

Banque Agro véto – Notice d’instructions concours commun voie A filière BCPST – 2018

Nom du candidat : Rullan

Prénoms : Raphaël

N   Candidat : A BCPST - 31812

Noms des auteurs en cas de travail commun :

Agathe Vaille

Clémence Sergeant

Alys  e Barbon

Ne rien inscrire dans ce cadre

Dominante BIOLOGIE
Dominante GÉOLOGIE

MIXTE

Surligner la dominante du TIPE

BANQUE AGRO-VETO – Session 2018

T.I.P.E.

Maximum 6 à 10 pages (illustrations comprises), 20 000 caractères maximum, Times New Roman 12 ou Arial 10, interligne simple espaces compris.

IMPORTANT : n’inscrire sur cette couverture aucune référence à l’établissement scolaire

TITRE : Transport vertical de dioxygène au sein du bouchon vaseux de la Garonne

RÉSUMÉ (en six lignes) :

On s’intéresse à l’impact des différents paramètres d’un milieu estuarien sur le transport vertical d’O₂ au sein du bouchon vaseux. Pour cela, nous avons modélisé le bouchon vaseux et suivi la concentration en O₂ au cours du temps en étudiant séparément la température, la salinité, la turbidité et le phénomène de réaération. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que la turbidité rend la diffusion plus difficile. Nous avons aussi étudié la consommation d’O₂ en effectuant une DBO et une DCO. Tout cela peut alors contribuer à la mise en place d’une zone d’hypoxie, problématique pour l’écosystème estuarien.

19 247 caractères

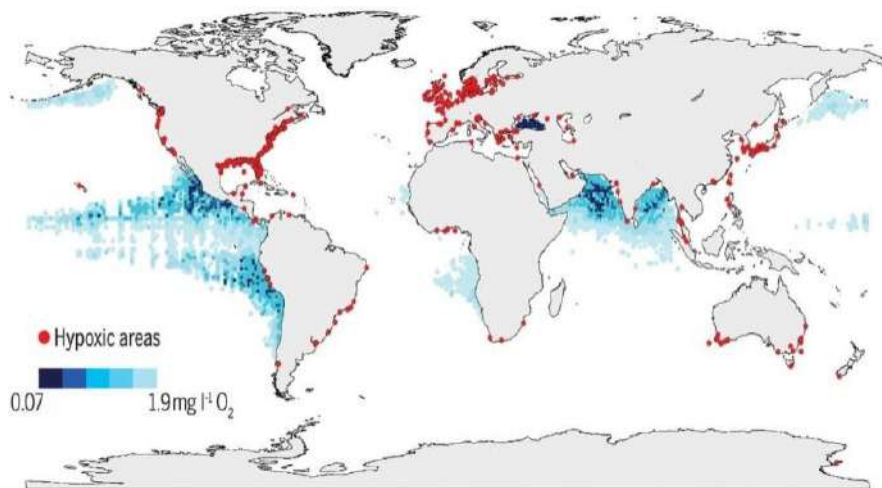
Le document, constitué uniquement de feuilles blanches A4, sera **simplement agrafé**, avec en couverture cette présentation.

Aucune couverture de couleur, cartonnée, rhodoïd ou autre.

Il ne sera surtout pas relié avec une spirale, ou une r  glette.

Transport vertical de dioxygène au sein du bouchon vaseux de la Garonne

Le réchauffement climatique a de nombreux effets tels que la fonte des glaces, la modification de la qualité de l'air et un autre peut-être moins connu : une diminution de la quantité d'O₂ dans les océans et les estuaires. Selon la revue *Science* ⁽¹⁾, nous trouvons un plus grand nombre de zones hypoxiques ([O₂] < 2mg.L⁻¹) que dans le passé.



Source : <http://science.sciencemag.org/content/359/6371/eaam7240>
World Ocean Atlas 2009

Il est donc intéressant d'étudier le transport de l'O₂ dans les masses d'eau, en particulier au niveau des estuaires où se met en place le bouchon vaseux. Ce phénomène se caractérise par une zone de turbidité élevée, expliquée en grande partie par la floculation des argiles, due à la rencontre entre une masse d'eau douce venant du fleuve et une masse d'eau salée venant de la mer (voir schéma 1).

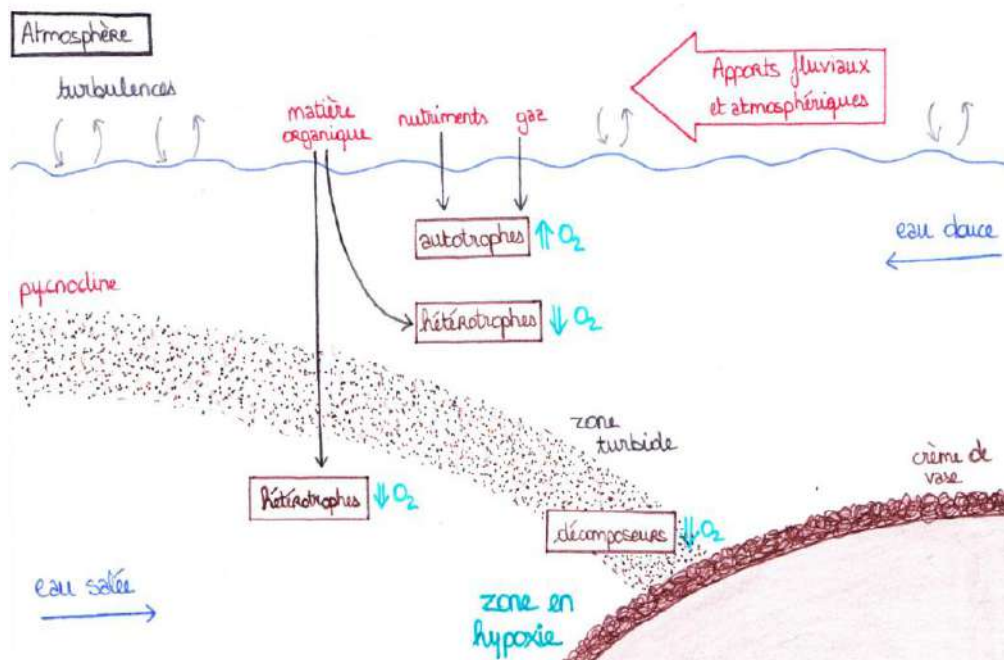


Schéma 1 : représentation schématique d'un bouchon vaseux

Afin de se rendre compte de la réalité du phénomène, nous avons donc commencé par aller faire des relevés de terrain.

1. Etude de terrain sur la Garonne

Les agglomérations, comme Bordeaux, mettent en place des programmes afin de surveiller la composition de l'eau : c'est l'objectif du réseau de surveillance de qualité de l'eau MAGEST. Nous avons donc contacté l'entreprise MAGEST afin de réaliser une série de mesures au niveau de la Garonne.

La sonde utilisée (sonde sambat nke instrument) permet d'effectuer des mesures de turbidité, salinité, température et concentration en O_2 .



Photos 1 et 2 : Sondes à oxygène utilisées pendant les mesures (photo de gauche) et prise de mesure (photo de droite)

L'étude de terrain a été effectuée en hiver. Ainsi, nous avons obtenu les courbes suivantes :

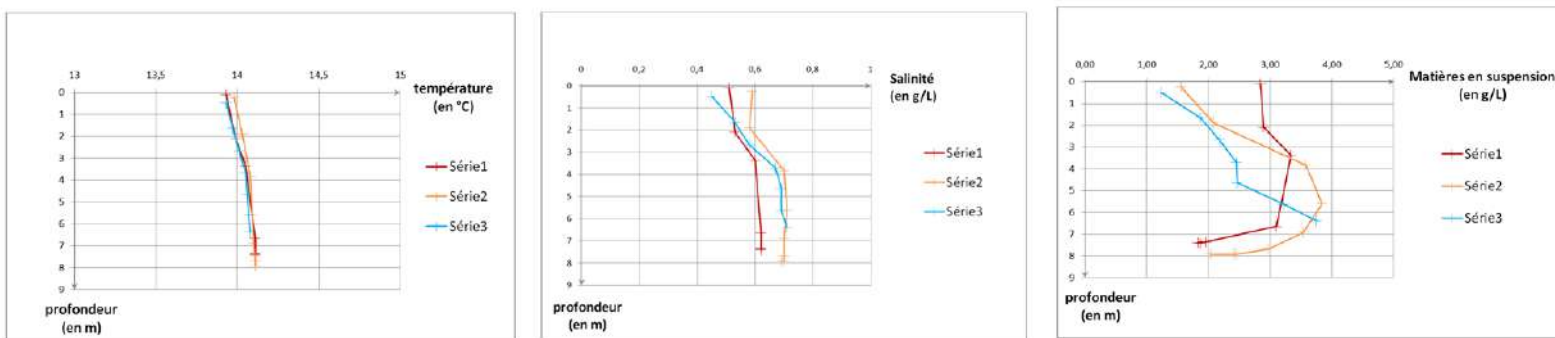
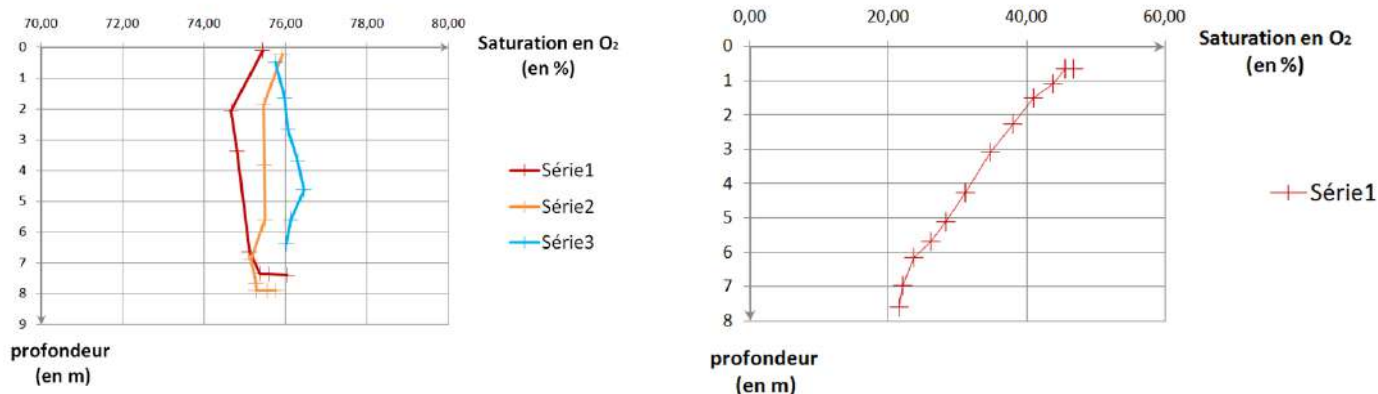


Figure 1 : Mesures de température, de salinité et de turbidité en fonction de la profondeur effectuées en hiver au sein de la Garonne

En hiver, nous n'observons pas de stratification au niveau de l'estuaire de la Garonne. Les variations de température ne sont pas significatives. Enfin, on observe la présence d'une zone intermédiaire plus turbide.



en hiver au sein de la Garonne

au sein de la Loire

Figure 2 : Mesures de la saturation en O_2

Les mesures de la saturation en O_2 que nous avons réalisées dans la Garonne ne présentent pas de variations significatives au moment où nous les avons faites. La Loire, quant à elle, possède un bouchon vaseux dans lequel on peut observer une forte diminution de l' O_2 en profondeur.

En effet, l'estuaire de la Garonne est qualifié de macrotidal sans pycnocline, c'est-à-dire que la forte influence de la marée induit un brassage qui réduit la stratification du bouchon vaseux. L'organisation vue sur le *schéma 1* est donc perturbée, ce qui en fait un phénomène mineur dans la Garonne ⁽²⁾. Cependant, le phénomène présenté au *schéma 1* est observable au niveau d'autres estuaires, comme l'estuaire de la Loire. C'est donc sur ce type d'estuaire que nous avons décidé de réaliser notre modèle. Nous nous intéressons donc aux transferts d' O_2 au travers de ces deux masses d'eau. Le gradient d' O_2 dépend de différents paramètres que sont : la salinité, la température, et la matière organique ⁽³⁾.

On étudie donc l'impact des différents paramètres du milieu (température, salinité et turbidité) sur le transport vertical d' O_2 au sein du bouchon vaseux.

2. Etude de l'impact de chaque paramètre sur le transfert d' O_2

2.1. Etude de l'influence de la température

Etant donné que le gradient de température est présent en été, nous avons décidé de représenter la situation du bouchon vaseux en été dans nos expériences. De plus, c'est également à cette période que le problème d'hypoxie est le plus présent.

En réalité, les deux couches d'eau sont à des taux de saturation différents, ce qui fait que l' O_2 diffuse spontanément de la couche la plus saturée vers la couche la moins saturée.

- *Hypothèse*

On suppose que la couche inférieure plus froide et sous-oxygénée va recevoir de l' O_2 de la couche supérieure plus chaude et expérimentalement plus oxygénée. Nous devrions donc observer un transfert d' O_2 de la couche supérieure vers la couche inférieure, jusqu'à l'équilibre des concentrations (possible car la couche plus froide ne saturera pas).

- *Protocole*

Pour tester cette hypothèse, nous avons modélisé une thermocline en remplissant à moitié une bouteille avec de l'eau préalablement bouillie puis refroidie à $10^\circ C$ à l'abri de tout contact avec l'air (elle reste donc désoxygénée). On colore cette eau en bleu avec du bleu de méthylène, puis nous versons lentement de l'eau à température ambiante ($24^\circ C$) colorée en rouge avec de l'éosine.

Nous avons placé dans chaque couche une sonde à oxygène et une sonde thermique afin d'obtenir des valeurs, et ce sur 40min.

Nous avons au préalable vérifié que les colorants utilisés n'interagissent pas avec l' O_2 . Pour cela, nous avons mesuré la quantité d' O_2 dans un bécher rempli d'eau colorée. De même, nous avons vérifié que la réoxygénation par l'air d'une eau au repos était négligeable.

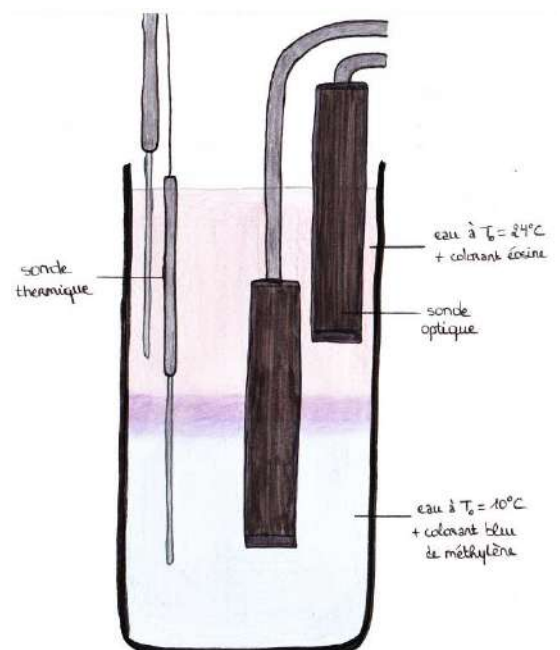


Schéma 2 : Montage expérimental

- Résultats et interprétation

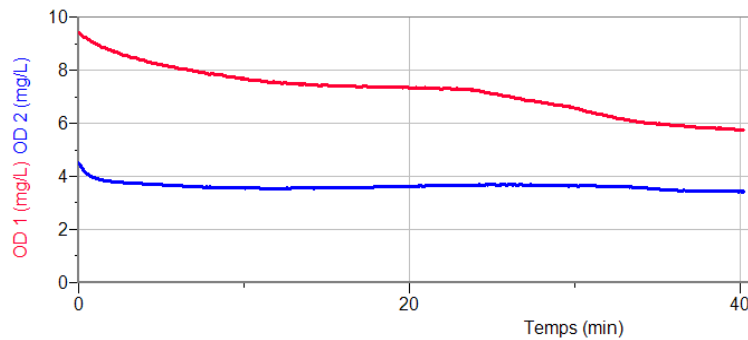


Figure 4 : Courbes de mesure de la quantité d'O₂ dans une couche d'eau froide désoxygénée (en bleu) et une couche à température ambiante (en rouge)

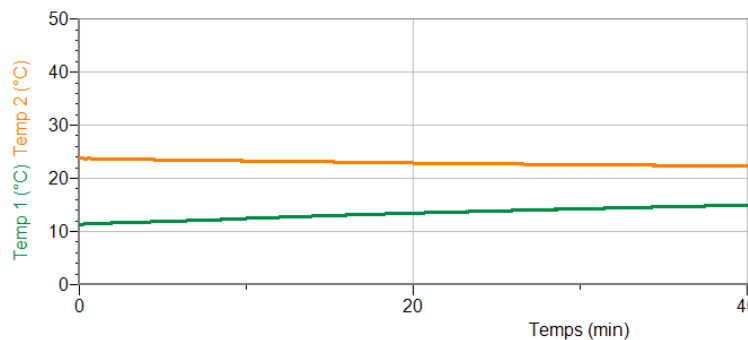


Figure 5 : Courbe de suivi de la température au sein de la couche désoxygénée (en vert) et de la couche oxygénée (en orange)

Nous observons une diminution de l'O₂ dans la couche supérieure plus chaude et pas de variations significatives dans la couche inférieure froide. Nous avons aussi montré qu'en absence d'agitation, il n'y a pas d'échange d'O₂ avec l'extérieur.

Nous observons que les températures des deux couches tendent à se rééquilibrer, car nous ne sommes pas parvenus à totalement thermostatier nos deux couches. Cependant, les variations d'O₂ observées ne correspondent pas aux valeurs attendues par la seule modification des températures. En effet, nous savons d'après la loi de Henry que lorsque la température augmente la solubilité de l'O₂ diminue :

$$x_i = \frac{p_i}{H_i}$$

Loi de Henry, avec :

x_i : concentration (en mol/L)

p_i : pression partielle du gaz i (en Pa)

H_i : constante de Henry

Température en °C	Solubilité O ₂ en mg/L
11	10,99
15	10,06
22	8,73
24	8,42

Tableau 1 : Extrait de table de solubilité de l'O₂ en fonction de la température

Sachant que la couche supérieure passe de 24°C à 22°C nous devrions donc observer une augmentation d'O₂ de 0,31 mg/L d'après la table. Or nous observons une diminution de 3,6 mg/L d'O₂ ce qui laisserait penser à un transfert d'O₂ de la couche supérieure à la couche inférieure. Cependant, nous ne mesurons pas ce transfert dans la couche inférieure, nous ne sommes donc pas en mesure d'expliquer ce phénomène.

2.2. Etude de l'influence de la salinité

- *Hypothèse*

On suppose que la couche inférieure plus salée et sous-oxygénée va recevoir de l' O_2 de la couche supérieure moins salée et plus oxygénée. Nous devrions donc observer un transfert d' O_2 de la couche supérieure vers la couche inférieure.

- *Protocole*

Pour cette étude nous avons réalisé le même montage que pour l'étude du paramètre température, avec une couche d'eau salée de concentration 50 g/L de NaCl en dessous et une couche d'eau douce au-dessus, les deux couches étant à température ambiante, afin d'éliminer la possibilité que les variations d' O_2 soient dues à des variations de température. Nous avons choisi une concentration suffisante en NaCl afin d'avoir un gradient suffisant pour pouvoir maintenir les deux couches. La couche salée contient moins d' O_2 que celle du dessus.

Au préalable, nous nous sommes assurés qu'il s'agit bien d'une diffusion d' O_2 , et non pas d'une diffusion de NaCl de la couche inférieure à la couche supérieure et entraînant donc une modification de la solubilité de l' O_2 dans les deux couches : nous avons mesuré la conductivité au sein de la couche supérieure sur une durée de 40min. Ainsi, nous n'observons aucune variation de conductivité, donc aucune diffusion de NaCl.

- *Résultats et interprétation*

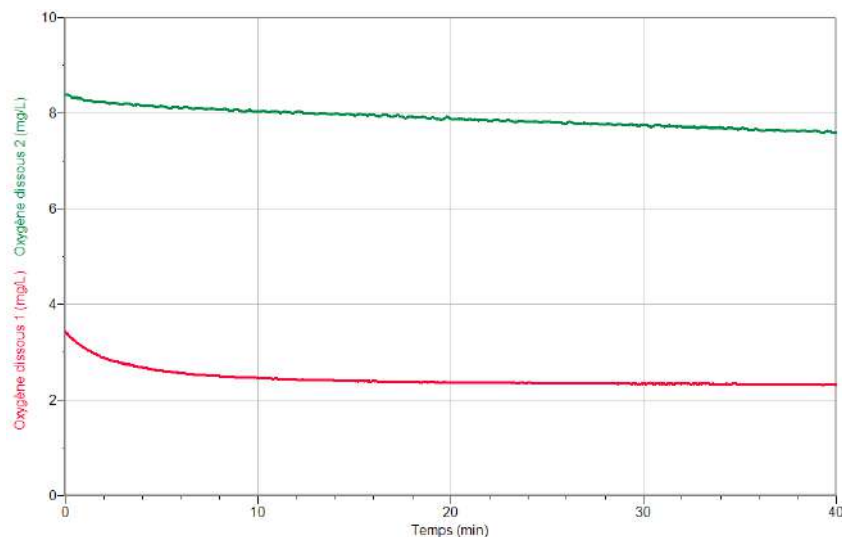


Figure 6 : Courbes de mesure de la quantité d' O_2 dans une couche d'eau salée désoxygénée (en rouge) et une couche non salée (en vert)

Nous observons une diminution de l' O_2 dans la couche supérieure. Or nous avons montré qu'en absence d'agitation, il n'y a pas d'échange d' O_2 avec l'extérieur et que la solubilité de l' O_2 dans cette couche ne change pas puisqu'il n'y a pas de variation de température, ni de variation de concentration de NaCl. Sachant que nous n'observons pas de variation d' O_2 dans la couche inférieure, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la diminution d' O_2 dans la couche supérieure. Cette observation est peut-être due à un artefact de la sonde à oxygène.

3. Etude du phénomène de ré-aération

Le phénomène de ré-aération est l'oxygénation d'une eau en surface permise par l'ensemble des turbulences (vent, vagues, marée, courant, ...).

- *Hypothèse*

On suppose que les turbulences en surface permettent la réoxygénation d'une eau désoxygénée en transportant l'O₂ de l'air vers l'eau.

- *Protocole*

Nous avons montré que, sans turbulences, une couche désoxygénée ne se réoxygène pas sur notre temps d'étude de 40 minutes. Pour cela, nous avons mesuré les variations d'O₂ d'une eau au repos préalablement désoxygénée pendant 40 minutes et nous avons montré que la concentration en O₂ ne varie pas sur cette durée. Nous avons donc décidé de faire durer toutes nos expériences sur 40 minutes afin de négliger les échanges avec l'extérieur pour une eau au repos. De même les mesures de concentration d'O₂ sont réalisées avec des sondes optiques à O₂. Ces sondes ont une incertitude de $\pm 0,1$ mg/L si la valeur mesurée est inférieure à 10 mg/L et $\pm 0,2$ mg/L sinon. Ensuite, nous avons mesuré les variations d'O₂ en profondeur d'une eau désoxygénée avec la présence d'un bulleur en surface, permettant le phénomène de ré-aération.

- *Résultats et interprétation*

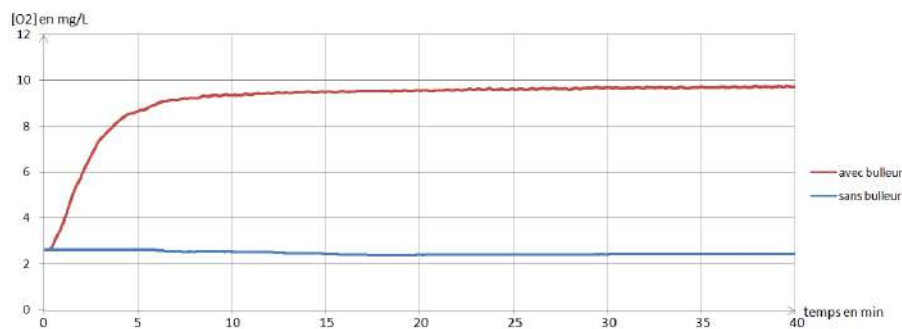


Figure 3 : Courbes de réoxygénation d'une eau désoxygénée avec ou sans bulleur

Avec bulleur, on observe une réoxygénation rapide par diffusion d'O₂ au sein de la couche d'eau.

Sans bulleur, on n'observe pas cette réoxygénation.

Le seul paramètre qui varie étant la présence du bulleur, on peut donc affirmer que c'est la ré-aération qui permet la réoxygénation grâce à la diffusion d'O₂.

3.1. Etude de l'influence de la turbidité

On estime que dans le bouchon vaseux, la turbidité est due à la présence de matière minérale et de matière organique. Nous avons choisi d'étudier ces deux facteurs séparément.

3.1.1. Cas de la matière minérale

- *Hypothèse*

Etant donné que l'argile minérale est une composante importante du bouchon vaseux, il est légitime de s'interroger sur son influence vis-à-vis des transferts d'O₂.

On suppose que l'argile va gêner la réaération en augmentant la viscosité de l'eau, et donc freiner les transferts d'O₂.⁽²⁾

- *Protocole*

Tout d'abord, nous avons vérifié que l'ajout d'argile dans l'eau ne modifiait pas sa quantité d'O₂.

Ensuite, nous avons mesuré la cinétique de réaération, par le biais d'un bulleur, d'une eau contenant de l'argile en différentes concentrations. Nous avons choisi une argile verte sans aucune particule organique afin de négliger le facteur lié à la consommation d'O₂ par ces matières.

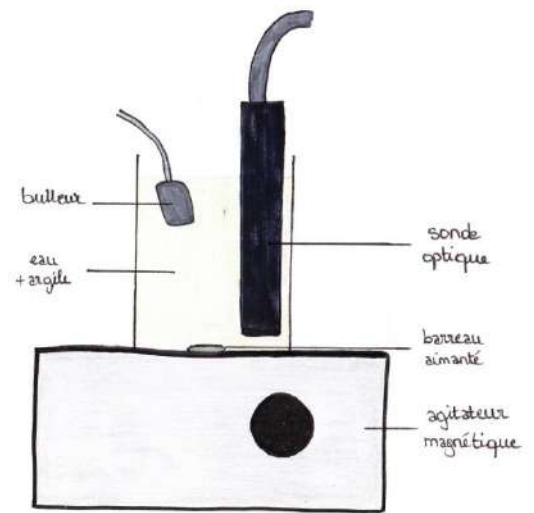


Schéma 3 : Montage expérimental

- *Résultats et interprétation*

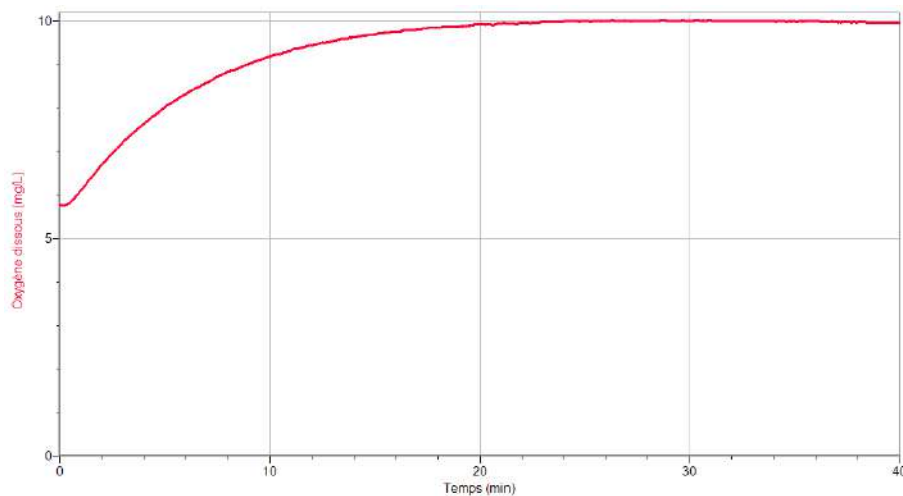


Figure 7 : Exemple d'une courbe de mesure de la quantité d'O₂ d'une eau désoxygénée soumise à la ré-aération, ici avec 2 g/L d'argile

Nous pouvons observer que la courbe obtenue suit parfaitement le modèle exponentiel attendu pour cette expérience, puisque ce transfert d'O₂ répond aux équations suivantes :

On suppose que le taux de dissolution d'O₂ est proportionnel à l'écart de la concentration par rapport à la valeur attendue à l'équilibre : $\frac{d[O_2]}{dt} = k([O_2]_{\text{éq}} - [O_2])$

On note $C = [O_2]$, $C_0 = [O_2]_0$ et $C_{\text{éq}} = [O_2]_{\text{éq}}$

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{éq}} - C)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_{\text{éq}} - C} dC = k dt$$

$$\Rightarrow -\ln\left(\frac{C_{\text{éq}} - C}{C_{\text{éq}} - C_0}\right) = kt$$

$$\Rightarrow C = C_{\text{éq}} - (C_{\text{éq}} - C_0)e^{-kt}$$

La courbe suivante a ainsi été obtenue en utilisant ce modèle exponentiel. Afin de pouvoir appliquer ce modèle, nous avons translaté la courbe en faisant, pour chaque valeur de concentration, $C - C_0$. Ainsi, toutes les concentrations initiales sont à 0 mg/L.

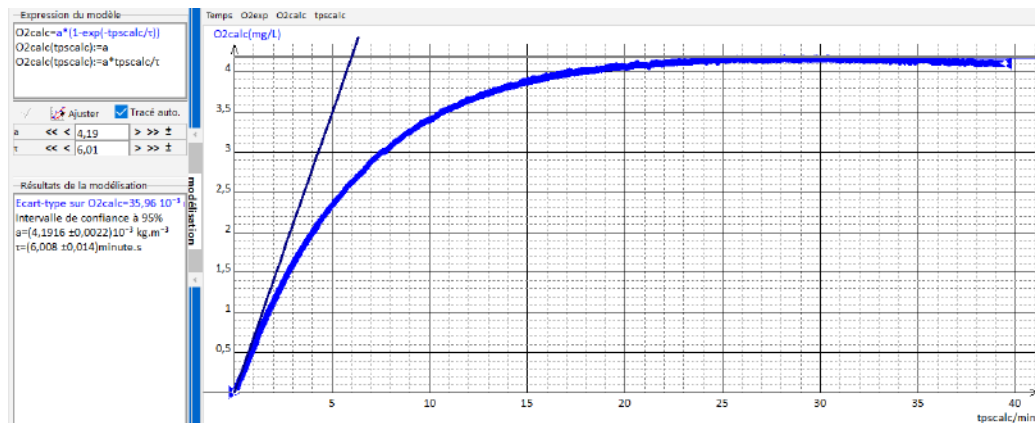


Figure 8 : Exemple de courbe obtenue avec le modèle exponentiel, ici pour une concentration de 2 g/L

Ainsi, pour comparer les différentes concentrations, nous allons nous appuyer sur la valeur de τ qui correspond au temps caractéristique et qui est l'inverse de la constante de vitesse de diffusion k (en min^{-1}). Nous avons répété ces mesures quatre fois afin d'obtenir les incertitudes sur k ci-dessous. Pour l'incertitude sur la concentration, nous avons pris en compte l'incertitude de la balance lors de la pesée de l'argile et l'incertitude de l'éprouvette graduée lors de la mesure du volume d'eau.



Figure 9 : Evolution de la valeur de k en fonction de la concentration en argile

Il semblerait qu'il y ait une corrélation entre la concentration en argile et la valeur de k . On observe que la valeur de k diminue avec l'augmentation de la concentration en argile, on peut donc en conclure que l'argile va diminuer la vitesse de transfert d' O_2 .

3.1.2. Cas de la matière organique

La Garonne est peuplée de microorganismes, plus particulièrement au niveau de Bordeaux à cause des rejets urbains. Ces microorganismes sont notamment des bactéries qui respirent et consomment donc l' O_2 . Les rejets organiques entraînent une augmentation de la productivité primaire et de la concentration en éléments nutritifs pour les bactéries. Elles sont en effet naturellement présentes dans l'eau et la modification de l'écosystème par ces rejets influe sur leur population et leur comportement. De plus, cet environnement est le siège de réactions chimiques dégradant la matière organique, ce qui représente un facteur de consommation d' O_2 .

- *Hypothèse*

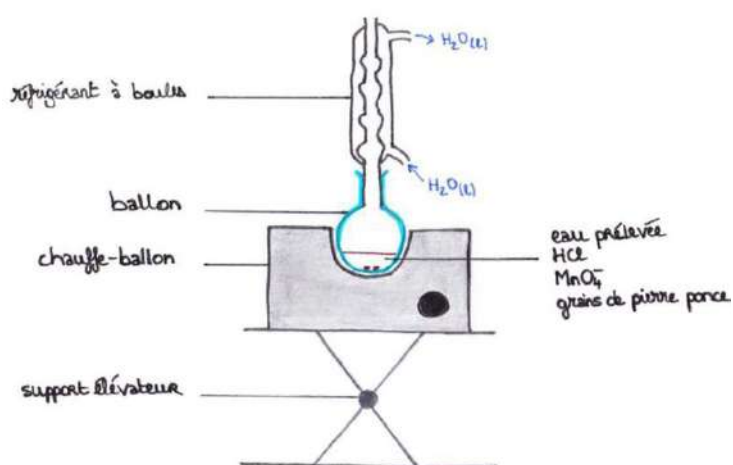
On suppose donc que la matière organique provoque une diminution de la concentration en O_2 .

- *Protocole*

Nous avons prélevé de l'eau provenant de la Garonne au niveau de Bordeaux.

Nous avons ensuite mesuré dans cette eau la part de ces activités en effectuant une mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et une mesure de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO 5). Cela nous permet donc de quantifier la diminution d' O_2 .

a. DCO :



La DCO consiste à mesurer la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique de la matière organique (sous forme réduite) contenue dans l'eau. Le principe est celui d'un titrage par différence. On utilise pour cela dans un premier temps le permanganate de potassium, de concentration connue, en excès dans l'eau prélevée. On chauffe avec un montage à reflux pendant 1h30. On titre ensuite en retour le permanganate de potassium en excès avec du sel de Mohr. Connaissant la concentration de départ en permanganate et celle d'arrivée, on peut en déduire la quantité de matière organique ayant été oxydée (que l'on note Δn_1). On peut ensuite déterminer l'équivalent en O_2 (lui-même un oxydant) pour cette quantité de matière oxydée (notée n_3).

Schéma 2 : Montage chauffage à reflux

Equation support du titrage : $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

Résultats :

On obtient $\Delta n_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On détermine maintenant la quantité d' O_2 que cela représente :

Soit les couples : MnO_4^-/Mn^{2+} et O_2/H_2O

On observe un rapport de $\frac{4}{5}$ dans la stœchiométrie de la réaction donc : $n_3 = \frac{4}{5} \Delta n_1$

On trouve ainsi une demande chimique en oxygène de $13,82 \pm 0,12 \text{ g.L}^{-1}$.

b. DBO5 :

Nous avons commencé par prélever un litre d'eau dans la Garonne, dont nous avons mesuré immédiatement la concentration en O_2 dissous. Après avoir laissé le tout reposer pendant 5 jours à l'obscurité, à 20°C et ce en veillant à ce que la bouteille soit bien hermétique ce qui empêche tout contact avec l' O_2 de l'air, nous avons répété la mesure de concentration. La DBO5 constitue la différence entre ces deux mesures.

Nous avons réalisé la première mesure de dioxygène le 3 mars 2019 : nous avons mesuré $11,53 \pm 0,4 \text{ mg/L}$ d' O_2 . Nous avons mesuré $5,98 \pm 0,3 \text{ mg/L}$ d' O_2 5 jours plus tard. Nous avons donc obtenu une demande d'oxygène biologique de $5,55 \pm 0,4 \text{ mg/L}$. Ce qui correspond à une diminution de 48% de la quantité d' O_2 sur 5 jours.

- *Interprétation*

De ces deux résultats nous pouvons déterminer ce qui dépend directement de la demande chimique et biologique. Nous en déduisons que ces facteurs peuvent avoir une grande influence sur la quantité d'oxygène dans la Garonne. Ainsi, l'eutrophisation du milieu, notamment à cause des déchets de la ville, a des implications sur la quantité d' O_2 .

Conclusion :

Le phénomène du bouchon vaseux est complexe et de nombreux paramètres influent sur le transport de l'O₂. Nous avons donc mené une étude univariante de ces différents phénomènes. La réduction de notre modèle nous a limité dans l'étude de certains de ces phénomènes.

La température et la salinité ont une influence sur le transport d'O₂ mais les résultats obtenus ne nous permettent pas de la préciser et de la mettre en évidence.

La turbidité semble quant à elle jouer un rôle très important dans les phénomènes de transport de l'O₂. D'une part, les particules ralentissent les transferts d'O₂ par ré-aération et la diffusion au sein d'une couche d'eau. D'autre part, nous avons remarqué que la part biologique est non-négligeable notamment avec les différents puits et sources d'O₂. Ceux-ci influent en effet sur la quantité d'O₂ et donc sur l'établissement de gradients dans une couche d'eau verticale. Les gradients alors mis en place participent aux dynamiques du transport d'O₂ au travers de toute la couche d'eau.

Nous avons effectué notre étude sur des prélèvements faits dans la Garonne au niveau de Bordeaux. Cet endroit est soumis aux rejets urbains, ce qui explique l'importance du suivi de la concentration en O₂ puisque ces rejets entraînent l'eutrophisation du milieu. En effet, les zones d'hypoxie sont à éviter car diminuent la biodiversité en perturbant l'écosystème de l'estuaire. Par exemple, on observe une diminution de la population d'Alose, qui est un poisson très sensible aux diminutions d'O₂ lié au transport de l'O₂ perturbé par la présence du bouchon vaseux ⁽³⁾. De plus, avec l'augmentation des rejets urbains et l'augmentation des températures, ces hypoxies tendent à devenir plus fréquentes et plus importantes ⁽³⁾.

C'est pour cela que le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) a fixé des seuils concernant la quantité d'O₂ dans la Garonne. En effet, il ne faut pas passer plus de 9 jours consécutifs à moins de 5 mg/L d'O₂ dans la Garonne. C'est dans ce but que le réseau MAGEST effectue des suivis journaliers de l'O₂ et des autres paramètres du bouchon vaseux, avec une mesure toutes les dix minutes et 3 stations réparties le long de la Garonne (Pauillac, Bordeaux, Portets) et une le long de la Dordogne (Libourne).

Bibliographie :

- (1) World Ocean Atlas 2009 <http://science.sciencemag.org/content/359/6371/eaam7240>
- (2) Modélisation de la dynamique de l'oxygène dissous dans l'estuaire de la Gironde : Thèse Katixa Lajaunie-Salla <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01498561/document>
- (3) Garonne, Dordogne et "bouchon vaseux" estuarien : des destins liés. SMIDDEST, Terre et Océans. Article en cours de publication.

Nous remercions Mme SCHMIDT Sabine du MAGEST pour son aide pour la réalisation de l'étude de terrain.