

Développement et utilisation de nanoparticules pour la caractérisation par essai de traçage des eaux souterraines polluées

LEPAGE Ingrid

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de :

Ingénieur Civil Géologue

Promoteur :

BROUYERE Serge

Co-promoteur :

HEINRICHS Benoît

Remerciements

Je tiens à adresser mes plus chaleureux remerciements à mon promoteur M. Serge BROUYERE (Chef des Travaux au sein de l'Unité d'Hydrogéologie et de Géologie de l'Environnement de l'Université de Liège) pour sa disponibilité, ses conseils et suggestions qui m'ont permis d'accomplir ce travail. J'ai beaucoup apprécié le fait qu'il partage mon enthousiasme et qu'il soit tout aussi impatient que moi d'observer les courbes de restitution des nanoparticules. Je le remercie également pour sa relecture de la « partie géologie » de ce travail. Ses commentaires ont été des plus utiles.

Mes remerciements vont également à mon co-promoteur M. Benoit HEINRICH (Professeur au Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège) pour son intérêt envers mon sujet de TFE qui sort des sujets de recherches habituels du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège. C'est grâce à son aide et l'accès à ses laboratoires que les expériences de traçage en colonne avec les nanoparticules de TiO₂ ont pu être effectuées. Je le remercie également pour sa relecture de la « partie chimie » de ce travail.

J'adresse un grand merci à Pierre JAMIN et Natalia FERNANDEZ DE VERA pour leurs coups de main, leurs conseils et leur enthousiasme. Le montage expérimental n'aurait pas pu être mis en place sans les talents de bricoleur de Pierre.

J'exprime ma gratitude à Charline MALENGREAUX pour m'avoir permis d'utiliser la synthèse de nano-TiO₂ qu'elle a développée au cours de sa thèse de doctorat. J'apprécie beaucoup le temps qu'elle a pu me consacrer pour me montrer le fonctionnement d'appareils de mesure, m'aider pour l'interprétation des résultats et relire la « partie chimie » de mon travail alors qu'elle avait mille autres choses à faire. Je remercie également Carlos PAEZ et Makhlof AMOURA pour le temps qu'ils ont passé à me montrer le fonctionnement d'appareils de mesure, à m'expliquer certains aspects théoriques et à répondre à mes (nombreuses) questions. Je tiens également à remercier tous les autres assistants/docteurs/ingénieurs de recherche pour leur aide et bonne humeur.

Je pense également aux membres du laboratoire de géotechnique qui m'ont accueillie dans leurs locaux où j'ai effectué mes essais de traçage sur colonne.

Abstract

Résumé : Le développement et l'utilisation de nano-traceurs permet d'étudier les mécanismes gouvernant le transport de nanoparticules dans les eaux souterraines dans l'optique de leur dépollution. Dans le cadre de ce travail, les nano-traceurs utilisés sont des nanoparticules synthétiques de TiO₂. Leurs principales caractéristiques (phase cristalline, taille, surface spécifique et point isoélectrique) sont déterminées. La stabilité des suspensions en fonction du pH est étudiée. Deux suspensions stables sont préparées, une à pH 2 et l'autre à pH 10. Celles-ci servent pour les essais de traçage en laboratoire sur une colonne remplie de billes de verre ou de sable. Préalablement à chaque essai de traçage au moyen de nanoparticules, un essai de traçage avec de l'uranine est réalisé dans les mêmes conditions. La comparaison des deux courbes de restitution donne des indications concernant le comportement spécifique des nanoparticules dans les eaux souterraines. Des essais de traçage sont effectués dans une colonne remplie de billes de verre à pH 2 et à pH 10. Un essai de traçage dans du sable grossier est réalisé à pH 10. Les paramètres de transport de l'uranine et des nanoparticules sont évalués par le code CXTFIT. Les coefficients de dépôt irréversible donnés par CXTFIT sont comparés aux coefficients de dépôt maximum estimés par la théorie classique de la filtration. La théorie DLVO est utilisée pour évaluer le profil du potentiel total d'interaction entre les nanoparticules et les grains de sables pour l'essai à pH 10 réalisé sur la colonne remplie de sable grossier. La présence d'une barrière d'énergie sur ce profil indique que les interactions sont défavorables au dépôt des nanoparticules sur les grains de sable. Pour cet essai, la courbe de restitution des nanoparticules présente un palier de concentration constante. Dans ces conditions, le coefficient de dépôt est donc constant au cours du temps. Le but ultime est de pouvoir utiliser ces nano-traceurs in-situ. Pour y parvenir, il s'agira d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules dans des eaux souterraines naturelles, essentiellement caractérisées par un pH de 6 à 8.5 et une force ionique de 10⁻⁴ à 10⁻²M.

Abstract : Development and use of nano-tracers allows one to study mechanisms governing nanoparticle transport in groundwater in view of groundwater decontamination. In this work, engineered TiO₂ nanoparticles are used as nano-tracers. A global characterization of synthesized nanoparticles is made: crystalline phase, size, specific surface and isoelectric point are determined. Stability of suspensions as a function of pH is studied. Two stable suspensions are prepared, one at a pH of 2 and the other at a pH of 10. These are used for laboratory tracer tests on columns filled with glass beads or sand. Each laboratory test consists in doing two tracer tests on the same column and in the same conditions: the first one is a test with uranium, the second is performed with nanoparticles. Comparison of the two breakthrough curves gives indications concerning nanoparticle specific behaviour in groundwater. Tracer test are undertaken at pH 2 and 10 in columns filled with glass beads. A tracer test is also achieved in coarse sand. The CXTFIT code is used to determine transport parameters from breakthrough curves of both uranium and nanoparticles. Deposition rate coefficients (assuming irreversible attachment) given by CXTFIT are compared with maximum deposition rate coefficients estimated by classical colloid filtration theory. DLVO theory is used to generate an interaction energy profile between a nanoparticle and a sand grain for the tracer test done on coarse sand at pH 10. The presence of an energy barrier in the profile indicates that experimental conditions are unfavorable for nanoparticle deposition on sand grains. For this tracer test, a constant plateau concentration is reached on the nanoparticle breakthrough curve. This shows that, in these conditions, the deposition rate coefficient is constant with time. The ultimate goal is to use these nano-tracers on site. In order to achieve this, the next step consists in obtaining stable nanoparticle suspensions in natural groundwater, essentially characterized by a pH value between 6 and 8.5 and an ionic force of 10⁻⁴ to 10⁻²M.

Table des matières

Remerciements.....	i
Abstract.....	ii
Liste des symboles mathématiques.....	vi
Liste des acronymes.....	viii
1. Introduction générale	1
2. Comportement des nanoparticules en suspension	3
2.1. Théorie DLVO	5
2.1.1. Interactions de van der Waals.....	6
2.1.2. Interactions électrostatiques.....	7
2.1.3. Profil de l'énergie totale d'interaction selon la théorie DLVO	9
2.1.4. Limites de la théorie DLVO	10
2.2. Transport et dépôt des suspensions colloïdales	11
2.2.1. Equation d'advection – dispersion hydrodynamique	11
2.2.2. Théorie classique de la filtration	12
2.2.3. Limites de la théorie classique de la filtration	19
3. Inventaire des essais de transport de nanoparticules de TiO ₂ en milieu saturé	23
3.1. Introduction	23
3.2. Essais de transport de nano-TiO ₂	24
3.3. Conclusions	34
4. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TiO ₂	36
4.1. Introduction	36
4.2. Synthèse des nanoparticules	36
4.3. Caractérisation des nanoparticules	37
4.3.1. Diffraction des rayons X	37
4.3.2. Analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote	38
4.3.3. Observation des nanoparticules au TEM	40
4.3.4. Détermination du point isoélectrique	41
4.3.5. Analyse du diamètre hydrodynamique des particules en suspension par DLS	43
4.3.6. Spectroscopie d'absorption moléculaire UV - visible	44

4.3.7. Spectroscopie d'émission : ICP-AES	47
4.4. Caractérisation de la suspension stable	48
4.5. Conclusions	51
5. Mise en place de l'expérience	52
5.1. Dispositif expérimental	52
5.2. Méthode d'interprétation des courbes de restitution	54
5.3. Montage initial	55
5.3.1. Présentation du montage initial	55
5.3.2. Avantages et inconvénients de ce montage	57
5.3.3. Interprétation des courbes de restitution de l'uranine	57
5.4. Montage final	62
5.4.1. Présentation du montage final	62
5.4.2. Avantages et inconvénients de ce montage	63
5.4.3. Interprétation de la courbe de restitution de l'uranine	64
5.5. Conclusions	66
6. Essais de traçage réalisés en laboratoire avec des nanoparticules de TiO ₂	67
6.1. Introduction	67
6.2. Essais à pH 2	69
6.2.1. Méthodologie	69
6.2.2. Essais sur colonne remplie de billes de verre	70
6.2.3. Essai sur colonne remplie de sable	80
6.3. Essais à pH 10	82
6.3.1. Méthodologie	82
6.3.2. Essai sur colonne remplie de billes de verre	84
6.3.3. Essai sur colonne remplie de sable	87
6.4. Conclusions	93
7. Conclusions générales et perspectives	95
Bibliographie	98
Annexes	103
Théories associées aux techniques de caractérisation des nanoparticules	103
1. Diffraction des rayons X	103
2. Analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote	104

3. TEM.....	106
4. Potentiel zêta	107
5. Diamètre hydrodynamique.....	108
6. Spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible.....	109
7. Spectroscopie d'émission : ICP-AES.....	110

Liste des symboles mathématiques

[L] : dimension d'une longueur

[M] : dimension d'une masse

[T] : dimension d'un temps

[I] : dimension d'intensité électrique

Symbole	Dimension ou valeur	Définition
A^λ	[-]	L'absorbance pour une longueur d'onde donnée
A	[ML ² T ⁻²]	Constante de Hamaker (10 ⁻²⁰ J pour le système quartz-TiO ₂ -eau)
a_L	[L]	Dispersivité longitudinale
A_s	[-]	Facteur de correction d'Happel
b	[L]	Epaisseur de la pellicule d'eau qui recouvre un collecteur dans le modèle de Happel
C_0	[ML ⁻³]	Concentration de particules à l'entrée de la colonne
c	[-]	Constante de l'équation BET caractéristique du système gaz – solide étudié
C	[ML ⁻³]	Concentration en colloïdes dans la phase liquide
C_i	[ML ⁻³]	Concentration de l'ion i
D_0	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de diffusion des particules sphériques dans un fluide
d	[L]	Distance interréticulaire
D	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de diffusion des particules dans un milieu poreux
d_c	[L]	Diamètre du collecteur
D_h	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de dispersion hydrodynamique
D_m	[L ² T ⁻¹]	Coefficient de dispersion mécanique
d_p	[L]	Diamètre (hydrodynamique) de la particule
e	-1.602 x 10 ⁻¹⁹ C	Charge électrique élémentaire de l'électron
$f(\kappa d_p/2)$	[-]	Fonction de Henry
\vec{F}	[MLT ²]	Vecteur des forces externes
f_c	[ML ⁻² T ⁻¹]	Flux par advection
f_h	[ML ⁻² T ⁻¹]	Flux de dispersion hydrodynamique
FI	[ML ⁻³]	Force ionique de la solution
g	9.81 m/s ²	Accélération de la pesanteur
h	[L]	Distance séparant la particule et le collecteur
I_0/I	[-]	Intensité transmise par une épaisseur de solvant divisé par l'intensité transmise par la même épaisseur de solution
k_0	[T ⁻¹]	Coefficient de dépôt par <i>straining</i>
k_{2str}	[T ⁻¹]	Coefficient de dépôt par <i>straining</i>
k	1.38 x 10 ⁻²³ JK ⁻¹	Constante de Boltzmann
K	0.89	Constante intervenant dans la formule de Scherrer
k_d	[T ⁻¹]	Coefficient de dépôt sur la phase solide
k_r	[T ⁻¹]	Coefficient de remise en suspension des colloïdes déposés
l	[L]	Epaisseur de solvant/solution
L	[L]	Longueur de la colonne

L_c	[L]	Taille moyenne des cristallites
L_{max}	[L]	Distance maximale parcourue par les particules
n	[\cdot]	Porosité totale du milieu poreux
N	[\cdot]	Nombres d'échantillons pris à la sortie de la colonne
N_a	[\cdot]	Nombre d'attraction
N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Nombre d'Avogadro
n_e	[\cdot]	Porosité efficace du milieu poreux
N_G	[\cdot]	Nombre de gravité
n_i	[\cdot]	Ordre de diffraction
N_{Lo}	[\cdot]	Nombre adimensionnel permettant d'inclure la contribution des forces de van der Waals au dépôt des particules sur le collecteur
N_{Pe}	[\cdot]	Nombre de Péclet
N_R	[\cdot]	Nombre adimensionnel caractérisant l'interception des particules sur le collecteur
N_{vdW}	[\cdot]	Nombre de van der Waals
P/P_0	[\cdot]	Pression d'équilibre normalisée par la pression de vapeur saturante de l'adsorbat
P_{billes}	[M]	Poids de billes introduit dans la colonne
P_{sable}	[M]	Poids de sable introduit dans la colonne
q	[LT^{-1}]	Débit spécifique (également appelé flux de Darcy)
Q	[L^3T^{-1}]	Débit délivré à la colonne
R^2	[\cdot]	Coefficient de détermination
S	[$\text{M}_{\text{colloïdes}} \text{M}_{\text{collecteur}}^{-1}$]	Concentration en colloïdes sur la phase solide stationnaire
S_{BET}	[L^3M^{-1}]	Surface BET
S_r	[\cdot]	Degré de saturation du milieu poreux
t_0	[T]	Durée d'injection du traceur
T	Kelvin	Température
TR	[\cdot]	Taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne
U_E	[IT^2M^{-1}]	Mobilité électrophorétique
V	[L^3]	Volume de la colonne
v_0	[L^3M^{-1}]	Volume des micropores
V_{ads}	[L^3M^{-1}]	Volume de vapeur adsorbé par gramme de solide
v_e	[LT^{-1}]	Vitesse effective du fluide (également appelée vitesse de pore)
V_{inj}	[L^3]	Volume de fluide injecté dans la colonne
v_m	[L^3M^{-1}]	Volume de vapeur nécessaire pour couvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat
V_P	[L^3]	Volume de pore de la colonne
$V_{traceur}$	[L^3]	Volume de traceur injecté dans la colonne
x_0	[L]	Coordonnée de l'endroit où débute le dépôt
x	[L]	Coordonnée verticale
z_i	[\cdot]	Valence de l'ion i
α	[\cdot]	Taux d'attachement
β	0.432	Facteur empirique qui intervient dans l'expression de ψ_x
β_l	Radian	Largeur du pic de diffraction
Δt	[T]	Temps d'échantillonnage
ϵ^λ	[L^2M^{-1}]	Coefficient d'extinction molaire de la substance en solution
ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$	Permittivité électrique du vide

ϵ_r	[-]	Constante diélectrique relative de la solution (78.4 pour l'eau à $P = 100 \text{ kPa}$ et $T = 25^\circ\text{C}$)
ζ	$[\text{ML}^2\text{I}^{-1}\text{T}^{-3}]$	Potentiel zéta
η_0	[-]	Efficacité théorique du collecteur
η	[-]	Efficacité du collecteur
η_D	[-]	Efficacité du collecteur pour le transport par diffusion
η_I	[-]	Efficacité du collecteur pour le transport par interception
η_S	[-]	Efficacité du collecteur pour le transport par sédimentation
Θ	[-]	Teneur en eau du milieu poreux
Θ_i	rad	Angle incident
κ^{-1}	[L]	Longueur de Debye
λ	[L]	Longueur d'onde
λ_d	100 nm	Longueur d'onde caractéristique du diélectrique
λ_s	$[\text{M}_{\text{colloïdes}} \text{M}_{\text{collecteur}}^{-1}]$	Paramètre qui reflète la capacité de <i>straining</i> du milieu poreux
μ	$[\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}]$	La viscosité dynamique du fluide (0.8878 mPa.s pour de l'eau à 25°C)
ρ_{anatase}	3890 kg/m^3	Masse volumique de l'anatase
ρ_d	$[\text{ML}^{-3}]$	Masse volumique sèche
ρ_f	$[\text{ML}^{-3}]$	Masse volumique du fluide
ρ_p	$[\text{ML}^{-3}]$	Masse volumique de la particule
ρ_{s_billes}	$[\text{ML}^{-3}]$	Masse volumique réelle des billes de verre
φ	[L]	Diamètre de la colonne
ϕ_{el}	$[\text{ML}^2\text{T}^{-2}]$	Potentiel d'interaction électrostatique
ϕ_{VdW}	$[\text{ML}^2\text{T}^{-2}]$	Potentiel résultant des forces de Van der Waals
ψ_c	$[\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{I}^{-1}]$	Potentiel électrique à la surface du collecteur
ψ_p	$[\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{I}^{-1}]$	Potentiel électrique à la surface d'une particule
ψ_x	[-]	Fonction sans dimension qui tient compte du fait que le taux de dépôt est fonction de la profondeur

Liste des acronymes

BDDT	Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CFT	Théorie classique de la filtration
COD	Carbone organique dissous
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
EVR	Elément de volume représentatif
ICP	Plasma haute fréquence à couplage inductif
OHP	Plan externe de Helmholtz
RT	Rajagopalan & Tien
TE	Tufenkji & Elimelech
SEM	Microscopie électronique à balayage
TEM	Microscope électronique en transmission
YHO	Yao-Habibian-O'Melia

1. Introduction générale

Les nanotechnologies sont en plein essor et intéressent de nombreux domaines d'activité. On peut citer entre autres: la médecine, l'électronique, l'agroalimentaire et les matériaux. Les nanotechnologies présentent également un intérêt pour le secteur environnemental. Signalons comme exemples l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de titane pour la purification des eaux (Malengreaux, 2013) et l'utilisation de nanoparticules de charbon actif sur lesquelles sont ancrés des amas de fer zéro-valent pour la décontamination des eaux souterraines (Mackenzie & al., 2012). Cet intérêt pour les nanomatériaux provient du fait que leurs propriétés sont différentes de celles des solides constitués du même matériau, et ce pour deux raisons principales. D'une part lorsque la taille de la particule diminue, le pourcentage d'atomes ou de molécules localisés à la surface devient non négligeable. Ces atomes ou molécules sont plus actifs que ceux ou celles à l'intérieur du solide car ils peuvent facilement se lier à d'autres matériaux avec lesquels ils sont en contact, entraînant divers changements dans les propriétés des particules. D'autre part, la surface spécifique augmente fortement avec la diminution de la taille des particules, influençant des propriétés comme leur taux de réaction avec le milieu. Ainsi, les propriétés magnétiques sont différentes pour des particules de la taille du nanomètre. C'est le cas de l'or qui présente des propriétés catalytiques uniques à l'échelle du nanomètre alors que cette substance est stable à l'échelle macroscopique. Les propriétés mécaniques des matériaux cristallins se voient améliorées lorsque la taille des cristallites diminue. D'autres propriétés comme les propriétés optiques et thermiques sont également fonction de la taille de la particule (Yokoyama, 2013).

A l'heure actuelle, de nombreux chercheurs portent leur attention sur le transport des nanoparticules dans les milieux souterrains pour deux raisons principales :

- La dispersion des nanoparticules dans les eaux souterraines inquiète la communauté scientifique (Ben-Moshe & al., 2010 ; Chowdhury & al., 2011 ; Li & al., 2010 ; Sagee & al., 2012). A chaque étape du cycle de vie des nanoparticules synthétiques, des fuites dans l'environnement se produisent. Ainsi, les nanoparticules se trouvent dispersées dans l'atmosphère, les eaux et les sols. D'autre part, les colloïdes naturels présents dans les eaux souterraines peuvent favoriser le transport de polluants adsorbés à leur surface. Dès lors, l'effet de la présence de nanoparticules synthétiques sur le transport de polluants dans les eaux souterraines est également étudié (Fang & al., 2011).
- Le développement de nano-traceurs permettant l'observation des mécanismes régissant le transport de nanoparticules dans les eaux souterraines (Vitorge, 2010) et la caractérisation des eaux souterraines (Subramanian & al., 2013) est en plein essor. La caractérisation du milieu souterrain par des nanoparticules non réactives peut être la première étape d'une campagne de décontamination à l'aide par exemple de nanoparticules de fer zéro-valent. En effet, il est nécessaire de connaître la distance sur laquelle les nanoparticules pourront se déplacer pour déterminer si elles atteindront la

source de contamination. En parallèle, la mobilité des nanoparticules réactives dans divers types de milieux souterrains est évaluée (He & al., 2009 ; Hosseini & Tosco, 2013).

C'est dans le cadre du développement de nano-traceurs que s'inscrit ce travail de fin d'études (TFE). L'objectif de ce dernier est de développer et d'utiliser des nano-traceurs permettant l'observation des mécanismes gouvernant le transport de nanoparticules dans le milieu souterrain, en particulier dans les eaux souterraines. En d'autres termes, nous cherchons à étudier l'effet du milieu souterrain sur le transport des nano-traceurs. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de nanoparticules de TiO₂ comme nano-traceur non réactif des eaux souterraines. Ce choix se justifie par le fait que les nanoparticules de TiO₂ sont bien connues du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège. Dès lors, la synthèse des nanoparticules pour la réalisation des essais a été réalisée dans ce laboratoire.

Ce travail est constitué de quatre parties. La première tente de dresser l'état de l'art sur la stabilité, le transport et le dépôt des suspensions colloïdales dans les eaux souterraines. Une synthèse des essais de transport de nanoparticules de TiO₂ en milieu saturé est présentée. La deuxième partie détaille la synthèse et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de titane ainsi que la démarche suivie pour obtenir une suspension stable de nanoparticules de TiO₂. La troisième partie décrit le montage expérimental permettant de réaliser ces essais de traçage sur une colonne remplie d'un matériau géologique en laboratoire. Enfin, la quatrième partie est consacrée à la présentation et à l'interprétation des essais de traçage réalisés avec les nanoparticules d'oxyde de titane.

2. Comportement des nanoparticules en suspension

Les nanoparticules sont des particules dont la taille est étymologiquement de l'ordre du nanomètre. Leur définition diffère d'un champ d'application à un autre. Dans la plupart des cas, les particules dont la taille varie entre 1 et 100 nm sont appelées nanoparticules (Yokoyama, 2012). Cependant, dans la littérature, on qualifie malgré tout fréquemment de nanoparticules les particules dont la taille se rapproche du micron.

Le comportement des nanoparticules en suspension dans les eaux souterraines diffère de celui des polluants traditionnels et des traceurs classiques. Dès lors, que le but soit d'évaluer l'étendue d'une pollution suite à une fuite de nanoparticules dans l'environnement ou que ce soit pour développer des nano-traceurs capables de caractériser les formations géologiques in-situ, il est primordial de s'intéresser aux mécanismes qui régissent le transport et le dépôt de ces nanoparticules. Plus une suspension de nanoparticules est stable (absence de phénomènes de dépôt et d'agrégation), plus elle sera transportée loin dans le milieu souterrain. Les mécanismes de transport des nanoparticules sont les mêmes que ceux des substances dissoutes : advection, diffusion brownienne et dispersion mécanique. Pour que les nanoparticules se déposent dans le milieu souterrain, elles doivent entrer en contact avec des surfaces minérales du milieu poreux et ces collisions doivent aboutir à leur attachement sur ces surfaces minérales. Le pourcentage de collisions qui aboutissent à un attachement dépend des interactions de surface entre les nanoparticules et les surfaces minérales du milieu poreux (collecteurs). Le dépôt de nanoparticules dans les eaux souterraines est souvent prédit par la théorie classique de la filtration (CFT) et la théorie DLVO permet de quantifier les interactions entre la surface des nanoparticules et la surface des collecteurs.

La Figure 1 illustre la stabilité, l'agrégation et le dépôt des nanoparticules dans les milieux aqueux en fonction des paramètres suivants : charge électrique de surface des nanoparticules, présence de matières organiques naturelles, présence d'ions et force ionique de la phase aqueuse. Le pH joue un rôle prépondérant dans la stabilité des nanoparticules car c'est de lui que dépend le signe de leur charge électrique de surface. Lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique, les nanoparticules s'agglomèrent car elles ont une charge électrique nulle (cf. Figure 1 a). Pour un pH inférieur (ou supérieur) à celui qui correspond au point isoélectrique, les nanoparticules sont chargées positivement (ou négativement). Plus la valeur du pH est éloignée du point isoélectrique et plus la charge électrique de surface augmente en valeur absolue, stabilisant ainsi la suspension de nanoparticules (cf. Figure 1 c). Notons que la valeur du pH correspondant au point isoélectrique dépend notamment de la nature des nanoparticules, de leur taille et de la méthode de synthèse. Le recouvrement des nanoparticules par de la matière organique naturelle les stabilise si leur charge de surface est négative mais elle favorise leur l'agglomération lorsque leur charge électrique est positive (cf. Figure 1 f, h et j). La présence de cations ou d'anions dans le milieu favorise l'agglomération des nanoparticules (cf. Figure 1 i et k). Les nanoparticules sont attirées par les collecteurs de charge opposée (Lin & al., 2010).

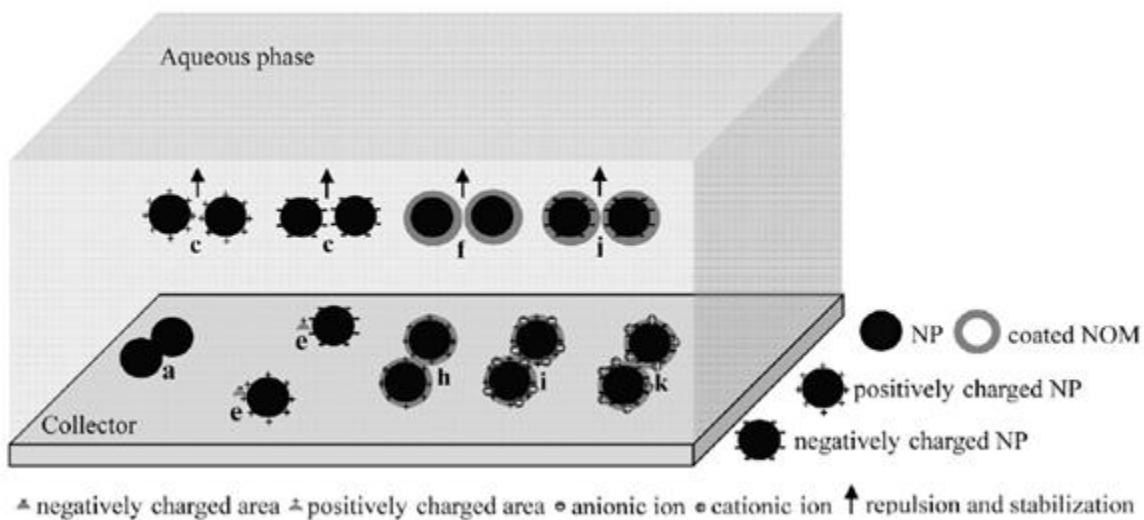


Figure 1 : Diagramme schématique des phénomènes d'agrégation, de dépôt et stabilisation des nanoparticules dans les milieux aqueux. (a) Agrégation et dépôt sur le collecteur des nanoparticules faiblement chargées. (c) Répulsion électrostatique des nanoparticules fortement chargées (positivement ou négativement). (e) Attraction des nanoparticules par la surface du collecteur de charge opposée. (f) Stabilisation par répulsion stérique des nanoparticules suite au recouvrement de celles-ci par de la matière organique naturelle. (h) Neutralisation des nanoparticules chargées positivement par des matières organiques naturelles globalement chargées négativement, ce qui conduit à l'agrégation et au dépôt des nanoparticules. (i) Les anions augmentent l'agrégation et le dépôt des nanoparticules chargées positivement. (j) Le recouvrement des nanoparticules chargées négativement par de la matière organique naturelle chargée négativement augmente la stabilité de celles-ci par répulsion électro stérique. (k) Les cations augmentent l'agrégation et le dépôt des nanoparticules chargées négativement. Modifié d'après (Lin & al., 2010).

Les caractéristiques de transport des nanoparticules dans les milieux poreux saturés sont influencées par leur taux de dépôt sur les collecteurs (surfaces minérales). D'après la théorie classique de la filtration, le nombre de collisions des colloïdes sur les collecteurs est directement proportionnel au dépôt. Il est régi par trois mécanismes de transport permettant d'amener les colloïdes en contact avec les collecteurs : la sédimentation, l'interception et la diffusion (cf. Figure 2 a, b et c). Les deux premiers mécanismes sont prépondérants dans le cas de particules ou d'agrégats de nanoparticules de grande taille. Par contre, la diffusion est le mécanisme principal de collision pour les particules de petite taille. En plus de ces trois mécanismes de base, les grands agrégats de nanoparticules peuvent colmater des pores trop étroits (*straining*) (cf. Figure 2 d). Le dépôt des nanoparticules est influencé par leur taille, leur morphologie et leurs propriétés de surface. De plus, il dépend des caractéristiques de la matrice du sol : taille des collecteurs et porosité. La force ionique du fluide interstitiel, sa température, son contenu en matières organiques naturelles et sa vitesse de déplacement ont aussi un impact sur la mobilité des nanoparticules (Lin & al., 2010).

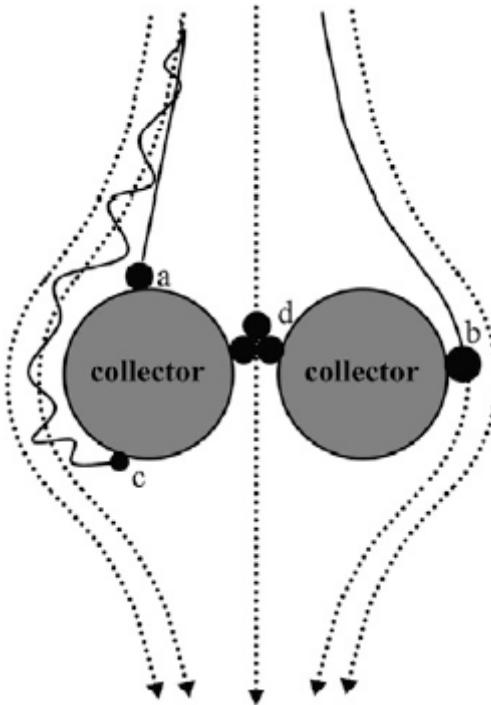


Figure 2 : Diagramme schématique des mécanismes de filtration des colloïdes dans les milieux souterrains : les points noirs représentent les nanoparticules, les lignes pointillées sont les lignes de courant et le trait plein est la trajectoire d'une nanoparticule. Les nanoparticules peuvent entrer en contact avec les grains du milieu souterrain (et s'y déposer) par (a) sédimentation gravitationnelle, (b) interception et (c) diffusion due au mouvement brownien des particules. (d) Les agrégats de grande taille peuvent également être captés dans des pores de petite taille. Modifié d'après (Lin & al., 2010).

2.1. Théorie DLVO

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) définit l'énergie totale d'interaction entre deux particules comme étant la somme du potentiel d'interaction de van der Waals et du potentiel d'interaction électrostatique. Elle peut être utilisée notamment pour estimer le profil du potentiel total d'interaction entre une particule et un grain de sable ou entre deux particules dans des conditions expérimentales spécifiques (Adamczyk, 2006). Nous présentons ici les équations permettant de calculer l'énergie totale d'interaction entre une particule sphérique (nanoparticule) et une surface plane (collecteur pouvant être assimilé à une surface plane car le rayon du collecteur est beaucoup plus grand que celui de la nanoparticule).

2.1.1. Interactions de van der Waals

Les forces intermoléculaires de van der Waals sont divisées en trois types : force d'orientation (interaction entre deux dipôles permanents), force d'induction (interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit) et force de dispersion (interaction entre deux dipôles induits). Si l'on considère l'interaction entre deux atomes (ou deux petites molécules), chacune de ces forces a un potentiel d'interaction qui est inversement proportionnel à la sixième puissance de la distance. Les forces de dispersion sont toujours présentes contrairement aux deux autres forces et leur contribution est souvent la plus importante. Elles s'exercent aussi bien à longue distance (supérieur à 10 nm) qu'à des distances interatomiques (2 nm) (Adamczyk, 2006; Israelachvili, 2011).

L'énergie d'interaction entre des corps macroscopiques de forme arbitraire peut être calculée à partir de l'énergie entre deux atomes ou deux petites molécules en appliquant le principe de superposition. Les forces de van der Waals entre deux corps de même nature sont toujours attractives tandis qu'entre deux corps de nature différente, elles peuvent être soit attractives soit répulsives (Adamczyk, 2006; Israelachvili, 2011).

Le potentiel résultant des forces de van der Waals ϕ_{VdW} [ML²T⁻²] entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane distantes de h est défini par l'équation (1). Lorsque $\frac{d_p}{2} \gg h$, cette équation devient (2) (Israelachvili, 2011).

$$\phi_{VdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{d_p(h + \frac{d_p}{2})}{h(h + d_p)} + \ln\left(\frac{h}{h + d_p}\right) \right] \quad (1)$$

$$\phi_{VdW} = -\frac{Ad_p}{12h} \quad (2)$$

où A [ML²T⁻²] est la constante de Hamaker. Celle-ci dépend de la nature de la particule, de la surface et du milieu aqueux. La constante de Hamaker pour le système quartz-TiO₂-eau est supposée être égale à 10⁻²⁰J (Chowdhury & al., 2011 ; Fang & al., 2013). Les forces de van der Waals sont attractives pour ce système car la valeur de A est positive (Israelachvili, 2011).

Au-delà de 5 nm, les forces de dispersion décroissent plus rapidement à cause des effets de retard. En effet, le temps que prend le champ électrique du premier atome pour atteindre le deuxième atome et ensuite revenir au premier atome est comparable à la période d'oscillation du dipôle. Ainsi, lorsque le champ revient, il retrouve le dipôle du premier atome dans une direction tout à fait différente de celle qu'il a quittée précédemment et cette nouvelle direction est moins favorable à une interaction d'attraction. L'équation (3) (Gregory, 1981) convient bien pour tenir compte de l'effet de retard, elle est valable pour des interactions entre une sphère et une surface plane jusqu'à une distance de séparation d'environ 100 nm (Israelachvili, 2011).

$$A \approx \frac{A_{\text{sans retard}}}{\left(1 + \frac{14h}{\lambda_d}\right)} \quad (3)$$

où λ_d est la longueur d'onde caractéristique du diélectrique, supposée égale à 100 nm.

Pour des distances de séparation plus grandes que 100 nm, le potentiel résultant des forces de van der Waals devient négligeable devant le potentiel résultant des interactions électrostatiques (Adamczyk, 2006). Par contre, à de petites distances, sa contribution est toujours supérieure à la répulsion de la double couche électronique. De plus, contrairement à l'interaction électrostatique, les interactions de van de Waals sont relativement peu sensibles à des variations de pH, de la force ionique de la solution et de la valence des ions en solution (Israelachvili, 2011).

2.1.2. Interactions électrostatiques

Les nanoparticules en suspension dans l'eau (ou dans n'importe quel autre liquide de constante diélectrique élevée) ont généralement une charge de surface. Cette charge apparaît par l'ionisation ou la dissociation de groupements de surface, ou encore par l'adsorption d'ions présents en solution sur la surface neutre des particules. Elle est compensée par une région de contre-ions de charge équivalente mais de signe opposé : la double couche électrique (cf. Figure 3). Une couche de contre ions fixés à la surface est observée, on la nomme la couche de Stern. Cette dernière est suivie par une couche de contre ions mobiles qui est appelée couche diffuse. La couche diffuse est décrite par la théorie de Gouy-Chapman tandis que la couche de Stern provient d'une amélioration apportée par le modèle de Stern à la théorie de Gouy-Chapman. Lorsque deux particules de même charge s'approchent, leurs couches diffuses se chevauchent et les particules se repoussent. Le potentiel électrique responsable de cette répulsion décroît rapidement de la surface de la particule vers la solution où il s'annule. Lorsque la concentration d'ions en solution augmente, la diffusion des ions diminue et l'épaisseur de la couche diffuse est plus faible. Dans des solutions de faible force ionique, la décroissance du potentiel a majoritairement lieu dans la couche diffuse et le potentiel de Stern (potentiel du plan séparant la couche de Stern de la couche diffuse) a une valeur proche de celle du potentiel de surface (Elimelech & al., 1998 ; Israelachvili, 2011).

Le plan OHP (*Outer Helmholtz Plane* ou plan externe de Helmholtz) correspond à la limite entre la couche de Stern (épaisse de quelques angströms) et la couche diffuse (cf. Figure 3). Il est également appelé plan de Stern. L'équation différentielle de Poisson-Boltzmann qui permet de calculer le potentiel électrostatique entre deux surfaces planes chargées est valable au-delà de ce plan. Le plan de cisaillement sépare la partie fixe de la double couche de la partie mobile. Le potentiel électrique de cette surface est le potentiel zéta. La longueur de Debye (κ^{-1}) caractérise l'épaisseur de la couche diffuse (cf. Figure 3). Elle ne dépend que des propriétés de la solution (cf. équation 5) et est généralement comprise entre 1 et 100 nm (Elimelech & al., 1998 ; Israelachvili, 2011).

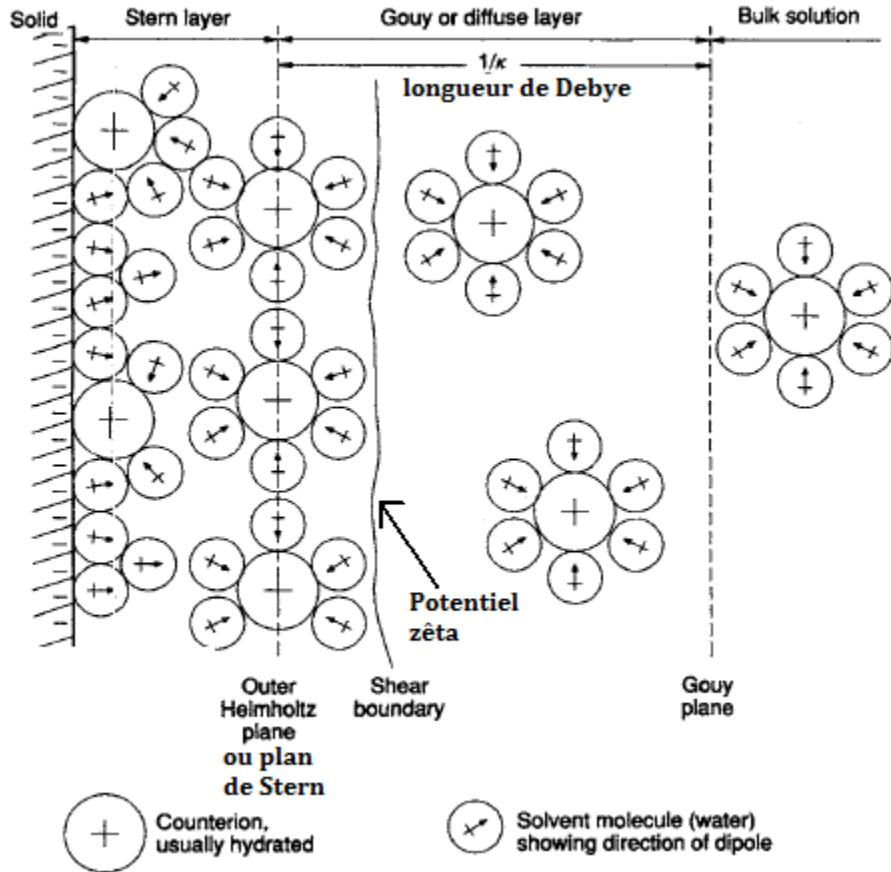


Figure 3 : Double couche électrique composée de la couche de Stern et de la couche diffuse. La surface de cisaillement est située à droite du plan externe de Helmholtz. Ce dernier sépare la couche de Stern de la couche diffuse. Modifié d'après (Elimelech & al., 1998)

L'énergie d'interaction électrostatique peut être calculée de deux façons différentes. La première est de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann mais une solution analytique simple est rarement obtenue. La deuxième façon consiste à utiliser des expressions connues développées par différents auteurs pour des géométries simples (interactions entre deux sphères, deux plans ou entre une sphère et un plan). C'est cette dernière approche que nous utiliserons dans la suite du travail car elle est plus simple et donne une bonne approximation du potentiel pour autant que les hypothèses émises soient respectées. Le potentiel d'interaction électrostatique entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane distantes de h est défini par l'équation (4) établie par Hogg & al. (1966) (Elimelech & al., 1998 ; Redman & al., 2004).

$$\emptyset_{el} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi \frac{d_p}{2} \left(2\psi_p \psi_c \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\psi_p^2 + \psi_c^2) \ln (1 - \exp(-2\kappa h)) \right) \quad (4)$$

avec,

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k T}{2000 N_A F I e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

où ψ_p [ML²T⁻³I⁻¹] est le potentiel de surface de la particule, ψ_c [ML²T⁻³I⁻¹] est le potentiel de surface du collecteur, ε_0 est la permittivité électrique du vide (8.854×10^{-12} Fm⁻¹), ε_r est la constante diélectrique relative de la solution (78.4 pour l'eau à pression et température ambiante : 100 kPa et 25°C), k est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} JK⁻¹), T (K) est la température, N_A est le nombre d'Avogadro (6.022×10^{23} mol⁻¹), $F I$ [ML⁻³] est la force ionique de la solution et e est la charge électrique élémentaire de l'électron (-1.602×10^{-19} C). L'équation (4) est valable pour de petites valeurs de ψ_p et ψ_c , $\frac{d_p}{2} \gg h$ et $\kappa \frac{d_p}{2} \gg 1$. Le potentiel de surface n'est généralement pas connu, on suppose qu'il est égal au potentiel zéta. La force ionique est déterminée par l'expression (6) :

$$F I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (6)$$

où C_i [ML⁻³] est la concentration de l'ion i et z_i [-] est sa valence (Elimelech & al., 1998).

2.1.3. Profil de l'énergie totale d'interaction selon la théorie DLVO

Les profils d'interaction nanoparticule-nanoparticule et nanoparticule-collecteur permettent d'estimer la stabilité de la suspension de nanoparticules ainsi que d'évaluer les phénomènes d'adsorption, d'adhésion et de dépôt (Adamczyk, 2006).

La Figure 4 est une représentation schématique de profils DLVO pouvant correspondre par exemple à l'interaction entre une particule sphérique (nanoparticule) et une surface plane (collecteur) plongés dans un électrolyte monovalent aqueux. Les charges électriques de surface de la nanoparticule et de la surface plane sont de même signe. Les profils présentent tous un premier minimum d'énergie qui correspond au dépôt de la nanoparticule sur le collecteur. Lorsque les charges de surface sont importantes, les forces électrostatiques (répulsives dans ce cas) prennent de l'importance par rapport aux forces de van der Waals et une barrière d'énergie apparaît dans le profil DLVO. Dans le cas où la barrière d'énergie est localisée dans la zone répulsive ($W>0$), le dépôt de la particule sur la surface plane est moins probable et beaucoup plus lent car la barrière d'énergie maintient la particule à une certaine distance de la surface plane. Certains profils présentent une barrière d'énergie et un deuxième minimum d'énergie. Les nanoparticules peuvent alors se déposer sur le collecteur, à une certaine distance de sa surface correspondant à la distance à laquelle le deuxième minimum d'énergie est observé (Israelachvili, 2011).

Rappelons que la charge de surface (et donc le potentiel d'interaction électrostatique) peut changer en fonction du pH et de la force ionique. Lorsque la force ionique augmente, l'épaisseur de la double couche électrique diminue car la force d'attraction entre la surface chargée et les ions de charge

opposée est plus importante que la diffusion des ions dans la solution. A l'opposé, le potentiel résultant des forces de van der Waals sont peu sensibles à ces paramètres.

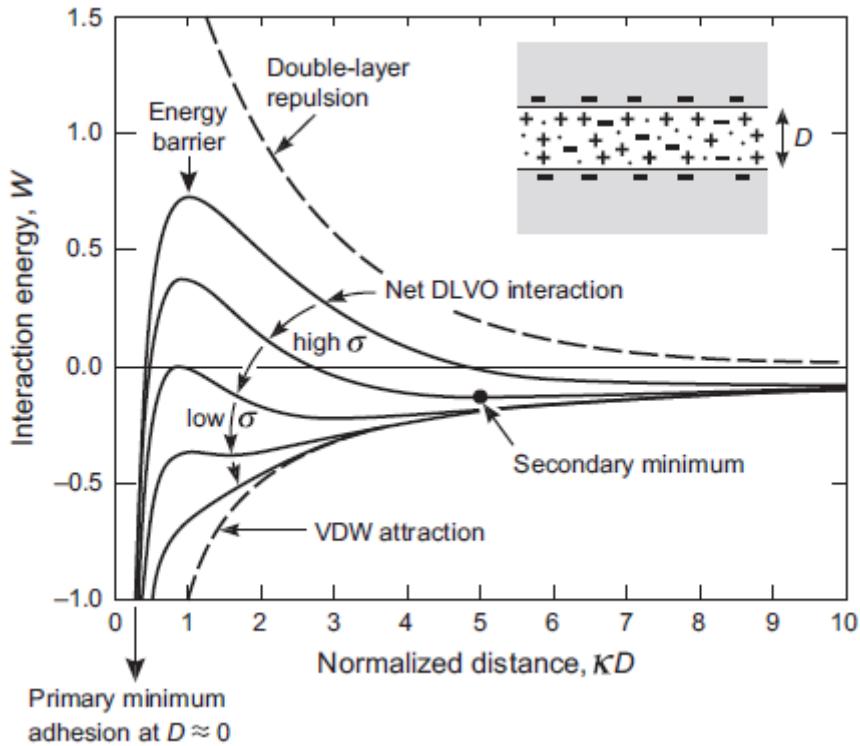


Figure 4 : Représentation schématique de profils de l'énergie totale d'interaction en fonction de la distance selon la théorie DLVO. Lorsque l'énergie W est positive (négative), les interactions DLVO sont répulsives (attractives). σ est la densité de la charge de surface, plus elle est grande et plus les interactions électrostatiques sont importantes (Israelachvili, 2011)

2.1.4. Limites de la théorie DLVO

Les résultats de la théorie DLVO ne sont valables que dans le cas d'un système idéal. Les effets suivants ne sont pas pris en compte : l'hétérogénéité de la distribution des charges (à l'échelle microscopique ou macroscopique) et la rugosité des surfaces des colloïdes ou des collecteurs ainsi que la déformation des surfaces des colloïdes mous (Adamczyk, 2006).

La théorie DLVO ne prend pas en compte les interactions suivantes (Adamczyk, 2006 ; Elimelech & al., 1998) :

- Les effets d'hydratation

Etant donné que les particules sont chargées électriquement en surface, elles attirent des groupes d'ions qui à leur tour peuvent s'hydrater. Deux particules entourées d'ions hydratés qui se rapprochent

subiront une force supplémentaire répulsive car elles ne pourront s'agglomérer qu'une fois les ions déshydratés (ce qui demande un apport d'énergie).

➤ **Les interactions stériques**

L'effet stérique est lié au volume occupé par chaque atome dans une molécule. Lorsque plusieurs atomes se rapprochent fortement, une énergie de répulsion apparaît à cause du chevauchement des nuages électroniques des atomes. Ainsi, l'adsorption de polymères (par exemple des acides humiques) à la surface des particules stabilise la suspension. Lorsque ces particules s'approchent, les revêtements des particules entrent en contact et les forces de répulsion sont très grandes. En effet, les chaînes de polymères sont hydratées et pour qu'il y ait un chevauchement, il faudrait que ces chaînes se déshydratent.

➤ **Les interactions hydrophobes**

Les particules hydrophobes en suspension dans de l'eau s'attirent. Les forces associées peuvent être plus grandes que celles de van der Waals, elles peuvent agir sur de plus grandes distances.

➤ **Les liaisons chimiques (et les ponts hydrogène)**

Des polymères à longue chaîne peuvent s'adsorber sur la surface des particules. Lorsque les quantités de polymères adsorbées sont grandes, les effets stériques stabilisent les suspensions (cf. ci-dessus). Par contre, pour une faible quantité de polymères adsorbés, les chaînes de polymères assez longues peuvent s'accrocher à plusieurs particules, créant ainsi des ponts entre ces dernières. Ceci se traduit par la formation d'agrégats même dans le cas où les particules sont chargées et se repoussent.

➤ **Forces extérieures : force magnétique, hydrodynamique,...**

2.2. Transport et dépôt des suspensions colloïdales

Les interactions DLVO décrites dans la section 2.1 interviennent surtout lorsque les distances de séparation entre particules ou entre particule et collecteur sont petites, c'est-à-dire au moment des collisions. A de plus grandes distances, le transport des particules est responsable du rapprochement des particules (ou des particules et des collecteurs) et donc des collisions qui en résultent (Elimelech & al., 1998).

2.2.1. Equation d'advection – dispersion hydrodynamique

Généralement, seuls les mécanismes d'advection, de diffusion et de dispersion mécanique sont considérés dans le transport des nanoparticules (l'effet de la pesanteur est négligeable) (Guzman & al.,

2006). A l'échelle microscopique¹ (longueur représentative de 100 nm à 1 mm), le déplacement des nanoparticules par advection est décrit par l'équation de conservation de la quantité de mouvement de Navier-Stokes. La diffusion résulte du mouvement brownien des nanoparticules tandis que la dispersion mécanique est due à la distribution des vitesses au sein d'un pore, à la distribution des tailles de pores et à la tortuosité du milieu. A l'échelle de l'EVR (élément de volume représentatif dont la longueur représentative varie entre 10 cm et 1 m), la dispersion hydrodynamique regroupe la diffusion et la dispersion mécanique. Le flux de dispersion hydrodynamique \vec{f}_h [ML⁻²T⁻¹] est décrit par (7) :

$$\vec{f}_h = -n_e \underline{D}_h \overrightarrow{grad}(C) \quad (7)$$

où C [ML⁻³] est la concentration en colloïdes dans la phase liquide, \underline{D}_h [L²T⁻¹] est le tenseur de dispersion hydrodynamique et n_e [-] est la porosité efficace du milieu poreux. A cette même échelle, le flux par advection \vec{f}_c [ML⁻²T⁻¹] est décrit par l'expression (8) où la vitesse effective du fluide \vec{v}_e est calculée par la loi de Darcy.

$$\vec{f}_c = C \frac{\vec{q}}{n_e} = C \vec{v}_e \quad (8)$$

où \vec{q} [LT⁻¹] est le débit spécifique (également appelé flux de Darcy) et \vec{v}_e [LT⁻¹] est la vitesse effective du fluide (également appelée vitesse de pore).

L'équation unidimensionnelle du bilan en masse de colloïdes pour le transport par advection et dispersion hydrodynamique est définie par l'expression (9). Cette dernière suppose que l'écoulement a lieu dans la zone saturée.

$$n_e \frac{\partial C}{\partial t} = n_e D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (9)$$

2.2.2. Théorie classique de la filtration

La théorie classique de la filtration (CFT) est l'approche la plus utilisée pour prédire le dépôt des particules dans un milieu saturé. Elle fut initialement présentée par Yao & al. (1971). Dans cette théorie, deux paramètres servent à décrire le dépôt des particules : l'efficacité théorique du collecteur η_0 [-] et le taux d'attachement α [-]. Selon la CFT, trois mécanismes régissent le transport des colloïdes du fluide interstitiel vers le collecteur : l'interception, la sédimentation gravitationnelle et la diffusion brownienne. L'interception intervient lorsqu'une particule qui suit une ligne de courant entre en contact avec un collecteur. La sédimentation gravitationnelle désigne le dépôt des particules dont la densité est

¹ A l'échelle microscopique, le milieu ne peut être considéré comme continu comme c'est le cas à l'échelle macroscopique (échelle de l'EVR). L'échelle microscopique peut faire référence à l'interface collecteur - milieu aqueux (longueur représentative de 100 nm), au collecteur (longueur représentative de 100 µm) ou encore à un ensemble de quelques pores (longueur représentative de 1 mm).

supérieure à celle du fluide interstitiel. La diffusion brownienne peut mettre en contact les particules de petite taille avec les collecteurs. Yao & al. (1971) est le premier à postuler que ces trois mécanismes sont additifs. Ainsi, la contribution au dépôt des nanoparticules de chacun de ces mécanismes peut être calculée séparément. La somme des trois donne l'efficacité théorique du collecteur η_0 qui est défini comme le rapport du taux de particules qui heurtent le collecteur sur le taux de particules qui s'écoulent vers le collecteur. Le deuxième paramètre (α) a été introduit car les théories actuelles (détaillées ci-dessous) sont incapables de prédire l'efficacité du collecteur η [-] lorsque le profil d'énergie totale d'interaction selon la théorie DLVO est dominé par le potentiel de répulsion de la double couche électrique (présence d'une barrière d'énergie). Il décrit le pourcentage de collisions qui aboutissent à un dépôt de la particule sur le collecteur. Sa valeur tend vers l'unité lorsque les conditions sont favorables à l'attachement des nanoparticules sur les collecteurs (absence d'une barrière d'énergie dans le profil DLVO). L'efficacité du collecteur s'exprime selon l'équation (10) (Elimelech & al., 1998 ; Tufenkji & Elimelech, 2004a ; Tufenkji & Elimelech, 2004b ; Yao & al., 1971).

$$\eta = \alpha \eta_0 \quad (10)$$

Le transport de colloïdes dans un milieu poreux saturé peut être décrit à l'aide des phénomènes d'advection, de dispersion hydrodynamique et de dépôt (filtration). A l'équation d'advection – dispersion hydrodynamique, un terme tenant compte du taux de variation de la concentration des nanoparticules sur la phase stationnaire est ajouté (équation 11) (Tufenkji & Elimelech, 2004b).

$$n_e \frac{\partial C}{\partial t} = n_e D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} \quad (11)$$

Yao & al. (1971) considère que le dépôt des particules sur la phase solide stationnaire est irréversible (équation 12). Pour des concentrations faibles en particules et des valeurs de forces ioniques modérées, les effets de *ripening* et de *blocking* (cf. section 2.2.3) ne sont pas importants et la remobilisation des particules est négligeable (Tufenkji & Elimelech, 2004b).

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = n_e k_d C \quad (12)$$

où ρ_d [ML⁻³] est la masse volumique sèche du milieu poreux, k_d [T⁻¹] est le coefficient de dépôt sur la phase solide et S [M_{colloïdes} M_{collecteur}⁻¹] est la concentration en colloïdes sur la phase solide stationnaire. Notons que l'équation (12) est analogue à celle à celle utilisée pour modéliser la dégradation des solutés en milieu souterrain selon une cinétique du premier ordre.

Des études récentes ont démontré que le processus de remobilisation doit être pris en compte (Smith & al., 2008). L'expression (13) est fréquemment utilisée pour décrire le dépôt et la remobilisation des nanoparticules selon des cinétiques du premier ordre en l'absence de phénomènes de dégradation (Bradford & al., 2002 ; Smith & al., 2008 ; Vitorge, 2010).

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = n_e k_d C - \rho_d k_r S \quad (13)$$

où k_r [T^{-1}] est le coefficient de remise en suspension des colloïdes déposés. Notons que l'équation (13) est analogue à celle utilisée pour modéliser l'adsorption réversible des solutés en milieu souterrain selon une cinétique linéaire.

D'après la CFT, le taux de dépôt des particules sur la phase solide d'un milieu granulaire (l'échelle de l'EVR) est équivalent à l'accumulation des particules sur un collecteur (échelle microscopique) multiplié par le nombre de collecteurs du milieu granulaire. Ainsi, le coefficient de dépôt sur la phase solide k_d peut être relié à l'efficacité du collecteur η selon l'équation (14) (Elimelech & al., 1998).

$$k_d = \frac{3(1 - n_e)v_e}{2d_c} \eta \quad (14)$$

où d_c [L] est le diamètre du collecteur. Le taux d'attachement α est habituellement déterminé par des expériences en colonne (équation 15). Il dépend des conditions physicochimiques de la solution interstitielle et peut prendre des valeurs allant de 0.001 à 1 (Elimelech & al., 1998 ; Tufenkji & Elimelech, 2004a).

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1 - n_e)L\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (15)$$

où L [L] est la longueur de la colonne, C_0 [ML^{-3}] est la concentration de particules à l'entrée de la colonne et $\frac{C}{C_0}$ est la valeur prise au début du palier de la courbe de restitution (Tufenkji & Elimelech, 2004a). A partir de l'équation (15), il est possible de définir la distance maximale parcourue par les particules L_{max} [L] (équation 16). Cette dernière est définie arbitrairement comme étant la distance à laquelle 99,9% des particules sont retenues dans le milieu granulaire ($C/C_0 = 0.001$) (Elimelech & al., 1998).

$$L_{max} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1 - n_e)\alpha\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (16)$$

Le profil du dépôt des particules en fonction de la distance peut être décrit par la CFT en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes : un régime permanent, le taux de dépôt des particules est indépendant du temps et de l'espace (une seule valeur de k_d est considérée), le milieu ne contient initialement pas de particules et l'influence de la dispersion hydrodynamique est négligeable. Les équations (11) et (12) peuvent être résolues pour l'injection d'une concentration constante de particules C_0 pendant un temps t_0 [T]. Sous ces hypothèses, le profil de dépôt le long de la colonne est exponentiel à la fin de l'expérience (équation 18) (Tufenkji & Elimelech, 2004b).

$$C(x) = C_0 \exp\left[-\frac{k_d}{v_e} x\right] \quad (17)$$

$$S(x) = \frac{t_0 n_e k_d}{\rho_d} C(x) = \frac{C_0 t_0 n_e k_d}{\rho_d} \exp\left[-\frac{k_d}{v_e} x\right] \quad (18)$$

Le coefficient de dépôt sur la phase solide k_d peut être déterminé de deux façons différentes. La première consiste à ajuster les paramètres n_e , D_h et k_d sur des données expérimentales par inversion numérique des équations (11) et (12). La deuxième est de déterminer une expression (la plupart du temps numérique) de l'efficacité théorique du collecteur et d'en déduire le coefficient de dépôt par l'équation (14). Cette deuxième méthode est celle développée par la théorie classique de la filtration. Deux approches permettent de décrire les processus de collision et donc de déterminer l'efficacité théorique du collecteur. La première est l'approche lagrangienne, elle consiste à suivre chaque particule dans sa trajectoire (échelle microscopique). La deuxième est l'approche eulérienne où l'observateur reste en un point fixe et observe le passage des particules (échelle macroscopique). L'approche lagrangienne est principalement utilisée pour décrire le dépôt des particules non-browniennes car dans ce cas, les trajectoires des particules sont facilement exprimées de façon analytique. L'approche eulérienne a été largement utilisée pour décrire le dépôt des particules browniennes (Elimelech & al., 1998).

Avant d'exposer les expressions de η_0 obtenues par différents auteurs, le modèle *sphere-in-cell* de Happel sera présenté car il est utilisé pour décrire le champ d'écoulement dans le milieu poreux à l'échelle du collecteur (échelle microscopique).

Le modèle sphere-in-cell de Happel

Le modèle le plus utilisé pour décrire le champ d'écoulement d'un fluide dans un milieu granulaire est le modèle *sphere-in-cell* de Happel (1958). Dans ce dernier, le milieu granulaire est représenté par un ensemble de collecteurs sphériques identiques. Chacun de ces collecteurs est recouvert d'une pellicule d'eau dont l'épaisseur b est prise de telle manière qu'elle soit représentative de la porosité efficace du milieu (équation 19). Dans cette pellicule, l'écoulement du fluide est laminaire.

$$b = \frac{d_c}{2} (1 - n_e)^{-1/3} \quad (19)$$

Le modèle de Happel a été utilisé avec succès dans de nombreuses études de filtration et de dépôt de particules. Une représentation schématique de ce modèle est donnée à la Figure 5 (Elimelech & al., 1998).

Approche lagrangienne

L'analyse des trajectoires est une méthode permettant de déterminer l'efficacité du collecteur à partir des trajectoires des particules. La trajectoire d'une particule autour d'un collecteur est déterminée sur base des forces (magnitude et direction) s'exerçant sur celle-ci. En d'autres termes, la deuxième loi de Newton est appliquée à une particule en suspension. Afin de déterminer l'efficacité du collecteur, une

trajectoire limite (*limiting trajectory*) est calculée (cf. Figure 5). Cette dernière permet de différencier les trajectoires qui engendrent la collision des particules avec le collecteur des autres trajectoires. Rajagopalan & Tien (1976) ont utilisé cette approche dans le but d'évaluer l'efficacité du collecteur pour les particules non-browniennes en l'absence du potentiel d'interaction de la double couche électrique (Elimelech & al., 1998).

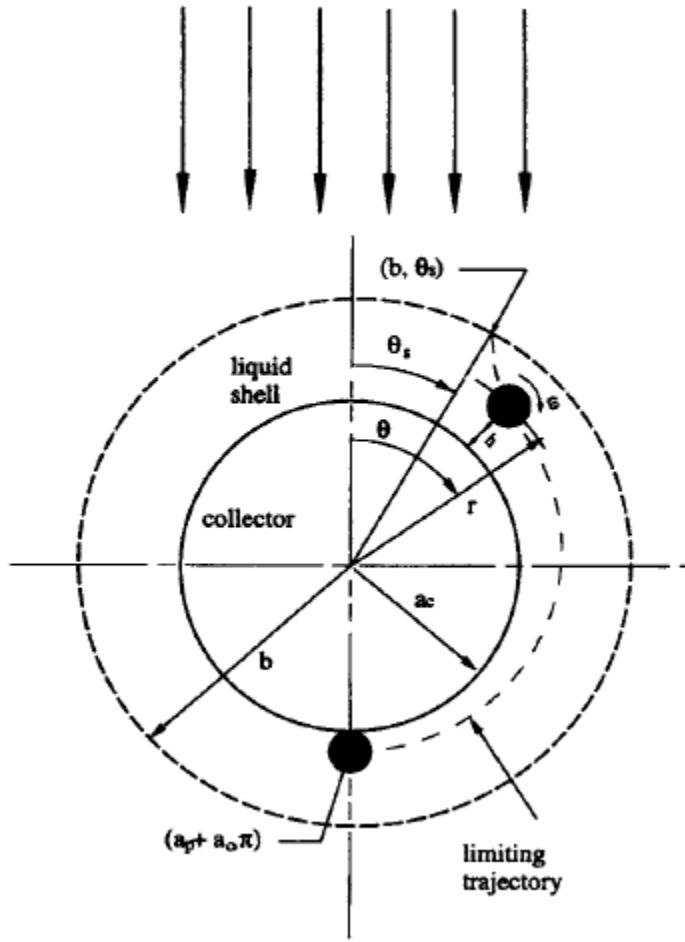


Figure 5 : Représentation schématique du modèle *sphere-in-cell* d'Happel tel qu'utilisé par Rajagopalan & Tien (1976). La trajectoire limite définie par la méthode de l'analyse des trajectoires est représentée sur le schéma. a_c représente le rayon du collecteur et a_p est le rayon de la particule (Elimelech & al., 1998)

L'équation RT (Rajagopalan & Tien) est reprise ci-dessous dans le Tableau 1 (équation 20). Les trois termes du membre droit de l'équation représentent respectivement le dépôt par diffusion, l'interception et la sédimentation gravitationnelle. Ils sont tous exprimés en fonction de nombres adimensionnels. Les termes d'interception et de sédimentation gravitationnelle ont été déterminés numériquement. Quant au terme de diffusion, les auteurs ont repris celui de l'équation de Yao-Habibian-O'Melia (YHO) (cf. approche Eulérienne ci-dessous) (Logan & al., 1995).

Equation RT	
$\eta_0 = \underbrace{4A_s^{1/3} N_{Pe}^{-2/3}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{A_s N_{Lo}^{1/8} N_R^{15/8}}_{\text{interception}} + \underbrace{0.00338 A_s N_G^{1.2} N_R^{-0.4}}_{\text{sédimentation}}$	(20)
Equation TE	
$\eta_0 = \underbrace{2.4 A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdW}^{0.052}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{0.55 A_s N_R^{1.675} N_a^{0.125}}_{\text{interception}} + \underbrace{0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdW}^{0.053}}_{\text{sédimentation}}$	
Définition des nombres adimensionnels	
$N_{Pe} = q d_c / D_0$	Le nombre de Péclét est défini comme le ratio du transport par advection et du transport par diffusion.
$N_{Lo} = 4A / 9\pi\mu d_p^2 q$	Ce nombre permet d'inclure la contribution des forces de van der Waals au dépôt des particules sur le collecteur.
$N_R = d_p / d_c$	Ce nombre caractérise l'interception des particules sur le collecteur, il est défini comme le rapport entre le diamètre de la particule et du collecteur.
$N_G = g(\rho_p - \rho_f) d_p^2 / 18\mu q$	Le nombre de gravité est défini comme le rapport entre la vitesse de sédimentation de la particule et le débit spécifique du fluide.
$N_{vdW} = A / kT$	Le nombre de van der Waals est défini comme le rapport entre l'énergie d'interaction de van der Waals et l'énergie thermique de la particule.
$N_a = 4A / 12\mu\pi d_p^2 q$	Le nombre d'attraction représente les influences combinées des forces de van der Waals et du débit spécifique du fluide sur le taux de dépôt de la particule dû à l'interception. Notons que $N_a = N_{vdW} N_R^{-1} N_{Pe}^{-1}$.
Avec :	
$A_s = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6}$	A_s est le facteur de correction d'Happel qui tient compte de l'effet des collecteurs voisins sur le champ d'écoulement calculé autour d'un collecteur unique. $\gamma = (1 - n_e)^{1/3}$.
D_0 [L ² T ⁻¹]	Le coefficient de diffusion des particules sphériques dans un fluide qui se calcule par l'équation de Stokes – Einstein (équation 22) (Elimelech & al., 1998) :
g [LT ⁻²]	L'accélération de la pesanteur
μ [ML ⁻¹ T ⁻¹]	La viscosité dynamique du fluide
ρ_p (ρ_f) [ML ⁻³]	La masse volumique de la particule (du fluide)

Tableau 1 : Equations RT et TE et définition des nombres adimensionnels de ces équations

Approche eulérienne

Yao & al. (1971) ont développé la première équation (l'équation YHO) pour déterminer l'efficacité du collecteur. Ils ont eu recours à une approche Eulérienne. Cette approche consiste à résoudre numériquement l'équation d'advection – diffusion (la dispersion mécanique est négligée) afin d'obtenir la distribution des concentrations en particules autour du collecteur. Le flux de particules perpendiculaire à la surface du collecteur peut alors être calculé. Le taux de collisions des particules sur le collecteur est évalué en intégrant le flux de particules sur la surface du collecteur. L'efficacité du

collecteur est alors obtenue en divisant le taux de collisions par le taux de particules qui s'écoulent vers le collecteur (Tufenkji & Elimelech, 2004a ; Yao & al., 1971).

L'expression développée par Yao & al. (1971) ne considère que les phénomènes de diffusion, d'interception et de sédimentation, elle ne prend pas en compte les forces de van der Waals ni les interactions hydrodynamiques². Ils ont émis plusieurs hypothèses : le régime est stationnaire, le terme d'advection a été déterminé à partir de l'équation de Stockes qui décrit la vitesse du fluide dans le cas d'un écoulement laminaire autour d'une sphère, la concentration est fixée égale à C_0 à une distance infinie du collecteur et à zéro à une distance égale à $(d_c + d_p)/2$ et le modèle est applicable aux milieux qui ne contiennent initialement pas de particules (Tufenkji & Elimelech, 2004a ; Yao & al., 1971).

Tufenkji & Elimelech (2004a) ont développé une nouvelle équation permettant de calculer l'efficacité du collecteur : l'équation TE (21) (cf. Tableau 1). Les trois termes du membre droit de l'équation représentent le dépôt par diffusion, interception et sédimentation gravitationnelle. L'équation a été établie en résolvant numériquement l'équation d'advection – diffusion en régime permanent écrite sous la forme suivante (23) :

$$\nabla \cdot (\vec{v}_e C) = \nabla \cdot (\underline{D} \cdot \nabla C) - \nabla \cdot \left(\frac{\underline{D} \vec{F}}{kT} C \right) \quad (23)$$

où \underline{D} [L²T⁻¹] est le tenseur de diffusion et \vec{F} [MLT⁻²] est le vecteur des forces externes s'exerçant sur les particules : les forces attractives de van der Waals ainsi que la force de pesanteur se retrouvent dans cette somme. L'équation (23) prend en compte tous les mécanismes de dépôt des particules et toutes les forces d'interactions colloïde – collecteur, sauf la force de répulsion due à la présence de la double couche électrique. Les conditions limites suivantes ont été prises : la concentration est fixée égale à C_0 loin du collecteur (vu que le modèle *sphere-in-cell* de Happel est utilisé pour déterminer le champ d'écoulement, c'est à la surface externe de la pellicule d'eau que la concentration est fixée égale à C_0) et à zéro lorsque la distance entre la surface de la particule et la surface du collecteur est nulle (également appelée *perfect-sink boundary condition*). Une troisième condition limite tient compte de la symétrie du problème (Tufenkji & Elimelech, 2004a).

L'avantage qu'a l'équation TE sur l'équation RT (cf. approche lagrangienne ci-dessus) est qu'elle prend en compte les interactions hydrodynamiques et de van der Waals sur le transport des particules par diffusion brownienne. Les effets de ces interactions sont reflétés dans les paramètres adimensionnels N_R et N_{vdW} . Par ailleurs, Tufenkji & Elimelech (2004a) n'incluent pas le facteur de correction d'Happel A_s dans le terme de transport par sédimentation gravitationnelle (alors qu'il est présent dans l'équation RT) car ils observent que ce terme varie à peine avec la porosité. Une autre différence est observée dans le terme de transport par sédimentation gravitationnelle : la présence du nombre de van der Waals N_{vdW} dans l'équation TE alors que ce nombre est absent dans l'équation RT.

² Dans les environs immédiats d'une surface d'un collecteur, la vitesse des particules induite par le mouvement du fluide est différente de celle du fluide à cause des effets d'interaction hydrodynamique. Il est donc nécessaire d'introduire des facteurs de correction dans les composantes de la vitesse des particules (Elimelech, 1998).

Or, Tufenkji & Elimelech (2004a) montre dans leur étude que le nombre de van der Waals est un indicateur important de l'efficacité du collecteur dans chaque mécanisme de transport (Tufenkji & Elimelech, 2004a).

2.2.3. Limites de la théorie classique de la filtration

La CFT ne peut expliquer le comportement de dépôt des particules observé en présence du potentiel de répulsion de la double couche électrique. Lorsque cette double couche électrique est présente, il existe simultanément des interactions favorables et défavorables entre le collecteur et la particule. Le dépôt des particules sur le collecteur est dit favorable (défavorable) en l'absence (la présence) d'une barrière d'énergie dans le profil total d'interaction DLVO. Lorsque la force ionique de la solution est faible, les forces répulsives dominent et les interactions collecteur – particule peuvent être favorables ou défavorables. Dans ces conditions, une partie de la population de particules se dépose lentement tandis qu'une autre partie se dépose rapidement. Le dépôt lent concerne les particules qui possèdent suffisamment d'énergie (cinétique) pour franchir la barrière d'énergie et se déposer sur la surface du collecteur (premier minimum d'énergie). Le dépôt rapide est attribué à la présence d'un deuxième minimum d'énergie qui permet aux particules de se déposer à une certaine distance du collecteur et aux hétérogénéités locales des surfaces des collecteurs (par exemple : la présence d'oxydes métalliques sur des grains de quartz modifie la charge de surface du collecteur). Tufenkji & Elimelech (2004b) ont développé un modèle prenant en compte ces deux types de dépôt simultanés (*dual deposition mode model*) en incluant une distribution bimodale du coefficient de dépôt sur la phase solide k_d dans les équations (17) et (18) de la théorie classique de la filtration (Tufenkji & Elimelech, 2004b).

La CFT permet de calculer l'efficacité du collecteur en régime permanent lorsque le milieu ne contient initialement aucune particule. Les effets *blocking* (saturation des sites de dépôt des colloïdes) et *ripening* (augmentation des sites de dépôt des colloïdes) indiquent que l'efficacité du collecteur n'est pas indépendante du temps. Elle varie en fonction de la quantité de particules déjà déposées. L'effet *blocking* peut être observé lorsqu'il existe des hétérogénéités locales qui font apparaître un nombre limité de sites de dépôt (dans un milieu où les interactions particule – collecteur sont globalement défavorables). Il peut également être rencontré dans un milieu où les interactions particule – collecteur sont favorables tandis que les interactions particules – particules sont défavorables. L'effet de *blocking* se traduit par une saturation des sites de dépôt au fur et à mesure que les particules se déposent. A l'opposé, l'effet *ripening* désigne l'augmentation du nombre de sites de dépôt au fur et à mesure que les particules se déposent. Cet effet est observé lorsque les interactions particule – particule sont favorables, c'est-à-dire dans le cas où les particules ont une charge de surface faible (Vitorge, 2010).

Par ailleurs, la CFT ne prend pas en compte les mécanismes de dépôt géométriques : dans les constrictions (colmatage des pores), dans les pores sans issue, au niveau des points de contact entre grains ou sur les grains dont la surface est rugueuse (cf. Figure 6) (Vitorge, 2010). Johnson & al. (2010) ont observé la rétention des colloïdes par microscopie en fluorescence dans un milieu poreux pour essayer de quantifier ces phénomènes (rétenzione au niveau des points de contact, sur les hétérogénéités

de surface et dans le deuxième minimum d'énergie) en fonction de la taille des colloïdes. Les auteurs concluent que les phénomènes de rétention sur les hétérogénéités de surface et au niveau des points de contact sont importants et non-réversibles (Johnson & al., 2010). Notons que la CFT ne prend pas non plus en compte le dépôt par agrégation des particules (Chowdhury & al., 2011).

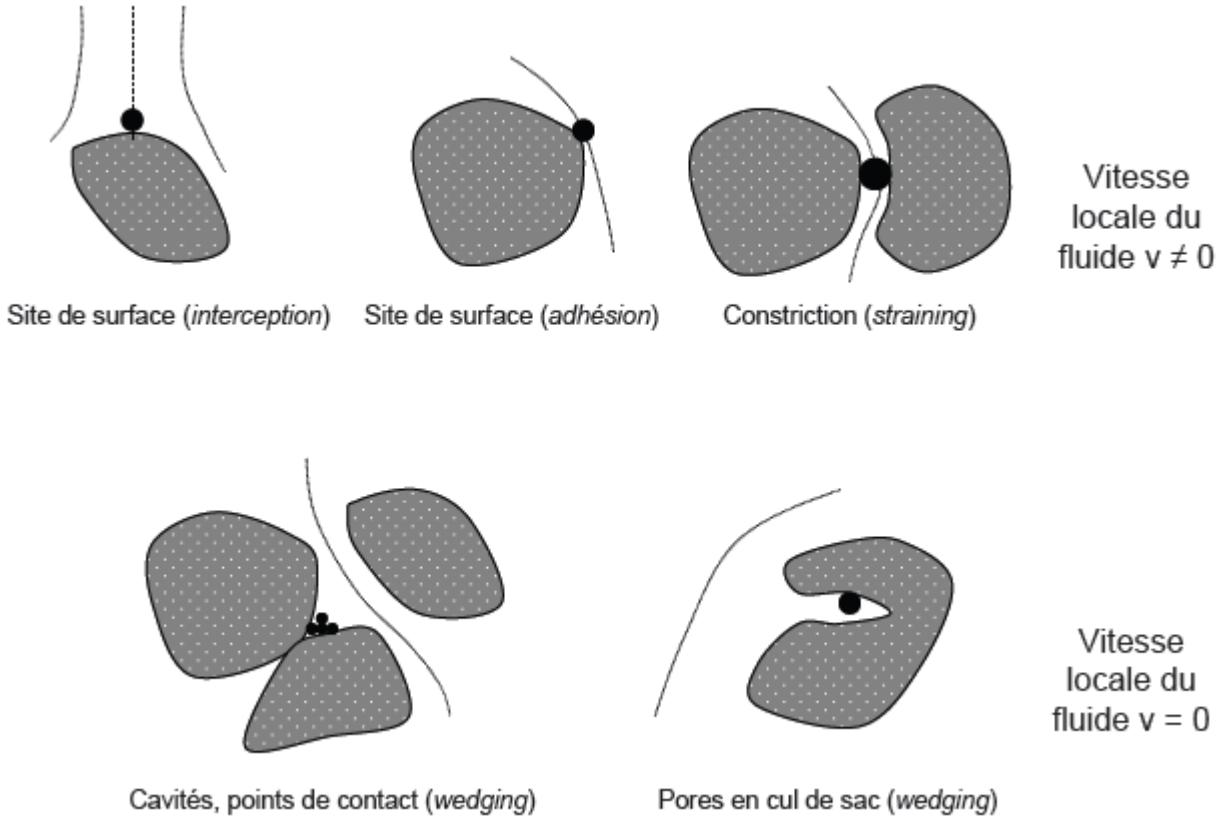


Figure 6 : Différents sites de dépôt des colloïdes dans les milieux poreux (Vitorge, 2010)

Ma & al. (2009) proposent une nouvelle géométrie pour calculer l'efficacité du collecteur : le modèle *hemisphere-in-cell* (cf. Figure 7). Les auteurs ont calculé les trajectoires des particules par une approche lagrangienne et ils ont proposé une équation de l'efficacité du collecteur dans des conditions favorables au dépôt afin de valider leur modèle *hemisphere-in-cell* (Ma & al., 2009). L'avantage de ce dernier sur le modèle *sphere-in-cell* de Happel est qu'il permet de reproduire tous les mécanismes de rétention (dans les points de contact entre grains, sur les hétérogénéités de surface et dans le deuxième minimum d'énergie dans les zones d'écoulement où la force de trainée³ est faible) dans des conditions défavorables au dépôt sauf le *straining* (colmatage des pores par les agrégats de nanoparticules). Pour cela, les auteurs ont incorporé des hétérogénéités (par exemple de rugosité ou de charge) de surface dans leur modèle. Les surfaces des collecteurs et des particules ont été discrétisées (Ma & al., 2011).

³ La force de trainée s'exerce dans la direction de l'écoulement et s'oppose au mouvement d'un corps dans un liquide.

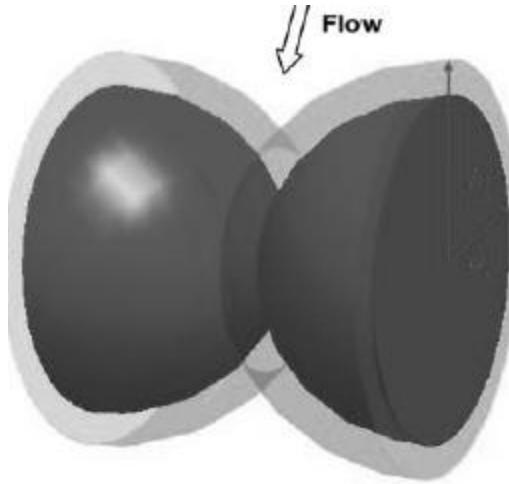


Figure 7 : Représentation schématique du modèle *hemisphere-in-cell* qui présente un contact entre deux grains. L'épaisseur de la pellicule de fluide entourant les grains est représentative de la porosité du milieu considéré (Ma & al., 2009)

Bradford & al. (2002) démontrent que le dépôt par *straining* est détectable lorsque le quotient entre le diamètre du colloïde et le diamètre médian du collecteur (d_p/d_{c50}) est supérieur à 0.0017. Xu & al. (2006) présentent une expression (équation 24) du terme de dépôt de l'équation (11) basée sur les hypothèses suivantes : le dépôt se fait uniquement par *straining*, le taux de dépôt par *straining* varie avec la concentration des colloïdes dans la phase liquide C et la concentration des colloïdes dans la phase solide S , et le dépôt par *straining* est irréversible. Les auteurs expliquent la décroissance du taux de *straining* par la migration des lignes de courant due à la résistance croissante (lié à la taille croissante) des agrégats formés par les particules déposées.

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = n_e k_0 C e^{-S/\lambda_s} \quad (24)$$

où k_0 [T^{-1}] est le coefficient de dépôt par *straining* et λ_s [$M_{\text{colloïdes}} M_{\text{collecteur}}^{-1}$] est un paramètre qui reflète la capacité de *straining* du milieu poreux. Pour des valeurs de d_p/d_{c50} inférieures à 0.008, la valeur du coefficient k_0 est généralement nulle (Xu & al., 2006). Quant à Fang & al. (2013), ils modifient le terme de dépôt de l'équation (11) pour inclure un site de dépôt par *straining* (équation 25). Le site 1 est un site de dépôt qui prend en compte l'interception, la sédimentation, la diffusion et la remobilisation des colloïdes tandis que le site 2 est un site de dépôt par *straining*. Le terme $\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t}$ est donné par l'équation (13) et le terme $\rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t}$ est donné par l'équation (26).

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = \rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (25)$$

$$\rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} = n_e k_{2str} \psi_x C \quad (26)$$

où k_{2str} [T⁻¹] est le coefficient de dépôt par *straining* et ψ_x est une fonction sans dimension qui tient compte du fait que le taux de dépôt est fonction de la profondeur (27).

$$\psi_x = \left(\frac{d_c + x - x_0}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (27)$$

où x_0 [L] est la coordonnée de l'endroit où débute le dépôt qui est fonction de la profondeur, x [L] est la coordonnée verticale et β [-] est un facteur empirique qui peut être pris égal à 0.432 (Fang & al., 2013).

La CFT a été conçue à l'origine pour prédire le taux de déposition de particules dans des filtres synthétiques où le fluide se déplace à des débits spécifiques plus élevés que ceux rencontrés dans des milieux saturés naturels. Nelson & Ginn (2011) ont développé une équation de l'efficacité du collecteur qui est applicable sur une plus grande gamme de débits spécifiques et de taille de particules. Cette équation a été élaborée par la méthode de l'analyse des trajectoires dans le modèle de Happel. Les auteurs considèrent que les conditions du milieu sont favorables au dépôt des particules. Leur nouvelle équation est plus appropriée pour prédire l'efficacité du collecteur dans le cas d'écoulements lents (débits spécifiques de l'ordre de 3×10^{-7} m/s). Elle est également la plus adaptée pour reproduire les données expérimentales disponibles de transport de nanoparticules en colonne (Nelson & Ginn, 2011).

Les équations décrivant l'efficacité du collecteur sont généralement développées pour un collecteur unique sphérique isolé dans un fluide dont l'étendue est infinie (modèle utilisé par Yao & al., 1971) ou pour un collecteur unique sphérique recouvert d'une pellicule d'eau (modèle de Happel). Le désavantage de tels modèles est qu'ils ne peuvent décrire entièrement les mécanismes de filtration dans des milieux composés de collecteurs non-sphériques. Ainsi, Long & al. (2010) ont développé une équation de l'efficacité du collecteur pour la filtration de nanoparticules (seul le transport par diffusion est considéré, l'interception et la sédimentation gravitationnelle sont négligées). Une image 3D du milieu granulaire, prise par tomographie à rayons-X, est utilisée pour modéliser l'écoulement autour de collecteurs non-sphériques (Long & al., 2010).

Nous venons de voir que la théorie classique de la filtration, initialement développée par Yao & al. (1971) est en perpétuelle évolution. De nombreux chercheurs proposent de nouvelles expressions de l'efficacité (théorique) du collecteur permettant de surmonter les limites de la théorie classique de la filtration. De plus, de nouvelles géométries sont développées afin de prendre en compte un maximum de mécanismes de rétention. D'autre part, dans le but de décrire au mieux le dépôt dans les milieux poreux naturels (complexes), certains auteurs ont recours à de la tomographie pour modéliser l'écoulement autour de collecteurs non-sphériques. Plusieurs mécanismes de rétention ne sont toujours pas pris en compte dans les expressions de l'efficacité du collecteur. C'est notamment le cas du *straining*. Néanmoins, le terme de dépôt introduit dans l'équation d'advection – dispersion a été modifié pour y inclure le dépôt par *straining*.

3. Inventaire des essais de transport de nanoparticules de TiO₂ en milieu saturé

3.1. Introduction

Des études concernant le transport de différents types de nanoparticules en milieu saturé ont été réalisées. Celles-ci visent à évaluer la mobilité de ces nanoparticules en fonction de la composition géochimique de la solution, du milieu granulaire et des caractéristiques de ces nanoparticules. La liste non exhaustive reprise ci-dessous montre la diversité des travaux.

- Vitorge (2010) étudie le transport de nanoparticules de silice marquées (à l'aide de fluorophores, à l'argent stable et à l'argent radioactif) dans du sable saturé, en conditions défavorables au dépôt électrostatique. Les expériences réalisées tentent de déterminer l'influence de la taille et de la concentration des colloïdes ainsi que l'influence de la géochimie de la solution sur la mobilité et le dépôt des nanoparticules. Le transport de nanoparticules dont la distribution de taille est bi-modale est étudié en mélangeant des nanoparticules de tailles différentes marquées à l'aide de fluorophores différents.
- Sagee & al. (2012) s'intéressent au transport de nanoparticules d'argent dans trois sols naturels saturés. Les effets de trois paramètres sur la mobilité des nanoparticules sont étudiés : présence de matière organique dissoute, présence d'ions de chlorure et le débit spécifique.
- Tian & al. (2010) examinent le transport de nanoparticules d'argent et de nanotubes de carbone dans deux types de sable saturé. Un surfactant anionique est ajouté aux suspensions de nanoparticules afin d'augmenter leur stabilité. Outre l'étude de la mobilité des particules, les auteurs cherchent à savoir si les théories développées pour le transport de colloïdes (la théorie DLVO et la théorie classique de la filtration) sont applicables aux nanoparticules de synthèse.
- He & al. (2009) investiguent le transport de nanoparticules de fer zéro valent stabilisées par de la carboxyméthylcellulose dans quatre types de sol saturés. Les effets de la taille du matériau de remplissage et du débit spécifique sont évalués.
- Hosseini & Tosco (2013) étudient le transport et le dépôt de suspensions hautement concentrées en nanoparticules bimétalliques Fe/Cu. Ces nanoparticules consistent en un cœur de fer zéro valent recouvert partiellement de cuivre. Elles sont mises en suspension dans une eau souterraine naturelle (Fl = 40 mM et pH = 7-7.3). Les effets de la concentration en nanoparticules et du débit spécifique sont évalués.
- Fang & al. (2011) s'intéressent au transport de polluants dans quatre sols saturés dopés avec des nanoparticules synthétiques. Le but de cette étude est de déterminer si les nanoparticules d'oxyde de titane améliorent la migration de polluants comme le cuivre. Les paramètres considérés sont le pH, la capacité d'échange cationique et le contenu en carbone organique dissous du sol ainsi que le débit spécifique.

3.2. Essais de transport de nano-TiO₂

Dans cette section, nous discuterons des études de transport de nanoparticules d'oxyde de titane. Un résumé non-exhaustif de différents résultats d'essais de traçage dans une colonne remplie de matériaux saturés sera présenté.

Les études réalisées sur le transport de nanoparticules d'oxyde de titane sont justifiées par le développement rapide du marché des nanotechnologies et le nombre croissant de produits industriels contenant des nanoparticules. Les nano-TiO₂ se retrouvent dans de nombreux produits et matériaux: cosmétiques, crèmes solaires, encres, papiers, plastiques, peintures, revêtements et panneaux photovoltaïques. L'utilisation du TiO₂ comme photo catalyseur est en pleine croissance dans de nombreux domaines : surfaces autonettoyantes et antibactériennes, traitement des eaux et épuration de l'air. Ainsi, ces dernières peuvent être libérées dans l'environnement lors de leur production, utilisation ou mise en décharge. Un intérêt croissant est porté au devenir des fuites de nanoparticules dans l'environnement. Des rapports concluant à un risque potentiel pour l'homme et les écosystèmes ont été publiés. Afin de mieux connaître leur mobilité dans les aquifères, des études de transport sur des colonnes remplies de sables ou billes de verre ont été effectuées. Les phénomènes de transport, rétention et dépôt sont analysés à partir des courbes de restitution. Le dépôt et la mobilité des nanoparticules dépend du milieu poreux (taille et forme des grains) et des paramètres physico-chimiques de l'eau interstitielle (pH, force ionique et contenu en matière organique naturelle). Une meilleure compréhension de ces phénomènes, en particulier de la rétention des nanoparticules, permettra la mise au point de filtres naturels ou synthétiques visant à capter efficacement les nanoparticules (Ben-Moshe & al., 2010 ; Chowdhury & al. ,2011 ; CMB Control, 2009 ; Fang & al., 2009 ; Fang & al., 2013 ; Godinez & Darnault, 2011 ; Petosa & al., 2012 ; Solovitch & al., 2010).

Chowdhury & al. (2011) ont étudié le transport et le dépôt de nanoparticules d'oxyde de titane en fonction de la chimie de la solution (pH et force ionique), de la concentration en nanoparticules et du débit de la solution à travers la colonne. La stabilité des nanoparticules d'oxyde de titane dans différents sols ainsi que la distance maximale de parcours sont évalués par Fang & al. (2009). Solovitch & al. (2010) investiguent l'agrégation et la déposition simultanées de nanoparticules d'oxyde de titane dans des milieux poreux saturés. Les effets du pH et de la force ionique de la solution sont analysés. Godinez & Darnault (2011) étudient le rôle de surfactants anioniques et non-ioniques sur l'agrégation et le transport de nanoparticules d'oxyde de titane. L'influence du pH et du débit de la solution est évaluée. Petosa & al. (2012) comparent, pour différentes forces ioniques de la solution, le potentiel de transport des nanoparticules d'oxyde de titane et de zinc avec celui des mêmes nanoparticules recouvertes d'une couche de polymère. Le milieu granulaire et le débit imposé sont similaires à ceux rencontrés dans le procédé de filtration lente sur sable (4.2×10^{-5} m/s). Ben-Moshe & al. (2010) comparent la mobilité de quatre types de nanoparticules d'oxydes métalliques (Fe₃O₄, TiO₂, CuO et ZnO) dans des colonnes remplies de billes de verre. Les effets du pH, de la force ionique, de la présence d'acides humiques et le débit de la solution sont analysés. Fang & al. (2013) s'intéressent au transport et à la rétention des nanoparticules de TiO₂ en milieu saturé et non-saturé. Les effets du pH et de la force ionique de la solution sont analysés.

Le Tableau 2 reprend les paramètres clés de quelques expériences (celles détaillées ci-dessus) de traçage avec du nano-TiO₂ réalisées en colonne.

Auteurs	Colonne	Matériau de remplissage	Volume injecté	[TiO ₂] injecté	Débit spécifique (q)
Ben-Moshe & al. (2010)	Plexiglas	Billes de verre $d_{moyen} = 1\text{ mm}$	10 ml	200 mg/l	$1.73 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ et $8.7 \times 10^{-5}\text{ m/s}$
	$\varphi = 3.5\text{ cm}$				
	$L = 15\text{ cm}$				
Chowdhury & al. (2011)	Verre	Sable de silice $d_{moyen} = 0.275\text{ mm}$	6 V _P	100, 200, 400 et 800 mg/l	$1.9 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ et $9.5 \times 10^{-4}\text{ m/s}$
	$\varphi = 1.5\text{ cm}$				
	-				
Fang & al. (2009)	Verre	12 sols de surface $d_{moyen} \in [0.03, 0.13]\text{ mm}$	-	23.5 mg/l à 56.7 mg/l	comprise entre $3 \times 10^{-7}\text{ m/s}$ et $1.4 \times 10^{-5}\text{ m/s}$
	$\varphi = 2.5\text{ cm}$				
	$L = 10\text{ cm}$				
Fang & al. (2013)	Verre	Sable de rivière fin $d \in [0.1, 0.3]\text{ mm}$	-	35 mg/l	$2.8 \times 10^{-5}\text{ m/s}$
	$\varphi = 2.2\text{ cm}$				
	$L = 10\text{ cm}$				
Godinez & Darnault (2011)	-	Sable de silice $d = 0.6\text{ mm}$	10 V _P (25,4 ml)	25 mg/l	$4.83 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ et $9.67 \times 10^{-4}\text{ m/s}$
	$\varphi = 0.9\text{ cm}$				
	$L = 15\text{ cm}$				
Petosa & al. (2012)	Verre	Sable de silice $d_{50} = 0.256\text{ mm}$	3 V _P	30 mg/l	$4.2 \times 10^{-5}\text{ m/s}$
	$\varphi = 1.6\text{ cm}$				
	$L = 3\text{ cm}$				
Solovitch & al. (2010)	Plexiglas	Sable de silice $d \in [0.2, 1]\text{ mm}$	2 – 2.5 V _P	50 mg/l	$2 \times 10^{-5}\text{ m/s}$
	$\varphi = 4.7\text{ cm}$				
	$L = 7\text{ cm}$				

Tableau 2 : Récapitulatif de quelques expériences de traçage avec du nano-TiO₂ réalisées en colonne. φ = diamètre de la colonne, L = longueur de la colonne V_P = volume de pore et d = diamètre du matériau de remplissage

Un paramètre clé intervenant dans la stabilité et la mobilité des nanoparticules est le potentiel zêta. Ce dernier est fonction du pH et de la force ionique de la solution. Lorsque le pH avoisine le point isoélectrique des nanoparticules d'oxyde de titane (généralement compris entre pH=5 et pH=7), le transport de celles-ci est fortement réduit car la répulsion électrostatique entre les nanoparticules est nulle (le potentiel zêta est nul). Ainsi, autour de cette valeur de pH, les nanoparticules s'agglomèrent et se déposent (Chowdhury & al. ,2011 ; Fang & al., 2013 ; Fazio & al., 2008 ; Godinez & Darnault, 2011 ; Guzman & al., 2006 ; Solovitch & al., 2010). Par ailleurs, une augmentation de la force ionique de la solution entraîne une diminution en valeur absolue du potentiel zêta des nanoparticules et du milieu granulaire. Dès lors, le taux d'adsorption et d'agrégation augmente pour des forces ioniques supérieures à 10^{-3} - 10^{-2} M , favorisant ainsi le dépôt des nanoparticules dans la colonne (cf. Figure 8 a) (Chowdhury & al. ,2011 ; Fang & al., 2009 ; Fang & al., 2013 ; Petosa & al., 2012 ; Solovitch & al., 2010). Ben-Moshe & al. (2010) observent que l'augmentation de la force ionique de la solution a un plus grand impact (déstabilisant) sur les courbes de restitution des suspensions stables que sur celles qui sont déjà instables (potentiel zêta faible en valeur absolue). Fang & al. (2013) ont calculé les profils du potentiel total d'interaction d'après la théorie DLVO. Pour des forces ioniques allant de 1 mM à 50 mM, il existe

une barrière de haute énergie entre les nanoparticules et les grains de sable. Toutefois, lorsque la force ionique atteint 50 mM, un deuxième minimum d'énergie apparaît permettant ainsi aux nanoparticules d'adhérer à la surface, à une certaine distance de celle-ci (cf. Figure 15 c) (Fang & al., 2013).

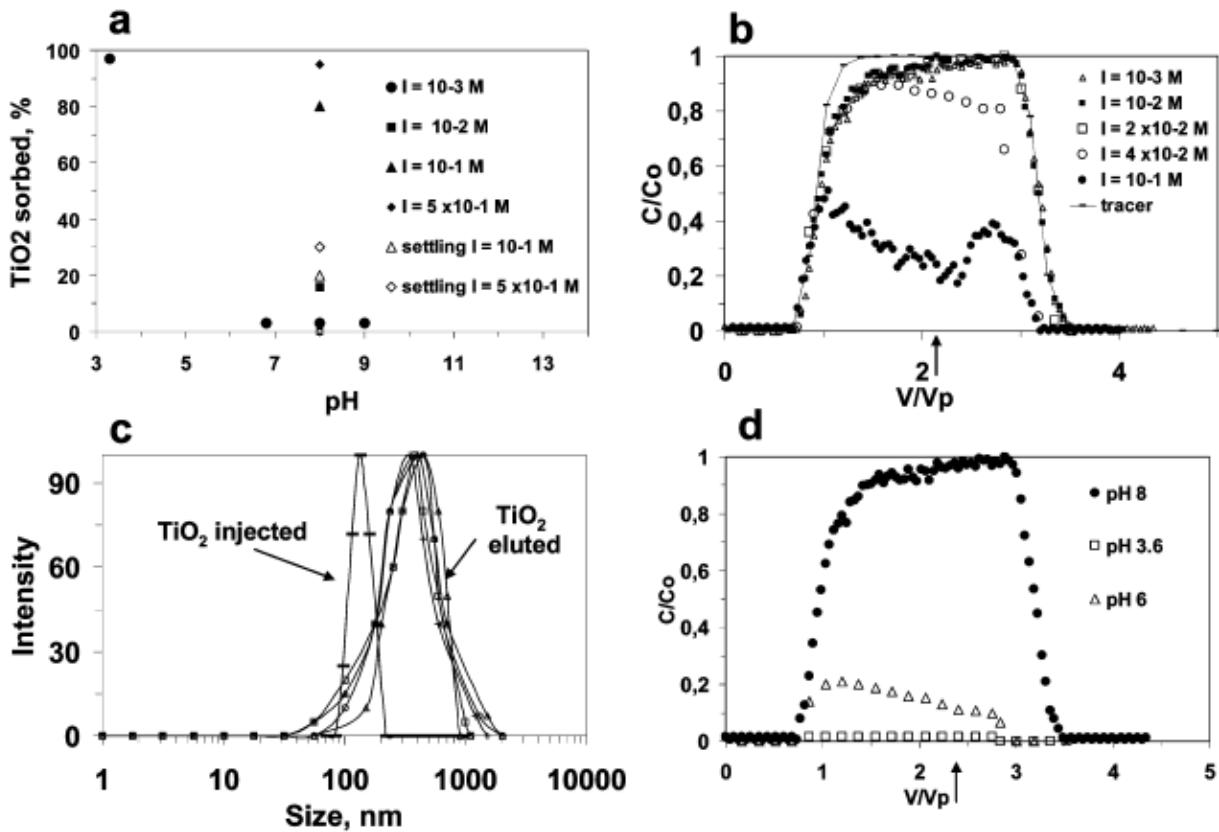


Figure 8 : a) Expériences en batch : fraction de nanos- TiO_2 adsorbée au sable en fonction du pH et de la force ionique de la solution, les symboles vides représentent la fraction de TiO_2 déposée suite à l'agrégation en absence de sable. b) Courbes de restitution des nanoparticules pour différentes forces ioniques ($\text{pH}=8$) et d) pour différents pH ($I=10^{-3} \text{ M}$). C est la concentration en nanoparticules à la sortie de la colonne, C_0 représente la concentration à l'entrée de la colonne et V_p est le volume de pore. L'injection des nanoparticules commence en 0 et se termine en \uparrow . c) Répartitions granulométriques à l'entrée et à la sortie de la colonne (Solovitch & al., 2010)

Les figures Figure 8 b, c et d illustrent bien l'adsorption, l'agglomération et le transport des nanoparticules en colonne en fonction du pH et de la force ionique de la solution. Pour un pH de 3.5 (cf. Figure 8 b), la majorité des nanoparticules sont adsorbées sur les grains de sable car il y a attraction électrostatique entre le sable chargé négativement et les nanoparticules chargées positivement. A un pH de 6, les conditions sont favorables à l'agglomération des nanoparticules. Ainsi, les agrégats déposés dans la colonne constituent des sites préférentiels pour les dépôts suivants. Pour un pH plus basique ($\text{pH}=8$), la mobilité des nanoparticules est fortement accrue (Solovitch & al., 2010). Les articles de Guzman & al. (2006) et Fang & al. (2013) rapportent les mêmes observations mais Fang & al. (2013) observent le point isoélectrique des nanoparticules d'oxyde de titane pour un pH d'environ 2.6. La Figure

8 d montre que la mobilité des nanoparticules diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution. Pour une force ionique de 10^{-1} M, la concentration en nano-TiO₂ à la sortie de la colonne décroît lentement pendant la phase d'injection des nanoparticules, indiquant un taux de dépôt croissant qui pourrait être du à l'agglomération des nanoparticules. Solovitch & al. (2010) remarquent également que les nanoparticules en suspension dans les solutions de force ionique FI = 4×10^{-2} M et FI = 10^{-1} M éluent plus rapidement de la colonne que celles en suspension dans des solutions de force ionique inférieure. Cette observation s'expliquerait par l'agglomération des nanoparticules dans la colonne (cf. Figure 8 c). Les agrégats qui restent en suspension parcourront une plus faible distance dans la colonne que les nanoparticules non agrégées car ils n'ont pas accès aux pores de petite taille (Solovitch & al., 2010). Fang & al. (2009) ont également observé une différence entre la distribution granulométrique des nanoparticules avant et après passage dans la colonne. La Figure 9 illustre les distributions granulométriques en sortie de colonnes remplies par différents sols. Alors que la taille des nanoparticules varie de 0.03 à 0.35 µm à l'entrée, un nouveau pic apparaît à 1-10 µm à la sortie de la colonne indiquant la présence d'interactions favorables à l'agrégation des nanoparticules. Plus la taille moyenne des nanoparticules était petite après leur passage dans la colonne (phénomène d'agrégation moins marqué) et plus les concentrations de nanoparticules étaient élevées à la sortie. C'est pourquoi, les meilleures mobilités étaient observées dans les sols BJ et HLJ⁴ (Fang & al., 2009).

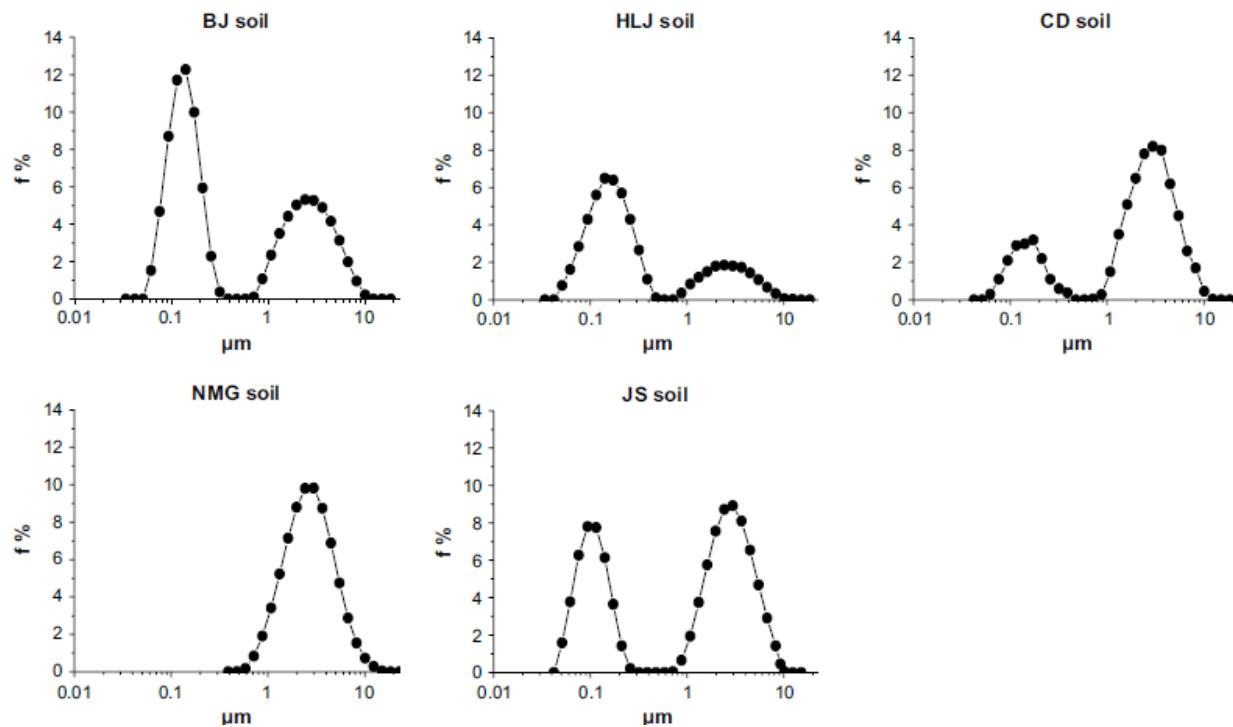


Figure 9 : Répartitions granulométriques des agrégats de nano-TiO₂ en sortie de colonnes remplies par différents sols. f % représente la fraction de l'intensité de la lumière diffusée (Fang & al., 2009)

⁴ Deux sols contenant peu de cations, beaucoup de carbone organique dissous et peu d'argile.

Fang & al. (2009) montrent que la stabilité des nanoparticules (500 mg) dans un mélange sol (12.5 g) et eau désionisée (250 ml) augmente avec le contenu en carbone organique dissous (COD) et le contenu en argiles. Toutefois, la stabilité de ces nanoparticules en suspension dans ce mélange sol et eau désionisée ne garantit pas leur mobilité dans une colonne remplie du même sol. En effet, les expériences montrent que dans des sols avec un contenu argileux très élevé, les nanoparticules se sont presque toutes déposées dans la colonne. Pour ce type de sol, le rapport entre la taille des nanoparticules (ou agrégats de nanoparticules) et la taille des grains constituant le milieu poreux est plus élevé et le *straining* (colmatage) joue un rôle important dans le dépôt des nanoparticules. Il est possible que les faibles vitesses rencontrées dans ce type de sol contribuent également à un accroissement du dépôt (Fang & al., 2009). Ben-Moshe & al. (2010) montrent que l'addition d'acides humiques augmente la mobilité des nanoparticules. L'effet de stabilisation le plus important est observé sur les nanoparticules d'oxyde de zinc car ces dernières sont instables (potentiel zêta faible en valeur absolue) et chargées positivement. Elles adsorbent donc mieux les acides humiques qui sont chargés négativement (Ben-Moshe & al., 2010).

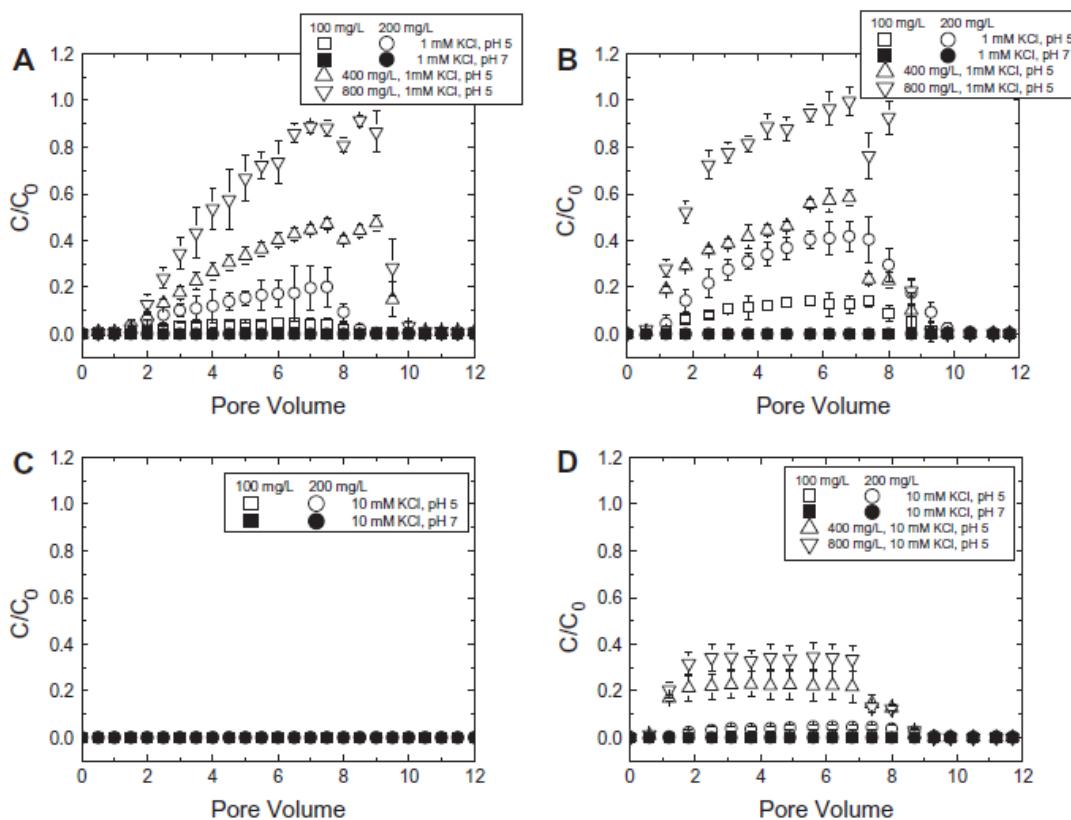


Figure 10 : Courbes de restitution des nanoparticules d'oxyde de titane en fonction du pH et de la concentration en nanoparticules à l'entrée a) pour une force ionique de 1 mM KCl et un débit de 2 ml/min ($q = 1.9 \times 10^{-4}$ m/s), b) pour une force ionique de 1 mM KCl et un débit de 10 ml/min ($q = 9.5 \times 10^{-4}$ m/s), c) pour une force ionique de 10 mM KCl et un débit de 2 ml/min ($q = 1.9 \times 10^{-4}$ m/s) et b) pour une force ionique de 10 mM KCl et un débit de 10 ml/min ($q = 9.5 \times 10^{-4}$ m/s) (Chowdhury & al., 2011)

Un débit spécifique plus élevé augmente le taux de restitution des nanoparticules à la sortie de la colonne (cf. Figure 10 a et b) (Chowdhury & al., 2011). Godinez & Darnault (2011) démontrent par leurs expériences qu'augmenter le pH de la solution de 7 à 9 a un plus grand impact sur l'augmentation de la mobilité des nanoparticules que doubler le débit spécifique (cf. Tableau 3). Par ailleurs, Chowdhury & al. (2011) mettent en évidence la rupture d'agrégats de nanoparticules dans la colonne pour des débits spécifiques plus élevées. En effet, un transport de nanoparticules est observé pour un débit de 10 ml/min ($q = 9.5 \times 10^{-4}$ m/s) et des concentrations supérieures ou égales à 200 mg/l (cf. Figure 10 d) alors que pour un débit de 2 ml/min ($q = 1.9 \times 10^{-4}$ m/s) la totalité des nanoparticules sont retenues dans la colonne (cf. Figure 10 c). Pour un débit plus important, les forces de déplacement augmentent et peuvent causer la rupture d'agrégats. Ainsi, de plus petits agrégats sont formés et libérés. Une comparaison entre la taille des agrégats à l'entrée (>1000 nm) et à la sortie de la colonne (environ 300 nm) appuie cette explication. Ce phénomène est plus marqué pour des concentrations plus élevées car ces dernières favorisent la formation d'agrégats. Pour un pH de 7, aucune remobilisation n'a été observée car le pH est proche du point isoélectrique. Les conditions ne sont pas favorables à la rupture d'agrégats (Chowdhury & al., 2011).

pH	Dispersion System	Flow Velocity			
		4.83×10^{-4} m/s		9.67×10^{-4} m/s	
		Total Transport Recovery (%)	Transport Recovery from Secondary Energy Minimum (% of Total Transport Recovery)	Total Transport Recovery (%)	Transport Recovery from Secondary Energy Minimum (% of Total Transport Recovery)
7	No Surfactant	3.80	28.0	4.98	18.8
	50% CMC Triton X-100	5.92	40.5	11.6	16.4
	100% CMC Triton X-100	8.59	30.6	21.2	7.59
	100% CMC SDBS	7.72	22.5	29.6	6.79
9	No Surfactant	42.5	8.91	48.2	11.2
	50% CMC Triton X-100	45.9	17.8	76.2	13.6
	100% CMC Triton X-100	41.1	28.6	75.5	8.40
	100% CMC SDBS	45.4	17.4	63.4	15.2

Tableau 3 : Taux de récupération des nanoparticules à la sortie de la colonne : taux de récupération total et pourcentage du taux de récupération provenant de la remobilisation des nanoparticules d'oxyde de titane déposées dans le deuxième minimum d'énergie (Godinez & Darnault, 2011)

Plus la quantité de nanoparticules injectée dans la colonne est élevée et plus le transport de celles-ci augmente (Figure 10 a et b). L'effet de *blocking* (saturation) des sites est responsable de cette observation. Cet effet se marque par une diminution du taux de déposition des nanoparticules au fur et à mesure que les sites de dépôt par adhésion électrostatique se remplissent. En effet, pour un pH de 5, les grains de sables sont chargés négativement alors que les nanoparticules ont une charge positive, les interactions nanoparticule-sable sont donc favorables contrairement aux interactions nanoparticule-nanoparticule (Chowdhury & al., 2011).

La présence de surfactant augmente la mobilité des nanoparticules dans les milieux poreux saturés, et ce d'autant plus que leur concentration est élevée (cf. Tableau 3). Les surfactants accentuent

les forces stériques de répulsion, diminuant ainsi la taille des agrégats formés en solution (Godinez & Darnault, 2011). Par ailleurs, l'ajout d'un revêtement de polymère augmente la mobilité des nanoparticules d'oxyde de titane dans des milieux de force ionique élevée (cf. Figure 11). Le revêtement augmente la stabilité électro-stérique de la suspension et diminue donc le taux d'agrégation et la taille des agrégats formés. Par conséquent, le *straining* joue un rôle moins important dans la rétention des nanoparticules dans la colonne. L'efficacité de rétention des nanoparticules recouvertes de polymère est très faible pour des forces ioniques allant jusque 100 mM NaNO₃ (sel monovalent). Par contre, à partir d'une force ionique égale à 3,33 mM CaCl₂ (sel bivalent), la rétention des nanoparticules recouvertes de polymères est observée (Petosa & al., 2012).

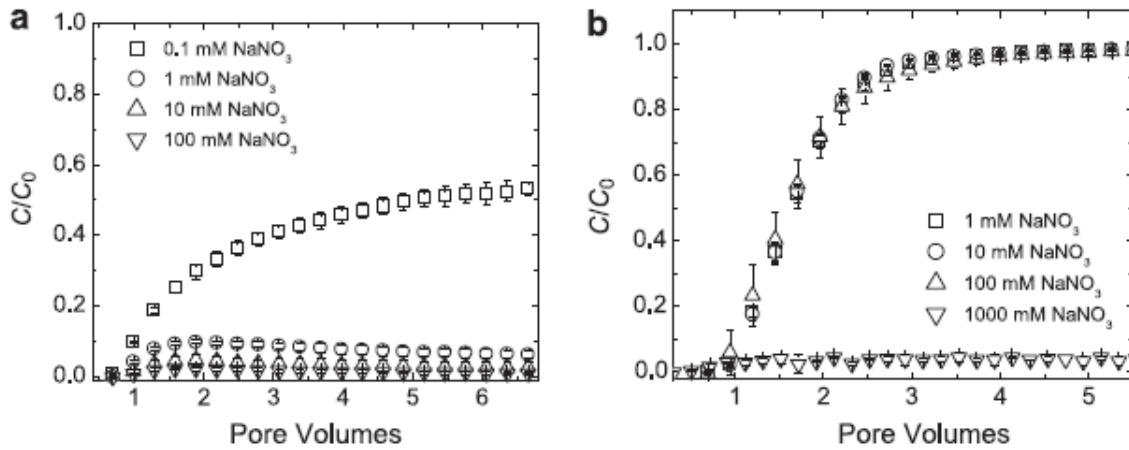


Figure 11 : Courbes de restitution à pH 7 pour a) les nanoparticules d'oxyde de titane et b) pour les nanoparticules d'oxyde de titane recouvertes d'une couche de polymère (Petosa & al., 2012)

Godinez & Darnault (2011) ont mis en évidence l'existence de pics de lessivage liés à la remobilisation de nanoparticules déposées à une certaine distance de la surface du collecteur (présence d'un deuxième minimum d'énergie). La Figure 12 montre la présence d'un pic situé après la fin de la phase d'injection des nanoparticules (10 V.P.), pendant la phase d'injection d'eau désionisée. Le pic est plus prononcé pour le débit spécifique le plus faible : 4.84×10^{-4} m/s (cf. Tableau 3). La présence de surfactant modifie également l'amplitude de ce pic. L'addition de surfactant non-ionique accentue fortement le dépôt réversible des nanoparticules dans le deuxième minimum d'énergie (Godinez & Darnault, 2011). Solovitch & al. (2010) observent également un pic de lessivage après la fin de la phase d'injection des nanoparticules pour une force ionique de 10^{-1} M (cf. Figure 8 b).

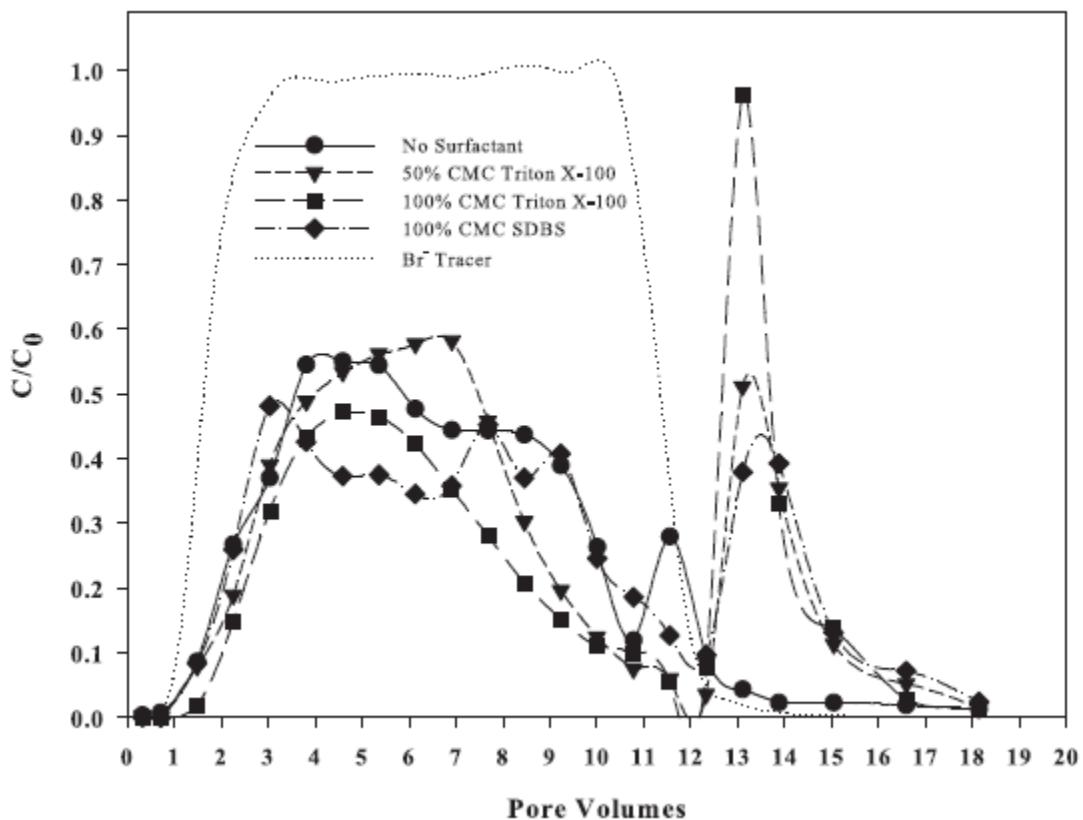


Figure 12 : Courbes de restitution adimensionnelles des nanos-TiO₂ sans surfactant, avec un surfactant non-ionique (Triton X-100) et avec un surfactant anionique (SDBS) à pH 9 et pour un débit spécifique de $4.83 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (Godinez & Darnault, 2011)

Chowdhury & al. (2011) ont déterminé les courbes de rétention des nanoparticules dans la colonne. Selon la théorie classique de la filtration, le dépôt des nanoparticules décroît avec la distance parcourue et les profils de rétention devraient avoir l'allure d'une distribution exponentielle. La Figure 13 montre que c'est bien le cas de tous les profils à pH 5. Par contre, pour un pH de 7, la partie supérieure des profils s'éloigne des profils théoriques indiquant la présence de phénomènes de rétention, tels que l'agglomération et le *straining*, qui ne sont pas pris en compte par la théorie classique de la filtration (Chowdhury & al., 2011).

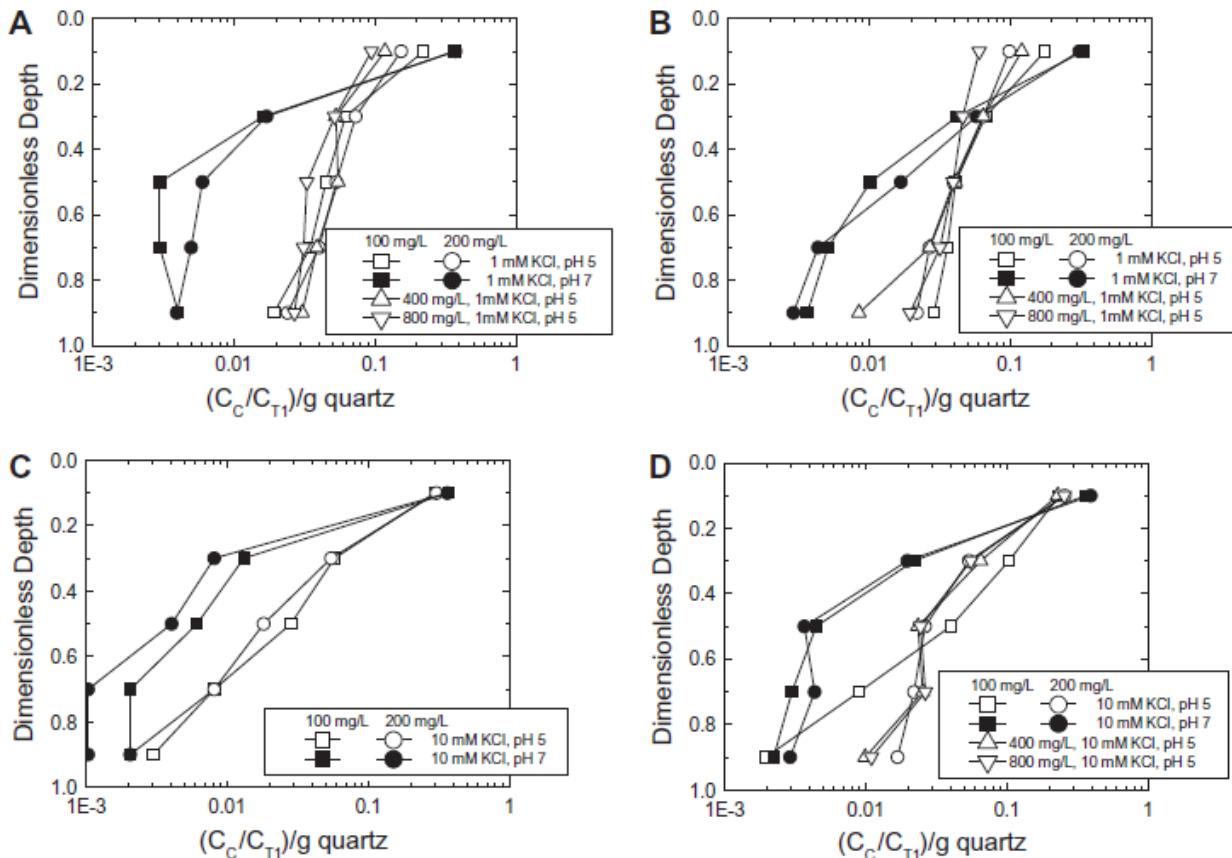


Figure 13 : Courbes de rétention des nanoparticules d'oxyde de titane dans la colonne en fonction du pH et de la concentration en nanoparticules à l'entrée a) pour une force ionique de 1 mM KCl et un débit de 2 ml/min ($q = 1.9 \times 10^{-4}$ m/s), b) pour une force ionique de 1 mM KCl et un débit de 10 ml/min, c) pour une force ionique de 10 mM KCl et un débit de 2 ml/min et b) pour une force ionique de 10 mM KCl et un débit de 10 ml/min. C_c représente la concentration en nanoparticules déposées dans la colonne et C_{T1} est la concentration totale de la suspension injectée (Chowdhury & al., 2011)

Ben-Moshe & al. (2010) ont comparé la mobilité de quatre types de nanoparticules d'oxydes métalliques en fonction de différents paramètres (pH, force ionique, présence d'acides humiques et vitesse du fluide). Ils concluent que les nanoparticules d'oxyde de titane sont les plus mobiles, celles d'oxyde de cuivre le sont un peu moins et celles d'oxyde de fer et de zinc sont les moins mobiles. D'autre part, les nanoparticules d'oxyde de titane sont celles qui mettent le plus de temps pour traverser la colonne. En effet, le pic ainsi que l'extrémité droite de la courbe de restitution des nanoparticules de TiO_2 sont décalés (cf. Figure 14). Les nanoparticules d'oxyde de titane forment de plus petits agrégats en solution que les autres nanoparticules. Dès lors, ces premières peuvent parcourir un plus grand réseau de pores, allongeant ainsi leur trajet et temps de résidence dans la colonne (Ben-Moshe & al., 2010).

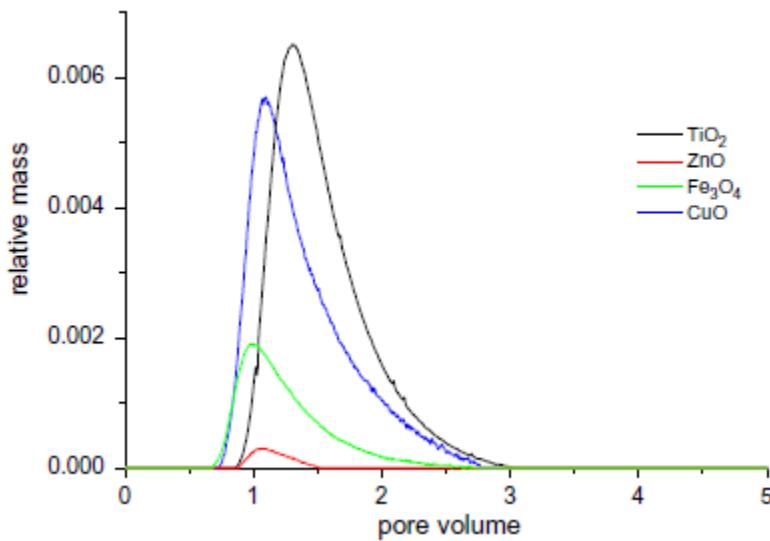


Figure 14 : Courbes de restitution pour quatre types de nanoparticules d’oxydes métalliques (Fe_3O_4 , TiO_2 , CuO et ZnO) à un pH de 7, une force ionique de 0.01 M et un débit de 5 ml/min ($q = 8.7 \times 10^{-5}$ m/s). Les taux de récupération des nanoparticules à la sortie de la colonne sont les suivants : 62% pour TiO_2 , 52% pour CuO , 16% pour Fe_3O_4 et 1.4% pour ZnO (Ben-Moshe & al., 2010)

Les nanoparticules d’oxyde de titane sont également très mobiles dans des colonnes de sable non-saturé. Pour une force ionique de 1 mM, les courbes de restitution dans des conditions non-saturées (degré de saturation de 70%) et saturées se superposent presque (cf. Figure 15 a). La présence d’air semble avoir peu d’impact sur le transport des nanoparticules. Pour une force ionique de 10 mM, la courbe de restitution des nanoparticules dans un milieu non-saturé est décalée vers la droite par rapport à la courbe de restitution dans un milieu saturé (cf. Figure 15 b). Etonnement, pour une force ionique de 50 mM (favorable à la rétention des nanoparticules), le taux de récupération des nanoparticules à la sortie de la colonne est plus élevé dans le cas d’un milieu non-saturé ($26.7 \pm 1.3\%$) que dans le cas d’un milieu saturé ($15.3 \pm 0.8\%$) (cf. Figure 15 c) (Fang & al., 2013).

Fang & al. (2013) ont utilisé un modèle cinétique qui simule deux types de sites d’adsorption (deux variables décrivent le dépôt) pour modéliser le transport des nanoparticules d’oxyde de titane dans des colonnes non-saturées et dans des colonnes saturées (cf. Figure 15 et équations (25) et (26)). La première variable tient compte de la fixation des nanoparticules sur les grains de sable tandis que la deuxième représente le dépôt par *straining* dans les pores trop étroits. Les valeurs des paramètres, obtenues en ajustant des courbes analytiques aux courbes expérimentales, ont permis d’expliquer les phénomènes de rétention des nanoparticules avec succès.

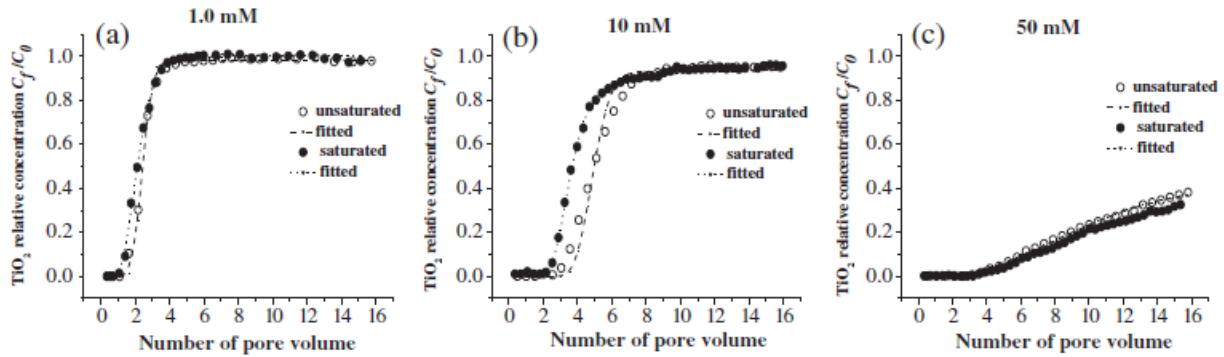


Figure 15 : Courbes de restitution expérimentales (points) et ajustées (lignes pointillées) des nanoparticules d'oxyde de titane dans des conditions saturées (saturation en eau de 1) et non-saturées (saturation en eau de 0,7) à pH=7.1 pour différentes forces ioniques ; a) 1 mM, b) 10 mM et c) 50 mM. Le volume de pore utilisé pour les colonnes non-saturées est le vrai volume de pore tandis que pour les colonnes saturées, le volume de pore a été multiplié par 0.7 (Fang & al., 2013)

3.3. Conclusions

Comme nous l'avons déjà abordé, notre objectif est de développer des nano-traceurs dans le but de caractériser des formations géologiques in-situ. Le but ultime est donc d'injecter une suspension de nanoparticules de TiO_2 qui pourra être transportée dans les milieux poreux, c'est-à-dire dans les conditions physico-chimiques (pH, FI,...) des eaux souterraines naturelles. Les eaux souterraines ont une valeur moyenne de pH comprise entre 6 et 8.5. La force ionique d'une eau souterraine est fonction de nombreux paramètres, notamment de la composition chimique et minéralogique du sol traversé et du temps de résidence. Une eau de ruisseau s'écoulant sur des roches peu solubles (par exemple du granite) aura une force ionique d'environ 10^{-4} M tandis qu'une eau souterraine s'écoulant dans un environnement calcaire aura une force ionique de l'ordre de 10^{-2} M (Stumm & Morgan, 1981). Les gammes de valeurs de forces ioniques étudiées dans les articles repris dans cette synthèse sont donc bien représentatives des forces ioniques rencontrées dans les eaux naturelles.

Le Tableau 4 reprend les effets de quelques paramètres importants sur le transport, l'agrégation et le dépôt de nanoparticules dans les milieux poreux. Ces effets sont également valables pour des nanoparticules autres que les nanoparticules d'oxyde de titane.

Un premier problème peut déjà être soulevé. Le point isoélectrique des nanoparticules d'oxyde de titane est généralement compris entre pH 5 et pH 7. Or, pour avoir une suspension de nanoparticules stable pouvant être transportée dans les eaux souterraines, il faut que la valeur du pH de l'eau souterraine et la valeur du pH correspondant au point isoélectrique soient différentes (cf. Tableau 4). Dès lors, dans le cadre de ce travail, il s'agira d'obtenir une suspension stable de nanoparticules et de réaliser avec celle-ci des essais de traçage sur colonne en laboratoire même si la valeur de pH de cette suspension n'est pas comprise entre 6 et 8.5. Par la suite, le but sera de se rapprocher le plus possible des conditions physico-chimiques rencontrées in-situ.

	Transport	Agrégation	Dépôt
$ \text{pH}-\text{pH}_{\text{iso}} \nearrow$	++	--	- / + (dépend de l'interaction collecteur – nanoparticule)
Force ionique \nearrow	--	+	++
Quantité de nanoparticules \nearrow	+	+ (concentration \nearrow) 0 (concentration identique)	- (<i>blocking</i>) + (<i>ripening</i>)
Taille des agglomérats de nanoparticules \nearrow	-	0	+ (sable) + + (argile)
Taille des grains de sol \nearrow	++	0	--
Débit spécifique \nearrow	+	0	-
Contenu en COD (acides humiques,...) \nearrow	+	-	-

Tableau 4 : Influence de certains facteurs clés sur le transport, l'agrégation et le dépôt des nanoparticules dans les milieux poreux. ++ : effet très positif, + : effet positif, 0 : pas d'effet ou effet inconnu, - : effet négatif, -- : effet très négatif. \nearrow = augmenter et pH_{iso} = valeur de pH au point isoélectrique.

4. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TiO₂

4.1. Introduction

Les nanoparticules d'oxyde de titane ont été synthétisées selon un procédé sol-gel en phase aqueuse développé par Charlène Malengreux au cours de sa thèse de doctorat (2013) sur base des travaux de Bartlett & al. (1998). Ce procédé a été choisi car il présente l'avantage de synthétiser des nanoparticules de petite taille (6 – 7 nm) et surface spécifique élevée (184 – 275 m²/g) en milieu aqueux. A titre de comparaison, la taille moyenne des particules et la surface spécifique du TiO₂ P25 de Aerioxide® sont respectivement 21 nm et 50 ± 15 m²/g (Aerosil, 2013). Par ailleurs, le fait de synthétiser ses propres nanoparticules permet de jouer sur les proportions des réactifs et de changer, par exemple, la taille des nanoparticules. D'autre part, il serait également envisageable, dans le cadre d'un travail ultérieur, de fonctionnaliser les nanoparticules synthétisées pour les stabiliser d'avantage ou les rendre fluorescentes dans le visible.

Les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X pour déterminer la phase cristalline synthétisée ainsi que la taille moyenne des cristallites. L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote donne des indications concernant la porosité du solide et permet de calculer sa surface spécifique. Une image des nanoparticules est obtenue par TEM. La stabilité des suspensions en fonction du pH a été évaluée par la mesure du potentiel zéta et du diamètre hydrodynamique. Sur base de ces résultats, une suspension a été choisie et sa stabilité a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV – visible. A partir de toutes ces informations, une suspension stable de nanoparticules a été préparée et caractérisée. Le titane de cette suspension (préalablement minéralisée) et a été dosé par ICP-AES. Les spectres d'absorption de la suspension stable ainsi que des dilutions préparées à partir de cette dernière ont été mesurées par absorption UV – visible à 330 nm afin de vérifier la possibilité d'établir une droite de calibration.

4.2. Synthèse des nanoparticules

Une méthode de type sol-gel a été utilisée pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde de titane. Les réactifs nécessaires à la synthèse des nanoparticules sont les suivants : du tétraisopropoxyde de titane TIPT 97+% (Alfa Aesar®), de l'acide acétique HAc (Fisher Scientific®), de l'acide nitrique HNO₃ > 62 % (Acros Organics®) et de l'eau Milli-Q (Millipore®).

L'acide acétique est ajouté au tétraisopropoxyde de titane sous agitation vigoureuse. Un précurseur alcoxyde modifié est ainsi produit. Ce dernier est ensuite ajouté à une grande quantité d'eau en agitant doucement. Un précipité blanc sédimente rapidement. Le précipité est rincé trois fois avec de l'eau Milli-Q pour éliminer l'acide acétique, l'alcool et les esters formés lors de la réaction. Une fois rincé, le produit aggloméré est agité énergétiquement. Dans le but d'obtenir un sol bien dispersé, une faible

quantité d'une solution d'acide nitrique 0.1 M est ajoutée sous agitation vigoureuse à 45°C en veillant à bien couvrir le berlin pour éviter toute évaporation. Ce processus de peptisation dure toute la nuit. Après peptisation, on obtient un sol translucide de couleur bleutée. Le sol, protégé de la poussière, a été séché sous un flux d'air à température ambiante pendant trois jours. Un xérogel est obtenu. Pour de plus amples informations concernant la synthèse, le lecteur peut se référer à thèse de doctorat de Charline Malengreaux (2013).

4.3. Caractérisation des nanoparticules

4.3.1. Diffraction des rayons X

Un rappel théorique relatif à la diffraction des rayons X est repris en annexe (page 103).

Un diffractomètre pour poudres Siemens D5000 a été utilisé. L'intensité de photons X diffractés a été mesurée pour un angle ($2\Theta_i$) allant de 15 à 65° par pas de 0.02° et un temps de mesure par pas de 2 secondes.

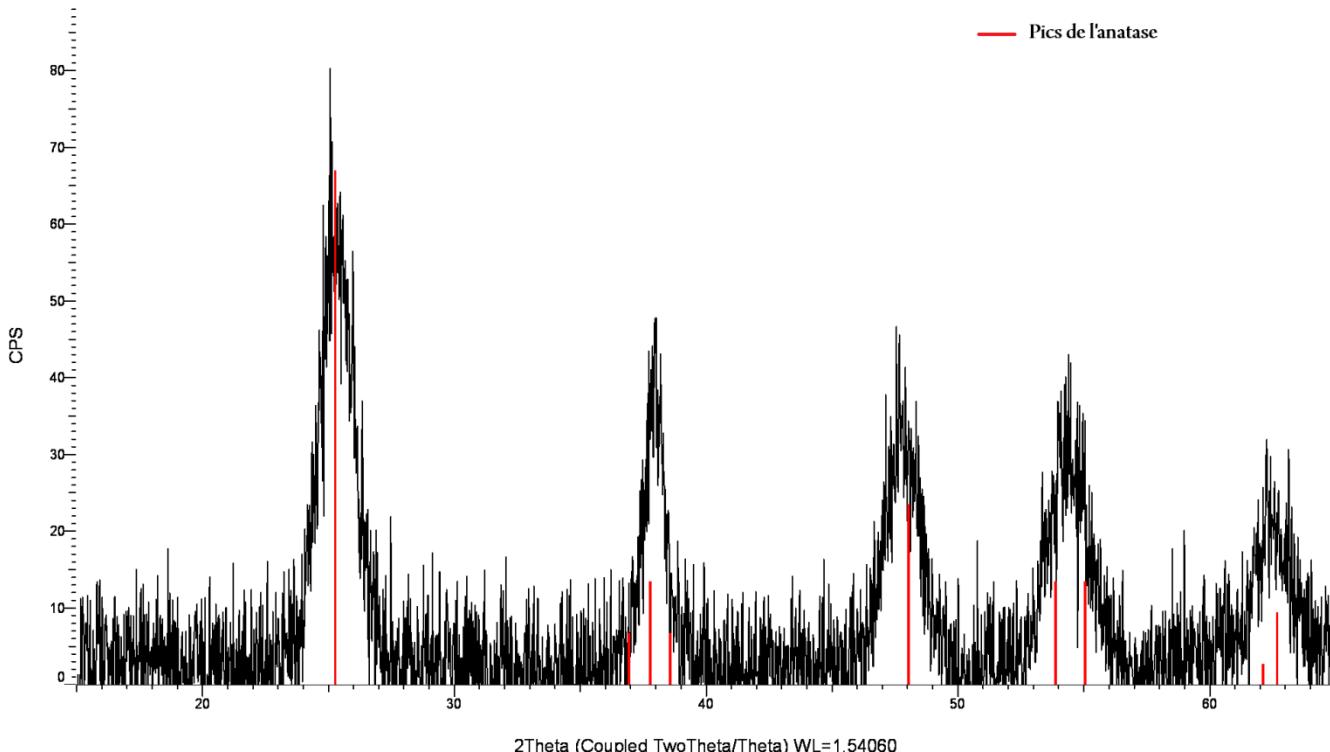


Figure 16 : Intensité des photons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction $2\Theta_i$ après soustraction du fond. CPS = counts per seconds et WL = wavelength (Å) = longueur d'onde (Å) du faisceau (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre).

La caractérisation par diffraction des rayons X montre que la phase synthétisée est l'anatase (cf. Figure 16).

La taille moyenne des cristallites L_c est donnée par la loi de Scherrer. Le pic principal de l'anatase est celui correspondant à $2\theta_i = 25.281^\circ$, sa largeur à mi hauteur vaut 1.260° . Dès lors, sachant que le faisceau monochromatique correspond à la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre, la taille moyenne des cristallites vaut :

$$L_c = \frac{0.89 \times 0.15406}{1.260 \times \pi \times \cos\left(\frac{25.281}{2}\right)} = 7 \text{ nm}$$

4.3.2. Analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote

Un rappel théorique relatif à l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote est repris en annexe (page 104).

Un appareil SORPTOMATIC 1900 a été utilisé. Le fonctionnement de l'appareil repose sur la méthode volumétrique (mesure de pression avant contact avec le solide et après contact une fois l'équilibre atteint). Le dégazage de l'échantillon a été accompli à une température de 70°C pendant 48 heures. Le poids de l'échantillon après dégazage vaut 0.4181 g. Un blanc à l'hélium a été effectué avant de déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote.

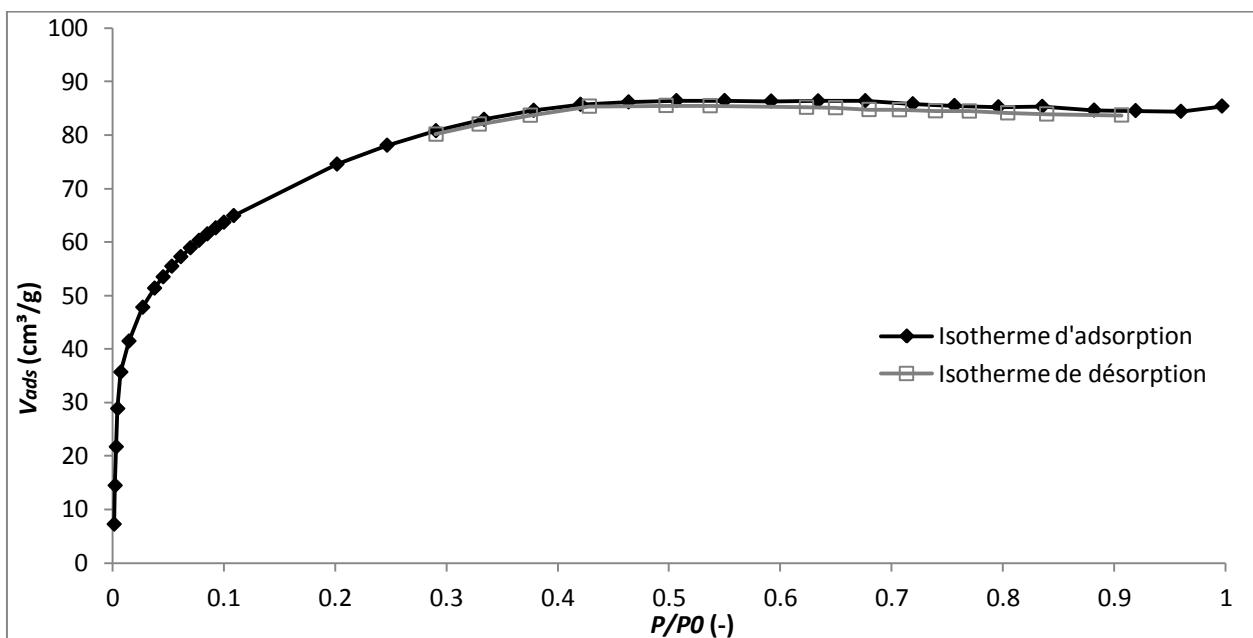


Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption des nanoparticules synthétisées

La Figure 17 montre que l'isotherme d'adsorption est de type I, c'est-à-dire que le solide est non poreux ou possède des pores inférieures à 25 Å (micropores). Le phénomène d'hystérésis d'adsorption – désorption est absent. Ceci confirme que le solide ne contient que des micropores.

La surface BET obtenue vaut $277 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$. Notons que dans le cas d'un solide microporeux, la surface BET n'a plus de signification physique car la taille des molécules adsorbées est comparable à la taille des pores. Toutefois, il est de pratique courante de considérer que la notion de couche monomoléclaire (et donc de surface BET) est toujours applicable pour des solides microporeux. Une autre option consiste à remplacer dans l'équation (38) (cf. Annexe 2 page 104) ν_m par le volume des micropores ν_0 obtenu par la théorie de Dubinin (Lecloux, 1971). Une surface spécifique de $342 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ est alors obtenue.

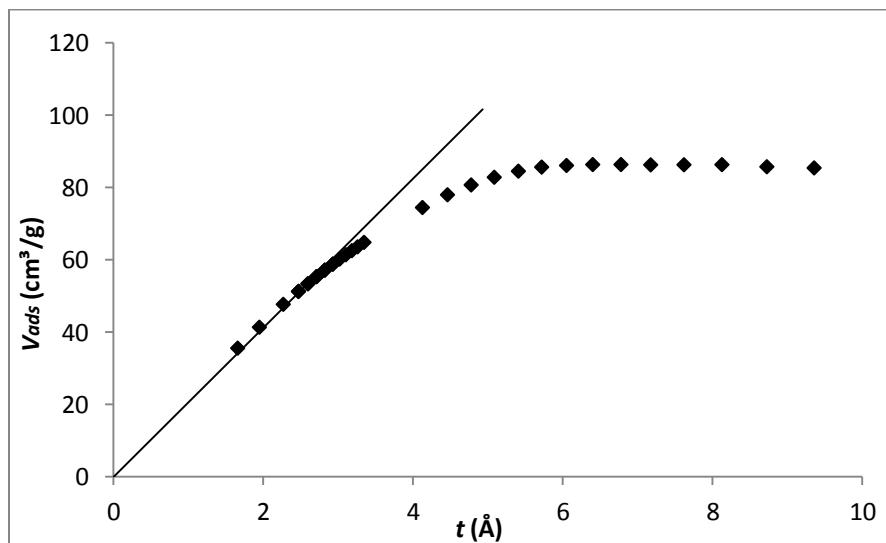


Figure 18 : Diagramme – t de BOER, t est l'épaisseur de la couche adsorbée pour une valeur de $\frac{P}{P_0}$ en l'absence de condensation capillaire

Le volume des pores est égal au volume de vapeur adsorbé à la pression de saturation de l'azote exprimée en cm^3 de liquide par g d'adsorbat, il vaut $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume des micropores est obtenu en exprimant ν_0 en cm^3 de liquide par g d'adsorbat, il vaut $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le solide étudié est donc uniquement microporeux. Cela est confirmé par l'allure du diagramme t de Boer (cf. Figure 18) : lorsque la pression augmente, le volume adsorbé devient inférieur au volume indispensable pour former la couche d'épaisseur t , c'est-à-dire que la surface accessible à la vapeur diminue avec l'adsorption (cas des solides microporeux). Par ailleurs, la Figure 18 montre que le volume adsorbé atteint un palier horizontal qui indique l'absence de pores de grandes dimensions.

Le diamètre des particules peut être évalué à partir de la surface spécifique obtenue par adsorption-désorption d'azote si on fait l'hypothèse que les particules sont sphériques et non poreuses (équation 28) :

$$\frac{d_p}{6} = \frac{\left(\frac{1}{\rho_{anatase}}\right)}{S_{BET}} \quad (28)$$

où $\rho_{anatase}$ est la masse volumique de l'anatase ($3.89 \times 10^6 \text{ g/m}^3$). Dans notre cas, d_p vaut 6 nm. La taille des particules déterminée par la formule (28) est identique à celle des cristallites calculée par la formule de Scherrer (cf. section 4.3.1). La Figure 19 représente schématiquement l'agencement des nanoparticules de dioxyde de titane. Chaque particule est non poreuse et la présence de micropores provient du positionnement des particules les unes par rapport aux autres (Malengreaux, 2013).

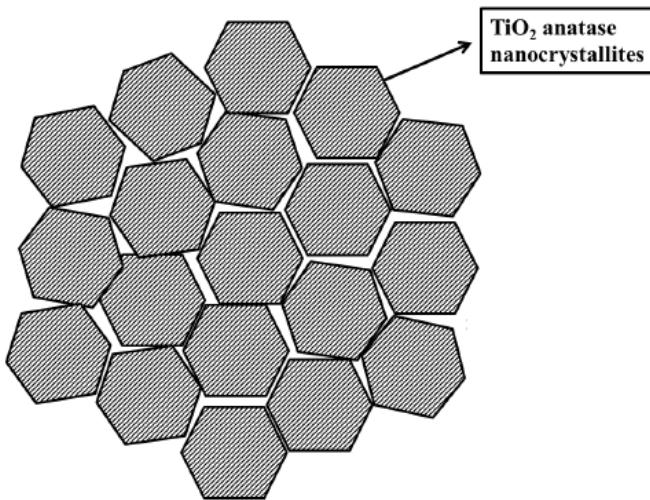


Figure 19 : Représentation schématique des nanoparticules de TiO_2 , modifié d'après (Malengreaux, 2013)

4.3.3. Observation des nanoparticules au TEM

Un rappel théorique relatif au fonctionnement du microscope électronique à transmission (TEM) est repris en annexe (page 106).

Quelques gouttes d'une suspension de nanoparticules dans de l'isopropanol pur à 99.5 % ont été déposées sur une grille TEM. Un appareil Jeol 200 CX (200 kv) a été utilisé pour visualiser les nanoparticules.

La Figure 20 montre une image d'un agrégat de nanoparticules de grande taille (gauche) ainsi qu'un ensemble de petits agrégats et de nanoparticules isolées (droite). Les nanoparticules isolées sont de petite taille (5 à 8 nm) et elles ont une forme approximativement sphérique. La résolution du TEM ne permet pas d'en tirer plus d'informations.

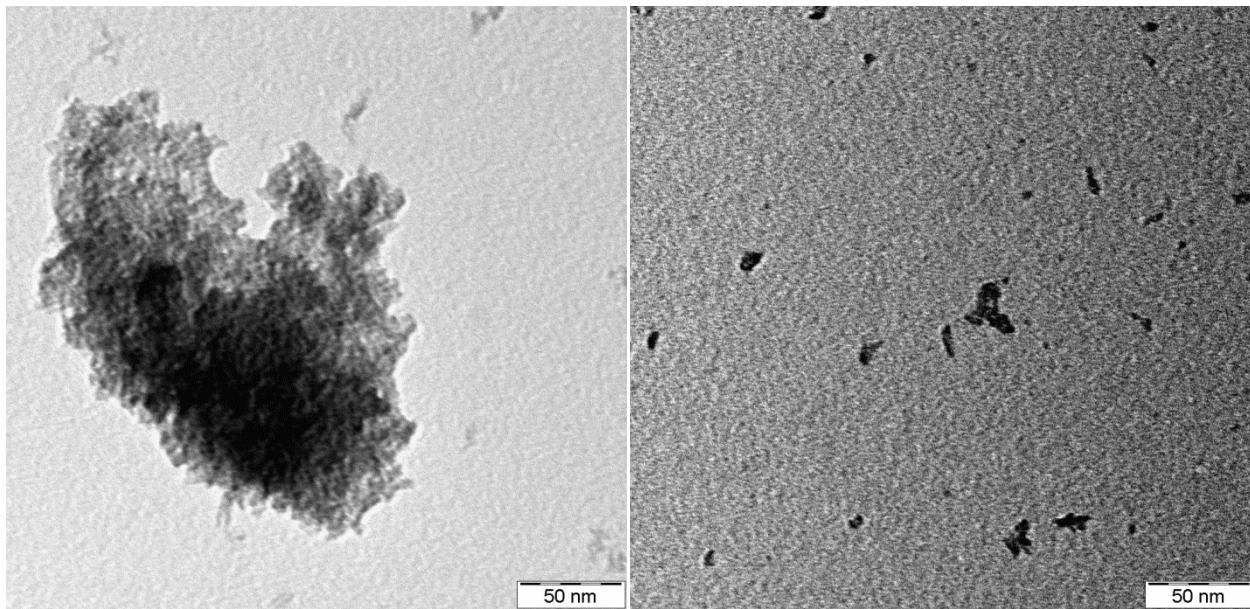


Figure 20 : Images des nanoparticules d'oxyde de titane obtenues par TEM (grossissement de 245 000 X)

4.3.4. Détermination du point isoélectrique

Un rappel théorique relatif à la mesure du potentiel zêta est repris en annexe (page 107).

Un appareil DelsaNano C de Beckman Coulter® a été utilisé. Pour déterminer le point isoélectrique, sept suspensions de nanoparticules de TiO_2 ont été préparées ($[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0.1\text{M}$). Le pH de chaque suspension a été ajusté aux différentes valeurs suivantes : 0.9, 2.1, 4, 5.9, 7.9, 10 et 11.9. Une force ionique de 0.1M a été imposée à chaque suspension pour que l'ajout d'ions (Na^+ et Cl^-) liés à l'ajustement du pH (par ajout d'HCl ou d'NaOH) ne modifie que très peu la force ionique initiale. La mesure du potentiel zêta de chaque suspension a été répétée trois fois pour permettre le calcul d'une moyenne et d'un écart type.

Le graphique du potentiel zêta en fonction du pH est repris à la Figure 21. Le point isoélectrique des nanoparticules synthétisées est situé entre $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 6.6$. En théorie, plus on s'éloigne du point isoélectrique et plus la valeur absolue du potentiel zêta est grande. Ceci n'est pas le cas pour $\text{pH} = 0.9$ et $\text{pH} = 11.9$ car, pour atteindre ces pH, des quantités importantes d'acide (HCl) ou de base (NaOH) ont dû être ajoutées. Ainsi, la force ionique (0.1 M NaNO_3) a été augmentée car la quantité d'ions Na^+ ou Cl^- ajoutée est non-négligeable par rapport à la quantité de Na^+ et NO_3^- déjà présente en solution. L'augmentation de la force ionique diminue la valeur absolue du potentiel zêta et la stabilité de la suspension. En effet, plus la force ionique augmente, plus la diffusion dans la solution diminue entraînant une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et de la hauteur de la barrière d'énergie du profil DLVO (cf. section 2.1.3).

Il est également important de noter que lors de la synthèse des nanoparticules, des réactifs acides ont été ajoutés. Le sol obtenu a été séché à température ambiante sous un flux d'air continu. La totalité

de l'acide présent n'a pas été évaporé. Dès lors, lorsqu'une quantité importante de nanoparticules est remise en solution (comme par exemple dans notre cas où $[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$), le pH de la solution est acide (de l'ordre de pH=2.2). Ceci pourrait expliquer pourquoi les suspensions basiques présentent des valeurs absolues du potentiel zéta plus faibles que les suspensions acides. En effet, les suspensions basiques ont vu leur force ionique augmenter suite à l'ajout de NaOH.

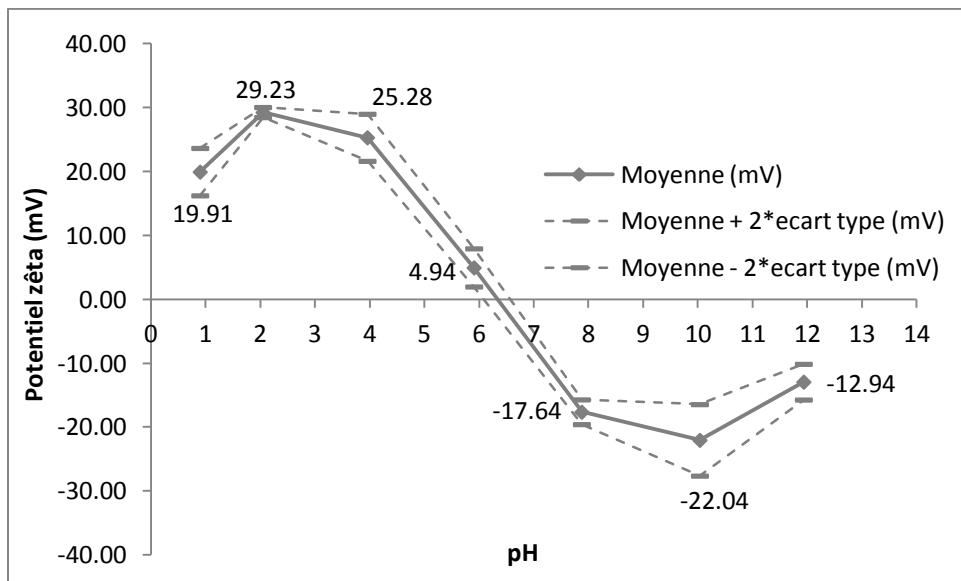


Figure 21 : Graphique du potentiel zéta en fonction du pH permettant la localisation du point isoélectrique. Le potentiel zéta a été mesuré pour des suspensions dont $[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0.1\text{M}$. La mesure du potentiel zéta de chaque suspension a été répétée trois fois pour permettre le calcul d'une moyenne et d'un écart type.

Les suspensions sont d'autant plus stables que la valeur du potentiel zéta est élevée. La Figure 21 montre que les suspensions les plus stables sont celles dont le pH est très acide ($\text{pH} < 4$). Visuellement, ces solutions sont translucides et présentent une couleur bleutée (cf. Figure 22). Remarquons que la mesure du potentiel zéta de la suspension de nanoparticules à pH 0.9 parait erronée car cette suspension semble plus stable que celle à pH 2.1 (cf. Figure 22). Ces résultats sont confirmés par les valeurs de diamètres hydrodynamiques donnés par les mesures DLS à la section suivante.



Figure 22 : Stabilité des suspensions de nanoparticules d'oxyde titane en fonction du pH (indiqué en noir sur les pots en verre). $[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0.1\text{M}$.

4.3.5. Analyse du diamètre hydrodynamique des particules en suspension par DLS

Un rappel théorique relatif à la mesure du diamètre hydrodynamique par DLS est repris en annexe (page 108).

Un appareil DelsaNano C de Beckman Coulter® a été utilisé. Le diamètre hydrodynamique a été mesuré pour chacune des suspensions de nanoparticules préparées pour déterminer le point isoélectrique (cf. Figure 22). La mesure de la distribution d'intensité de chaque suspension a été répétée trois fois. Elle n'a pas été mesurée pour la suspension à pH 5.9 car cette dernière est trop instable (trop proche du point isoélectrique), ni pour celle à pH 11.9 car la force ionique de cette dernière est beaucoup plus élevée que celle des autres suspensions.

pH de la suspension	Pic principal : moyenne	Pic principal : écart type moyen	Pic secondaire : moyenne	Pic secondaire : écart type moyen
0.9	32 ± 1 nm	18 ± 1 nm	-	-
2.1	100 ± 2 nm	45 ± 2 nm	-	-
4	$2\ 313 \pm 572$ nm	$1\ 077 \pm 342$ nm	$212\ 106 \pm 40\ 556$ nm	$188\ 038 \pm 76\ 831$ nm
7.9	$87\ 768 \pm 3\ 682$ nm	$16\ 071 \pm 819$ nm	-	-
10	$4\ 014 \pm 977$ nm	$1\ 033 \pm 446$ nm	$206\ 913 \pm 42\ 979$ nm	$105\ 822 \pm 43\ 107$ nm

Tableau 5 : Diamètres hydrodynamiques mesurés par DLS (valeur \pm écart type). $[\text{TiO}_2] = \pm 10$ g/l et $[\text{NaNO}_3] = 0.1$ M.

Le Tableau 5 reprend les distributions d'intensité des suspensions de nanoparticules en fonction du pH pour une force ionique de 0.1 M et une concentration en oxyde de titane d'environ 10 g/l. Le pic principal correspond aux diamètres hydrodynamiques du plus grand nombre de nanoparticules (ou d'agrégats de nanoparticules). Les suspensions les plus stables sont celles dont les diamètres hydrodynamiques des agrégats de nanoparticules sont les plus petits. Les agrégats se forment d'autant plus facilement que les nanoparticules sont peu chargées électriquement. Dès lors, plus le potentiel zéta est faible en valeur absolue (plus on est proche du point isoélectrique) et plus la taille des agrégats augmente. Remarquons que les mesures DLS confirment que la mesure du potentiel zéta de la suspension de nanoparticules à pH 0.9 parait erronée car le diamètre hydrodynamique moyen de cette suspension est inférieur à celui de la suspension à pH 2.1 (Tableau 5).

La Figure 23 (haut) montre qu'à un pH de 10, la suspension de nanoparticules présente deux tailles de particules. La distribution de diamètres en nombre indique que les petites particules sont les plus nombreuses. C'est pourquoi la suspension à pH 10 est plus stable que celle à pH 7.9.

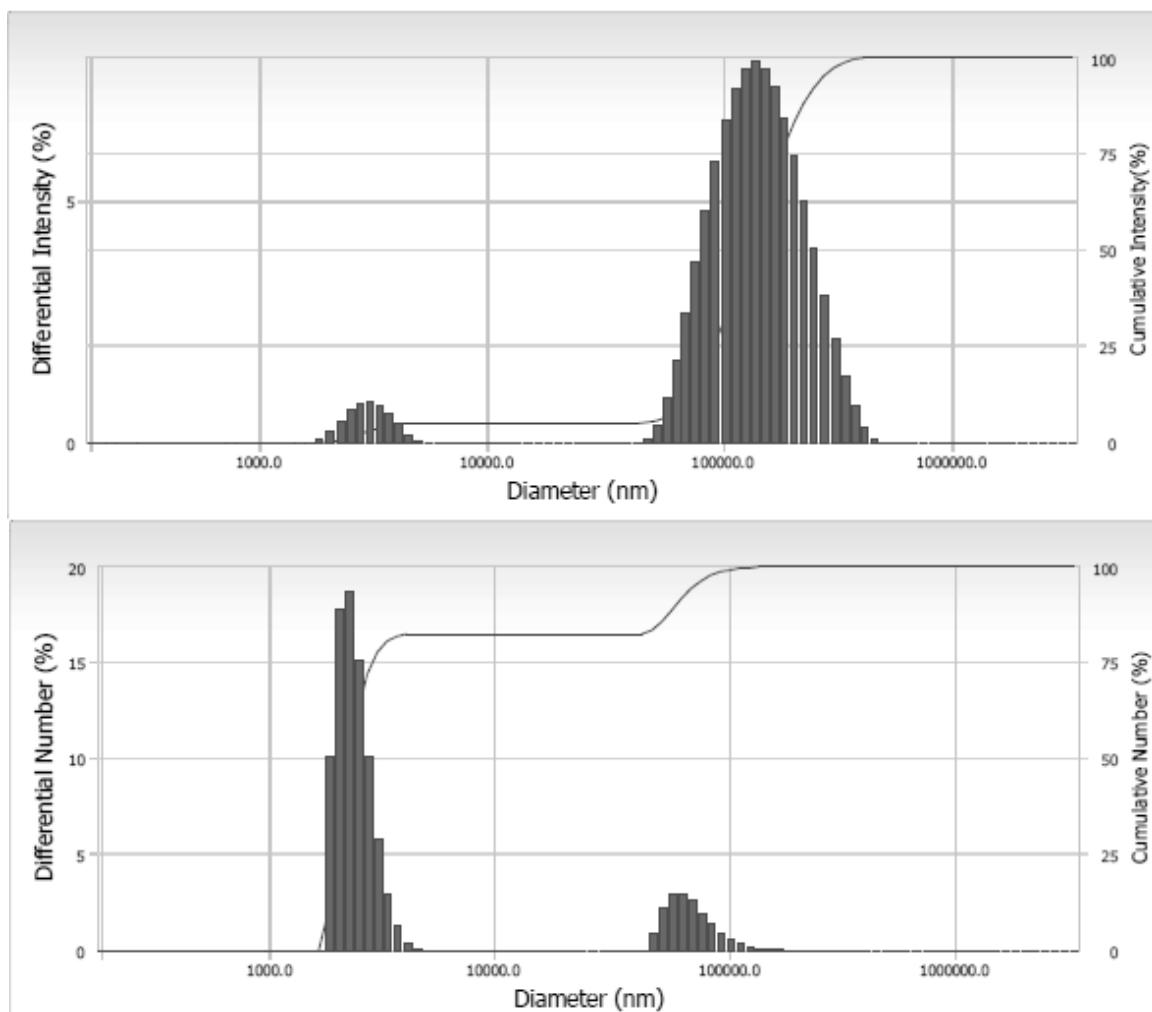


Figure 23 : Distribution d'intensité (haut) et de nombre (bas) des nanoparticules en suspension aqueuse à pH = 10. $[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$.

4.3.6. Spectroscopie d'absorption moléculaire UV - visible

Un rappel théorique relatif à la spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible est repris en annexe (page 109).

Le spectrophotomètre utilisé est un Genesys 10S UV-Vis Spectrophotometer de Thermo Scientific.

Les spectres d'adsorption de la Figure 24 ont été mesurés à l'aide de cuvettes en quartz Suprasil® Hellma® (plage spectrale allant de 200 nm à 2500 nm) sur les suspensions de nanoparticules préparées pour déterminer le point isoélectrique (cf. Figure 22). Toutes les suspensions présentent les valeurs d'absorbance les plus élevées dans l'UV (200 nm – 250 nm). La largeur de la bande interdite de l'anatase vaut 3.2 eV, les longueurs d'onde absorbée par le réseau cristallin sont égales ou inférieures à 388 nm (Li & al., 2009).

Par ailleurs, l'allure des spectres d'absorption change en fonction du pH et le spectrophotomètre indique des absorbances non nulles pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm à partir de pH 2 (cf. Figure 24). Ceci peut s'expliquer par la variation du diamètre hydrodynamique en fonction du pH. En effet, les particules colloïdales diffusent différemment la lumière en fonction de leur taille. Lorsque la taille des particules est très petite, c'est la diffusion de Rayleigh qui domine. L'intensité de la lumière diffusée est alors proportionnelle à $1/\lambda^4$. Pour des particules dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente, la diffusion de Mie domine. Plus la particule est grande et plus le ratio de la lumière diffusée vers l'avant sur la lumière diffusée vers l'arrière (rétrodiffusion) est grand (Di Meglio, 2007 ; Toda, 2008). Les diamètres hydrodynamiques des agrégats de nanoparticules sont plus grands que 1000 nm pour des pH supérieurs à 2. Pour ces suspensions, l'absorbance augmente pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. L'absorbance des suspensions proches du point isoélectrique (suspensions dont le pH vaut 4 et 5.9) est inférieure à celles des suspensions plus basiques (pH=7.9, pH=10 et pH=11.9) car la diffusion vers l'avant est plus importante. En effet, le diamètre hydrodynamique est plus grand près du point isoélectrique.

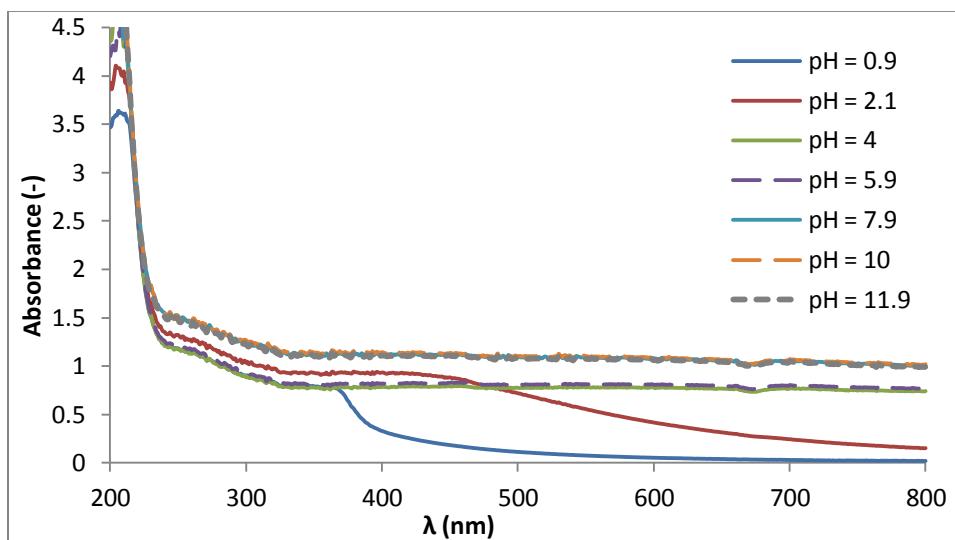


Figure 24 : Spectres d'adsorption des suspensions de nanoparticules d'oxyde de titane en fonction du pH pour $[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ mesurés à l'aide de cuvettes en quartz Suprasil® (plage spectrale allant de 200 nm à 2500 nm)

Au vu des résultats obtenus dans cette section et les sections précédentes, on peut conclure que les suspensions de nanoparticules sont stables à pH acide. Une des conditions nécessaires pour pouvoir établir une droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption moléculaire UV – visible est d'avoir une suspension la plus stable possible. Par ailleurs, il est également important d'avoir le moins de lumière parasite possible. Il faut donc réduire le phénomène de diffusion en ayant recours à des suspensions stables de faible concentration en TiO_2 . Pour les essais en colonne, il est préférable de travailler à des pH pas trop acides pour éviter d'endommager le matériel. Dès lors, nous avons décidé de travailler avec une suspension à pH 2.

La Figure 24 montre que la suspension à pH 2.1 ($[\text{TiO}_2] = \pm 10 \text{ g/l}$) n'est pas complètement stable car elle absorbe à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Il s'agit donc de déterminer en dessous de quelle concentration en TiO_2 une suspension à pH 2 est stable. Nous avons choisi de diluer 11 fois pour obtenir une concentration en TiO_2 d'environ 0.9 g/l. Pour vérifier la stabilité de cette suspension, l'absorbance en fonction du temps est mesurée pendant 48 heures. Une suspension est stable lorsque son spectre d'absorption ne change pas au cours du temps. En effet, la sédimentation des nanoparticules en suspension se traduit par une diminution de l'absorbance. Des cuvettes à usage unique semi-micro PMMA (plage spectrale allant de 280 nm à 800 nm) de VWR® ont été utilisées pour mesurer l'absorbance en fonction du temps car il n'est pas nécessaire d'avoir les valeurs d'absorbance en dessous de 280 nm pour juger de la stabilité des nanoparticules en suspension. La suspension a été secouée vigoureusement (manuellement) avant d'être placée dans le spectromètre.

Le spectre d'adsorption de la suspension de nanoparticules de TiO_2 à $\text{pH} = 2.1$ et $[\text{TiO}_2] = \pm 0.9 \text{ g/l}$ est repris à Figure 25. L'allure du spectre indique que la suspension est stable car l'absorbance est faible au-delà de 400 nm. Par ailleurs, le spectre d'absorption après 1 heure et 48 heures sont quasiment identiques. Ceci montre que le phénomène de sédimentation des nanoparticules est presque absent.

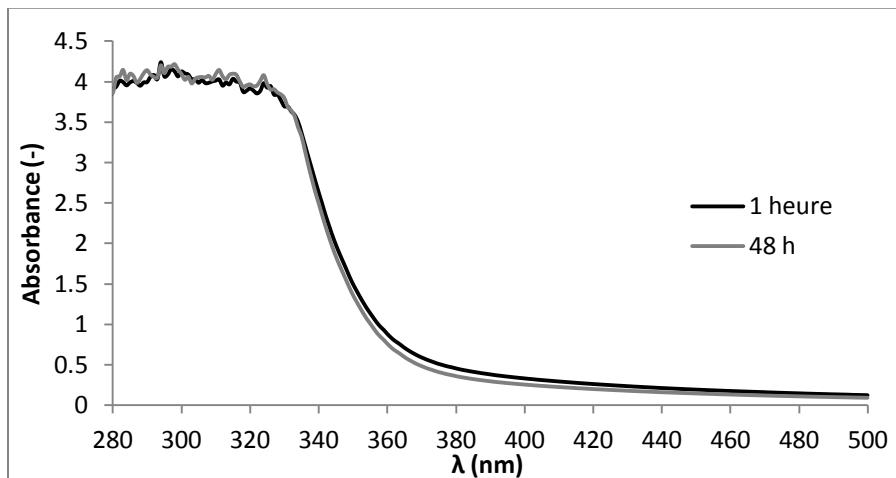


Figure 25 : Spectres d'adsorption de la suspension de nanoparticules de TiO_2 à $\text{pH} = 2.1$ et $[\text{TiO}_2] = \pm 0.9 \text{ g/l}$ après 1 heure et après 48 h mesuré à l'aide de cuvettes à usage unique semi-micro PMMA (plage spectrale allant de 280 nm à 800 nm)

La Figure 26 montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour deux longueurs d'ondes différentes. Ces deux longueurs d'onde ont été choisies sur base du spectre d'absorption de la suspension (cf. Figure 25). La première longueur d'onde (350 nm) est située sur la partie fortement décroissante du spectre d'absorption tandis que la deuxième (400 nm) est située sur la partie qui décroît beaucoup plus lentement. Pour ces deux longueurs d'ondes, l'absorption après 48 heures est très proche de celle après 1 heure. L'erreur relative à 350 nm est de 9 % après 48 heures et l'erreur relative à 400 nm est de 24 % après 48 heures. Il est donc préférable de choisir une longueur d'onde située sur la partie fortement décroissante du spectre pour établir la droite d'étalonnage.

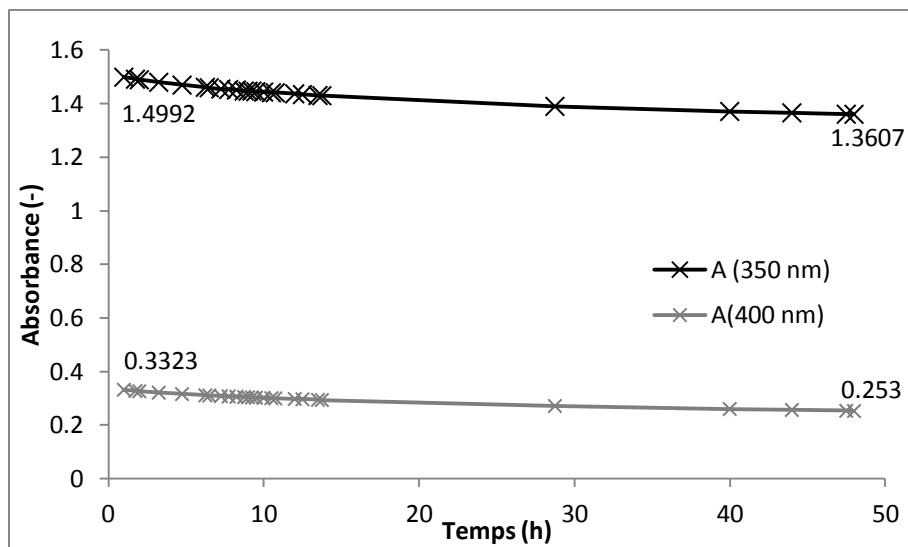


Figure 26 : Analyse de la stabilité par spectrométrie d'absorption UV – visible de la suspension de nanoparticules de TiO_2 à pH = 2.1 et $[\text{TiO}_2] = \pm 0.9 \text{ g/l}$

Nous pouvons donc conclure qu'à pH 2, les suspensions de nanoparticules dont la concentration en oxyde de titane est inférieure à 0.9 g/l sont stables pendant au moins 48 heures. Etant donné qu'une expérience de traçage en colonne durera moins de deux heures, nous pouvons supposer que les nanoparticules en suspensions resteront stables tout au long de l'expérience et que la concentration en TiO_2 des échantillons prélevés à la sortie de la colonne pourra être déterminée par spectrométrie d'absorption UV-visible.

4.3.7. Spectroscopie d'émission : ICP-AES

Un rappel théorique relatif à l'ICP-AES est repris en annexe (page 110).

Au vu des résultats obtenus dans la section précédente, une suspension de nanoparticules à pH 2 a été préparée. Dans le cadre d'un essai de traçage, le but est d'injecter une suspension dont la concentration en oxyde de titane est faible mais tout de même assez élevée que pour permettre de quantifier avec certitude la concentration en oxyde de titane dans les échantillons récoltés à la sortie de la colonne. Dès lors, nous avons préparé une suspension dont la concentration en oxyde de titane est d'environ 100 à 150 mg/l. Cette suspension ne contient pas de NaNO_3 car l'ajout de sel augmente la force ionique et diminue la stabilité de la suspension. La concentration en titane de cette suspension a été mesurée par ICP-AES (appareil Vista à torche axiale de Varian®), elle vaut 81.6 mg/l. Dans le cadre de ce travail, nous supposerons que tout le titane présent dans le xérogel synthétisé est sous forme de TiO_2 (anatase). Par ailleurs, nous considérons que la solubilité de l'anatase à pH 2 est négligeable. Cette hypothèse découle de la faible solubilité de l'anatase entre pH 2 et pH 10 (Gao & al., 2004). Dès lors, la concentration en oxyde de titane $[\text{TiO}_2]$ de la suspension préparée vaut :

$$[\text{TiO}_2] = [\text{Ti}] * \frac{\text{MM}_{\text{TiO}_2}}{\text{MM}_{\text{Ti}}} = 136.2 \text{ mg/l}$$

où MM_{TiO_2} est la masse molaire l'oxyde de titane (79.9 g/mol), MM_{Ti} est la masse molaire du titane (47.9 g/mol) et $[\text{Ti}]$ est la concentration en titane mesurée par ICP (81.6 mg/l).

4.4. Caractérisation de la suspension stable

Le potentiel zéta de la nouvelle suspension vaut 27.34 ± 0.75 mV. Cette valeur est inférieure de deux unités à celle calculée dans la section 5.3.4 pour la suspension à pH 2.1 ($[\text{TiO}_2] = \pm 10$ g/l) alors que la nouvelle suspension a une concentration inférieure en oxyde de titane. Ceci peut s'expliquer par les rayons hydrodynamiques mesurés sur la nouvelle suspension. Trois mesures DLS ont été effectuées, elles révèlent deux populations d'agrégats (cf. Figure 27). La première population a un diamètre hydrodynamique moyen de 82 ± 3 nm avec un écart type moyen de 45 ± 6 nm tandis que la deuxième population a un diamètre hydrodynamique moyen de 1403 ± 497 nm avec un écart type moyen de 341 ± 105 nm. La présence de la deuxième population d'agrégats expliquerait la diminution de la valeur du potentiel zêta.

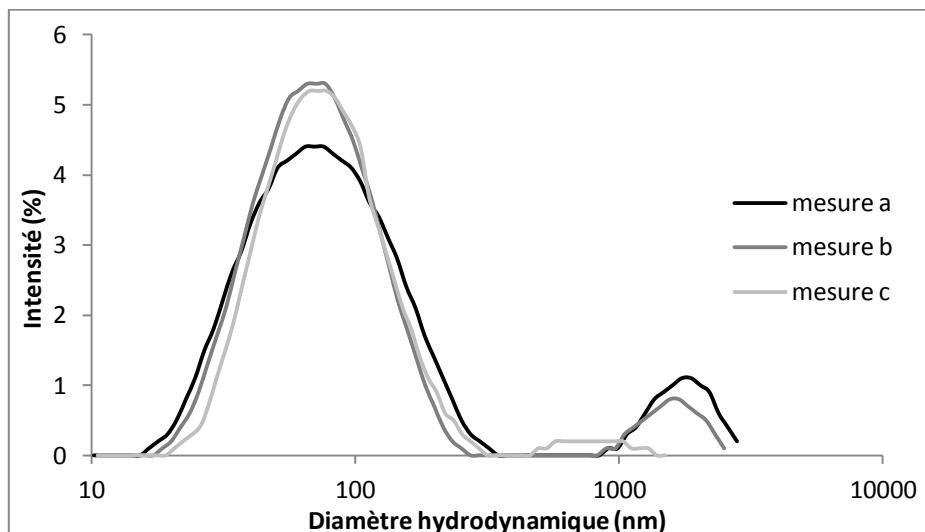


Figure 27 : Distribution d'intensité des nanoparticules en suspension aqueuse à pH = 2 et $[\text{TiO}_2] = 136.2 \text{ mg/l}$

Le spectre d'absorption UV-visible de cette suspension de nanoparticules est repris à la Figure 28. Nous devons choisir une longueur d'onde sur la partie fortement décroissante du spectre qui sera la longueur d'onde de référence pour l'établissement de la droite d'étalonnage. L'absorbance de cette suspension à 350 nm est faible. Dès lors, pour pouvoir établir une droite d'étalonnage sur une large

gamme de concentration en oxyde de titane, nous choisissons une longueur d'onde avec une absorbance plus élevée : 330 nm. Afin de vérifier la stabilité de la suspension, une mesure d'absorbance à 330 nm a été prise après sa préparation (0.836) et une deuxième a été prise 24 heures après (0.835). L'erreur relative à 330 nm est de 0.1 % après 24 heures, la suspension est donc bien stable.

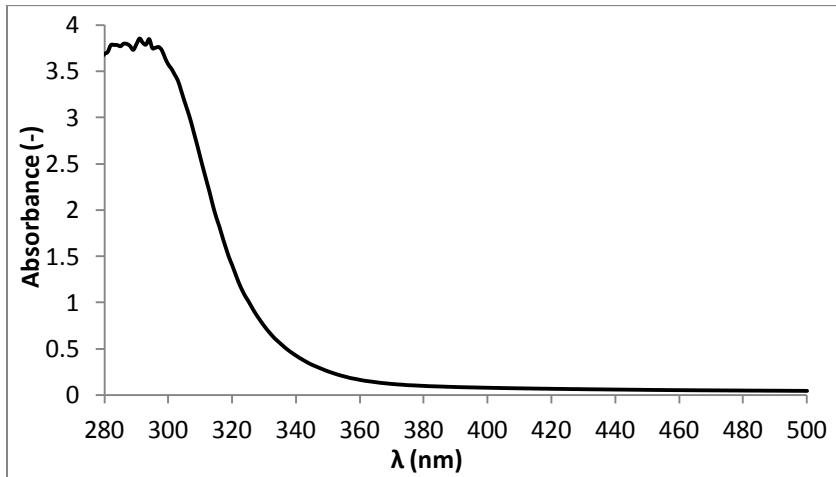


Figure 28 : Spectre d'absorption UV-visible de la suspension de nanoparticules à pH = 2 et $[\text{TiO}_2] = 136.2 \text{ mg/l}$

Afin de vérifier la possibilité d'établir une droite d'étalonnage entre la concentration en TiO_2 et l'absorption UV - visible, des dilutions ont été effectuées à partir de la suspension préparée et leur absorbance à 330 nm a été mesurée par absorption UV – visible. Les résultats obtenus sont repris à la Figure 29, ils sont très satisfaisants. La droite d'étalonnage obtenue confirme la stabilité de la suspension ainsi que l'absence (ou la très faible présence) de lumière parasite.

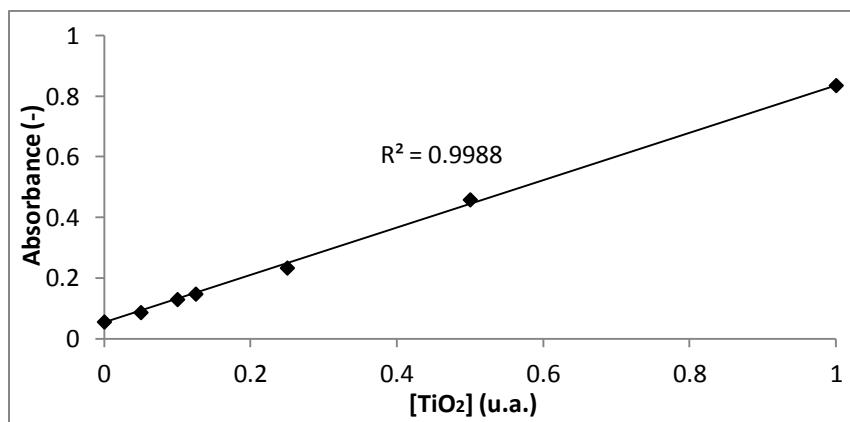


Figure 29 : Observation d'une relation linéaire entre l'absorbance UV-visible à $\lambda = 330 \text{ nm}$ et la concentration en oxyde de titane de la suspension de nanoparticules

Dans le but d'établir une droite d'étalonnage la plus précise possible, quatre échantillons ayant servi à établir la droite de la Figure 29 ainsi que le blanc ont été minéralisés. La concentration en titane de chaque échantillon a été mesurée par l'appareil Vista à torche axiale de Varian®. La concentration en titane a ensuite été transformée en concentration en oxyde de titane ($[TiO_2] = [Ti] * \frac{MM_{TiO_2}}{MM_{Ti}}$).

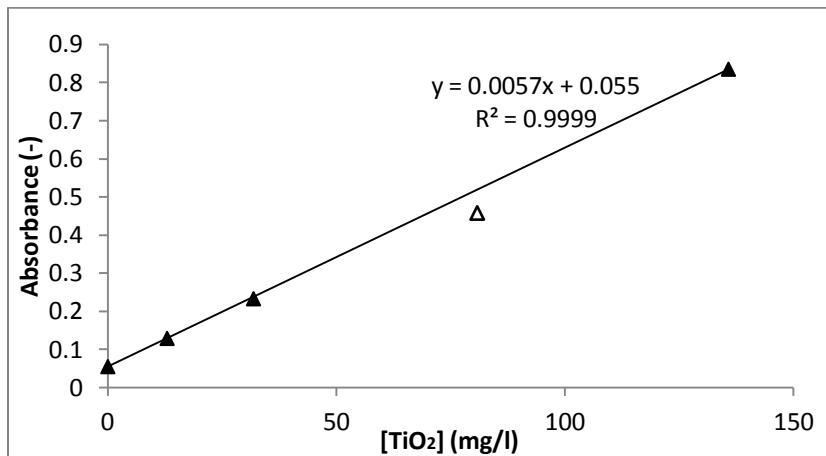


Figure 30 : Droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption moléculaire UV – visible pour $\lambda = 330$ nm. La concentration en Ti présent dans les suspensions a été mesurée par ICP. La concentration en TiO_2 a été calculée en prenant l'hypothèse que le xérogel synthétisé est uniquement constitué de TiO_2 (anatase) et que la solubilité de l'anatase est négligeable à pH 2.

La Figure 30 montre la droite d'étalonnage obtenue. L'alignement parfait de quatre des cinq points semble indiquer que le protocole de minéralisation a permis de mettre en solution la totalité des nanoparticules. Seule la valeur de la concentration en oxyde de titane obtenue pour l'échantillon correspondant à une dilution de 50 % de la suspension de départ est inattendue. Une concentration de 81 mg/l en oxyde de titane a été calculée alors qu'une concentration de 68 mg/l en oxyde de titane était attendue pour que ce point s'aligne avec les autres. Nous supposons que la verrerie utilisée était contaminée. En effet, une fois que l'oxyde de titane se dépose sur le verre, il est extrêmement difficile de l'enlever.

4.5. Conclusions

Le Tableau 6 reprend les caractéristiques principales des nanoparticules d'oxyde titane synthétisées. La phase cristalline, la taille des cristallites, la surface spécifique (S_{BET}), la texture du solide et la taille des grains obtenus sont en accord avec les résultats de Malengreaux (2013).

Analyse	Mesure	Résultats
Diffraction RX	Phase cristalline	100 % anatase
	Taille des cristallites	7 nm
Adsorption-désorption d'azote	Surface spécifique BET	$277 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$
	Texture du solide	Solide microporeux
	Taille des grains	6 nm
Potentiel zêta	Point isoélectrique	Entre pH=6 et pH=6.6
DLS	Diamètre hydrodynamique	$100 \pm 45 \text{ nm}$ à pH=2 et $[\text{NaNO}_3]=0.1 \text{ M}$
TEM	Image nanoparticules	Petite taille

Tableau 6 : Résumé des caractérisations effectuées sur les nanoparticules et des résultats obtenus

Sur base des résultats du Tableau 6, une suspension stable de nanoparticules de TiO_2 a pu être préparée pour les essais de traçage sur une colonne remplie de billes de verre. Les suspensions les plus stables ont été observées pour des pH acides et des concentrations en oxyde de titane inférieurs à 0.9 g/l. Ainsi, une suspension dont la concentration en TiO_2 vaut 136 mg/l a été préparée dans de l'eau milli-Q à pH 2. Cette suspension est constituée d'agrégats de nanoparticules d'oxyde de titane dont la majorité a un diamètre hydrodynamique moyen égal à $82 \pm 3 \text{ nm}$ et le potentiel zêta de celle-ci vaut $27.34 \pm 0.75 \text{ mV}$.

Pour déterminer la courbe de restitution des nanoparticules transportée à travers la colonne, la concentration en oxyde de titane des échantillons prélevés à la sortie de la colonne pourra être déterminée à partir de la droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption moléculaire UV-visible. Cette droite d'étalonnage relie la concentration en TiO_2 de la suspension à l'absorbance à 330 nm. Rappelons que pour passer d'une concentration en titane mesurée par ICP à une concentration en TiO_2 nous avons dû émettre deux hypothèses. La première étant que l'entièreté du titane contenu dans le xérogel synthétisé est bien sous forme d'oxyde de titane et la deuxième suppose que la solubilité de l'anatase est négligeable à pH 2.

5. Mise en place de l'expérience

5.1. Dispositif expérimental

Il s'agit à présent de mettre en place l'essai de traçage. Les expériences en laboratoire s'effectuent sur des colonnes cylindriques de petite taille. Dans la section 3.2, nous avons vu que la longueur des colonnes utilisées variait entre 3 et 15 cm, que le diamètre des colonnes variait entre 0.9 et 4.7 cm et que la colonne était soit constituée de verre soit de plexiglas. En effet, la longueur de la colonne doit être au minimum de deux ordres de grandeur supérieur à celle des grains de sable ou billes de verre (collecteurs). Par ailleurs, le choix du matériau dans lequel la colonne est fabriquée est important car nous cherchons à éviter les interactions entre le traceur et les parois de la colonne. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler avec des colonnes de chromatographie en verre Benchmark de la marque Omnifit®. Ces colonnes sont munies de deux extrémités fixes. La longueur du tube en verre est de 15 cm et son diamètre interne est de 2.5 cm. Lorsque les deux extrémités sont fixées, 12 cm du tube en verre peuvent être remplis de matériaux granulaires.

Pour la mise en place du montage expérimental, la colonne est remplie de billes de verre Preciosa® dont la taille varie de 1.5 ± 0.2 mm à 2 ± 0.2 mm (milieu granulaire idéalisé). Afin de garantir que la colonne est bien saturée, le remplissage s'effectue en répétant successivement les trois manipulations suivantes : remplir une petite partie de la colonne d'eau, verser une petite quantité de billes en veillant à ce qu'elles se déposent toutes dans l'eau, tapoter la colonne pour que les billes se réarrangent de manière compacte (cf. Figure 31).



Figure 31 : Remplissage de la colonne

Les différents montages expérimentaux ont été testés par des essais de traçage avec un traceur classique dont les propriétés sont bien connues. Nous avons choisi de travailler avec l'uranine

$(C_{20}H_{10}Na_2O_5)$ qui est un traceur fluorescent dans le visible. Le transport du traceur dans la colonne est observable à l'œil nu. La Figure 32 reprend sa structure chimique ainsi qu'une image en poudre et en solution dans de l'eau de distribution.

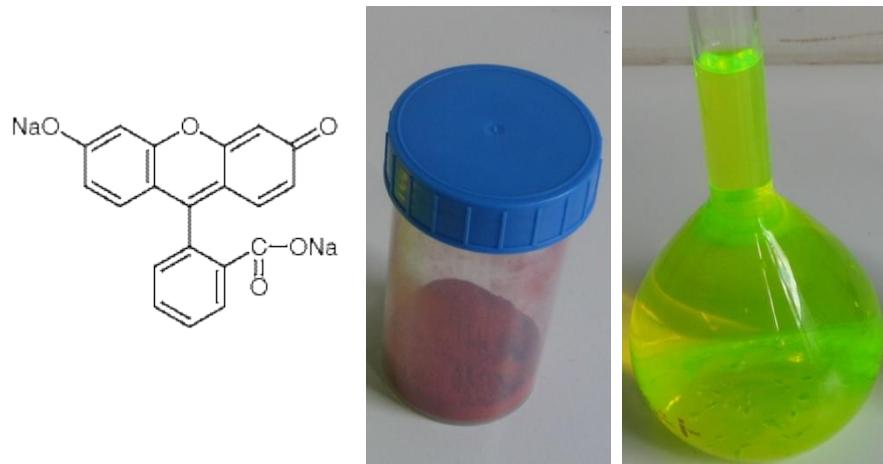


Figure 32 : A gauche : structure chimique de l'uranine, au milieu : uranine en poudre et à droite : uranine dans de l'eau de distribution ($[uranine] = 40 \text{ ppm}$)

Etant donné que la détection de l'uranine est peu sensible à la composition de l'eau interstitielle, nous avons réalisé les essais de traçage avec de l'eau de distribution. Par ailleurs, les billes de verre qui remplissent la colonne n'ont pas été nettoyées ni calcinées préalablement à l'emploi.

Lors du remplissage de la colonne, plusieurs paramètres caractéristiques de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient sont estimés :

- La longueur L [L] de la colonne

Lorsque les deux extrémités de la colonne sont parfaitement enfoncées, sa longueur vaut 12 cm. Le poids de billes permettant de remplir la colonne vide (sans eau) a été déterminé. Toutefois, on observe que l'agencement des billes en présence d'eau est un peu moins compact. Il arrive que l'extrémité supérieure de la colonne ne puisse être parfaitement enfoncée et donc, la longueur de la colonne peut être légèrement supérieure à 12 cm.

- Le volume V [L^3] de la colonne

Il se calcule à partir de la longueur L de la colonne et de son diamètre interne (2.5 cm).

- Le poids de billes P_{billes} [M] introduit dans la colonne

- La masse volumique sèche ρ_d [ML^{-3}] du milieu granulaire

La connaissance du poids de billes introduit dans la colonne et du volume de la colonne permet de déterminer la masse volumique sèche du milieu granulaire : $\rho_d = P_{\text{billes}}/V$.

- La porosité totale n [-] du milieu granulaire

La détermination de la porosité totale nécessite de connaître la masse volumique réelle des billes de verre ρ_{s_billes} et la masse volumique sèche du milieu granulaire : $n = 1 - \rho_d / \rho_{s_billes}$. La masse volumique réelle des billes de verre est donnée par le fournisseur : $2500 \pm 40 \text{ kg/m}^3$. Une valeur moyenne de la porosité totale ainsi qu'une valeur minimum et maximum peuvent être calculées.

- La teneur en eau Θ [-] du milieu granulaire

Pour calculer la teneur en eau, il faut connaître le volume d'eau V_{eau} introduit dans la colonne et le volume de la colonne : $\theta = V_{eau}/V$. Le volume d'eau introduit dans la colonne se calcule en soustrayant au poids de la colonne saturée le poids de billes introduit et le poids de la colonne vide.

- Le degré de saturation S_r [-] du milieu granulaire

Le degré de saturation de la colonne est égal à un lorsque la colonne est complètement saturée : $S_r = \theta/n$. Une valeur moyenne du degré de saturation ainsi qu'une valeur minimum et maximum peuvent être calculées.

- Le volume de pore V_p [L^3] du milieu granulaire

Il est calculé à partir de la porosité totale du milieu granulaire et du volume de la colonne : $V_p = n V$.

Pour obtenir la courbe de restitution du traceur, un palier de concentration constante C_0 est injecté à l'entrée de la colonne à un débit constant de 2 ml/min pendant dix minutes. Des échantillons de 2 ml sont prélevés en continu à la sortie de la colonne. La concentration en uranine dans ces échantillons est déterminée à l'aide d'un fluorimètre Schnegg GGUN FL-30 avec une station d'acquisition Tetraedre TRMC-5. Pour effectuer une mesure, ce dernier a besoin d'un volume de 20 ml. Dès lors, 1.5 ml est prélevé de chaque échantillon à l'aide d'une pipette et transféré dans un jaugé de 20 ml qui est amené au trait avec de l'eau de distribution.

Le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne TR [-] est calculé pour chaque courbe de restitution. Il se calcule par l'équation (29) :

$$TR(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N C_i \times \Delta t \times q}{C_0 V_{traceur}} \times 100 \quad (29)$$

avec N le nombre d'échantillons pris à la sortie de la colonne et Δt le temps d'échantillonnage.

5.2. Méthode d'interprétation des courbes de restitution

Le code CXTFIT (implémenté dans Excel⁵ et dans le programme Stanmod⁶) a permis d'interpréter les courbes de restitution de l'uranine. Ce code ajuste les résultats simulés, sur base de l'équation non-linéaire d'advection – dispersion hydrodynamique (cf. équations 11 et 12), à ceux mesurés en laboratoire

⁵ <http://www.ornl.gov/~t6g/cxtfit/index.cfm>

⁶ <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?stanmod-downloads> (version 2.08.1130)

par la méthode des moindres carrés. Nous avons considéré que le traceur n'avait pas été retardé dans la colonne et qu'il ne s'était pas déposé ni dégradé. De plus, la diffusion de l'uranine est négligeable par rapport à sa dispersion mécanique car le coefficient de diffusion dans l'eau vaut $D_0 = 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Käss, 1998) alors que la dispersion mécanique est de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (cf. sections 5.3.3 et 5.4.3). Rappelons que le coefficient de diffusion dans le milieu poreux D est inférieur ou égal à D_0 . Dès lors, seules la dispersion mécanique $D_m [\text{L}^2\text{T}^{-1}]$ et la vitesse effective du fluide $v_e [\text{LT}^{-1}]$ sont ajustées par le code. La porosité efficace $n_e [-]$ ainsi que le coefficient de dispersivité longitudinal $a_L [\text{L}]$ peuvent être déduits des paramètres ajustés et du débit spécifique $q [\text{LT}^{-1}]$ imposé par la pompe péristaltique (équations 30 et 31).

$$n_e = \frac{q}{v_e} \quad (30)$$

$$a_L = \frac{D_m}{v_e} \quad (31)$$

Pour chaque courbe de restitution ajustée par le code CXTFIT, le coefficient de détermination $R^2 [-]$ est donné. Il permet de juger de la qualité de l'ajustement.

5.3. Montage initial

5.3.1. Présentation du montage initial



Figure 33 : Montage initial

Le premier montage mis en place est repris à la Figure 33. Il consiste en une pompe péristaltique Watson Marlow 520 S, la colonne en verre Omnifit® et des tuyaux Tubclair® AL en PVC souple et transparent de 0.7 cm de diamètre interne. L'injection de fluide dans la colonne se fait par le bas pour garantir sa saturation complète et s'affranchir des effets de la gravité. Le tuyau reliant le berlin contenant le fluide à injecter à l'entrée de la pompe a 45 cm de long, celui reliant la sortie de la pompe à l'entrée de la colonne a 20 cm et celui reliant la sortie de la colonne au berlin ou petits pots récoltant les échantillons a 83 cm. La longueur du tuyau interne de la pompe péristaltique est de 30 cm.



Figure 34 : A gauche : phase d'injection du traceur et à droite : phase d'injection de l'eau

Une expérience de traçage se déroule en deux phases : une première phase d'injection de la solution contenant le traceur et une deuxième phase qui consiste à injecter la même solution sans traceur. Avec ce montage, il est nécessaire d'arrêter la pompe péristaltique pour passer à la deuxième phase (changer la solution d'injection) (cf. Figure 34).

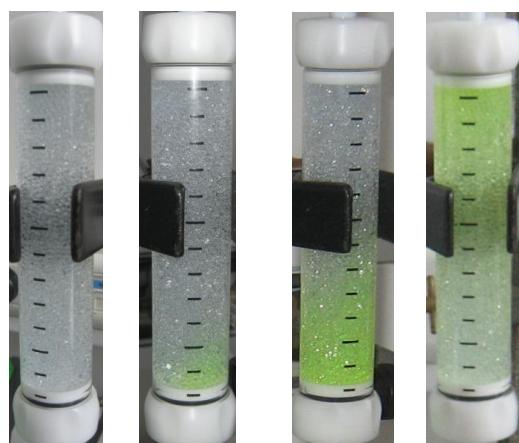


Figure 35 : Passage de l'uranine dans la colonne de billes de verre saturée

Le passage de l'uranine dans la colonne remplie de billes de verre est observable à l'œil nu (cf. Figure 35). Cela simplifie la détermination du temps de début d'échantillonnage et de fin d'échantillonnage permettant d'enregistrer l'entièreté de la courbe de restitution.

5.3.2. Avantages et inconvénients de ce montage

Ce montage présente l'avantage d'être simple : seule la pompe péristaltique régit l'injection de solution dans la colonne.

Cependant, ce montage n'est pas très pratique. En effet, il est nécessaire d'arrêter la pompe péristaltique pour changer la solution d'injection. Cet arrêt a peu d'influence sur la courbe de restitution du traceur si les mécanismes de transports principaux sont l'advection et la dispersion mécanique. De plus, cette opération est délicate et présente le risque d'introduire des bulles d'air dans la colonne.

En fait, le plus gros désavantage est la longueur des tuyaux dans lesquels le traceur peut déjà être fortement dispersé. La longueur des tuyaux influence également le temps de transfert dans le système. Il est donc nécessaire d'y caractériser la courbe de restitution du traceur (montage identique à celui présenté à la Figure 34 mais sans la colonne) pour pouvoir interpréter la courbe de restitution obtenue à la sortie de la colonne. Ceci complique l'interprétation et met en doute sa fiabilité car les sources d'erreurs sont nombreuses.

5.3.3. Interprétation des courbes de restitution de l'uranine



Figure 36 : Modification du montage initial : raccourcissement du tuyau de sortie

Les courbes de restitution de l'uranine obtenues dépendent fortement de la longueur des tuyaux. Une première courbe de restitution (essai A) a été obtenue pour un tuyau de sortie de 83 cm (cf. Figure 33). Le tuyau de sortie de 83 cm a ensuite été raccourci à 15 cm (cf. Figure 36) et une deuxième courbe de restitution (essai B) a été obtenue.

La Figure 37 reprend les deux courbes de restitution de l'uranine et met en évidence le temps de transfert et la dispersion du traceur dans les tuyaux : le temps de transfert augmente et la valeur C/C_0 du pic de la courbe de restitution diminue avec l'augmentation de la longueur du tuyau de sortie.

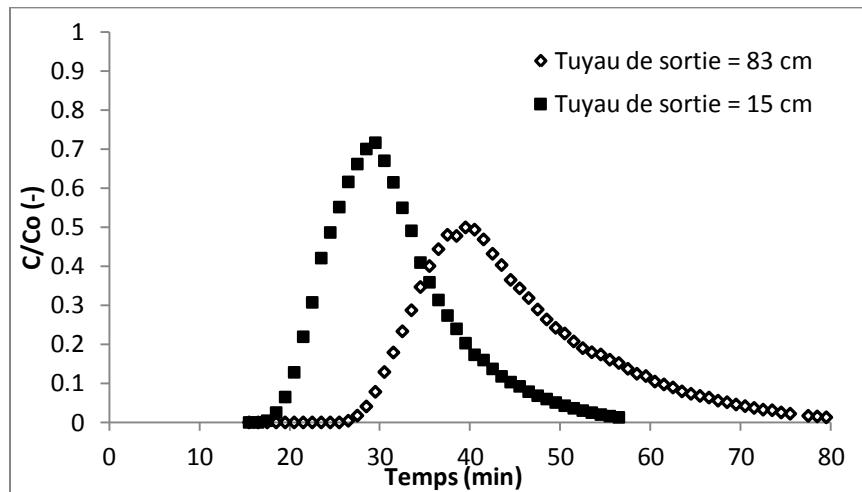


Figure 37 : Effet de longueur du tuyau de sortie de la colonne sur la courbe de restitution de l'uranine. $C_0 = 38.5 \text{ ppm}$, $V_{\text{traceur}} = 20.2 \text{ ml}$ et $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. L'injection du traceur commence en $t = 0 \text{ min}$ et s'arrête en $t = 10 \text{ min}$.

Pour déterminer les caractéristiques de transport du traceur dans la colonne remplie de billes de verre, il faut soustraire le transport du traceur dans les tuyaux à la courbe de restitution mesurée. Dans ce but, la fonction d'entrée du traceur dans la colonne est mesurée. C'est-à-dire qu'une courbe de restitution de l'uranine « à blanc » à travers les tuyaux reliés à la pompe péristaltique est mesurée.

La Figure 38 compare la fonction d'entrée théorique du traceur à la fonction d'entrée mesurée en faisant passer un traceur à travers les tuyaux reliés à la pompe péristaltique. La longueur des tuyaux traversés par le traceur est égale à la longueur des tuyaux raccordés à la pompe péristaltique (65 cm) à laquelle il faut ajouter une longueur équivalente de tuyau correspondant au volume occupé par le fluide dans le tuyau interne de la pompe péristaltique. Le volume occupé par le fluide dans le tuyau interne de la pompe péristaltique est égal à la moitié du volume délivré par tour par la pompe péristaltique. Ce volume est ensuite converti en longueur équivalente de tuyau de diamètre interne égal à 0.7 cm (2.6 cm).

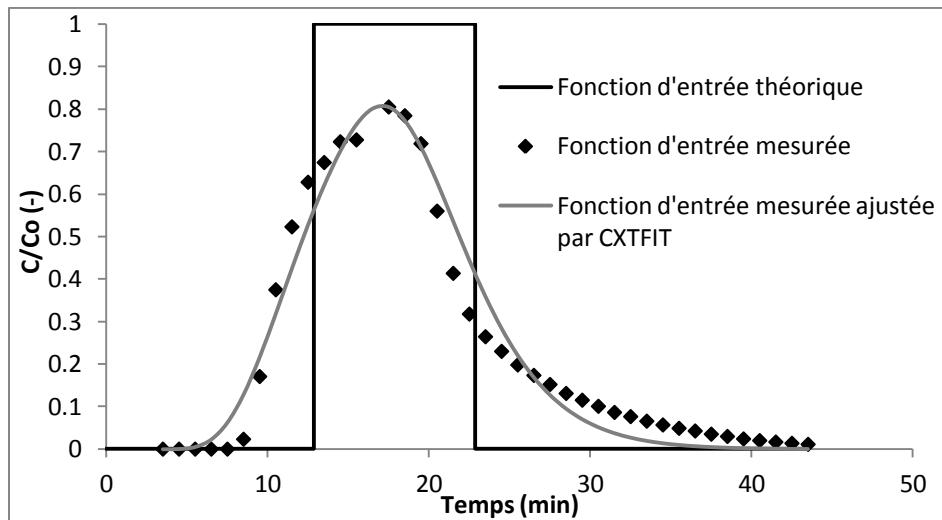


Figure 38 : Caractérisation de la fonction d'entrée de l'uranine dans la colonne

La fonction d'entrée théorique correspond au transport du traceur à travers les tuyaux uniquement par advection (sans dispersion mécanique). La fonction d'entrée mesurée montre que la dispersion mécanique ne peut être négligée (cf. Figure 38). Le code CXTFIT a été utilisé pour déterminer la dispersivité longitudinale du traceur dans les tuyaux ($a_L = 36.2$ mm) en posant la vitesse effective égale au débit spécifique dans les tuyaux (8.8×10^{-4} m/s). En considérant que ce paramètre est constant pour des longueurs de tuyaux variant entre 60 et 150 cm, la fonction caractérisant le transport du traceur à travers les tuyaux de la pompe péristaltique et le tuyau de sortie de la colonne peut être déterminée à partir de la fonction d'entrée ajustée par CXTFIT. Elle a été calculée pour le montage initial dont le tuyau de sortie a 83 cm et pour le montage dont le tuyau de sortie a été raccourci à 15 cm (cf. Figure 39 et Figure 40).

Le Tableau 7 reprend les caractéristiques des colonnes et des milieux granulaires, composés de billes de verre, introduits dans la colonne. Les valeurs du degré de saturation S_r calculées indiquent que les colonnes sont bien dans des conditions saturées. Elles sont supérieures à 100 % car l'eau que l'on pèse dans la colonne correspond non seulement à l'eau interstitielle mais également à l'eau présente dans les bases poreuses de la colonne.

	L (cm)	V (cm ³)	P_{billes} (g)	p_d (g/cm ³)	n (%)	Θ (%)	S_r (%)	V_P (ml)
A	12.5	61.36	92.43	1.51	39.8 (38.8-40.7)	43.7	110 (107-113)	24.4
B	12	58.90	92.43	1.57	37.2 (36.3-38.2)	38.4	103 (100-106)	21.9

Tableau 7 : Montage initial : essais de traçage avec l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution. A = essai avec un tuyau de sortie de 83 cm et B = essai avec tuyau de sortie de 15 cm. Paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{billes} est le poids de billes introduit dans la colonne. p_d, n, Θ, S_r et V_P sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne. Pour n et S_r, une valeur moyenne ainsi qu'une gamme de valeurs est calculée pour prendre en compte l'incertitude sur la masse volumique réelle des billes de verre.

La Figure 39 et la Figure 40 reprennent les courbes de restitution ajustée par CXTFIT en imposant comme condition limite (à l'entrée de la colonne) la fonction caractérisant le transport du traceur à travers les tuyaux de la pompe péristaltique et le tuyau de sortie de la colonne. La courbe de restitution de l'essai B est mieux ajustée par CXTFIT que celle de l'essai A.

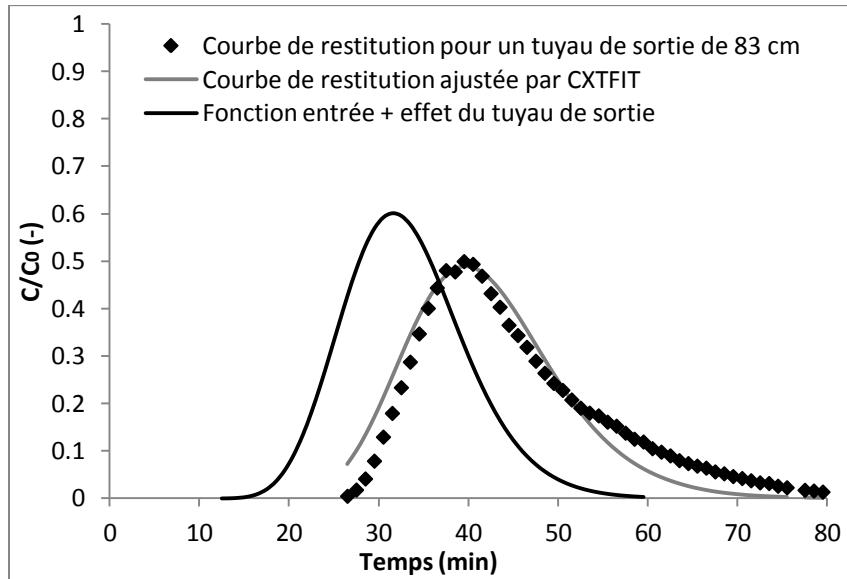


Figure 39 : Essai A : courbe de restitution mesurée et ajustée par CXTFIT en prenant comme condition limite de transport la fonction caractérisant le transport du traceur à travers les tuyaux de la pompe péristaltique et le tuyau de sortie de 83 cm de long

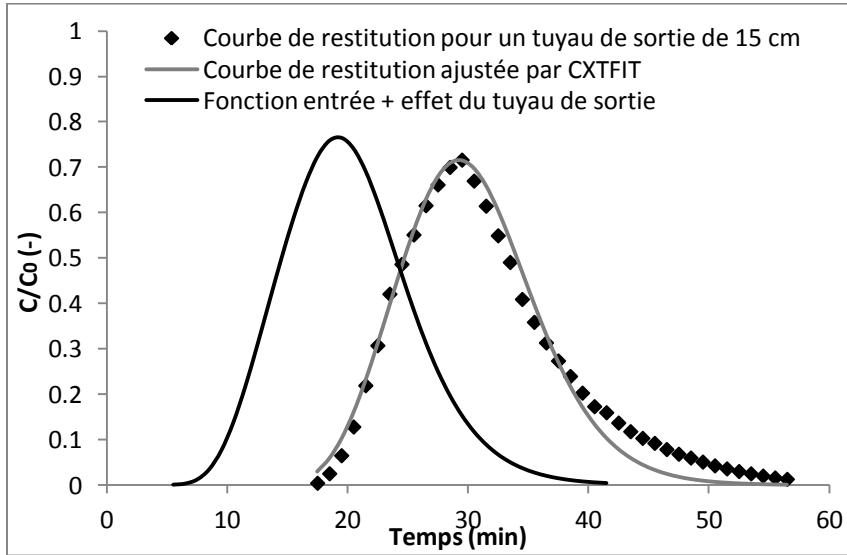


Figure 40 : Essai B : courbe de restitution mesurée et ajustée par CXTFIT en prenant comme condition limite de transport la fonction caractérisant le transport du traceur à travers les tuyaux de la pompe péristaltique et le tuyau de sortie de 15 cm de long

Le Tableau 8 reprend les paramètres de transport des essais A et B. La vitesse effective et la dispersion mécanique ont été déterminées par CXTFIT. Les paramètres ajustés à partir des deux courbes de restitution sont assez différents. La porosité efficace semble plus faible dans l'essai A alors que la porosité totale estimée pour l'essai A est supérieure à celle estimée pour l'essai B. De plus, un ordre de grandeur sépare la dispersivité longitudinale calculée pour l'essai A et B. Etant donné que la longueur de la colonne est d'environ 12 cm, il semble peu probable que la dispersivité longitudinale au sein de celle-ci soit de l'ordre du centimètre. Dès lors, les paramètres de transport au sein de la colonne calculés pour l'essai A sont encore fortement influencés par les paramètres de transport caractéristiques des tuyaux. La fonction caractérisant le transport du traceur à travers les tuyaux de la pompe péristaltique et le tuyau de sortie de la colonne n'a probablement pas été estimée correctement.

Remarquons que, dans les conditions de l'expérience, l'uranine peut être considéré comme étant un traceur conservatif, son taux de récupération (TR) est donc proche de cent pourcent (TR = 98 - 102 %).

	Q (ml/min)	q (m/s)	v_e (m/s)	D_m (m ² /s)	n_e (%)	a_L (mm)	R² (-)	TR (%)
A	2.01	6.8×10^{-5}	2.3×10^{-4}	5.1×10^{-6}	29.3	22.0	0.919	98
B	2.02	6.9×10^{-5}	2.0×10^{-4}	4.2×10^{-7}	34.7	2.1	0.975	102

Tableau 8 : Montage initial : essais de traçage avec l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution. A = essai avec un tuyau de sortie de 83 cm et B = essai avec tuyau de sortie de 15 cm. Paramètres de transport de l'uranine. Q est le débit et q est le débit spécifique circulant à travers la colonne. v_e , D_m , n_e et a_L sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, la porosité efficace et la dispersivité longitudinale du milieu granulaire. R^2 est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

5.4. Montage final

5.4.1. Présentation du montage final

A la suite des difficultés rencontrées lors de l'interprétation des courbes de restitution obtenues avec le montage précédent, nous avons décidé d'injecter le traceur le plus près possible de l'entrée de la colonne. Pour cela, une seringue a été ajoutée au montage (cf. Figure 41). L'injection du traceur se fait à débit constant grâce à un dispositif pousse seringue Fusion 100 de Chemyx®. En parallèle, la pompe péristaltique amène la solution sans traceur à l'entrée de la colonne. Les deux flux se rejoignent dans le « Y ». Chaque branche du « Y » est longue de 2.5 cm et a un diamètre interne de 0.4 cm. Pendant la phase d'injection du traceur, le dispositif pousse seringue et la pompe péristaltique alimentent simultanément la colonne. Lors du passage à la phase d'injection de la solution sans traceur, le dispositif pousse seringue s'arrête automatiquement et le débit délivré par la pompe péristaltique est augmenté de telle sorte que le débit total soit constant tout au long de l'expérience.



Figure 41 : Montage final

De plus, le tuyau de sortie du montage initial a été remplacé par un tuyau semi-rigide en Téflon (PTFE) de 1.6 mm de diamètre externe (0.8 mm de diamètre interne) et de 15 cm de long pour diminuer fortement le phénomène de dispersion mécanique dans les tuyaux (cf. Figure 41).

Le dernier changement consiste en l'ajout de laine de verre dans l'embranchement du « Y » qui est directement en contact avec la colonne. La laine de verre favorise le mélange entre le flux de solution sans traceur provenant de la pompe péristaltique et le flux de traceur provenant de la seringue. La Figure 42 illustre l'effet de la laine de verre. Sans celle-ci, les deux flux ne se mélangent pas et le traceur ne parcourt qu'une moitié de la colonne.

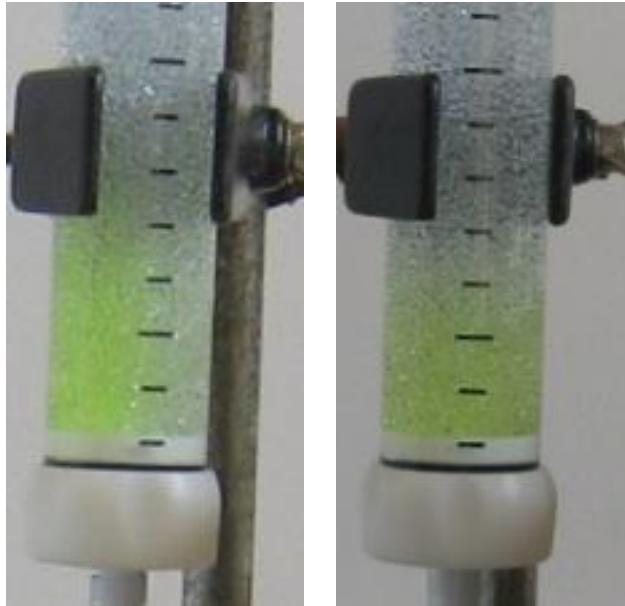


Figure 42 : A gauche : « Y » sans laine de verre et à droite : « Y » rempli de laine de verre

5.4.2. Avantages et inconvénients de ce montage

Le principal avantage de ce montage est qu'il permet de réduire fortement les effets de dispersion du traceur dans les tuyaux. Par ailleurs, il est à présent plus simple de passer de la phase d'injection du traceur à la phase d'injection de la solution sans traceur. En effet, il suffit d'augmenter le débit de la pompe péristaltique lorsque le dispositif pousse seringue s'arrête.

Un inconvénient subsiste. La présence de laine de verre affecte peu le passage de l'uranine dans le « Y » à pH neutre. Par contre, à pH acide, l'uranine peut s'adsorber sur la laine de verre. Ce point sera abordé plus en détail dans la section 6.2.2.

5.4.3. Interprétation de la courbe de restitution de l'uranine

Le Tableau 9 reprend les caractéristiques de la colonne et du milieu granulaire (billes de verre dans ce cas) introduit dans la colonne. Notons que le degré de saturation S_r montre que la colonne est bien saturée.

L (cm)	V (cm ³)	P _{billes} (g)	ρ_d (g/cm ³)	n (%)	Θ (%)	S_r (%)	V _p (ml)
12.05	59.15	92.4	1.56	37.5 (36.5-38.5)	38.8	103 (101-106)	22.2

Tableau 9 : Montage final : essai de traçage avec l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution. Paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{billes} est le poids de billes introduit dans la colonne. ρ_d , n, Θ , S_r et V_p sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne. Pour n et S_r, une valeur moyenne ainsi qu'une gamme de valeurs est calculée pour prendre en compte l'incertitude sur la masse volumique réelle des billes de verre.

Un essai de traçage a été réalisé avec de l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution ([uranine] = 47 ppm). Environ 10 ml de cette solution a été injectée dans la colonne par le dispositif pousse seringue à un débit de 1.01 ml/min pendant 10 minutes. Le débit total arrivant à l'entrée de la colonne était de 2.02 ml/min tout au long de l'expérience. Dès lors, la solution de traceur injectée dans la colonne a une concentration initiale C₀ égale à [uranine]/2 (23.5 mg/l). La courbe de restitution de l'uranine est reprise à la Figure 43.

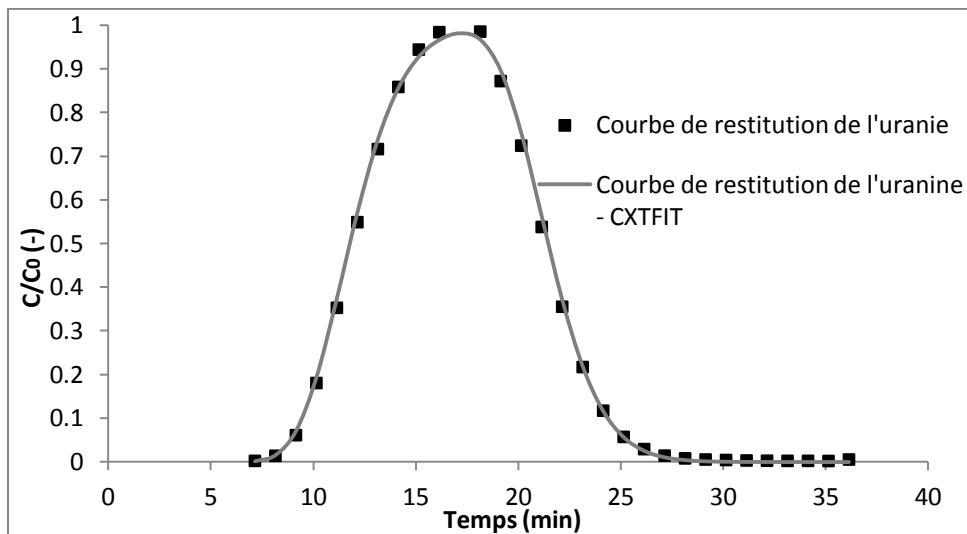


Figure 43 : Montage final : courbe de restitution expérimentale de l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution et courbe de restitution ajustée par le code CXTFIT. $V_{traveur} = 20.2$ ml, $C_0 = 23.5$ mg/l, l'injection du traceur commence en t=0 et se termine en t=10 min et le débit spécifique imposé est de 7×10^{-5} m/s.

Afin d'interpréter au mieux la courbe de restitution obtenue, il faut prendre en compte les deux corrections suivantes :

- Soustraire au temps mesuré par le chronomètre le temps que met le traceur pour parcourir deux branches du « Y » et le tuyau de sortie de la colonne pour obtenir le temps réel de transport du traceur à travers la colonne. Nous considérons ici que la dispersion du traceur dans le « Y » et le tuyau de sortie est négligeable.
- Soustraire au volume de traceur injecté par le dispositif pousse seringue le volume de traceur qui reste dans le « Y » (cf. Figure 44) une fois la phase d'injection du traceur terminée pour obtenir le volume de traceur réellement injecté dans la colonne.

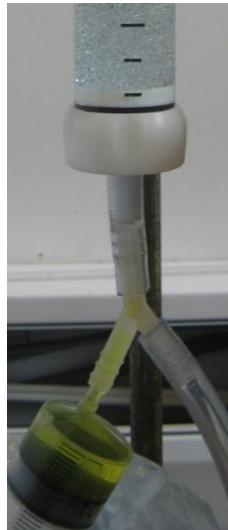


Figure 44 : Petit volume de traceur qui reste dans le « Y » après la fin de la phase d'injection du traceur

Le code CXTFIT a été utilisé pour déterminer la vitesse effective et le coefficient de dispersion mécanique de la courbe de restitution de l'uranine. Les valeurs de ces coefficients sont reprises dans le Tableau 10. La porosité efficace calculée par essai de traçage est plus élevée que la porosité totale de la colonne mesurée à partir des données de remplissage de la colonne. Ceci est probablement dû au fait que nous ne prenons pas en compte le temps de passage du traceur à travers les deux bases poreuses de la colonne. Dès lors, nous sous-estimons la vitesse effective et nous surestimons la porosité efficace.

Q (ml/min)	q (m/s)	v_e (m/s)	D_m (m^2/s)	n_e (%)	a_L (mm)	R^2 (-)	TR (%)
2.02	6.9×10^{-5}	1.7×10^{-4}	3.0×10^{-7}	40.8	1.8	0.999	99

Tableau 10 : Montage final : essai de traçage avec l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution. Paramètres de transport de l'uranine. Q est le débit et q est le débit spécifique circulant à travers la colonne. v_e , D_m , n_e et a_L sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, la porosité efficace et la dispersivité longitudinale du milieu granulaire. R^2 est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

5.5. Conclusions

Le montage expérimental final permettant de réaliser des essais de traçage sur une colonne remplie de matériau granulaire en laboratoire est constitué des éléments suivants : une pompe péristaltique, un dispositif pousse seringue, un « Y » rempli de laine de verre permettant au flux provenant de la pompe et au flux provenant de la seringue de se mélanger, une colonne en verre et des tuyau permettant le raccord de tous ces éléments. Ce montage présente l'avantage de minimiser les effets de dispersion du traceur dans les tuyaux car le traceur est injecté à l'entrée de la colonne.

6. Essais de traçage réalisés en laboratoire avec des nanoparticules de TiO₂

6.1. Introduction

Les essais de traçage avec les nanoparticules d'oxyde de titane ont été réalisés en conditions saturées sur le montage expérimental final décrit dans la section 5.4. Ces essais consistent à faire passer dans la colonne remplie de billes de verre (ou d'un autre matériau géologique) les nanoparticules de TiO₂ et un traceur classique fluorescent (l'uranine). Les deux ne peuvent être injectés simultanément dans la colonne car leur spectre d'adsorption UV-visible se superpose, ce qui compliquerait l'interprétation des deux courbes de restitution. Dès lors, un premier essai de traçage avec l'uranine est effectué. Ensuite, une fois que toute l'uranine injectée est sortie de la colonne, l'essai de traçage avec les nanoparticules est réalisé. La comparaison des deux courbes de restitution donne des indications concernant le comportement spécifique des nanoparticules dans le milieu poreux saturé.

Trois matériaux de remplissage ont été utilisés dans la colonne. Les billes de verre Preciosa® de 1.5 à 2 mm de diamètre (déjà utilisées dans la section 5), un sable grossier (sable N°5 de Euroquartz) et un sable plus fin (sable pour bac à sable de Cobo Garden). Etant donné que nous ne connaissons pas le procédé de fabrication des billes de verre et plus particulièrement les produits chimiques utilisés, nous avons préféré les laver avant emploi. Elles ont été lavées dans de l'eau désionisée sous agitation pendant 30 minutes et ensuite dans de l'éthanol sous agitation pendant 30 minutes avant d'être chauffées à 350°C pendant 3 heures pour éliminer toute présence de matière organique. Quant aux sables, nous avons voulu garder leur caractère naturel. Le sable plus fin a juste été séché dans une étuve à 40°C pendant 12 heures. Le sable grossier a été tamisé par voie humide à l'aide d'eau désionisée sur un tamis de 250 µm et ensuite mis à l'étuve à 100°C pendant 1 heure. Les détails concernant la caractérisation des sables sont donnés dans les sections 6.2.3 et 6.3.3.

Nous avons choisi de travailler avec de l'eau Milli-Q comme fluide interstitiel afin d'avoir une eau de qualité constante et de force ionique constante et faible. Pour les essais, un débit de spécifique de 7×10^{-5} m/s est imposé. Cette valeur est supérieure à la fourchette standard de débits spécifiques des eaux souterraines définie par Spitz & Moreno (1996) : $q \in [3 \times 10^{-8} \text{ m/s}, 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}]$ mais elle est tout de même assez réaliste. En effet, des essais FVPDM réalisés à Flémalle dans les alluvions de la Meuse donnent des débits spécifiques compris entre 3×10^{-6} m/s et 2×10^{-4} m/s (Batlle-Aguilar, 2008). Par ailleurs, le choix d'un débit spécifique se trouvant dans la partie supérieure de la fourchette standard se justifie par le fait que les essais de traçage sur site se font rarement dans des conditions naturelles d'écoulement, étant donné que la direction et le débit sont souvent imposés. Néanmoins, pour voir l'influence du choix d'un débit spécifique de 7×10^{-5} m/s sur la courbe de restitution, un essai à débit spécifique plus faible a été réalisé ($q = 3 \times 10^{-5}$ m/s).

Les concentrations des échantillons pris à la sortie de la colonne sont déterminées par spectrométrie d'absorption UV – visible. Nous avons préféré utiliser le spectromètre d'absorption UV-

visible plutôt que le fluorimètre pour déterminer les concentrations en uranine car son spectre d'absorption est fonction du pH. Pour des pH très acides, le pic d'absorption se situe à 438 nm alors que pour des pH neutres et basiques, il se situe à 490 nm (Behrens, 1986). Par ailleurs, l'utilisation de cuvettes à usage unique semi-micro PMMA de VWR® permet de mesurer le spectre d'absorption sur des échantillons de 1 à 2 ml. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer des dilutions comme c'est le cas avec le fluorimètre.

Le code CXTFIT est utilisé pour déterminer les paramètres de transport des traceurs au sein du milieu poreux. La courbe de restitution de l'uranine permet de déterminer la vitesse effective v_e et la dispersion mécanique D_m au sein du milieu. A priori, nous considérons que les valeurs de ces paramètres sont également valables pour le transport des nanoparticules. Le coefficient de dépôt irréversible des nanoparticules sur la phase solide k_d (cf. équation 12) ainsi que le coefficient de diffusion des nanoparticules D dans le milieu poreux ($D = D_h - D_m$) sont évalués à partir de la courbe de restitution des nanoparticules.

Par ailleurs, la théorie classique de la filtration permet également d'obtenir une valeur du coefficient de dépôt sur la phase solide. Pour cela, il s'agit de déterminer l'efficacité théorique du collecteur η_0 et le taux d'attachement α . Le premier paramètre a été déterminé par l'équation TE (équation 21). Pour le deuxième, nous avons posé $\alpha = 1$ car nous ne connaissons pas sa valeur réelle. Notons que nous pouvons déterminer α à partir de l'essai de traçage (équation 15). Cependant en injectant cette valeur dans l'équation (14), celle-ci conduit à un coefficient de dépôt indépendant de l'efficacité théorique du collecteur. Dès lors, les valeurs du coefficient de dépôt obtenues par le code CXTFIT et les valeurs maximales du coefficient de dépôt données par théorie classique de la filtration pourront être comparées. Les différences observées entre ces deux valeurs de coefficient de dépôt peuvent avoir deux origines. D'une part, le taux d'attachement peut être différent de 1 (surestimation k_d); d'autre part, la CFT ne prend pas en compte tous les mécanismes de dépôt (sous-estimation k_d) (cf. section 2.2.3).

Le profil d'énergie d'interaction DLVO pour le système nanoparticule – collecteur pourra seulement être déterminé pour les essais sur colonne remplie de sable. En effet, il est impossible de déterminer le potentiel zêta des billes de verre car elles sont trop grandes.

Les premiers essais ont été effectués à pH 2 car c'est à pH très acide que les suspensions de nanoparticules sont les plus stables. Ensuite, des essais à pH 10 ont été réalisés car une suspension stable a également pu être obtenue pour ce pH (cf. section 6.3.1). Les valeurs de pH choisies sont éloignées du point isoélectrique pour faciliter l'obtention d'une suspension stable, mais elles sont en dehors de la gamme de pH des eaux souterraines naturelles. Il sera nécessaire de trouver une solution afin de pouvoir travailler à ces pH usuels. Les différentes possibilités seront discutées dans les perspectives de ce travail.

6.2. Essais à pH 2

6.2.1. Méthodologie

Une suspension stable de nanoparticules de TiO_2 a été obtenue à pH 2, caractérisée dans la section 4.4. La droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible permettant de relier l'absorbance à 300 nm à la concentration en TiO_2 a été présentée dans la section 4.4. Dans le but de comparer les courbes de restitution des nanoparticules et de l'uranine, nous avons effectué les essais de traçage avec l'uranine et avec les nanoparticules dans les mêmes conditions. Dès lors, une solution contenant de l'uranine dissoute dans de l'eau Milli-Q à pH 2 a été préparée. La concentration en uranine de cette solution est de 197 mg/l. En réalité, la concentration en uranine à l'entrée de la colonne C_0 ne vaut que 99 mg/l car la pompe péristaltique apporte un flux d'eau sans traceur en parallèle du flux de traceur apporté par le dispositif pousse seringue (cf. ci-dessous). Par ailleurs, une droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible a été réalisée pour permettre la détermination des concentrations des échantillons prélevés à la sortie de la colonne (cf. Figure 45).

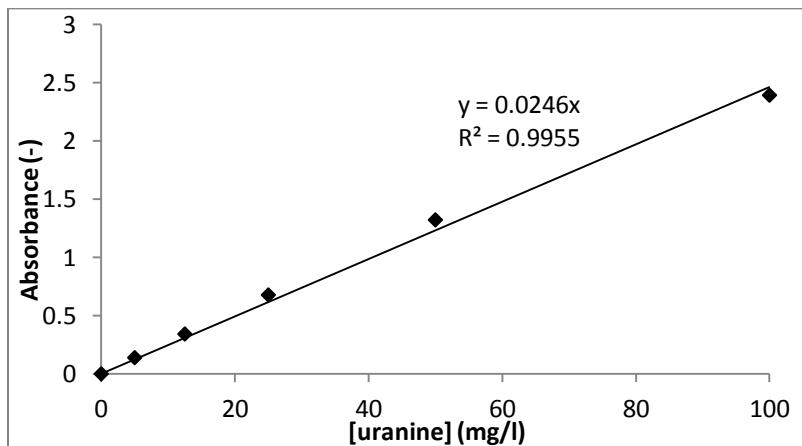


Figure 45 : Droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible pour $\lambda = 438 \text{ nm}$

Les différentes étapes des expériences réalisées sont décrites ci-dessous :

- Remplissage de la colonne avec de l'eau Milli-Q à pH 2 selon la méthode expliquée dans la section 5.1 et détermination des paramètres caractéristiques de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient (cf. section 5.1)
- Arrêt de la circulation de fluide et repos de la colonne saturée pendant 2 heures pour que le système se mette à l'équilibre
- Passage d'eau Milli-Q à pH 2 pendant 10 minutes à un débit de 5 ml/min pour remplacer l'eau interstitielle

- Essai de traçage avec l'uranine
- Passage d'eau Milli-Q à pH 2 pendant 15 min à un débit de 5 ml/min pour laver la colonne
- Essai de traçage avec les nanoparticules d'oxyde de titane
- Ouverture de la colonne et retrait du milieu granulaire

Les essais de traçage avec l'uranine et les nanoparticules d'oxyde de titane consistent à injecter environ $10 \text{ ml} (=V_{\text{traceur}}/2)$ de traceur via le dispositif pousse seringue à un débit spécifique de $q/2$ pendant que la pompe péristaltique délivre de l'eau Milli-Q à pH 2 à un débit spécifique de $q/2$. La fonction d'injection du traceur est donc un palier de concentration constante et de durée $t_0 = V_{\text{traceur}}/q$. Une fois le traceur injecté, le dispositif pousse seringue s'arrête et la pompe péristaltique délivre un débit spécifique q . Des échantillons de 2 ml sont prélevés en continu à la sortie de la colonne.

6.2.2. Essais sur colonne remplie de billes de verre

Trois essais ont été réalisés sur la colonne remplie de billes de verre : les deux premiers à un débit spécifique de $7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et le troisième à un débit spécifique de $3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Les deux premiers essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, ils permettent de juger la reproductibilité des essais de traçage. Le troisième essai a pour but de détecter l'effet de la diminution du débit sur les courbes de restitution. Pour les trois essais, les paramètres des colonnes et des milieux poreux qu'elles contiennent sont repris dans le Tableau 11.

	L (cm)	V (cm³)	P_{billes} (g)	ρ_d (g/cm³)	n (%)	Θ (%)	S_r (%)	V_P (ml)
Q1-a	12.1	59.40	92.4	1.56	37.8 (36.8-38.8)	39.0	103 (101-106)	22.4
Q1-b	12.1	59.40	92.4	1.56	37.8 (36.8-38.8)	38.6	102 (100-105)	22.4
Q2	12.05	59.15	92.4	1.56	37.5 (36.8-38.8)	39.0	104 (101-107)	22.2

Tableau 11 : Paramètres des colonnes et des milieux granulaires qu'elles contiennent pour les essais de traçage à pH 2. Q1-a et Q1-b sont les deux essais de traçage à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et Q2 est l'essai de traçage à $q = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{billes} est le poids de billes introduit dans la colonne. ρ_d, n, Θ, S_r et V_P sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne. Pour n et S_r, une valeur moyenne ainsi qu'une gamme de valeurs est calculée pour prendre en compte l'incertitude sur la masse volumique réelle des billes de verre.

Il est intéressant de remarquer que la courbe de restitution de l'uranine dans de l'eau Milli-Q à pH 2 est différente de celle obtenue dans de l'eau de distribution (pH=6). La Figure 46 montre que la courbe de restitution est légèrement retardée à pH 2 (le pic de concentration est plus faible et décalé vers la droite). Cette constatation résulte du changement de structure de l'uranine en fonction du pH (cf. Figure 47). A pH 2, la moitié des molécules d'uranine se trouve sous la forme neutre et l'autre moitié sous la forme de cations. La forme cationique a tendance à s'adsorber de manière réversible sur la phase solide du milieu poreux.

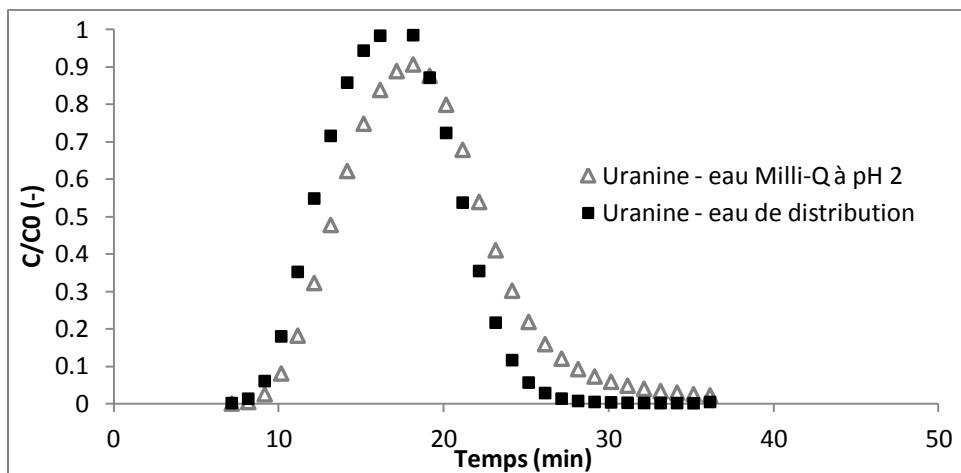


Figure 46 : Courbes de restitution de l'uranine dissoute dans de l'eau Milli-Q à pH 2 et dans de l'eau de distribution (pH = 6) avec $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s et $V_{\text{traceur}} = 20.2$ ml

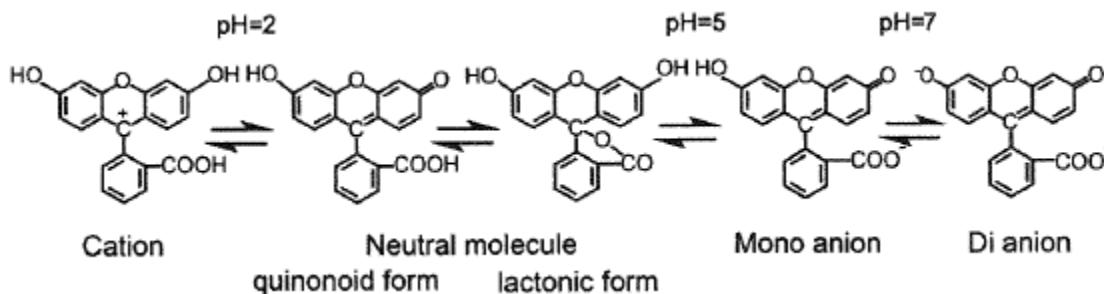


Figure 47 : Structure de l'uranine en fonction du pH (Leibundgut & al., 2009)

Cette adsorption semble également s'observer sur la laine de verre introduite dans le « Y » (cf. Figure 48). La quantité d'uranine qui reste adsorbée à la fin d'un essai de traçage est faible, elle peut donc être négligée.



Figure 48 : Adsorption de l'uranine sur la laine de verre lors des essais de traçage à pH 2

Dans le cadre de ce travail, nous ne tiendrons pas compte de cette adsorption réversible car notre but n'est pas d'analyser le transport de l'uranine mais de comparer le comportement des nanoparticules à celui de l'uranine dans les milieux poreux saturés. C'est pourquoi, seules la vitesse effective et la dispersion mécanique seront ajustées par le code CXTFIT à partir des courbes de restitution de l'uranine.

Reproductibilité de l'essai

La Figure 49 reprend les courbes de restitution des deux traceurs (uranine et nano-TiO₂) à un débit spécifique de 7×10^{-5} m/s. Les deux courbes de restitution de l'uranine sont légèrement différentes. Cette observation peut sans doute s'expliquer par la dégradation de l'uranine au contact de la lumière. En effet, les échantillons prélevés lors de l'essai (a) n'ont pas directement été analysés et ils ont été exposés à la lumière à plusieurs reprises. Malgré cette dégradation, les deux courbes de l'uranine présentent de fortes ressemblances. Leur pic de concentration apparaît au même moment. De plus, les premiers points des courbes ainsi que les derniers points concordent parfaitement. Par ailleurs les courbes de restitution des nanoparticules sont presque identiques. Par conséquent, il semble raisonnable d'affirmer que l'essai effectué est reproductible.

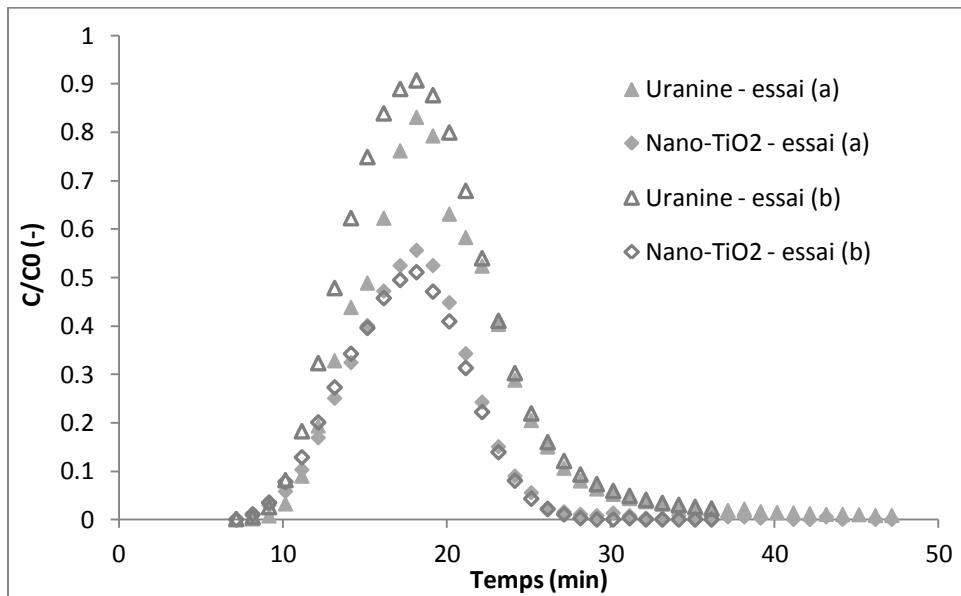


Figure 49 : Courbes de restitution de l'uranine et des nanoparticules des deux essais effectués à $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s dans les billes de verre avec $pH=2$ et $V_{traceur}=20.2$ ml

Essai à débit spécifique plus faible

Les courbes de restitution des deux traceurs à un débit spécifique de 7×10^{-5} m/s et à un débit spécifique de 3×10^{-5} m/s sont reprises à La Figure 50. Afin de comparer des courbes de restitution obtenues à différents débits spécifiques, le temps est remplacé par le volume de fluide injecté dans la colonne V_{inj} [L^3] divisé par le volume de pore V_p . L'uranine semble s'adsorber un peu plus sur le milieu poreux lorsque le débit spécifique est plus faible mais il s'agit de rester prudent concernant cette observation car le taux de récupération entre les deux courbes ne varie que de 5 %. Les courbes de restitution des nanoparticules à différents débits sont presque identiques. De légers décalages peuvent être observés entre les courbes sur l'axe des abscisses. Ceux-ci résultent probablement des erreurs d'estimation du volume de pore. Le taux de récupération des nanoparticules à la sortie de la colonne varie de 48 à 53 %. Il semblerait que la diminution du débit spécifique d'un facteur deux n'a pas d'influence significative sur le taux de dépôt des nanoparticules sur la phase solide.

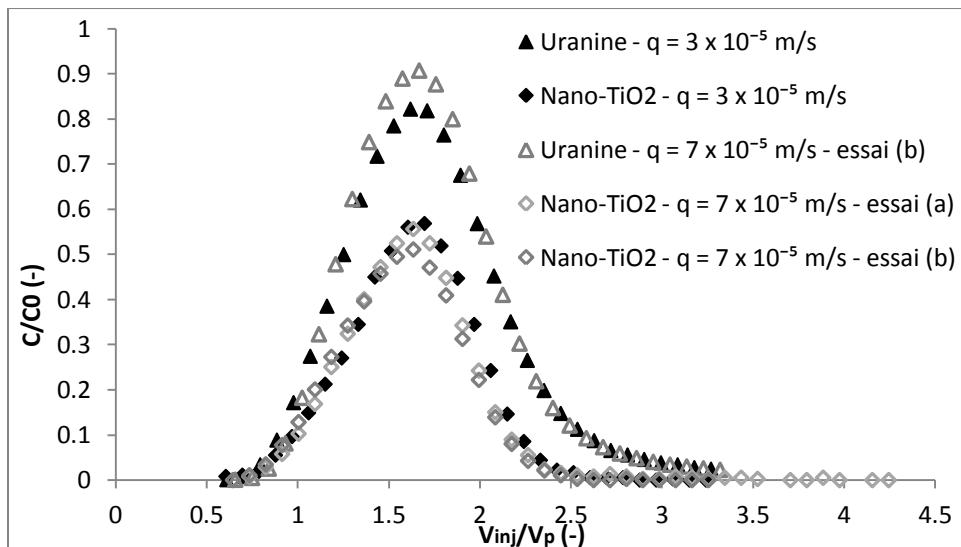


Figure 50 : Courbes de restitution de l'uranine et des nanoparticules des deux essais effectués à $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s et de l'essai effectué à $q = 3 \times 10^{-5}$ m/s dans les billes de verre avec $\text{pH}=2$ et $V_{traceur}=20.2$ ml

Caractérisation du dépôt des nanoparticules dans la colonne

Pour caractériser le dépôt des nanoparticules dans la colonne, il faut commencer par déterminer la vitesse effective et la dispersion mécanique au sein du milieu poreux. Ces paramètres sont calculés en ajustant les courbes de restitution de l'uranine à l'aide du code CXTFIT. La Figure 51 reprend les courbes de restitution ajustées par CXTFIT sur base des données expérimentales de laboratoire.

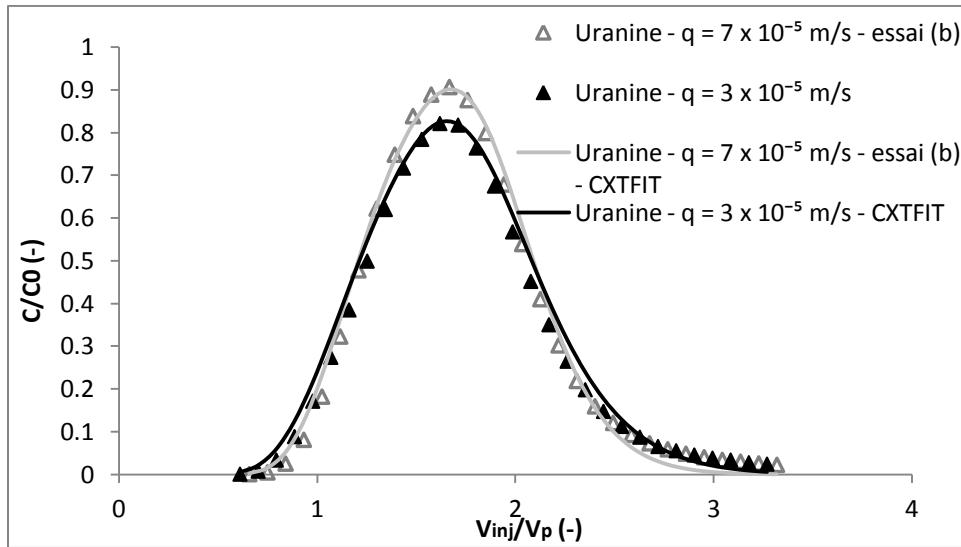


Figure 51 : Courbes de restitution de l'uranine à $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s et à $q = 3 \times 10^{-5}$ m/s dans les billes de verre ajustées par CXTFIT avec pH = 2 et $V_{\text{traceur}} = 20.2$ ml

Les valeurs des paramètres déterminées par CXTFIT sont résumées dans le Tableau 12. Les porosités efficaces et les dispersivités longitudinales calculées sont fort semblables.

	Q (ml/min)	q (m/s)	v_e (m/s)	D_m (m^2/s)	n_e (%)	a_L (mm)	R^2 (-)	TR (%)
Q1-b	2.02	6.9×10^{-5}	1.5×10^{-4}	4.6×10^{-7}	45.8	3.1	0.993	99
Q2	0.81	2.7×10^{-5}	5.9×10^{-5}	2.9×10^{-7}	46.8	4.6	0.989	94

Tableau 12 : Paramètres de transport de l'uranine dans les billes de verre à pH 2. Q est le débit et q est le débit spécifique circulant à travers la colonne. v_e , D_m , n_e et a_L sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, la porosité efficace et la dispersivité longitudinale du milieu granulaire. R^2 est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

Les paramètres de transport des nanoparticules ont été déterminés en fixant à priori la vitesse effective égale à celle calculée pour l'uranine. CXTFIT a ajusté le coefficient de dispersion hydrodynamique et le coefficient de dépôt irréversible sur la phase solide. Notons que lorsque CXTFIT propose un coefficient de dispersion hydrodynamique inférieure au coefficient de dispersion mécanique calculé pour l'uranine, le coefficient de dispersion hydrodynamique est imposé égal au coefficient de dispersion mécanique de l'uranine et l'inversion est relancée. Dans ce cas, le coefficient de diffusion des nanoparticules est considéré négligeable devant la dispersion mécanique. Les courbes de restitution des nanoparticules ajustée par CXTFIT sont reprises à la Figure 52. La courbe de restitution de l'essai (a) à $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s a également été ajustée en utilisant les paramètres de transport de l'uranine de l'essai (b) mais elle n'apparaît pas sur la Figure 52 pour ne pas encombrer le graphique. Les valeurs des paramètres de transport des nanoparticules sont reprises dans le Tableau 13.

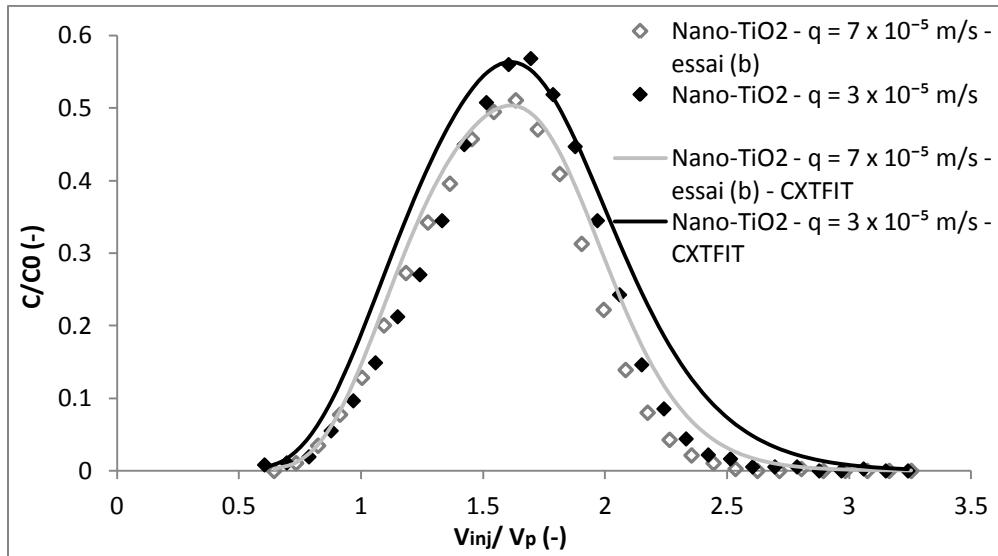


Figure 52 : Courbes de restitution des nanoparticules de TiO_2 à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et à $q = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ dans les billes de verre ajustées par CXTFIT avec $\text{pH} = 2$ et $V_{\text{traceur}} = 20.2 \text{ ml}$

Dans le cas de l'essai b à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, les données expérimentales et la courbe ajustée concordent parfaitement pour la première partie de la courbe. Après le pic de concentration, l'ajustement est moins bon. Une cinétique d'ordre un ($n = 1$) a été utilisée pour modéliser le dépôt des nanoparticules mais il se peut que celle-ci ne soit pas adéquate pour décrire le dépôt dans la colonne (cf. équation 32 reprenant le dépôt selon une cinétique d'ordre n). La comparaison des données expérimentales à $q = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ avec la courbe ajustée par CXTFIT semble confirmer cette hypothèse.

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = n_e k_d C^n \quad (32)$$

D'après les valeurs de dispersion hydrodynamique ajustées par CXTFIT, le coefficient de diffusion des nanoparticules est négligeable par rapport à la dispersion mécanique dans les conditions expérimentales des essais réalisés à pH 2. Pour vérifier ce fait, nous avons calculé le coefficient de diffusion des particules sphériques dans de l'eau à 25 °C par l'équation (22) de Stockes – Einstein. Dans les cas présent, les particules sphériques sont des agrégats de nanoparticules dont le diamètre hydrodynamique vaut 82 nm. Dès lors, $D_0 = 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ et le coefficient de diffusion dans le milieu poreux D est inférieur ou égal à D_0 . Par conséquent, la diffusion des nanoparticules dans les billes de verre est bien négligeable devant la dispersion mécanique.

	Q (ml/min)	q (m/s)	D_h (m ² /s)	D (m ² /s)	k_d (1/s)	R² (-)	TR (%)
Q1-a	2.02	6.9×10^{-5}	4.6×10^{-7}	~ 0	6.3×10^{-4}	0.937	50
Q1-b	2.02	6.9×10^{-5}	4.6×10^{-7}	~ 0	7.5×10^{-4}	0.964	48
Q2	0.81	2.7×10^{-5}	2.9×10^{-7}	~ 0	2×10^{-4}	0.908	53

Tableau 13 : Paramètres de transport des nanoparticules de TiO_2 dans les billes de verre à pH 2. Q est le débit et q est le débit spécifique circulant à travers la colonne. D_h , D et k_d sont respectivement la dispersion hydrodynamique, le coefficient de diffusion et le coefficient de dépôt irréversible sur la phase solide. R^2 est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

Le coefficient de dépôt a également été estimé par la théorie classique de la filtration. L'efficacité théorique du collecteur a été calculée par l'équation TE (équation 21). La valeur du taux d'attachement α a été posée égal à 1 et le coefficient de dépôt a été calculé par l'équation (14). Nous avons considéré que les collecteurs (billes de verre) ont une taille moyenne de 1.75 mm. Par ailleurs, la masse volumique des agrégats de nanoparticules a été prise égale à celle de l'anatase (3890 kg/m^3). Enfin, la vitesse effective et la porosité efficace ont été prises égales à celles déterminées par l'essai de traçage avec l'uranine (cf. Tableau 12). Les valeurs du coefficient de dépôt, de l'efficacité du collecteur et de ses trois composantes sont reprises dans le Tableau 14.

	η_D (-)	η_I (-)	η_S (-)	η_0 (-)	k_d CFT (1/s)
Q1-a et b	1.42×10^{-2}	9.37×10^{-7}	1.68×10^{-4}	1.43×10^{-2}	1.0×10^{-3}
Q2	2.72×10^{-2}	9.96×10^{-7}	4.77×10^{-4}	2.77×10^{-2}	7.4×10^{-4}

Tableau 14 : Calcul du coefficient de dépôt sur la phase solide par la théorie classique de la filtration. η_D , η_I et η_S sont respectivement l'efficacité théorique du collecteur pour le transport par diffusion, par interception et par sédimentation calculés par l'équation TE. η_0 est l'efficacité théorique du collecteur, c'est la somme des trois composantes précitées. k_d CFT est le coefficient de dépôt sur la phase solide calculé en supposant que $\alpha=1$.

La théorie classique de la filtration prédit une augmentation de l'efficacité théorique du collecteur lorsque le débit spécifique diminue (cf. Tableau 14). Pour un débit deux fois plus faible, l'efficacité théorique du collecteur est presque deux fois plus grande. Pourtant, aucune différence majeure n'a été constatée entre la courbe de restitution de l'essai de traçage réalisé à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et celle de l'essai réalisé à $q = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Par ailleurs, en considérant un taux d'attachement égal à un, le coefficient de dépôt estimé par la CFT est systématiquement supérieur à celui calculé par CXTFIT. Etant donné que les billes de verres sont des collecteurs sphériques idéaux de grande taille, les mécanismes de dépôts qui ne sont pas pris en compte par la CFT sont négligeables (*straining*, dépôt sur les hétérogénéités de surface,...). Dès lors, les conditions expérimentales ne sont pas entièrement favorables au dépôt des nanoparticules ($\alpha \neq 1$). Notons que nous employons l'expression « favorable au dépôt » car la CFT a été initialement établie dans un contexte de filtration des eaux usées mais que dans le contexte d'essais de traçage nous cherchons évidemment à augmenter le transport des nanoparticules.

Afin d'évaluer les phénomènes d'agrégation des nanoparticules au sein de la colonne, il est intéressant de comparer les diamètres des agrégats de nanoparticules à l'entrée et à la sortie de la colonne avec ceux déposé à l'intérieur de celle-ci. Dès lors, le contenu de la colonne (billes de verre et fluide interstitiel) a été récolté dans un pot à la fin du deuxième essai de traçage à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Le pot a été secoué vigoureusement et quelques millilitres de fluide interstitiel ont été prélevés et caractérisés par DLS. Cet échantillon de fluide interstitiel caractérisé par DLS est représentatif des nanoparticules faiblement retenues dans la colonne. En parallèle, cinq échantillons correspondant au pic de concentration de la courbe de restitution ont été mélangés et le mélange a été caractérisé par DLS.

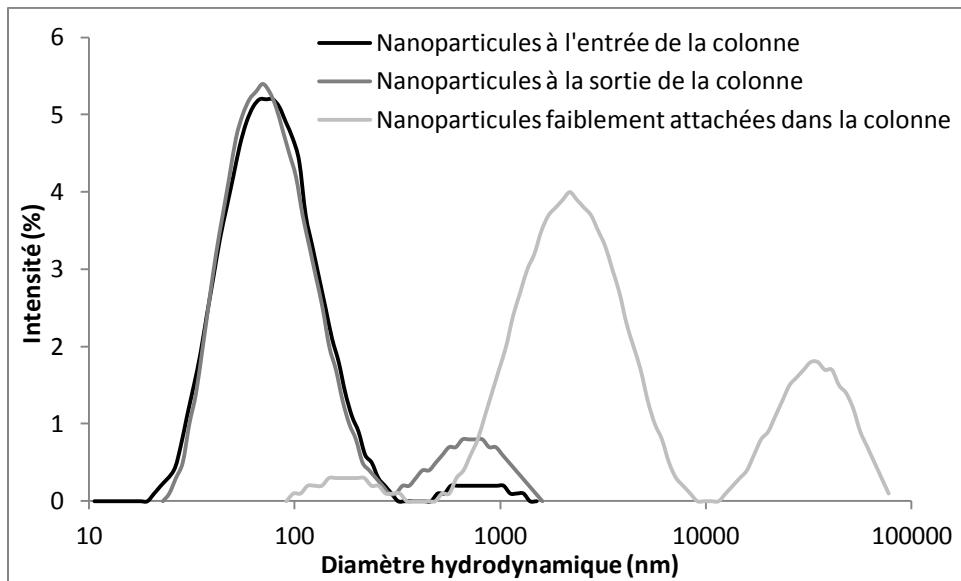


Figure 53 : Distributions d'intensité de la suspension de nanoparticules à l'entrée de la colonne et à la sortie de celle-ci. La distribution d'intensité du fluide prélevé après avoir secoué le mélange billes plus fluide interstitiel (à la fin d'un essai de traçage) est également reprise sur la figure. Cette distribution est représentative des nanoparticules faiblement attachées aux billes de verre.

La Figure 53 montre les distributions d'intensité des nanoparticules à la sortie de la colonne et des nanoparticules faiblement attachées dans la colonne. Ces deux distributions sont comparées à celle de la suspension de nanoparticules injectée à l'entrée de la colonne. Les agrégats de nanoparticules à l'entrée et à la sortie de la colonne ont la même taille. Par contre, les agrégats de nanoparticules faiblement attachés à la surface des billes de verre présentent des rayons hydrodynamiques plus élevés. Ainsi, malgré le fait que les interactions nanoparticule – nanoparticule sont a priori défavorables, des phénomènes d'agrégations ont eu lieu dans la colonne. Le diamètre hydrodynamique représentatif du plus grand nombre d'agrégats faiblement attachés dans la colonne est d'environ 200 nm.

Dans le but de mettre en évidence le dépôt des nanoparticules sur les billes de verre, le contenu de la colonne de l'essai à $q = 3 \times 10^{-5}$ m/s a été vidé en deux fois. Un premier échantillon contient la majorité du fluide interstitiel et les billes du dessus de la colonne tandis que le deuxième échantillon contient les billes du dessous de la colonne. Les deux échantillons ont été gardés pendant deux semaines avant d'être séchés à l'étuve pendant 24 heures à 100°C. Une bille de chaque échantillon ainsi qu'une bille non-utilisée ont été observées au microscope électronique à balayage (SEM) XL-30 ESEM-FEG de Phillips. La résolution du microscope n'est pas assez grande pour permettre l'observation directe des nanoparticules d'oxyde de titane. Par contre, l'analyse des rayons-X émis par les atomes de l'échantillon permet d'établir un spectre élémentaire qui donne des informations concernant la nature chimique de la surface de l'échantillon.

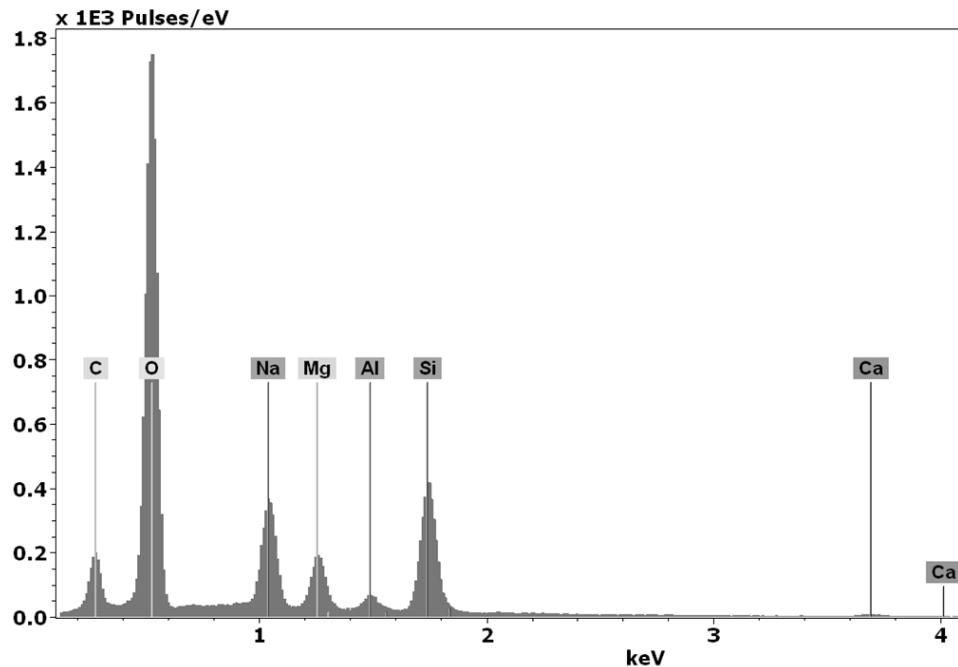


Figure 54 : Spectre élémentaire de la surface d'une bille de verre non-utilisée obtenu au SEM

La Figure 54 montre le spectre élémentaire de la surface d'une bille de verre non-utilisée. Les billes de verre sont composées des éléments suivants (renseignés par le fournisseur) : Si, Na, Ca, Al, Mg et B. Les cinq premiers éléments se retrouvent bien dans le spectre élémentaire. Le bore n'est pas visible car sa raie K_{α} a une énergie de 0.183 keV. Du carbone est également présent à la surface de la bille de verre. Sa présence s'explique par le fait que nous lavés les billes de verre à l'éthanol et qu'elles ont ensuite été calcinées à 350 °C pendant 4 heures.

Le pic de l'oxygène des spectres élémentaires de la surface des billes provenant de la colonne (cf. Figure 55 et Figure 56) présente un épaulement à une énergie d'environ 0.4 keV. Il est fort probable que cet épaulement corresponde à la présence de titane sur la surface des billes, d'autant plus qu'il n'est pas observé dans le spectre élémentaire de la bille non-utilisée (cf. Figure 54).

Un pic du chlore apparaît dans les spectres élémentaires de la surface des billes provenant de la colonne (cf. Figure 55 et Figure 56). Lorsque les billes ont été séchées à l'étuve, les ions Cl^- provenant du fluide interstitiel (eau Milli-Q à pH 2) se sont déposés à la surface des billes.

Les rapports d'intensité entre les pics sont différents pour la bille ayant séjourné dans la colonne et celle qui n'a pas été utilisée. Les rapports Mg/Si et Na/Si sont plus faibles dans le cas de la bille ayant séjourné dans la colonne tandis que les rapports Al/Si et Si/O sont plus importants. Ceci signifie que l'eau Milli-Q à pH 2 a dissous une partie de la surface de la bille lors des expériences de traçage. Cette dissolution accentue probablement la rugosité de la surface de la bille et favorise peut être le dépôt des nanoparticules. Il faut toutefois rester prudent avec cette interprétation car les billes n'ont pas été

séchées tout de suite. Deux semaines se sont écoulées entre le moment où elles ont été récoltées et le moment où elles ont été séchées.

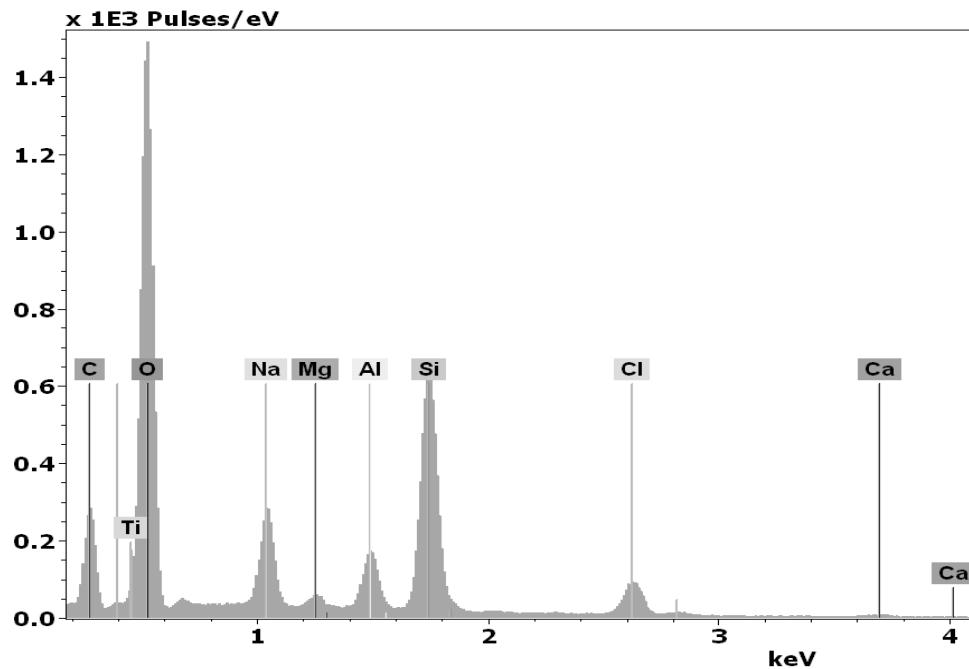


Figure 55 : Spectre élémentaire de la surface d'une bille de verre du dessus de la colonne obtenu au SEM

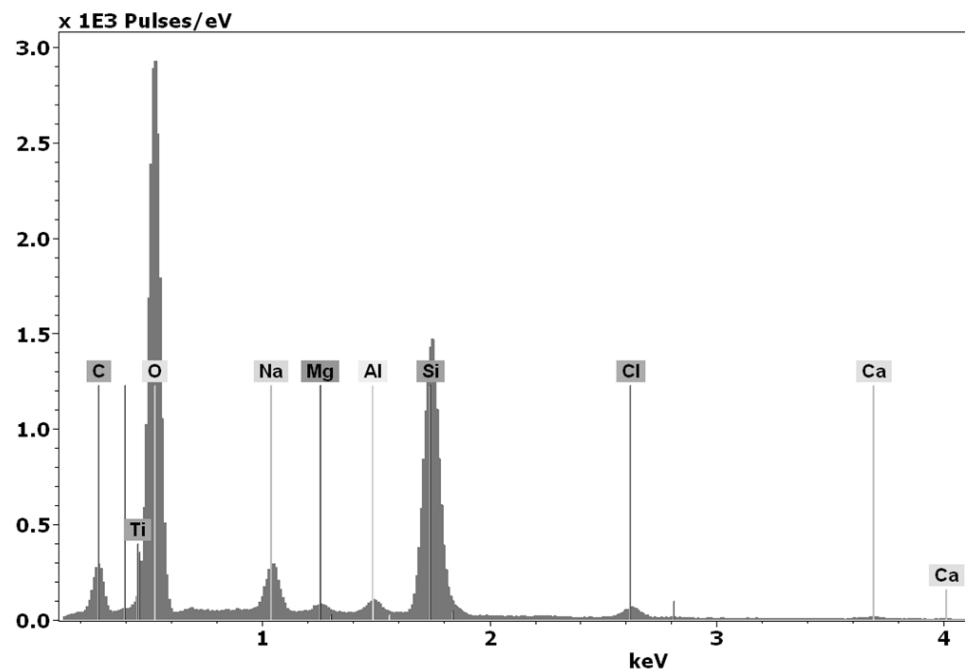


Figure 56 : Spectre élémentaire de la surface d'une bille de verre du dessous de la colonne obtenu au SEM

6.2.3. Essai sur colonne remplie de sable

Pour l'essai de traçage à pH 2, la colonne a été remplie de sable pour bac à sable de Cobo Garden. La courbe granulométrique de ce sable est reprise à la Figure 57. Le diamètre correspondant à 50 % de passant cumulé (d_{50}) vaut 225 μm .

La masse volumique réelle des grains de sable a été mesurée trois fois à l'aide d'un pycnomètre à hélium MultiVolume Pycnometer 1305 de Micromeritics®, elle vaut $2606 \pm 0.8 \text{ kg/m}^3$. La conductivité hydraulique du sable a été estimée par trois essais de type «perméamètre à charge variable», ceux-ci ont été effectués sur la colonne remplie de sable. La moyenne géométrique des valeurs de conductivité hydraulique des trois essais a été calculée, elle vaut $9.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Cette valeur est caractéristique de celle d'un sable fin à grossier. Dans le but d'obtenir une idée de la charge électrique de surface du sable à pH 2, quelques grammes de sable ont été mélangés à 10 ml d'eau Milli-Q et ensuite le tout a été ajusté à pH 2. Le surnageant a été prélevé et son potentiel zêta mesuré trois fois. Une valeur de $-7.92 \pm 0.37 \text{ mV}$ a été obtenue indiquant que la charge de surface du surnageant est globalement négative.

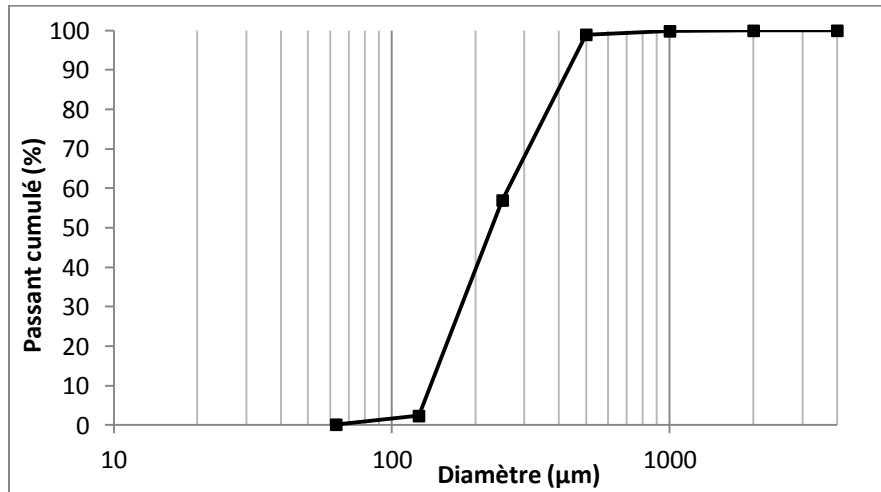


Figure 57 : Courbe granulométrique du sable pour bac à sable de Cobo Garden

L'essai de traçage avec de l'uranine à pH 2 et $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ n'a donné aucun résultat. La solution d'uranine a été injectée pendant les dix premières minutes. Après 33 minutes, l'uranine était toujours retenue dans le bas de la colonne (cf. Figure 58, gauche). Il semblerait que la forme cationique de l'uranine ait une grande affinité pour la phase solide dont la charge de surface est négative. Dans le but de démontrer que la rétention de l'uranine dans la colonne est bien due à sa forme cationique à pH très acide, de l'eau de distribution a été injectée. L'uranine est sortie de la colonne et un essai de traçage à pH 6 a été effectué juste après (cf. Figure 58, droite).

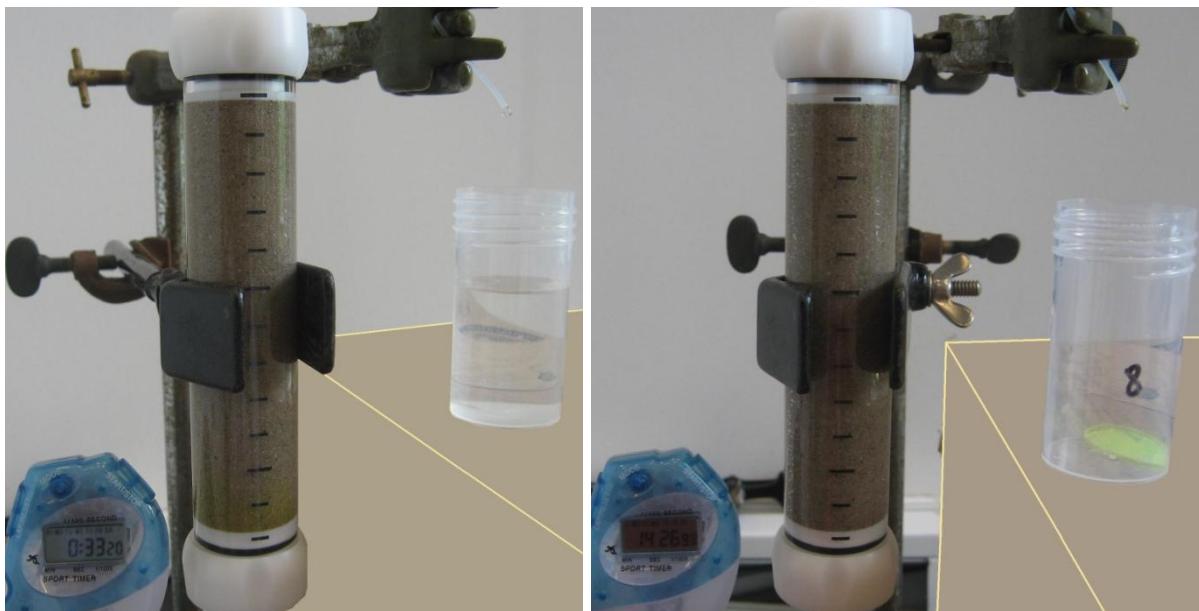


Figure 58 : Essais de traçage avec de l'uranine dans le sable pour bac à sable de Cobo Garden à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, l'injection de l'uranine commence en $t=0$ min et se termine en $t=10$ min. A gauche : pH = 2, après 33 minutes, l'uranine est toujours retenue dans le bas de la colonne. A droite : pH = 6 (uranine dissoute dans de l'eau de distribution), après 14 minutes, l'uranine sort bien de la colonne.

La courbe de restitution de l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution est reprise à la Figure 59. Le point de mesure au temps zéro indique que l'essai de traçage a démarré alors que l'entièreté de l'uranine de l'essai précédent n'était pas sortie de la colonne.

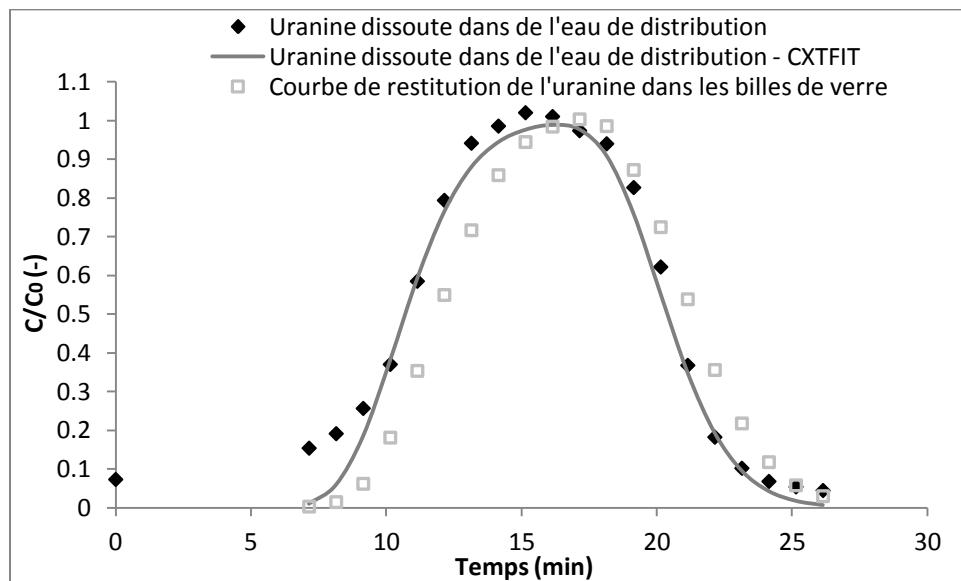


Figure 59 : Courbe de restitution de l'uranine mesurée et ajustée par CXTFIT dans le sable pour bac à sable de Cobo Garden à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ avec pH=6, $V_{\text{traceur}}=20.2 \text{ ml}$ et $C_0 = 24 \text{ mg/l}$. La courbe de restitution de l'uranine dans les billes de verre à pH 6 est reprise sur le graphique à titre de comparaison.

Les paramètres de transport de cet essai de traçage sont repris dans le Tableau 15. La porosité efficace calculée est à nouveau supérieure à la porosité totale estimée car le temps de transport à travers les bases poreuses de la colonne est négligé. Le taux de récupération du traceur est supérieur à 100 % parce qu'il restait de l'uranine dans la colonne lorsque l'essai de traçage a commencé. A titre de comparaison, la courbe de restitution de l'uranine dans les billes de verre à pH 6 a également été reprise à la Figure 59. Les deux courbes ne sont pas très différentes. La vitesse effective est légèrement plus grande dans la colonne remplie de sable car la porosité totale (et efficace) au sein de celle-ci est plus faible. Vu la taille de colonne, il paraît normal que les différences observées ne soient pas très marquées.

L (cm)	V (cm³)	P_{sable} (g)	ρ_d (g/cm³)	n (%)	Θ (%)	S_r (%)	V_p (ml)
12.05	59.15	102.1	1.73	33.8	34.6	103	20.0
Q (ml/min)	q (m/s)	v_e (m/s)	D_m (m²/s)	n_e (%)	a_L (mm)	R² (-)	TR (%)
2.02	6.9×10^{-5}	1.8×10^{-4}	3.4×10^{-7}	37.1	1.9	0.976	108

Tableau 15 : Essai de traçage sur le sable pour bac à sable de Cobo Garden à pH 6. Paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient, et paramètres de transport de l'uranine. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{sable} est le poids de sable introduit dans la colonne. ρ_d, n, Θ, S_r et V_p sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne. v_e, D_m, n_e et a_L sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, la porosité efficace et la dispersivité longitudinale du milieu granulaire. R² est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

L'uranine était donc bien adsorbée dans le bas de la colonne lors de l'essai de traçage à pH 2 à cause de sa forme cationique. Dès lors, vu que les nanoparticules d'oxyde de titane ont une charge électrique de surface positive à pH 2, nous n'avons pas réalisé d'essai de traçage avec les nanoparticules sur le sable pour bac à sable de Cobo Garden.

6.3. Essais à pH 10

6.3.1. Méthodologie

Dans le cadre d'un essai de traçage, il est préférable de travailler dans des conditions où le dépôt des nanoparticules sur les collecteurs est défavorable. Etant donné que la charge de surface des sables est généralement négative sur une large gamme de pH, il semble intéressant d'effectuer quelques essais de traçage à un pH auquel la charge de surface des nanoparticules est également négative. Nous avons choisi de travailler à pH 10 car il est important de s'éloigner un maximum du point isoélectrique pour favoriser la stabilité de la suspension de nanoparticules. Par ailleurs, nous ne souhaitions pas travailler à pH trop basique pour ne pas abîmer le matériel constituant le montage expérimental.

Afin d'obtenir une suspension stable de nanoparticules à pH 10, une première suspension de même concentration que la suspension stable à pH 2 a été préparée à pH 10. Cette première suspension n'est pas très translucide et un dépôt de nanoparticules apparaît après quelques heures dans le fond de celle-ci. C'est pourquoi, 100 ml de cette suspension ont été passés à la centrifugeuse MR22i de Jouan® à

10 000 t/min pendant 5 min. La centrifugeuse a permis de simuler quelques semaines de sédimentation en quelques minutes. Une suspension stable de concentration inconnue est alors obtenue. L'analyse de cette suspension stable par DLS (3 mesures ont été prises) nous indique la présence d'une seule population d'agrégats de diamètre hydrodynamique moyen 206 ± 17 nm avec un écart type moyen de 106 ± 25 nm. Le potentiel zéta de la suspension stable a également été calculé, il vaut -23.3 ± 2.4 mV. Cette valeur est un peu plus faible que celle obtenue pour la suspension stable à pH 2, indiquant que la suspension est un peu moins stable.

La concentration en TiO_2 de la suspension de nanoparticules n'a pas été déterminée. Dès lors, les courbes de restitution obtenues dans cette section sont semi-quantitatives. Notre but est de voir si les nanoparticules peuvent se déplacer dans divers milieux poreux à pH 10. Il n'est donc pas nécessaire, dans notre cas, de connaître précisément les concentrations des échantillons pris à la sortie de la colonne, ni la concentration de la suspension injectée. Une droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible a été établie à 330 nm grâce à des dilutions préparées à partir de la suspension stable de nanoparticules (cf. Figure 60).

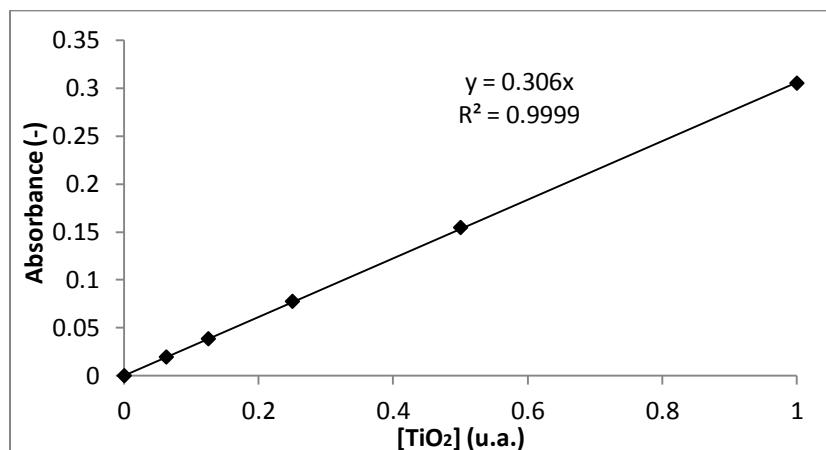


Figure 60 : Droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV – visible pour $\lambda = 330$ nm

Une solution d'uranine a été préparée à pH 10, sa concentration vaut environ 20 mg/l. Deux dilutions ont été préparées à partir de cette solution afin d'établir une droite d'étalonnage d'absorption UV-visible à 490 nm (cf. Figure 61). L'absorbance de la solution mère n'a pas été reprise dans la droite d'étalonnage car la relation entre la concentration et l'absorbance n'était alors plus linéaire.

Les différentes étapes des expériences réalisées sont les mêmes que celles décrites dans la section 6.2.1, si ce n'est que l'eau Milli-Q à pH 2 est remplacée par de l'eau Milli-Q à pH 10. Pour l'essai de traçage sur billes de verre, la fonction d'injection du traceur est un palier. C'est-à-dire qu'environ 10 ml ($=V_{\text{traceur}}/2$) de traceur est injecté par le dispositif pousse seringue à un débit spécifique de $q/2$ pendant une durée de $t_0 = V_{\text{traceur}}/q$. Pendant que la seringue injecte le traceur, la pompe péristaltique délivre de l'eau Milli-Q à pH 10 à un débit spécifique de $q/2$. Ensuite, elle délivre un débit spécifique de q .

Quant à l'essai de traçage sur sable, la fonction d'injection du traceur est également un palier mais de durée plus longue. Environ 25 ml de traceur a été injecté par le dispositif pousse seringue au lieu de 10 ml. Nous avons choisi d'injecter une plus grande quantité de traceur dans le but d'augmenter le transport des nanoparticules dans le sable naturel. Dans les deux cas, 30 échantillons de 2 ml sont prélevés en continu à la sortie de la colonne.

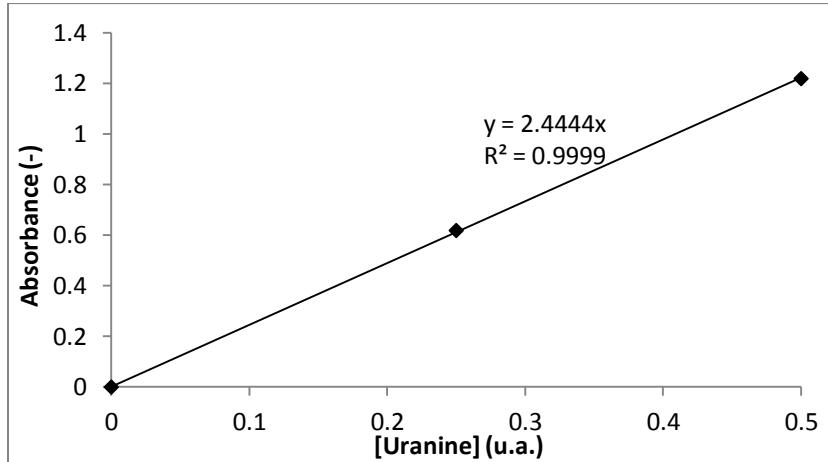


Figure 61 : Droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible pour $\lambda = 490$ nm

6.3.2. Essai sur colonne remplie de billes de verre

Un essai de traçage sur la colonne remplie de billes de verre a été effectué à pH 10. Les paramètres de la colonne et du milieu granulaire sont repris dans le Tableau 16. L'essai de traçage avec de l'uranine a été ajusté par CXTFIT pour déterminer la vitesse effective et la dispersion mécanique du traceur dans le milieu poreux. Ces paramètres sont également repris dans le Tableau 16. Notons que dans ces conditions, l'uranine est sous forme d'un anion bivalent (cf. Figure 47). Dès lors, elle n'est soumise à aucun phénomène d'adsorption réversible et la courbe de restitution obtenue est fort similaire à celle obtenue avec de l'uranine dissoute dans de l'eau de distribution de la section 5.4.3.

L (cm)	V (cm ³)	P _{billes} (g)	ρ_d (g/cm ³)	n (%)	Θ (%)	S _r (%)	V _P (ml)
12.1	59.40	92.4	1.56	37.8 (36.8-38.8)	37.9	100 (98-103)	22.4
Q (ml/min)	q (m/s)	v _e (m/s)	D _m (m ² /s)	n _e (%)	a _L (mm)	R ² (-)	TR (%)
2.02	6.9×10^{-5}	1.6×10^{-4}	3.3×10^{-7}	41.9	2.0	0.993	94

Tableau 16 : Essai de traçage sur billes de verre à pH 10. Paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient, et paramètres de transport de l'uranine. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{billes} est le poids de billes introduit dans la colonne. ρ_d , n, Θ , S_r et V_P sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne. v_e, D_m, n_e et a_L sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, la porosité efficace et la dispersivité longitudinale du milieu granulaire. R² est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

Les courbes de restitution de l'uranine et des nanoparticules d'oxyde de titane sont illustrées à la Figure 62. La courbe de restitution des nanoparticules n'a plus la même allure que celle des courbes obtenues à pH 2. En effet, les pics de concentration de l'uranine et des nanoparticules ne sont plus alignés. D'ailleurs, en fixant, pour la modélisation de la courbe de restitution, la vitesse effective et le coefficient de dispersion mécanique égaux à ceux déterminés pour l'uranine, la courbe proposée par CXTFIT n'est pas bien ajustée (cf. Figure 62 et Tableau 17, CXTFIT-a). La courbe de restitution des nanoparticules semble plus dispersée que celle de l'uranine. Toutefois, il n'y a aucune raison pour que la dispersion mécanique des nanoparticules soit plus grande que celle de l'uranine. Par ailleurs, la taille des agrégats de nanoparticules est deux fois plus grande à pH 10 ($d_p=206\text{ nm}$). Donc le coefficient de diffusion dans l'eau à 25°C est plus faible ($D_0 = 2 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s} > D$) et la diffusion D des agrégats dans le milieu poreux reste toujours négligeable par rapport à la dispersion mécanique. Par contre, les agrégats de nanoparticules peuvent se déplacer plus rapidement dans le milieu poreux que l'uranine. En effet, Subramanian & al. (2013) injectent simultanément du KBr et des nanoparticules de carbone pour caractériser les chemins d'écoulement préférentiel dans un milieu poreux. Leurs résultats montrent que les nanoparticules suivent ces chemins d'écoulement préférentiel et arrivent avant le KBr. Partant de ces résultats, pour modéliser nos essais, la dispersivité longitudinale a été posée égale à celle déterminée pour l'uranine (2 mm) et le code CXTFIT a ajusté la vitesse effective et le coefficient de dépôt sur la phase solide (cf. Figure 62, CXTFIT-b). L'ajustement est meilleur. Toutefois, il semblerait encore une fois que le dépôt ne suit pas une cinétique du premier ordre.

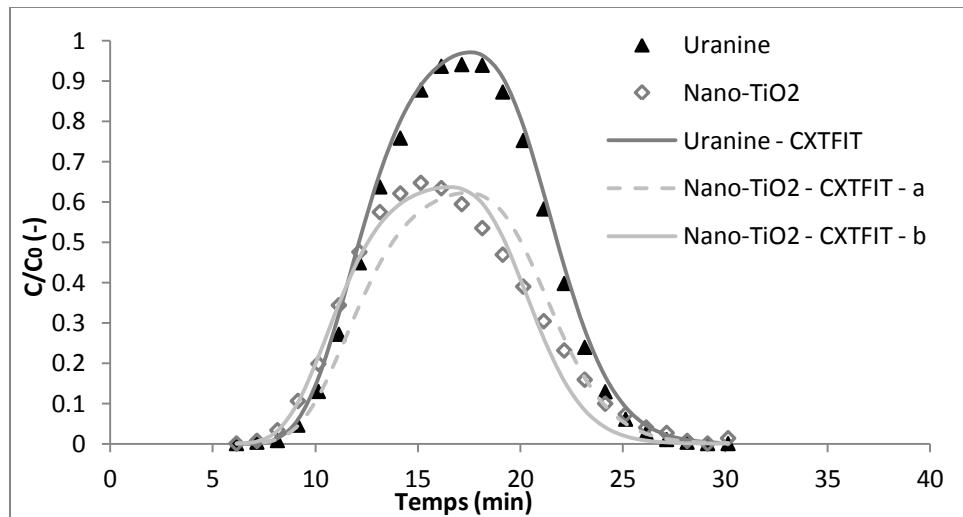


Figure 62 : Courbes de restitution expérimentales et ajustées par CXTFIT de l'uranine et des nanoparticules de TiO_2 dans les billes de verre avec $q = 7 \times 10^{-5}\text{ m/s}$, $\text{pH} = 10$ et $V_{\text{traceur}} = 20.2\text{ ml}$

	Q (ml/min)	q (m/s)	v_e (m/s)	D_m (m^2/s)	k_d (1/s)	n_e (%)	R^2 (-)	TR (%)
CXTFIT - a	2.02	6.9×10^{-5}	1.6×10^{-4}	3.3×10^{-7}	6.1×10^{-4}	41.9	0.922	68
CXTFIT - b	2.02	6.9×10^{-5}	1.8×10^{-4}	3.6×10^{-7}	6.5×10^{-4}	38.5	0.978	68

Tableau 17 : Paramètres de transport des nanoparticules de TiO_2 dans les billes de verre à pH 10. Q est le débit et q est le débit spécifique circulant à travers la colonne. v_e , D_m , k_d et n_e sont respectivement la vitesse effective, la dispersion mécanique, le coefficient de dépôt irréversible sur la phase solide et la porosité efficace. R^2 est le coefficient de détermination et TR représente le taux de récupération du traceur à la sortie de la colonne.

Pour cet essai, le coefficient de dépôt a également été calculé par la CFT en suivant la même procédure que celle décrite dans la section 6.2.2. Les valeurs de vitesse effective et de porosité efficace utilisées sont celles de la courbe ajustée CXTFIT-b. La théorie classique prédit une diminution de l'efficacité du collecteur à pH 10 (cf. Tableau 18). Celle-ci s'explique par l'augmentation de la taille des agrégats qui induit une diminution du coefficient de diffusion dans l'eau. Les valeurs des composantes d'interception et de sédimentation de l'efficacité du collecteur augmentent, mais pas suffisamment pour contrebalancer la diminution de la composante de diffusion. La valeur du coefficient de dépôt calculée à partir de la courbe de restitution des nanoparticules à pH 10 par CXTFIT est presque identique à celles calculées pour les essais à $q = 7 \times 10^{-5}$ m/s et pH =2 (cf. section 6.2.2) mais le taux de récupération des nanoparticules à la sortie de la colonne est supérieur d'au moins 10 % (TR = 68 % contre 48-53 % à pH 2) (cf. Tableau 17). Si les taux d'attachement à pH 2 et 10 sont identiques, l'augmentation du taux de récupération des nanoparticules à pH 10 est en accord avec les prédictions de la CFT.

η_D (-)	η_I (-)	η_S (-)	η_0 (-)	k_d CFT (1/s)
7.86×10^{-3}	5.38×10^{-6}	1.06×10^{-3}	8.93×10^{-3}	8.5×10^{-4}

Tableau 18 : Calcul du coefficient de dépôt sur la phase solide par la théorie classique de la filtration. η_D , η_I et η_S sont respectivement l'efficacité théorique du collecteur pour le transport par diffusion, par interception et par sédimentation calculés par l'équation TE. η_0 est l'efficacité théorique du collecteur, c'est la somme des trois composantes précitées. k_d CFT est le coefficient de dépôt sur la phase solide calculé en supposant que $\alpha=1$.

Le coefficient de dépôt prédit par la CFT est encore une fois supérieur à celui calculé par CXTFIT. Les conditions ne sont donc pas entièrement favorables au dépôt des nanoparticules. Pour vérifier cela, il s'agit de déterminer s'il existe des forces de répulsions électrostatiques entre les nanoparticules et les billes de verre. Ces forces de répulsion apparaissent lorsque les nanoparticules et les billes de verre sont chargées en surface de façon identique. Afin d'avoir une idée du signe de la charge de surface des billes à pH 2 et à pH 10, une quantité de billes en excès a été introduite dans trois pots contenant de l'eau Milli-Q (le niveau des billes dépassait le niveau de la solution). Le pH de l'eau Milli-Q introduite dans chaque pot avait préalablement été ajusté aux valeurs suivantes : 2, 6 et 10. Une nouvelle mesure du pH du fluide a été prise après 72 heures. Le pH de l'eau Milli-Q initialement égal à 2 est passé à 7.9 et le pH de l'eau Milli-Q initialement égal à 6 s'est élevé à 9.9 tandis que le pH de l'eau Milli-Q initialement égal à 10 n'a pas changé. De ces observations, nous pouvons déduire qu'à pH 2 et pH 6 (ainsi que dans des conditions expérimentales similaires), la surface des billes de verre a tendance à capter des H^+ présents en solution. Ceci a pour effet d'augmenter la valeur du pH de la solution. Par contre, à pH 10 et dans des conditions expérimentales similaires, le système est déjà à l'équilibre et aucun n'échange entre la surface des billes et le fluide n'a lieu. D'après ces observations, il semblerait que la surface des billes est chargée positivement à pH 2 et qu'elle est de charge neutre à pH 10.

Dans ces conditions, un dépôt plus important devrait être observé à pH 10 vu qu'à pH 2 les nanoparticules sont chargées positivement. Puisque que ce n'est pas le cas, nous pouvons supposer que les interactions électrostatiques ne jouent pas un rôle prépondérant dans les phénomènes de dépôt.

6.3.3. Essai sur colonne remplie de sable

Nous avons voulu effectuer un essai de traçage sur le sable pour bac à sable de Cobo Garden. Malheureusement ça n'a pas été possible à cause de la présence de fines particules qui ont bouché la base poreuse supérieure de la colonne après quelques minutes d'écoulement du fluide à travers celle-ci (cf. Figure 63). Remarquons que nous n'avions pas eu ce problème à pH 2. En effet, à pH 2, les particules d'argile sont agrégées car les faces des minéraux argileux sont chargées négativement (charge permanente) tandis que les bords des minéraux argileux sont chargés positivement (charge variable qui dépend du pH). Par contre, à pH 10, les particules d'argiles sont dispersées sous forme d'un colloïde pouvant se déplacer à travers la colonne car les bords des minéraux argileux sont chargés négativement (Lagaly & Dékány, 2013).

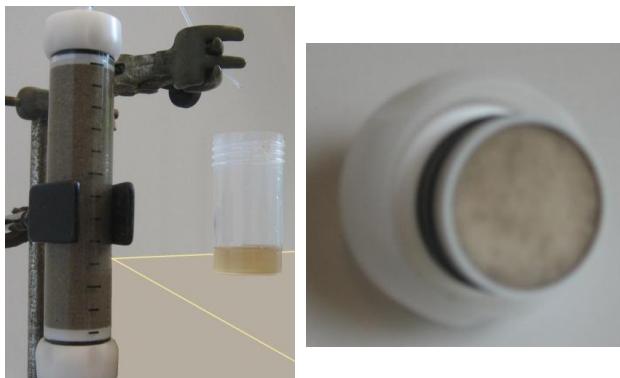


Figure 63 : Passage d'eau Milli-Q à pH 10 à travers la colonne remplie de sable pour bac à sable de Cobo Garden. A gauche : de fines particules de sables sortent de la colonne. A droite : la base poreuse de l'extrémité supérieure de la colonne est remplie de fines particules.

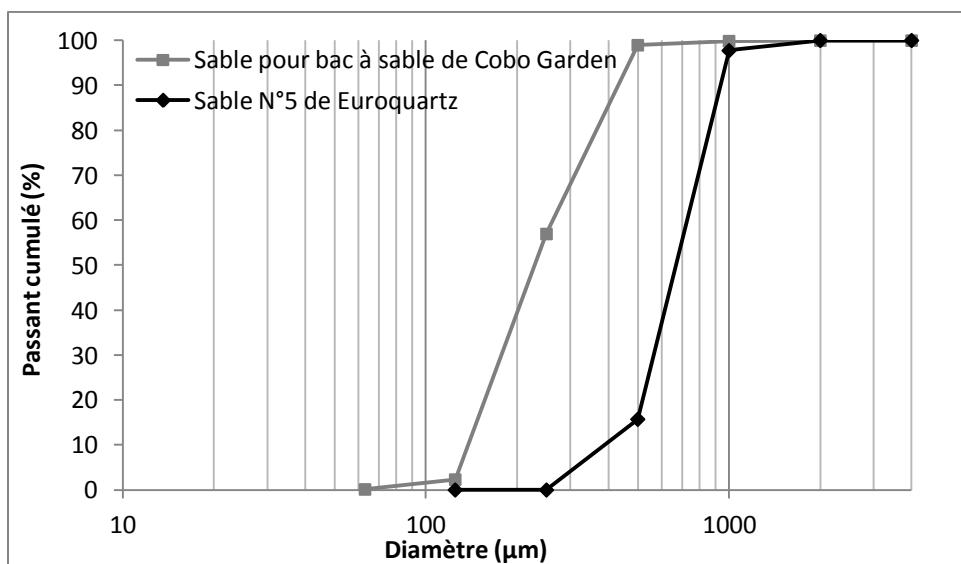


Figure 64 : Courbe granulométrique du sable N°5 de Euroquartz. A titre de comparaison, la courbe granulométrique du sable pour bac à sable de Cobo Garden est également reprise sur le graphique.

A la suite des problèmes rencontrés, un sable plus grossier a été choisi pour réaliser les essais de traçage à pH 10 : le sable (quartz) N°5 de Euroquartz. Selon le fournisseur, la taille des grains de quartz est comprise entre 0.5 et 1 mm. Une courbe granulométrique de ce sable a tout de même été réalisée, elle est reprise à la Figure 64. Les particules inférieures à 250 µm (< 1 % en poids de l'échantillon) ont été enlevées avant d'effectuer la courbe granulométrique. Par ailleurs, le sable a été tamisé par voie humide à l'aide d'eau désionisée sur un tamis de 250 µm pour éliminer un maximum de fines particules. La courbe granulométrique du sable pour bac à sable de Cobo Garden a également été reprise à la Figure 64 à titre de comparaison. Le diamètre correspondant à 50 % de passant cumulé d_{50} vaut 650 µm. La masse volumique réelle des grains de sable est égale à celle du quartz (2650 kg/m³).

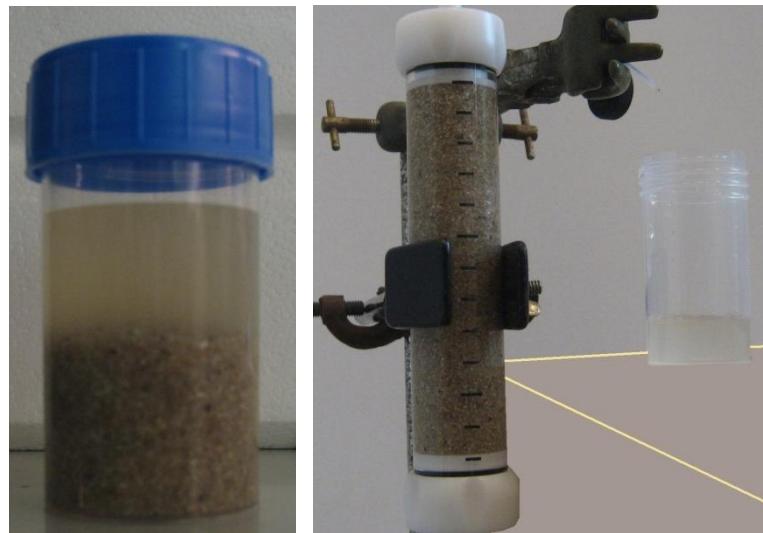


Figure 65 : A gauche : Surnageant obtenu en mélangeant le sable N°5 de Euroquartz avec de l'eau Milli-Q. A droite : passage d'eau Milli-Q à pH 10 à travers la colonne remplie de sable N°5 de Euroquartz.

Afin de caractériser le potentiel zêta du sable à pH 10, le sable a été mélangé à de l'eau Milli-Q pour mettre en suspension les particules fines (cf. Figure 65, gauche). Le surnageant a été prélevé et son pH a été ajusté à une valeur de 10. Une mesure DLS a été prise afin d'évaluer le diamètre hydrodynamique des particules en suspension et trois mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur le surnageant. Le diamètre hydrodynamique moyen de la population de particules de sable en suspension est de l'ordre de 1 µm et l'écart type de cette distribution en taille est de l'ordre de 500 nm. Le potentiel zêta vaut quant à lui -33.3 ± 0.3 mV. Ainsi, la charge électrique de surface globale du surnageant est négative.

L (cm)	V (cm ³)	P _{sable} (g)	ρ_d (g/cm ³)	n (%)	Θ (%)	S _r (%)	V _p (ml)
12.1	59.40	98.3	1.65	37.6	36.6	97	22.3

Tableau 19 : Paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient pour l'essai de traçage sur le sable N°5 de Euroquartz à pH 10. L est la longueur de la colonne, V le volume de la colonne et P_{sable} est le poids du sable introduit dans la colonne. ρ_d , n, Θ , S_r et V_p sont respectivement la masse volumique sèche, la porosité totale, la teneur en eau, le degré de saturation et le volume de pore du milieu granulaire contenu dans la colonne.

Les paramètres de la colonne et du milieu granulaire qu'elle contient sont repris dans le Tableau 19. Le degré de saturation est proche de 100 %, nous considérons donc que nous sommes bien dans des conditions saturées.

Après le remplissage de la colonne, de l'eau Milli-Q à pH 10 a circulé pendant 2 heures à 1ml/min. Le pH à la sortie de la colonne a été comparé à celui de l'eau Milli-Q injectée à l'entrée de la colonne à l'aide de papier pH. Lorsque l'expérience de traçage a démarré, les deux morceaux de papier pH avaient approximativement la même couleur. Un échantillon d'eau a été prélevé à la sortie de la colonne avant chaque essai de traçage et leur valeur de pH a été mesurée le lendemain. Celles-ci étaient comprises entre 6.1 et 6.8. Les valeurs de pH mesurées sont plus faibles que celles attendues. Ceci s'explique par le fait qu'un équilibre s'est créé entre l'eau Milli-Q et les minéraux en suspension entre le moment où l'échantillon a été prélevé et le moment où la mesure de pH a été prise. La présence de particules en suspension à la sortie de la colonne est visible sur la Figure 65 (droite). En effet, l'eau à la sortie de la colonne est trouble mais beaucoup moins que l'eau qui sortait de la colonne remplie de sable pour bac à sable de Cobo Garden (cf. Figure 63, gauche).

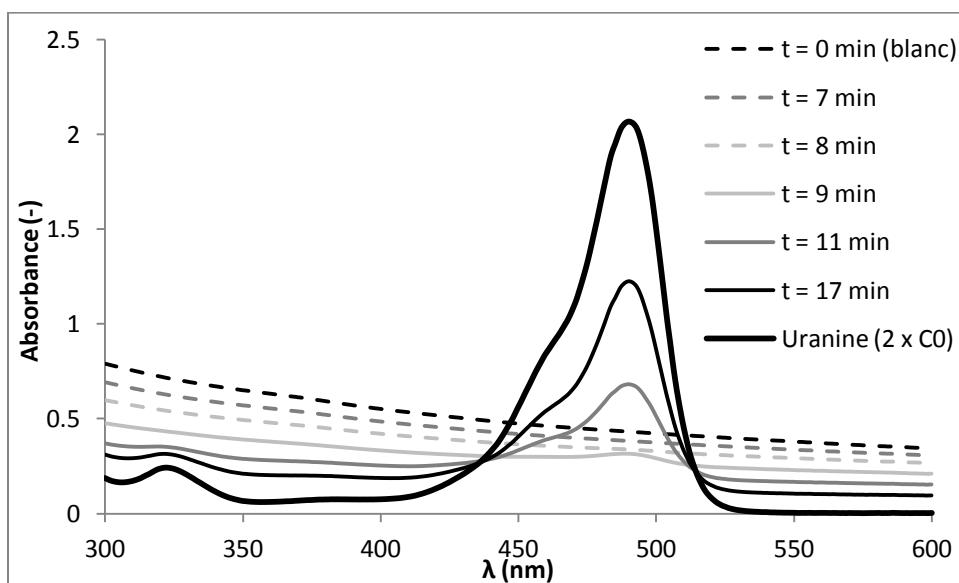


Figure 66 : Spectres d'absorptions de quelques échantillons prélevés à la sortie de la colonne lors de l'essai de traçage à pH 10 avec l'uranine dans le sable N°5 de Euroquartz

La présence de particules en suspension dans les échantillons prélevés à la sortie de la colonne complique l'interprétation des essais de traçage car ces particules en suspension absorbent dans l'UV-visible. Le premier essai de traçage a été réalisé avec de l'uranine. Le spectre d'absorption de certains échantillons prélevés à la sortie de la colonne ont été repris à la Figure 66. Le blanc, pris juste avant l'essai de traçage, représente le spectre d'absorption des particules entraînées par le fluide interstitiel. Dans notre cas, c'est le bruit de fond. Ce bruit de fond est variable, il diminue au cours du temps. Après 9

minutes, le spectre caractéristique de l'uranine commence à sortir du bruit de fond. A titre de comparaison, le spectre d'absorption de la solution de traceur de concentration $2 \times C_0$ injecté par la seringue est également repris à la Figure 66. Afin de distinguer la part d'absorbance à 490 nm due aux particules en suspension de celle liée à présence d'uranine dans l'échantillon, nous effectuons la correction suivante :

$$Absorbance'(490 \text{ nm})_t = Absorbance(490 \text{ nm})_t - Absorbance(550 \text{ nm})_t$$

Cette correction suppose que l'absorbance des particules en suspension (bruit) est identique à 490 nm et à 550 nm. L'erreur relative commise est d'environ 12 %.

Un bruit de fond décroissant au cours du temps est également observé dans le cas de l'essai de traçage avec les nanoparticules (cf. Figure 67). La seule différence est que le blanc absorbe moins que les échantillons pris à des temps ultérieurs. Le blanc a été récolté après la phase de lavage de la colonne qui consiste à faire passer de l'eau Milli-Q à pH 10 pendant 15 à 20 minutes à un débit de 5 ml/min. Nous constatons donc qu'à un débit plus élevé, la charge minérale présente dans le fluide interstitiel diminue.

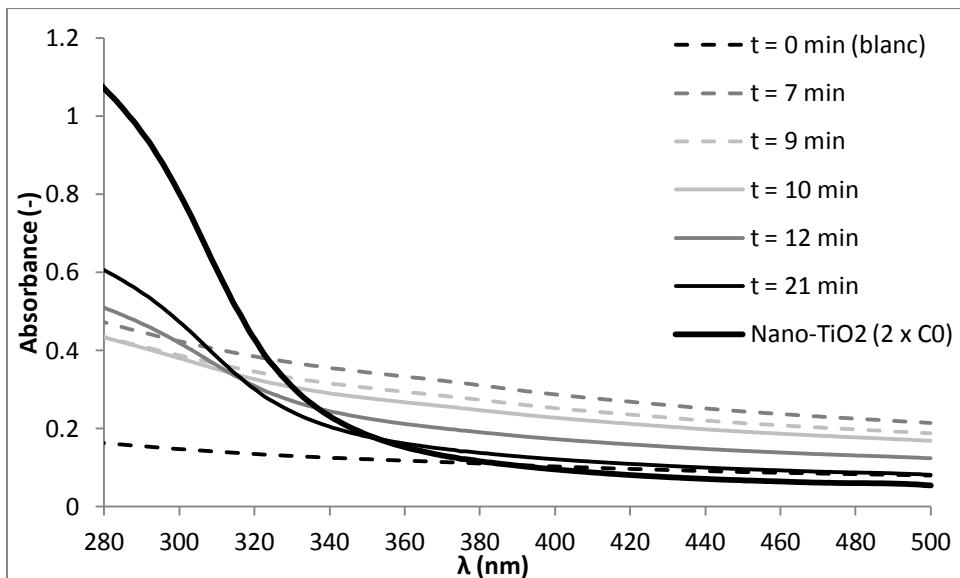


Figure 67 : Spectres d'absorptions de quelques échantillons prélevés à la sortie de la colonne lors de l'essai de traçage à pH 10 avec les nanoparticules de TiO_2 dans le sable N°5 de Euroquartz

La Figure 67 montre que le spectre caractéristique des nanoparticules apparaît à partir de $t = 10$ min. Dès lors, nous considérons que l'échantillon pris à $t = 9$ min est notre blanc. Etant donné que les nanoparticules absorbent sur toute la gamme de longueurs d'onde considérée (280 à 500 nm), nous avons décidé de déterminer la concentration en oxyde de titane en établissant une droite d'étalonnage UV-visible entre la différence d'absorbance à 300 nm et 330 nm et la concentration en TiO_2 (cf. Figure

68). En faisant cela, nous prenons l'hypothèse que le bruit est le même à 300 et à 330 nm. L'erreur relative commise est d'environ 12 - 15 %.

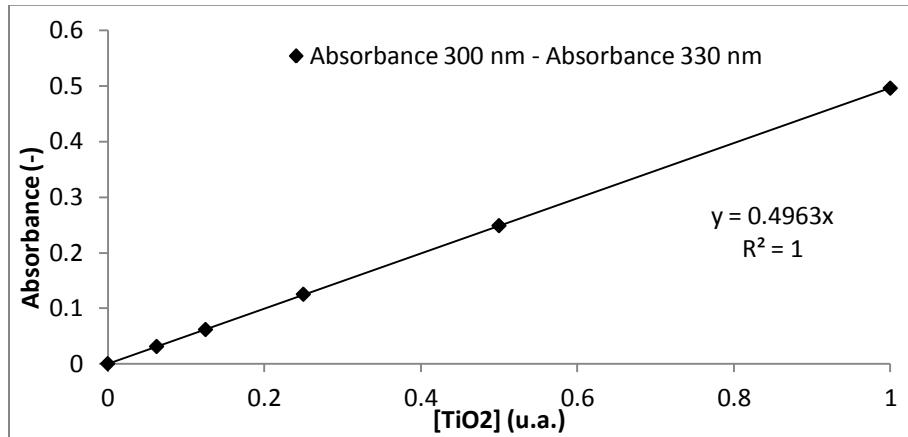


Figure 68 : Droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible. Une relation linéaire existe la concentration en oxyde de titane (u.a.) et l'absorbance à 300 nm moins l'absorbance à 330 nm

L'application des formules de corrections explicitées ci-dessus et la conversion en C/C_0 à l'aide des droites d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible permettent de tracer les courbes de restitution à la sortie de la colonne. Elles sont reprises à la Figure 69. Rappelons que nous avions changé la fonction d'injection du traceur dans cet essai. Chaque traceur a été injecté pendant une durée de 25 min ($V_{\text{traceur}} = 50.5 \text{ ml/min}$). Après 25 min, le dispositif pousse seringue s'arrête et la pompe péristaltique délivre de l'eau Milli-Q à pH 10 à un débit spécifique de $7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.

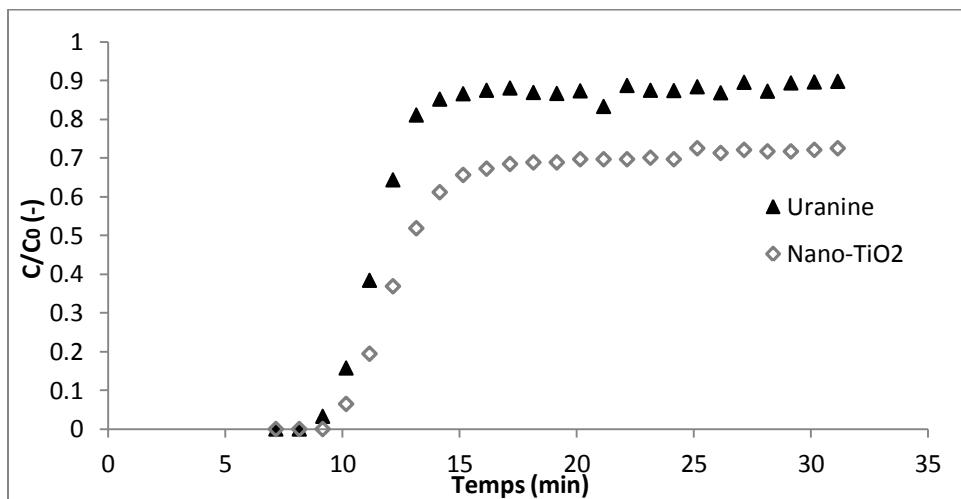


Figure 69 : Courbes de restitution de l'uranine et des nanoparticules de l'essai effectué dans le sable N°5 de Euroquartz à $q = 7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, pH=10 et $V_{\text{traceur}}=50.5 \text{ ml}$

La fin des deux courbes de restitution n'a pas été enregistrée car le but était avant tout d'observer l'allure du palier de la courbe de restitution des nanoparticules. La Figure 69 montre que, pour les deux essais de traçage, un palier de concentration constante est atteint rapidement. Dans le cas du transport des nanoparticules, ceci signifie qu'il n'y a pas d'effet de *ripening* ni de *blocking*. Le coefficient de dépôt sur la phase solide est donc constant au cours du temps. Par ailleurs, notons que le rapport entre la taille des agrégats de nanoparticule et la taille des collecteurs est très faible. Dès lors, le phénomène de *straining* ne contribue pas au dépôt des nanoparticules dans le milieu poreux. Les courbes de restitution n'ont pas été ajustées par CXTFIT car les mesures de concentration ne sont pas assez précises (erreur d'une dizaine de pourcent sur la concentration normalisée).

$\eta_D (-)$	$\eta_I (-)$	$\eta_S (-)$	$\eta_0 (-)$
1.49×10^{-2}	2.92×10^{-5}	8.39×10^{-4}	1.58×10^{-2}

Tableau 20 : Calcul de l'efficacité du collecteur par la théorie classique de la filtration. η_D , η_I et η_S sont respectivement l'efficacité théorique du collecteur pour le transport par diffusion, par interception et par sédimentation calculés par l'équation TE. η_0 est l'efficacité théorique du collecteur, c'est la somme des trois composantes précitées.

L'efficacité théorique du collecteur a été évaluée en considérant des collecteurs de taille égale à $d_{50} = 650 \mu\text{m}$ (cf. Tableau 20). La valeur de η_0 est plus grande que la valeur calculée pour l'essai à pH 10 dans les billes de verre. La valeur des trois composantes de l'efficacité du collecteur augmente car la taille du collecteur diminue.

L'efficacité théorique du collecteur augmente et pourtant la courbe de restitution des nanoparticules indique que celles-ci ne sont pas plus retenues sur le sable que sur les billes de verre. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une barrière dans le profil du potentiel total d'interaction nanoparticule – collecteur d'après la théorie DLVO (cf. Figure 70). Les nanoparticules et les collecteurs sont chargés négativement, les conditions ne sont donc pas favorables au dépôt des nanoparticules sur la surface du collecteur. Les équations (1), (3) et (4) ont été utilisées pour déterminer le potentiel d'interaction résultant des forces de van der Waals et le potentiel d'interaction électrostatique. Notons que l'équation 4 permettant de calculer le potentiel d'interaction électrostatique n'est valable théoriquement que pour des distances de séparation nanoparticule – collecteur petites par rapport au rayon hydrodynamique des agrégats de nanoparticules. En pratique, de nombreux auteurs (par exemple Vitorge (2010)) l'utilisent tout de même pour des distances de séparations du même ordre de grandeur que le rayon hydrodynamique des agrégats de nanoparticules.

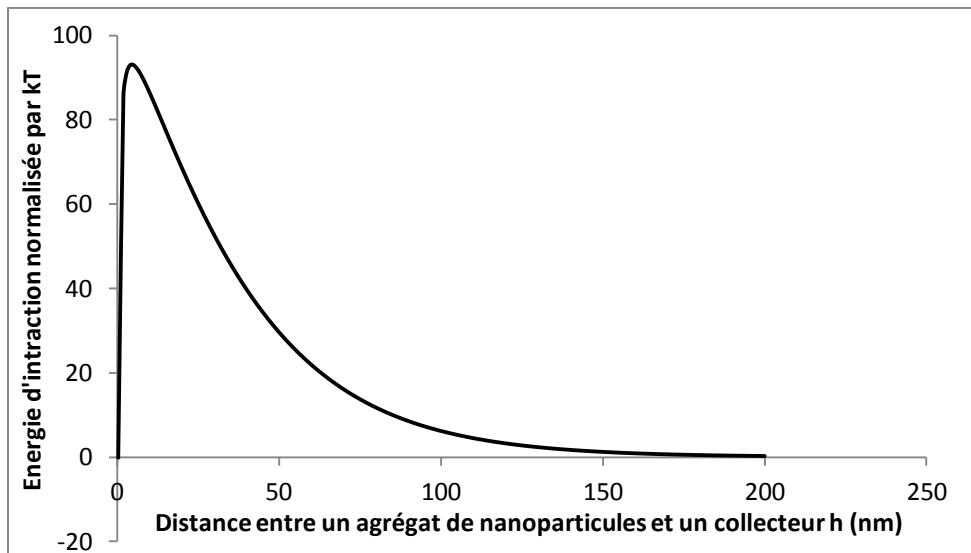


Figure 70 : Profil du potentiel total d'interaction nanoparticule – collecteur d'après la théorie DLVO

6.4. Conclusions

Des essais de traçage avec des nanoparticules d'oxyde de titane ont été réalisés avec succès à pH 2 et 10 dans des colonnes remplies soit de billes de verre soit de sable naturel. Un essai de traçage avec de l'uranine est également réalisé avant chaque essai de traçage avec les nanoparticules. La comparaison des deux courbes de restitution permet de mieux comprendre les mécanismes régissant le transport et le dépôt des nanoparticules de TiO_2 .

La reproductibilité de l'essai de traçage dans des billes de verre a été prouvée à pH 2 et à un débit spécifique de 7×10^{-5} m/s. L'effet de la diminution du débit spécifique a également été étudié à pH 2. L'essai de traçage réalisé à un débit spécifique deux fois plus faible n'a pas modifié de manière significative les courbes de restitution.

Les courbes de restitution des nanoparticules n'ont pas la même allure à pH 2 et à pH 10. Il est possible que cette différence soit en rapport avec l'augmentation de la taille des agrégats de nanoparticules à pH 10. A pH 10, les nanoparticules se déplacent légèrement plus rapidement que l'uranine. Ceci peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules empruntent les chemins préférentiels d'écoulement contrairement à l'uranine. D'autre part, le taux de restitution des nanoparticules à la sortie de la colonne est 10 % plus élevé que les taux de restitution obtenus à pH 2.

Le code CXTFIT a permis de déterminer un coefficient de dépôt irréversible sur la phase solide à partir des courbes de restitution obtenues à pH 2 et 10 dans les billes de verre. Ce dernier a pu être comparé au coefficient de dépôt maximum calculé par la CFT en posant le taux d'attachement égal à un. Pour chaque expérience, les deux coefficients de dépôt sont du même ordre de grandeur mais le coefficient de dépôt ajusté par CXTFIT est systématiquement plus petit que celui estimé par la CFT. Ceci

indique que les interactions nanoparticules – collecteur ne sont pas entièrement favorables au dépôt des nanoparticules.

L'interprétation des courbes de restitution obtenues à pH 10 dans du sable grossier ($d_{50} = 650 \mu\text{m}$) est plus compliquée car les échantillons récoltés à la sortie de la colonne contiennent des particules d'argile en suspension qui absorbent dans l'UV-visible. De plus, ce bruit de fond est variable. Par ailleurs, le profil du potentiel total d'interaction nanoparticule – collecteur d'après la théorie DLVO a été tracé. Il met en évidence la présence d'une barrière d'énergie qui favorise le transport des agrégats de nanoparticules dans la colonne.

7. Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail de fin d'études était de développer et d'utiliser des nano-traceurs pour caractériser la mobilité des nanoparticules dans les eaux souterraines. Le choix s'est porté sur l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de titane car le Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège maîtrise la synthèse de ce type de nanoparticules.

Dans la première partie de ce travail, les théories les plus couramment utilisées pour juger de la stabilité, du transport et du dépôt des nanoparticules dans les eaux souterraines ont été présentées. La théorie DLVO permet d'évaluer le profil du potentiel total d'interaction entre les nanoparticules et les collecteurs qui composent le milieu poreux. Les interactions considérées par cette théorie sont les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. L'équation d'advection – dispersion hydrodynamique décrit le transport des nanoparticules dans les eaux souterraines et la théorie classique de la filtration est couramment utilisée pour prédire le dépôt des particules dans un milieu saturé. Les limites de la théorie DLVO et de la théorie classique de la filtration ont été discutées. Un résumé non-exhaustif de différents résultats d'essais de traçage avec des nanoparticules de TiO_2 réalisés en laboratoire dans des conditions saturées a été présenté. Quelques paramètres clés influençant le transport, le dépôt et la stabilité des suspensions de nanoparticules ont été mis en évidence : le pH, la force ionique, la quantité de nanoparticules, la taille des agglomérats de nanoparticules, la taille des grains de sol, le débit spécifique et le contenu en carbone organique dissous.

Dans la deuxième partie de ce TFE, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules ont été présentées. Une méthode de type sol-gel a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de titane. La phase cristalline synthétisée est l'anatase et la taille des cristallites est d'environ 7 nm. Sur base de l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, la surface BET vaut $277 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ et la taille des particules sphériques et non poreuses est d'environ 6 nm. Le point isoélectrique des nanoparticules synthétisées se situe entre pH 6 et pH 6.6. La stabilité des suspensions de nanoparticules en fonction du pH a été évaluée par mesure du diamètre hydrodynamique, par mesure du potentiel zéta et par spectroscopie d'absorption UV-visible. Sur base de ces résultats, une suspension stable de nanoparticules dont la concentration en TiO_2 vaut 136 mg/l a été préparée en dissolvant le xérogel synthétisé dans de l'eau Milli-Q et en ajustant le pH de la solution à une valeur de 2. Cette suspension est constituée d'agrégats de nanoparticules d'oxyde de titane dont la majorité a un diamètre hydrodynamique moyen égal à $82 \pm 3 \text{ nm}$ et le potentiel zéta de celle-ci vaut $27.34 \pm 0.75 \text{ mV}$. Elle a été utilisée dans le cadre des essais de traçage en laboratoire à pH 2. Une droite d'étalonnage du spectromètre d'absorption UV-visible a pu être établie, elle relie la concentration en TiO_2 de la suspension à l'absorbance à 330 nm.

La mise en place de l'expérience est décrite dans la troisième partie. Pour les essais de traçage en laboratoire, une colonne de chromatographie en verre de 12 cm de long et de 2.5 cm de diamètre interne a été utilisée. Différents montages expérimentaux ont été testés par des essais de traçage avec de l'uranine dans la colonne remplie de billes de verre. Le montage final consiste à injecter à l'entrée de la colonne un flux de solution sans traceur à un débit spécifique de $q/2$ via une pompe péristaltique et

un flux de traceur à un débit spécifique de $q/2$ à l'aide d'un dispositif pousse seringue. Les deux flux se rejoignent dans un « Y » rempli de laine de verre pour faciliter le mélange de ceux-ci. Une fois la solution de traceur injectée, le débit spécifique délivré par la pompe péristaltique est augmenté à q . Le tuyau de sortie de la colonne a une longueur de 15 cm et un diamètre interne de 0.8 mm. L'avantage de ce montage est qu'il permet de minimiser les effets de dispersion du traceur dans les tuyaux car le traceur est injecté directement à l'entrée de la colonne.

La quatrième et dernière partie est consacrée à la description et à l'interprétation des essais de traçage avec les nanoparticules d'oxyde de titane réalisés sur le montage expérimental décrit ci-dessus. Préalablement à chaque essai de traçage au moyen de nanoparticules de TiO_2 , un essai de traçage avec de l'uranine a été réalisé. Les deux essais ont été effectués dans les mêmes conditions afin que les courbes de restitution puissent être comparées. Cette comparaison donne des indications concernant le comportement spécifique des nanoparticules dans les eaux souterraines. Des courbes de restitution ont été obtenues à pH 2 sur la colonne remplie de billes de verre (1.5 à 2 mm de diamètre) mais aucun essai de traçage sur du sable n'a été essayé avec les nanoparticules car l'uranine est restée adsorbée dans le bas de la colonne remplie de sable à pH 2 à cause de sa forme cationique. Ces essais sur billes de verre ont permis de prouver la reproductibilité des essais de traçage en laboratoire. Par ailleurs, la diminution du débit spécifique d'un facteur deux n'a pas modifié de manière significative les courbes de restitution obtenues. Les courbes de restitution des nanoparticules ont pu être ajustées à pH 2 par le code CXTFIT en reprenant les paramètres de transport de l'uranine (v_e et D_m) et en considérant un terme de dépôt irréversible selon une cinétique du premier ordre. Pour effectuer des essais de traçage dans le sable naturel, il est nécessaire que les charges électriques de surface des grains de sable et des nanoparticules soient de même signe pour que les interactions soient défavorables au dépôt des nanoparticules sur la phase solide. Dès lors, une suspension stable dont la concentration en TiO_2 est inconnue a été préparée à pH 10 en faisant passer une solution de xérogel dissout dans de l'eau Milli-Q dans la centrifugeuse. Un premier essai de traçage a été réalisé dans les billes de verre à pH 10, il indique que les nanoparticules se déplacent un peu plus rapidement que l'uranine. Un terme de dépôt irréversible selon une cinétique du premier ordre permet toujours d'ajuster la courbe de restitution des nanoparticules. Les coefficients de dépôt ajustés par CXTFIT à pH 2 et 10 sont systématiquement inférieurs aux coefficients de dépôt maximum calculés par la théorie classique de la filtration en prenant un taux d'attachement égal à 1. Ceci indique que les interactions billes de verre – nanoparticules ne sont pas entièrement favorables au dépôt. Des courbes de restitution ont été obtenues dans un sable grossier ($d_{50} = 650 \mu\text{m}$) à pH 10. La présence de particules fines en suspension dans les échantillons prélevés à la sortie de la colonne complique l'interprétation des courbes de restitution car les particules fines absorbent également dans l'UV-visible. La courbe de restitution des nanoparticules présente un palier de concentration constante qui indique l'absence des phénomènes de *ripening* et de *blocking*. Le profil du potentiel total d'interaction nanoparticule – grain sable d'après la théorie DLVO présente une barrière d'énergie qui favorise le transport des agrégats de nanoparticules dans la colonne.

Les premiers résultats obtenus sont prometteurs. Toutefois, les eaux souterraines sont caractérisées par des conditions physicochimiques assez différentes (pH de l'ordre de 6 à 8.5 et force ionique de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-2} mol/l) de celles qui ont prévalu durant les expériences sur les colonnes.

Nous avons vu que pour pouvoir effectuer un essai de traçage, il faut disposer d'une suspension stable de nanoparticules et se placer dans des conditions telles que les interactions nanoparticules – collecteur soient défavorables au dépôt (favorable au transport). Pour pouvoir utiliser ces nano-traceurs sur le terrain, la prochaine étape consistera à obtenir des suspensions stables de nanoparticules dans les conditions physiques et chimiques régnant dans les eaux souterraines. Pour stabiliser ces suspensions, elles peuvent être passées dans une centrifugeuse afin de simuler en quelques minutes quelques semaines de sédimentation. Greffer des groupements, comme les acides benzoïques, sur les nanoparticules permettrait également de stabiliser les suspensions. Signalons que Ben-Moshe & al. (2010) ont obtenu une suspension stable d'oxyde de titane ($[\text{TiO}_2]=10 \text{ mg/l}$ et $[\text{NaCl}]=0.01\text{M}$) à pH 7 avec des nanoparticules dont le pH au point isoélectrique vaut 5.9. S'il s'avère malgré tout difficile d'obtenir une suspension stable de nanoparticules de TiO_2 , d'autres composés chimiques peuvent être envisagés. Par exemple, des nanoparticules de SiO_2 peuvent également être utilisées comme nano-traceurs (Vitorge, 2010). Elles ont un point isoélectrique situé à une valeur de pH plus acide (inférieur ou égal à 5 en fonction de la méthode de synthèse). Une fois la suspension de nanoparticules stabilisée, il faudra réaliser des essais de traçage en colonne afin de mieux cerner leurs mécanismes de transport. Lors de ces essais, il serait intéressant de faire varier les paramètres suivants : eau souterraine naturelle, milieu géologique naturel utilisé pour remplir la colonne, contenu en carbone organique dissous et quantité de nanoparticules injectées. Etant donné que les essais réalisables en laboratoire sont limités, il faudra envisager des essais de traçage in-situ. Dans un premier temps, des essais de traçage in-situ de type *push-pull* pourraient être envisagés. Ceux-ci consistent à injecter une certaine quantité de traceur dans un puits, de laisser le traceur se déplacer dans le milieu souterrain pendant un certain temps avant de pomper dans le même puits pour récupérer le traceur. Un autre défi consistera à trouver un moyen rapide et bon marché pour déterminer la concentration en TiO_2 des échantillons prélevés lors de l'essai de traçage. Une solution pourrait être de marquer les nanoparticules à l'aide de fluorophores pour faciliter leur détection.

Les essais de traçage permettent de déterminer les paramètres de transport du traceur. Nous avons vu que la porosité effective et la dispersivité longitudinale ajustées pour l'uranine et les nanoparticules étaient fort semblables, voire identiques. Dès lors la courbe de restitution des nanoparticules apporte surtout des indications concernant le dépôt des nanoparticules dans le milieu souterrain. A ce stade il est intéressant de se demander si les informations concernant le dépôt de nanoparticules de TiO_2 pourraient être transposées à des nanoparticules de nature (chimique et/ou physique) différente. Dans le cas où leur charge de surface est de même signe et leur diamètre hydrodynamique est du même ordre de grandeur, les mécanismes de dépôt devraient être très semblables. Par contre, le dépôt de nanoparticules dont le diamètre hydrodynamique est plus grand d'un (ou de plusieurs) ordre (s) de grandeur pourrait être dominé par le *straining* alors que ce n'est pas le cas pour les nanoparticules de plus petite taille. Dès lors, pour évaluer la distance pouvant être parcourue par des nanoparticules de nature différente, il semble nécessaire d'injecter des nano-traceurs dont le diamètre hydrodynamique est supérieur ou égal à celui des nanoparticules de nature différente.

Bibliographie

- Adamczyk Z. 2006. Potential interactions among particles. *In: Particles at interfaces: interactions, deposition, structure*. London, Academic Press, Interface Science & Technology, v. 9, 15-196. <http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/15734285/9>. Consulté le 8 février 2013.
- Aerosil. 2013. *Photocatalytic effect with AEROSIL® silica*. Evonik Industries. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/effects/photocatalyst/pages/default.aspx>. Consulté le 30 avril 2013.
- Bartlett J.R., Gazeau D., Zemb T. & Woolfrey J.L. 1998. Structure of multicomponent (titania/zirconia) colloids. *Langmuir* 14, 3538-3544.
- Batlle-Aguilar J. 2008. Groundwater flow and contamination transport in an alluvial aquifer: in-situ investigation and modeling of a brownfield with strong groundwater – surface water interactions. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 245p.
- Behrens H. 1986. Water tracer chemistry – a factor determining performance and analytics of tracers. *In* : Proceedings, International Symposium on Undergroundwater Tracing, 5th, Athens. 121-133.
- Ben-Moshe T., Dror I. & Berkowitz B. 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere* 81, 387-393. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.007. Consulté le 10 novembre 2012.
- Bradford S.A., Yates S.R., Bettahar M. & Simunek J. 2002. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resour. Res.* 38, 1327, 12p. doi: 10.1029/2002WR001340. Consulté le 10 novembre 2012.
- Broll N. 1996. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur : Etudes de structure et caractérisation*, P1080, 18p.
- Chowdhury I., Hong Y., Honda R.J. & Walker S.L. 2011. Mechanisms of TiO₂ nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 548-555. doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.111. Consulté le 11 février 2013.
- CMB Control. 2009. *Aplicaciones : lumasense technologies*. CMB Control. <http://www.cmbcontrol.com.mx/aplicaciones.html>. Consulté le 8 février 2013.
- Czarnecki J. 1979. Van der Waals attraction energy between sphere and half-space. *J. Colloid Interface Sci.* 72, 361-362.
- Di Benedetto D. & Breuil P. 2007. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. *Techniques de l'ingénieur : Spectrométries*, P2795, 22p.

- Di Meglio J.-M. 2007. Colloïdes et nanosciences. *Techniques de l'ingénieur : Principes de formulation*, J2130, 14p.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X. & Williams R.A. 1998. Particle deposition and aggregation – measurement, modelling and simulation. Woburn, Butterworth-Heinemann, Colloid and Surface Engineering Series, 441p. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750670241>. Consulté le 8 février 2013.
- Fang J., Shan X.-Q., Wen B., Lin J.-M. & Owens G. 2009. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environ. Pollut.* 157, 1101-1109. doi: 10.1016/j.envpol.2008.11.006. Consulté le 10 novembre 2012.
- Fang J., Shan X.-Q., Wen B., Lin J.-M., Owens G & Zhou S.-R. 2011. Transport of copper as affected by titania nanoparticles in soil columns. *Environmental Pollution* 159, 1248-1256. doi: 10.16/j.envpol.2011.01.039. Consulté le 24 février 2013.
- Fang J., Xu M.-J., Wang D.-J., Wen B. & Han J.-Y. 2013. Modeling the transport of TiO_2 nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: effects of ionic strength and pH. *Water Res.* 47, 1399-1408. doi: 10.1016/j.watres.2012.12.005. Consulté le 11 février 2013.
- Fazio S., Guzmán J., Colomer M.T., Salomoni A. & Moreno R. 2008. Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2171-2176. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.017. Consulté le 11 février 2013.
- Frayret J., Mermet J.-M. & Paucot H. 2012. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectroscopie optique. *Techniques de l'ingénieurs : Spectrométries*, P2719, 24p.
- Gao Y., Wahi R., Kan A.T., Falkner J.C., Colvin V.L. & Tomson M.B. 2004. Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles – effect of crystal size and pH. *Langmuir* 20, 9585-9593. doi: 10.1021/la049334i. Consulté le 29 avril 2013.
- Godinez I.G. & Darnault C.J.G. 2011. Aggregation and transport of nano- TiO_2 in saturated porous media: effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Res.* 45, 839-851. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.013. Consulté le 10 novembre 2012.
- Gregory J. 1981. Approximate expressions for retarded Van der Waals interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 83, 138-145.
- Guzman K.A.D., Finnegan M.P. & Banfield J.F. 2006. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7688-7693. doi: 10.1021/es060847g. Consulté le 12 février 2013.
- Happel J. 1958. Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 4, 197-201.

- He F., Zhang M., Qian T. & Zhao D. 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 334, 96-102. doi : 10.1016/j.jcis.2009.02.058. Consulté le 24 février 2013.
- Hogg R., Healy T.W. & Fuerstenu D.W.T. 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Faraday Soc.* 62, 1638-1651.
- Hosseini S.M. & Tosco T. 2013. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. *Water Res.* 47, 326-338. doi: 10.1016/j.watres.2012.10.002. Consulté le 24 février 2013.
- Israelachvili J.N. 2011. Intermolecular and surface forces. 3rd ed. Waltham (M.A.), Academic Press, 674p. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123751829>. Consulté le 8 février 2013.
- Johnson W.P., Pazmino E. & Ma H. 2010. Direct observations of colloid retention in granular media in the presence of energy barriers, and implications for inferred mechanisms from indirect observations. *Water Res.* 44, 1158-1169. doi: 10.1016/j.watres.2009.12.014. Consulté le 28 février 2013.
- Karlík M. & Jouffrey B. 2008. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'ingénieur : Essais métallographiques des métaux et des alliages*, M4134, 17p.
- Käss W. 1998. *Tracing technique in geohydrology*. Rotterdam, A.A. Balkema, 567p.
- Lagaly G. & Dékány I. 2013. Colloid clay science. In : Bergaya F. & Lagaly G. *Handbook of clay science*. Elsevier B.V. Developments in Clay Science, v. 5, 243-345.
- Lecloux A. 1971. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux. *Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège*, 6^e série, 1, 169-200.
- Leibundgut C., Maloszewski P. & Külls C. 2009. *Tracers in hydrology*. Chichester, Wiley-Blackwell, 415p.
- Li Q., Wu P. & Shang J.K. 2009. Nanostructured visible-light photocatalysts for water purification. In : Savage N., Diallo M., Duncan J., Street A. & Sustich R. *Nanotechnology applications for clean water*. Elsevier Inc., 17-37.
- Lin D., Tian X., Wu F. & Xing B. 2010. Fate and transport of engineering nanomaterials in the environment. *J. Environ. Qual.* 39, 1896-1908. doi: 10.2134/jeq2009.0423. Consulté le 10 novembre 2012.
- Logan B.E., Jewett D.G., Arnold R.G., Bouwer E.J. & O'Melia C.R. 1995. Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.* 121, 8573-8579.
- Long W., Huang H., Serlemitos J., Liu E., Reed A.H. & Hilpert M. 2010. Pore-scale study of the collector efficiency of nanoparticles in packings of nonspherical collectors. *Colloids and Surfaces A*:

Physicochem. Eng. Aspects 358, 163-171. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.01.043. Consulté le 2 mars 2013.

Ma H., Pedel J., Fife P. & Johnson W.P. 2009. Hemispheres-in-cell geometry to predict colloid deposition in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7688-7693. doi: 10.1021/es901242b. Consulté le 2 mars 2013.

Ma H., Pazmino E. & Johnson W.P. 2011. Surface heterogeneity on hemispheres-in-cell model yields all experimentally-observed non-straining colloid retention mechanisms in porous media in the presence of energy barriers. *Langmuir* 27, 14982-14994. doi: 10.1021/la203587j. Consulté le 2 mars 2013.

Mackenzie K., Bleyl S., Georgi A. & Kopinke F.-D. 2012. Carbo-iron – an Fe/AC composite – as alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Res.*, 46, 3817-3826. doi: 10.1016/j.watres.2012.04.013. Consulté le 10 octobre 2012.

Malengreux C. 2013. Modified TiO₂-based photocatalytic films and powders produced by aqueous and non-aqueous sol-gel processes for water purification. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 183p.

Malvern. 2005. *Technical note: zeta potential, an introduction in 30 minutes*. Malvern Instruments Ltd, 6 p. <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf>. Consulté le 6 avril 2013.

Malvern. 2006. *Chapter 14 : size theory*. Malvern Instruments Ltd, 10p.
<http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer%20chapter%2014.pdf>. Consulté le 21 avril 2013.

Nelson K.E. & Ginn T.R. 2011. New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions. *Water Resour. Res.* 47, W05542, 17p. doi: 10.1029/2010WR009587. Consulté le 4 mars 2013.

Petosa A.R., Brennan S.J., Rajput F. & Tufenkji N. 2012. Transport of two metal oxide nanoparticles in saturated granular porous media: role of water chemistry and particle coating. *Water Res.* 46, 1273-1285. doi: 10.1016/j.watres.2011.12.033. Consulté le 10 novembre 2012.

Rajagopalan R. & Tien C. 1976. Trajectory analysis of deep bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 22, 523-533.

Redman J.A., Walker S.L. & Elimelech M. 2004. Bacterial adhesion and transport in porous media: role of the secondary energy minimum. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1777-1785. doi: 10.1021/es034887l. Consulté le 12 février 2013.

Sagee O., Dror I. & Berkowitz B. 2012. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere* 88, 6070-675. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.055. Consulté le 24 février 2013.

Smith J., Gao B., Funabashi H., Tran T.N., Luo D., Ahner B.A., Steenhuis T.S., Hay A.G. & Walter M.T. 2008. Pore-scale quantification of colloid transport in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 42, 517-523. doi: 10.1021/es070736x. Consulté le 28 février 2013.

Solovitch N., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D., Wiesner M.R. & Bottero J.-Y. 2010. Concurrent aggregation and deposition of TiO₂ nanoparticles in a sandy porous media. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4897-4902. doi: 10.1021/es1000819. Consulté le 10 novembre 2012.

Spitz K. & Moreno J. 1996. *A practical guide to groundwater and solute transport modeling*. Chichester, John Wiley, 461p.

Stumm W. & Morgan J.J. 1981. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 780p.

Subramanian S.K., Li Y. & Cathles L.M. 2013. Assessing preferential flow by simultaneously injecting nanoparticle and chemical tracers. *Water Resour. Res.*, 49, 29-42. doi: 10.1029/2012WR012148. Consulté le 4 mars 2013.

Tian Y., Gao B., Silvera-Batista C. & Ziegler K.J. 2010. Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. *J. Nanopart. Res.* 12, 2371-2380. doi: 10.1007/s11051-010-9912-7. Consulté le 10 novembre 2012.

Toda K. 2012. Evaluation methods for properties of nanostructured body : optical properties : transparency of nanoparticle. In : Hosokawa M., Nogi K., Naito M. & Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*. 2nd ed. Elsevier B.V., 372-375.

Tufenkji N. & Elimelech M. 2004a. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38, 529-536. doi: 10.1021/es034049r. Consulté le 12 février 2013.

Tufenkji N. & Elimelech M. 2004b. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions. *Langmuir* 20, 10818-10828. doi: 10.1021/la0486638. Consulté le 12 février 2013.

Vitorge E. 2010. Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Thèse de doctorat, Grenoble, Université de Grenoble, 232p.

Xu S., Gao B. & Saiers J.E. 2006. Straining of colloid particles in saturated porous media. *Water Resour. Res.* 42, W12S16, 10p. doi: 10.1029/2006WR004948. Consulté le 5 mars 2013.

Yao K.M., Habibian M.T. & O'Melia C.R. 1971. Water and waste water filtration: concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.* 5, 1105-1112.

Yokoyama T. 2012. Basic properties and measuring methods of nanoparticles: size effect and properties of nanoparticles. In : Hosokawa M., Nogi K., Naito M. & Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*. 2nd ed. Elsevier B.V., 5-10.

Annexes

Théories associées aux techniques de caractérisation des nanoparticules

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une analyse non destructive d'échantillons cristallisés. Elle permet de déterminer les structures des réseaux cristallins et d'identifier ainsi les phases présentes dans un échantillon donné. La diffraction des poudres (ensemble de très petits cristaux orientés aléatoirement) est la méthode la plus couramment utilisée (Broll, 1996).

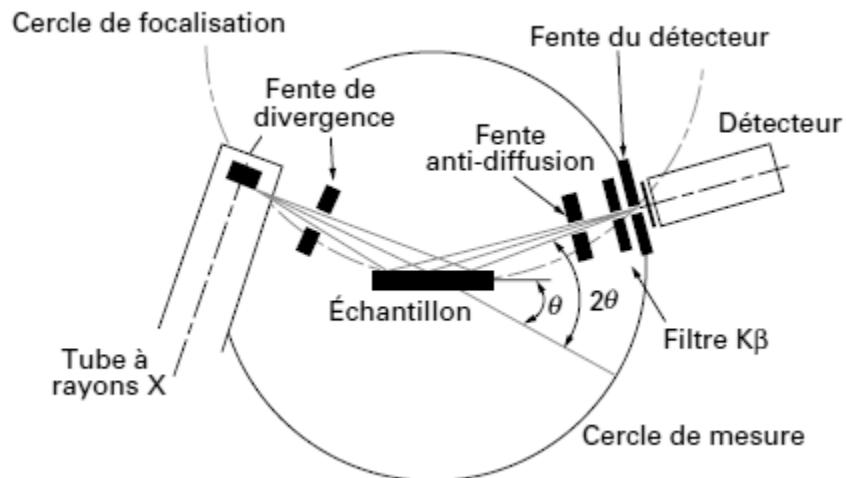


Figure 71 : Schéma d'un diffractomètre de poudres (Broll, 1996)

Un diffractomètre de poudres est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (cf. Figure 71). Un faisceau divergent de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon, il est diffracté si la loi de Bragg (33) est respectée.

$$n_i \lambda = 2 d \sin \theta_i \quad (33)$$

C'est-à-dire s'il existe, pour un angle incident donné (θ_i), des distances interréticulaires d tels que les interférences des rayons X diffusés par chacun des atomes de ces plans sont constructrices (cf. Figure 72). n_i est l'ordre de diffraction. Le goniomètre permet à l'échantillon d'effectuer une rotation à une vitesse angulaire de Θ_i pendant que le détecteur effectue une rotation à une vitesse angulaire de $2\Theta_i$. Ainsi, le détecteur est toujours orienté dans la direction du faisceau diffracté (Broll, 1996).

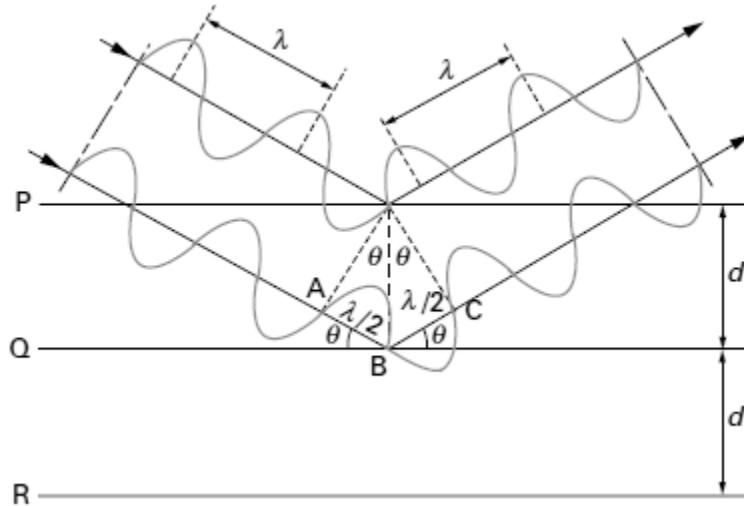


Figure 72 : Illustration de la loi de Bragg (Broll, 1996)

La formule de Scherrer (équation 34) permet d'estimer la taille moyenne des cristallites.

$$L_c = \frac{K \lambda}{\beta_l \cos \theta_i} \quad (34)$$

où L_c (nm) est la taille moyenne des cristallites, K est une constante égale à 0.89, λ (nm) est la longueur d'onde du faisceau monochromatique, β_l (radians) est la largeur du pic correspondant à un faisceau incident formant un angle θ_i avec l'échantillon (Broll, 1996).

2. Analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permet de déterminer entre autres la surface spécifique du solide étudié, la forme et la taille de ses pores. Notons que seul le cas où l'adsorption résulte de forces d'attraction physique est considéré (les forces d'attraction chimiques sont négligées). L'isotherme d'adsorption correspond à la relation entre le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide V_{ads} [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$] (ramené aux conditions normales de température et de pression) et la pression d'équilibre normalisée par la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (vapeur d'azote) P/P_0 [-] à une température fixée (77 K). Elle est déterminée pour des valeurs croissantes de P/P_0 . Avant de mesurer l'isotherme d'adsorption, il est important de s'assurer qu'il n'y ait plus de vapeurs adsorbées à la surface de l'échantillon de solide (=étape de dégazage). Quant à l'isotherme de désorption, elle est calculée une fois la saturation atteinte ($P/P_0 = 1$). Elle correspond au volume de vapeur par gramme de solide qui reste adsorbé sur le solide lorsque P/P_0 décroît. En général, un phénomène d'hystéresis apparaît : l'isotherme de désorption se situe au-dessus de l'isotherme d'adsorption pour une certaine gamme de pression. C'est-à-dire que, pour une pression donnée, le volume de vapeur qui reste adsorbé

pendant la désorption est plus grand que le volume adsorbé par le solide lors de l'adsorption. Lorsque le solide ne contient que des micropores (isotherme de type I, cf. Figure 73), le phénomène d'hystéresis n'est pas observé (Lecloux, 1971).

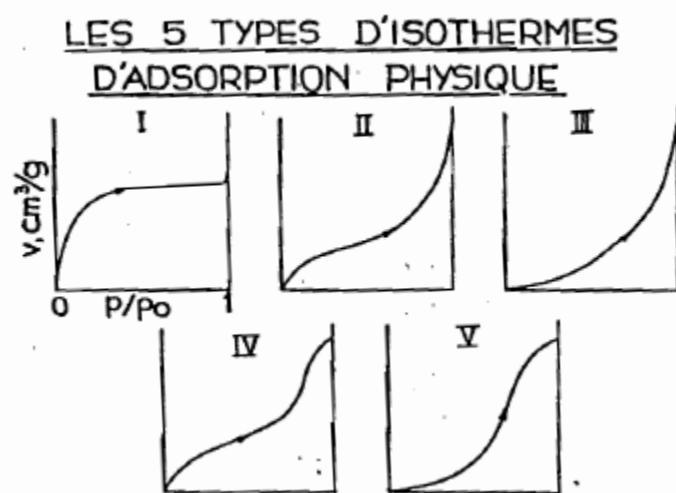


Figure 73 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption physique d'après la classification BDDT (Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller) (Lecloux, 1971)

La classification BDDT distingue cinq types d'isothermes d'adsorption correspondant chacune à une texture différente du solide étudié (cf. Figure 73) (Lecloux, 1971) :

- L'isotherme de type I est caractéristique des solides non-poreux ou microporeux (diamètres des pores sont inférieurs à 25 Å).
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques des solides poreux dont les diamètres des pores sont supérieurs à 500 Å (macropores).
- Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques des solides poreux dont les diamètres des pores sont compris entre 25 et 500 Å (mésopores).

Pour déterminer la surface spécifique du solide, il faut comparer l'isotherme d'adsorption expérimentale à une des nombreuses relations théoriques obtenues par différents auteurs. Nous utiliserons la théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller) qui repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sont bien définis et possèdent la même énergie, chaque site n'accepte qu'une seule molécule adsorbée et les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- Les molécules s'adsorbent directement en plusieurs couches, les molécules de la deuxième couche s'adsorbent sur celles de la première couche et celles de la troisième couche sur celles de la deuxième couche, etc.

- Un équilibre permanent est considéré entre le nombre de molécules qui s'adsorbe et qui se désorbe. A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

L'équation BET, qui découle de ces hypothèses, peut s'écrire sous la forme (équation 35) :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{\nu_m c} + \frac{c - 1}{\nu_m c} \frac{P}{P_0} \quad (35)$$

où ν_m [L^3M^{-1}] est le volume de vapeur nécessaire pour couvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat et c [-] est une constante caractéristique du système gaz – solide étudié. L'équation BET n'est valable que pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0.05 et 0.35. Pour cette gamme de valeurs, on détermine ν_m (équation 36) et c (équation 37) en ajustant une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β sur le graphique de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

$$\nu_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (36)$$

$$c = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (37)$$

Lorsque l'azote à 77°C est utilisé comme adsorbat, la surface BET S_{BET} [L^3M^{-1}] se calcule selon l'équation (38) (Lecloux, 1971).

$$S_{BET} = 4.37 \nu_m \quad (38)$$

3. TEM

Le microscope électronique à transmission (TEM) envoie un faisceau d'électrons sur un échantillon très mince et analyse les électrons transmis à travers l'échantillon (cf. Figure 74) (Karlík & Jouffrey, 2008).

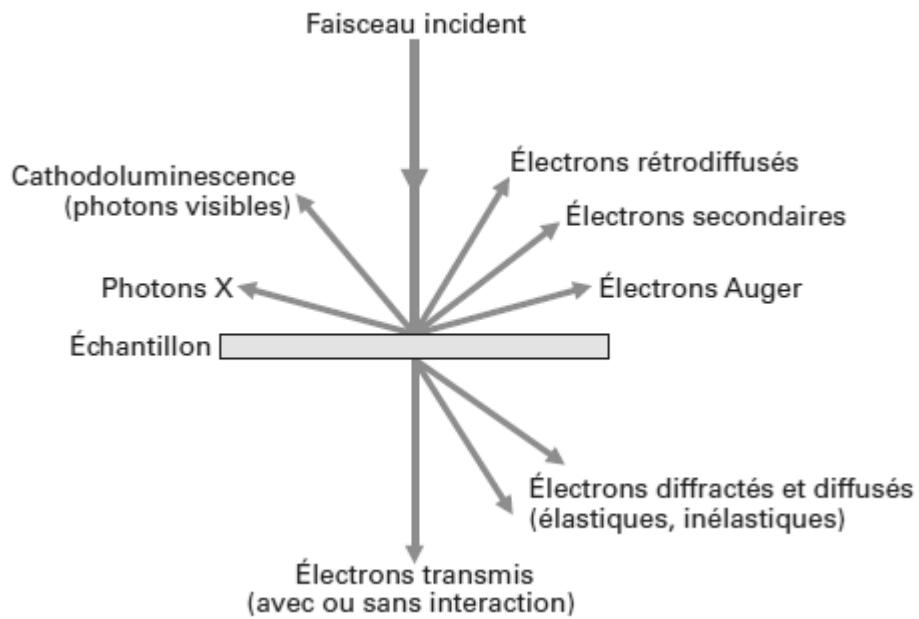


Figure 74 : Résumé des signaux engendrés dans le TEM par les interactions du faisceau d'électron avec l'échantillon (Karlík & Jouffrey, 2008)

4. Potentiel zêta

Le point isoélectrique correspond au pH pour lequel le potentiel zêta est nul. Les particules ont alors une charge électrique nulle au niveau de leur plan de cisaillement. L'électrophorèse laser Doppler est une méthode utilisée pour calculer le potentiel zêta de suspensions de particules chargées électriquement. Les phénomènes électrocinétiques résultent de l'interaction de particules possédant une charge électrique de surface avec un champ électrique. L'électrophorèse (également appelé électromigration) est l'un de ces phénomènes : il résulte du déplacement de particules chargées électriquement soumises à un champ électrique. La vitesse électrophorétique observée dépend du champ électrique appliqué, de la constante diélectrique du milieu, de la viscosité du milieu et du potentiel zêta des particules chargées. Rappelons que le potentiel zêta est fonction du pH et de la force ionique de la solution. La vitesse électrophorétique est mesurée au moyen d'un laser-Doppler (détermination du décalage en fréquence de la lumière diffusée) et convertie en mobilité électrophorétique. Cette dernière est définie comme la vitesse électrophorétique dans un champ électrique unitaire. L'équation de Henry (équation 39) permet de passer de la mobilité électrophorétique au potentiel zêta :

$$U_E = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta f(\kappa d_p/2)}{3 \eta} \quad (39)$$

où U_E [IT^2M^{-1}] est la mobilité électrophorétique, ε_r [-] est la constante diélectrique relative du milieu, ε_0 [$\text{I}^2\text{T}^4\text{M}^{-1}\text{L}^3$] est la permittivité électrique du vide, μ [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$] est la viscosité dynamique, ζ [$\text{ML}^2\text{I}^{-1}\text{T}^{-3}$] est le potentiel zéta et $f(\kappa d_p/2)$ [-] est la fonction de Henry qui dépend de la longueur de Debye κ^{-1} [L^{-1}] et du rayon de la particule $d_p/2$ [L]. La fonction de Henry vaut 1.5 lorsque la mesure du potentiel zéta se fait dans des solutions aqueuses de forces ioniques modérées. Dans ce cas, l'équation (39) est connue sous le nom d'approximation de Smoluchowski (Malvern, 2005).

5. Diamètre hydrodynamique

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une caractérisation permettant de déterminer le diamètre hydrodynamique⁷ de particules en solution. Elle mesure le mouvement Brownien des particules en illuminant celles-ci à l'aide d'un laser et en analysant les fluctuations d'intensité dans la lumière diffusée. Le mouvement Brownien des particules est dû aux collisions aléatoires des particules avec les molécules de liquide qui les entourent. Le mouvement des petites particules est plus rapide que celui des grosses particules. En effet, l'équation de Stokes – Einstein (équation 22, section 2.2.2) montre que le coefficient de diffusion augmente avec la diminution de la taille des particules. Au sein de l'appareil, un corrélateur digital mesure la similitude entre les signaux d'intensité (provenant d'une certaine région du détecteur de lumière diffusée) sur une période de temps définie. Plus le lapse de temps est grand et plus la similitude entre deux signaux diminue. Elle diminue d'autant plus vite que les particules sont petites (se déplacent rapidement) (Malvern, 2006).

Les mesures DLS donnent comme résultat un graphique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du diamètre des particules (distribution des diamètres en intensité). L'intensité de lumière diffusée par une particule est proportionnelle à la sixième puissance de son diamètre (cf. Figure 75).

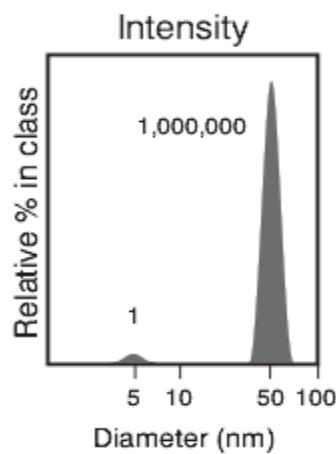


Figure 75 : Distribution des diamètres en intensité pour un échantillon contenant deux tailles de particules (5 nm et 50 nm) et dont le nombre de particules de petite taille est égal au nombre de particules de grande taille (Malvern, 2006)

⁷ Diamètre de la particule sphérique chargée entourée de sa couche diffuse

A partir de la distribution d'intensité, deux autres graphiques peuvent être générés : le volume des particules en fonction du diamètre de celles-ci et le nombre de particules en fonction du diamètre de celles-ci. Le volume d'une particule est proportionnel à la troisième puissance de son diamètre tandis que le nombre de particule est indépendant de la taille des particules considérées (cf. Figure 76). La distribution des diamètres en nombre a une utilité restreinte car de petites erreurs de mesure d'intensité entraînent de grosses erreurs dans la distribution des diamètres en nombre (Malvern, 2006).

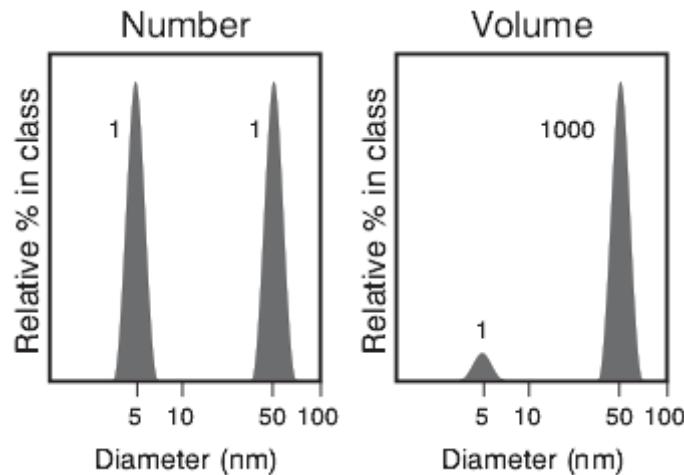


Figure 76 : Distribution des diamètres en nombre et en volume pour un échantillon contenant deux tailles de particules (5 nm et 50 nm) et dont le nombre de particules de petite taille est égal au nombre de particules de grande taille (Malvern, 2006)

6. Spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire UV – visible (200 nm à 800 nm) permet de déterminer la concentration des suspensions de nanoparticules dans un milieu aqueux. Les nanoparticules présentes dans la solution absorbent sélectivement la lumière. Les longueurs d'onde absorbées correspondent à des photons dont l'énergie est plus grande ou égale à la largeur de la bande interdite. La loi de Beer-Lambert (équation 40) régit l'aspect quantitatif de l'absorption. Cette loi montre que l'absorption de la lumière à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration de la substance en solution :

$$A^\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon^\lambda C l \quad (40)$$

où A^λ [-] est l'absorbance pour une longueur d'onde donnée, I_0 et I sont respectivement les intensités transmises par une même épaisseur l [L] de solvant et de solution, ϵ^λ [L^2M^{-1}] est le coefficient d'extinction molaire de la substance en solution et C [ML^{-3}] est la concentration molaire de la substance en solution. Une droite d'étalonnage peut être déterminée lorsqu'il n'existe pas ou peu de lumière

parasite (lumière d'une autre longueur d'onde que la lumière incidente provenant de phénomènes de diffusion et de fluorescence par exemple), d'interférences chimiques ou spectrales. Les phénomènes de lumière parasite deviennent plus importants pour de fortes concentrations de substances en solution et la droite d'étalonnage devient alors une courbe (Di Benedetto & Breuil, 2007 ; Li & al., 2009).

7. Spectroscopie d'émission : ICP-AES

L'ICP (plasma haute fréquence à couplage inductif) est une technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative par spectroscopie d'émission UV – visible. L'échantillon, préalablement minéralisé, est transporté sous forme d'aérosol dans un flux d'argon pour être amené dans le plasma. Ce dernier est formé d'argon dont une proportion importante est ionisée. La température du gaz y est de 6000 à 8000 K. Le plasma a pour but d'atomiser, d'ioniser et d'exciter l'échantillon. Il en résulte un spectre de raies caractérisant les atomes ou ions excités. Dans le cas de l'ICP-AES, un réseau de diffraction permet de disperser la lumière (polychromatique) émise afin de mesurer l'intensité des différentes raies (monochromatiques) par des détecteurs qui transforment les photons en courant électrique. Chaque élément présente un ensemble de raies d'émission spécifique (Frayret & al., 2012).

Le protocole utilisé pour minéraliser les suspensions de nanoparticules est le suivant :

- Évaporation à sec de la suspension dans un erlenmeyer de 50 ml
- Attaque avec 2ml d'acide sulfurique 98 % (Emsure®) et 1ml d'acide nitrique extra pure > 62 % (Acros Organics®) à 120°C en couvrant l'rlenmeyer d'un verre de montre (ou d'un bouchon en verre). Laisser agir pendant 90 minutes.
- Enlèvement du verre de montre et évaporation de l'acide nitrique à 150 °C pendant 30 minutes
- Transvasement de la solution dans un ballon jaugé de 100 ml et amener au trait

Pour le titane, le seuil de quantification est de 0.005 mg/l.