

Dépôts des polluants atmosphériques

Christian Seigneur

Cerea

Laboratoire commun École des PontsParisTech / EDF R&D

Ce chapitre décrit les mécanismes qui mènent aux dépôts de polluants atmosphériques, soit par dépôts secs, soit par précipitation (dépôts humides). Les mécanismes de ré-émission de polluants déposés sont aussi brièvement décrits.

1. Dépôts secs

Les polluants atmosphériques peuvent se déposer sur les surfaces bâties, la végétation, les sols et les eaux de surface par des processus « secs », c'est-à-dire des processus qui ne dépendent pas de précipitations. Les processus fondamentaux qui mènent à des dépôts secs sont la sédimentation, les impacts par inertie ou interception et la diffusion. Les trois premiers mécanismes concernent seulement les particules alors que la diffusion concerne les polluants gazeux et particulaires.

1.1 Sédimentation et vitesse de chute

La sédimentation correspond à l'effet de la gravité terrestre sur les particules. Toutes les particules, quelle que soit leur taille, sont soumises à la sédimentation. Cependant, seules les particules grossières, celles qui ont un diamètre supérieur à environ 10 microns (PM_{10}), ont une vitesse de sédimentation suffisante pour que le processus de sédimentation devienne commensurable avec celui d'impact par inertie (pour des particules de quelques dizaines de microns, la sédimentation est le processus dominant). En effet, la vitesse finale de chute d'une particule résulte de l'équilibre entre la force de gravité et la force de frottement de la particule dans l'air. Cet équilibre est représenté mathématiquement par la loi de Stokes. Par exemple une particule sphérique de 10 microns et de masse volumique de 1 g/cm^3 a une vitesse de sédimentation d'environ $0,3 \text{ cm/s}$.

Quand le nombre de Reynolds est très faible ($Re \ll 1$), la force exercée par le fluide (ici l'air) sur une particule, poussière ou gouttelette en mouvement s'exprime ainsi :

$$\text{Force}_{St} = 3 \pi \mu_{air} d_p v_p / c_c$$

où μ_{air} est la viscosité dynamique de l'air ($\text{kg} / (\text{m s})$), d_p est le diamètre de la particule ou gouttelette (m), v_p est la vitesse de la particule (m / s) et c_c est le facteur de correction de Cunningham qui est fonction de la taille des particules. Le facteur de Cunningham est une correction qui s'applique aux fines particules (il est égal à 1,01 pour une particule de diamètre $d_p = 10 \text{ } \mu\text{m}$, 1,16 pour $d_p = 1 \text{ } \mu\text{m}$, 2,8 pour $d_p = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ et 22 pour $d_p = 0,01 \text{ } \mu\text{m}$). Cette formule s'applique aux particules fines, ultra fines et à certaines particules grossières. En effet, pour une particule d'un diamètre inférieur à $10 \text{ } \mu\text{m}$, $Re < 2,5 \times 10^{-3}$.

Quand le nombre de Reynolds est plus élevé ($Re \gg 1$), l'expression suivante est utilisée :

$$\text{Force}_{St} = \pi c_D \rho_a d_p^2 v_p^2 / (8 c_c)$$

où c_D est le facteur de traînée (qui est fonction de Re et donc de la taille de la particule ; $Re = \rho_{air} d_p v_p / \mu_{air}$), ρ_a est la masse volumique de l'air et les autres termes sont les mêmes que dans la formule précédente. Cette formule s'applique aux très grosses particules et gouttelettes ($d_p > 50 \mu m$), par exemple aux gouttes de pluies et aux poussières.

L'accélération d'une particule (ou gouttelette) en mouvement dans l'atmosphère est gouvernée par la gravité, la poussée d'Archimède et la résistance de l'air :

$$m_p dv_p/dt = m_p g - m_{air} g - \text{Force}_{St}$$

La masse de la particule ou de la gouttelette (m_p) est environ 1000 fois supérieure à celle de l'air déplacé (m_{air}) et la force correspondant à la poussée d'Archimède ($m_{air} g$) peut être négligée.

La particule ou la gouttelette atteint sa vitesse finale de chute ($dv_p/dt = 0$) quand la force de frottement due à la résistance de l'air compense la gravité.

$$m_p g - \text{Force}_{St} = 0$$

La vitesse finale de chute par sédimentation (v_p^f) peut en être déduite pour les deux régimes définis plus haut selon la loi de Stokes :

Si $Re \ll 1$ (particules et gouttelettes de brouillard) :

$$v_p^f = (m_p g c_c) / (3 \pi \mu_{air} d_p)$$

On peut exprimer la masse de la particule en fonction de son diamètre et de sa masse volumique :

$$m_p = \rho_p \pi d_p^3 / 6$$

On obtient alors la vitesse de chute de la particule en fonction de son diamètre et de sa masse volumique :

$$v_p^f = (\rho_p d_p^2 g c_c) / (18 \mu_{air})$$

Pour une particule atmosphérique ou une gouttelette de brouillard, la vitesse finale de chute par sédimentation est proportionnelle au carré de son diamètre ; elle décroît donc rapidement quand le diamètre diminue.

Si $Re \gg 1$ (poussières et gouttes de pluie) :

$$v_p^f = ((m_p g 8 c_c) / (\pi c_D \rho_a d_p^2))^{1/2}$$

Comme précédemment, on peut exprimer la masse de la goutte en fonction de sa masse volumique et de son diamètre.

$$v_p^f = ((4 \rho_p d_p g c_c) / (3 c_D \rho_a))^{1/2}$$

1.2 Interception et inertie

Les phénomènes de dépôt par interception et inertie concernent les particules atmosphériques qui peuvent par ces processus entrer en contact avec des surfaces et ainsi s'y déposer.

Lorsque l'écoulement de l'air doit contourner un élément de surface, les particules présentes dans l'air peuvent entrer en contact avec l'élément soit à cause de leur taille, soit à cause de leur masse.

La taille d'une particule est supérieure, voire très supérieure, à celle des molécules d'air et la particule présente dans l'écoulement gazeux peut donc intercepter l'élément de surface. Ce processus d'interception est proportionnel à la section transversale de la particule, c'est-à-dire à (πd_p^2) .

La masse d'une particule mène à une certaine inertie lorsque l'écoulement du gaz porteur change de direction pour éviter un élément de surface. Cette inertie est proportionnelle à la masse de la particule, c'est-à-dire proportionnelle à son volume et donc à d_p^3 .

Ces deux processus sont donc négligeables pour les particules ultrafines et n'affectent que les particules fines (au-dessus de $0,1 \mu\text{m}$) et grossières.

Ces processus d'impact par inertie et interception sont aussi très importants pour les technologies de réduction des émissions de particules. Par exemple, les cyclones utilisent l'inertie et les filtres à manche utilisent l'interception pour capter les particules. Par ailleurs, les particules atmosphériques supérieures à quelques micromètres (μm) de diamètre sont captées dans le nez et les voies respiratoires supérieures de manière très efficace par ces processus.

1.3 Diffusion

La diffusion d'un gaz ou d'une particule de l'atmosphère vers une surface est généralement décomposée en plusieurs étapes. Pour tous les polluants (gazeux et particulaires), on considère deux étapes qui correspondent, premièrement, au transfert de l'atmosphère vers la surface par la turbulence atmosphérique, et deuxièmement, au transfert du polluant dans une couche très fine en contact avec la surface. Cette couche est peu affectée par la turbulence atmosphérique et est donc considérée comme étant en régime quasi-laminaire. Le transfert dans cette couche de surface a lieu par diffusion (et par impact par inertie ou interception pour les particules). Pour les particules, on considère qu'elles se déposent une fois au contact de la surface (un coefficient de rebond peut être utilisé dans certains cas). Pour les gaz, une dernière étape a lieu à la surface qui détermine le taux de dépôt du polluant soit par adsorption sur la surface, absorption dans la surface (par exemple dissolution dans l'eau) ou réaction sur la surface (on peut aussi considérer une combinaison d'adsorption ou absorption suivie d'une réaction). Le processus d'impact par inertie ou interception (voir ci-dessus) est particulièrement important pour les dépôts sur des surfaces à géométrie compliquée telles que la végétation et pour des particules de taille entre 1 et 10 microns.

Cette série de processus qui constituent l'ensemble du processus de dépôt sec peut être représenté comme une série de résistances au transport (par analogie à un circuit électrique).

Résistance aérodynamique

La première étape est associée à une résistance aérodynamique et concerne le transfert du polluant (molécule de gaz ou particule) de l'atmosphère vers la région proche de la surface. Elle est donc gouvernée par les processus de transport vertical dans l'atmosphère, c'est-à-dire principalement la dispersion atmosphérique dans la direction verticale. Cette résistance au transfert est élevée dans une atmosphère stable où la dispersion turbulente est faible ; elle est faible dans une atmosphère instable où la dispersion turbulente est importante et peut donc transporter de manière efficace les polluants vers la surface.

Le flux vertical dû à ce transfert turbulent est généralement calculé en invoquant une fermeture de la turbulence au premier ordre :

$$F_a = K \, dC/dz$$

Le coefficient de dispersion verticale turbulente est exprimé ainsi :

$$K = \kappa u_* z$$

où κ est la constante de von Karman ($\kappa = 0,4$) et u_* la vitesse de frottement. Cette expression est valide pour une atmosphère de stabilité neutre. Si l'atmosphère est stable ou instable, le profil vertical des concentrations dans la couche limite atmosphérique est modifié et on modifie cette équation à l'aide de du paramètre $\phi(z)$:

$$K = (\kappa u_* z) / \phi(z)$$

En intégrant entre la hauteur de référence (située dans la couche de surface) où sera prise la concentration de référence du polluant et la base de cette couche turbulente (par définition la hauteur de rugosité, z_0) :

$$F_a \, dz / ((\kappa u_* z) / \phi(z)) = dC$$

$$F_a \int (\phi(z) / (\kappa u_* z)) \, dz = \int dC$$

Soit :
$$F_a = \Delta C \left\{ \int (\phi(z) / (\kappa u_* z)) \, dz \right\}^{-1}$$

Dans une atmosphère neutre ($\phi(z) = 1$) :

$$F_a = \Delta C (\kappa u_*) / \ln(z_r/z_0)$$

Le flux vertical peut s'exprimer en fonction de la résistance :

$$F_a = \Delta C / r_a$$

On en déduit r_a en fonction des variables gouvernant le transfert turbulent :

$$r_a = \int (\phi(z) / (\kappa u_* z)) \, dz$$

Pour une atmosphère neutre, $\phi(z) = 1$:

$$r_a = \ln(z_r/z_0) / (\kappa u^*)$$

Pour une atmosphère stable ou instable, la solution est plus compliquée car il faut intégrer avec un profil $\phi(z)$. Pour une atmosphère stable, Businger et al. ont proposé le profil suivant :

$$\phi(z) = 1 + 4,7 (z / L)$$

où L est la longueur de Monin-Obukhov.

$$L = - (u_*^3 \theta_v) / (\kappa g \langle w' \theta_v' \rangle)$$

Dans cette expression u^* est la vitesse de frottement, θ_v est la température potentielle virtuelle (c'est-à-dire la température potentielle qu'aurait l'air sec à la même pression), κ est la constante de von Karman ($\kappa = 0,4$), g est la constante de gravité et $\langle w' \theta_v' \rangle$ caractérise le flux de chaleur turbulent à la surface. Ce flux est négatif la nuit (refroidissement de la surface de la Terre) et la longueur de Monin-Obukhov est alors positive. Le réchauffement de la surface pendant la journée donne un flux positif, donc une valeur de L négative. L est donc positif pour des conditions stables et négatif pour des conditions instables.

L'intégration de r_a donne la solution suivante :

$$r_a = (\ln(z_r/z_0) + (4,7 (z - z_0) / L)) / (\kappa u^*)$$

Pour des conditions instables, Businger et al. proposent le profil suivant :

$$\phi(z) = (1 - 15 (z / L))^{-0,25}$$

À noter que L est alors négatif. L'intégration est plus compliquée :

$$r_a = \{ \ln(z_r/z_0) + \ln(((1 + \phi(z_0)^{-2}) (1 + \phi(z_0)^{-1})^2) / ((1 + \phi(z_r)^{-2}) (1 + \phi(z_r)^{-1})^2)) + 2 (\tan^{-1}(\phi(z_r)^{-1}) - \tan^{-1}(\phi(z_0)^{-1})) \} / (\kappa u^*)$$

Ces formulations impliquent des hypothèses et ne s'applique vraiment que dans la couche de surface, c'est-à-dire la basse couche de l'atmosphère où les flux verticaux de transfert de chaleur, de quantité de mouvement et de masse sont constant avec l'altitude (entre la surface et ≈ 100 m).

Résistance par diffusion

La deuxième étape est associée à une résistance de diffusion dans une couche d'air en contact avec la surface. Cette couche très fine (de l'ordre du millimètre) présente un régime quasi-laminaire. Par conséquent, cette résistance dépend principalement du coefficient de diffusion moléculaire du polluant gazeux ou du coefficient de diffusion brownienne pour les particules. Les coefficients de diffusion moléculaire des gaz dépendent des propriétés physico-chimiques de la molécule en question, mais ils varient dans une fourchette assez étroite. Par exemple le coefficient de diffusion du monoxyde de carbone (CO) dans l'air est de l'ordre de $0,12 \text{ cm}^2/\text{s}$, celui de l'ozone (O_3) est $0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$ et celui du dioxyde d'azote (NO_2) est aussi $0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$.

La résistance à ce transfert par diffusion dans la couche quasi-laminaire, r_b , est défini ainsi :

$$r_b = 5 Sc^{2/3} / u^*$$

où u^* est la vitesse de frottement ($u^{*2} = \langle u'w' \rangle$) et Sc est le nombre de Schmidt qui caractérise l'importance relative de l'advection par rapport à la diffusion (c'est l'équivalent du nombre de Prandtl pour le transfert de chaleur).

$$Sc = \nu / D$$

où ν est la viscosité cinématique (viscosités cinématique et dynamique sont reliées par la masse volumique du fluide : $\nu = \mu / \rho$) et D est le coefficient de diffusion moléculaire du polluant gazeux dans l'air.

Pour une particule, le transfert dans la couche de surface dépend de la diffusion brownienne ; cependant, les processus d'inertie et d'interception ont aussi lieu dans cette couche. La formule empirique suivante est généralement utilisée.

$$r_b = 1 / (\epsilon_0 u^* (E_B + E_{IM} + E_{IN}) R_p)$$

où ϵ_0 est un coefficient empirique, E_B , E_{IM} et E_{IN} sont les termes représentant les trois processus mentionnés plus haut (diffusion, inertie et interception, respectivement) et R_p est un facteur correctif représentant la fraction des particules qui adhèrent à la surface après contact.

$$E_B = Sc^{-\gamma}$$

$$E_{IM} = (St / (\alpha + St))^\beta$$

$$E_{IN} = 1/2 (d_p / d_s)^2$$

où St est le nombre de Stokes, d_p est le diamètre de la particule, d_s est la dimension caractéristique de la surface (feuillage, filtre à manche...) et α , β et γ sont des paramètres empiriques. Le nombre de Stokes est une caractéristique de la particule et de l'écoulement, plus la particule est petite et plus St est petit.

$$St = u \rho_p d_p^2 / (18 \mu d_s)$$

où ρ_p est la masse volumique de la particule, d_p son diamètre, d_s la dimension caractéristique de la surface et μ la viscosité dynamique de l'air.

Le coefficient de diffusion brownienne d'une particule décroît avec la taille de la particule alors que les vitesses de transfert par inertie et sédimentation croissent avec la taille (ou la masse) de la particule (voir ci-dessus). Les particules ultrafines (celles qui ont un diamètre inférieur à 0,1 micron) et les particules grossières (celles qui ont un diamètre supérieur à 2,5 microns) ont des résistances de dépôt plus faibles que celles des particules fines (celles qui ont un diamètre inférieur à 2,5 microns mais supérieur à 0,1 micron) car les particules ultra fines sont déposées par diffusion brownienne et les particules grossières par inertie et sédimentation.

Résistance de surface

Pour les polluants gazeux, on ajoute une troisième résistance qui correspond au transfert de la molécule de l'air à la surface, la résistance de surface. Cette résistance de surface peut être compliquée pour le dépôt de polluants gazeux sur la végétation. Pour les particules, cette étape est incluse dans la résistance r_b à travers le facteur correctif R_p .

Résistance totale

La résistance totale au dépôt est simplement la somme de ces deux ou trois résistances. Elle est exprimée en s/m. La vitesse de dépôt sec est l'inverse de la résistance et elle est exprimée en m/s. En effet, le flux vertical de matière est constant dans la couche de surface et l'on a pour les polluants gazeux (pour les particules, la dernière égalité est négligée) :

$$F = \Delta C_a / r_a = \Delta C_b / r_b = \Delta C_c / r_c$$

La résistance totale est déduite du gradient de concentration total :

$$F = \Delta C_t / r_t$$

$$\Delta C_t = \Delta C_a + \Delta C_b + \Delta C_c$$

Soit : $\Delta C_t = F (r_a + r_b + r_c)$

Donc : $r_t = r_a + r_b + r_c$

1.4 Vitesses et flux de dépôt sec

Pour les particules, il faut combiner la vitesse de dépôt sec par diffusion, interception et inertie avec la vitesse de sédimentation. L'expression correcte pour combiner ces deux processus est obtenue en combinant les deux flux de dépôt et en résolvant pour la vitesse de dépôt totale, v_d :

$$v_d = v_s / (1 - \exp(-r v_s))$$

où v_s est la vitesse de sédimentation et r est la résistance au dépôt par diffusion, interception et inertie (donc l'inverse de la vitesse de dépôt sec par ces processus). On voit que quand v_s tend vers 0 (particule fine ou ultrafine), v_d tend vers $(1/r)$; quand $v_s \gg 1/r$ (particule grossière), alors, v_d tend vers v_s .

Les vitesses de dépôt sec varient selon les polluants (molécules gazeuses et particules de différentes tailles), les conditions météorologiques (qui affectent la turbulence) et le type de surface (sol, végétation, bâti, eau...). Une espèce très soluble comme l'acide nitrique peut avoir une vitesse de dépôt de plusieurs cm/s pendant la journée (c'est-à-dire quand la turbulence atmosphérique est importante). Des particules fines auront une vitesse de dépôt de l'ordre de 0,1 cm/s pendant la journée. Pendant la nuit, les conditions atmosphériques stables peuvent réduire les vitesses de dépôt d'un ordre de grandeur ou plus. En général, les vitesses de dépôt sont plus élevées en milieu forestier qu'en rase campagne car, pour une même superficie au sol, la surface des feuilles des arbres est beaucoup plus importante que la surface du sol.

Le flux de dépôt sec est égal à la vitesse de dépôt sec multipliée par la concentration de la matière déposée (gaz ou particule).

$$F_d = v_d C$$

Le flux est donc la quantité de polluant (g) déposée par unité de surface (m^2) et par unité de temps (s).

Exercice : Calculer la fraction d'acide nitrique qui est éliminée de l'atmosphère par dépôt sec pendant une période de 12 heures, étant donné une vitesse de dépôt sec de 4 cm/s et une hauteur de la couche limite atmosphérique de 2000 m.

On fait un bilan de matière sur une colonne de cette couche limite atmosphérique. Pour un volume d'air de surface A et de hauteur $h = 2000$ m, la masse d'acide nitrique présente est :

$$M = C A h$$

La quantité d'acide nitrique qui se dépose par unité de temps est :

$$A F_d = A v_d C$$

L'évolution de la concentration d'acide nitrique en fonction du temps est donc donnée par l'équation différentielle ordinaire suivante :

$$dM/dt = - A F_d$$

Soit : $d(C A h)/dt = - A v_d C$

$$dC/dt = - (v_d/h) C$$

La solution est :

$$C = C_0 \exp(- (v_d/h) t)$$

Le terme v_d/h est équivalent à une constante cinétique pour un processus du premier ordre.

Après 12 heures, on a :

$$C/C_0 = \exp(- (0,04/2000) \times 12 \times 3600) = 0,42$$

Donc, 42% d'acide nitrique sont encore présents dans la couche limite atmosphérique et 58% ont été déposés sur les surfaces.

2. Dépôts humides

2.1 Processus

Les dépôts humides comprennent plusieurs processus et on distingue généralement les dépôts humides associés aux précipitations (pluie, neige, grêle) et les dépôts humides occultes associés à l'impact de gouttelettes de nuage sur une montagne ou la sédimentation de gouttelettes de brouillards. Les dépôts humides par précipitation sont dans l'ensemble les plus importants.

Lors d'une précipitation, deux processus principaux contribuent au dépôt humide. D'une part, des particules jouent le rôle de noyaux de condensation pour des gouttes de nuage (qui peuvent ensuite devenir des gouttes de pluie) et les polluants présents dans ces particules sont donc incorporés dans ces gouttes. D'autre part, des polluants gazeux ou particulaires sont captés par les gouttes de nuage ou de pluie dans le nuage. Les polluants gazeux sont captés par dissolution dans la phase aqueuse. Les polluants particulaires sont captés lorsque la particule entre en collision avec une goutte de nuage ou de pluie (voir processus de collision ci-dessous). Ces processus ont lieu dans le nuage et sont généralement considérés comme constituant le « rain-out ».

Par ailleurs, la précipitation va lessiver une partie des polluants présents entre la surface terrestre et la base du nuage. Ce lessivage a lieu pour les polluants gazeux qui sont solubles dans l'eau et pour les particules qui entrent en collision avec les gouttes de pluie. Plus un polluant gazeux est soluble, mieux il sera lessivé. Pour les particules, les collisions avec les gouttes de pluie peuvent résulter d'une diffusion brownienne des particules (le processus le plus important pour les particules ultra fines, c'est-à-dire celles de moins de 0,1 micron de diamètre environ), d'un impact par interception d'une particule par une goutte (ce processus qui est fonction de la taille de la particule domine pour les particules entre environ 0,1 et 1 micron) ou d'un impact par inertie (ce processus qui dépend de la masse de la particule domine pour les particules de taille environ supérieure à 1 micron). Dans le cas de l'impact par inertie, une particule légère suivra plus facilement l'écoulement du fluide autour d'une goutte de pluie alors qu'une particule lourde pourrait ne pas pouvoir totalement contourner la goutte et donc entrer en collision avec cette goutte. Dans le cas de l'impact par interception, une particule petite a une plus grande probabilité de ne pas entrer en contact avec une goutte qu'une particule plus grande. L'efficacité de collection par une goutte de pluie est minimale pour les particules fines (environ celles qui ont un diamètre entre 0,1 micron et 2,5 microns) comparé à celles des particules ultra fines (diamètre de moins de 0,1 micron) et des particules grossières (diamètre de plus de 2,5 microns). Ce processus de lessivage sous le nuage précipitant est généralement appelé le « wash-out ». L'efficacité de ce lessivage peut être représentée quantitativement par un coefficient de lessivage (qui peut être calculé de façon théorique ou estimé de façon empirique). Ce coefficient de lessivage dépend donc de la solubilité des polluants gazeux et de la taille et de la masse volumique des particules ; il dépend aussi de l'intensité de la précipitation.

2.2 Paramétrisations

Le transfert des polluants de la phase gazeuse ou de la phase particulaire vers les gouttelettes de nuage ou de pluie a été décrit dans le chapitre précédent sur la chimie des nuages : activation des particules hygroscopiques, collision de particules avec des gouttelettes, transfert de masse et équilibre gaz/liquide pour les polluants gazeux. La paramétrisation de

ces processus est présentée ici. Le lessivage des polluants gazeux par la neige est moins efficace que celui par la pluie et a été assez peu étudié ; il n'est donc pas présenté ici.

Paramétrisation du « rainout »

Cette paramétrisation consiste à identifier les particules hygroscopiques et à paramétrer la fraction qui est activée en gouttelettes. La fraction soluble des particules passe en phase aqueuse et la fraction insoluble reste en tant que particule solide dans la gouttelette. Pour les gaz, l'équilibre de la loi de Henry est généralement invoqué et l'étape dynamique du transfert des polluants gazeux de la phase gazeuse vers les gouttelettes n'est pas pris en compte car on fait l'hypothèse que la durée de vie d'une gouttelette du nuage est telle (plusieurs minutes) que l'équilibre est atteint.

Paramétrisation du lessivage (« washout ») pour les polluants gazeux

Pour une goutte de pluie, l'étape dynamique du transfert de masse de la phase gazeuse vers la surface de la goutte peut limiter le lessivage des polluants car l'équilibre entre la phase gazeuse et la goutte n'est pas nécessairement atteint. La vitesse de chute d'une goutte de pluie de 5 mm est environ 9 m/s. Si la base du nuage est à 2000 m, la durée de vie de la goutte est inférieure à 4 minutes. Cette durée est du même ordre de grandeur que celle mentionnée plus haut pour les gouttelettes de nuage ; cependant, le transfert de masse du gaz vers une gouttelette de quelques dizaines de micromètres est plus rapide que celui du gaz vers une goutte de quelques millimètres (voir ci-dessous).

Le flux de transfert de masse, W , du polluant de la phase gazeuse vers la goutte est exprimé en termes du gradient de concentration entre la phase gazeuse et la surface de la goutte :

$$W = k_m (C_g - C_{g,eq})$$

où k_m est le coefficient de transfert massique, C_g est la concentration dans la phase gazeuse et $C_{g,eq}$ est la concentration dans la phase gazeuse à la surface de la goutte (donc en équilibre avec la concentration dans la goutte selon la loi de Henry). Le coefficient de transfert massique peut être représenté en termes de nombres adimensionnels :

$$k_m = Sh D_g / d_p$$

où Sh est le nombre de Sherwood (qui caractérise le rapport du transfert total sur la diffusion), D_g est le coefficient de diffusion du polluant gazeux dans l'air et d_p est le diamètre de la goutte. Le nombre de Sherwood est relié au nombre de Reynolds (qui caractérise le régime de l'écoulement en termes du rapport de la convection et de la viscosité) et au nombre de Schmidt (qui caractérise le rapport de la viscosité et de la diffusion).

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

où $Re = (\rho_{air} v_p d_p) / \mu_{air}$

$$Sc = \mu_{air} / (\rho_{air} D_g)$$

Soit : $k_m = (D_g / d_p) (2 + 0,6 ((\rho_{air} v_p d_p) / \mu_{air})^{1/2} (\mu_{air} / (\rho_{air} D_g))^{1/3})$

$$k_m = (D_g / d_p) (2 + 0,6 (v_p d_p)^{1/2} (\rho_{air} / \mu_{air})^{1/6} / D_g^{1/3})$$

On voit que k_m est inversement proportionnel au diamètre de la goutte (vitesse de chute de la goutte faible) ou à sa racine carré (vitesse de chute de la goutte élevée); donc le transfert est plus lent pour une goutte plus grosse.

Un bilan de matière peut être fait sur une goutte :

$$dM_a/dt = W S_p$$

où M_a est la masse de polluant dans la goutte (en phase aqueuse) qui évolue en fonction de la masse transférée de la phase gazeuse vers la goutte. Ce transfert est fonction du flux de transfert, W , et de la surface de la goutte, S_p .

$$M_a = C_a V_p$$

où C_a est la concentration du polluant dans la goutte et V_p le volume de la goutte.

$$\text{On a : } V_p = \pi d_p^3 / 6 ; S_p = \pi d_p^2$$

Par ailleurs, la concentration en phase aqueuse est reliée à la concentration en phase gazeuse à la surface de la goutte par la loi de Henry (avec la constante de Henry classique ou effective selon le polluant).

$$C_a = H C_{g, eq}$$

Si l'atmosphère sous le nuage est particulièrement polluée par rapport à l'environnement du nuage (par exemple, si la base du nuage est au-dessus de la couche limite atmosphérique), $C_g \gg C_{g, eq} = (C_a/H)$ et on peut réduire le flux à : $W = k_m C_g$.

$$\text{Donc : } dC_a/dt = 6 k_m C_g / d_p$$

Si on fait l'hypothèse que l'atmosphère sous la base du nuage, h , est bien mélangée ($C_g =$ constante), on en déduit :

$$C_a = 6 k_m C_g t / d_p$$

Le temps de chute de la goutte de pluie est : $t = h / v_p$

$$C_a = (6 k_m C_g h) / (d_p v_p)$$

Le flux de dépôt humide, F_w , est la quantité de polluant déposée par unité de surface et de temps ; il correspond donc au produit de la concentration de polluant dans la pluie, C_a , par l'intensité de la pluie (m de précipitation/s), I_p .

$$F_w = C_a I_p$$

$$\text{Soit : } F_w = (6 k_m C_g h I_p) / (d_p v_p)$$

Le coefficient de lessivage est défini comme la constante cinétique de perte de polluant par dépôt humide dans la colonne d'air sous la base du nuage :

$$dC_g/dt = -\Lambda t$$

Soit : $C_g(t) = C_{g0} \exp(-\Lambda t)$

Un bilan de matière sur un volume de surface A et de hauteur h (c'est-à-dire de la surface à la base du nuage, donc le volume d'air lessivé par la pluie) donne la quantité de polluant lessivée :

$$M_{a,w} = (C_{g0} - C_g(t)) h A = C_{g0} (1 - \exp(-\Lambda t)) h A$$

Le flux de dépôt humide pour une période Δt est la quantité de polluant lessivée par unité de surface et par unité de temps :

$$F_w = \Delta M_{a,w} / (A \Delta t)$$

Soit : $F_w(t) = (dM_{a,w} / dt) / A = C_{g0} \Lambda \exp(-\Lambda t) h$

Donc : $F_w(t) = C_g \Lambda h$

En réconciliant les deux formulations de F_w , on obtient :

$$F_w = (6 k_m C_g h I_p) / (d_p v_p) = C_g \Lambda h$$

Soit le coefficient de lessivage en fonction du taux de précipitation, du coefficient de transfert massique, du diamètre et de la vitesse de chute des gouttes :

$$\Lambda = (6 k_m I_p) / (d_p v_p)$$

Le coefficient de lessivage semble être proportionnel à l'intensité de la pluie, mais en réalité une pluie plus intense a des gouttes plus grosses et avec une vitesse de chute plus importante. Donc, le coefficient de lessivage n'est pas directement proportionnel à l'intensité de la pluie. Par exemple, le coefficient de lessivage de l'acide nitrique est $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour une pluie de 1 mm/h et n'est que $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (soit 4 fois plus) pour une pluie de 10 mm/h (soit 10 fois plus intense).

Paramétrisation du lessivage pour les particules

Pour les particules, le lessivage résulte de la collision des gouttes de pluie avec les particules et de l'incorporation de la particule dans la goutte. On fait généralement l'hypothèse que l'incorporation a lieu avec une efficacité de 100% suite à la collision.

Le taux de collision entre une goutte de pluie et une particule est proportionnel aux surfaces transversales des deux particules et à la différence entre leurs vitesses de chute, v_p et v_a :

$$\Lambda = (\pi/4) (d_p + d_a)^2 (v_p - v_a) E(d_p, d_a) N_p$$

où les indices p et a réfèrent à la goutte de pluie et à la particule d'aérosol, respectivement, $E(d_p, d_a)$ est l'efficacité de la collision résultant des processus de diffusion, d'interception et d'inertie et N_p est le nombre de gouttes de pluie par volume d'air. Dans ces processus de collision, la goutte de pluie joue le rôle de la surface dans les formulations présentées ci-dessus pour les dépôts secs. Ce taux de collision est équivalent au taux de lessivage si chaque collision résulte en l'incorporation de la particule dans la goutte de pluie. On peut faire les hypothèses suivantes (pour une pluie assez forte) :

$$d_p \gg d_a ; v_p \gg v_a$$

Donc : $\Lambda = (\pi/4) d_p^2 v_p E(d_p, d_a) N_p$

Le taux de précipitation peut s'exprimer à partir d'un bilan de matière sur l'eau de pluie (c'est-à-dire le volume des gouttes de pluie par volume d'air multiplié par la vitesse de chute de ces gouttes) :

$$I_p = \pi/6 d_p^3 v_p N_p$$

Donc : $\Lambda = (3/2) I_p E(d_p, d_a) / d_p$

On remarque que le taux de lessivage est fonction de l'intensité de la pluie ; cependant, il est inversement proportionnel au diamètre de la goutte de pluie (qui augmente avec l'intensité de la pluie) et proportionnel à l'efficacité de la collision (qui est une fonction compliquée des diamètres des gouttes et des particules). Par exemple, le coefficient de lessivage d'une particule de $2,5 \mu\text{m}$ est $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pour une pluie d'intensité de 1 mm/h et est environ 10^{-6} s^{-1} (soit environ 3 fois plus) pour une intensité de 10 mm/h (soit 10 fois plus).

Exercice : Calculer la fraction d'acide nitrique qui est éliminée de l'atmosphère par dépôt humide pendant une période de 1 heure, étant donné un coefficient de lessivage de $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'acide nitrique dans le nuage et que l'acide nitrique est présent de manière uniforme dans la couche limite atmosphérique de 2000 m.

L'évolution de l'acide nitrique dans la couche limite due au lessivage est donnée par l'équation suivante :

$$[\text{HNO}_3]_g(t) = [\text{HNO}_3]_{g0} \exp(-\Lambda t)$$

Soit après une heure (3600 s) :

$$[\text{HNO}_3]_g / [\text{HNO}_3]_{g0} = \exp(-1,5 \times 10^{-4} \times 3600) = \exp(-0,54) = 0,58$$

Par conséquent, 58% de l'acide nitrique reste présent dans l'atmosphère et 42% ont été lessivés. La quantité d'acide nitrique lessivée par la pluie en une heure est du même ordre de grandeur que celle déposée par processus secs en 12 heures. À noter que la hauteur de la couche limite n'intervient pas car le lessivage affecte toute la colonne (l'hypothèse implicite est que les gouttes de pluie ne deviennent pas saturées en acide nitrique).

3. Ré-émissions de polluants déposés

Certains polluants qui ont été déposés sur une surface peuvent être ré-émis dans l'atmosphère. Il est important de prendre en compte ces processus de ré-émission si l'on veut établir un bilan net du transfert des polluants de l'atmosphère vers un écosystème.

Ce processus de ré-émission peut prendre plusieurs formes. Dans sa forme la plus simple, le polluant est ré-émis sous la même forme que celle qu'il avait lors de son dépôt. Des polluants semi-volatils tels que les polluants organiques persistants sont plus ou moins volatils selon que la température ambiante est plus ou moins élevée. Ils se déposeront donc plus facilement lorsque la température est basse (par exemple sous forme particulaire), mais pourront être ré-émis (par exemple sous forme gazeuse) lorsque la température s'élèvera de nouveau. Une succession de dépôts et de ré-émissions d'un polluant semi-volatile est parfois appelé « l'effet sauterelle » car le polluant peut ainsi parcourir de très grandes distances (plusieurs milliers de kilomètres) en faisant plusieurs « sauts » successifs dans l'atmosphère.

Des poussières qui ont été déposées peuvent aussi être remises en suspension, soit sous l'effet du vent (re-suspension éolienne), soit sous l'effet d'une perturbation anthropique (par exemple activités agricoles ou trafic routier).

La ré-émission d'un polluant peut aussi avoir lieu après transformation chimique. C'est le cas par exemple pour l'émission d'oxydes d'azote (NO et N₂O) qui sont émis des sols après dénitrification de composés tels que des nitrates ou l'ammoniac. C'est aussi le cas pour le mercure qui peut se déposer sous forme de mercure oxydé gazeux (par exemple le chlorure de mercure qui est très soluble) et, après réduction dans le sol ou en milieu aquatique, peut être ré-émis sous forme de mercure élémentaire (cette forme de mercure étant très insoluble dans l'eau est très volatile).

Actuellement, les processus de ré-émissions sont mal caractérisés et seules des formules empiriques existent pour les estimer.