmente);
- et l'adsorption irréversible est également plus faible (μ diminue).

TABLEAU 4.4.10 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP dans la colonne de sable conditionnée en KCl.

essai	1H1	1H8	1H7	1H9	1H14
v (cm h ⁻¹)	1,95	1,94	0,64	0,64	1,74
Créneau	1,27	1,01	0,96	0,97	0,95
Paramètres adimensionnels ajustés					
Péclet	806,1	805,6	649,9	652,2	795,3
R	1,05	1,10	1,10	1,07	1,05
β	0,96	0,95	0,94	0,94	0,96
ω	1	0,5	0,3	0,5	0,5
ψ	0,082	0,097	1,00	0,50	0,091
Paramètres dimensionnels correspondants					
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	0,077	0,077	0,031	0,032	0,070
K (cm ³ g ⁻¹)	0,009	0,017	0,017	0,012	0,009
θ_m (cm ³ cm ⁻³)	0,298	0,292	0,295	0,292	0,292
f	0,511	0,622	0,506	0,334	0,526
α (h ⁻¹)	0,018	0,009	0,002	0,003	0,008
μ (h ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,01	$5 \cdot 10^{-3}$

Un deuxième conditionnement de la colonne en KCl provoque une modification différente des courbes de sortie. Seule l'adsorption cinétique augmente (essai 1H14) par rapport à un non conditionnement en KCl (1H1), avec des valeurs de α environ 50% plus faibles que la valeur initiale (cf. tableau 4.4.10).

La non considération du processus suivi par la colonne peut conduire à des conclusions et/ou considérations contradictoires.

4.4.2.6. Effet de l'addition du KCl en solution de PCP

Deux créneaux d'une solution mixte de PCP à 10 mg kg⁻¹ et de KCl à 1 g l⁻¹ ont été imposés à une colonne de sable saturé à la vitesse moyenne d'écoulement de 1,6 cm h⁻¹ (figure 4.30 et tableau 4.4.11).

On observe que la courbe de sortie du PCP est retardée par rapport au KCl, avec un pic bien plus bas, une traînée prolongée, et une pente du front montant plus faible. Ce comportement est confirmé par l'ajustement des paramètres, effectué sur la courbe de sortie de l'essai 1G27. Le retard est plus important pour la deuxième courbe obtenue sous influence du KCl (essai 1G28).

Une comparaison avec un créneau de PCP (essai 1G29) le plus proche possible de celui de l'essai 1G27, aux mêmes conditions d'écoulement, en absence de KCl, est utilisé pour tester un possible changement d'intensité des phénomènes observés (figure 4.31).

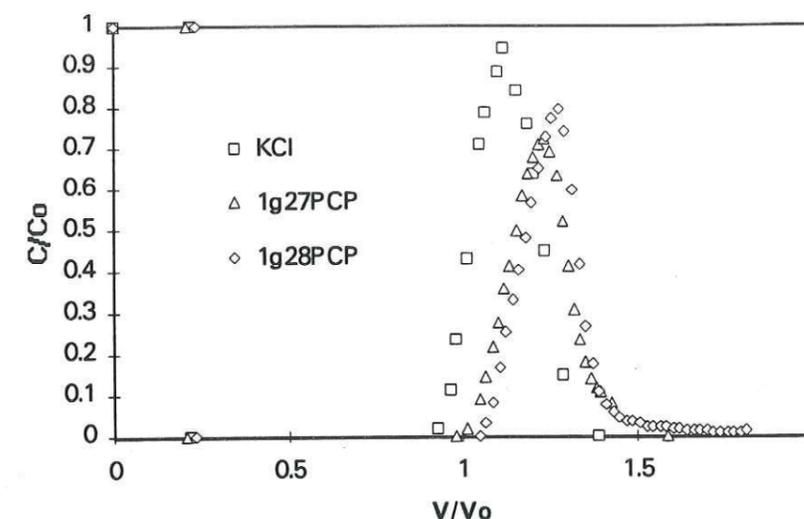


Figure 4.30 - Effet de la présence de KCl dans la solution de PCP injectée.

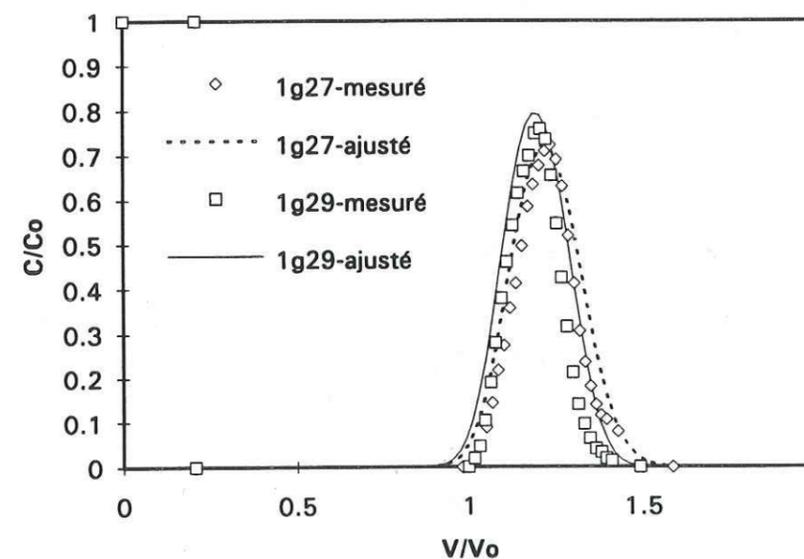


Figure 4.31 - Effet de la présence et absence de KCl dans la solution de PCP injectée.

On observe, visuellement, que ces deux courbes sont encore à la limite du différenciable, ce qui ne permet pas d'affirmer que, à la saturation, l'addition de KCl dans la solution d'injection, a un effet sur la courbe de réponse du PCP.

Nous observons, à travers l'ajustement des paramètres, que les valeurs sont proches les unes des autres. Les valeurs obtenues pour β et ω montrent une tendance à l'apparition d'une cinétique réversible.

TABLEAU 4.4.11 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP en présence et absence de KCl dans la solution injectée.

essai	KCl(1G27)	PCP(1G27)	PCP(1G29)
v (cm h ⁻¹)	1,48	1,48	1,42
Créneau	0,208	0,208	0,207
Paramètres adimensionnels ajustés			
Péclet	571,0	450,0	500,4
R	1,01	1,12	1,09
β	0,986	0,980	0,986
ω	20	1	20
ψ	0	0,148	0,124
Paramètres dimensionnels correspondants			
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	0,114	0,144	0,125
K (cm ³ g ⁻¹)	0,002	0,024	0,018
θ_m (cm ³ cm ⁻³)	0,348	0,348	0,346
f	0	0,931	0,986
α (h ⁻¹)	∞	0,012	∞
μ (h ⁻¹)	0	0,005	0,004

4.4.2.7. Effet de la variation de concentration

Des créneaux à trois concentrations différentes en PCP, 5 mg kg⁻¹, 10 mg kg⁻¹, et 20 mg kg⁻¹, ont été imposés à la colonne de sable de la série 1G. Les résultats sont présentés figure 4.32, et tableau 4.4.12.

La courbe obtenue pour la concentration de 5 mg kg⁻¹ (1G46) est très déformée, et présente un paramètre de disparition le plus élevé. Le taux de récupération est de 33%. La répétitivité des courbes de sortie à cette concentration n'est pas très bonne, pas seulement à cause de l'effet du processus subi par la colonne, mais aussi en raison d'une plus faible précision des mesures de concentration obtenues à l'aide du spectrophotomètre UV (cf. § 4.4.2.1).

L'étude à la concentration de 10 mg kg⁻¹ (1G47) ne présente pas de traînée comme on peut s'y attendre d'après l'étude antérieure de variation de vitesse, figure 4.23. La courbe de sortie semble être décrite surtout par R et ψ , ceux-ci ayant des valeurs plus faibles qu'à la concentration de 5 mg kg⁻¹.

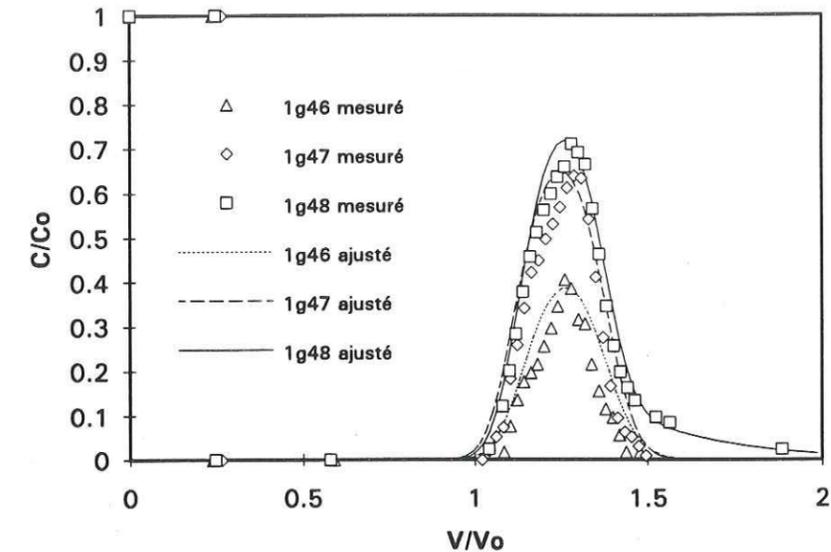


Figure 4.32 - Effet de la concentration sur les courbes de sortie des créneaux du PCP.

TABLEAU 4.4.12 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP à différentes concentrations.

essai	5 mg kg ⁻¹ (1G46)	10 mg kg ⁻¹ (1G47)	20 mg kg ⁻¹ (1G48)
v (cm h ⁻¹)	1,73	1,81	1,77
Créneau	0,239	0,263	0,246
Paramètres adimensionnels ajustés			
Péclet	568,7	584,1	575,6
R	1,15	1,12	1,20
β	0,986	0,986	0,940
ω	0,5	1,0	0,3
ψ	1,015	0,485	0,124
Paramètres dimensionnels correspondants			
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	0,134	0,136	0,135
K (cm ³ g ⁻¹)	0,031	0,025	0,041
θ_m (cm ³ cm ⁻³)	0,357	0,357	0,355
f	0,984	0,984	0,708
α (h ⁻¹)	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
μ (h ⁻¹)	0,04	0,02	0,005

A 20 mg kg^{-1} (1G48), on constate une longue traînée, où les valeurs de β et ω ajustées sont les plus faibles de l'ensemble des courbes. Ces paramètres sont accompagnés d'une valeur de R plus forte, ce qui est dû à une contribution significative de l'adsorption cinétique à l'adsorption réversible. En même temps, on voit que la fraction de sites en contact avec de l'eau mobile diminue.

Les courbes adimensionalisées n'étant pas superposables, une étude sur l'évolution des concentrations dimensionnelles a été effectuée (figure 4.33).

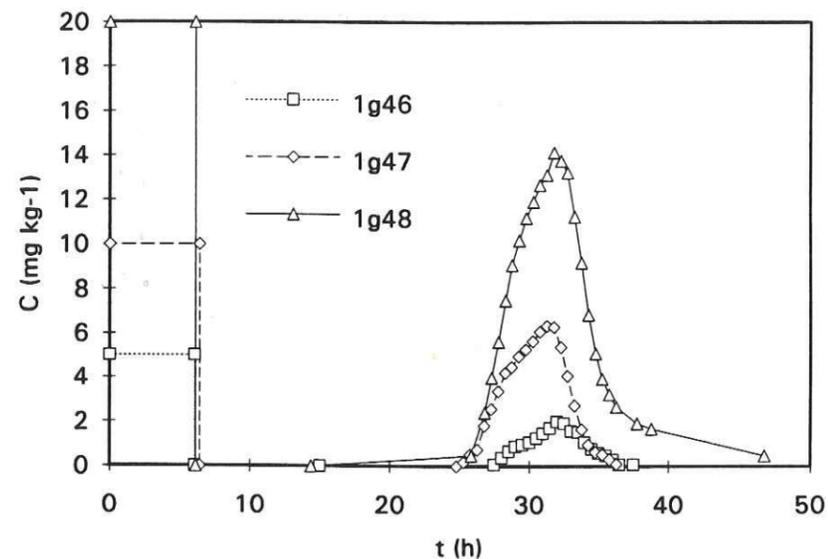


Figure 4.33 - Effet de la concentration sur des courbes de sortie dimensionnelles du PCP.

Les courbes dimensionnelles suggèrent une superposition des fronts descendants uniquement pour les expériences 1g46 et 1g47. Un résultat important réside dans des taux de récupération faibles, qui efface la partie finale des courbes aux faibles concentrations.

Les taux de récupération de ces essais sont de 33,0%, 54,1% et 83,9%, dans l'ordre croissant des concentrations, dont le calcul du nombre de molécules disparues donne $5,7 \cdot 10^{17}$, $8,5 \cdot 10^{17}$ et $5,5 \cdot 10^{17}$, respectivement. Ces valeurs, plus ou moins constantes, sont largement inférieures à la quantité d'atomes de fer dans la colonne ($\approx 10^{21}$ atomes) pouvant interagir avec le PCP,

ce qui peut être une possible explication pour les récupérations incomplètes du pesticide.

A partir des courbes exhibées on peut conclure qu'à de faibles concentrations (5 mg kg^{-1}), la forme prédominante de sorption est l'irréversibilité. Il n'est pas possible de dégager une conclusion en ce qui concerne une possible variation du coefficient d'adsorption K en fonction de la concentration de la solution injectée.

La figure 4.34 montre les courbes de sortie relatives à des créneaux de concentrations de PCP plus élevées: 10 mg kg^{-1} (1H14), 50 mg kg^{-1} (1H15) et 100 mg kg^{-1} (1H16). Les valeurs ajustées des paramètres apparaissent dans le tableau 4.4.13.

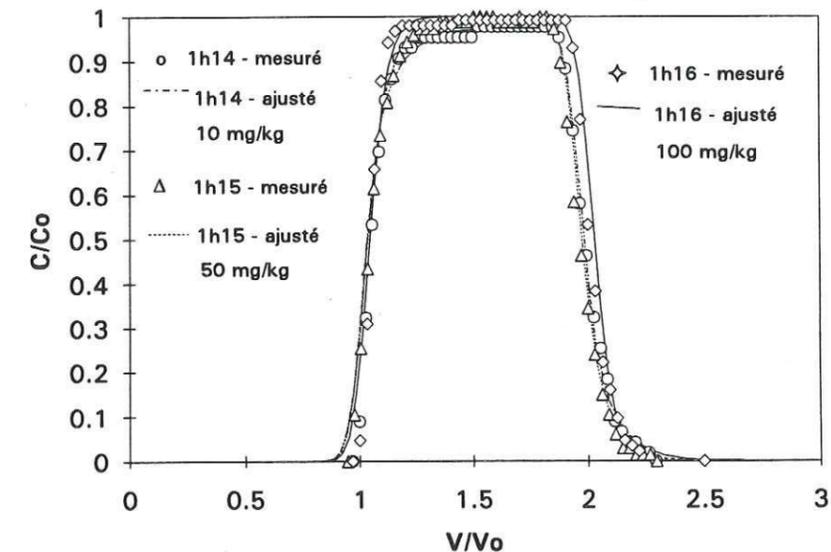


Figure 4.34 - Effet de la concentration de PCP sur les courbes de sortie.

L'augmentation de la concentration produit des courbes qui atteignent la valeur $C/C_0 = 1$, et des courbures au début du plateau qui deviennent plus abruptes (cf. § 1.2.2.3). L'allure des courbes est décrite par les paramètres β et ω , qui augmentent avec la concentration.

A de telles concentrations, l'effet de disparition du produit est masqué. Cela n'empêche pas que le produit soit fixé irréversiblement. Le nombre de molécules qui ont disparu a été estimé à $1,89 \cdot 10^{17}$, $6,34 \cdot 10^{17}$ et $10,8 \cdot 10^{17}$, pour les essais 1H14, 1H15 et 1H16, respectivement. Ces valeurs sont du même

ordre de grandeur que celles qui ont été calculées pour les concentrations plus faibles.

Les courbes n'étant pas complètement superposables, nous présentons les données dans la forme dimensionnelle figure 4.35, pour des concentrations en PCP de 10 mg kg^{-1} , 50 mg kg^{-1} et 100 mg kg^{-1} . On observe que les fronts descendants sont superposables, ce qui peut être une indication de la non linéarité de l'isotherme d'adsorption.

TABLEAU 4.4.13 - Ajustement des paramètres sur les courbes de sortie du PCP à différents concentrations.

essai	10 mg kg^{-1} (1H14)	50 mg kg^{-1} (1H15)	100 mg kg^{-1} (1H16)
v (cm h^{-1})	1,74	1,85	1,96
Créneau	0,955	0,939	0,983
Paramètres adimensionnels ajustés			
Péclet	795,3	801,4	806,6
R	1,05	1,05	1,05
β	0,96	0,96	0,97
ω	0,5	0,7	1
ψ	0,092	0,086	0,008
Paramètres dimensionnels correspondants			
D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	0,070	0,074	0,077
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,008	0,008	0,008
θ_m ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,292	0,293	0,293
f	0,54	0,47	0,76
α (h^{-1})	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
μ (h^{-1})	0,005	0,005	0,0005

Cette non linéarité de l'isotherme d'adsorption peut, qualitativement, être liée à la variation de R avec la vitesse. L'augmentation de v produit des courbes de sortie plus fermées et plus hautes (figure 4.36). Considérons qu'à une vitesse plus élevée correspond une concentration moyenne plus élevée pendant l'essai, et que cette concentration est celle d'équilibre. Ces concentrations, croissantes avec la vitesse de l'expérience, produiront des valeurs de K décroissantes (K_1 , K_2 et K_3 , figure 4.36). Si la vraie isotherme présente une valeur de N différente de 1, l'approximation de K obtenue à travers une isotherme linéaire est donnée par la pente de la droite qui passe par l'origine et le point de S_{eq} de l'isotherme non linéaire, ce point correspondant à la concentration d'équilibre à la vitesse considérée.

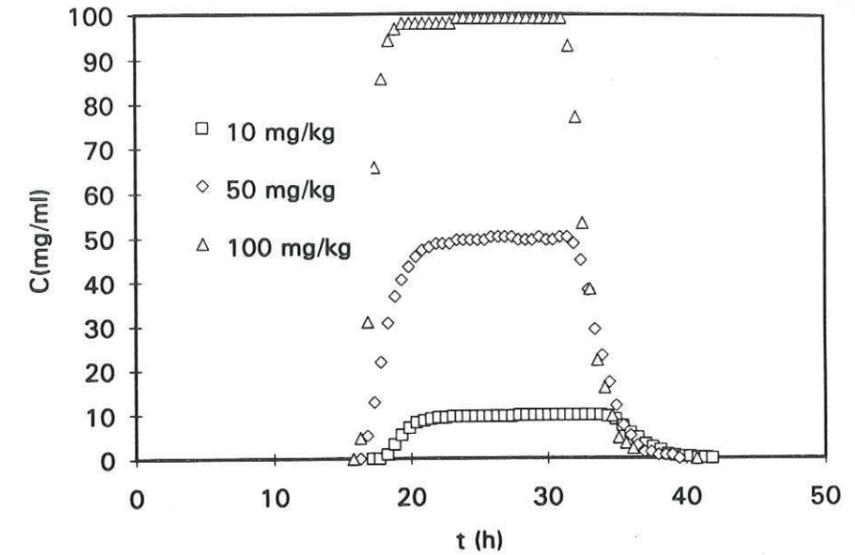


Figure 4.35 - Courbes dimensionnelles d'éluion du PCP aux concentrations de 10 mg kg^{-1} , 50 mg kg^{-1} et 100 mg kg^{-1} .

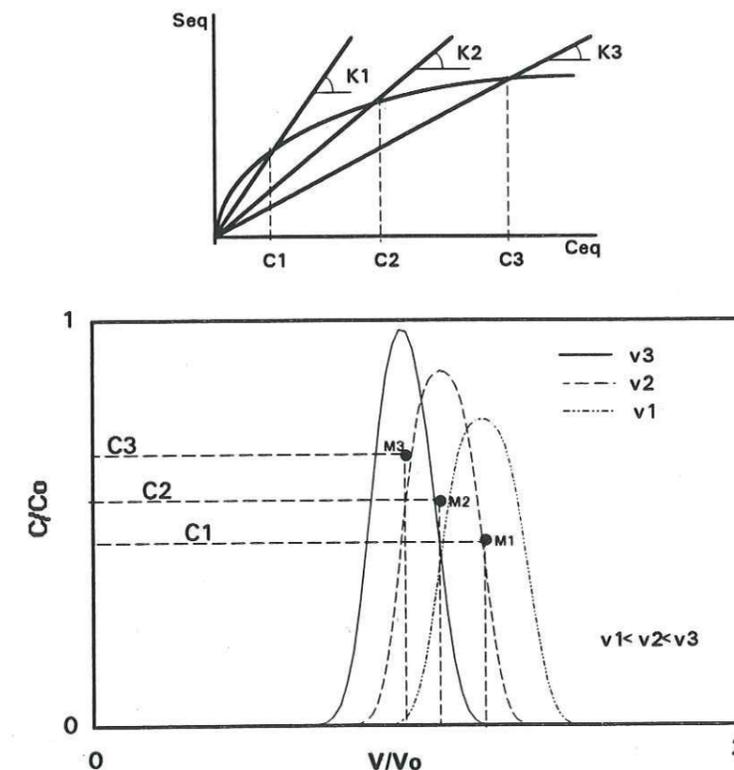


Figure 4.36 - Illustration de l'effet de la variation de vitesse sur le coefficient d'adsorption K, en considérant une isotherme non linéaire.

Nous observons que pour une isotherme non linéaire avec $N < 1$, l'approximation de la valeur de K à travers une isotherme linéaire diminue quand la concentration fictive d'équilibre augmente.

4.4.2.8. *Considérations physico-chimiques*

Dans certains essais de transferts en colonnes saturées, le pH des solutions à l'entrée et à la sortie de la colonne a été mesuré. On n'a pas observé des variations significatives du pH, sauf pour quelques essais très particuliers.

Pour l'un des essais avec le PCP (1G38), conduit à la vitesse de $11,6 \text{ cm h}^{-1}$, il a été observé (figure 4.37) sur le spectre UV, une superposition des pics du PCP neutre (absorption à la longueur d'onde de 300 nm) et du PCP ionisé (320 nm). Des valeurs de $\text{pH} = 5,5$ ont été détectées. La figure 4.38 montre la courbe de sortie du PCP et les valeurs de pH mesurées.

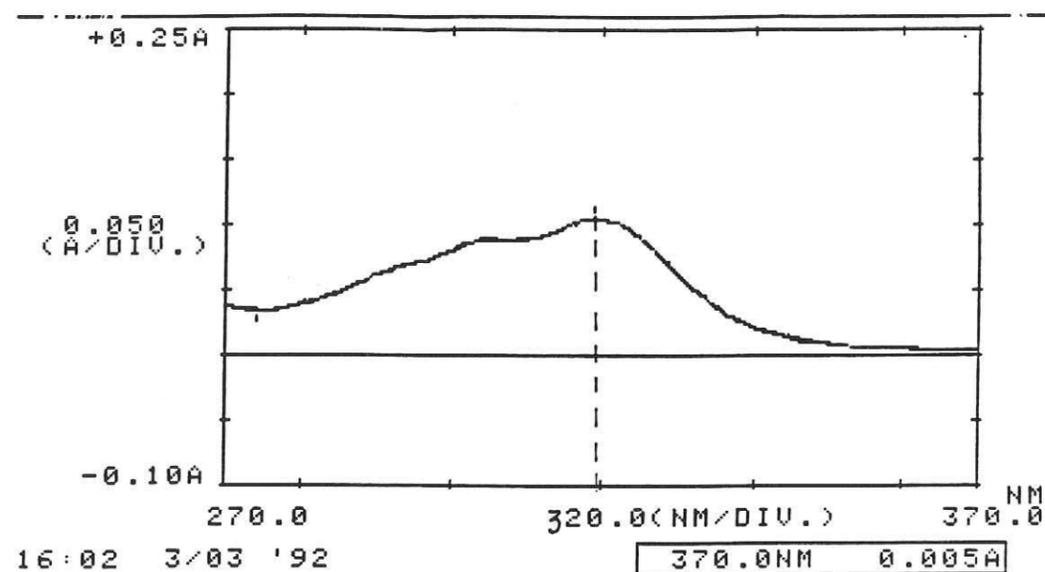


Figure 4.37 - Spectre d'absorption UV des pics du PCP ionisé et neutre.

La courbe de sortie présente une allure très différente de celles qu'on a vu jusqu'ici. Une rupture de pente est observée dès le début de la montée. Ce même type de comportement a été observé sur un essai réalisé à la vitesse de $1,7 \text{ cm h}^{-1}$. Il n'a pas été possible de déterminer un jeu de paramètres qui puisse décrire la forme de la courbe figure 4.38.

Le pourcentage de PCP dans la forme neutre, calculé aux valeurs de pH mesurées, pour un $\text{pK}_a = 4,75$, montre qu'il est possible de trouver dans les échantillons de faible pH, jusqu'à 20% de PCP neutre par rapport à la forme ionisée dans ces mêmes échantillons. Le total de PCP neutre pour l'essai 1G38, complet, a été estimé à 5,8% de la solution totale.

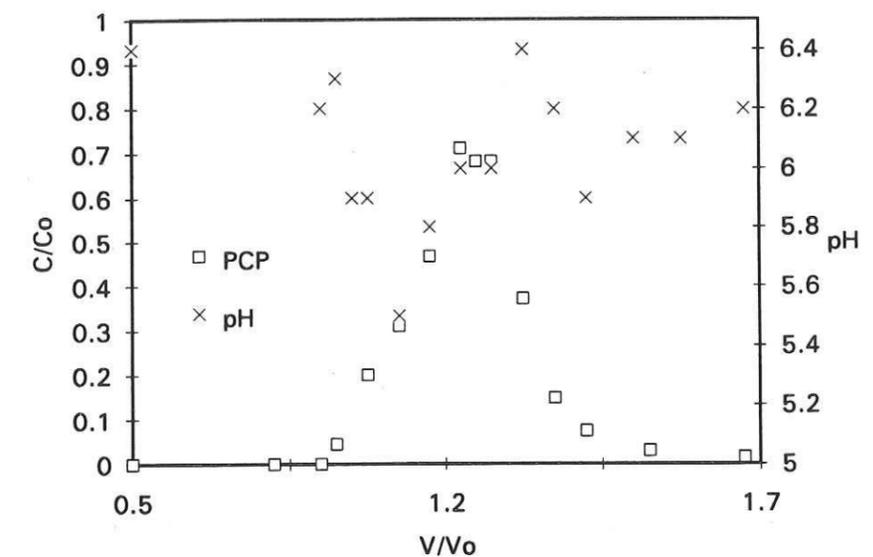


Figure 4.38 - Essai 1G38, courbes de sortie: concentrations en PCP et pH.

Etant donné que le taux de récupération du PCP ionisé calculé à partir de la courbe de sortie est de 72,5%, 27,5% de PCP est adsorbé dans la colonne. Si 5,8% sont présents dans la forme neutre, 21,9% du PCP ionisé doit être adsorbé.

Ces résultats ne sont pas en accord avec la courbe de solubilité déterminée pour le PCP dans le sol de la Côte St André. A travers l'équation (2.2), à pH 5,5, la solubilité du PCP est d'environ 22 mg l^{-1} , ce qui indiquerait que le PCP ne pouvait pas être trouvé dans la forme neutre, dans la solution recueillie. Etant donné que les conditions d'essai ne sont pas exactement les mêmes, des variations de solubilité du PCP sont attendues.

L'analyse de la quantité de fer dans le sable (70 mg kg^{-1}) fournit un total de $1,14 \cdot 10^{21}$ atomes de fer dans la colonne. Le nombre total de molécules disparues est inférieur à ce chiffre ($4,93 \cdot 10^{17}$ molécules). Le fer peut être à l'origine d'une adsorption, d'une précipitation, ou encore d'une transformation de la molécule de l'état neutre à ionisé et/ou vice-versa.

L'essai précédent à 1G37, correspondait à l'injection d'un créneau de KCl, où le pH moyen mesuré a été de $6,13 \pm 0,19$. Les valeurs de pH n'étaient pas aussi faibles que celles mesurées pour le créneau de PCP.

Un bilan sur toute la série d'essais, à partir du taux de récupération des masses introduites pour chaque essai, donne un total de $1,19 \cdot 10^{19}$ molécules de PCP non récupérées, avec une valeur moyenne pour tous les essais (27 essais) de $4,58 \cdot 10^{17} \pm 2,38 \cdot 10^{17}$ molécules pour chaque essai.

Une meilleure compréhension du phénomène exige des études complémentaires, portant notamment sur:

- la comparaison des courbes de sortie du PCP avec des essais sur le quartz pur;
- la variation du pH de la solution de PCP à l'entrée de la colonne;
- l'analyse de possibles produits de dégradation dans les échantillons de sortie, tels que des produits d'oxydation, en vérifiant une éventuelle action catalytique du fer (McBride, 1987; McBride et Kung, 1991);
- l'étude de l'adsorption du potassium (K^+) sur le sable, qui peut transformer la structure stérique de la silice à la surface, en facilitant l'attaque de ces sites par des molécules de PCP (Dove, P.M., Crerar, D.A., 1990);
- le développement d'essais au KCl à des concentrations plus faibles, en observant la possible existence d'un échange ionique entre le Cl^- et le PCP $^-$.

4.4.2.9. Analyse de sensibilité pour une isotherme linéaire

Une analyse de sensibilité a été développée sur l'une des courbes de sortie du PCP.

L'influence de la variation du nombre de Péclet (figure 4.39), pour des valeurs de 200 à 700, affecte l'ouverture et la hauteur du pic, l'allure de la courbe restant inchangée. Au dessus de ces valeurs, on peut observer que son influence est faible, et qu'elle ne se fait plus sentir pour des valeurs de Pe supérieures à 1000.

La courbe de sortie est très sensible au facteur retard R (figure 4.40), où une variation de 3,5% au dessous de la valeur optimisée déplace le

centre de gravité de la courbe de sortie. Comme pour le nombre de Péclet, il ne change pas l'allure de la courbe.

Le paramètre β modifie la forme de la courbe. On observe figure 4.41 que des valeurs plus faibles de β diminuent la hauteur de la courbe, et provoquent une sortie plus précoce des courbes ($V/V_0 < 1$). En même temps, ces valeurs favorisent l'apparition d'une traînée, qui disparaît pour des valeurs de $\beta > 0,99$, où la courbe peut être considérée comme symétrique.

Différentes valeurs de ω modifient aussi l'allure de la courbe (figure 4.42). L'influence se fait sentir surtout sur la forme de la traînée. La valeur de $\omega = 0,1$ produit une traînée de faible hauteur et très longue. Des valeurs élevées (1,5) produisent des queues courtes et la courbe tend vers la symétrie. L'influence de ω n'est pas linéaire, et en général, ce sont des valeurs intermédiaires qui donnent les traînées les plus importants.

La figure 4.43 montre que l'augmentation de ψ diminue la hauteur de pic de la courbe, en conservant la position du centre de gravité. Par rapport à la courbe expérimentale, un triplement de la valeur de ψ implique une diminution de 0,08 unités de C/C_0 , tandis que, une diminution de ψ par 10, produit une variation de hauteur de 0,06 unités.

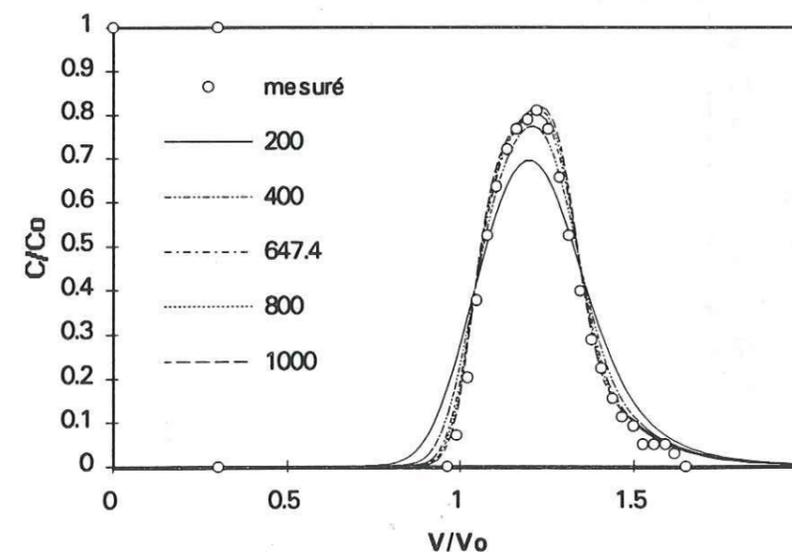


Figure 4.39 - Influence de la valeur du nombre de Péclet sur une courbe de sortie du PCP pour $R = 1,085$; $\beta = 0,95$; $\omega = 0,5$; $\psi = 0,254$ et un créneau = 0,3.

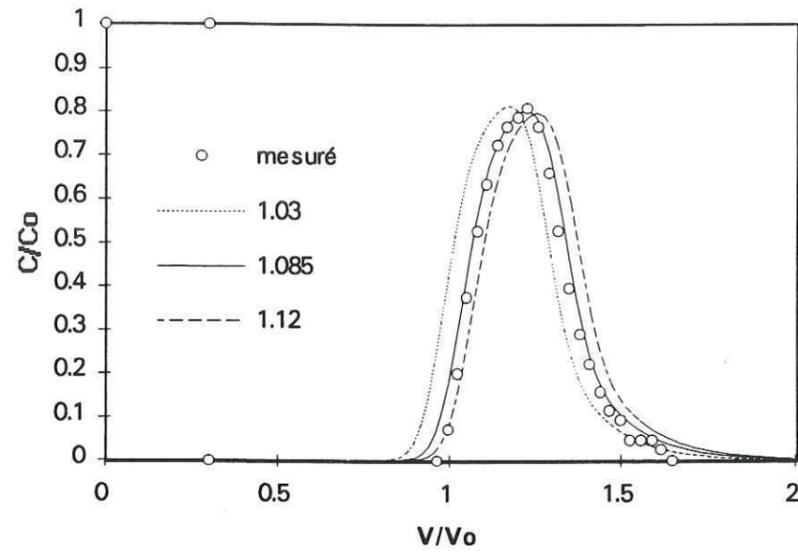


Figure 4.40 - Influence de la valeur du facteur de retard R sur une courbe de sortie du PCP. $Pe = 647,4$; $\beta = 0,95$; $\omega = 0,5$; $\psi = 0,254$ et créneau = $0,3$.

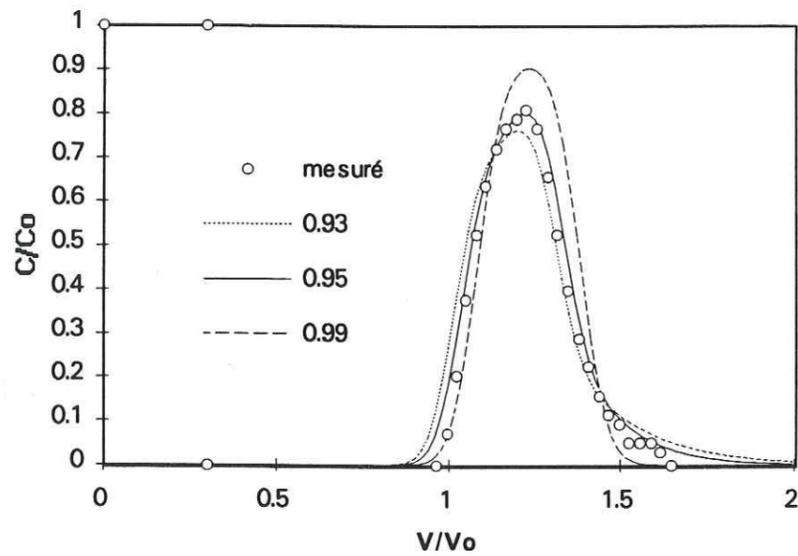


Figure 4.41 - Influence de β sur une courbe de sortie du PCP. $Pe = 647,4$; $R = 1,085$; $\omega = 0,5$; $\psi = 0,254$ et créneau = $0,3$.

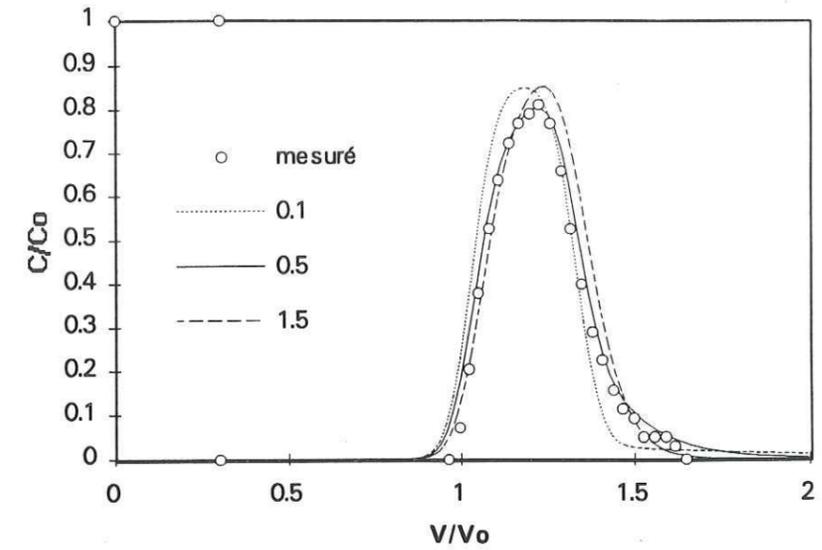


Figure 4.42 - Influence de ω sur une courbe de sortie du PCP. $Pe = 647,4$; $R = 1,085$; $\beta = 0,95$; $\psi = 0,254$ et créneau = $0,3$.

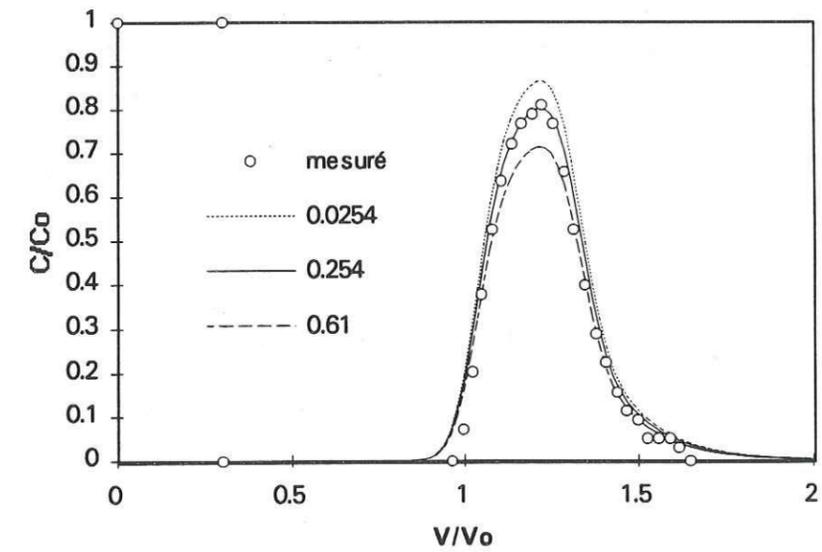


Figure 4.43 - Influence de ψ sur une courbe de sortie du PCP. $Pe = 647,4$; $R = 1,085$; $\beta = 0,95$; $\omega = 0,5$ et créneau = $0,3$.

4.4.2.12. Conclusions

Une analyse d'erreur sur des courbes de sortie du PCP montre des variations plus importantes sur le taux de récupération que pour le cas du KCl. Les paramètres trouvés pour décrire les courbes maximale et minimale n'ont pas changé la forme de la courbe, affectant seulement sa hauteur, et donc le taux de disparition. On pourrait tracer, arbitrairement, d'autres courbes à l'intérieur de la fourchette d'erreur et trouver une autre sensibilité. Cependant, le choix fait des courbes maximale et minimale, est fondée sur l'hypothèse que les erreurs proviennent essentiellement des mesures de concentrations et que le biais de mesure a toujours lieu dans le même sens pour une série de mesures.

Deux types de sable ("neuf" et "agé") ont été utilisés pour les essais, et ils n'ont pas montré de propriétés différentes. La taille du créneau et la présence de KCl dans la solution de PCP injectée dans la colonne de sable saturé, n'ont pas non plus d'effet sur les courbes de restitution du PCP.

Les interactions entre le sable et le PCP évoluent dans le temps, les courbes de sortie dépendant du processus subi par la colonne.

Il a été vérifié que la constante d'adsorption K est dépendante de la concentration. Pour de faibles concentrations (5 mg kg^{-1}), il a été observé que les courbes de sortie sont plus sensibles à l'adsorption réversible et à la consommation du PCP (les paramètres R et ψ), ce qui est montré par un taux de récupération faible et une faible hauteur du pic de la courbe de réponse. Ce comportement est masqué à des valeurs plus élevées de concentration et/ou des créneaux de taille plus importante, où les taux de récupération sont plus élevés et le maximum de la courbe atteint des valeurs C/C_0 proches de 1.

Malgré les différents taux de récupération observés pendant les essais, il a été constaté que le nombre total de molécules qui ne sont pas détectées à la sortie de la colonne est inférieur au nombre d'atomes de fer présents dans le milieu. Le fer peut alors être à l'origine d'une adsorption du PCP dans ses deux formes: ionisée et neutre.

On vérifie donc que le PCP présente des interactions significatives avec le sable de Fontainebleau, sous conditions de saturation.

4.5. RESULTATS RELATIFS AU SABLE ENSEMENCE PAR DES BACTERIES

Le modèle numérique a été également appliqué à des courbes de sortie du KCl et du PCP obtenues sur la colonne de sable, saturé, préalablement ensemencé avec des bactéries dégradantes du PCP (*Rhodococcus chlorophénolicus*). Les données expérimentales ont été obtenues par Martins (1993).

4.5.1. Le traceur

Un créneau de KCl a été imposé à une colonne contenant du sable ensemencé pour qu'on puisse observer les éventuels effets du changement des propriétés hydrodynamiques par rapport aux essais précédents (série 1G). La figure 4.44 montre deux courbes de sortie du traceur, à un même débit ($12 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$) dans la colonne sans (essai 1G34) et avec des bactéries ensemencées (essai 4A4). Les créneaux ont des tailles très différentes ($0,216 \text{ V/V}_0$ pour 1G34 et $3,02 \text{ V/V}_0$ pour 4A4). Néanmoins, pour l'analyse envisagée, l'aspect qui doit être retenu est celui concernant l'inclinaison des fronts montants et descendants qui reflète le caractère dispersif du milieu. Il a déjà été montré que la taille du créneau n'affecte pas cet aspect de la courbe de sortie.

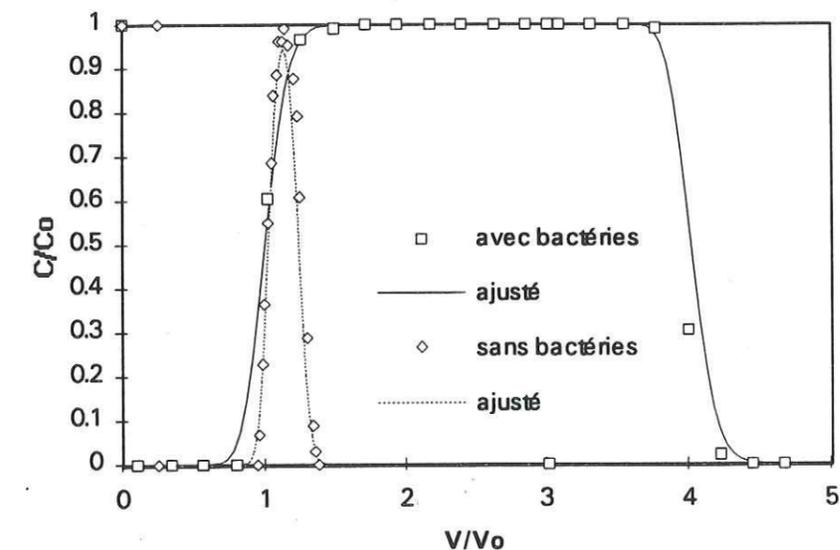


Figure 4.44 - Ajustement des paramètres sur une courbe de sortie du KCl dans le sable avec et sans bactéries.

On observe que l'essai réalisé avec la colonne de sableensemencé produit une courbe de sortie plus dispersive, c'est à dire, avec un front qui monte de façon plus douce que celui relatif à la colonne de sable libre de bactéries. Les paramètres ajustés sont donnés tableau 4.5.1.

TABLEAU 4.5.1 - Paramètres ajustés sur les courbes de sortie du KCl pour le sable avec et sans bactéries.

essai	1G34	4A4
v (cm h ⁻¹)	1,83	4,42
Créneau	0,216	3,02
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	647,2	114,5
R	1,03	1,01
β	0,985	0,989
ω	20	5
Paramètres dimensionnels correspondants		
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	0,124	0,483
K (cm ³ g ⁻¹)	0,006	0,003
θ_m (cm ³ cm ⁻³)	0,340	0,463
α (h ⁻¹)	∞	0,829

Les remarques suivantes peuvent être faites:

- la colonne utilisée pour les essais en présence de bactéries présente une aire transversale à l'écoulement de 5,3 cm², tandis que celle de l'essai 1G34 a une aire transversale de 19,6 cm²;
- la dispersion D_{ap} du milieu augmente entre l'essai 1G34 et l'essai 4A4;
- les valeurs de R pour les deux essais sont très proches de 1, ce qui indique l'absence d'adsorption instantanée de type réversible;
- les valeurs de β légèrement inférieures à 1 dans les deux cas indiquent la présence d'une faible quantité de phase liquide stagnante;
- on note que la masse volumique sèche du sable varie d'une colonne à l'autre, (tableau 4.4.1) ce qui très vraisemblablement est dû à une différence dans la mise en place du matériau dans les colonnes;
- les valeurs de ω assez élevées indiquent la faible importance des processus d'échange de caractère cinétique (dépendant du temps), ce qui est attesté par la symétrie des courbes de figure 4.44.

On conclut que l'essai en présence de bactéries dans le sable produit un milieu poreux plus dispersif que celui sans bactéries, cela est dû en grande partie aux différences de compactage. L'augmentation de vitesse n'est

pas suffisamment forte pour produire une même valeur de Péclet, à la valeur de D_{ap} trouvée. L'influence des bactéries sur cet aspect, si elle existe, ne peut pas être considérée comme significative au vu des résultats présentés.

4.5.2. Le PCP

Un créneau de PCP a été appliqué à la colonne de sableensemencé avec les caractéristiques hydrodynamiques décrites précédemment, à la température de 23°C. La comparaison du créneau de KCl (4A4) et du PCP (4A1) dans cette colonne est montrée à la figure 4.45.

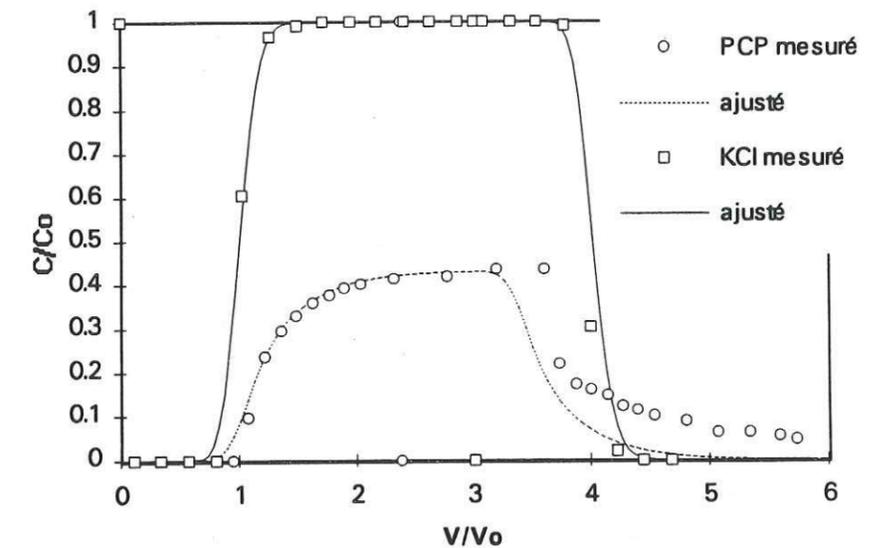


Figure 4.45 - Courbes de sortie du PCP et de KCl dans une colonne de sableensemencée avec des bactéries.

La courbe de réponse obtenue pour le PCP présente une hauteur maximale de 0,44 C/C_0 , avec un front montant moins incliné et une longue "traînée", par rapport au KCl. Cette courbe indique qu'une partie du PCP a été adsorbée irréversiblement sur les bactéries. Elle est bien décrite jusqu'à 3,2 volumes de pore, par les paramètres présentés au tableau 4.5.2.

La courbe du PCP est plus basse et est affectée d'un certain retard, qui se traduit par des valeurs de R et ψ plus importantes. Les valeurs de β et ω reflètent l'asymétrie de cette courbe.

TABLEAU 4.5.2 - Ajustement des paramètres sur la courbe de sortie du PCP dans le sable ensemencé avec des bactéries.

essai	KCI(4A4)	PCP(4A1)
v (cm h ⁻¹)	4,42	4,42
Créneau	3,02	2,39
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	114,5	100
R	1,01	1,35
β	0,989	0,80
ω	5	1
ψ	0	1,13
Paramètres dimensionnels correspondants		
D _{ap} (cm ² h ⁻¹)	0,483	0,553
K (cm ³ g ⁻¹)	0,003	0,102
θ _m (cm ³ cm ⁻³)	0,463	0,463
f	0	0,259
α (h ⁻¹)	0,829	0,166
μ (h ⁻¹)	0	0,4

Le taux de récupération obtenu expérimentalement jusqu'à 6 volumes de pore a été de 51,1%, tandis que celui donné par l'ajustement des paramètres a été de 43,1%. Cette différence concerne le décalage entre les points expérimentaux et la courbe ajustée, dans la partie descendante.

Un autre essai (4A7) réalisé ultérieurement sur cette colonne à 0°C, montre l'apparition d'un pic dans la courbe de sortie 1 volume de pore après la fin du créneau. A cette température, les bactéries n'ont pas d'activité biologique. Ce pic, qui présente des concentrations adimensionnelles supérieures à 1, est dû à un fort relargage du PCP adsorbé, qui peut être provoqué par la dispersion du système colloïdal bactérie-PCP. L'origine de ce phénomène serait la chute de la force ionique dans la solution de percolation, à cause du changement de concentration en PCP.

L'expérience 4A1, réalisée à 23°C ne présente pas un pic semblable (figure 4.46). Dans ces deux essais, il n'a pas été détecté des produits de dégradation du PCP (Martins, 1993), mis en évidence par la présence d'ions chlorure dans la solution de sortie (le *Rhodococcus chlorophenicus* a une action de dechlorination sur le PCP). Il n'est pas possible d'affirmer si la différence de hauteur entre les plateaux des expériences 4A1 et 4A7 est due à un nombre inférieur de bactéries dans l'essai 4A7 (lessivage) ou à une adsorption supérieure du PCP par les bactéries actives, à 23°C.

Au vu des résultats présentés, on constate que:

- la description de la première partie de la courbe du PCP est correcte;

- au plan de l'interprétation des résultats, vis-à-vis d'un relargage et d'une apparition de la longue traînée, on dirait que la désorption pourrait être décrite, initialement, avec une description de type instantané, donnant place à une deuxième étape de cinétique lente. Ce processus serait établi grâce au changement de concentration à l'entrée de la colonne, à la fin du créneau, qui déstabilise les liaisons établies du système bactérie-PCP dans le sable.

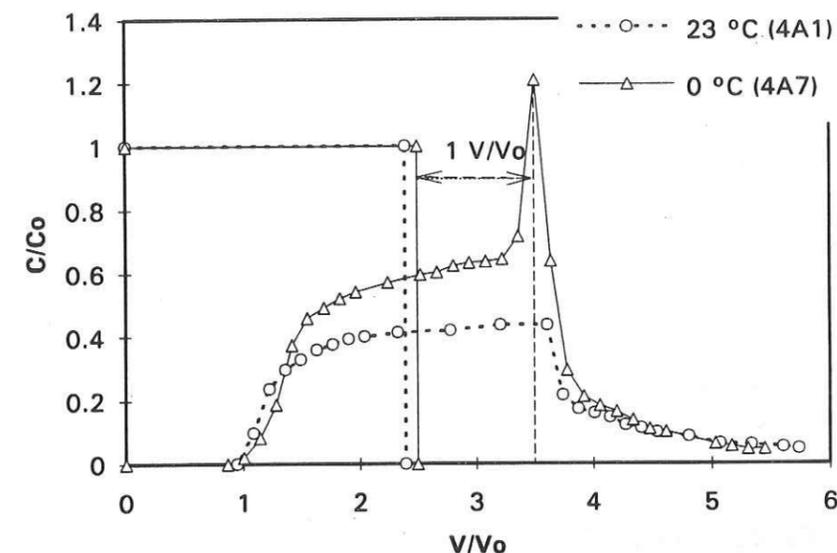


Figure 4.46 - Courbes de sortie du PCP dans la colonne de sable ensemencé avec des bactéries.

4.6. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AU LIMON DE LA COTE St ANDRE SOUS CONDITION DE SATURATION

4.6.1. Le traceur

La figure 4.47 montre la comparaison entre une courbe de sortie à partir d'un créneau de KCl appliqué à la surface du sol (3C3) avec une autre relative au sable (1G21), les deux étant obtenues à un débit d'environ 3,6 cm³ h⁻¹. Les valeurs des paramètres optimisés sont données tableau 4.6.1.

En raison des différentes tailles de colonnes, des différentes masses volumiques sèches du sable et du sol (tableau 4.4.1), la vitesse moyenne de pore est bien supérieure dans le limon (placé dans une colonne de 2,6 cm de diamètre).

Le nombre de Péclet beaucoup plus faible pour le limon indique une dispersivité plus importante que pour le sable. Cela se traduit par une pente plus faible du front montant par rapport au sable, et un étalement plus important de la courbe de réponse à un créneau.

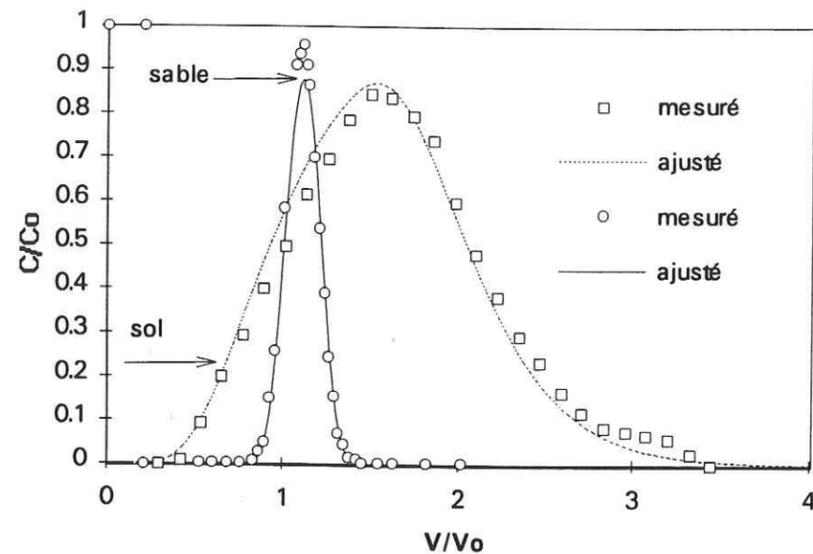


Figure 4.47 - Courbes de sortie du KCl sur le limon de la Cote St André et sur le sable en conditions de saturation.

TABLEAU 4.6.1 - Ajustement des paramètres sur des courbes de sortie du KCl dans le sable et dans le limon argilo-sableux.

essai	Sol (3C3)	Sable (1G21)
v (cm h ⁻¹)	1,68	0,54
Créneau	1,14	0,213
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	13,5	426,2
R	1	1,01
β	0,744	0,985
ω	3,297	10
Paramètres dimensionnels correspondants		
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	2,488	0,055
K (cm ³ g ⁻¹)	0	0,002
θ_m (cm ³ cm ⁻³)	0,303	0,345
α (h ⁻¹)	0,113	∞

La valeur de β étant inférieure pour le sol, montre qu'une teneur en eau immobile plus importante est présente dans la colonne: en effet, le

pourcentage d'eau immobile dans le sol représente 25,6 % de la teneur en eau totale, tandis que pour le sable il ne représente que 1,5 %.

Cette distribution de l'eau entraîne un échange entre les ions chlorure de l'eau mobile vers l'eau immobile et vice-versa, contrôlé par la diffusion moléculaire à une cinétique de transfert. Ceci se traduit par la traînée de la courbe de réponse du traceur dans le sol. Le paramètre ω passe d'une valeur "très grande", pour le sable, à 3,3 pour le sol, significatif d'une augmentation de l'importance d'un mécanisme cinétique.

On note que la notion de "grande" ou "petite" pour la valeur du paramètre ω dépend de l'ensemble des propriétés du milieu. Ainsi, il n'est pas possible, uniquement à partir de ω , d'estimer *a priori* l'importance de la cinétique (phénomènes dépendant du temps) dans le processus global de transfert.

Le facteur de retard R et le taux de récupération de 99 % (essai 3C3) indiquent que le KCl n'est pas adsorbé par le sol et il peut être utilisé comme un traceur.

4.6.2. Le PCP

Un créneau de 11,4 volumes de pore a été imposé à la colonne de limon, à la concentration de 100 mg l⁻¹. En raison des fortes interactions du PCP avec ce sol, une telle quantité du soluté a été nécessaire pour assurer des concentrations du PCP mesurables avec un degré de précision correct à la sortie de la colonne. Les résultats expérimentaux du PCP et du KCl sont montrés figure 4.48.

On observe sur la courbe du PCP:

- une pente du front montant plus faible que celle du traceur;
- un retard par rapport au KCl, qui a été estimé par le rapport des temps de séjour moyen entre le soluté interactif et le traceur, à la valeur de $R = 4,53$,
- l'apparition d'un pic de concentration supérieur à 1, à la suite d'un changement de concentration à la fin du créneau;

L'apparition d'un pic avec des concentrations supérieures à 1 peut être due à une désorption de masse du PCP qui a été préalablement adsorbé. Des courbes semblables sont trouvées dans des essais d'échanges ioniques (Persaud et Wierenga, 1982; Starr et Parlange, 1979). Des pics à des concentrations adimensionnelles supérieures à 1 apparaissent quand la concentration du soluté varie dans la solution. La chute de concentration en PCP de 100 mg l⁻¹ à 10 mg l⁻¹, en présence de K₂SO₄ (H₂SO₄ et KOH ont été utilisés pour la préparation du PCP) dans la colonne serait à l'origine de

l'obtention de C/C_0 supérieures à 1. La forme moléculaire du PCP dans les échantillons de sortie ne peut pas être détectée par l'analyse en HPLC.

Berry et al. (1990) ont trouvé un déplacement de la matière organique et de l'aluminium provoqué par la variation de concentration de sels (force ionique). Le déplacement de la matière organique, pure ou associée à l'argile, est alors affecté par la concentration de sels. Zhang et al. (1990) ont fait des mesures de chaleur d'adsorption de composés organiques sur de la montmorillonite à partir de solutions aqueuses. Ils ont trouvé que ces composés sont adsorbés dans la région interfaciale située entre l'eau en écoulement et la surface solide. Le pic de PCP dans la courbe de sortie, peut être alors dû à une dispersion de colloïdes, et leur passage de l'eau immobile à la fraction immobile.

Le taux de récupération obtenu en considérant les concentrations de la courbe de sortie jusqu'au dernier point avant l'obtention de concentrations adimensionnelles supérieures à 1, fournit la valeur de 53,7 % (ce qui correspond à une "consommation" de $5,85 \cdot 10^{19}$ molécules, soit $4,42 \cdot 10^{17}$ molécules par g de sol sec). Comparé au sable ($7,93 \cdot 10^{15}$ molécules par g de sable sec pour tous les expériences réalisées), il existe un facteur de 10^2 , supérieur pour le sol. L'interaction du sol avec le PCP est beaucoup plus active que dans le sable, essentiellement à cause de la présence de la matière organique.

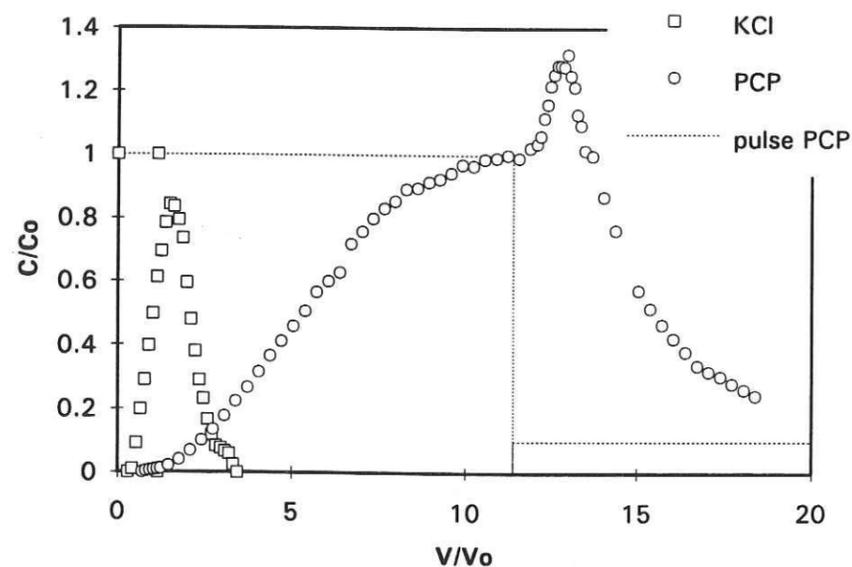


Figure 4.48 - Courbes de réponse du KCl et du PCP sur le sol de la cote de St André.

Des valeurs de C/C_0 égales à 1 sont indicatives d'une saturation des sites d'adsorption du sol. L'adsorption ne dépend pas seulement de la concentration du soluté dans la phase liquide, comme considéré dans le modèle. En "principe", cette disparition de produit serait irréversible si les conditions d'essai étaient maintenues constantes.

D'autre part, le taux de récupération de masse totale de l'essai a été de 92,8% jusqu'au dernier point mesuré, où l'essai a été arrêté, suite à un colmatage du sol. L'hypothèse de la prolongation de la traînée nous amène à conjecturer des taux de récupération de 100%. La quantité de PCP récupérée due au dépassement de la valeur $C/C_0 = 1$, représente 3,1 % de la quantité initiale injectée. Cette réversibilité serait alors due à un changement des conditions de la force ionique (ou la composition) dans l'eau de percolation dans la colonne.

Il ne semble pas que, dans cet essai particulier, le PCP soit adsorbé irréversiblement.

On rappelle que l'isotherme d'adsorption obtenue pour ce sol, en "batch", peut être décrite aussi bien par une relation linéaire que non linéaire (cf. § 2.1.2.2).

La figure 4.49 montre la simulation de la courbe de sortie de PCP calculée à partir de l'isotherme obtenue en "batch", pour des valeurs de $K = 2,47 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1})^{0,844}$ et $N = 0,844$, correspondants à $\text{pH} = 5,9$. Les propriétés hydrodynamiques du milieu en colonne ont été obtenues à partir de l'ajustement des paramètres de l'essai en KCl (tableau 4.6.1). La courbe se présente décalée et plus basse. Le jeu des paramètres utilisés dans les simulations est présenté tableau 4.6.2. La simulation, au moins jusqu'à 20 volumes de pore, aux valeurs de $K = 26,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $N = 1$, a fourni des valeurs de concentration sensiblement nulles.

La courbe de restitution du créneau de PCP n'a pas pu être simulée correctement à partir des paramètres estimés indépendamment.

D'autres valeurs ont été tentées pour la description des courbes, mais on n'a pas pu obtenir de représentations sensiblement meilleures. Le meilleur ajustement a été réalisé par une isotherme linéaire (figure 4.50). Les paramètres correspondants sont donnés tableau 4.6.2. Le pic de concentration relative supérieure à 1 n'est pas simulé par ce modèle.

La prise en compte d'une consommation de soluté dans la phase liquide limitée par la capacité maximale d'adsorption du sol, et d'un terme source lié au changement de composition, peut améliorer la description macroscopique de ces courbes de sortie.

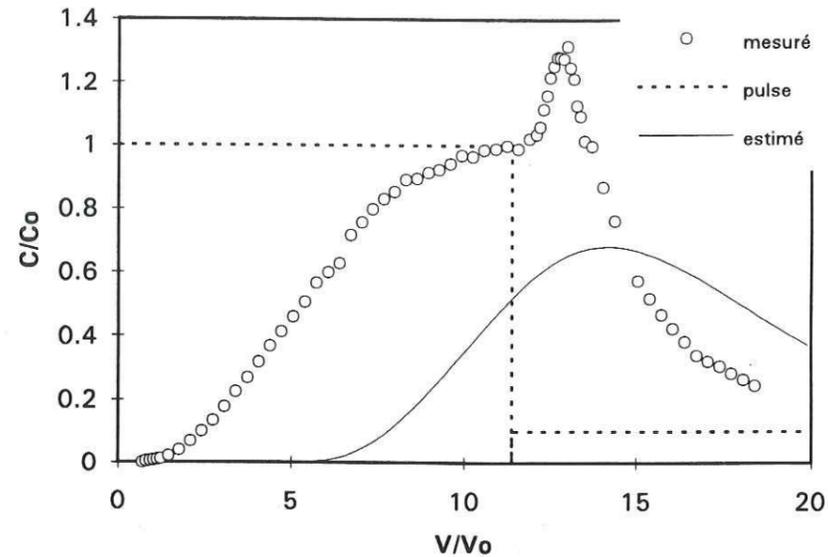


Figure 4.49 - Simulation de la courbe de sortie dans le sol, avec les paramètres déterminés en "batch".

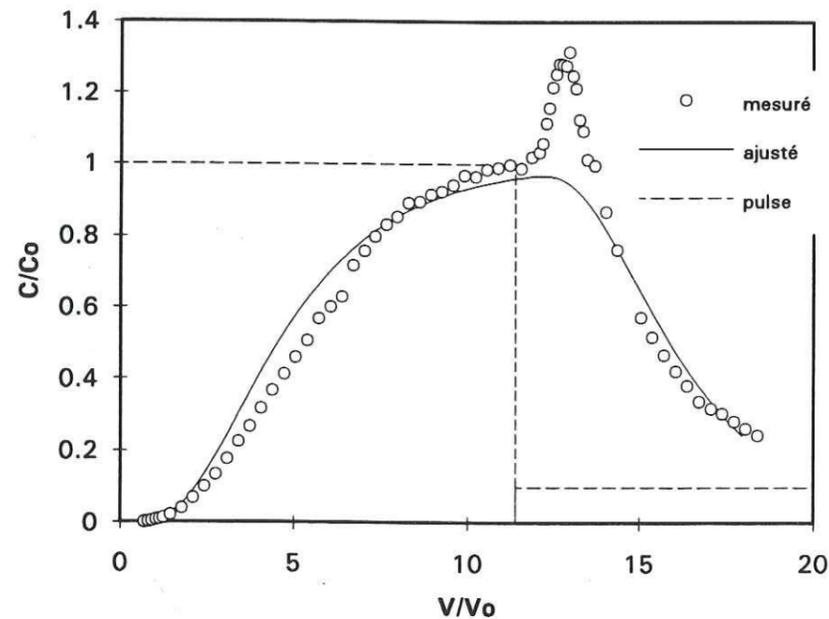


Figure 4.50 - Simulation de la courbe de sortie du PCP à partir des paramètres ajustés.

TABLEAU 4.6.2 - Paramètres estimés et ajustés pour la courbe de sortie du PCP dans le sol.

valeur	estimée	ajustée
v (cm h^{-1})	1,427	1,427
Pulse	11,4	11,4
D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	2,49	5,48
C_0 (mg cm^{-3})	0,1	0,1
C_i (mg cm^{-3})	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) N	2,47	1,5
N	0,844	1
f	0,744	0,1
α (h^{-1})	0,113	1
μ (h^{-1})	0	0

4.6.3. Conclusion

On peut conclure que le limon considéré ici est un milieu beaucoup plus dispersif que le sable, et qu'il présente des interactions très fortes avec le PCP.

Un largage du PCP adsorbé dans l'eau de percolation, analogue aux essais d'échanges ioniques indique qu'une désorption en masse du PCP peut être dû au changement de concentration d'ions de la solution injectée.

L'ajustement des paramètres à travers le modèle présenté n'est pas satisfaisant. D'autres considérations doivent être prises en compte, comme une consommation dépendante de la capacité d'adsorption maximale du sol, et d'un terme source qui serait déclenché par le changement de composition (ou force ionique) de la solution injectée.

4.7. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE SABLE PARTIELLEMENT SATURE

Le sable utilisé pour les essais en condition de saturation partielle est le même que celui qui a été utilisé pour la série 1G. Il a été utilisé et séché plusieurs fois avant les essais présentés dans cette section.

4.7.1. Le traceur

Des créneaux d'environ 0,2 volume de pore de KCl ont été appliqués sur le sable de Fontainebleau, dans une colonne soumise à une condition de saturation partielle.

On a étudié l'effet du processus hydrique subi par la colonne ainsi que la présence de PCP dans les créneaux de KCl.

4.7.1.1. Effet de l'insaturation en eau sur les courbes de sortie du KCl

L'effet de la saturation partielle d'une colonne de sable de Fontainebleau ($\theta = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) par rapport à la saturation naturelle est montré figure 4.51. Les essais, menés au débit de $80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, montrent que la saturation partielle du milieu produit une sortie précoce de la courbe de restitution du soluté. Le temps de séjour moyen pour le KCl à l'insaturation est de 0,958 volume de pore. Il est d'environ 0,1 volume de pore inférieur au temps de séjour moyen du KCl à la saturation ($1,066 \text{ V/V}_0$). Ceci implique que des écoulements préférentiels se développent, de façon à ce que le soluté arrive plus vite à l'extrémité de la colonne que dans un milieu saturé.

Les formes des courbes sont aussi très différentes: la saturation partielle produit une courbe plus basse et beaucoup plus ouverte.

Le tableau 4.7.1 donne les valeurs ajustées des paramètres pour les deux essais.

La diminution de la teneur en eau de $\theta = 0,36 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ à $\theta = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ produit une augmentation de la vitesse de pore de 60% pour un même débit. On observe les variations suivantes des paramètres hydrodynamiques qui décrivent les courbes:

- la valeur de Pe tombe de 1354,9 à 50, ce qui montre que le milieu est beaucoup plus dispersif en condition de non saturation. Le coefficient de dispersion apparent devient 35 fois plus grand qu'à la saturation;
- la teneur en eau immobile, dans ce cas, représente 22% de la teneur en eau totale, contre 1,4% en milieu saturé, ce qui produit un β plus faible;
- la valeur de ω tombe de l'infini à 10^{-7} , ce qui veut dire que l'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile peut être négligé (cf. § 3.1.1). Ceci impliquerait que l'écoulement peut être idéalisé comme présentant une distribution de l'eau dans le milieu poreux, telle que l'eau immobile n'est presque pas en contact avec de l'eau mobile (étant piégée par des bulles d'air, par exemple). Quoique ces paramètres puissent décrire approximativement la courbe de sortie, nous émettons des doutes sur sa validité physique. Gaudet (1978) a trouvé, pour un sable, à des teneurs en eau proches à celles utilisées dans ce travail, une valeur de $\alpha = 0,085 \text{ h}^{-1}$.

Les courbes calculées à travers les paramètres estimés et ajustés sont montrés figure 4.52.

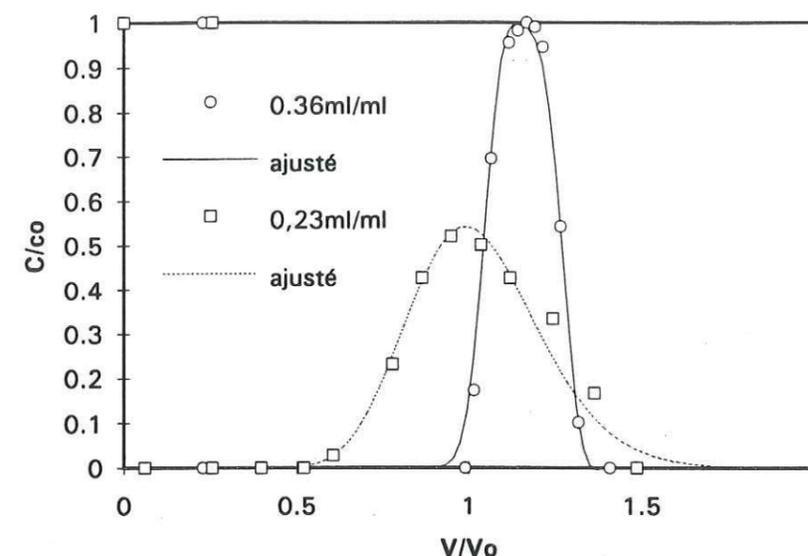


Figure 4.51 - Effet de la saturation partielle sur les courbes de sortie du KCl.

TABLEAU 4.7.1 - Paramètres ajustés sur les courbes de sortie du KCl, à la saturation partielle et totale.

essai	2D3	1G39
$Q \text{ (cm}^3 \text{ h}^{-1}\text{)}$	80,6	81,6
$v \text{ (cm h}^{-1}\text{)}$	18,32	11,46
Créneau	0,255	0,238
Paramètres adimensionnels ajustés		
Péclet	50	1354,9
R	1,0	1,04
β	0,9	0,986
ω	$1 \cdot 10^{-6}$	20
Paramètres dimensionnels correspondants		
$D_{ap} \text{ (cm}^2 \text{ h}^{-1}\text{)}$	13,194	0,371
$K \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	0	0,008
$\theta_m \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	0,179	0,358
$\alpha \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	∞

La courbe calculée à partir des valeurs estimées ($Pe = 68,6$, $R = 1$, $\beta = 0,8$, $\omega = 20$) correspond plutôt à une courbe obtenue en milieu saturé, soit, la prolongation du front montant passe par le point $(0,5 \text{ C/C}_0; 1 \text{ V/V}_0)$. L'estimation du paramètre ω n'est pas valide pour le milieu partiellement saturé en eau.

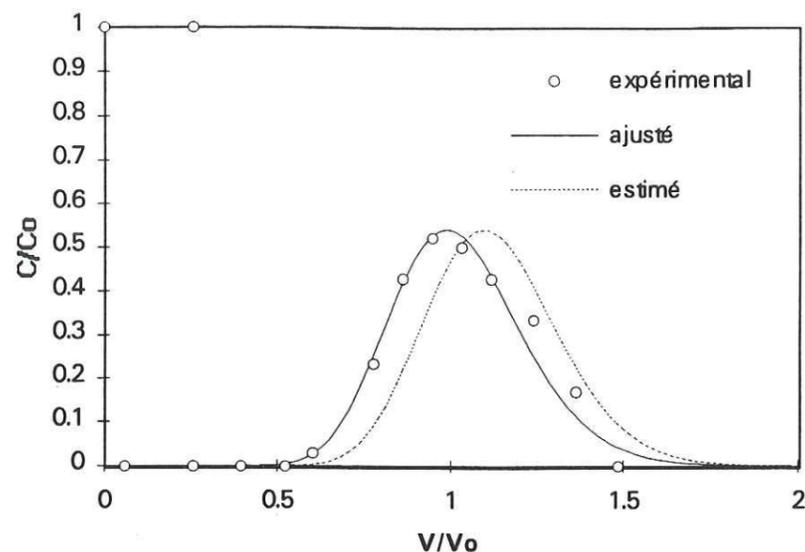


Figure 4.52 - Comparaison entre des courbes calculées avec des valeurs ajustées et estimées.

A partir de ce qui a été exposé, nous concluons que le modèle n'est pas capable de décrire la courbe présentée.

On note qu'à $\theta = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, les points expérimentaux présentent un léger épaulement à la descente du côté droit avec une fin de pic abrupte sur l'axe des volumes de pore. Cette forme de courbe n'a pas pu être simulée.

4.7.1.2. Effet du processus hydrique subi par la colonne sur les courbes de sortie du KCl

Les essais avec KCl ont été faits sur la colonne de sable, à la teneur en eau moyenne de $0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$.

Deux séries de deux créneaux de KCl, 2D3 et 2D5, puis 2D6 et 2D7, ont produit des courbes très répétitives (figure 4.53). Les profils de teneurs en eau volumique correspondants, mesurés par gammamétrie, sont montrés figure 4.54.

Pour mieux visualiser ces profils, nous avons tracé des lignes droites qui représentent des teneurs en eau moyennes dans différentes régions de la colonne. Nous observons que les profils sont très reproductibles d'un essai à l'autre (2D3-2D5 et 2D6-2D7).

Après l'essai 2D5, la colonne a souffert d'une désaturation, et la remise en eau, a produit une distribution spatiale différente de la teneur en eau.

Nous observons que dans les 4 courbes d'élution présentées, les fronts montants sont très proches. Ce comportement est dû à une même teneur en eau moyenne, comme l'a déjà remarqué Gaudet (1978).

D'autre part, les fronts descendants sont différents: l'ensemble 2D3 et 2D5 présentent un épaulement, tandis que 2D6 et 2D7 montrent un front descendant plus régulier, avec une pente plus faible.

En ce qui concerne les profils d'humidité, les essais 2D3 et 2D5, ont des profils de teneurs en eau tout au long de la colonne moins "lisses" que ceux relatifs aux essais 2D6 et 2D7. Afin de comparer qualitativement les résultats, nous considérons que cette variation est donnée par la différence entre les valeurs moyennes maximale et minimale des droites tracées sur les profils.

Nous pouvons supposer que la distribution spatiale de l'eau influe sur le front descendant des courbes de sortie du traceur.

Les valeurs estimées pour Pe , R et β , et les paramètres dimensionnels respectifs sont données tableau 4.7.2.

Les valeurs de Pe estimées pour ces essais sont proches les unes des autres, ce qui est régit par la teneur en eau moyenne dans la colonne.

Les temps de séjour calculés sont aussi très proches (tableau 4.7.2). Si nous considérons, arbitrairement, que le temps de séjour moyen du traceur est donné par l'essai 2D7 (celui qui a le temps de rétention le plus faible), un facteur de retard peut être calculé pour les autres essais par:

$$R = \frac{\bar{T}_{2D3}}{\bar{T}_{2D7}} \quad (4.30)$$

Les facteurs de retard sont alors égaux à 1,01 pour les essais présentés tableau 4.7.2, à l'exception de 2D5, qui donne $R = 1,04$. Ces valeurs sont dans la gamme de variation trouvée pour le sable saturé.

Les valeurs de β varient autour de 0,8 à 0,84, ce qui est approximativement constant. D'autre part, nous observons que la variation de θ ($\Delta\theta$ dans le tableau 4.7.2), est plus importante pour les expériences menées avant la désaturation de la colonne.

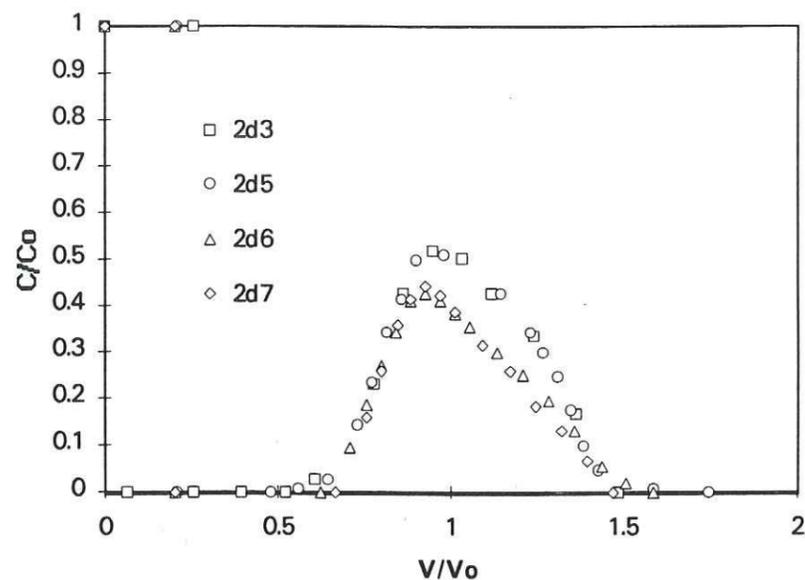


Figure 4.53 - Courbes de sortie du KCl à la teneur en eau moyenne de $0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$.

TABLEAU 4.7.2 - Paramètres estimés pour les courbes de sortie du KCl, à la saturation partielle.

essai	2D3	2D5	2D6	2D7
$v \text{ (cm h}^{-1}\text{)}$	18,32	17,76	17,02	17,15
Créneau	0,255	0,209	0,202	0,201
$\theta \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	0,216	0,220	0,220	0,220
$\Delta\theta \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	0,143	0,144	0,119	0,116
Paramètres adimensionnels ajustés				
Péclet	68,6	67,8	72,7	68,2
R	1,01	1,04	1,01	1,0
β	0,8	0,82	0,83	0,84
\bar{T}	0,958	0,984	0,961	0,949
Paramètres dimensionnels correspondants				
$D_{ap} \text{ (cm}^2 \text{ h}^{-1}\text{)}$	9,61	9,43	8,43	9,05
$K \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	0,001	0,005	0,001	0
$\theta_m \text{ (cm}^3 \text{ cm}^{-3}\text{)}$	0,179	0,187	0,189	0,192

\bar{T} = temps de séjour moyen adimensionnel
 $\Delta\theta = (\theta_{\text{moyen}})_{\text{maximal}} - (\theta_{\text{moyen}})_{\text{minimal}}$
 θ_{moyen} = teneur en eau moyenne calculée pour différentes régions de la colonne

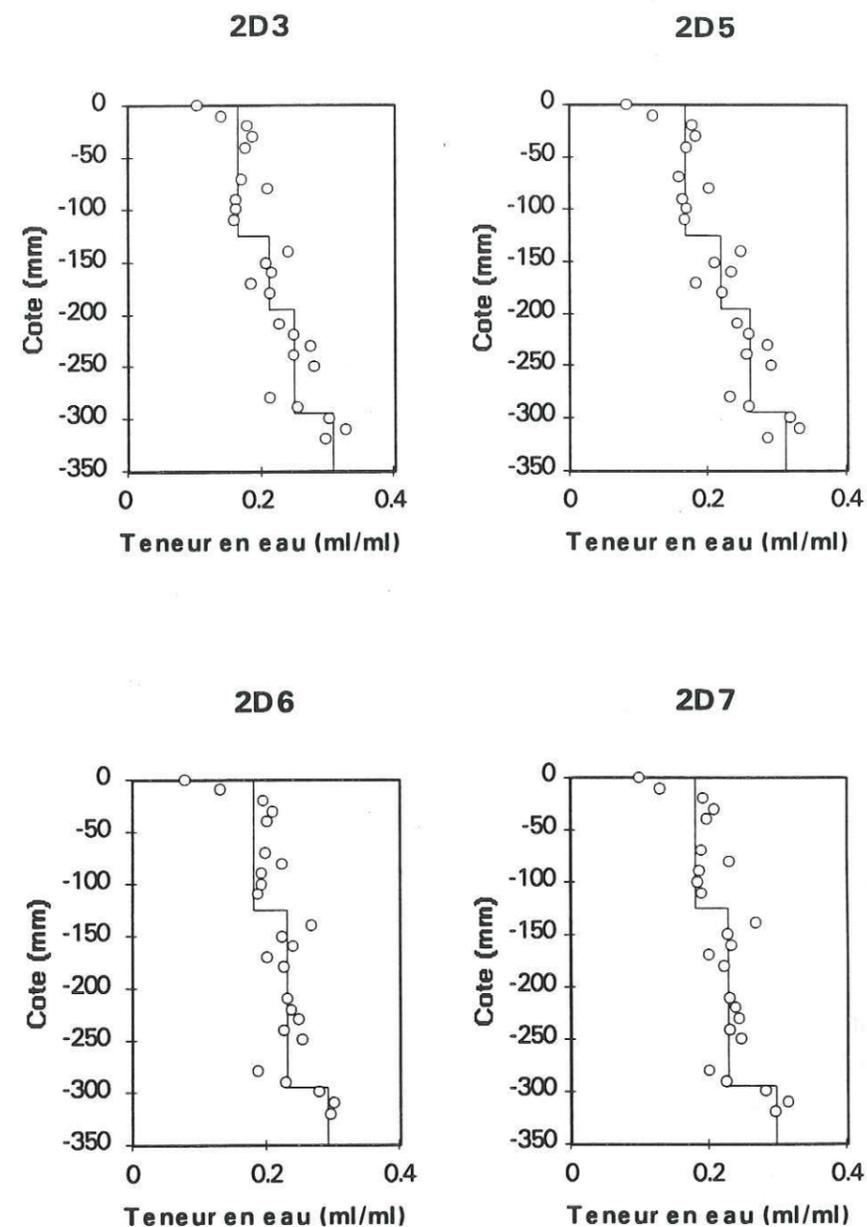


Figure 4.54 - Profils de la teneur en eau pour des courbes de restitution du KCl, à la teneur en eau moyenne de $0,22 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$.

La variation du profil de la teneur en eau provoque une variation spatiale de la fraction mobile (f), dont l'influence joue sur la cinétique d'échange (Gaudet, 1978). Il faut donc simuler le comportement de la colonne en tenant compte des variations locales de la teneur en eau, qui règlent les paramètres hydrodispersifs.

4.7.1.3. Conclusion

De ce qui a été exposé, il est possible de tirer les conclusions suivantes:

- la diminution de la teneur en eau dans le milieu entraîne une apparition précoce du soluté à la sortie de la colonne et augmente la dispersivité du milieu par rapport à la saturation, ce qui peut être constaté par une diminution de la valeur du Pe et du temps de séjour du KCl (cf. § 4.3.2, équation 4.17) dans la colonne;
- le modèle global, à l'échelle de la colonne, n'est pas capable de décrire les courbes expérimentales obtenues en condition de saturation partielle;
- des profils de teneur en eau similaires produisent des courbes d'éluion reproductibles;
- le processus subi par la colonne affecte la distribution de l'eau dans la colonne;
- la distribution de l'eau affecte les courbes de restitution du traceur dans sa partie descendante, et par là même la cinétique d'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile.

4.7.2. Le PCP

Des créneaux de 0,2 volume de pore ont été imposés au sable de la série 1G. Les effets de la saturation partielle, la présence de KCl dans la solution d'injection du créneau, et les processus hydrique et physico-chimique subis par la colonne sur les courbes de sortie du PCP sont analysés.

4.7.2.1. Effet de l'insaturation en eau sur les courbes de sortie du PCP

De la même façon que pour le KCl, le comportement du PCP a été observé dans la colonne de sable porté à une teneur en eau de $0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$. La figure 4.55 montre le comportement du PCP à l'insaturation partielle comparé à une courbe de réponse d'un créneau de PCP obtenue à la condition de saturation.

Nous observons que la diminution de la teneur en eau, comme pour le KCl, produit un point de sortie avancé de la courbe de réponse par rapport à la courbe obtenue sous condition de saturation. La courbe devient plus ouverte, avec une hauteur plus faible à mesure que la teneur en eau diminue.

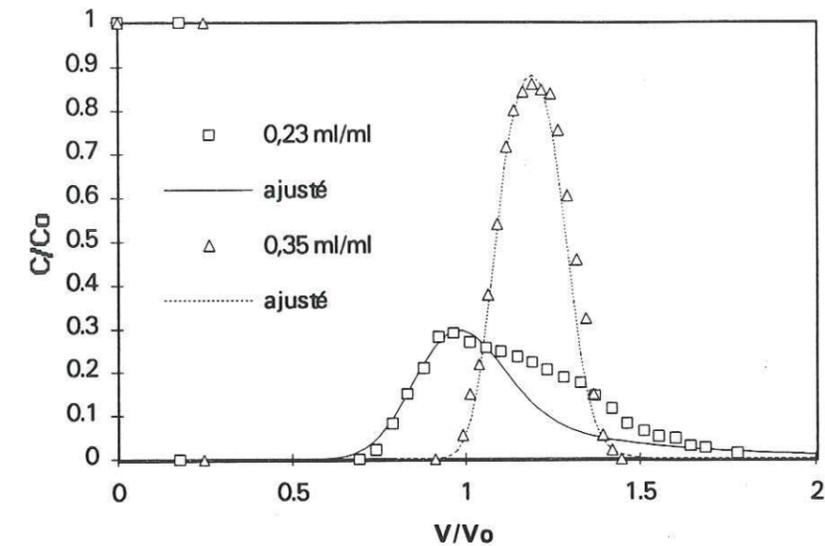


Figure 4.55 - Effet de la saturation partielle sur les courbes de sortie du PCP.

En ce qui concerne l'allure des courbes, la diminution de θ produit un épaulement prononcé dans le front descendant, qui se prolonge par une traînée importante.

La figure 4.56 compare les courbes de sortie du KCl et du PCP à l'insaturation.

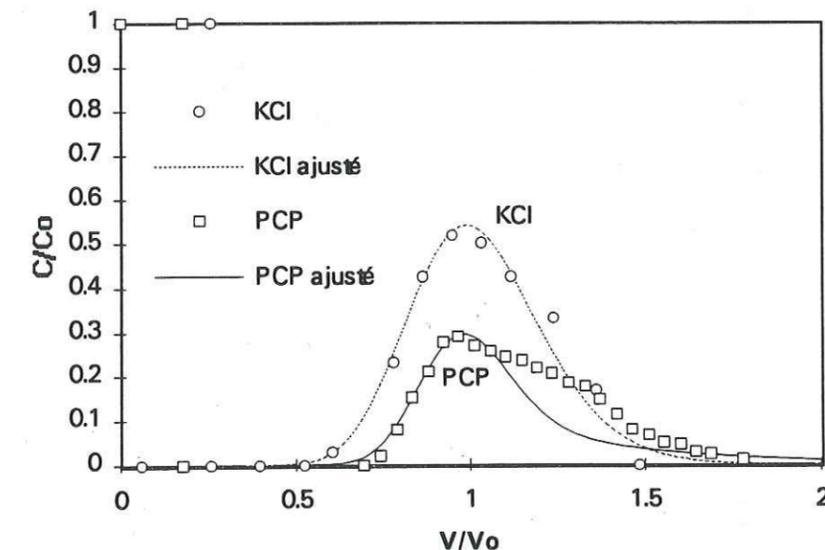


Figure 4.56 - Courbes de réponse du KCl et PCP à la saturation partielle.

Nous observons que le PCP présente, comme pour le système à saturation, un retard par rapport au KCl, un pic plus bas et une "traînée". L'épaule, déjà observé avec le KCl, devient plus accentué.

L'ajustement des paramètres sur la courbe de réponse obtenue pour le PCP à la saturation partielle n'est pas satisfaisant. Le modèle ne décrit pas l'épaule qui apparaît sur la courbe.

Les valeurs ajustées pour ces courbes de réponse (PCP et KCl à la condition de saturation partielle et PCP à la saturation) sont données au tableau 4.7.3.

La diminution de la teneur en eau produit une augmentation de la vitesse moyenne de pore et une chute de la valeur de Pe , déjà noté pour le KCl (cf. § 4.7.1.1). Les variations pour le PCP observées dans les paramètres sont:

- la valeur de R diminue, avec une diminution de K ;
- β diminue, en produisant une valeur de f inférieure à celle trouvée pour le système à la saturation;
- ω se maintient constant, et la valeur de α déduite est plus forte;
- une diminution de ψ , avec une augmentation de la constante du taux de disparition μ .

TABLEAU 4.7.3 - Paramètres ajustés sur les courbes de sortie du PCP, à la saturation partielle et totale.

essai	KCl(2D3)	PCP(2D2)	PCP(1G52)
Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	80,6	88,9	39,7
θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,22	0,23	0,362
v (cm h^{-1})	18,32	19,6	5,58
Créneau	0,255	0,179	0,214
Paramètres adimensionnels ajustés			
Péclet	68,6	110,0	994,2
R	1,0	1,06	1,085
β	0,8	0,85	0,986
ω	$1 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,5
ψ	0	0,022	0,024
Paramètres dimensionnels correspondants			
D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	9,61	17,8	0,246
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0	0,009	0,018
θ_m ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,179	0,196	0,357
f	0	0,848	0,984
α (h^{-1})	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,063	0,023
μ (h^{-1})	0	0,012	0,003

Il apparaît donc que la diminution de la teneur en eau diminue l'adsorption réversible, qui est compensée par une vitesse de sorption irréversible sensiblement plus grande. D'autre part, le nombre de molécules perdues à l'insaturation est de $1,017 \cdot 10^{17}$ molécules tandis que la valeur de $1,88 \cdot 10^{17}$ molécules, a été trouvée pour la saturation.

Une possible désorption semble être favorisée par le changement de la concentration à la fin du créneau, où de l'eau déminéralisée libre de PCP, est insérée dans la colonne.

4.7.2.2. Effet de la présence du KCl dans la solution de PCP injectée

Dans cette section on analyse l'effet de la présence du KCl dans la solution de PCP.

La figure 4.57 montre les différences entre les réponses à deux créneaux de PCP, l'un en présence de KCl dans la solution d'injection et l'autre, en son absence. Nous observons que la courbe de sortie obtenue en présence de KCl présente un épaulement encore plus prononcé. Nous observons aussi, un retard par rapport à la courbe de réponse sans KCl.

Le modèle n'étant pas capable de décrire ces courbes très déformées du PCP, seuls les paramètres estimés sont donnés au tableau 4.7.4.

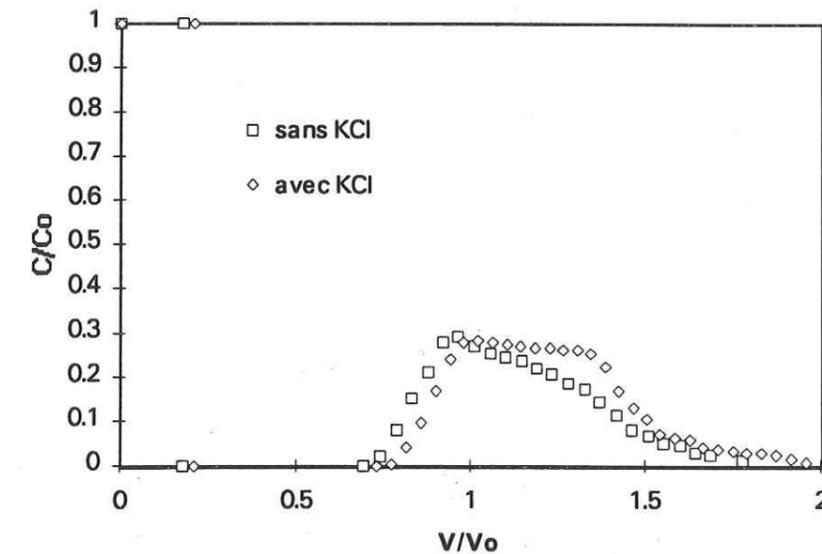


Figure 4.57 - Courbes de réponse du PCP, à la saturation partielle, en présence et absence de KCl dans la solution du créneau.

On observe que la courbe de sortie du PCP en présence du KCl (2D5) présente une valeur de P_e supérieure à la condition d'absence (2D2, avec un coefficient de dispersion, D_{ap} , plus faible.

Les facteurs de retard, R , calculés par rapport au KCl (cf. § 4.7.1.2, essai 2D7), montrent une valeur plus forte pour l'essai 2D5.

La vitesse moyenne de l'essai 2D5 est plus faible. La fraction de sites instantanés en contact avec de l'eau mobile, estimé selon $f = \theta_m/\theta$, n'apporte aucune contribution à la valeur de β , cette dernière étant égale à f .

Le profil de teneur en eau semble avoir encore plus d'importance sur la courbe de sortie du PCP en présence du KCl.

TABLEAU 4.7.4 - Paramètres estimés sur les courbes de sortie du PCP, à la saturation partielle et totale, en présence et en absence de KCl.

essai	PCP(2D2)	PCP(2D5)
Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	88,9	79,2
θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,23	0,23
v (cm h^{-1})	19,6	17,8
Créneau	0,181	0,214
TR (%)	84,7	81,5
Paramètres adimensionnels estimés		
Péclet	68,8	67,8
R	1,12	1,19
β	0,85	0,82
Paramètres dimensionnels correspondants		
D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	10,3	9,4
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,016	0,024
θ_m ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,196	0,187
f	0,85	0,82

\bar{T} = temps de séjour moyen adimensionnel
TR = taux de récupération

4.7.2.3. Effet des processus hydrique et physico-chimique subis par la colonne sur les courbes de sortie du PCP

Pour le PCP, la séquence chronologique des expériences dans la colonne doit considérer les aspects hydriques et physico-chimiques.

La figure 4.58 présente trois courbes de sortie du PCP dans la colonne de sable à $\theta = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$.

L'essai 2D2 a été le premier créneau de PCP imposé à la colonne en état de saturation partielle. Aucun créneau de KCl n'a été appliqué auparavant. L'essai 2D4 a été précédé d'un créneau de KCl (2D3). Nous observons que ces deux courbes de réponse du PCP ne montrent qu'une petite différence dans l'inclinaison du front montant et le KCl ne semble pas avoir eu d'influence (figure 4.58).

L'essai 2D8 a été mené sur la même colonne après un passage de deux créneaux de KCl (2D6 et 2D7). Comme il a été observé pour des créneaux de PCP à la condition de saturation, le passage de KCl avant le PCP produit un retard dans la courbe de sortie. A la saturation partielle, l'effet de la modification de la répartition spatiale de l'eau se rajoute. En effet, l'essai 2D8, dont le profil de teneurs en eau a été modifié par une désaturation de la colonne, présente un fort retard par rapport aux essais précédents, le pic étant plus haut et moins ouvert. D'autre part, nous observons que la traînée coïncide pratiquement avec celles présentées par les courbes 2D2 et 2D4. L'épaule est toujours présent.

La figure 4.59 montre les profils de teneurs en eau dans la colonne, pour ces trois expériences. Pour les essais 2D2 et 2D4, ils sont très proches, et produisent des courbes d'élution reproductibles.

La figure 4.60 montre deux courbes de PCP menées avec du KCl, à différentes étapes des processus hydrique et physico-chimique subies par la colonne (2D5 et 2D9).

Ces courbes d'élution présentent un front descendant plus anguleux que celles montrées dans la figure 4.58.

Comme pour l'essai 2D8, la courbe de restitution de l'essai 2D9 présente un fort retard par rapport à 2D5. Les distributions spatiales de l'eau, pour les expériences 2D5 et 2D9 sont présentées figure 4.61.

On observe qu'un deuxième créneau de PCP en présence du KCl présente les mêmes phénomènes, encore plus exacerbés. Le retard et la pente du front montant augmentent, avec une diminution de l'ouverture du pic et de la traînée. L'épaule montre le même comportement que celui constaté dans 2D5.

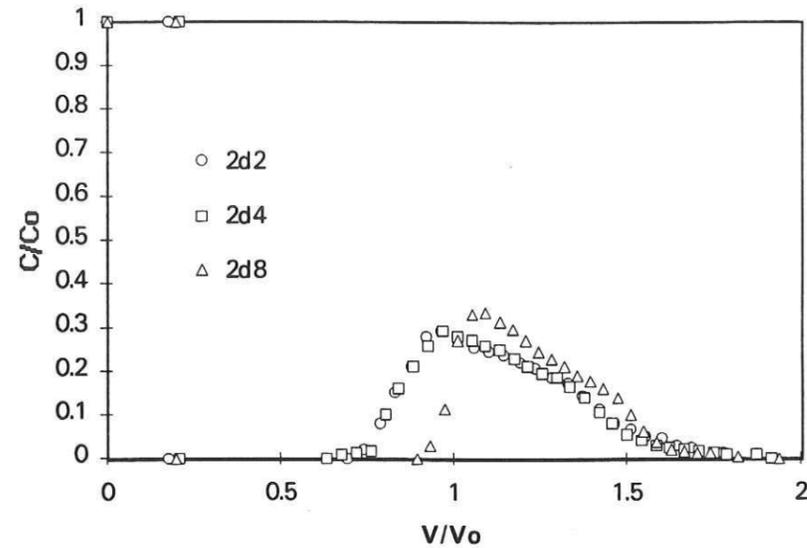


Figure 4.58 - Courbes de réponse du PCP, à la saturation partielle, à différentes étapes des processus hydrique et physico-chimiques subies par la colonne.

Le tableau 4.7.5 donne les valeurs estimées des paramètres pour les courbes de sortie présentées ci-dessus.

Leur analyse confirme que les courbes de réponse des essais 2D2 et 2D4 ne montrent pas de différence, la variation sur D_{ap} n'étant due qu'à la variation du débit.

Un premier passage du KCl dans la colonne à l'état de saturation partielle affecte seulement le taux de récupération, pour des créneaux de PCP "purs" à l'entrée de la colonne. Il diminue de 13% de l'essai 2D2 à l'essai 2D4.

Un deuxième passage du KCl associé à la modification du profil de la teneur en eau a produit un effet plus important sur la courbe de sortie du PCP: l'adsorption réversible est plus importante (augmentation de R). La valeur de P_e (celui du KCl) n'est pas affectée, l'augmentation de la pente du front montant étant modifiée par la cinétique. Le taux de récupération ne diminue que légèrement après le deuxième passage du KCl.

La présence de KCl est encore plus importante dans un deuxième créneau de PCP. Dans l'essai 2D9, P_e augmente, ainsi que l'adsorption réversible, par rapport à 2D5. Le taux de récupération devient plus faible.

En ce qui concerne le nombre de molécules non récupérées, elles suivent la même tendance que les taux de récupération observés.

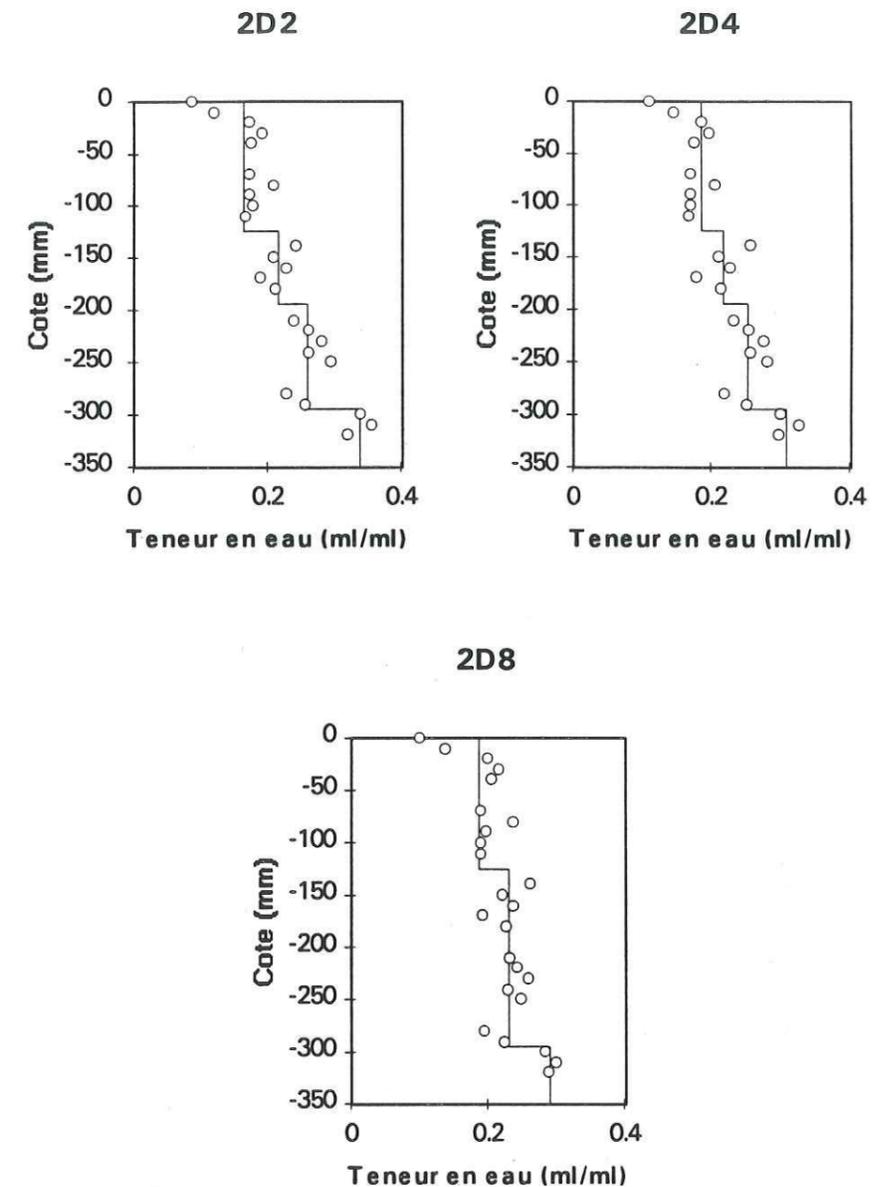


Figure 4.59 - Profils de la teneur en eau, pour des courbes de sortie du PCP (essais 2D2, 2D4 et 2D8).

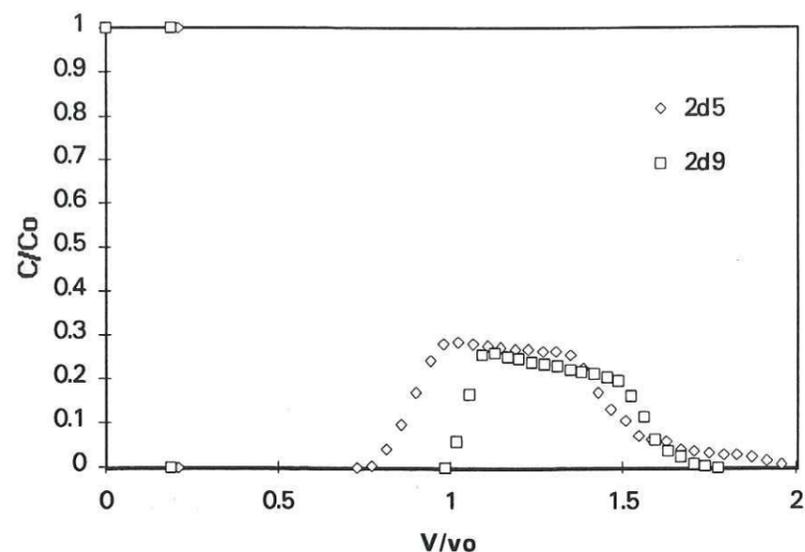


Figure 4.60 - Courbes de réponse aux créneaux de PCP, avec la présence de KCl dans la solution d'injection, à la saturation partielle, à différentes étapes des processus hydrique et physico-chimiques subies par la colonne.

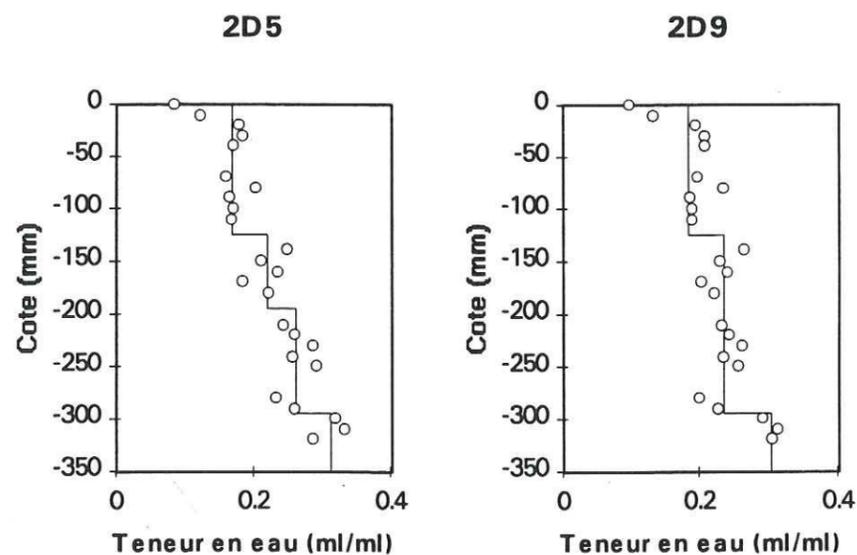


Figure 4.61 - Profils de la teneur en eau, pour les essais 2D5 et 2D9.

TABLEAU 4.7.5 - Paramètres estimés sur les courbes de sortie du PCP, à la saturation partielle, selon les processus subies par la colonne.

essai	PCP(2D2)	PCP(2D4)	PCP(2D8)	PCP(2D5)	PCP(2D9)
Q ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)	88,9	80,0	77,0	79,2	80,4
θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
v (cm h^{-1})	19,6	17,8	17,3	17,8	17,5
Créneau	0,181	0,207	0,200	0,214	0,187
TR (%)	84,7	71,9	68,6	81,5	64,8
Paramètres adimensionnels estimés					
Péclet	68,8	68,2	68,2	67,8	85,4
R	1,12	1,10	1,21	1,19	1,29
β	0,85	0,84	0,82	0,82	0,87
Paramètres dimensionnels correspondants					
Dap ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	10,3	9,4	9,05	9,4	6,7
K ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,016	0,015	0,027	0,024	0,039
θ_m ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	0,196	0,191	0,186	0,187	0,203
f	0,85	0,84	0,82	0,82	0,87
Nombre de molécules non récupérées dans les essais					
N	$1,02 \cdot 10^{17}$	$2,12 \cdot 10^{17}$	$2,27 \cdot 10^{17}$	$1,43 \cdot 10^{17}$	$2,46 \cdot 10^{17}$

\bar{T} = temps de séjour moyen adimensionnel

TR = taux de récupération

4.7.2.4. Conclusion

L'état de saturation partielle dans la colonne de sable provoque une apparition du soluté en sortie de colonne qui est en avance par rapport à l'état de saturation. Les courbes de sortie du PCP sont très déformées, avec un épaulement dans le front descendant.

Le passage de KCl avant des créneaux de PCP purs ne semblent pas affecter les courbes de restitution. D'autre part, l'addition de KCl dans des solutions de PCP injectées produit un retard et une augmentation de l'épaulement par rapport au PCP seul. Cet effet est plus prononcé après la modification du profil de teneurs en eau.

L'apparition d'un épaulement dans les courbes de restitution du PCP à la saturation partielle pourrait être un phénomène de largage semblable à celui observé dans le limon, à petite échelle.

Le processus subie par la colonne est, dans l'état de saturation partielle, encore plus important que dans l'état de saturation. Une variation de la distribution spatiale des fractions mobile et immobile de l'eau influent sur les courbes de sortie, en modifiant les temps de séjour moyen et la cinétique.

La modélisation proposée n'a pas été capable de reproduire les courbes d'élution obtenues pour le PCP.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Cette étude des transferts de solutés dans des colonnes de sols en laboratoire, a été abordée selon une approche systémique conduisant, en parallèle, des expériences et une modélisation. Il a été tenté de découpler les mécanismes en utilisant deux types de sols (un sable et un limon) et deux molécules (Cl^- , un traceur, et PCP, un pesticide).

Bien que moins importante pour le praticien de terrain, la part relative au sable a été la plus largement développée. Ceci est dû essentiellement au fait qu'il s'agissait de développer une méthodologie, et que les conditions expérimentales sont plus faciles à maîtriser dans ce type de milieu poreux (écoulements non saturés, stabilité des grains solides, essais plus rapides, analyses chimiques moins nombreuses et moins délicates).

La base de données que constituent les résultats expérimentaux a été une grosse consommatrice de temps et d'analyses chimiques. Une estimation des erreurs a été associée aux différentes mesures de concentrations.

La modélisation mathématique retenue à l'échelle macroscopique (colonne) est basée sur les concepts de convection, dispersion, adsorption réversible, partition d'eau (mobile-immobile) et consommation avec cinétique du premier ordre.

Classique et relativement simple, cette modélisation, résolue numériquement, sert de base pour classer l'importance des mécanismes selon les conditions d'essai.

On distingue deux classes de paramètres issus dans le modèle:

- les paramètres hydrodispersifs: la fraction d'eau mobile, θ_m/θ , le coefficient de dispersion, D_m , et le coefficient d'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile α .
- les paramètres physico-chimiques et biochimiques: le(s) coefficient(s) de l'isotherme d'adsorption K (ou K et N) et le coefficient de consommation μ .

Pour tous les essais présentés, les paramètres ont été ajustés pour que le modèle puisse décrire le plus fidèlement possible les courbes de restitution expérimentales.

La représentativité de cet ajustement par calage a été abordée en essayant de retrouver (estimer indépendamment des essais traités) les paramètres selon deux voies différentes:

- par des valeurs extraites de la littérature (D_0 , θ_m fonction de θ , α). Pour ces paramètres hydrodynamiques la comparaison est satisfaisante. Pour l'adsorption réversible (K) ou irréversible (μ), les paramètres ne peuvent pas être prédits.
- par une estimation à partir d'essais indépendants. Pour les paramètres hydrodynamiques on estime pour le PCP les valeurs de D_m , θ_m et α à l'aide d'essais similaires effectués avec un traceur de l'écoulement. La prédiction est relativement correcte si on se contente d'une variation de la concentration de l'ordre de 10 à 20% sur les courbes de restitution. Pour affiner la description des courbes de restitution, on doit revenir à un calage en "tournant les boutons".

Pour le paramètre relatif à l'adsorption K , on a tenté d'utiliser les isothermes d'adsorption (malheureusement incomplètes) déterminées indépendamment ("batch"). Cette estimation est très décevante tant pour le sable (ensemencé ou non) que pour le sol.

Toutes les valeurs numériques des paramètres ne pouvant être estimées indépendamment, il a été choisi d'initialiser les calculs d'ajustement avec des valeurs estimées (graphiquement) sur les courbes de restitution:

- le coefficient de dispersion, D_m , est estimé par la pente de la partie montante des courbes C/C_0 en fonction de V/V_0 (§ 4.3.1.1);
- le facteur retard R est déterminé par le moment d'ordre 1 (§ 4.3.2.2);
- le coefficient de consommation μ est obtenu à partir du bilan de masse (§ 4.3.2.3).

De l'ensemble des résultats présentés, on a extrait quelques exemples illustratifs de la prépondérance et de la sensibilité des paramètres obtenus (sous forme adimensionnalisée).

Essai	Sol	Soluté	Humidité	Valeurs	Pe	R	β	ω	ψ
1G21	Sable	KCl	saturé	EG	426,2				0
				EI		1,0	0,985	3682	
				AJ	426,2	1,01	0,985	10	0
2D3	Sable	KCl	insaturé	EG	69,0				0
				EI		1,0	0,8	1819	
				AJ	50	1,0	0,9	$1 \cdot 10^{-6}$	0
4A4 ^{a)}	Sable	KCl	saturé	EG	114,5				
				EI		1,0	0,989	111,4	0
				AJ	114,5	1,01	0,989	5	0
3C3	Limon	KCl	saturé	EG	12,4				0
				EI		1,0			
				AJ	13,5	1,0	0,744	3,297	0
1H2	Sable	PCP	saturé	EG	649,8	1,10			
				EI			0,982	2740	0,1
				AJ	649,8	1,08	0,982	20	0,3511
Essai	Sol	Soluté	Humidité	Valeurs	Pe	R	β	ω	ψ

1G53	Sable	PCP	saturé	EG		1,17				
				EI	266		0,986	3200	0,196	
				AJ	400	1,25	0,87	0,5	0,425	
2D2	Sable	PCP	insaturé	EG		1,12				
				EI	70		0,85	1296	0,155	
				AJ	110	1,06	0,85	0,5	0,022	
4A1 ^{a)}	Sable	PCP	saturé	EG		1,62				
				EI	114,5		0,989	111,4	0,379	
				AJ	100	1,35	0,8	1	1,13	
3C5	Limon	PCP	saturé	EG		84,5				
				EI		12,4		0,744	3,3	0
				AJ		5,2	5,57	0,1	34,2	0

EG = estimé graphiquement

EI = estimé indépendamment

AJ = ajusté

a) sableensemencé par de bactéries.

Pour le traceur de l'écoulement (Cl^-) les paramètres physico-chimiques n'interviennent pas ($K=1$ et $\psi=0$). En condition de saturation en eau, les paramètres descriptifs sont Pe et β (soit D_m et θ_m/θ). La sensibilité du paramètre décrivant l'échange entre l'eau mobile et l'eau immobile est très faible pour θ_m/θ proche de l'unité. Les courbes du traceur de l'écoulement peuvent donc être décrites, dans des sols saturés ne contenant que peu d'eau immobile, par un modèle plus simple de type convection-dispersion.

Pour des sols partiellement saturés, ou pour des sols dont certains grains ont une porosité interne importante ($\beta < 0,9$), la prise en compte de la partition de l'eau devient indispensable.

Le comportement du PCP dans le sable sans bactéries est correctement reproduit, mais les paramètres physico-chimiques ne peuvent être qu'ajustés. Une interaction non négligeable est identifiable en écoulement (par exemple $R = 1,25$ pour l'essai 1G53) alors qu'en statique l'adsorption n'est pas décelable (à la précision des mesures près). Il est donc nécessaire de faire les caractérisations des interactions avec des sols et des molécules soumises à écoulement.

Le niveau de complexité des mécanismes physico-chimiques augmente considérablement lorsque de la matière organique est présente dans les sols (biomasse de bactéries dans le sable ou matière organique morte et biomasse dans le sol). L'intensité de l'adsorption du PCP est fortement augmentée dans le limon (R passe de 1 à 1,2 dans le sable à une valeur supérieure à 5). La consommation "irréversible" devient très importante (sableensemencé).

Bien que les courbes de restitution soient relativement correctement décrites, la différence entre valeur estimée et valeur ajustée du coefficient de retard, sur le limon, laisse un fort doute sur la robustesse du modèle et la valeur prédite pour d'autres situations.

Un comportement observé plusieurs fois et d'un intérêt pratique très important réside dans l'apparition d'un pic de concentration, supérieure à la concentration d'injection. On a attribué ce pic à une dissémination de colloïdes ou de bactéries (sur lesquels est fixé le PCP) par choc de l'activité ionique. Ce phénomène n'est pas pris en compte par le modèle.

Une voie possible pour améliorer la connaissance et construire un modèle plus fiable consisterait à étudier la géochimie de la solution du sol, incluant les solutés étudiés et les éléments majeurs, de manière à calculer d'autres paramètres tels que le pH, l'activité ionique, le potentiel redox, etc.

La biodégradation d'une molécule de synthèse ne peut être réduite à la seule détermination du coefficient constant μ . Il est également nécessaire d'affiner les connaissances dans cette direction.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR - ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION (1983) .Recueil de Normes Françaises des Eaux - Méthodes d'essais. 2^{ème} Ed.
- ALARY, J., BARDIN, R., BENOIT GUYOD, J.-L., BLAKE, G., BOULE, P., BOULARY, M., BOUTONNET, J.-C., CHALAMET, A., GAUDET, J.-P., ISNARD, P., JOCTEUR-MONTROZIER, L., LAMBERT, S., MARTINS, J., MERLIN, G., MORVAN, J., NOVY QUADRI, M., SEIGLE-MURANDI, F., THIEBAUD, H. (1992). Devenir des produits chimiques dans l'environnement. Mise au point d'une méthodologie transposable. Vol. II: Devenir dans les sols. Exemple du pentachlorophénol. Rhône-Poulenc Interservices, Rapport LTHE n° R92-007.
- ANGULO-JARAMILLO, R. (1989). Caractérisation hydrodynamique des sols déformables partiellement saturés. Etude expérimentale à l'aide de la spectrométrie gamma double-source. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- BERRY, D.F., ZELAZNY, L.W., WALKER, H.L., Jr. (1990). Aluminium and organic matter mobilization from forest soil infiltrated with acidified calcium sulfate solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 54, pp. 1757-1762.
- BIGGAR, J.W., NIELSEN, D.R. (1967). Miscible displacement and leaching phenomena. Irrigation and Agric. Lands Am. Soc. Agr., n° 11, pp. 254-274.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. (1960). Transport phenomena. John Wiley & Sons, N.Y.
- BOAST, C.W. (1973). Modeling the movement of chemicals in soil by water. Soil Sci., Vol. 115, n° 3, pp. 224-230.
- BOYD, S.A. (1982). Adsorption of substituted phenols by soils. Soil Sci., Vol. 134, n° 5, pp. 337-343.
- BRIGGS, G.G. (1981). Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J. Agric. Food Chem., Vol. 29, pp. 1050-1059.

- BRUGGEMAN, W.A. (1982). Hydrophobic interactions in the aquatic environment. *The Handbook of Environment Biochemistry*, Ed. O. Hutzinger, Vol. 2, part B, pp. 83-101.
- BRUSSEAU, M.L., RAO, P.S.C. (1989). The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, Vol. 18, pp. 1691-1706.
- CALVET, R., TERCE, M., ARVIEU, J.C. (1980a). Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. 1. Description du phénomène d'adsorption. *Ann. Agron.*, Vol. 31, n° 1, pp. 33-62.
- CALVET, R., TERCE, M., ARVIEU, J.C. (1980b). Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. 2. Les facteurs d'adsorption. *Ann. Agron.*, Vol. 31, n° 2, pp. 125-162.
- CAMERON, D.R., KLUTE, A. (1977). Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.*, Vol. 13, n°1, pp. 183-188.
- CHARLET, L. (1993). Communication personnelle.
- CHAUDARI, N.M. (1971). An improved numerical technique for solving multidimensional miscible displacement equations. *Soc. Petrol. Eng. J.*, pp. 277-284.
- CHEN, Y.-M., ABRIOLA, L.M., ALVAREZ, J.J., ANID, P.J., VOGEL, T.M. (1992). Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sand aquifer material: comparisons with experimental measurements. *Water Resour. Res.*, Vol. 28, n° 7, pp. 1833-1847.
- CHENG, H.H. (1990). Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling. *Soil Science Society of America Book Series*, n° 2, Soil Sci. Soc. Am., Inc.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. (1979). Physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, Vol. 206, pp. 831-832.
- CHOI, J., AOMINE, S. (1974a). Adsorption of pentachlorophenol by soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, Vol. 20, n° 2, pp. 135-144.
- CHOI, J., AOMINE, S. (1974b). Mécanismes of pentachlorophenol adsorption by soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, Vol. 20, n° 4, pp. 371-379.
- COATS, K.H., SMITH, B.D. (1964). Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Petrol. Eng. J.*, Vol. 4, n° 1, pp. 73-84.

- CROSBY, D.G. (1981). Environmental chemistry of pentachlorophenol. *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 53, pp. 1051-1080.
- CURTIS, G.P., ROBERTS, P.V., REINHARD, M. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. *Water Resour. Res.*, Vol. 22, n° 13, pp. 2059-2067.
- DEANS, H.A. (1963). A mathematical model for dispersion in the direction flow in porous media. *Soc. Petrol. Eng.*, Vol. 3, n° 1, pp. 49-52.
- DE WIEST, J.M. (1969). *Flow through porous media*. Academic Press, Inc., N.Y.
- DOVE, P.M., CRERAR, D.A. (1990). Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, pp. 955-969.
- FABRE, B. (1990). Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers.
- FABRE, B., AYELE, J., MAZET, M., LAFRANCE, P. (1990). Adsorption du pentachlorophenol sur divers matériaux: influence de co-adsorbats organiques (substances humiques et lindane). *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 3, pp. 277-292.
- FREYBERG, D.L. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in sand aquifer. 2. Spatial moments and the advection and dispersion of non reactive tracers. *Water Resour. Res.*, Vol. 22, n° 13, pp. 2017-2029.
- FRIED, J.J., COMBARNOUS, M.A. (1971). Dispersion in porous media. *Advances in Hydroscience*, Vol. 7, pp. 169-282.
- GALVEZ, L. (1990). Devenir des micropolluants dans les sols: étude du cas particulier du pentachlorophenol. Rapport de stage. Laboratoire de Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure de Chimie (ENSC), Rennes.
- GAMERDINGER, A.P., WAGENET, R.J., VAN GENUCHTEN, M.TH. (1990). Application of two-sites/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 54, n° 4, pp. 957-963.
- GAUDET, J.-P. (1978). Transferts d'eau et de soluté dans les sols non saturés. Mesures et simulation. Thèse Docteur d'Etat Es-Sciences Physiques,

Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble.

- GAUDET, J.P., VAUCLIN, M. (1987). Transport de l'eau et de substances chimiques dans les milieux partiellement saturés: la colonne et le milieu naturel. Colloque International Impact de la physico-chimie sur l'étude, la conception et l'optimisation de procédés en milieu poreux naturel, Nancy.
- GAUDET, J.P., JEGAT, H., VACHAUD, G., WIERENGA, P.J. (1977). Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41, pp. 665-671.
- GAUDET, J.P., MARTINS, J., NOVY QUADRI, M.G., JOCTEUR MONROZIER, L., CHALAMET, A. (1991). Mise au point d'une méthodologie d'étude des processus fondamentaux du devenir des produits chimiques de synthèse dans l'environnement. Convention de Recherche Société Elf Aquitaine n° 7986, Rapport n° 1, Département de Mécanique de l'ADR de Grenoble.
- GERRITSE, R.G., SINGH, R. (1988). The relationship between pore water velocity and longitudinal dispersion of Cl⁻, Br⁻, and D₂O in soils. *Journal of Hydrol.*, Vol. 104, pp. 173-180.
- GROSS, F. (1992). Caractérisation des transferts hydrodynamiques et des interactions physico-chimiques du pentachlorophénol en sols saturés. Rapport de stage, Laboratoire d'études de transferts en Hydrologie et Environnement, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- HADERLEIN, S.B., SCHWARZENBACH, R.P. (1992). Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG) et Swiss Federal Institute of Technology (ETH). Dübendorf.
- HAVERKAMP, R., VAUCLIN, M., TOUMA, J., WIERENGA, P.J., VACHAUD, G. (1977). A comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41, pp. 285-294.
- HAYOT, C. (1992). Transfert de solutés en milieu poreux agrégé. Expérimentation et tentative de validation d'un modèle mécaniste. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- HILLEL, D. (1980). Fundamentals of soil physics. Academic Press, N.Y.
- HSU, P.H. (1965). Fixation of phosphate by aluminium and iron in acidic soils. *Soil Sci.*, Vol. 99, n° 6, pp. 398-402.
- HUANG, P.M. (1980). Adsorption process in soils. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. O. Hutzinger, Vol. 2, part A, pp. 47-59.

- IVATA, S., TABUCHI, T., WARKENTIN, B.P. (1988). Soil-water interactions. Mechanisms and applications. Marcel Dekker, Inc., N.Y.
- JAMES, R.O., PARKS, G.A. (1982). Characterization of aqueous colloids by electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. *Surface and Colloid Science*, Vol. 12, Cap. 2, Egon Matijevic Ed., Plenum Publishing Corporation.
- JAMET, P., HOYOUX-ROCHE, D. (1990). Influence du rapport sol-eau lors de l'étude quantitative de l'adsorption et de la désorption des pesticides. Methodological aspects of the study of the pesticide behaviour in soil. INRA Versailles, June 16-17.
- KJELDSEN, P., KJOLHOLT, J., SCHULTZ, B., CHRISTENSEN, T.H., TJELL, J.C. (1990). Sorption and dégradation of chlorophénols, nitrophenols and organophosphorous pesticides in the subsoil landfills - laboratory studies. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 6, pp. 165-184.
- KLOTZ, D., MOSER, H. (1974). Hydrodynamic dispersion as aquifer characteristic. Model experiments by means of radioactive tracers. Symposium on Isotope techniques, Vienne. Communication IAEA-SM-182-42.
- KREFT, A., ZUBER, A. (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 33, pp. 1471-1480, dans Parker et van Genuchten (1984a).
- KUHN, E.P., COLBERG, P.J., SCHNOOR, J.L., WANNER, O., ZEHNDER, A.J.B., SCHWARZENBACH, R.P. (1985). Microbial transformations of substituted benzenes during infiltration of river water to groundwater: laboratory columns studies. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, n° 10, pp. 961-968.
- KUWATSUKA, S., IGARASHI, M. (1975). Degradation of PCP in soils. II. The relationship between the degradation of PCP and the properties of soils, and the identification of degradation products of PCP. *Soil Sci. Plant Nutr.*, Vol. 21, n° 4, pp. 405-414.
- LANTZ, R.B. (1971). Quantitative evaluation of numerical diffusion (truncation error). *Soc. Petrol. Eng. J.*, pp. 315-320.
- LEE, L.S., SURESH, P., RAO, C., NKEDI-KIZZA, P., DELFINO, J.J. (1990). Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, n° 5, pp. 654-661.
- LEIJ, F.J., DANE, J.H. (1992). Moment method applied to solute transport with binary and ternary exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 56, n° 3, pp. 667-674.

- LIDE, D.R. (1991). Handbook of chemistry and physics. 71st Edition. CRC Press.
- MARQUARDT, D.W. (1963). An algorithm for least squares estimation of non linear parameters. *SIAM J. Appl. Math.* Vol. 11, n° 2, pp. 431-441.
- MARTINS, J.M.F. (1993). Communication personnelle.
- McBRIDE, M.B. (1987). Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 51, pp. 1466-1472.
- McBRIDE, M.B., KUNG, K.-H. (1991). Adsorption of phenol and substituted phenols by iron oxides. *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 10, pp. 441-448.
- MERMOUD, A. (1982). Contribution à l'étude des transferts simultanés d'eau et de soluté en milieu poreux. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- MILLS, A.C., BIGGAR, J.W. (1969). Solubility temperature effects on the adsorption of α and β -HHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 33, n° 2, pp. 210-216.
- MINGELGRIN, U., YARON, B. (1974). The effect of calcium salts on the degradation of parathion in sand and soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 36, n° 6, pp. 914-917.
- MUNOZ, J.-F. (1992). Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole: L'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse de Doctorat, CEMAGREF, Université Claude Bernard Lyon I.
- MUSY, A., SOUTTER, M. (1991) *Physique du sol*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse.
- NKEDI-KIZZA, P., BIGGAR, J.W., SELIM, H.M., VAN GENUCHTEN, M.Th., WIERENGA, P.J., DAVIDSON, J.M., NIELSEN, D.R. (1984). On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, n° 8, pp. 1123-1130.
- NIELSEN, D.R., BIGGAR, J.W. (1962). Miscible displacement. 3. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 26, n° 3, pp. 216-221.
- PARKER, J.C., VAN GENUCHTEN, M.Th. (1984a). Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia Polytechnic Institute and State University, Bull. 84-3.

- PARKER, J.C., VAN GENUCHTEN, M.Th. (1984b). Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, n° 7, pp. 866-872.
- PERSAUD, N., WIERENGA, P.J. (1982). A differential model for one-dimensional cation transport in discrete homoionic ion exchange media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 46, n° 3, pp. 482-490.
- PFANNKUCH, H.O. (1963). Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 18, n° 2, pp. 1-54.
- REMSON, I., HORNBERGER, G.M., MOLZ, F.J. (1971). Numerical methods in subsurface hydrology. John Wiley & Sons, N.Y.
- SARDIN, M., SCHWEICH, D., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.Th. (1991). Modelling the non equilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, n° 9, pp. 2287-2307.
- SHELLENBERG, K., LEUENBERGER, C., SCHWARTZENBACH, R.P. (1984). Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 652-657.
- SCHWEICH, D. (1986). Cinétique des processus d'interactions solide-liquide. dans *Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation: application aux études de migration en milieu aqueux*. Chap. 2, IEAE-Tecdoc-367.
- SCHWEICH, D., SARDIN, M. (1986). Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. *Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation: application aux études de migration en milieu aqueux*. Chap. 4, IEAE-Tecdoc-367.
- SIGG, L., STUMM, W., BEHRA, P. (1992). *Chimie des milieux aquatiques*. Ed. Masson, Paris.
- SPOSITO, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc.
- STARR, J.L., PARLANGE, J.Y. (1979). Dispersion in soil columns: the snow plow effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 43, n° 3, pp. 448-450.
- STUMM, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Sons, Inc.

THONY, J.L. (1970). Etude expérimentale des phénomènes d'hystérésis dans les écoulements en milieux poreux non saturés. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble.

VACHAUD, G. (1968). Contribution à l'étude des problèmes d'écoulement en milieux poreux non saturés. Thèse de Docteur ès-Sciences Physiques à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble.

VAN GENUCHTEN, M. TH. (1976). Communication personnelle à J.P.Gaudet.

VAN GENUCHTEN, M.TH., PARKER, J.C. (1984). Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 48, n° 4, pp. 703-708.

VAN GENUCHTEN, M.TH., WAGENET, R.J. (1989) Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, n° 5, pp 1303-1310.

VAN GENUCHTEN, M.TH., WIERENGA, P.J. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media. 1. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 40, n° 4, pp. 473-480.

VAUCLIN, M., HAVERKAMP, R., VACHAUD, G. (1979). Résolution numérique d'une équation de diffusion non linéaire. Application à l'infiltration de l'eau dans les sols non saturés. Presses Universitaires de Grenoble.

VAUCLIN, M., VIEIRA, S.R., VACHAUD, G., NIELSEN, D.R. (1983). The use of cokriging with limited field soil observations. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 47, n° 2, pp. 175-184.

VILLERMAUX, J. (1981). The chromatographic reactor. Percolation Processes: Theory and Applications. Ed. Rodrigues, A.E., Tondeur, D.

VILLERMAUX, J. (1982). Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs. Technique et Documentation (Lavoisier).

ZHANG, Z.Z., LOW, P.F., CUSHMAN, J.H., ROTH, C.B. (1990). Adsorption and heat adsorption of organic compounds of montmorillonite from aqueous solutions. Soil Soc. Am. J., Vol. 54, n° 1, pp. 59-66.

ANNEXE A1

ADIMENSIONNALISATION POUR LE MODELE NUMERIQUE

Cette annexe concerne l'adimensionnalisation de l'équation du transport en considérant l'isotherme de Freundlich et un terme source/puits.

A1.1 - Modèle à deux régions d'eau (équation (3.32)).

L'équation à adimensionnaliser est:

$$\begin{aligned} & \left[\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1} \right] \frac{\partial C_m}{\partial t} + \alpha (C_m - C_{im}) + \mu (\theta_m C_m + \theta_{im} C_{im}) - \\ & - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (A1.1)$$

Avec θ_m du premier terme en facteur et en multipliant toute l'équation par $\frac{\theta}{v_m \theta_m \theta}$, il vient

$$\begin{aligned} & \frac{\theta_m}{\theta} \left[1 + \frac{\rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta_m} \right] \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{v_m \theta_m t}{\theta} \right)} + \frac{\alpha \theta}{v_m \theta_m \theta} (C_m - C_{im}) + \frac{\mu \theta}{v_m \theta_m} \left(\frac{\theta_m}{\theta} C_m + \frac{\theta_{im}}{\theta} C_{im} \right) - \\ & - \frac{\gamma \theta}{v_m \theta_m} \left(\frac{\theta_m}{\theta} + \frac{\theta_{im}}{\theta} \right) = \frac{\theta}{v_m \theta_m \theta} \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \frac{\theta}{v_m \theta_m \theta} \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (A1.2)$$

Si on considère que

$$\theta = \theta_m + \theta_{im}$$

$$\phi = \frac{\theta_m}{\theta}, \quad 1 - \phi = \frac{\theta_{im}}{\theta}$$

$$Z = z / L$$

en simplifiant les termes

$$\frac{\theta_m}{\theta} \left[1 + \frac{\rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta_m} \right] \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{v_m \theta_m t}{\theta} \right)} + \frac{\alpha}{v_m \theta_m} (C_m - C_{im}) + \frac{\mu \theta}{v_m \theta_m} (\phi C_m + (1-\phi) C_{im}) -$$

$$-\frac{\gamma \theta}{v_m \theta_m} = \frac{D_m}{v_m L^2} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{1}{L} \frac{\partial C_m}{\partial Z} \quad (A1.3)$$

en multipliant par L, il vient:

$$\frac{\theta_m}{\theta} \left[1 + \frac{\rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta_m} \right] \frac{\partial C_m}{\partial T} + \omega (C_m - C_{im}) + \psi (\phi C_m + (1-\phi) C_{im}) -$$

$$-\frac{\gamma \theta L}{v_m \theta_m} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z} \quad (A1.4)$$

où

$$T = \frac{v_m \theta_m t}{\theta L} \quad \omega = \frac{\alpha L}{v_m \theta_m}$$

$$\psi = \frac{\mu L \theta}{v_m \theta_m} \quad Pe = \frac{v_m L}{D_m}$$

En soustrayant C_i , la concentration initiale, de chaque terme et en divisant par $C_0 - C_i$, la différence entre la concentration à l'entrée et la concentration initiale, on a:

$$\frac{\theta_m}{\theta} \left[1 + \frac{\rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta_m} \right] \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega (C_1 - C_2) +$$

$$+\psi (\phi C_1 + (1-\phi) C_2) - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.5)$$

où

$$C_1 = \frac{C_m - C_i}{C_0 - C_i}$$

$$C_2 = \frac{C_{im} - C_i}{C_0 - C_i}$$

$$\varphi = \frac{\frac{\gamma \theta L}{v_m \theta_m} - C_i}{C_0 - C_i}$$

En multipliant par $\frac{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}}$

$$\left[\frac{\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta} \right] \left[\frac{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}} \right] \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega (C_1 - C_2) +$$

$$+\psi (\phi C_1 + (1-\phi) C_2) - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.6)$$

$$\left[\frac{\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}} \right] \left[1 + \frac{\rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta} \right] \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega (C_1 - C_2) +$$

$$+\psi (\phi C_1 + (1-\phi) C_2) - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.7)$$

avec

$$\beta_1 = \frac{\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C_m^{N-1}}$$

et

$$R_1 = 1 + \frac{\rho_d K N C_m^{N-1}}{\theta}$$

Alors,

$$\beta_1 R_1 \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega (C_1 - C_2) + \psi (\phi C_1 + (1-\phi) C_2) - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.8)$$

A1.2 - Modèle à deux sites d'adsorption (équation (3.54)).

$$\left[\theta + \rho_d F K N C^{N-1} \right] \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \alpha [(1-F) K C^N - S_1] + \mu \theta C -$$

$$-\gamma \theta = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (A1.9)$$

En divisant par θv ,

$$\left[1 + \frac{\rho_d F K N C^{N-1}}{\theta} \right] \frac{\partial C}{\partial (vt)} + \frac{\rho_d \alpha}{\theta v} [(1-F) K C^N - S_1] + \frac{\mu}{v} C -$$

$$-\frac{\gamma}{v} = \frac{D_{ap}}{v} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (A1.10)$$

comme $Z = z/L$, et en multipliant par L, on a:

$$\left[1 + \frac{\rho_d F K N C^{N-1}}{\theta}\right] \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho_d \alpha L}{\theta v} (1-F) K C^N - \frac{\rho_d \alpha L}{\theta v} S_1 + \psi C - \frac{\gamma L}{v} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (A1.11)$$

$$\text{où } T = \frac{vt}{L}, \quad \psi = \frac{\mu L}{v}, \quad Pe = \frac{vL}{D_{ap}}$$

Le deuxième terme peut être écrit dans la forme $AC^N = AC^{N-1}C$.

Si en plus on multiplie par $\frac{(1-F)K C^{N-1}}{(1-F)K C^{N-1}}$, (A1.11) devient:

$$\left[1 + \frac{\rho_d F K N C^{N-1}}{\theta}\right] \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho_d \alpha L}{\theta v} (1-F) K C^{N-1} C - \frac{\rho_d \alpha L}{\theta v} (1-F) K C^{N-1} \left[\frac{S_1}{(1-F)K C^{N-1}} \right] + \psi C - \frac{\gamma L}{v} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (A1.12)$$

En appelant $\omega = \frac{\rho_d \alpha L}{\theta v} (1-F) K C^{N-1}$, et si on soustrait C_i de chaque

terme,

$$\left[1 + \frac{\rho_d F K N C^{N-1}}{\theta}\right] \frac{\partial(C - C_i)}{\partial T} + \omega(C - C_i) - \omega \left[\frac{S_1 - (1-F)K C^{N-1} C_i}{(1-F)K C^{N-1}} \right] + \psi(C - C_i) - \left(\frac{\gamma L}{v} - C_i \right) = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2(C - C_i)}{\partial Z^2} - \frac{\partial(C - C_i)}{\partial Z} \quad (A1.13)$$

en divisant par $C_0 - C_i$,

$$\left[1 + \frac{\rho_d F K N C^{N-1}}{\theta}\right] \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega(C_1 - C_2) + \psi C_1 - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.14)$$

où

$$C_1 = \frac{C - C_i}{C_0 - C_i}$$

$$C_2 = \frac{S_1 - (1-F)K C^{N-1} C_i}{(1-F)K C^{N-1} (C_0 - C_i)}$$

$$\varphi = \frac{\frac{\gamma L}{v} - C_i}{C_0 - C_i}$$

De la même façon que pour le cas a), en multipliant par

$$\frac{\theta + \rho_d K N C^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C^{N-1}}$$

$$\beta_1 R_1 \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega_1 (C_1 - C_2) + \psi C_1 - \varphi = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (A1.15)$$

$$\text{où } \beta_1 = \frac{\theta + \rho_d F K N C^{N-1}}{\theta + \rho_d K N C^{N-1}}$$

$$R_1 = 1 + \frac{\rho_d K N C^{N-1}}{\theta}$$

Les équations (A1.8) et (A1.15) ne sont identiques que si $\phi = 1$.

Annexe A2

RESOLUTION DE L'EQUATION DU TRANSFERT DE SOLUTE
DANS UN MILIEU POREUXA2.1. Discrétisation des équations.

Deux cas sont à considérer: les équations du transfert pour le modèle à deux régions d'eau et pour le modèle à deux sites d'adsorption.

A2.1.1 - Modèle à deux fractions d'eau.

Le bilan de masse du soluté dans les régions d'eau mobile et immobile est (équation (31)):

$$\left\{ \left[\theta_m + \rho_d f K N C_m^{N-1} \right] \frac{\partial C_m}{\partial t} + \alpha (C_m - C_{im}) + \mu (\theta_m C_m + \theta_{im} C_{im}) - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) \right\} \\ = \left\{ \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right\} \quad (A2.1)$$

où les conditions aux limites sont:

$$v_m C_m - D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = \begin{cases} v C_0 & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & t > t_1 \end{cases} \quad (A2.2)$$

$$D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} = 0 \quad z = \infty, \quad \forall t \quad (A2.3)$$

Notons par i l'indice d'espace (indice de ligne) et par k l'indice du temps. Les incréments de temps Δt et d'espace Δz sont constants et uniformes pendant la résolution du problème, chacun ayant la grandeur qui lui convient.

$$\left\{ \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_i}^{K-1})^{N-1} \right] \frac{C_{m_i}^{K+1} - C_{m_i}^K}{\Delta t} + \alpha (C_{m_i}^{K+1} - C_{m_i}^K) + \mu (\theta_m C_{m_i}^{K+1} + \theta_{im} C_{im_i}^K) - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) \right\} \frac{\Delta z_n + \Delta z_s}{2}$$

$$= \left\{ \left[\frac{\theta_m D_m}{\Delta z_s} (C_{m_{i+1}}^{K+1} - C_{m_i}^{K+1}) - \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_n} (C_{m_i}^{K+1} - C_{m_{i-1}}^{K+1}) \right] - \left[\theta_m v_m (C_{m_{i+1/2}}^{K+1} - C_{m_{i-1/2}}^{K+1}) \right] \right\} \quad (A2.4)$$

où

- i indice de l'espace dans la direction verticale;
 k indice de l'incrément de temps;
 Δt intervalle de temps (h);
 $\Delta z_n, \Delta z_s$ incrément spatial au dessus et au dessous du point i (cm);
 C_m, C_{im} concentrations des fractions d'eau mobile et immobile, respectivement (g cm^{-3});
 θ_m, θ_{im} teneurs en eau des régions mobile et immobile, respectivement ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$);
 D_m dispersion hydrodynamique de la fraction mobile ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$);
 v_m vitesse moyenne de pore de la fraction d'eau mobile (cm h^{-1});
 ρ_d densité sèche du sol (g cm^{-3});
 f' fraction de sol en contact avec de l'eau mobile ($f' = f$);
 K, N constantes de l'isotherme de Freundlich;
 μ coefficient du taux de disparition du premier ordre (h^{-1});
 γ coefficient du taux de production d'ordre zéro ($\text{g cm}^3 \text{ h}^{-1}$);
 α coefficient de la cinétique de transfert de matière du premier ordre (h^{-1}).

Dans le coefficient de la variation de la concentration avec le temps, (premier terme de l'équation A2.4) la variable $C_{m_i}^{N-1}$, a été estimée de façon explicite, par:

$$(C_{m_i}^{K+1})^{N-1} = (C_{m_i}^K)^{N-1} \quad (A2.5)$$

Il est possible d'utiliser différents modes de pondération de $C_{m_{i+1/2}}$. Pour un cas général on peut écrire:

$$C_{m_{i+1/2}}^{K+1} = \frac{f_1 C_{m_i}^{K+1} + f_2 C_{m_{i+1}}^{K+1}}{f_1 + f_2} \quad (A2.6)$$

Dans les cas étudiés, $f_1 = f_2$ et (A2.6) devient la moyenne arithmétique:

$$C_{m_{i+1/2}}^{K+1} = \frac{1}{2} (C_{m_i}^{K+1} + C_{m_{i+1}}^{K+1}) \quad (A2.7)$$

En mettant en facteur les différents termes en C_m , on obtient un système linéaire de la forme suivante:

$$A_1 C_{m_{i-1}}^{K+1} + A_2 C_{m_i}^{K+1} + A_3 C_{m_{i+1}}^{K+1} = A_0 \quad (A2.8)$$

avec

$$A_1 = \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_n} + \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (A2.9)$$

$$A_2 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_i}^K)^{N-1} \right] \frac{1}{\Delta t} - \alpha - \mu \theta_m \right\} \frac{\Delta z_n + \Delta z_s}{2} \quad (A2.10)$$

$$A_3 = \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_s} - \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (A2.11)$$

$$A_0 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_i}^K)^{N-1} \right] \frac{C_{m_i}^K}{\Delta t} - (\alpha - \mu \theta_{im}) C_{im_i}^K - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) \right\} \frac{\Delta z_n + \Delta z_s}{2} \quad (A2.12)$$

Ces coefficients sont valables pour $2 \leq i \leq m-1$.

Pour les noeuds situés aux limites du domaine, soit $i=1$ et $i=m$, les coefficients sont obtenus en respectant les conditions aux limites. Pour le point $i=1$, (A2.8) devient:

$$A_2 C_i^{K+1} + A_3 C_{i+1}^{K+1} = A_0 \quad (A2.13)$$

où les coefficients sont:

$$A_1 = 0 \quad (A2.14)$$

$$A_2 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_i}^K)^{N-1} \right] \frac{1}{\Delta t} - \alpha - \mu \theta_m \right\} \frac{\Delta z_s}{2} - \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_s} - \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (A2.15)$$

$$A_3 = \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_s} - \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (A2.16)$$

$$A_0 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_1}^K)^{N-1} \right] \frac{C_1^K}{\Delta t} - (\alpha - \mu \theta_{im}) C_{im_1}^K - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) \right\} \frac{\Delta z_s}{2} - v C_0 \quad (\text{A2.17})$$

Pour le point $i = m$,

$$A_1 C_{i-1}^{K+1} + A_2 C_i^{K+1} = A_0 \quad (\text{A2.18})$$

et

$$A_1 = \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_n} + \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (\text{A2.19})$$

$$A_2 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_m}^K)^{N-1} \right] \frac{1}{\Delta t} - \alpha - \mu \theta_m \right\} \frac{\Delta z_n}{2} - \frac{\theta_m D_m}{\Delta z_n} - \frac{\theta_m v_m}{2} \quad (\text{A2.20})$$

$$A_3 = 0 \quad (\text{A2.21})$$

$$A_0 = \left\{ - \left[\theta_m + \rho_d f K N (C_{m_m}^K)^{N-1} \right] \frac{C_{m_m}^K}{\Delta t} - (\alpha - \mu \theta_{im}) C_{im_m}^K - \gamma (\theta_m + \theta_{im}) \right\} \frac{\Delta z_n}{2} \quad (\text{A2.22})$$

A2.1.2 - Modèle à deux sites d'adsorption.

L'équation à discrétiser est:

$$\left\{ \left[\theta + \rho_d f K N C^{N-1} \right] \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \alpha [(1-F) K C^N - S_1] + \mu \theta C - \gamma \theta \right\} \\ = \left\{ \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z} \right\} \quad (\text{A2.23})$$

avec les conditions aux limites suivantes:

$$vC - D_{ap} \frac{\partial C}{\partial z} = \begin{cases} vC_0 & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & t > t_1 \end{cases} \quad (\text{A2.24})$$

$$D_{ap} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = \infty, \quad \forall t \quad (\text{A2.25})$$

L'équation discrétisée, en considérant le même schéma décrit pour le modèle antérieur, est:

$$\left\{ \left[\theta + \rho_d f K N (C_i^K)^{N-1} \right] \frac{C_i^{K+1} - C_i^K}{\Delta t} + \rho_d \alpha (1-F) K (C_i^K)^N - \alpha \rho_d S_i^K + \mu \theta C_i^{K+1} - \gamma \theta \right\} \frac{\Delta z_n + \Delta z_s}{2} \\ = \left\{ \left[\frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_s} (C_{i+1}^{K+1} - C_i^{K+1}) - \frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_n} (C_i^{K+1} - C_{i-1}^{K+1}) \right] - \left[\theta v (C_{i+1/2}^{K+1} - C_{i-1/2}^{K+1}) \right] \right\} \quad (\text{A2.26})$$

où

θ est la teneur volumique en eau ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$);

F est la fraction de sites instantanés;

C_i concentration du soluté dans la phase liquide au point i (g cm^{-3});

S_i concentration du soluté sur le solide au point i (g g^{-1});

D_{ap} coefficient de dispersion hydrodynamique apparent ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$);

v vitesse moyenne de pore de l'écoulement (cm h^{-1}).

Un système d'équations linéaires identiques à (A2.8) est obtenu, en remplaçant C_m par C .

Les coefficients obtenus pour les points intérieurs à la colonne ($2 \leq i \leq m-1$) sont:

$$A_1 = \frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_n} + \frac{\theta v}{2} \quad (\text{A2.27})$$

$$A_2 = \left\{ - \left[\theta + \rho_d f K N (C_i^K)^{N-1} \right] \frac{1}{\Delta t} - \mu \theta \right\} \frac{\Delta z_n + \Delta z_s}{2} - \frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_n} - \frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_s} \quad (\text{A2.28})$$

$$A_3 = \frac{\theta D_{ap}}{\Delta z_s} - \frac{\theta v}{2} \quad (\text{A2.29})$$

par identification on a:

$$\alpha_1 = A_{2_1} \quad (\text{A2.41})$$

$$ps_1 = A_{3_1} / A_{2_1} \quad (\text{A2.42})$$

$$ps_i = A_{3_i} / (A_{2_i} - A_{1_i} ps_{i-1}) \quad i = 2 \dots m \quad (\text{A2.43})$$

En faisant

$$[L]\{qs\} = \{A_0^k\} \quad (\text{A2.44})$$

on a

$$qs_1 = A_{0_1} / A_{2_1} \quad (\text{A2.45})$$

$$qs_i = (A_{0_i} - A_{1_i} qs_{i-1}) / (A_{2_i} - A_{1_i} ps_{i+1}) \quad i = 2 \dots m \quad (\text{A2.46})$$

Encore

$$C_m^{K+1} = qs_m \quad (\text{A2.47})$$

$$C_i^{K+1} = qs_i - ps_i C_{i+1}^{K+1} \quad i = m - 1 \dots 1 \quad (\text{A2.48})$$

Annexe A3

CALCULS D'ERREURS SUR LES COURBES DE RESTITUTION

Les calculs d'erreurs concernent les variations de concentration et de volumes de pore.

A3.1.- Erreurs sur les concentrations (Vauclin et al., 1983).

La vraie corrélation linéaire entre deux variables, appelées x et y, peut s'exprimer par:

$$y = a + bx + \varepsilon \quad (\text{A3.1.1})$$

où a et b sont les coefficients linéaire et angulaire, respectivement, (les deux inconnus) de la régression linéaire. ε est défini comme une erreur (perturbation stochastique) telle que la valeur de l'espérance mathématique $E(\varepsilon)$ est zéro et que $E(\varepsilon^2)$ soit finie et égale à $\text{var}(\varepsilon)$.

La corrélation linéaire estimée est donnée par:

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b} \hat{x} \quad (\text{A3.1.2})$$

où \hat{a} et \hat{b} sont estimés à partir des deux inconnues a et b, respectivement, de façon que $E(\hat{a}) = a$ et $E(\hat{b}) = b$

Les écarts-types de l'erreur ε , et les coefficients \hat{a} et \hat{b} sont calculés par:

$$S(\varepsilon) = \left[\frac{(1-r^2)}{n-2} \sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \bar{\hat{x}})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A3.1.3})$$

où $\bar{\hat{x}}$ est la valeur moyenne des \hat{x}_i .

$$s(\hat{a}, \hat{b}) = -S^2(\varepsilon) \frac{\hat{y}}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2} \quad (\text{A3.1.4})$$

où $\bar{\hat{y}}$ est la valeur moyenne des \hat{y}_i .

Les écart-types de \hat{a} et \hat{b} sont donnés par:

$$s(\hat{a}) = \left[S^2(\varepsilon) \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A3.1.5})$$

$$s(\hat{b}) = \left[\frac{S^2(\varepsilon)}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A3.1.6})$$

Pour une paire de valeurs (\hat{x}_0, \hat{y}_0) mesurées, l'écart-type expérimental $S(x_0)$ sur une mesure de \hat{x}_0 , est rapporté à la valeur de \hat{y}_0 par:

$$s(\hat{y}_0) = s^2(\hat{a}) + [\hat{b} - s^2(\hat{b})] S^2(\hat{x}_0) + \hat{x}_0^2 S^2(\hat{a}, \hat{b}) + 2\hat{x}_0 S(\hat{a}, \hat{b}) + S^2(\varepsilon_0) \quad (\text{A3.1.7})$$

Dans notre cas, \hat{y}_0 correspond aux mesures des concentrations de la courbe de sortie, et \hat{x}_0 au volume de titration de KCl ou à la hauteur du pic du spectre UV pour le PCP. Les valeurs (\hat{x}_i, \hat{y}_i) correspondent aux mêmes mesures effectuées pour établir la courbe d'étalonnage.

A3.2.- Erreurs sur le nombre de volumes de pore écoulés.

Soit F une quantité physique dépendant de plus d'une variable:

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{A3.2.1})$$

où n est le nombre de variables.

L'écart-type de F est donné par:

$$\sigma_F = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_j}^2} \quad (\text{A3.2.2})$$

où σ_{x_j} est l'écart-type expérimental dû à la mesure de la quantité x_j ;

$\frac{\partial F}{\partial x_j}$ est la dérivée partielle de F par rapport à x_j ;

n est le nombre de variables.

Soit le nombre de volumes de pore écoulés dans la colonne, donné par::

$$T = \frac{V}{V_0} \quad (\text{A3.2.3})$$

où V est le volume total écoulé, obtenu par la somme des volumes de p échantillons, $V = V_1 + V_2 + \dots + V_p$ (cm³);

V_0 le volume d'eau infiltré dans la colonne (cm³);

V_p est le volume mesuré du p^{ième} échantillon;

et les dérivées partielles données par:

$$\frac{\partial T}{\partial V_p} = \frac{1}{V_0} \quad (\text{A3.2.4})$$

$$\frac{\partial T}{\partial V_0} = -\frac{V}{V_0^2} \quad (\text{A3.2.5})$$

Etant donné que σ_{V_p} est l'écart-type expérimental du volume mesuré pour le tube V_p , et σ_{V_0} l'écart-type du volume infiltré dans la colonne, l'écart-type du volume écoulé jusqu'au tube p peut s'écrire:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_1^2 \left(\frac{1}{V_0} \right)^2 + \sigma_2^2 \left(\frac{1}{V_0} \right)^2 + \dots + \sigma_p^2 \left(\frac{1}{V_0} \right)^2 + \sigma_{V_0}^2 \left(-\frac{V}{V_0^2} \right)^2} \quad (\text{A3.2.6})$$

Comme $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_p = \sigma_v$, l'erreur donnée par la balance, l'équation (A3.2.6) devient:

$$\sigma_T = \sqrt{p \sigma_v^2 \left(\frac{1}{V_0} \right)^2 + \sigma_{V_0}^2 \left(\frac{V}{V_0^2} \right)^2} \quad (\text{A3.2.7})$$

En réarrangeant l'équation, on obtient:

$$\sigma_T = \sqrt{\left[p \left(\frac{\sigma_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_0}}{V_0^2} \right)^2 \right] \left(\frac{V}{V_0} \right)^2} \quad (\text{A3.2.8})$$

Comme le volume total écoulé est donné par la somme des volumes de p échantillons, l'écart-type pour le tube 1 sera:

$$\sigma_{T_1} = \sqrt{\left[p \left(\frac{\sigma_{V_1}}{V_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_0}}{V_0^2} \right)^2 \right] \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2} \quad (\text{A3.2.9})$$

et pour le tube p ,

$$\sigma_{T_p} = \sqrt{\left[p \left(\frac{\sigma_{V_p}}{(V_1 + V_2 + \dots + V_p)} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_0}}{V_0^2} \right)^2 \right] \left(\frac{(V_1 + V_2 + \dots + V_p)}{V_0} \right)^2} \quad (\text{A3.2.10})$$

Si nous considérons que la courbe de restitution suit une forme Gaussienne, le nombre de volumes de pore pour un intervalle de confiance de 95 % est donné par:

$$T_{95\%} = \frac{V}{V_0} \pm 2\sigma_{T_p} \quad (\text{A3.2.11})$$

THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Titre de l'ouvrage :

**TRANSFERTS DE SOLUTES DANS DES SOLS
SATURES ET NON SATURES.
APPLICATION AU PENTACHLOROPHENOL**

Nom de l'auteur :

Mara Gabriela NOVY QUADRI

Etablissement :

**Université Joseph Fourier - Grenoble I
Laboratoire d'étude des Transferts
en Hydrologie et Environnement**

RESUME

Les processus de transfert de pesticide dans les sols sont encore mal connus. Avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes impliqués, des essais dans des colonnes remplies avec différents milieux poreux (sable, limon, argilo sableux) ont été effectués en conditions de saturation et de saturation partielle en eau.

Des expériences avec un traceur (KCI) ont été utilisées pour la caractérisation hydrodynamique du milieu. Les mécanismes d'interactions physicochimiques d'une molécule pesticide modèle, le pentachlorophénol (PCP) avec la matrice solide, sont mis en évidence par la comparaison des courbes de restitution du pesticide avec le traceur.

Les résultats expérimentaux montrent que les interactions du PCP avec le solide sont dépendants de la succession chronologique des expériences, de la vitesse moyenne d'écoulement, du profil de la teneur en eau dans la colonne, de la concentration en PCP, du pH et de la présence de sel dans la solution injectée.

L'isotherme d'adsorption du PCP sur le sable suit le modèle de Freundlich, et la restitution partielle est probablement due à une fixation irréversible du PCP ionisé ou non.

Un modèle numérique, fondé sur la méthode de différences finies est proposé. La description des courbes de restitution des solutés relative au sable en condition de saturation en eau s'avère satisfaisante. En revanche, le modèle n'a pas permis de décrire complètement les courbes d'éluion résultantes de créneaux injectées dans la colonne de sable saturéensemencé avec des bactéries, ainsi que dans le sable partiellement saturé et sur le limon saturé.

MOTS CLES

Transferts de solutés ; Pentachlorophénol ; Sol saturé ; Adsorption ; Sol partiellement saturé ; Fixation.