



HAL
open science

Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Expérimentations et Modélisations

Elsa Vitorge

► **To cite this version:**

Elsa Vitorge. Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux. Expérimentations et Modélisations. Hydrologie. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT: . tel-00536043v1

HAL Id: tel-00536043

<https://theses.hal.science/tel-00536043v1>

Submitted on 15 Nov 2010 (v1), last revised 27 Nov 2010 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
Spécialité **Océan, Atmosphère, Hydrologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

Elsa VITORGE

le **11 octobre 2010**

**DEVELOPPEMENT ET UTILISATION DE NANOTRACEURS POUR
L'ETUDE DU TRANSPORT DE COLLOIDES EN MILIEU POREUX**
Expérimentations et Modélisations

Thèse dirigée par **Jean-Paul Gaudet** et codirigée par **Stéphanie Szenknect**

JURY

M. Jérôme Rose	Directeur de Recherche, CNRS, Aix en Provence	Rapporteur
M. Michel Sardin	Professeur, INPL, Nancy	Rapporteur
M. Christian Geindreau	Professeur, UJF, Grenoble	Président
M. Jean-Paul Gaudet	Ingénieur de Recherche HC, UJF, Grenoble	Examineur
M. Jean M.F. Martins	Chargé de Recherche, CNRS, Grenoble	Examineur
Mme Stéphanie Szenknect	Ingénieur de Recherche, CEA, Marcoule	Examineur

Remerciements

MM. Jérôme Rose, directeur de recherche au CEREGE, et Michel Sardin, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je les remercie pour leurs remarques pertinentes, chacun dans leurs domaines d'expertise qui m'ont été très utiles pour préparer la soutenance. Je remercie également les autres membres du jury et particulièrement dans ce paragraphe Christian Geindreau, le président qui a aussi été très efficace et disponible pour le suivi administratif de l'après soutenance.

La personne à l'origine du si bon déroulement de cette thèse est sans doute Stéphanie Szenknect, mon encadrante au CEA à qui je dois beaucoup de choses. Malgré plein de changements dans sa vie pendant ces trois années (bébé, déménagement dans une autre région, changement de thématique de recherche), elle a toujours été présente pour me conseiller, me relire et me corriger les articles, thèse ou autres abstracts et surtout m'encourager quand je trouvais que « tout était pourri » ! Son encadrement, à la fois exigeant et bienveillant, plein d'espoir et de confiance m'a souvent guidée dans les méandres de la recherche dans lesquels il est parfois si facile de se perdre. Jean-Paul Gaudet a dirigé la thèse côté LTHE. Sa disponibilité, sa confiance, ses compétences scientifiques n'ont d'égal que sa sympathie. Pour toutes ses qualités et pour les Saint-Jo du No Name, je voudrais le remercier ici. Jean Martins est un autre codirecteur, même s'il n'apparaît pas sur ma charte de thèse, il fait partie de mon équipe encadrante de choc ! Je le remercie pour sa patience lors des réunions de thèse, pour sa disponibilité, pour ses nombreux conseils de rédaction en anglais et en français... J'espère pouvoir continuer à travailler avec eux, d'une façon ou d'une autre... D'autres personnes m'ont accompagnée et conseillée pendant ces trois années de recherches. Je pense particulièrement à Véronique Barthès.

Cette thèse a été cofinancée par le CNRS et le CEA. Elle s'est déroulée dans deux laboratoires avec des histoires, des intérêts et des statuts différents. L'un est le Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, dirigé successivement pendant ma thèse par Jean-Dominique Creutin puis Thierry Lebel. Je remercie les membres de l'équipe Transpore pour les discussions scientifiques lors des séminaires et l'équipe administrative du labo toujours très compréhensive et efficace. L'autre, à la direction de la recherche technologique du CEA- Grenoble, le laboratoire de chimie et de sécurité des nanomatériaux est dirigé par François Tardif, que je voudrais remercier ici pour la liberté et la confiance qui m'ont été accordées et pour les nombreuses possibilités qui m'ont été offertes de présenter mes travaux à diverses conférences internationales. J'ai ainsi pu découvrir le nano-monde de la nano sécurité.

Plusieurs personnes ont participé à certaines expériences ou caractérisations effectuées au cours de ces trois dernières années. Les synthèses de nanoparticules marquées effectuées dans cette thèse on largement profité de l'expertise et du savoir faire de Jorice Samuel, Aurélien Auger, Cynthia Fuentès et Olivier Renard. Les mesures BET sur le sable ont été effectuées par Stéphanie Szenknect à Marcoule, et sur les particules, par Vannapha Phrommavanh l'IRSN. Les images MEB ont été faites par Alexandre Montani à Minatoc et Pierre Bachaud. J'ai profité des enseignements de Véronique Guiné (LTHE) et de Daniel Getto (CEA) pour le montage expérimental du traçage en colonne. Les caractérisations du sable d'Hostun (porosimétrie mercure et granulo laser) ont été réalisées au LTHE par Hervé Denis. Pour l'idée et la réalisation des colonnes enrobées avec de la résine durcissable, nous avons

consulté ARC Nucléart. Enfin les synthèses et les expériences de transfert en ICPE ont été réalisées par Stéphanie Szenknect et Véronique Barthès au CEA. D'un point de vue plutôt numérique, je remercie pour leurs conseils en modélisation Jean-Paul Gaudet, Philippe Berne et Laurent Oxarango. Beaucoup d'autres collègues ont participé de plus loin à ce travail de thèse, soit par des discussions informelles soit simplement par la bonne ambiance qu'ils contribuent à mettre dans les labos. Merci aux collègues !! Sakina, David, Phiphi, Christophe, les Stéphanie, Daniel, Luana, Arnaud, Sylvie, Sébastien, les Olivier, Julien... Merci particulièrement aux thésards du CEA et du LTHE : à Renaud, Jorice, aux Pierre, Mathilde, Nico, Aline, Aurélien, Thomas...

Je voudrais aussi remercier le service public au sens large pour sa contribution à l'aboutissement de ce travail. La totalité de mon éducation et de mes études depuis la crèche jusqu'à la fin de mon doctorat a été largement financée par de l'argent public. Merci à l'Education Nationale pour m'avoir donné une éducation de qualité gratuite et laïque depuis la maternelle jusqu'à la deuxième année de prépa. C'est le ministère de l'industrie qui a ensuite financé une partie de mes études supérieures. La région Rhône-Alpes y a également contribué en m'attribuant une bourse pour partir à l'étranger, au Canada. Merci au Service Public d'exister.

Merci à mes copains de Grenoble pour les bons moments passés ensemble, les sorties mythiques au Vieux Manoir, l'escalade, les sorties en montagne, la préparation du pot, etc... Particulièrement, Marion, Aurélien, Thomas et tous les autres... Il y a enfin ma famille et belle famille qui se sont déplacées en grand nombre pour la soutenance. Maya et Sarah m'ont hébergée à mon arrivée à Grenoble (arrivée qui a duré 8 mois !). Merci à Fabio d'avoir échangé de chambre, de parents et de ville avec moi... Bruno, mon grand frère, m'a montré le chemin et Claire, ma grande sœur qui a toujours été mon idole, merci à Camille et Marino qui les rendent heureux. Aux cousins, oncles et tantes toujours présents et dont la présence fait chaud au cœur. Merci Chloé pour ta pièce montée, Damien, Simon et Pascale pour les blinis. J'ai passé beaucoup de mes week-end chez Jean-Claude, Marie-Claude, Cédric et Fabien où ils m'ont toujours accueillie si gentiment. C'est évidemment grâce à mes parents, qui m'ont tout appris et tout donné que j'en suis arrivée là !

Par-dessus tout, merci à Guillaume pour son soutien et son accompagnement quotidien et aussi à EcoME qui nous a fait nous rencontrer et nous connaître.

Résumé

Développement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux Expérimentations et Modélisations

Mots clefs : colloïdes, transfert, dépôt, nanotraceurs, milieu poreux saturé, modélisation, nanoparticules marquées, synthèse.

Résumé : Les colloïdes naturels, comme les bactéries, ou synthétiques, comme certaines nanoparticules, peuvent être transportés dans les eaux souterraines et représenter ainsi une menace pour l'environnement et la santé humaine. Les mécanismes de transport, de dépôt et de remobilisation de colloïdes dans les milieux poreux saturés comme les aquifères sont complexes et dépendent de nombreux facteurs. Pour mieux comprendre ces mécanismes dans un sol naturel et l'influence des propriétés des colloïdes, de l'écoulement et du milieu poreux, il est nécessaire de découpler les processus en contrôlant expérimentalement un maximum de facteurs. Dans ce but nous utilisons des traceurs synthétiques de colloïdes naturels. Ces traceurs sont des particules de silice marquées pour faciliter leur détection et dont la synthèse est reproductible. Leurs propriétés de surface (par exemple le potentiel zêta) et leurs tailles, calibrées, sont déterminées lors de leur synthèse au laboratoire. Dans cette étude, ces traceurs sont utilisés dans des expériences en colonne de laboratoire pour déterminer l'influence de la taille, de la concentration en particules et de la force ionique de la solution, sur le transport et le dépôt de colloïdes dans du sable d'Hostun. Les courbes de percée ainsi que les distributions spatiales de colloïdes retenus sont mesurées et analysées pour identifier les processus prépondérants. Ce travail expérimental s'accompagne d'une modélisation aux échelles d'observation et de quelques pores.

Les expériences menées avec des traceurs de différentes tailles en conditions défavorables au dépôt électrostatique ont permis de mettre en évidence un mécanisme de dépôt fortement dépendant de la taille des particules. Contrairement à ce qui est prédit dans cette gamme de tailles par les théories de la filtration et DLVO, le dépôt augmente avec le diamètre des particules. La localisation des sites de ce type de dépôt est supposée être la rugosité de surface des grains de sable et les pores de taille suffisamment petite. De plus les colloïdes sont retenus dans un volume fini de sites jusqu'à leur saturation. Ce phénomène a été mis en évidence dans notre étude grâce aux expériences menées avec différentes concentrations d'injection en colloïdes. Lorsque la force ionique est plus importante, le mécanisme de dépôt identifié est lié aux interactions électrostatiques et est également sensible à la concentration d'injection des colloïdes. Une modélisation fondée sur l'équation de convection dispersion avec un terme puits dépendant de la concentration en colloïdes et de la distance parcourue a permis de représenter les résultats expérimentaux sur toute la gamme de concentrations testée. Ce modèle met en évidence le coefficient de saturation des sites de dépôt qui dépend de la force ionique.

Abstract

Development and use of nanotracers for studying mechanisms of colloid transport in saturated porous medium.

Experimental and modelling aspects

Keyword: colloids, transfer, retention, nanotracers, saturated porous medium, modelling, labelled nanoparticles, synthesis

Abstract: Natural (*e.g.* bacteria) or engineered (*e.g.* nanoparticles) mobile colloids are suspected to be a threat for the environment. This thesis aimed at better understanding the mechanisms of transport, deposition and remobilization of colloids in natural porous media. These mechanisms depend on colloid, flow and medium properties, which have to be controlled in the experiment. Consequently, we carried out transport experiment with synthetic colloids with controlled properties in natural sand. A macroscopic and microscopic scales modelling was performed.

The tailor synthesized colloids were labelled silica nanoparticles (called nanotracers). They were detected through their labelling element, and their size and zeta potential are determined during the synthesis. We used them in laboratory column experiments in order to determine the influence of colloid size, colloid concentration and solution ionic strength on the transport and retention in natural sand (Hostun). Both breakthrough curves and spatial distributions were measured and analysed to identify main transport and retention mechanisms.

Experiments carried out with nanotracers of various sizes in conditions unfavourable to attachment highlighted a strongly size-dependent deposition mechanism. The bigger are the colloids, the more deposition occurred which is in contradiction with colloid filtration and DLVO theories in the range of size tested. Colloids are assumed to be retained in constrictions or in the surface roughness of sand grains. Colloids are retained until the retention sites are filled and then are further transported. This blocking mechanism was highlighted varying the inlet concentration of colloid. When ionic strength increases, another retention mechanism was identified and is assumed to be caused by electrostatic interactions. The saturation of retention sites was also underlined. A convection-dispersion-equation based modelling with a sink term attending for deposition was used. With a depth- and concentration-dependent deposition rate, the model was able to reproduce the experimental results for the whole input concentration range. The model used a blocking coefficient which depends on ionic strength.

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Table des matières	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xvi
Liste des acronymes	xviii
Lexique	xix
Introduction générale	xxiii
Partie 1 Positionnement du problème	1
<i>Chapitre 1.1 Contexte</i>	5
<i>Chapitre 1.2 Colloïdes dans les sols</i>	7
1.2.1 Définition et origines	7
1.2.2 Interactions de surface	8
1.2.3 Caractérisation de la surface des colloïdes	12
<i>Chapitre 1.3 Transport de colloïdes en milieux poreux</i>	15
1.3.1 Milieux poreux	15
1.3.2 Transport de colloïdes	17
1.3.3 Dépôt et mobilisation	21
1.3.4 Propriétés des colloïdes influant sur le dépôt	32
1.3.5 Autres facteurs expérimentaux influant sur le dépôt	37
<i>Chapitre 1.4 Conclusions de la partie 1</i>	40
1.4.1 Synthèse de l'étude bibliographique	40
1.4.2 Objectifs du travail de thèse	40
1.4.3 Démarche adoptée	41
Partie 2 Synthèse et caractérisation de nanotraceurs	43
<i>Chapitre 2.1 Introduction</i>	47
<i>Chapitre 2.2 Synthèse des nanotraceurs</i>	49
2.2.1 Synthèse de nanotraceurs de type Stöber	49
2.2.2 Synthèse de type microémulsion inverse	51
<i>Chapitre 2.3 Caractérisation des nanotraceurs</i>	55
2.3.1 Matériel et méthodes	56
2.3.2 Résultats et discussion	61
<i>Chapitre 2.4 Conclusions de la partie 2</i>	75
2.4.1 Etude comparative des nanotraceurs	76
2.4.2 Conclusion et Perspectives	78
Partie 3 Etude expérimentale du transport et du dépôt de colloïdes en milieu poreux	81
<i>Chapitre 3.1 Introduction</i>	85
<i>Chapitre 3.2 Le Milieu poreux et le système expérimental</i>	85

3.2.1	Le sable d'Hostun	85
3.2.2	Colonne de sable d'Hostun	92
3.2.3	Montage expérimental.....	95
<i>Chapitre 3.3 Influence de la taille et de la concentration des colloïdes sur le dépôt en milieu poreux..</i>		<i>100</i>
3.3.1	Matériel et méthodes	100
3.3.2	Résultats	103
3.3.3	Discussion	108
3.3.4	Tentatives d'observation du transport et du dépôt à l'échelle microscopique.....	113
<i>Chapitre 3.4 Transport de colloïdes en mélange.....</i>		<i>117</i>
3.4.1	Matériels et méthodes.....	117
3.4.2	Résultats et discussion.....	118
<i>Chapitre 3.5 Influence de la géochimie de la solution.....</i>		<i>124</i>
3.5.1	Matériel et méthodes	124
3.5.2	Résultats et discussion.....	125
<i>Chapitre 3.6 Conclusions de la partie 3</i>		<i>130</i>
3.6.1	Utilisation des nanotraceurs marqués	130
3.6.2	Exploitation des données expérimentales.....	131
3.6.3	Mécanismes de rétention de colloïdes en milieu poreux	132
Partie 4 Modélisation		135
<i>Chapitre 4.1 Introduction</i>		<i>138</i>
<i>Chapitre 4.2 Modèles existants.....</i>		<i>138</i>
4.2.1	Conservation de la masse à l'échelle de l'EVR.....	138
4.2.2	Exemples de termes sources et de termes puits	139
4.2.3	Equilibre des moments appliqués aux colloïdes.....	149
4.2.4	Conclusion sur les modèles existants	150
<i>Chapitre 4.3 Modélisation macroscopique.....</i>		<i>151</i>
4.3.1	Les logiciels de calcul utilisés	151
4.3.2	Elaboration du modèle macroscopique	154
4.3.3	Application du modèle macroscopique	159
4.3.4	Bilan de la modélisation macroscopique.....	173
<i>Chapitre 4.4 Modélisation microscopique.....</i>		<i>175</i>
4.4.1	Introduction	175
4.4.2	Géométrie et maillage	178
4.4.3	Écoulement de l'eau	179
4.4.4	Couplage avec l'équation de convection diffusion.....	181
<i>Chapitre 4.5 Conclusions de la partie 4</i>		<i>187</i>
Conclusion générale		191
Références bibliographiques		199
Annexes		213
<i>A1 Protocoles expérimentaux de synthèse de nanotraceurs</i>		<i>215</i>
A1.1	Particules fluorescentes	215
A1.2	Particules marquées à l'argent.....	217
A1.3	Particules marquées à l'argent radioactif	218
A1.4	Particules fonctionnalisées	218
<i>A2 Caractérisations complémentaires des nanotraceurs.....</i>		<i>220</i>
<i>A3 Statistiques effectuées sur les analyses d'images.....</i>		<i>221</i>
A3.1	Ag30.....	221
A3.2	Ag100.....	221
A3.3	γ 100.....	222

A4	Caractéristiques du sable d'Hostun (données du fournisseur).....	224
A5	Code pour le traitement d'image du milieu poreux.....	225
A5.1	Code Matlab : « nettoyage » des images.....	225
A5.2	Code Scilab : distribution de tailles des pores.....	225
A6	Dispositif de mesure de la fluorescence en ligne.....	227
A7	Modification du code source de Hydrus 1D.....	229
A8	Code pour analyse de sensibilité de DECODE 2.....	230
A9	Code pour optimisation des paramètres S_{max} et k_d avec DECODE 2.....	232

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique du transport facilité dans un aquifère. D’après (McCarthy et Zachara, 1989).....	5
Figure 2 : Taille des particules colloïdales, d’après Kretzschmar et al. (1999).....	8
Figure 3 : Potentiel zêta et épaisseur de la couche double (Hiemenz et Rajagopalan, 1997).....	10
Figure 4 : Profils du potentiel total d’interaction d’après la théorie DLVO.....	12
Figure 5 : Evolution du potentiel zêta de colloïdes naturels en fonction du pH ($FI = 10^{-3}$ à 10^{-2} M); croix : Calcite (Donnet et al., 2009), carré : Kaolinite :(Vane et Zang, 1997), triangle : Quartz (Gao et al., 2004) et rond : alluvions fluvio-glaciaires (Szenknect et al., 2009).....	15
Figure 6 : Représentation schématique de la distribution de petits ($2 \mu\text{m}$) et de gros ($7 \mu\text{m}$) colloïdes dans des pores cylindriques de différents diamètres (10 et $20 \mu\text{m}$) (Keller et Auset, 2007).....	17
Figure 7 : Composantes de la dispersion. \circ : particule de fluide à t et \bullet : à $t+dt$ (Fried, 1975).	18
Figure 8 : Représentation schématique du transport de particules colloïdales le long de lignes de courant calculées en utilisant la solution de l’équation de Navier-Stokes pour une géométrie simple (Keller et Auset, 2007).	18
Figure 9 : Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de la valeur du nombre de Péclet.	20
Figure 10 : Couples agissant sur un colloïde à proximité de la surface d’un collecteur et passage à l’échelle du collecteur. Les couples présentés sont T_A , couple d’adhésion due à la force d’adhésion F_A et T_D couple hydrodynamique dû à la force de traînée F_D (Torkzaban et al., 2007).	22
Figure 11 : Représentation schématique des profils d’interactions pour –a- une particule retenue dans le second minimum,-b- une particule fixée dans le premier minimum et –c- une particule qui se fixe sur un site favorable où il n’y a pas de barrière d’énergie (Tufenkji et Elimelech, 2004c).	22
Figure 12 : Représentation schématique des hétérogénéités (géo) chimiques d’un colloïde bactérien et d’une surface minérale (Elimelech, 2006).....	23
Figure 13 : Description géométrique simplifiée d’un milieu poreux : le modèle d’Happel (Happel, 1958).....	24
Figure 14 : La géométrie du modèle <i>hemisphere-in-cell</i> contient un contact entre deux grains. L’épaisseur de la couche de fluide autour des grains permet d’ajuster la porosité du milieu poreux (Ma et al., 2009).	25
Figure 15 : Différents sites de dépôt des colloïdes dans le milieu poreux, d’après (Szenknect et al., 2009; van der Lee et al., 1994).....	26
Figure 16 : Composantes de l’efficacité du collecteur en fonction du diamètre de la particule (avec $d_c = 220 \mu\text{m}$; vitesse d’approche 0.3 m.s^{-1} ; masse volumique de la particule $\rho_p = 1800 \text{ kg.m}^{-3}$; porosité $n = 0.48$) calculée avec l’équation de Yao et al. (1971).....	32
Figure 17 : Influence de la taille de la particule sur le <i>straining</i>	33
Figure 18 : Influence de la concentration d’injection sur le taux de restitution à la sortie de la colonne dans différentes études. Pour Bradford et Bettahar (2006), la légende indique le rapport dp/dg . Pour Foppen et al (2007), la légende indique le d_{50} . Pour Guiné (2006), les deux types de colloïdes sont les bactéries <i>E. coli</i> (Ec) et <i>C metallidurans</i> (Cm) et pour Bradford et al. (2009a), la légende indique la force ionique de l’électrolyte utilisé. Le Tableau 2 résume les conditions expérimentales des études citées.	35
Figure 19 : Taux de rétention de colloïdes pour des expériences en colonne où la force ionique de la solution varie. Les flèches indiquent l’historique des forces ioniques utilisées dans la colonne (Torkzaban et al., 2010).....	38
Figure 20 : Visualisation du dépôt de colloïdes dans les micromodèles –a- lisses et –b- rugueux. Les lignes de courants sont dessinées à la main pour montrer le chemin suivi par les colloïdes (Auset et Keller, 2006).	39
Figure 21 : Taille des particules de silice en fonction de la concentration d’eau et d’ammoniaque ($[\text{TEOS}] = 0.28 \text{ M}$) d’après (Stöber et al., 1968).....	50
Figure 22 :-a- Groupement isothiocyanate, -b- rhodamine B isothiocyanate et -c- fluorescéine isothiocyanate. .	51

Figure 23 : Fonctionnalisation d'une surface de silice avec un trialkoxysilane.	53
Figure 24 : Formule de la 5,10,15,20-Tetrakis(1-méthyl-4-pyridinio)porphyrin tetra(p-toluenesulfonate) ou tetraporphyrine.	54
Figure 25 : Formule du (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane.	54
Figure 26 : Spectres d'excitation (en gris) et d'émission (en noir) de particules marquées à la -a- FITC, -b- RBITC et -c- tetraporphyrine.	59
Figure 27 : Images MET des particules marquées à l'argent stable : -a-Ag30 -b-Ag170 et à l'argent radioactif -c- γ 100.	62
Figure 28 : Diagrammes des distributions relatives de taille des particules marquées à l'argent observées en microscopie électronique en transmission.	62
Figure 29 : Comparaison des mesures de diamètre géométrique (MET) et hydrodynamique (DLS) dans le cas des particules Ag170.	63
Figure 30 : Distributions de taille des nanotraceurs fluorescents mesurées par DLS.	64
Figure 31 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les particules synthétisées -a- avec la méthode dite « Stöber modifiée » et -b- en microémulsion.	65
Figure 32 : Effet du pH sur la distribution de taille des nanotraceurs : -a- F110 et -b- R260.	66
Figure 33 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la force ionique pour les particules synthétisées avec la méthode dite « Stöber modifiée » à pH = 8.	67
Figure 34 : Effet de la force ionique (exprimée en concentration de NaCl) sur la distribution de taille des nanotraceurs: -a- F110 et -b- R260.	67
Figure 35 : Cartographie en 2D de la fluorescence naturelle du sable d'Hostun.	70
Figure 36 : -a- Abscisse du pic de la distribution de taille des particules à différentes dates après la synthèse. Les barres d'incertitude sont les répliquas des mesures chaque jour. -b- Calcul théorique de la diminution du diamètre d'une sphère de silice dans l'eau par dissolution (Rimstidt et Barnes, 1980). L'axe des ordonnées est le ratio des diamètres de la particule aux dates t et t=0.	71
Figure 37 : Perte de marqueur par les nanotraceurs : libération d'argent sous forme ionique depuis le cœur des particules dans la solution pour les nanotraceurs marquées à l'argent stable et radioactif de diamètres proches de -a- 100 nm et -b- 30 nm. L'axe des ordonnées représente la quantité relative d'argent libéré par rapport à l'argent total présent dans le cœur de la particule après les étapes de synthèse et de lavage des particules.	72
Figure 38 : Caractérisation de la diffusion de l'argent à travers la silice -a- pour les grosses particules marquées à l'argent stable et radioactif et -b- pour les petites particules marquées à l'argent stable.	73
Figure 39 : Diamètre de particules avec et sans cœur -a- Ag30 (classe des diamètres : 2 nm) -b- Ag170 (classe des diamètres : 5 nm) -c- γ 100 (classe des diamètres : 5 nm).	74
Figure 40 : Filtres de colonne traversés par les particules F110 à gauche et par les particules P100 à droite. La taille et le potentiel zêta des particules est approximativement le même.	75
Figure 41 : Analyses élémentaires par EDS en microscopie électronique à balayage de la surface d'un grain de sable d'Hostun.	86
Figure 42 : Valeurs du potentiel zêta des particules fines du sable d'Hostun avec le pH et des distributions de taille des grains mesurés.	87
Figure 43 : Images du sable d'Hostun -a- à la loupe binoculaire et -b- au MEB.	87
Figure 44 : Granulométrie cumulée du sable d'Hostun.	88
Figure 45 : Schémas de la réalisation des colonnes de sable consolidées, -a- phase de saturation en styrène et -b- phase de saturation en résine.	89
Figure 46 : Exemple d'images MEB du milieu poreux consolidé -a- image brute -b- image binarisée -c- image « nettoyée ».	90

Liste des figures

Figure 47 : Distribution de taille de pore du sable d'Hostun mesurées par porosimétrie mercure et isotherme de sorption d'azote (modèle BJH) (axe des ordonnées de droite) et par analyse d'images MEB (axe des ordonnées de gauche) nettoyée (en noir) et brute (en gris).....	91
Figure 48: Schéma des essais en colonnes de laboratoire	93
Figure 49: Schéma général du dispositif expérimental de transfert de colloïdes dans des colonnes de sable d'Hostun.	96
Figure 50: Evolution de -a- la fluorescence, les longueurs d'onde d'émission et d'excitation correspondent à la fluorescéine, -b- la conductivité électrique et -c- du pH mesuré en sortie de colonne pendant la phase de saturation en eau. L'axe des abscisses représente le nombre de volumes de pore écoulés dans la colonne. L'origine de l'axe correspond au moment où la première goutte d'eau sort de la colonne.	97
Figure 51: Fonction d'injection réelle dans la colonne.	98
Figure 52: Photos de découpage de la colonne. La colonne est sortie du congélateur (image du haut), démoulée (image du milieu) puis coupée en tranches de 1 cm (images du bas).	99
Figure 53: Courbes de percée adimensionnelles expérimentales pour les colloïdes -a- radioactifs, -b- F110, -c- Ag100, -d- R260, -e- F450 et -f- F660. La légende indique la concentration d'injection sauf pour -a- où elle indique le type de particules. Pour les deux expériences avec dupliquas, une seule des deux courbes est montrée. Pour plus de clarté, seulement un point sur 5 est présenté pour les effluents des expériences menées avec les particules radioactives.....	104
Figure 54: Profils dimensionnels de rétention irréversible des colloïdes -a- Ag100, -b- R260, -c- F450 et -d- F660. La légende indique la concentration d'injection.....	106
Figure 55: Profils des particules -a- γ 30 et -b- γ 100 à différentes valeurs de V/V_0 . La variable présentée est la concentration totale (sur la phase solide et dans la phase liquide) normée par la concentration d'injection.	107
Figure 56: Profils d'énergie d'interaction DLVO.	108
Figure 57: Bilan de masse expérimental en fonction de la taille et de la concentration d'injection des colloïdes. Le point $d_p = 90$ nm correspond à l'expérience avec les nanotraceurs γ 30 et le point $d_p = 170$ nm correspond à l'expérience avec les nanotraceurs Ag170.	109
Figure 58 : Comparaison -a- de la surface et -b- de l'intérieur des tranches. La surface des tranches est polluée par des petits éclats de plastique de la colonne sciée.....	114
Figure 59 : Même échantillon de tranche de sable observée en microscopie optique -a- avec et -b- sans filtre fluorescéine.	114
Figure 60 : Même échantillon de tranche de sable observé à travers -a- un filtre fluorescéine et -b- un filtre rhodamine.	115
Figure 61 : Observation MEB d'une tranche de colonne consolidée dans du PMMA.....	116
Figure 62: Distribution de taille mesurée en DLS (d_p est le rayon hydrodynamique) des nanotraceurs utilisées en mélanges. Les échelles des axes des abscisses sont logarithmiques.	117
Figure 63: Spectres d'émission de deux mélanges de particules -a- couple F80/R480 et -b- P30/F620.	119
Figure 64: Influence de la concentration en R480 sur le signal de fluorescence des colloïdes F80.....	119
Figure 65: Courbes de percée des expériences dupliquées.	121
Figure 66: Courbes de percée des particules P30 et F620 injectées en mélange et comparaison avec les particules injectées seules dans les mêmes concentrations. Les particules F620 en mélange sont comparées aux particules F660 $C_0 = 0.21$ mg cm^{-3} décrites dans le Chapitre 3.3 page 100.....	121
Figure 67: Courbes de percée des particules F80 et R480 injectées en mélange et comparaison avec les particules injectées seules. Les particules F80 en mélange sont comparées aux particules F110 de concentrations d'injection semblables décrites dans le Chapitre 3.3 page 100.	122
Figure 68: Influence de la concentration en petites particules (A) sur le bilan de masse des grosses (B).....	122
Figure 69: Bilan des expériences menées avec des couples de particules et comparaison avec les expériences avec des particules seules.	124

Figure 70: Courbes de percée des expériences menées avec du NaCl. La légende indique les concentrations d'injection en mg cm^{-3} . Pour plus de clarté, seulement un point sur 5 est présenté pour les effluents des expériences avec les particules radioactives $\gamma 100$ ($C_0 = 5.76 \text{ mg cm}^{-3}$).	126
Figure 71: Profils de dépôt des expériences menées avec du NaCl 0.1M. La légende indique les concentrations d'injection en mg cm^{-3}	126
Figure 72: Profils d'énergie d'interaction DLVO pour les colloïdes de 110 nm dans de l'EDI et dans du NaCl 0.1M. L'échelle des abscisses est logarithmique.....	127
Figure 73: Courbes de percée de l'expérience de dépôt dans du NaCl (phase 1) puis de remobilisation de colloïdes dans de l'EDI (phase 2). Les concentrations en NaCl et en colloïdes sont mesurées en ligne à la sortie de la colonne. Les losanges (données profils) sont les valeurs de concentration en particules sorties de la colonne estimées à partir de la mesure des particules retenues dans la colonne (profils).....	128
Figure 74: Distributions verticales des particules retenues dans la colonne à différentes dates à partir de l'injection pendant –a- la phase 1 dans du NaCl et –b- la phase 2 dans de l'EDI. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés depuis l'injection (début de la phase 1). Le changement d'électrolyte a lieu à 6.5 volumes de pore.....	130
Figure 75: Observation de particules déposées sur un grain de sable en MEB. Les flèches indiquent des particules. Une zone d'accumulation des particules encerclée est identifiée. Les particules sont préférentiellement déposées sur les surfaces rugueuses des grains de sable et dans les micro-infractuosités. Les nanotraceurs sont reconnaissables à leur forme sphérique et à leur taille calibrée (600 nm ici).....	133
Figure 76 : Profils de concentration pour des particules de latex (diamètre $3\mu\text{m}$) dans un milieu poreux constitué de billes de verres (diamètre 0.328 mm)–a- conditions favorables au dépôt (force ionique 300 mM) avec une modélisation par la CFT où k_d est calé sur les courbes de percée et–b- conditions défavorables au dépôt (force ionique 3 mM) avec une modélisation DDMM (deux paramètres de calage f_{slow} et k_{slow}) (Tufenkji et Elimelech, 2004c).....	148
Figure 77: Equilibre des couples sur une particule sphérique déposée à la surface d'un collecteur,-a- cas d'une particule déformable ; -b- cas d'une surface déformable ; -c- cas d'une surface rugueuse (Ryan et Elimelech, 1996).	149
Figure 78 : Résultats expérimentaux et simulations avec un taux de dépôt constant des expériences de transport des colloïdes F450 –a- Courbes de percée adimensionnelles et –b- profils de dépôts dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm^{-3} . Le coefficient de dépôt est calé sur les courbes de percée expérimentales.	155
Figure 79 : Résultats de simulation avec un modèle dont le coefficient de dépôt dépend de la distance parcourue - a- Courbes de percée adimensionnelles et –b- profils de dépôt dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm^{-3} . Les valeurs des paramètres sont $L = 15 \text{ cm}$, $\theta = 0.51$, $q = 1.88 \text{ cm h}^{-1}$, $\tau = 2 \text{ h}$, $\rho_d = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $D = 0.37 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $\beta = 0.43$, $k_d = 0.1 \text{ h}^{-1}$	157
Figure 80 : Résultats de simulation avec un modèle dont le coefficient de dépôt dépend de la distance parcourue et des colloïdes déjà déposés -a- courbes de percée adimensionnelles et –b- profils de dépôt dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm^{-3} . Les valeurs des paramètres sont $L = 15 \text{ cm}$, $\theta = 0.51$, $q = 1.88 \text{ cm h}^{-1}$, $\tau = 2 \text{ h}$, $\rho_d = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $D = 0.37 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $\beta = 0.43$, $k_d = 0.1 \text{ h}^{-1}$, $S_{max} = 0.35 \text{ mg g}^{-1}$	158
Figure 81 : Effet de la concentration d'injection sur le bilan de masse ($BM_{effluent}$) avec un modèle qui prend en compte la saturation des sites de dépôt. Les losanges correspondent aux $BM_{effluent}$ calculés à partir des courbes de percées de la Figure 80 –a-.....	159
Figure 82 : Etude de sensibilité des paramètres S_{max} et k_d du modèle DECODE2 sur le $BM_{effluent}$	160
Figure 83 : Points expérimentaux et modélisation du bilan de masse en sortie de colonne ($BM_{effluent}$) en fonction de la concentration d'injection C_0 pour des colloïdes de tailles différentes. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats des calculs de $BM_{effluent}$ avec le modèle DECODE2.	161
Figure 84 : Modélisation des courbes de percée avec le modèle DECODE 2 pour les expériences de transport menées en conditions défavorables au dépôt pour les colloïdes –a- F110, -b- R260, -c- F450 et –d- F660. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. Les légendes indiquent les concentrations d'injection.....	163

Figure 85 : Modélisation des profils de dépôt avec le modèle DECODE 2 pour les expériences de transport menées en conditions défavorables au dépôt pour les colloïdes -a- R260, -b- F450 et -c- F660. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. Les légendes indiquent les concentrations d'injection.....	164
Figure 86 : Modélisation avec DECODE 2 de -a- la courbe de percée et -b- du profil de dépôt de l'expérience de transport menée avec les colloïdes Ag170 en conditions défavorables au dépôt. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. La concentration d'injection pour cette expérience est $C_0 = 0.97 \text{ mg cm}^{-3}$	165
Figure 87 : Modélisation de l'expérience de transport de colloïdes $\gamma 100$ en conditions défavorables avec le modèle convection dispersion. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. -a- courbe de percée et -b- profils mesurés à différentes dates après le début de l'injection. La légende indique le nombre de volumes de pores écoulés depuis le début de l'injection dans la colonne.....	166
Figure 88 : Comparaison des moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils de dépôt mesurés et simulés pour l'expérience en conditions défavorables avec $\gamma 100$. Exp : courbes expérimentales et model : courbes simulées	166
Figure 89 : Relation entre le coefficient de dépôt et la taille des colloïdes	167
Figure 90 : Modélisation avec DECODE 1 de la courbe de percée et du profil de dépôt des expériences menées en conditions favorables. Pour la courbe de percée, l'axe des ordonnées de gauche est la concentration adimensionnelle en colloïdes et celui de droite est la concentration de NaCl (en M) dans les effluents de la colonne. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 1.	170
Figure 91 : Modélisation des profils de colloïdes mesurés au cours du temps depuis le début de l'injection. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés.	171
Figure 92 : Comparaison des moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils de dépôt mesurés et simulés pour l'expérience en conditions favorables avec $\gamma 100$. Exp : courbes expérimentales et model : courbes simulées	171
Figure 93 : Modélisation de la remobilisation de colloïdes avec de l'EDI. Mesure et modèle des concentrations en colloïdes et en NaCl en sortie de colonne. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation.	172
Figure 94 : Modélisation des profils de colloïdes mesurés au cours du temps depuis le début de l'injection d'EDI. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés depuis le changement d'électrolyte à l'entrée de la colonne.....	173
Figure 95 : Relation entre les trois forces auxquelles sont soumises les particules à la distance du second minimum du collecteur et le diamètre des particules. FA est la force d'adhésion, FD est la force hydrodynamique et Fg est la force due à la gravité.	178
Figure 96 : Domaine utilisé pour la modélisation à l'échelle microscopique, $a = 1930 \text{ }\mu\text{m}$, $b = 278 \text{ }\mu\text{m}$, $c = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $d = 240 \text{ }\mu\text{m}$	178
Figure 97 : Exemple de maillage dans un pore.	179
Figure 98 : Champ de vitesse calculé avec Comsol pour une vitesse de pore imposée de droite à gauche égale à $5,22 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. Les unités sont en m s^{-1}	180
Figure 99 : Agrandissement du domaine modélisé. Les flèches représentent le champ de vitesse calculé avec Comsol. Les unités sont le mètre et la seconde.	181
Figure 100: Champs de vitesses calculé le long des coupes 1 et 2 et comparaison avec les profils paraboliques de Poiseuille.	181
Figure 101 : Concentration calculée avec Comsol pour une condition de concentration nulle sur les grains, avec une concentration imposée à $C_0 = 1000 \text{ mg m}^{-3}$ à droite.	183
Figure 102 : Coefficients de dépôt calculés à partir de la théorie de la filtration dans le modèle <i>sphere-in-cell</i> et de la géométrie Comsol pour différentes tailles de colloïdes.	184
Figure 103 : Evolution du bilan de masse (BM_{μ}) calculé avec Comsol pour plusieurs valeurs de flux imposé sur les grains (le flux est orienté du fluide vers le grain).....	186

Figure 104 : Schéma de la cellule de mesure de fluorescence branchée en sortie de colonne. Les deux diodes électroluminescentes excitent le volume de l'échantillon puis le signal émis est transmis par la fibre optique au spectromètre..... 227

Figure 105 : Photographie de la cellule de mesure de fluorescence avec le cache noir. 227

Figure 106 : Photographie de la cellule de mesure de fluorescence sans le cache noir..... 228

Liste des tableaux

Tableau 1 : Représentation schématique des deux phases (liquide et solide) d'un milieu poreux saturé à différentes échelles	16
Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées dans les études sur l'effet de la concentration d'injection. Les paramètres qui varient (en plus de la concentration) dans chacune des études sont surlignés. EDI : eau désionisée, BM : bilan de masse en sortie de colonne ou taux de restitution, M injectée : masse injectée, q : vitesse de Darcy, L : longueur de la colonne, n : porosité, Ts : temps de séjour	36
Tableau 3 : Lots de particules synthétisées.	55
Tableau 4 : Résumé des caractérisations effectuées sur les nanotraceurs (DLS : <i>dynamic light scattering</i> , MET : microscope électronique en transmission, FI : force ionique, surface spécifique par le modèle BET, LD : limite de détection, CPS : <i>Centrifuge particle size</i>). Le vieillissement est défini ici par la modification de propriétés des particules (taille et marquage) avec le temps.....	56
Tableau 5 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission des particules fluorescentes.....	58
Tableau 6 : Caractéristiques des distributions de taille des particules (modèle EMG).	64
Tableau 7 : Résultats des mesures de surface spécifique par BET.....	68
Tableau 8 : Rendements de quatre synthèses caractéristiques. M_0 est la masse de particules synthétisées, ML_s est la masse de marqueur qui reste dans les particules après la synthèse et les étapes de lavage, ML_0 est la masse de marqueur utilisé pour la synthèse, η_L est la masse de marqueur par masse de particules, $\eta_{marqueur}$ est le rendement d'incorporation du marqueur lors de la synthèse et η_{silice} est le rendement d'hydrolyse-condensation du TEOS lors de la synthèse en considérant qu'une mole de TEOS réagit pour donner 1 mole de SiO_2	68
Tableau 9 : Limites de détection (LD) des particules dans le sable et dans l'eau correspondant à chaque lot de particules.	69
Tableau 10 : Paramètres de diffusion des ions argent à travers la couche de silice	73
Tableau 11 : Résultats de l'analyse d'images effectuée sur les particules à cœur d'argent. N_{tot} est le nombre total de particules utilisées pour l'analyse d'image, $N_{cœur}$ est le nombre de particules avec un cœur, N_{sc} est le nombre de particules sans cœur, d_p est la moyenne des diamètres des particules, $d_{cœur}$ est la moyenne des diamètres des cœurs.....	74
Tableau 12 : Caractéristiques quantitatives des marqueurs de nanotraceurs de silice.....	76
Tableau 13 : Caractéristiques qualitatives des marqueurs de nanotraceurs de silice (++ : très bon, + : bon, - : mauvais, -- : très mauvais).....	77
Tableau 14 : Composition chimique du sable d'Hostun (données du fournisseur).	86
Tableau 15 : Valeurs seuils et porosités mesurées sur différentes images MEB.....	90
Tableau 16 : Résumé des conditions expérimentales pour les essais de migration des colloïdes en colonne de sable en conditions défavorables au dépôt électrostatique. Les lignes en gris correspondent à des dupliquas d'expériences. (HTO : eau tritiée, un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de tritium T, Q débit imposé dans la colonne).	102
Tableau 17 : Résultats expérimentaux des expériences en colonne (ND : non disponible). Les lignes en gris correspondent à des dupliquas d'expériences.....	103
Tableau 18 : Estimation de la capacité maximale de rétention du milieu poreux à partir de la distribution de tailles de pore mesurées par porosimétrie mercure (MIP), à partir de la description d'azote (BJH) et à partir des images MEB nettoyées avec le grossissement le plus élevé. SLD : sous les limites de détection, HGM : hors de la gamme de mesure.....	112
Tableau 19 : Conditions expérimentales des expériences de transport de colloïdes en mélange (distributions de taille bimodales). Toutes les colonnes ont été saturées au protoxyde d'azote avant la saturation à l'EDI. Il n'y a pas eu d'expérience de transport avec un traceur de l'eau. Pour tous les essais, le débit est de $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$	118
Tableau 20 : Résultats des expériences de transport de particules en mélange.....	120

Tableau 21 : Conditions expérimentales pour les expériences de transport de colloïdes en conditions favorables au dépôt. La taille des particules $\gamma 100$ est mesurée au MET alors que la taille des particules F110 est mesurée en DLS.	124
Tableau 22: Résultats expérimentaux des expériences en colonne menées dans du NaCl. La concentration en NaCl, C_{NaCl} , est déduite de la mesure de la conductivité électrique dans les effluents de la colonne.....	125
Tableau 23: Résultats expérimentaux de l'expérience de dépôt – remobilisation des colloïdes $\gamma 100$	128
Tableau 24 : Définitions et significations physiques des nombres sans dimension introduits dans l'expression de Tufenkji et Elimelech, (2004a). U est la vitesse d'approche de la particule considérée comme étant la vitesse de Darcy dans Tufenkji et Elimelech, (2004a), D_0 est le coefficient de diffusion des particules, A est la constante de Hamaker, k_B est la constante de Boltzmann, g est l'accélération de la pesanteur.	142
Tableau 25 : Résultats expérimentaux et de simulations des expériences de transport des colloïdes F450 dans de l'EDI. Le modèle utilisé est l'équation de convection dispersion avec un taux de dépôt uniforme et constant calé sur les points de la courbe de percée.....	155
Tableau 26 : Résultats expérimentaux et de simulations des expériences de transport des colloïdes F110, R260, F450 et F660 dans de l'EDI. Le modèle utilisé est DECODE 2. ND : non disponible, SLD : sous la limite de détection.....	162
Tableau 27 : Résultats des simulations des expériences de transport en conditions favorables. Le modèle utilisé est DECODE 1 avec des termes de dépôt et de remobilisation dépendant de la concentration en NaCl...	169
Tableau 28 : Conditions initiales et aux limites :	174
Tableau 29 : Paramètres mesurés expérimentalement.....	174
Tableau 30 : Autres Paramètres du modèle.....	174
Tableau 31 : Paramètres de la théorie de la filtration : efficacités réelle η et théorique η_0 du collecteur et taux d'attachement expérimental α_{Exp} en conditions favorables. Le coefficient de dépôt k_d est calé sur la courbe de percée avec le modèle donné par les équations [79] à [83] avec le logiciel Hydrus.	176
Tableau 32 : Paramètres de la théorie de la filtration : efficacités réelle η et théorique η_0 du collecteur et taux d'attachement expérimental α_{Exp} et théorique calculé avec le modèle de Maxwell α_{Max} et la formule de van der Lee (1994) α_b pour les expériences menées en conditions défavorables. Le coefficient de dépôt k_d est calé sur la courbe de percée avec le modèle donné par les équations [79] à [83] avec le logiciel Hydrus.	176
Tableau 33 : Coefficients de dépôt calculés à partir de la théorie de la filtration dans le modèle <i>sphere-in-cell</i> et de la géométrie Comsol.	184
Tableau 34 : Bilans de masse (BM_μ) calculés et intégrales des flux de concentrations normaux sur les frontières lorsque la condition à la limite sur les grains N_F de flux varie.	186

Liste des acronymes

BET	Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Barret, Joyner et Halenda
CFT	<i>Colloid Filtration Theory</i>
DDMM	<i>Dual Deposition Mode Model</i>
DECODE 1	<i>DEpth- and COncentration- DEpendent</i> avec cinétique d'ordre 1
DECODE 2	<i>DEpth- and COncentration- DEpendent</i> avec cinétique d'ordre 2
DLVO	Derjaguin et Landau, Verwey et Overbeek
DTP	Distribution de Taille de Pores
EDI	Eau DésIonisée
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EMG	<i>Exponentially Modified Gaussian</i>
EVR	Elément de Volume Représentatif
FITC	Fluorescéine IsoThioCyanate
HGM	Hors de la Gamme de Mesure
ICPE	Installation Classée Pour l'Environnement
IFBL	<i>Interaction Force Boundary Layer</i>
LCSN	Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux
LD	Limite de Détection
LTHE	Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MIP	<i>Mercury Intrusion Porosimetry</i>
NPs	NanoParticules
RBITC	Rhodamine B IsoThioCyanate
RSA	<i>Random Sequential Adsorption</i>
SI	Système International
SLD	Sous les Limites de Détection
STANMOD	STudio of ANalitical MODels
TEOS	TetraEthyl OrthoSilicate

Lexique

- attachement**23
 Mécanisme de dépôt de particules à la surface d'un collecteur dû à des interactions DLVO. Lorsque le profil d'interaction présente une barrière d'énergie, les conditions sont dites défavorables à l'attachement, sinon elles sont favorables.
- blocking**23, 152
 Phénomène de saturation des sites de dépôt de surface ou de sites géométriques. Ce mécanisme est modélisé avec un taux de dépôt dépendant de la concentration en particules retenues.
- colloïde**5, 7
 Particules solides stables en suspension dont la taille est supposée comprise entre 1 nm et 1 µm
- efficacité du collecteur**140
 Rapport entre le flux de particules déposées sur un collecteur et le flux de particules dans la phase liquide autour du collecteur.
- marqueur**47
 Une particule marquée est une particule qui contient un élément qui permet sa détection dans divers milieux. Les exemples de marqueurs utilisés dans cette étude sont des molécules organiques fluorescentes, le métal argent stable et le radionucléide ^{110m}Ag .
- modèle *sphere-in-cell***24, 140
 Modèle conceptuel d'un milieu poreux granulaire représentant un grain de collecteur sphérique entouré d'une couche de fluide dont l'épaisseur est déterminée par la porosité réelle du milieu.
- nanotraceurs** 48
 Traceurs de particules.
- ripening**..... 24
 Augmentation de dépôt de colloïdes due à des interactions colloïdes- colloïdes favorables.
- straining**..... 27, 147
 Mécanisme de dépôt de colloïdes dans des pores trop étroits pour les laisser passer.
- théorie classique de la filtration**..... 28, 140
 Théorie qui permet d'exprimer l'efficacité du collecteur dans le modèle *sphere-in-cell* en considérant les mécanismes d'interception, de sédimentation et de diffusion puis le taux de dépôt à l'échelle de l'EVR correspondant.
- traceur** 47
 Permet de suivre un flux, une particule, une molécule suivant le type de traceur.
- wedging**..... 27
 Mécanisme de rétention de colloïdes entre deux grains de collecteur.

Liste des variables

Les différentes variables utilisées dans ce travail sont présentées ici avec leur dimension.

L : dimension d'une longueur (unité SI : le mètre)

T : dimension d'un temps (unité SI : la seconde)

M : dimension d'une masse (unité SI : le kilogramme)

Θ : dimension d'une température (unité SI : le Kelvin)

I : intensité électrique (unité SI : l'Ampère)

Grandeur	Dimension	Définition
a	$L^3 M^{-1} T^{-1}$	Coefficient de remobilisation linéaire avec la force ionique
A	$M L^2 T^{-2}$	Constante de Hamaker
b	$L^3 M^{-1} T^{-1}$	Coefficient de dépôt linéaire avec la force ionique
BM_μ	-	Bilan de masse calculé à l'échelle microscopique
$BM_{effluent}$	-	Bilan de masse calculé dans les effluents des colonnes
BM_{sable}	-	Bilan de masse calculé dans le sable à la fin des expériences de transfert
c	$M L^{-3}$	Concentration de colloïdes dans la phase liquide
C_0	$M L^{-3}$	Concentration d'injection en colloïdes dans une colonne
c_{NaCl}	$M L^{-3}$	Concentration en NaCl
c_{tot}	$M L^{-3}$	Concentration de colloïdes dans les phase liquide et solide
D	$L^2 T^{-1}$	Coefficient de dispersion hydrodynamique
D_0	$L^2 T^{-1}$	Coefficient de diffusion d'une particule
D_{Ag}	$L^2 T^{-1}$	Coefficient de diffusion des ions argent
d_c	L	Diamètre du collecteur
d_{coeur}	L	Diamètre des cœurs d'argent des nanotraceurs marqués à l'argent stable ou radioactif
$Disp$	L	Coefficient de dispersivité
d_p	L	Diamètre de la particule
d_x	L	x% du volume de l'échantillon a un diamètre plus petit que dx
e	$-1.602 \cdot 10^{-19} C$	Charge électrique élémentaire
E_c	$M L^2 T^{-2}$	Energie cinétique d'une particule
e_l	L	Couche de fluide dans le modèle <i>sphere-in-cell</i>
F_A	$M L T^{-2}$	Force d'adhésion due aux interactions DLVO
F_D	$M L T^{-2}$	Force hydrodynamique
FI	$M \cdot L^{-3}$	Force ionique
F_L	$M L T^{-2}$	Force de soulèvement
g	$9.81 m s^{-2}$	Accélération de la pesanteur
h	L	Distance entre le collecteur et la particule
k'	$L T^{-1}$	Terme du flux de particules à la surface des grains
k_B	$1.38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$	Constante de Boltzmann
k_d	T^{-1}	Coefficient de dépôt
k_{det}	T^{-1}	Coefficient de détachement
L	L	Longueur de la colonne
l	L	Longueur caractéristique de l'écoulement
m	-	Ordre de la cinétique de dépôt
M_0	M	Masse de nanotraceurs synthétisés
ML_0	M	Quantité de marqueur utilisé pour la synthèse
ML_s	M	Quantité de marqueur restant dans les nanotraceurs après la

		synthèse et les étapes de lavage
ML_W	M	Quantité de marqueur mesuré dans les surnageants des centrifugations pendant les étapes de lavage
M^N		Moment d'ordre N d'une courbe
m_p	M	Masse d'une particule
m_s	M	Masse de sable introduit dans une colonne
n	-	Porosité
N_A		Nombre d'Avogadro
N_{bord}	$M L^{-1} T^{-1}$	Somme du flux de concentration normal aux frontières « bord »
N_{coeur}		Nombre de particules avec cœur
$N_{entrée}$	$M L^{-1} T^{-1}$	Somme du flux de concentration normal aux frontières « entrée »
N_F	$M L^{-2} T^{-1}$	Flux de concentration normal à la frontière
N_{grain}	$M L^{-1} T^{-1}$	Somme du flux de concentration normal aux frontières « grain »
N_{sc}		Nombre de particules sans cœur
N_{sortie}	$M L^{-1} T^{-1}$	somme du flux de concentration normal aux frontières « sortie »
N_{tot}		Nombre de particules utilisées pour les analyses d'images
p	$M L T^{-2} L^{-2}$	Pression
$P_{adherence}$	-	Proportion de colloïdes qui adhère à une phase organique
Pe	-	Nombre de Péclet
q	$L T^{-1}$	Vitesse de Darcy
Q	$L^3 T^{-1}$	Débit imposé à l'entrée de la colonne
R	-	Facteur de retard de la courbe de percée
r_c	L	Rayon du collecteur
s	$M M^{-1}$	Concentration de colloïdes dans la phase solide
S_{max}	$M M^{-1}$	Concentration maximale de colloïdes dans la phase solide
S_r	-	Degré de saturation d'une colonne
T	Θ	Température
T_A	$M L^2 T^{-2}$	Couple d'adhésion
T_D	$M L^2 T^{-2}$	Couple hydrodynamique
t_L	T	Temps de latence avant l'apparition d'argent libre en solution
T_s	T	Temps de séjour d'un soluté
U	-	Coefficient d'uniformité du sable
U_E	$I M^{-1}$	Mobilité électrophorétique
v	$L T^{-1}$	Vitesse de pore
V_0	L^3	Volume d'eau mobile dans le milieu poreux
v_c	$L T^{-1}$	Vitesse d'une particule
V_{eau}	L^3	Volume d'eau contenu dans le milieu poreux
V_p	L^3	Volume de pore du milieu poreux
v_{sed}	$L T^{-1}$	Vitesse de sédimentation des particules
V_T	L^3	Volume de milieu poreux
Y_{123}	$M T^{-2}$	Module d'Young du système particule (matériau 1) ; collecteur (matériau 2) ; fluide (matériau 3)

Lettres grecques

α	-	Taux d'attachement
α_{exp}	-	Taux d'attachement déterminé expérimentalement
α_b	-	Taux d'attachement déduit de la hauteur de la barrière d'énergie
α_{Max}	-	Taux d'attachement calculé pour une particule dont la vitesse suit une distribution de Maxwell

Liste des variables

β	-	Coefficient de forme dans l'expression du dépôt dépendant de la distance parcourue
ε_0	$8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	Permittivité électrique du vide
ε_r	-	Constante diélectrique relative de la solution
η	-	Efficacité du collecteur
η_0	-	Efficacité théorique du collecteur
η_L	-	Masse moyenne de marqueur par masse de nanotraceurs
$\eta_{marqueur}$	-	Rendement en marqueur des synthèses de nanotraceurs
θ	-	Teneur en eau volumique du milieu poreux
θ_{cin}	-	Teneur en eau mobile
κ	L^{-1}	Distance de Debye
λ	L	Longueur d'onde
λ_d	L	Longueur d'onde caractéristique du diélectrique
λ_{Xu}	M M^{-1}	Analogue à la capacité de rétention de colloïdes du milieu poreux dans l'équation de Xu et al. (2006)
μ	$\text{M L}^{-1}\text{T}^{-1}$	Viscosité dynamique
ρ_d	M L^{-3}	Masse volumique du milieu poreux
ρ_f	M L^{-3}	Masse volumique du fluide
ρ_p	M L^{-3}	Masse volumique d'une particule
ρ_s	M L^{-3}	Masse volumique du sable sec
σ	-	Volume de site de rétention géométrique dans un MP
τ	T	Durée du créneau d'injection dans la colonne
ψ_0	$\text{M L}^2 \text{T}^{-2} \text{A}^{-1}$	Potentiel à la surface d'une particule
ψ	-	Fonction de rétention dans l'expression du coefficient de dépôt
Φ_b	$\text{M L}^2\text{T}^{-2}$	Hauteur de la barrière d'énergie
Φ_{edl}	$\text{M L}^2\text{T}$	Energie d'interaction électrostatique
Φ_{min2}	$\text{M L}^2\text{T}^{-2}$	Profondeur du minimum secondaire
Φ_{tot}	$\text{M L}^2\text{T}$	Somme des énergies d'interaction DLVO
Φ_{wvdv}	$\text{M L}^2\text{T}$	Energie d'interaction de van der Waals
χ	L	Epaisseur de la double couche
Ψ_c	$\text{M L}^2 \text{T}^{-2} \text{A}^{-1}$	Potentiel de surface du collecteur
Ψ_p	$\text{M L}^2 \text{T}^{-2} \text{A}^{-1}$	Potentiel de surface de la particule

Introduction générale

Le transport de particules en milieu poreux concerne différentes applications. On peut citer par exemple l'industrie pétrolière et les problématiques de colmatage des réservoirs, le stockage de déchets qui utilise des barrières de protection et des géotextiles, le génie chimique ou encore les technologies de dépollution des sols. Le sujet qui nous intéresse ici est la pollution par des particules colloïdales des aquifères qui sont des milieux poreux naturels saturés en eau et assez perméables. Les colloïdes naturellement présents dans les aquifères peuvent être minéraux comme par exemple les fragments de roches ou certains oxydes, ou organiques et biotiques comme certaines bactéries ou virus. Certains colloïdes présents dans les eaux souterraines peuvent aussi avoir des origines anthropiques. Le transport de colloïdes a un impact environnemental en ce sens qu'il peut contribuer à la détérioration de la ressource en eau souterraine, soit directement, car certains colloïdes sont des polluants intrinsèques, soit indirectement en transportant des polluants fixés à leur surface. On parle alors de transport facilité. Dans ce cadre, il est primordial de mieux comprendre pour mieux le prédire le comportement des particules ainsi que les facteurs qui peuvent affecter leur migration.

Un grand nombre d'études sur le devenir de colloïdes en milieu poreux saturé ont été consacrées au transport colloïdal réactif où le dépôt dû à des effets électrostatiques et de van der Waals est important. Dans les aquifères naturels où les forces ioniques sont plutôt faibles et les perméabilités élevées, les conditions sont plutôt défavorables à ce type de dépôt, il en résulte une possibilité de transport sur de longues distances. La littérature est relativement moins abondante dans ces conditions où les effets hydrodynamiques sont prépondérants.

Nous avons donc fait le choix méthodologique de nous placer dans un milieu poreux homogène représentatif d'un aquifère et en privilégiant des conditions principalement défavorables au dépôt électrostatique pour étudier l'influence de différents paramètres sur les mécanismes de transport et de dépôt des colloïdes.

Ce travail est organisé en quatre parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres :

- La première partie positionne le travail de thèse vis-à-vis de l'état de l'art. Le chapitre 1.1 rappelle le contexte général de l'étude. Le chapitre 1.2 définit et donne les principales propriétés des colloïdes dans les sols. Le chapitre 1.3 présente les mécanismes de transport et de dépôt dans les sols qui sont décrits dans la littérature. Enfin le dernier chapitre conclut l'étude bibliographique, et en tire les objectifs de la thèse et la démarche adoptée.
- Dans la deuxième partie, une courte introduction décrit les méthodes de traçages particulières (chapitre 2.1). La suite est consacrée à la synthèse (chapitre 2.2) et la

caractérisation (chapitre 2.3) des nanotraceurs utilisés comme colloïdes modèles dans le reste de l'étude.

- La troisième partie s'intéresse au volet expérimental de ces travaux sur le transfert de particules colloïdales. Après une courte introduction (chapitre 3.1), le chapitre 3.2 décrit le milieu poreux et le système expérimental. Différentes conditions ont été testées pour étudier l'influence de la taille et de la concentration en particules colloïdales (chapitre 3.3), l'influence de l'hétérogénéité de taille des particules (chapitre 3.4) et l'influence de la géochimie de la solution (chapitre 3.5).
- La quatrième et dernière partie concerne la modélisation des mécanismes de transport observés dans la partie précédente. Le premier chapitre résume les modèles existants dans la littérature et couramment utilisés dans les conditions expérimentales choisies. Ensuite, sont présentés le développement et l'utilisation d'un modèle à l'échelle de l'élément de volume représentatif (EVR) du milieu poreux qui prend en compte les comportements observés expérimentalement. Enfin, une première approche exploratoire d'une modélisation à l'échelle de quelques pores est proposée en alternative aux modèles existants à cette échelle.

A la lumière des résultats expérimentaux et des modélisations sont dégagées des perspectives de recherche pour l'étude du transfert de colloïdes en milieu poreux naturel.

Partie 1 Positionnement du problème

<i>Chapitre 1.1</i>	<i>Contexte</i>	5
<i>Chapitre 1.2</i>	<i>Colloïdes dans les sols</i>	7
1.2.1	Définition et origines.....	7
1.2.2	Interactions de surface.....	8
1.2.2.1	Interactions du type van der Waals.....	8
1.2.2.2	Interactions électrostatiques.....	9
1.2.3	Caractérisation de la surface des colloïdes.....	12
1.2.3.1	Groupements fonctionnels.....	12
1.2.3.2	Hydrophobicité.....	13
1.2.3.3	Potentiel zêta.....	14
<i>Chapitre 1.3</i>	<i>Transport de colloïdes en milieux poreux</i>	15
1.3.1	Milieux poreux.....	15
1.3.2	Transport de colloïdes.....	17
1.3.2.1	Echelle microscopique.....	17
1.3.2.2	Echelle de l'EVR.....	19
1.3.3	Dépôt et mobilisation.....	21
1.3.3.1	Echelle des interfaces.....	21
1.3.3.2	Echelle du collecteur : <i>Sphere-in-cell</i>	24
1.3.3.3	Echelle des pores.....	25
1.3.3.4	Echelle de l'EVR.....	29
1.3.4	Propriétés des colloïdes influant sur le dépôt.....	32
1.3.4.1	Géométrie des colloïdes.....	32
1.3.4.2	Concentration d'injection en colloïdes.....	34
1.3.4.3	Hydrophobicité.....	37
1.3.4.4	Potentiel zêta.....	37
1.3.5	Autres facteurs expérimentaux influant sur le dépôt.....	37
1.3.5.1	Effet de la phase liquide.....	37
1.3.5.2	Effet du milieu poreux.....	38
<i>Chapitre 1.4</i>	<i>Conclusions de la partie 1</i>	40
1.4.1	Synthèse de l'étude bibliographique.....	40
1.4.2	Objectifs du travail de thèse.....	40
1.4.3	Démarche adoptée.....	41
1.4.3.1	Matériel.....	41
1.4.3.2	Méthodes.....	41

Chapitre 1.1 Contexte

Dans les sols naturels, il existe une phase solide mobile, constituée par exemple de précipités minéraux ou de fragments de roche. Cette phase présente sous la forme de particules solides en suspension dans l'eau du sol est la phase colloïdale. Les colloïdes présents dans les sols sont susceptibles d'être transportés dans les eaux souterraines. Un des premiers cas où le transport de colloïdes dans un aquifère est suspecté correspond au site test du Nevada pour les essais nucléaires (van der Lee et al., 1994). En 1976, un essai nucléaire a été mené dans une cavité souterraine et de nombreux échantillons d'eau de la nappe ont été collectés à 300 m de la cavité et analysés. Dans les échantillons près de 100% des éléments de transition (Mn, Co) et des lanthanides radioactifs (Ce, Eu) étaient liés à des colloïdes (Buddemeier et Hunt, 1988). Ainsi, les particules colloïdales mobiles dans l'environnement peuvent constituer un vecteur de substances polluantes ou représentent elles-mêmes un risque pour l'environnement (Kretzschmar et al., 1999). Ce mécanisme appelé transport accéléré ou transport facilité est illustré sur la Figure 1. Des contaminants dissouts dont la migration est fortement ralentie par sorption à la surface des phases minérales du sol par rapport à l'écoulement naturel de l'eau souterraine peuvent, s'ils sont fortement liés à la surface de colloïdes être transportés à la même vitesse que l'eau (Grolimund et al., 1996).



Figure 1 : Représentation schématique du transport facilité dans un aquifère (McCarthy et Zachara, 1989)

Les colloïdes qui ont l'air plutôt inoffensif sur la Figure 1 peuvent néanmoins présenter eux même un risque de contamination des eaux souterraines. C'est le cas de certains composés biotiques, appelés alors les biocolloïdes, comme des bactéries pathogènes

naturellement présentes dans les sols ou exogènes ou encore comme des virus (Foppen et Schijven, 2006).

Enfin un autre type de particules peut être classée dans la catégorie des colloïdes mobiles dans l'environnement, il s'agit des nanoparticules synthétiques. Certaines de ces particules issues du développement des nanotechnologies sont suspectées d'être toxiques. En effet, un certain nombre de références scientifiques indiquent un impact potentiel des nanoparticules manufacturées sur la santé (AshaRani et al., 2008; Dong et al., 2008) bien que de très grandes incertitudes demeurent quant à leur toxicité sur l'homme. Dans un tout récent rapport, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset) préconise le principe de précaution quant à l'utilisation et la dissémination de ces nanomatériaux (Afsset, 2010). En effet, l'augmentation de la production de nanomatériaux, leur introduction dans des produits de consommation courante, puis leur mise en décharge ou leur incinération vont inévitablement conduire à leur introduction dans l'environnement. Tous les compartiments peuvent être impactés: l'air, les eaux de surface, les sols, les eaux souterraines et les organismes vivants (Wiesner et al., 2006). Dans les études de risques, l'exposition aux nanoparticules dépend en partie de leur capacité à être transportées dans les sols et les eaux souterraines.

Le transport et la rétention de particules colloïdales en général constituent un enjeu majeur en termes de pollution des sols et des eaux souterraines et *a fortiori* en termes de risque sanitaire et de santé publique. C'est dans le cadre général de la compréhension des mécanismes de dépôt des particules dans un milieu poreux saturé définissant un aquifère que s'inscrit le travail de recherche de cette thèse.

Cette première partie permet de positionner le contexte général du travail de thèse. Dans un premier chapitre sur les colloïdes nous donnons une définition des colloïdes puis nous l'illustrons par des exemples de colloïdes présents dans les sols dont nous détaillons l'origine et la formation et les enjeux qui en découlent en termes de transfert de polluants dans les sols. Nous présentons également les propriétés physiques qui caractérisent les particules colloïdales en nous attardant sur leurs propriétés de surface. Ensuite, dans un second chapitre, nous nous intéressons plus spécifiquement au transport et au dépôt de particules colloïdales dans les sols. Une revue de la littérature sur les études expérimentales existantes nous permettra de révéler les manques actuels de la littérature. Enfin, dans le dernier chapitre, nous expliquerons les objectifs et la méthodologie de ce travail de thèse.

Chapitre 1.2 Colloïdes dans les sols

1.2.1 Définition et origines

La science des colloïdes définit les colloïdes comme des particules qui sont si petites qu'elles se comportent d'un certain point de vue comme des molécules ; ou comme des molécules qui sont si grandes qu'elles se comportent d'un certain point de vue comme des particules (van der Lee et al., 1994). Plusieurs sources sont à l'origine de la présence de colloïdes minéraux naturels dans les sols (Sen et Khilar, 2006). La première est la mobilisation de fragments de minéraux et de roche indigène due à un changement dans la chimie de la solution. Particulièrement la libération et la dispersion de particules colloïdales dans la plupart des sols est favorisée par un pH élevé et par une force ionique faible (Kretzschmar et al., 1999). La précipitation de minéraux (principalement les oxydes, hydroxydes, carbonates, silicates et phosphates de fer, aluminium, calcium et manganèse) due par exemple à un changement artificiel de la teneur en oxygène d'un réservoir peut être une autre source de colloïdes. Les composants macromoléculaires de la matière organique en sont une troisième. Les colloïdes bactériens présents dans les sols peuvent provenir de fosses septiques (Foppen et Schijven, 2006) ou avoir été introduits dans les sols dans un objectif de remédiation *in situ* des sites contaminés (Kretzschmar et al., 1999).

Les colloïdes présents dans les milieux naturels peuvent également avoir des origines anthropiques comme certains nanomatériaux. En effet, depuis quelques années, l'utilisation des nanotechnologies dans de nombreux domaines de l'industrie ou de la vie courante fait craindre la dissémination de nanoparticules dans l'environnement (Lecoanet et al., 2004). Depuis une dizaine d'années des études spécifiques sur le transport de nanoparticules dans des milieux poreux ont été publiées (Nowack et Bucheli, 2007). Par ailleurs, les capacités réductrices du Fer (0) sur des polluants organiques ou inorganiques peuvent être aussi utilisées à l'échelle nanométrique pour la dépollution de sols (Saleh et al., 2007). Dans ce cas des nanoparticules (NPs) de Fer dont les surfaces ont été modifiées pour augmenter leur mobilité sont injectées dans des sols. Par exemple, aux Etats –Unis, des études ont été réalisées sur le terrain pour décontaminer des sols pollués au trichloréthylène avec des NPs de Fe(0) (Otto, 2009).

On donne couramment une définition d'un colloïde fondée sur ses propriétés physiques à l'échelle microscopique. Les colloïdes peuvent être définis par leur taille, comprise entre 1 nm et 1 μ m (Kretzschmar et al., 1999) (Figure 2). Les colloïdes sont également caractérisés par

leur importante surface spécifique ($>10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sur laquelle peuvent éventuellement se sorber des contaminants.

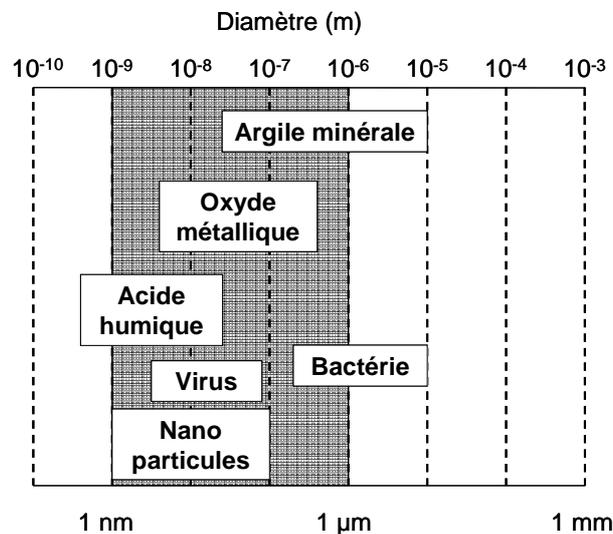


Figure 2 : Taille des particules colloïdales, d'après Kretzschmar et al. (1999).

Sans perturbation extérieure, les colloïdes ne sédimentent pas et restent stables en solution. On parle alors de stabilité colloïdale. Les phénomènes d'agrégation qui tendent à réduire la stabilité des colloïdes sont fortement dépendants des interactions entre colloïdes eux-mêmes et entre les colloïdes et les surfaces minérales d'un sol par exemple.

1.2.2 Interactions de surface

Dans un problème de transport de colloïdes en milieu poreux, il peut y avoir des interactions entre les colloïdes et entre un colloïde et la surface du milieu poreux (le collecteur). Les interactions principales dans un système {particule, collecteur, milieu aqueux} sont les interactions de van der Waals, les interactions électrostatiques et les interactions stériques à longue distance (Israelachvili, 1985). La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) dit que le potentiel total d'interaction entre deux surfaces (colloïde-colloïde ou colloïde-surface minérale) s'exprime en fonction de leur distance respective comme la somme des interactions du type van der Waals et des interactions électrostatiques.

1.2.2.1 Interactions du type van der Waals

Les forces de van der Waals ont pour origines les interactions aux échelles atomique et moléculaire qui sont dues à la polarité induite ou permanente des molécules. Cette polarité

des molécules s'explique par le fait que dans les atomes, les positions des électrons autour du noyau créent un dipôle et par le champ électrique éventuel des molécules voisines. Selon que ces dipôles soient induits ou permanents, on distingue différents types d'interactions de van der Waals. Les forces de van der Waals entre deux surfaces sont toujours attractives, elles s'exercent sur des distances entre 0.2 et 10 nm. L'expression du potentiel résultant de la force de van der Waals entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane distantes de h est (Israelachvili, 1985) :

$$\Phi_{w dv} = -\frac{Ad_p}{12h} \quad [1]$$

où A est la constante de Hamaker [$M L^2 T^{-2}$] qui dépend du système {particule, surface, milieu aqueux}. Pour des particules de silice dans un milieu aqueux, avec un collecteur en silice, la constante de Hamaker est $A_{silice/eau/silice} = 0.849 \cdot 10^{-20}$ J (Israelachvili, 1985).

Si la distance entre deux molécules est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du champ électrique responsable des interactions de van der Waals entre ces molécules, il se crée une différence de phase entre les mouvements de vibration des deux molécules. Certains auteurs (Bradford et al., 2007; Redman et al., 2004; Torkzaban et al., 2007) utilisent l'équation de Gregory (1981), qui prend en compte cet effet de différence de phase ou de retard dans l'expression de l'énergie libre d'interaction de van der Waals (équation [2]).

$$\Phi_{w dv} = -\frac{Ad_p}{12h} \left(1 + \frac{14h}{\lambda_d}\right)^{-1} \quad [2]$$

où λ_d [L] est la longueur d'onde caractéristique du diélectrique (supposée être 100 nm).

1.2.2.2 Interactions électrostatiques

La plupart des particules colloïdales naturelles et des minéraux du sol ont des surfaces chargées. Dans les eaux souterraines, ces charges perturbent l'électroneutralité au voisinage des surfaces. Le modèle de Gouy et Chapman (années 1910) décrit la distribution du potentiel électrique autour de la particule. Une première couche d'ions (les contre-ions) est supposée fixée sur la surface. Une deuxième couche, la couche diffuse, contient des ions mobiles. Le potentiel électrique décroît rapidement avec la distance d'une valeur de ψ_0 à la surface de la particule à une valeur nulle dans la solution. Le modèle de Stern (1924) considère une couche de plus à la surface de la particule, appelée couche de Stern dont le potentiel est noté ψ_δ .

L'épaisseur de la couche diffuse résulte de la compétition entre les forces attractives électrostatiques et la diffusion des espèces. Ainsi une faible force ionique dans la solution augmente la diffusion et donc étend l'épaisseur de la couche diffuse

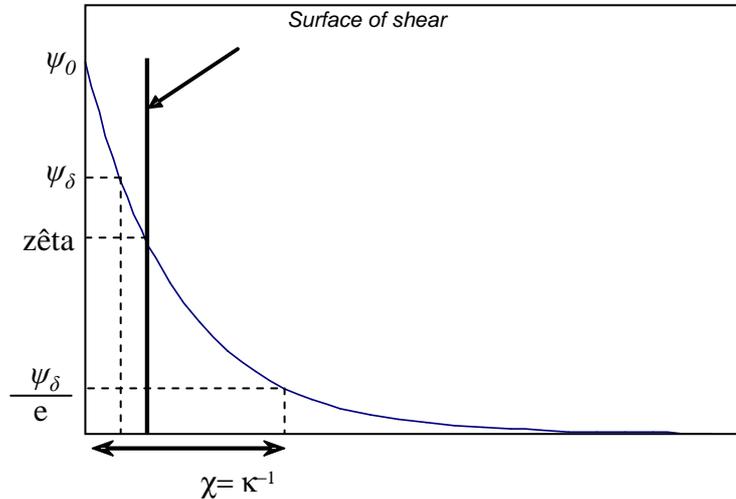


Figure 3 : Potentiel zêta et épaisseur de la double couche (Hiemenz et Rajagopalan, 1997)

Lorsque la particule entre en mouvement, le déplacement relatif de la surface de la particule par rapport au liquide crée une zone de cisaillement où la vitesse du fluide est nulle : c'est la surface de cisaillement (*surface of shear*). Le potentiel électrique de cette surface est par définition le potentiel zêta. L'épaisseur de la double couche χ est définie, par convention, comme la distance à laquelle le rapport des potentiels $\psi(\chi)/\psi_\delta$ est e^{-1} . Son inverse est la distance de Debye κ [L^{-1}] :

$$\kappa = \chi^{-1} = \left(\frac{1000 N_A F I e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad [3]$$

où FI [$M L^{-3}$] est la force ionique de la solution, e est la charge électrique élémentaire de l'électron ($-1.602 \cdot 10^{-19}$ C), k_B est la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$), T [°C] est la température, N_A est le nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$), ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m $^{-1}$) et ϵ_r est la constante diélectrique relative de la solution (78.5 pour de l'eau pure).

L'épaisseur de la double couche varie entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres en fonction de la force ionique de la solution (van der Lee et al., 1994). Dans une suspension, les particules colloïdales sont impliquées dans des interactions au sein de la

double couche. Le recouvrement de doubles couches entraîne la répulsion entre deux particules chargées de façon similaire. L'énergie d'interaction électrostatique (répulsive ou attractive) entre une sphère de diamètre d_p et une surface plane s'exprime (Redman et al., 2004) :

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

où ψ_p (Volt) potentiel de surface de la particule, ψ_c (Volt) potentiel de surface du collecteur. Cette expression est valable pour $|\psi_c|$ et $|\psi_p| < 60$ mV.

Dans la pratique, les potentiels de surface sont approchés par les potentiels zêtas des particules. La somme des interactions de van der Waals et des interactions électrostatiques dépend de la taille des particules, des potentiels zêtas, de la force ionique et de la valence des ions de la solution. Selon ces paramètres, on peut observer ou non une barrière de potentiel qui signifie un potentiel répulsif. Lorsque la taille des particules diminue ou que la force ionique de la solution augmente, tout autre paramètre constant, la hauteur de la barrière d'énergie diminue. Un deuxième minimum d'énergie peut également apparaître et être interprété comme une possibilité pour une particule d'adhérer à la surface à une certaine distance de celle-ci (Figure 4).

La théorie DLVO est très souvent utilisée pour discuter de la stabilité d'une suspension colloïdale ou la possibilité pour un colloïde d'adhérer à la surface d'un collecteur (grain de sable par exemple). Cependant, cette théorie ne prend pas en compte certaines interactions comme les interactions stériques ou dues au caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface considérée ou de la portion de la surface. Certains auteurs (Jacobs et al., 2007; Meinders et al., 1995) utilisent une théorie DLVO étendue ou XDLVO qui prend en compte les interactions du type Lewis Acide Base, qui sont alors responsables de toutes les interactions non électrostatiques, non covalentes et polaires dans l'eau (van Oss et al., 1988). En milieu aqueux, ces interactions peuvent être attractives (attraction hydrophobe) ou répulsives (répulsion hydrophile). Elles interviennent à faible distance et présentent une décroissance exponentielle avec h . Par ailleurs, les interactions osmotiques, qui sont largement responsables de la stabilisation stérique ne représentent qu'une faible proportion de l'énergie totale d'interaction dans un liquide polaire (comme l'eau) (van Oss et al., 1988) et ne sont pas considérées dans DLVO.

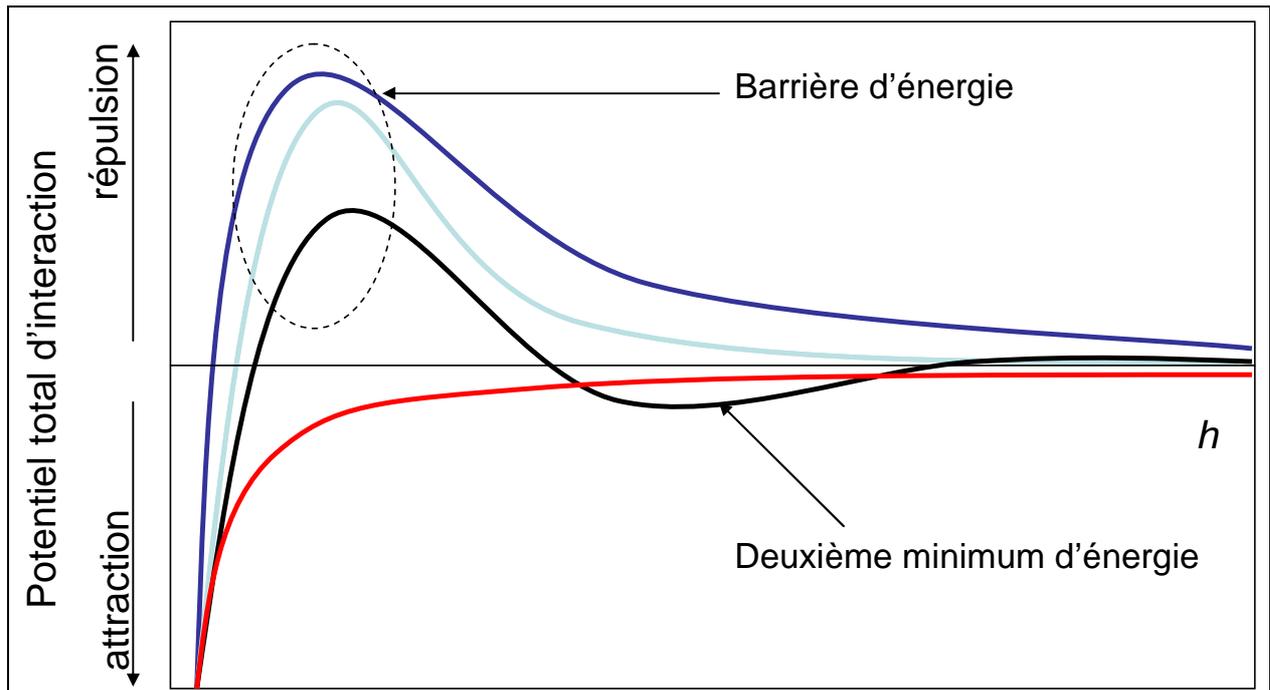


Figure 4 : Profils du potentiel total d'interaction d'après la théorie DLVO.

Expérimentalement, il est possible de caractériser ou de déterminer certaines propriétés de la surface des colloïdes comme ses groupements fonctionnels, son hydrophobicité et son potentiel zêta.

1.2.3 Caractérisation de la surface des colloïdes

1.2.3.1 Groupements fonctionnels

Pour les applications industrielles ou au moins opérationnelles des nanoparticules synthétiques, il faut souvent que les suspensions de nanoparticules soient stables et ne s'agrègent pas. Par exemple, pour que les nanoparticules de fer soient transportées le plus loin possible dans des sols à dépolluer, il faut éviter qu'elles s'agrègent. L'agrégation des particules dépend en partie des interactions stérique et électrostatique entre les particules. La stabilisation électro-stérique fournie par adsorption d'agents tensioactifs à la surface des nanoparticules en solution a fait ses preuves. Il est suggéré dans la littérature que l'ajout d'agent tensioactif permet globalement de stabiliser tout système colloïdal. Les nanoparticules que l'on peut craindre de retrouver dans l'environnement présenteraient donc des surfaces fonctionnalisées ou sur lesquelles sont sorbés diverses molécules ou tensioactifs ioniques dont les propriétés sont donc nettement différentes des nanoparticules pures (*pristine*). Par exemple pour ajuster la stabilité de nanoparticules d'argent, Alvarez-Puebla et Aroca (2009) ont utilisé

lors de la synthèse de NPs différents agents de couplage comme la glycine, la D-cystéine, la D-lysine et le citrate.

Pour les biocolloïdes, les constituants membranaires tels que les phospholipides ou les lipopolysaccharides (LPS) sont soupçonnés d'influencer la réactivité globale de la bactérie et donc sa mobilité en milieux poreux. Particulièrement le rôle des LPS dans l'adhésion et le transport de différentes souches de *Escherichia coli* a été démontré (Walker et al., 2004). Les principaux sites réactifs des parois bactériennes ont été identifiés par certains auteurs pour certaines bactéries en utilisant un titrage acido-basique. Guine et al. (2006) ont couplé les titrages à des analyses spectroscopiques EXAFS, ce qui permet une meilleure identification des sites réactifs.

Les groupements de surface influencent deux grandeurs mesurables qui sont l'hydrophobicité et le potentiel zêta du colloïde, paramètres qui jouent un rôle prépondérant dans les interactions des colloïdes biotiques (Ubbink et Schär-Zammaretti, 2007). Guine (2006) s'est intéressée aux groupements fonctionnels pour étudier le transport facilité des polluants par les colloïdes.

1.2.3.2 Hydrophobicité

Le caractère hydrophobe ou hydrophile des cellules bactériennes est suspecté de jouer un rôle important dans leur réactivité de surface (Bellon-Fontaine et al., 1996; Jacobs et al., 2007; Klitzke et Lang, 2007; Meinders et al., 1995; van der Mei et al., 1998), c'est pourquoi ce caractère a été systématiquement déterminé pour la caractérisation des colloïdes biotiques. Une méthode de caractérisation de l'hydrophobicité est fondée sur la comparaison de l'affinité du colloïde pour différents solvants (Bellon-Fontaine et al., 1996; Guine et al., 2003; Jacobs et al., 2007; Klitzke et Lang, 2007). Expérimentalement, une suspension colloïdale aqueuse est agitée avec le solvant étudié puis est laissée décanter. Un échantillon est ensuite prélevé de la phase aqueuse. Le résultat est présenté en pourcentage d'adhérence sur le solvant :

$$P_{adherence} = \left(1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right) \times 100 \quad [5]$$

où $[A]$ est une mesure de la concentration de l'échantillon prélevé dans la phase aqueuse après agitation et $[A]_0$ avant agitation. Jacobs et al. (2007) ont utilisé cette méthode pour un grand nombre de souches bactériennes et en ont déduit que les bactéries qu'ils avaient étudiées étaient majoritairement hydrophiles (elles adhèrent à moins de 40% au solvant non

polaire utilisé. Cette méthode a été aussi utilisée avec le chloroforme pour caractériser l'hydrophobie de nanoparticules de silice dont la surface avait été fonctionnalisée (Samuel et al., 2009). Si les particules de silice pures sont très hydrophiles, on peut les rendre hydrophobes en greffant sur leur surface un groupement diamino- et encore plus avec un groupement thiol-.

1.2.3.3 Potentiel zêta

On a vu que le potentiel de surface de la particule intervient dans le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique. En pratique on approche ce potentiel par le potentiel zêta de la particule qui est mesurable et qui dépend du pH, de la force ionique et de la valence des ions de la solution. Ce potentiel est mesuré au niveau du plan de cisaillement lorsque les particules chargées en solution sont mises en mouvement sous l'action d'un champ électrique d'intensité connu. Le déplacement des particules est mesuré dans une zone d'interférence créée par le croisement de deux faisceaux laser. L'intensité de la lumière diffusée par les particules varie à une fréquence proportionnelle à la mobilité électrophorétique de déplacement des particules. Cette mobilité est liée au potentiel zêta qui est exprimé en mV par l'équation de Hückel (Hiemenz et Rajagopalan, 1997) :

$$U_E = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r z F_H}{3\mu} \quad [6]$$

où z est le potentiel zêta, F_H est la fonction de Henry qui dépend de κ . Dans l'approximation de Smoluchowski, valable pour les particules de taille supérieure à $0.2 \mu\text{m}$ dispersées dans un électrolyte dont la force ionique est supérieure à 10^{-3}M , $F_H = 1.5$.

Les grains de quartz ont un potentiel zêta négatif qui varie entre -40 et -10mV pour une force ionique allant de 1 à 100mM (à $\text{pH} = 5.5$) (Redman et al., 2004). Les surfaces des bactéries étudiées par Guine (2006) et Jacobs et al. (2007) ont également des potentiels zêtas négatifs très sensibles à la force ionique et au pH de la solution.

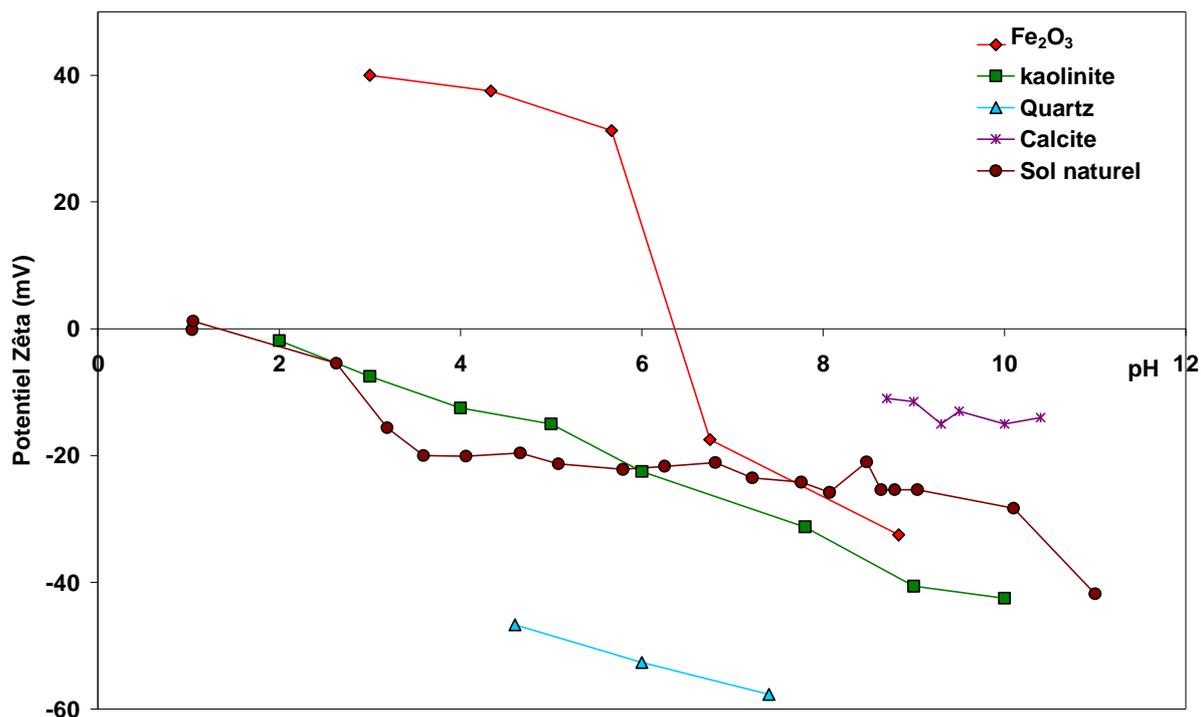


Figure 5 : Evolution du potentiel zêta de colloïdes naturels en fonction du pH ($FI = 10^{-3}$ à 10^{-2} M); croix : Calcite (Donnet et al., 2009), carré : Kaolinite (Vane et Zang, 1997), triangle : Quartz (Gao et al., 2004) et rond : alluvions fluvio-glaciaires (Szenknect et al., 2009).

Chapitre 1.3 Transport de colloïdes en milieux poreux

Dans cette partie nous nous intéressons à la description qualitative des mécanismes de transport et de rétention de colloïdes dans un milieu poreux. Toute la partie mise en équation et modélisation sera traitée en introduction de la Partie 4 (page 135).

1.3.1 Milieux poreux

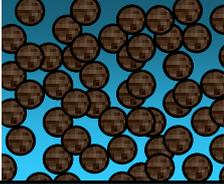
Un milieu poreux est un milieu composé d'une structure solide et d'espaces vides appelés pores. Ces pores peuvent être connectés ou non, et remplis partiellement ou totalement de liquide ou de gaz. Un sol est un milieu poreux complexe triphasique qui contient des phases solide, liquide et gazeuse. La phase solide est constituée d'une fraction minérale (argile, quartz, carbonates, ... étudiés du point de vue de leur structure et de leur texture) et de matière organique. La phase liquide correspond à l'eau de lessivage du sol qui peut-être plus ou moins enrichie en sels. La phase gazeuse est quant à elle constituée d'air plus riche en CO_2 du fait des transformations biologiques qui ont lieu dans les sols. Les aquifères correspondent au milieu saturé en eau ; il n'y a alors plus que deux phases (liquide et solide). Les milieux poreux peuvent être consolidés, comme une roche par exemple, ou non consolidés, comme un

sable ou un empilement de billes. Dans cette étude, on se limite aux milieux poreux saturés non consolidés.

Les variables du milieu poreux dépendent de l'échelle à laquelle on les décrit.

- L'échelle locale est classique en mécanique des fluides. On définit à ce niveau des paramètres locaux qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit, comme la vitesse du fluide ou la concentration en soluté par exemple.
- A l'échelle microscopique apparaissent les discontinuités entre le solide et les phases fluides.
- L'échelle macroscopique est caractérisée par la dimension de l'EVR. Le milieu poreux peut alors être considéré comme un milieu continu. Les grandeurs physiques sont alors moyennées sur l'ensemble du volume (Tableau 1).

Tableau 1 : Représentation schématique des deux phases (liquide et solide) d'un milieu poreux saturé à différentes échelles

Echelle de description		Représentation schématique	Longueur représentative
Microscopique	Interface		100 nm
Microscopique	Collecteur <i>sphere in cell model</i>		100 μm
Microscopique	Quelques pores		1 mm
Macroscopique	EVR Elément de volume représentatif		10 cm-1m

La description des mécanismes de transport et de dépôt des colloïdes en milieux poreux peut se faire aux différentes échelles et le passage d'une échelle à l'autre n'est pas trivial.

1.3.2 Transport de colloïdes

Les mécanismes de transport de fluide en milieux poreux ont été largement décrits dans des études antérieures (Bear, 1972; de Marsily, 1981; Gaudet et Vaucelin, 2005) et ne seront que brièvement rappelés. Les colloïdes stables dans la phase liquide sont en partie transportés par le fluide lui-même. Cependant le transport de colloïdes en milieu poreux présente quelques spécificités par rapport au transport de solutés sur lesquelles nous nous attardons ici.

1.3.2.1 Echelle microscopique

A l'échelle microscopique, le mouvement des particules colloïdales est dû à la convection et à la diffusion auxquelles certains auteurs ajoutent la sédimentation (Kretzschmar et al., 1999) qui peut aboutir à un dépôt des particules.

Le déplacement par convection se fait le long des lignes de courant du fluide. Il est donc dû à l'écoulement dans les pores sous l'effet d'un gradient de potentiel de l'eau. A l'échelle du pore, la conservation de la quantité de mouvement s'écrit selon l'équation de Navier-Stokes, dont la solution dans un pore cylindrique (avec des conditions de non glissement sur les bords) indique que le profil de la vitesse locale est parabolique. Une particule au centre d'un pore est donc plus rapide qu'une particule plus proche des parois. A cause de leur taille, les colloïdes ne peuvent pas s'approcher très près des parois du pore et donc ils ne peuvent pas avoir les plus petites vitesses du fluide (Figure 6). Cet effet hydrodynamique se traduit par une vitesse moyenne des colloïdes plus importante que celle du fluide porteur qu'on appelle exclusion stérique (Keller et Auset, 2007; van der Lee et al., 1994).

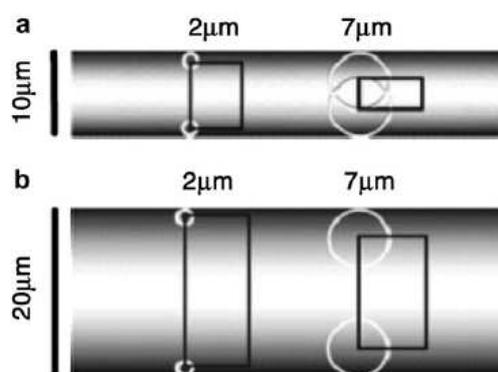


Figure 6 : Représentation schématique de la distribution de petits (2 µm) et de gros (7 µm) colloïdes dans des pores cylindriques de différents diamètres (10 et 20 µm) (Keller et Auset, 2007).

La diffusion est due au mouvement brownien des particules. Le coefficient de diffusion dépend de la température, de la viscosité dynamique du fluide et du diamètre de la particule et peut être calculé avec l'équation de Stokes Einstein (équation [14] page 57).

L'hétérogénéité des vitesses dans l'écoulement à l'échelle microscopique crée un phénomène de dispersion mécanique (Figure 7). Ce phénomène de mélange est dû (Fried, 1975) :

- à la distribution des vitesses au sein d'un pore (a),
- à la distribution des tailles de pores (b),
- à la tortuosité du milieu (c).

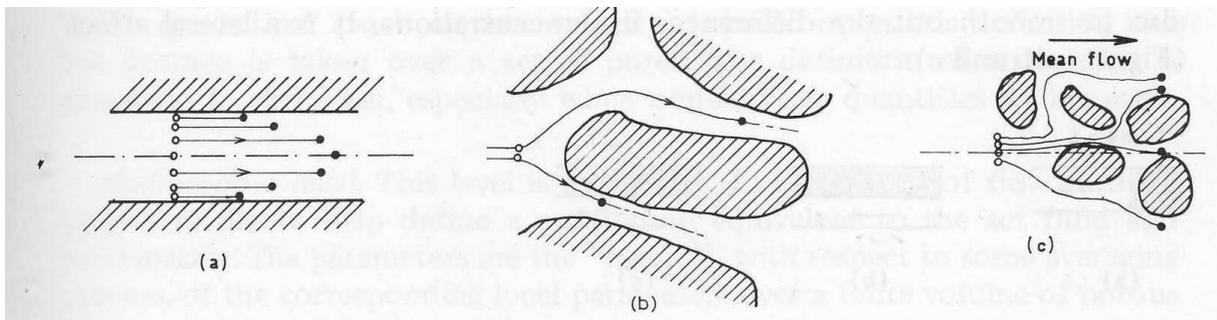


Figure 7 : Composantes de la dispersion. \circ : particule de fluide à t et \bullet : à $t+dt$ (Fried, 1975).

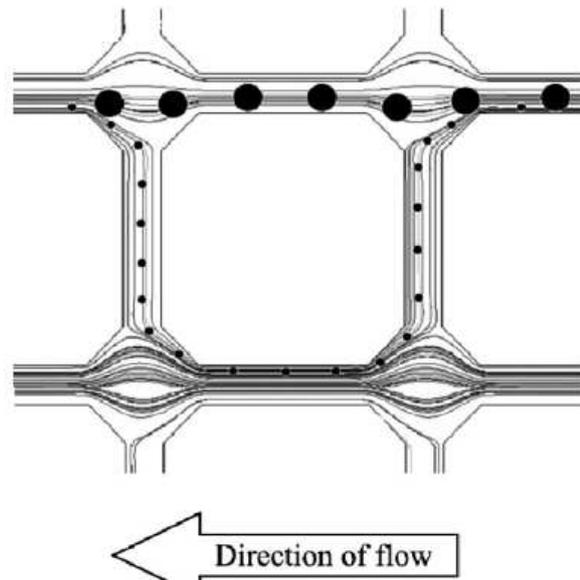


Figure 8 : Représentation schématique du transport de particules colloïdales le long de lignes de courant calculées en utilisant la solution de l'équation de Navier-Stokes pour une géométrie simple (Keller et Auset, 2007).

Auset et Keller (2004) ont montré en utilisant un milieu modèle et une technique de visualisation à l'échelle du pore que la dispersion mécanique dépendait de la taille des colloïdes. En effet, les grosses particules restent au centre des pores (Figure 6) et suivent les lignes de courant moins tortueuses (Figure 8). Ainsi les plus grosses particules seraient moins dispersées que les plus petites.

1.3.2.2 Echelle de l'EVR

La loi de Darcy décrit l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux à l'échelle de l'EVR (de Marsily, 1981). A cette échelle, on considère que le fluide s'écoule dans tout le milieu continu à une vitesse fictive appelée vitesse de Darcy. On la distingue de la vitesse de pore qui est la vitesse moyenne de l'eau dans l'espace poral (phase liquide du milieu poreux saturé).

Le phénomène de dispersion est aussi visible à l'échelle macroscopique et dépend de la vitesse de pore. A cette échelle, la diffusion et la dispersion mécanique ne peuvent pas être distinguées. On introduit alors un paramètre appelé coefficient de dispersion hydrodynamique D , tel que le flux dispersif en milieu poreux s'écrit sous la même forme que la loi de Fick :

$$\vec{J}_D = -D\theta.\overrightarrow{grad}c \quad [7]$$

où θ [-] est la teneur en eau volumique du milieu poreux et c [$M L^{-3}$] est la concentration en phase liquide. La dimension de D est donc $L^2 T^{-1}$. Une approche expérimentale (Pfannkuch, 1963) montre que la dispersion hydrodynamique d'un traceur est une fonction croissante du nombre de Péclet (Figure 9-a-). Ce nombre adimensionnel caractérise le rapport des transferts de masse s'effectuant par convection et par diffusion :

$$Pe = \frac{v.l}{D_0} \quad [8]$$

où v [$L T^{-1}$], est la vitesse de pore, D_0 [$L^2 T^{-1}$] est le coefficient de diffusion du soluté considéré et l [L] est une longueur caractéristique de l'écoulement dans le milieu poreux.

La Figure 9b est une forme simplifiée de la courbe expérimentale. Elle distingue 5 domaines :

- I. $Pe < 10^{-1}$. Le rapport D/D_0 est constant. La vitesse convective n'a pas d'influence sur l'étalement du soluté qui est principalement dû à la diffusion.

- II. $10^{-1} < Pe \leq 4$. Les mécanismes de diffusion moléculaire et de dispersion mécanique ont le même ordre de grandeur.

- III. La valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique est principalement due à la dispersion mécanique avec la relation empirique :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{2} Pe^{1,2} \quad [9]$$

- IV. Dans cette zone, la diffusion est négligeable et il existe une relation linéaire entre le coefficient de dispersion et le nombre de Péclet.

- V. La diffusion est négligeable mais la loi de Darcy n'est plus valide dans ce domaine.

Dans un cas d'écoulement monodimensionnel, lorsque $Pe > 10$ (domaines III et IV), on peut calculer le coefficient de dispersion hydrodynamique selon une relation linéaire de la vitesse (de Marsily, 1981) :

$$D = Disp.v \quad [10]$$

où $Disp$ [L] la dispersivité du milieu.

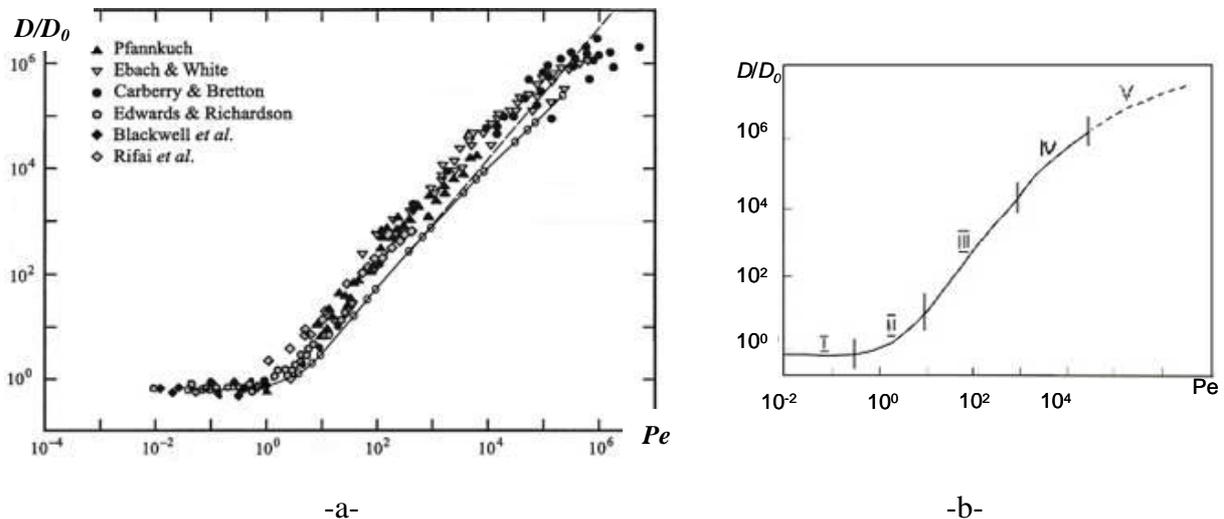


Figure 9 : Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de la valeur du nombre de Péclet.

La capacité des particules à être transportées est limitée par leur capacité à être déposées ou retenues dans le milieu poreux. Le dépôt des particules sur la phase solide du milieu est dû à différents types de mécanismes et peut être également décrit à différentes échelles.

1.3.3 Dépôt et mobilisation

Le dépôt de colloïdes en milieux poreux a fait l'objet d'une abondante littérature depuis une quarantaine d'années et plusieurs revues publiées compilent les résultats expérimentaux et numériques obtenus. L'exhaustivité et l'organisation de la présentation des mécanismes de dépôt et de mobilisation des colloïdes diffèrent d'une revue à l'autre. Certaines revues sont très générales (Kretzschmar et al., 1999; McDowellboyer et al., 1986; Ryan et Elimelech, 1996; Sen et Khilar, 2006; van der Lee et al., 1994) alors que d'autres sont réservées à une partie de ce vaste domaine : modélisation (Bradford et Torkzaban, 2008; Tufenkji, 2007), visualisation des colloïdes (Keller et Auset, 2007). Certaines revues sont dédiées à une seule sorte de colloïdes : biocolloïdes (Ubbink et Schär-Zammaretti, 2007), nanoparticules (Nowack et Bucheli, 2007), la bactérie *Escherichia coli* et les coliformes thermo-tolérants (Foppen et Schijven, 2006). Certaines revues sont dédiées à un mécanisme : le *straining* (Bradford et al., 2006b) ou le dépôt en conditions défavorables (Johnson et al., 2007). Enfin dans l'organisation même de la revue, les études peuvent être présentées de façon chronologique en commençant par les approches traditionnelles et les théories bien connues en allant vers les nouvelles interprétations et les récents développements (Tufenkji, 2007). C'est d'ailleurs cette première approche qui avait été choisie dans un précédent rapport (Vitorge, 2009). Enfin, une autre revue présente les mécanismes de dépôt par échelle en considérant les échelles de l'interface, du collecteur et du pore (Bradford et Torkzaban, 2008). Dans la présente revue de la littérature, nous nous intéressons strictement à la description qualitative des mécanismes (la modélisation sera traitée en Partie 4 page 135) et nous présentons les récents avancements par échelles en englobant toutes les échelles jusqu'à l'échelle de l'EVR. Le passage d'une échelle à l'autre n'est pas toujours trivial. Le but cette partie est d'explicitier les zones d'ombre qui restent à étudier dans la littérature.

1.3.3.1 Echelle des interfaces

A l'échelle des interfaces, on décrit les énergies d'interactions des colloïdes en fonction de leur distance, h , au collecteur. Les colloïdes sont soumis à deux forces, l'une est une force d'adhésion et l'autre est une force hydrodynamique qui tend à décrocher ou remobiliser un colloïde attaché à la surface (Figure 10).

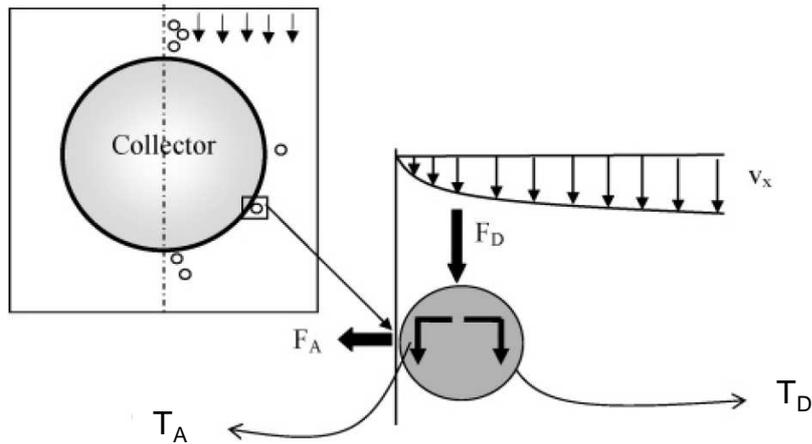


Figure 10 : Couples agissant sur un colloïde à proximité de la surface d'un collecteur et passage à l'échelle du collecteur. Les couples présentés sont T_A , couple d'adhésion due à la force d'adhésion F_A et T_D couple hydrodynamique dû à la force de traînée F_D (Torkzaban et al., 2007).

La force d'adhésion est due à la résultante des énergies d'interaction que l'on peut calculer avec la théorie DLVO. En l'absence de barrière d'énergie, l'énergie cinétique de la particule lui permet de s'approcher de la surface à une distance correspondant au minimum primaire d'énergie totale d'interaction (Figure 11c). Dans ce cas, en réalité, le potentiel négatif proche de la surface est limité par le potentiel de Born positif qui agit à de très courtes distances (Ryan et Elimelech, 1996). S'il y a une barrière d'énergie, en fonction de son énergie cinétique la particule peut soit être attachée dans le second minimum d'énergie (Figure 11 a) soit, passer la barrière d'énergie et atteindre la distance d'interaction correspondant au premier minimum (Figure 11 b). L'énergie cinétique des particules à une distance du collecteur qui correspond au second minimum d'énergie peut être calculée en considérant que la vitesse des particules suit une distribution de Maxwell (Shen et al., 2007).

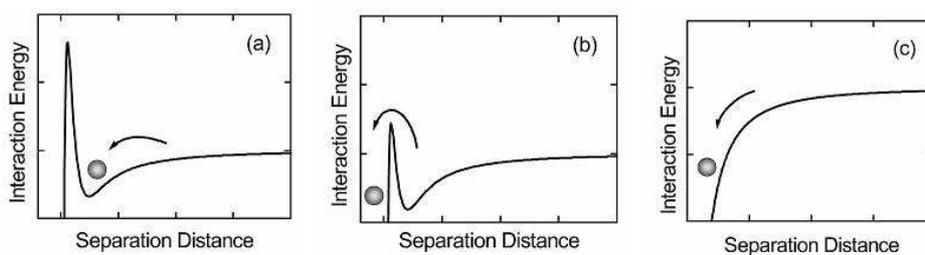


Figure 11 : Représentation schématique des profils d'interactions pour –a- une particule retenue dans le second minimum, -b- une particule fixée dans le premier minimum et –c- une particule qui se fixe sur un site favorable où il n'y a pas de barrière d'énergie (Tufenkji et Elimelech, 2004c).

A cette échelle locale, l'adhésion ou attachement des particules dépend de l'énergie totale d'interaction calculée avec la théorie DLVO. Tous les auteurs cités utilisent le potentiel zêta comme approximation du potentiel électrique de surface des colloïdes avec l'équation 4. Cependant, le potentiel zêta, tel qu'il est mesuré est une valeur moyenne pour un millilitre d'une suspension colloïdale contenant entre 10^6 et 10^9 particules d'après les spécifications de l'appareil de mesure NanoZS (Malvern Instrument). La mesure de potentiel zêta et le calcul des barrières de potentiel qui en résulte est macroscopique et n'est pas sensible aux hétérogénéités locales des surfaces qui peuvent exister sur les colloïdes ou sur les grains de sol comme illustré Figure 12.

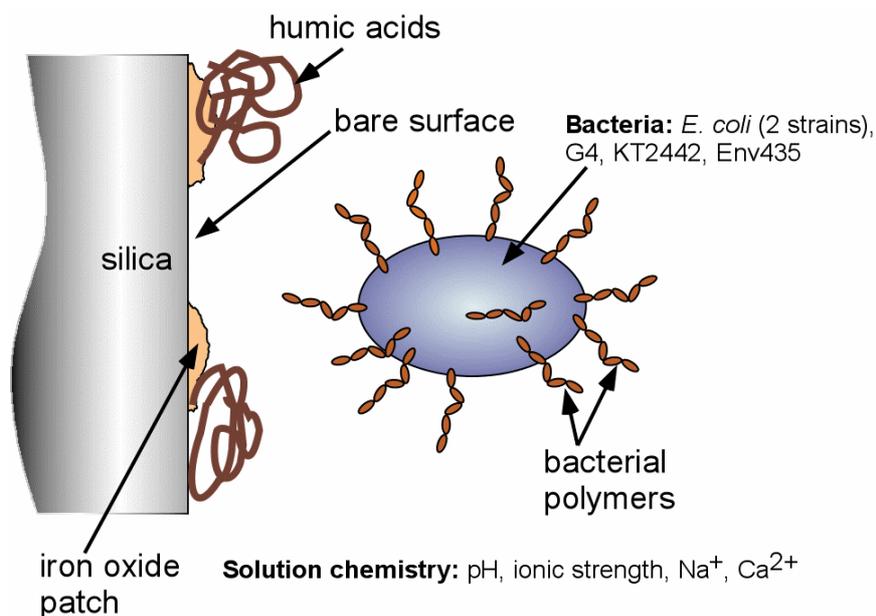


Figure 12 : Représentation schématique des hétérogénéités (géo) chimiques d'un colloïde bactérien et d'une surface minérale (Elimelech, 2006).

Lorsqu'il existe des sites de dépôt favorables, comme par exemple des oxydes métalliques (chargés positivement) sur un grain de quartz (chargé négativement) les premiers colloïdes chargés négativement vont s'y déposer et ainsi masquer les sites favorables au dépôt pour les particules arrivant après. A l'échelle macroscopique ce mécanisme se traduit par un effet de saturation des sites, appelé *blocking* en anglais (Ryan et Elimelech, 1996). L'effet *blocking* se traduit par un nombre limité de site de rétention, S_{max} , $[M_{\text{colloïdes}} M_{\text{sol}}^{-1}]$ sur la surface du collecteur. A partir de la valeur de S_{max} on peut calculer la fraction de recouvrement de la surface du collecteur.

L'effet inverse peut éventuellement se produire lorsque les interactions colloïdes-colloïdes sont favorables. Dans ce cas, les colloïdes déposés en premier constituent de nouveaux sites de dépôt et augmente ainsi le nombre de colloïdes déposés. On appelle cet

effet *ripening*. Les effets *blocking* et *ripening* montrent que l'histoire du dépôt est importante pour le dépôt futur des colloïdes.

1.3.3.2 Echelle du collecteur : *Sphere-in-cell*

A cette échelle on définit le modèle *sphere-in-cell* (Happel, 1958) dans lequel la géométrie du milieu poreux est simplifiée et se résume à un grain sphérique représentant le collecteur entouré par une couche de fluide dont l'épaisseur est calculée de telle sorte que la porosité du milieu à l'échelle macroscopique soit respectée (Figure 13).

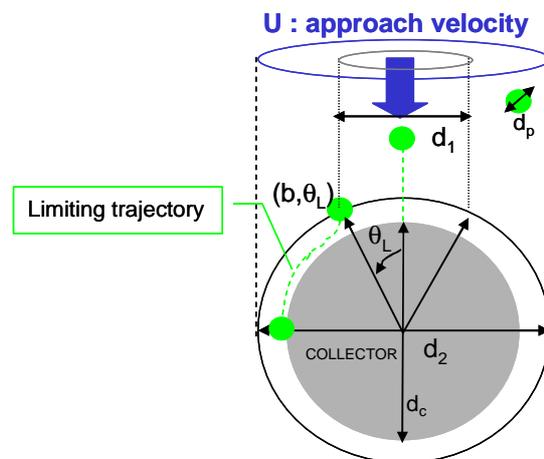


Figure 13 : Description géométrique simplifiée d'un milieu poreux : le modèle d'Happel (Happel, 1958)

Pour déterminer le nombre de colloïdes qui se déposent sur le collecteur (grain de la matrice poreuse) dans la géométrie *sphere-in-cell*, Yao et al (1971) considèrent les mécanismes de sédimentation, interception et diffusion. Ils déterminent l'efficacité du collecteur η , qui correspond aux taux de particules se déposant effectivement sur le collecteur, en fonction de la taille des colloïdes, de la vitesse de l'écoulement dans la couche de fluide, et des masses volumiques de l'eau et des colloïdes.

Depuis l'équation de Yao et al (1971), des améliorations à l'expression de η ont été apportées. Rajagopalan et Tien (1976) puis Tufenkji et Elimelech (2004a) ont établi des corrélations entre des nombres adimensionnels caractéristiques des mécanismes microscopiques et les valeurs de η calculées (équations TE et RT du noms de leurs auteurs). L'équation TE considère en plus les interactions de types van der Waals.

Récemment, une amélioration du modèle *sphere-in-cell* a été proposée pour prendre en compte une zone où deux collecteurs se touchent (*grain to grain contact*) (Ma et al., 2009)

(Figure 14) et rendre plus réaliste ce premier modèle, c'est le modèle *hemisphere-in-cell*. Les auteurs résolvent l'équation de Langevin à cette échelle en prenant en compte les différentes forces extérieures qui s'appliquent sur les particules colloïdales (électrostatiques, van der Waals, portance, traînée, pousse d'Archimède, due au mouvement Brownien) pour calculer le champ de vitesse locale dans la couche de fluide. A partir du champ de vitesse, les auteurs calculent l'efficacité théorique du collecteur qu'ils comparent avec celle donnée par les équations existantes de TE et RT. La principale différence est pour les grosses particules pour lesquelles le modèle *hemisphere-in-cell* prédit une efficacité du collecteur plus grande.

Ainsi le modèle *hemisphere-in-cell* permet d'améliorer la conceptualisation du dépôt de particules en milieu poreux en considérant non plus que les particules peuvent être retenues seulement à la surface d'un grain mais aussi entre des grains du collecteur. Ceci nous amène donc à considérer une autre échelle où plusieurs grains sont pris en compte formant ainsi un réseau de pores : l'échelle des pores.

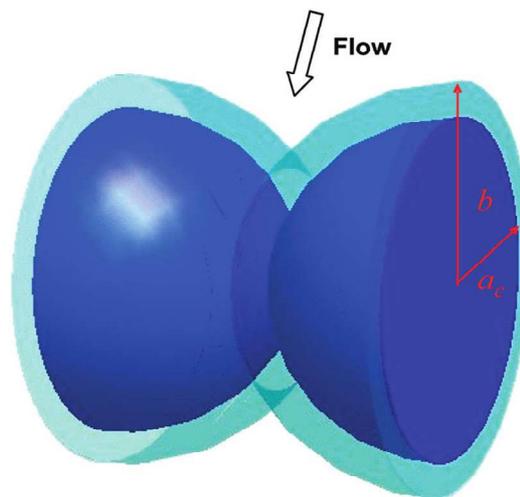


Figure 14 : La géométrie du modèle *hemisphere-in-cell* contient un contact entre deux grains. L'épaisseur de la couche de fluide autour des grains permet d'ajuster la porosité du milieu poreux (Ma et al., 2009).

1.3.3.3 Echelle des pores

Les colloïdes étant des particules solides, elles ont un volume et peuvent théoriquement être retenue par la filtration mécanique (McDowellboyer et al., 1986), c'est une des grandes différences avec les polluants dissous.

A l'échelle des pores, les colloïdes sont toujours soumis aux différents mécanismes de transport comme l'interception, la diffusion, la convection, la sédimentation qui les

conduisent dans différents sites de rétention (Keller et Auset, 2007; Lee et Furst, 2006; van der Lee et al., 1994), correspondant à des mécanismes de dépôt différents. Les mécanismes de dépôt « géométrique » (dans des constriction, des pores en cul de sac, au niveau de points de contact entre grains ou au niveau de la rugosité de surface des grains) ne peuvent pas être pris en compte dans le modèle *sphere-in-cell*.

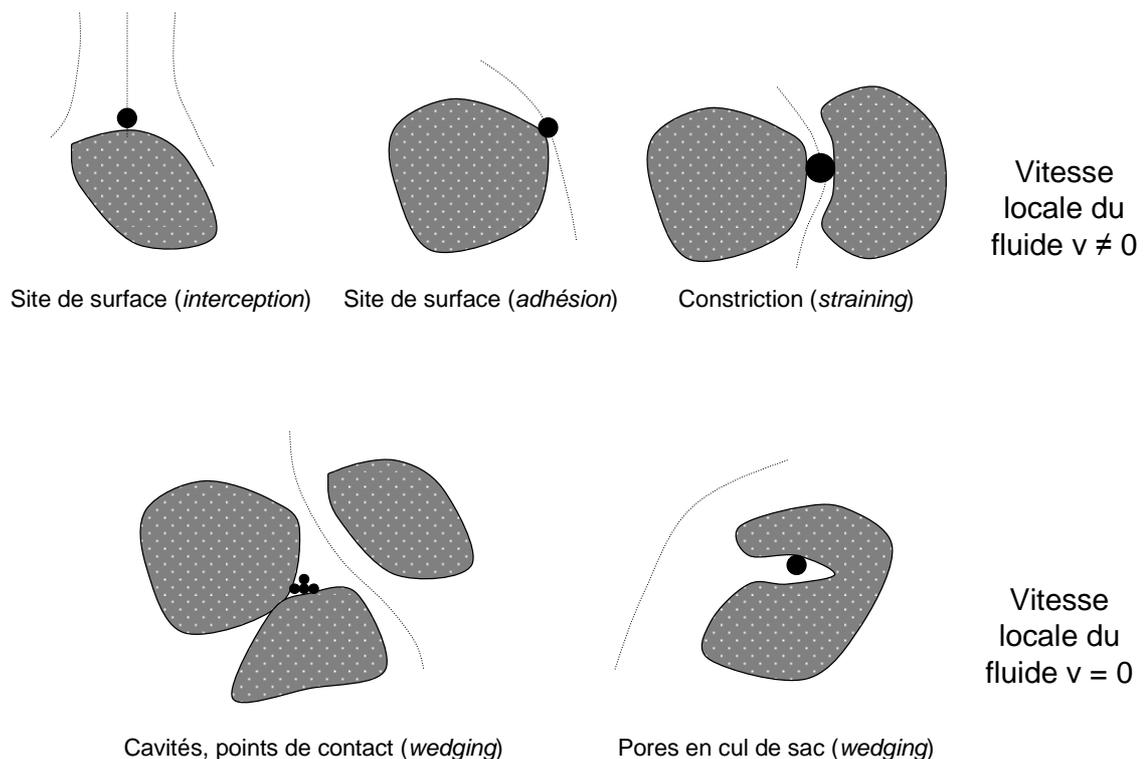


Figure 15 : Différents sites de dépôt des colloïdes dans le milieu poreux, d'après (Szenknect et al., 2009; van der Lee et al., 1994)

On distingue en particulier les sites de dépôt dans des zones du milieu poreux où la vitesse locale du fluide est nulle. Le transport par diffusion contrôle alors l'accès à ces sites. Par conséquent, les colloïdes les plus petits, qui diffusent plus rapidement dans tout l'espace poral, ont accès plus rapidement à un plus grand nombre de sites de ce type. Le dépôt dans ce type de sites s'accompagne pour une partie des colloïdes de l'adhésion électrostatique dans les minima primaire et/ou secondaire. Indépendamment de la nature des surfaces, l'effet des interactions à courtes distances de la surface des grains sur le dépôt des colloïdes est donc intimement lié à l'hydrodynamique et à la structure de l'écoulement à l'échelle microscopique (Bradford et al., 2007).

Les constriction ou les pores de taille inférieure au diamètre des colloïdes constituent des sites de dépôt y compris dans les zones où la vitesse locale du fluide est non nulle (van

der Lee et al., 1994) et indépendamment de la présence d'une barrière d'énergie (Johnson et al., 2007). Ce type de dépôt appelé *straining* concerne donc d'avantage les colloïdes les plus gros. Le *wedging* peut concerner des colloïdes plus petits que la taille des constriction dans les zones de vitesses nulles. Il se produit lorsqu'il y a une barrière d'énergie, les colloïdes sont translatsés le long de la surface du grain à la distance de la barrière d'énergie par les forces hydrodynamique jusqu'à une zone où la vitesse est suffisamment faible pour l'immobiliser. Si cette zone se situe au point de contact entre deux grains, le colloïde est retenu par *wedging* (Johnson et al., 2007; Li et al., 2006b), sinon il peut être retenu derrière un grain (*rear stagnation point*) (Kuznar et Elimelech, 2007).

On peut également distinguer les mécanismes de rétention en fonction du nombre de surface de grains avec lesquelles ils sont en contact : un contact, *single contact deposition* (Li et al., 2006a) ou attachement (Bradford et Torkzaban, 2008) ; contact entre deux grains : *wedging* (Johnson et al., 2007; Li et al., 2006a, b) ou *straining* (Bradford et Bettahar, 2006; Bradford et al., 2003; Bradford et al., 2002; Foppen et al., 2007a; Foppen et al., 2005; McDowellboyer et al., 1986; Tufenkji et al., 2004; Xu et al., 2006) et trois grains ou plus, *straining*. Il apparaît malgré tout qu'il n'y a pas consensus dans la terminologie de la rétention de colloïdes à l'échelle du pore (Bradford et Torkzaban, 2008). Le débat porte entre autre sur la localisation des sites de *straining* et/ou *wedging* (nombre de grain en contact avec le colloïdes déposé) et sur la façon dont sont retenus les colloïdes (réel contact ou équilibre entre les couples à une certaine distance de(s) surface(s) du collecteur) comme le montre par exemple l'échange de correspondance entre les auteurs (Johnson et al., 2009; Torkzaban et al., 2008; Torkzaban et al., 2009).

Le *straining* au sens de dépôt dans des constriction ou des pores trop étroits pour permettre leur passage dépend de critères géométriques comme le rapport taille des pores sur taille des colloïdes (P/d_p) ou le rapport taille des grains sur taille des colloïdes (d_c/d_p). Auset et Keller (2006) ont observé dans un milieu modèle où la largeur des pores pouvait être mesurée avec précision avec des colloïdes modèles de latex, que :

pour $P/d_p < 1,8$, le *straining* n'est pas négligeable

pour $1,8 < P/d_p < 2,5$ il y a compétition entre le *straining* et l'interception

Bien évidemment dans un milieu poreux naturel la taille des pores varie. La mesure directe de la distribution de tailles de pores peut donc apporter des éléments de réponses quant à la possibilité du dépôt par *straining*. D'autres auteurs établissent des critères pour le *straining* en se basant sur la taille des grains, qu'il est plus facile de mesurer que celle des pores. Le *straining* devient significatif quand le rapport taille du colloïde / taille médiane du

grain est supérieur à 0,05 (Tufenkji, 2007). Bradford et al. (2002) montrent qu'à partir de $d_p/d_{50} > 0.0017$, une attention doit être portée sur le *straining*. Il a été également montré que le *straining* ne dépend pas uniquement du rapport des tailles mais aussi de l'irrégularité et l'angularité des grains de collecteur (Tufenkji et al., 2004), de la concentration des colloïdes dans la solution (Bradford et Bettahar, 2006; Foppen et al., 2007a) et de la force ionique (Shen et al., 2008).

Comme pour l'adhésion électrostatique pour laquelle peut apparaître un effet de saturation des sites de surface, la capacité de rétention du milieu poreux à l'échelle du pore est limitée par le nombre et l'accessibilité de ces sites de dépôt géométrique. Cette capacité est dépendante de la taille des colloïdes, de leurs propriétés de surface, de la vitesse d'écoulement, de la composition du fluide, de la texture et de la structure du milieu poreux. Les effets de saturation des sites de dépôt par adhésion électrostatique sont appelé *blocking* (Ryan et Elimelech, 1996), on parlera de « remplissage » (ou *filling*) pour les sites de dépôt géométrique.

En théorie la capacité de rétention maximale d'un milieu poreux peut être estimée. A partir de considérations purement géométriques Herzig et al.(1970) ont déterminé le volume maximal de colloïdes qui peut être retenu en fonction du rapport d_p/d_g . Shen et al. (2008) ont amélioré l'expression de Herzig en incluant un espace entre les colloïdes et le collecteur correspondant à la distance de la barrière d'énergie. Dans les sols naturels, il y a une distribution de la taille des grains et il n'est pas trivial de choisir le d_g pertinent. Foppen et al (2005) utilisent la distribution de taille de pore f pour déterminer la capacité de rétention géométrique de milieu poreux, σ .

Pour un milieu poreux dont la distribution de taille de pore est $f(r)$, où r est le rayon du pore (m), σ s'exprime alors selon l'équation [11] (Foppen et al., 2005).

$$\sigma = \int_0^{2d} f(x)dx \quad [11]$$

Dans l'équation [11], tous les pores dont le rayon est inférieur à la valeur de $2 d_p$ peuvent être remplis par des colloïdes. Lorsque le volume σ est rempli de colloïdes, l'effet de saturation (*filling*) commence à être détecté (Bradford et Bettahar, 2006).

1.3.3.4 Echelle de l'EVR

La théorie classique de la filtration (CFT : *Colloid Filtration Theory*) permet de faire le lien entre l'efficacité du collecteur définie à l'échelle microscopique et un taux de dépôt défini

à l'échelle de l'EVR en considérant le milieu poreux à l'échelle macroscopique dont les caractéristiques sont identiques (porosité, taille du grain, vitesse moyenne de pore, etc) à celui du modèle *sphere-in-cell*. En réalité le passage d'une échelle à l'autre se fait assez bien avec des particules colloïdales modèle (comme du latex) dans un milieu constitué de bille de verre pures et où les conditions sont favorables à l'attachement (Tufenkji, 2007).

Dans le calcul de l'efficacité du collecteur avec les équations RT ou TE, les interactions types DLVO décrites à l'échelle des interfaces ne sont pas toutes prises en compte. En effet, toutes les particules s'approchant suffisamment près de la surface du collecteur d'après le calcul des trajectoires des particules, sont attachées à la surface. C'est-à-dire que la CFT est valable seulement dans des conditions favorables à l'attachement vis-vis de DLVO, particulièrement lorsqu'il n'y a pas de barrière d'énergie. Cependant pour des forces ioniques faibles, il peut y avoir apparition d'une barrière d'énergie et de nombreux auteurs ont remarqué une défaillance de la CFT (Auset et Keller, 2004; Redman et al., 2004; Tufenkji, 2007).

Expérimentalement toutes les collisions n'aboutissent pas à un dépôt effectif, c'est pourquoi il a été introduit le taux d'attachement α . La théorie DLVO permet de mieux comprendre le mécanisme d'adhésion et de donner une interprétation qualitative de α . On distingue deux cas extrêmes pour le profil de potentiel total somme du potentiel électrostatique et du potentiel de van der Waals. Dans un cas, la courbe du profil de potentiel en fonction de la distance présente un maximum local, c'est-à-dire une barrière de potentiel que doit franchir la particule pour être effectivement fixée sur le collecteur. Dans ce cas, les conditions ne sont pas favorables à l'attachement. Le second cas ne présente pas de barrière de potentiel, les conditions sont alors favorables à l'attachement et on estime que toutes les collisions aboutissent à un dépôt ($\alpha \sim 1$).

En pratique on peut calculer ce taux d'attachement α à partir l'équation de l'efficacité du collecteur théorique (par exemple avec l'équation TE) et du taux de dépôt effectif observé sur des expériences à l'échelle macroscopique. Dans ce cas, la modélisation ne peut pas être prédictive. D'autres auteurs proposent des relations de α en fonction de l'agrégation des particules (Liu et al., 2009) ou de la composition géochimique du milieu poreux (Elimelech et al., 2000).

Les théories de la filtration et DLVO ne suffisent pas toujours à expliquer la rétention des colloïdes (Auset et Keller, 2006; Foppen et Schijven, 2005, 2006; Redman et al., 2004; Tufenkji, 2006, 2007; Tufenkji et Elimelech, 2004b, c, 2005; Tufenkji et al., 2004). Ces théories ont été développées et validées pour des milieux et des particules modèles

(distribution homogène de colloïdes sphériques en latex). Les limites de la CFT sont généralement dénoncées comme étant :

- l'hétérogénéité géochimique des surfaces minérales (Elimelech et al., 2000; Foppen et Schijven, 2005; Johnson et al., 1996). L'influence de l'hétérogénéité géochimique du collecteur sur le dépôt de colloïdes a été observée et conceptualisée en donnant à α différentes valeurs selon le type d'interactions entre le collecteur et des particules de latex (Tufenkji et Elimelech, 2004c; Tufenkji et al., 2004), des Oocystes de *Cryptosporidium parvum* (Tufenkji et al., 2004) et *Escherichia coli* (Foppen et al., 2007b; Tufenkji, 2006).
- l'hétérogénéité des colloïdes (Tong et Johnson, 2007; Xu et Saiers, 2009)
- la géométrie réelle de l'espace poral (constrictions, tortuosité, rugosité et angularité des grains) et son impact sur l'hydrodynamique à l'échelle locale (Bradford et al., 2002; Johnson et al., 2007; Li et al., 2006b; Tufenkji, 2007)

Même s'il existe des études portant sur la visualisation à l'échelle du collecteur ou du pore (Auset et Keller, 2006; Bradford et al., 2005a; Bridge et al., 2007; Li et al., 2006a), l'échelle de l'EVR est très souvent l'échelle d'observation des mécanismes de dépôt et de transport des colloïdes. La caractérisation à l'échelle de l'EVR des mécanismes qui interviennent aux échelles inférieures est obtenue en faisant des expériences en colonne de laboratoire (Guine, 2006). Ces colonnes sont remplies d'un milieu poreux allant des billes de verres à des sols naturels non remaniés. Un écoulement d'eau contrôlé est imposé pour simuler l'écoulement de l'eau souterraine. Une concentration en colloïdes est injectée à une extrémité de la colonne et mesurée à l'autre extrémité. A l'échelle de l'EVR, la CFT prédit un taux de dépôt uniforme (Tufenkji et Elimelech, 2004a; Yao et al., 1971). Les nombreuses améliorations de la CFT ont souvent consisté à faire varier ce taux de dépôt en fonction de différents paramètres macroscopiques (Tufenkji, 2007) comme la répartition globale de composition géochimique du milieu poreux (Elimelech et al., 2000; Foppen et Schijven, 2005; Tufenkji, 2006; Tufenkji et Elimelech, 2004c). Le taux de dépôt peut être limité lorsque les phénomènes de saturation des sites apparaissent (Bradford et Bettahar, 2006; Foppen et al., 2007a; Li et al., 2008; Xu et al., 2006; Xu et Saiers, 2009).

La rétention de colloïdes par *straining* a lieu dans les pores les plus proches du point d'injection, là où *a priori* tous les chemins percolant sont accessibles. Au fur et à mesure que les colloïdes se déposent dans les pores les plus petits, ils les bouchent, et condamnent les colloïdes suivants à emprunter les pores les plus gros dans lesquels ils sont moins susceptibles de se déposer par *straining*. L'effet de ce mécanisme à l'échelle de l'EVR est donc dépendant

de la distance parcourue dans le milieu poreux et de la concentration en colloïdes. Il en résulte une forme particulière du profil de dépôt, de type hyper-exponentielle, qui caractérise l'existence de ce mécanisme (Bradford et al., 2006b). La fonction hyper-exponentielle est définie comme une somme de fonctions exponentielles. Ici encore, le *straining* est caractérisé par un taux de dépôt non constant dans l'espace (plus important proche de l'injection des colloïdes). Cet effet est modélisé à l'échelle macroscopique de façon empirique avec un coefficient de forme sur le taux de dépôt (Bradford et al., 2003). Il n'existe pas à notre connaissance de modélisation physique du *straining* ni à l'échelle microscopique ni à l'échelle de l'EVR.

Pour mettre en évidence le *straining*, Foppen et al.(2007a) ont fait des expériences avec des colonnes de laboratoire où ils injectent un créneau en concentration de *Escherichia coli*, puis ils inversent le sens de l'écoulement de l'eau et les bactéries qui sortent de la colonne lors de l'inversion du flux sont supposées avoir été retenues par *straining*.

L'effet de saturation des sites est mis en évidence à l'échelle de l'EVR en augmentant la concentration de colloïdes injectés ou en augmentant pour une concentration donnée la durée d'injection (Foppen et al., 2007 ;Bradford et al., 2006b).

Pour caractériser l'influence de la géochimie du milieu poreux certains auteurs jouent sur la composition chimique du milieu poreux (Elimelech et al., 2000; Foppen et Schijven, 2005). Pour montrer que les colloïdes sont retenus dans le second minimum d'énergie DLVO, certains auteurs décrochent les colloïdes déposés en injectant dans le poreux une solution de force ionique faible. Ils montrent ainsi que les colloïdes sont retenus de façon plus réversible que s'ils étaient dans le 1^{er} minimum (Redman et al., 2004; Tufenkji et Elimelech, 2004c).

Dans les publications récentes, il est montré que l'étude des profils de déposition des colloïdes le long des colonnes donne un indication sur les mécanismes de rétention mis en jeux (Bradford et al., 2006b; Tufenkji et Elimelech, 2004b). Elle permet de mettre en évidence des mécanismes qui n'ont pas lieu de façon homogène dans toute la colonne (*straining*) ou des hétérogénéités. Cependant l'étude des profils est destructive, il faut découper la colonne à la fin de l'expérience en tranches de 0.5 cm (Foppen et al., 2007b) ou de 1 cm (Bradford et al., 2006a; Tufenkji, 2006; Tufenkji et Elimelech, 2004c; Tufenkji et al., 2004).

Dans le Chapitre 1.2 page 7, nous avons listés les caractéristiques (définitions et propriétés) mesurables des colloïdes (potentiels zêta, hydrophobicité, taille, forme, densité, groupements fonctionnels). Dans le Chapitre 1.3 page 15, nous venons de voir les mécanismes qui peuvent expliquer la rétention de ces colloïdes lors de leur transport en milieu

poreux. Nous allons maintenant faire le lien entre ces deux chapitres en regardant comment les propriétés des colloïdes jouent sur les mécanismes de rétention.

1.3.4 Propriétés des colloïdes influant sur le dépôt

Il existe beaucoup d'études expérimentales en colonne de laboratoire publiées dans la littérature. L'intérêt de ce genre d'étude est que les conditions sont contrôlées et peuvent permettre de découpler les mécanismes en faisant varier un seul facteur expérimental à la fois. Dans la partie qui suit, nous nous intéressons aux facteurs expérimentaux testés dans la littérature (propriétés des colloïdes, de la phase liquide et du milieu poreux) et aux mécanismes qui sont ainsi mis en évidence.

1.3.4.1 Géométrie des colloïdes

D'après la CFT, la taille des colloïdes a une influence sur l'efficacité du collecteur dont on peut calculer les différentes composantes dues à la diffusion, à la gravité et à l'interception. La Figure 16 montre l'évolution de ces composantes avec le diamètre de la particule.

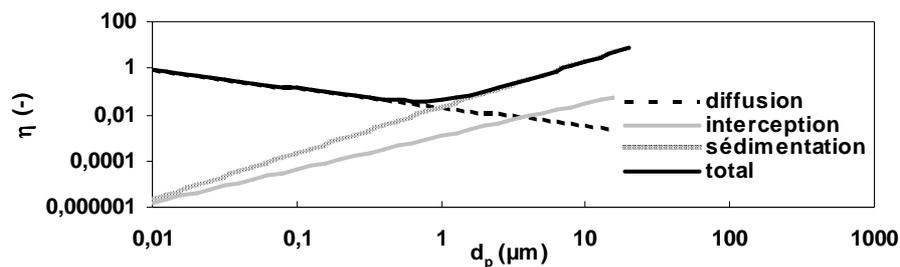


Figure 16 : Composantes de l'efficacité du collecteur (avec $d_c = 220 \mu\text{m}$; vitesse d'approche $0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; masse volumique de la particule $\rho_p = 1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; porosité $n = 0.48$) calculée avec l'équation de Tufenkji et Elimelech (2004a).

Avec $d_c = 220 \mu\text{m}$, l'interception domine dans la filtration pour des particules micrométriques. Même si la densité des particules de silice est supérieure à 1, la sédimentation est négligeable devant la diffusion (à faible d_p) et l'interception (à fort d_p).

La taille de la particule a aussi une influence sur le *straining* qui n'est pas mise en évidence avec le calcul de l'efficacité du collecteur. La Figure 17 montre l'influence du diamètre de la particule sur le *straining* pour une taille médiane de grain de $180 \mu\text{m}$.

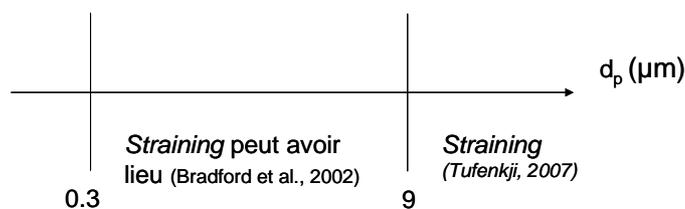


Figure 17 : Influence de la taille de la particule sur le *straining*.

Dans les études consultées qui utilisent des particules synthétiques commerciales, la taille des colloïdes varie entre plusieurs dizaines de nanomètres jusqu'à quelques microns recouvrant bien la gamme de définition d'un colloïde. Certaines études recouvrent deux ordres de grandeurs de tailles (Beckett et al., 1997; Johnson et al., 2010). On peut noter ici que dans les études portant sur le transport de nanoparticules synthétiques dans les sols, la taille des objets (quelques nm à quelques dizaines de nm) augmente considérablement lorsque les particules sont mises en suspension et injectées dans les colonnes de sable jusqu'à plusieurs centaines de μm (Fang et al., 2009). Les mécanismes d'agrégation des nanoparticules manufacturées montrent que le dépôt en milieu poreux dépend certes des interactions entre le sol et les particules mais aussi des interactions entre les particules elles-mêmes (Solovitch et al., 2010).

Une autre propriété géométrique de la particule qui peut jouer sur le dépôt est sa forme. La plupart des particules synthétiques utilisées dans la littérature sont des billes sphériques de latex. Cependant les colloïdes naturels d'intérêt comme les bactéries peuvent présenter des formes en bâtonnets (Foppen et al., 2007b) ou comme les colloïdes argileux (kaolinite, illite ou montmorillonite) sont organisés en feuillets (Beckett et al., 1997). L'impact de la forme des colloïdes sur leur transport en milieu poreux a été étudié par Salerno et al. (2006) avec trois types de sphéroïdes caractérisés par leur rapport grand axe sur petit axe : 1 (particule sphérique), 2 et 3. Les études en colonnes de laboratoire montrent que le dépôt augmente lorsque la géométrie des colloïdes s'éloigne de celle d'une sphère. Une autre étude a été menée avec des particules de latex entre 0.5 et 6.1 μm chargées négativement dans du sable de silice (Xu et al., 2008). Le mécanisme de rétention identifié est le *straining*. Le résultat de cette étude montre que les particules non sphériques se comportent comme des particules sphériques de diamètre égal à leur plus petit axe. Les particules non sphériques s'orientent dans la veine fluide de façon à présenter le moins de résistance à l'écoulement.

De nombreuses études présentées dans la littérature sont faites avec des colloïdes modèles commerciaux dont la distribution de taille est peu étalée. Une étude expérimentale menée avec une distribution de taille de particules bi-modale montre cependant que les plus

grosses particules (5.1 μm de diamètre) ont tendance à augmenter la rétention des petites particules (3.1 μm) en créant de nouveaux sites de rétention pour ces petites particules. Alors que les petites particules ont l'effet inverse sur les grosses particules si elles étaient seules car elles occupent leur site de rétention (Xu et Saiers, 2009).

1.3.4.2 Concentration d'injection en colloïdes

La concentration des particules est un paramètre important lorsque le rapport de la taille des particules sur la taille des pores est compris entre 0.01 et 0.1 (Sen et Khilar, 2006). Pandya et al. (1998) ont montré l'existence d'une concentration critique en particules (CPC) au delà de laquelle apparaît un phénomène de bouchage des pores (*plugging*) qui empêche la restitution des colloïdes. Ses expériences ont été menées avec des particules de polystyrènes (entre 40 et 63 μm) dans une colonne composée de grains de verre (de 0.5 à 3 mm). La valeur de la CPC varie entre 30 et 800 particules par cm^3 en fonction des conditions hydrodynamiques.

Inversement, certaines études expérimentales avec des bactéries ou des particules de latex montrent qu'une augmentation de la concentration d'injection améliore le taux de restitution à la sortie de la colonne et donc diminue la rétention (Bradford et Bettahar, 2006; Bradford et al., 2009a; Foppen et al., 2007a; Guine, 2006) (Figure 18). Cet effet pourrait être relié à la saturation des sites de *straining*. La capacité de *straining* d'un milieu poreux se mesure en volume. Donc pour un volume donné de sites de *straining*, un nombre fixe de colloïdes est requis pour remplir ces sites. Ainsi, le taux de remplissage de ces sites est dépendant de la concentration en colloïdes dans la suspension. C'est-à-dire qu'une concentration en colloïdes plus grande remplit plus rapidement les sites de *straining* qu'une faible concentration (Bradford et Bettahar, 2006).

On remarque que pour chacune des conditions, le taux de restitution tend à augmenter avec la concentration d'injection, ce qui s'explique par une saturation des sites. Cependant, on peut se demander si à très faible concentration, le taux de restitution (relatif) tend vers zéro, c'est-à-dire toutes les particules sont retenues comme semblent l'indiquer les travaux de Bradford et Bettahar (2006) ou tend vers un plateau ou même réaugmente comme pour les travaux de Bradford (2009a) et al et Foppen et al; (2007a).

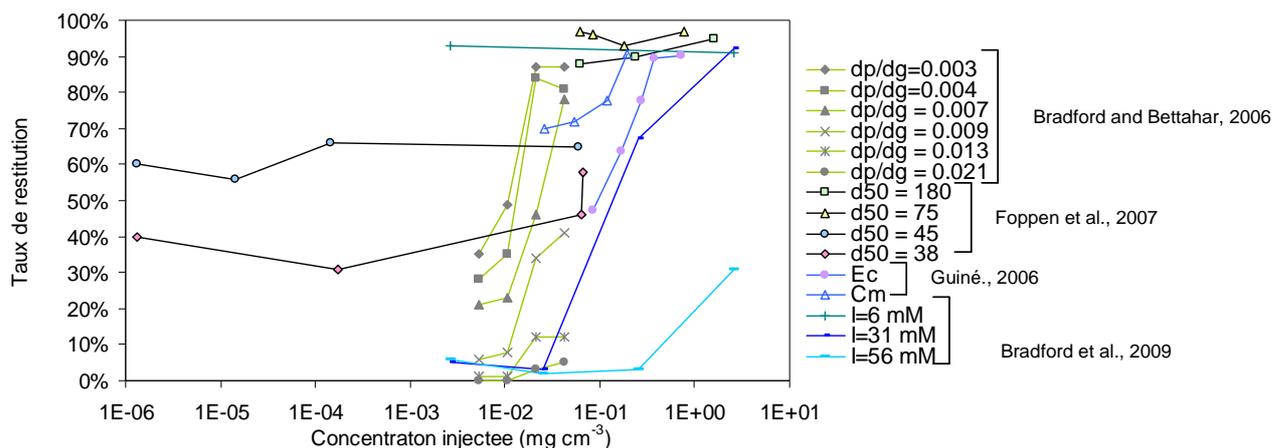


Figure 18 : Influence de la concentration d'injection sur le taux de restitution à la sortie de la colonne dans différentes études. Pour Bradford et Bettahar (2006), la légende indique le rapport d_p/d_g . Pour Foppen et al (2007), la légende indique le d_{50} . Pour Guiné (2006), les deux types de colloïdes sont les bactéries *E. coli* (*Ec*) et *C. metallidurans* (*Cm*) et pour Bradford et al. (2009a), la légende indique la force ionique de l'électrolyte utilisé. Le Tableau 2 résume les conditions expérimentales des études citées.

Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées dans les études sur l'effet de la concentration d'injection. Les paramètres qui varient (en plus de la concentration) dans chacune des études sont surlignés. EDI : eau désionisée, BM : bilan de masse en sortie de colonne ou taux de restitution, M injectée : masse injectée, q : vitesse de Darcy, L : longueur de la colonne, n : porosité, Ts : temps de séjour.

reference	colloïdes			milieu poreux		injection			q cm/h	FI mM	colonne		n	Ts min	restitution BM -		
	type	taille nm	pot zeta mV	type	d50 µm	dp/dg	Co mg/mL	injection créneau h			M injectée mg	L cm					
Bradford and Bettahar, 2006	latex microsphere	-83.5	Ottawa sand	360	0.003	4.26E-02	0.625	2.83	5.4	1	10	0.31	34.4	87%			
			Ottawa sand	360	0.003	2.13E-02	1.25	3.14	6	1	12.67	0.34	43.1	87%			
			Ottawa sand	360	0.003	1.07E-02	2.5	3.77	7.2	1	10	0.27	22.5	49%			
			Ottawa sand	360	0.003	5.33E-03	5	3.14	6	1	10	0.31	31.0	35%			
			Ottawa sand	240	0.004	4.26E-02	0.625	4.08	7.8	1	10	0.31	23.8	81%			
			Ottawa sand	240	0.004	2.13E-02	1.25	3.45	6.6	1	12.46	0.33	37.4	84%			
			Ottawa sand	240	0.004	1.07E-02	2.5	4.40	8.4	1	10	0.26	18.6	35%			
			Ottawa sand	240	0.004	5.33E-03	5	3.45	6.6	1	10	0.3	27.3	28%			
			Ottawa sand	150	0.007	4.26E-02	0.625	3.45	6.6	1	10	0.33	30.0	78%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.13E-02	1.25	3.45	6.6	1	12.68	0.34	39.2	46%			
			Ottawa sand	150	0.007	1.07E-02	2.5	4.40	8.4	1	10	0.29	20.7	23%			
			Ottawa sand	150	0.007	5.33E-03	5	3.14	6	1	10	0.32	32.0	21%			
			Ottawa sand	360	0.009	4.27E-02	0.625	3.77	7.2	1	10	0.3	25.0	41%			
			Ottawa sand	360	0.009	2.14E-02	1.25	3.15	6	1	12.77	0.34	43.4	34%			
			Ottawa sand	360	0.009	1.07E-02	2.5	2.83	5.4	1	10	0.31	34.4	8%			
			Ottawa sand	360	0.009	5.34E-03	5	2.52	4.8	1	10	0.31	38.8	6%			
			Ottawa sand	240	0.013	4.27E-02	0.625	3.77	7.2	1	10	0.3	25.0	12%			
			Ottawa sand	240	0.013	2.14E-02	1.25	3.46	6.6	1	12.53	0.34	38.7	12%			
			Ottawa sand	240	0.013	1.07E-02	2.5	3.46	6.6	1	10	0.3	27.3	1%			
			Ottawa sand	240	0.013	5.34E-03	5	3.15	6	1	10	0.29	29.0	1%			
			Ottawa sand	150	0.021	4.27E-02	0.625	3.77	7.2	1	10	0.33	27.5	5%			
			Ottawa sand	150	0.021	2.14E-02	1.25	3.46	6.6	1	12.95	0.36	42.4	3%			
			Ottawa sand	150	0.021	1.07E-02	2.5	3.15	6	1	10	0.33	33.0	0%			
			Ottawa sand	150	0.021	5.34E-03	5	2.83	5.4	1	10	0.31	34.4	0%			
Foppen	E.coli		quartz sand	180-212		6.10E-02	0.13	3.42	85.5	EDI	1	0.40	0.28	88%			
			quartz sand	180-212		2.36E-01	0.13	13.19	85.5	EDI	1	0.40	0.28	90%			
			quartz sand	180-212		1.59E+00	0.13	89.10	85.5	EDI	1	0.40	0.28	95%			
			quartz sand	180-212		6.28E-02	0.05	1.29	83.6	EDI	1	0.40	0.29	91%			
			quartz sand	75-90		6.21E-02	0.05	1.27	83.2	EDI	1	0.40	0.29	97%			
			quartz sand	75-90		1.84E-01	0.13	10.28	85.5	EDI	1	0.40	0.28	93%			
			quartz sand	75-90		7.81E-01	0.13	43.18	84.5	EDI	1	0.40	0.28	97%			
			quartz sand	45-53		1.61E-01	0.17	11.75	89.3	EDI	1	0.40	0.27	86%			
			quartz sand	45-53		4.85E+00	0.17	320.07	80.6	EDI	1	0.40	0.30	89%			
			quartz sand	45-53		5.65E-02	0.05	1.13	81.5	EDI	1	0.40	0.29	84%			
			quartz sand	38-45		4.99E-02	0.17	3.20	78.3	EDI	1	0.40	0.31	73%			
			quartz sand	38-45		2.06E-01	0.17	14.42	85.5	EDI	1	0.40	0.28	81%			
			quartz sand	38-45		1.19E+00	0.17	84.00	86.0	EDI	1	0.40	0.28	83%			
			Guiné, 2006 (thèse)	E coli	-50	Fontainebleau sand	180		7.33E-01	2.94	21.75	1.9	EDI	15.2	0.36	172.8	90%
						Fontainebleau sand	180		3.78E-01	2.97	11.02	1.85	EDI	15	0.36	175.1	90%
						Fontainebleau sand	180		2.75E-01	3.12	8.28	1.82	EDI	15	0.355	175.5	78%
Fontainebleau sand	180					1.66E-01	2.98	4.95	1.88	EDI	15	0.37	177.1	64%			
Fontainebleau sand	180					8.31E-02	3.11	2.58	1.88	EDI	15.1	0.35	168.7	47%			
C. metallidurans	-10	Fontainebleau sand		180		1.95E-01	2.95	5.68	1.86	EDI	14.9	0.371	178.3	91%			
		Fontainebleau sand		180		1.21E-01	3.00	3.69	1.91	EDI	15.1	0.363	172.2	78%			
		Fontainebleau sand		180		5.41E-02	3.10	1.68	1.89	EDI	14.95	0.34	161.4	72%			
		Fontainebleau sand		180		2.61E-02	3.07	0.79	1.86	EDI	15	0.35	169.4	70%			
Bradford et al 2009	latex microsphere	-80	Ottawa sand	150	0.007	2.63E-03		0.33	5.4	6	13.2	0.37	54.3	93%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.63E+00		349.23	6	6	13.2	0.37	48.8	91%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.63E-03		0.43	7.2	31	13.6	0.41	46.5	5%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E-02		4.17	7.2	31	13.7	0.41	46.8	3%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E-01		47.36	8.4	31	13.1	0.39	36.5	67%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E+00		437.96	7.2	31	12.5	0.36	37.5	92%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.63E-03		0.43	7.2	56	13.6	0.41	46.5	6%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E-02		3.64	6.6	56	13.7	0.41	51.1	2%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E-01		40.25	6.6	56	13.1	0.39	46.4	3%			
			Ottawa sand	150	0.007	2.56E+00		354.54	6	56	12.5	0.36	45.0	31%			

1.3.4.3 Hydrophobicité

Comme nous l'avons vu précédemment le caractère hydrophobe ou hydrophile des cellules bactériennes peut être mesuré par différentes méthodes. De nombreuses études en colonnes de laboratoire ont été menées avec des billes de latex dont la surface a été modifiée par des groupements carboxyles. Ces particules sont globalement hydrophiles (Bradford et Bettahar, 2006).

Si l'hydrophobie peut avoir des conséquences sur la réactivité de surface, il ne semble pas y avoir de corrélation entre ce paramètre et la rétention de bactéries en milieu poreux (Jacobs et al., 2007).

De même dans sa revue sur le comportement de *Escherichia coli* dans les aquifères saturés, Foppen et Schijven (2006) concluent que l'hydrophobicité ne détermine pas l'adhésion de ces microorganismes. Le facteur prépondérant, en revanche serait le potentiel zêta.

1.3.4.4 Potentiel zêta

Le potentiel zêta des colloïdes dépend fortement de la force ionique et du pH de la solution (paragraphe 1.2.2.2 page 9). L'effet de ce facteur a été beaucoup étudié dans la littérature et a une forte influence sur le taux de rétention dans le milieu poreux (Compère et al., 2001; Foppen et Schijven, 2006; Guine, 2006; Jacobs et al., 2007; Kanti Sen et Khilar, 2006; Redman et al., 2004; Salerno et al., 2006; Tufenkji et Elimelech, 2004c). Une augmentation de la force ionique augmente l'adhésion des colloïdes.

Cependant, des expériences dans des milieux rendus artificiellement hétérogènes ont montré que l'effet de l'hétérogénéité géochimique des surfaces ne peut être pris en compte au travers de la mesure du potentiel zêta macroscopique du milieu poreux. Le calcul des interactions électrostatiques (échelle micro) est erroné si on utilise une mesure du potentiel zêta moyen, censé représenter l'EVR (Elimelech et al., 2000).

1.3.5 Autres facteurs expérimentaux influant sur le dépôt

1.3.5.1 Effet de la phase liquide

Les propriétés chimiques du fluide dans lequel sont transportés les colloïdes ainsi que sa vitesse d'écoulement sont des paramètres prépondérants dans le dépôt de colloïdes en milieu poreux (Sen et Khilar, 2006).

Une augmentation de la force ionique entraîne une compression de la double couche qui se traduit par une diminution en valeur absolue du potentiel zêta du colloïde et du collecteur. Dans ce cas, les conditions sont moins défavorables à l'attachement électrostatique d'après la théorie DLVO. Ainsi il est souvent vérifié qu'une augmentation de la force ionique de la solution entraîne une augmentation du dépôt des particules.

L'effet de rétention due à une augmentation de la force ionique est partiellement réversible, c'est-à-dire que quand la force ionique diminue, une partie des colloïdes retenus sont libérés (Figure 19). Les colloïdes libérés par la baisse de la force ionique sont retenus à cause de la présence d'un second minimum d'énergie (Redman et al., 2004), de l'angularité des grains du collecteur ou d'hétérogénéité à la surface des grains (Torkzaban et al., 2010).

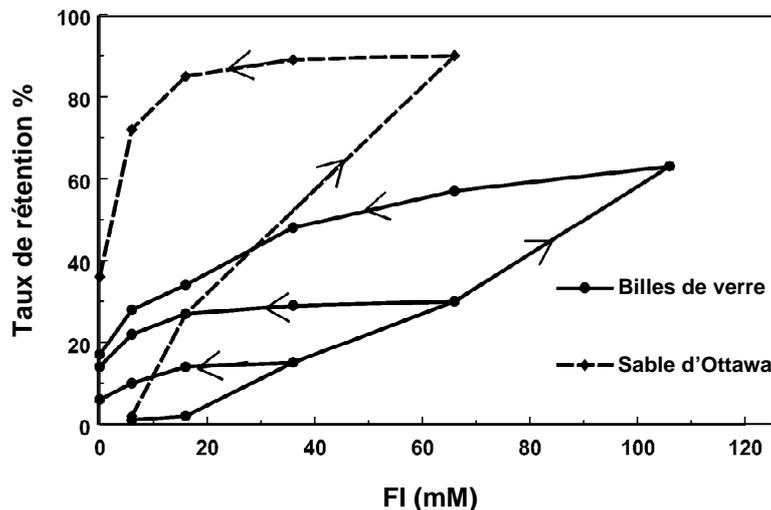


Figure 19 : Taux de rétention de colloïdes pour des expériences en colonne où la force ionique de la solution varie. Les flèches indiquent l'historique des forces ioniques utilisées dans la colonne (Torkzaban et al., 2010).

La vitesse joue également un rôle dans la rétention de colloïdes en milieu poreux. Il a été montré avec des colloïdes argileux que lorsque la vitesse diminue, le taux de dépôt augmente (Compère et al., 2001). En revanche, Guiné (2006), a mené plusieurs expériences de transfert de bactéries *E. coli* dans du sable de Fontainebleau à différentes vitesses de pores et ne trouve aucune influence de ce facteur sur le dépôt.

1.3.5.2 Effet du milieu poreux

La composition chimique du milieu poreux a une influence sur le dépôt de particules car elle fait varier localement l'adhésion électrostatique. Des expériences ont été menées avec des milieux dont la composition chimique a été artificiellement construite. Par exemple Elimelech

et al. (2000) ont utilisé un mélange variable de sable pur (quartz) et de sable fonctionnalisé avec de l'aminosilane qui a pour effet d'augmenter le potentiel zêta. L'hétérogénéité du milieu, caractérisée par λ , est le rapport des masses des deux types de sable. Lors d'expériences en colonne de laboratoire avec des particules de silice (diamètre $0.30 \mu\text{m}$ et densité 2.28 g.cm^{-3}), ils montrent que le taux d'attachement α , est égal à λ . Foppen et Schijven (2005) utilisent la même approche avec des *Escherichia coli* dans du sable variablement dopé avec, soit de la goethite, soit des grains de calcite, soit avec des grains de carbone inactivé. Souvent pour contrôler les phases présentes dans leur milieu poreux, les auteurs nettoient leur milieu par des bains d'acides concentrés pour enlever les traces d'oxydes de métaux et par des bains d'eau oxygénée pour détruire la matière organique. Il a été montré que le protocole de lavage du sable influe sur la rétention dans le milieu (Litton et Olson, 1993).

Pour vérifier l'influence de la forme des grains sur le dépôt de colloïdes, certains auteurs comparent des expériences en colonne dont la seule différence est le milieu poreux : par exemple bille de verre et grains de sable en quartz purs (Torkzaban et al., 2010). Auset et Keller (2006) ont observé à l'échelle du pore le dépôt de colloïdes dans deux micromodèles, l'un dont les grains sont lisses et l'autre, rugueux (Figure 20).

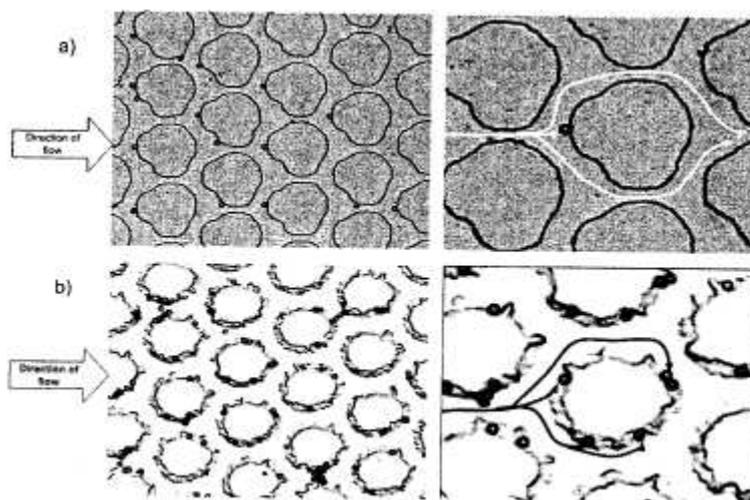


Figure 20 : Visualisation du dépôt de colloïdes dans les micromodèles –a- lisses et –b- rugueux. Les lignes de courants sont dessinées à la main pour montrer le chemin suivi par les colloïdes (Auset et Keller, 2006).

Les colloïdes déposés dans le micromodèle lisse se situent en amont du grain. En revanche, ceux déposés dans le micromodèle rugueux sont plus nombreux et se situent dans

les aspérités de surfaces tout autour du grain. Ces observations montrent que les aspérités de surface constituent de nouveaux sites de rétention qui ne sont pas pris en compte dans les théories de la filtration et DLVO. Ceci est d'autant plus important qu'un grand nombre d'études sur le transport et le dépôt de colloïdes en milieux poreux sont menées dans des milieux modèles constitués de billes de verres.

La géométrie de l'espace poral joue un rôle dans la rétention de colloïdes dans le sens où elle peut générer des zones de flux faibles où le couple hydrodynamique est plus faible que le couple d'attachement électrostatique (Bradford et al., 2009b).

Chapitre 1.4 Conclusions de la partie 1

1.4.1 Synthèse de l'étude bibliographique

La revue de la littérature précédente a permis de montrer les nouvelles avancées et les zones d'ombre et de désaccord qu'il reste à élucider. Particulièrement, l'influence de la concentration a été relativement peu étudiée bien qu'elle influence le dépôt de particules à l'échelle macroscopique et que la concentration naturelle en colloïdes dans les sols varie sur plusieurs ordres de grandeur, entre 10^8 et $10^{17} \# L^{-1}$ (Kim, 1991). L'hétérogénéité physique du milieu poreux comme la forme des grains, la distribution de taille des pores ne peut pas être mise en évidence dans les nombreuses études avec des milieux modèles comme les billes de verre. Enfin, le dépôt dû à de l'attachement électrostatique a été largement étudié et est plutôt bien expliqué par la théorie DLVO. Les récentes études où les facteurs hydrodynamiques sont prépondérants montrent qu'ils peuvent influencer sur le dépôt avec des mécanismes pas encore bien expliqués surtout dans des milieux hétérogènes.

Nous avons également vu qu'à l'échelle macroscopique, la distribution spatiale de colloïdes retenus peut varier et peut donner des indications sur les mécanismes de dépôt mis en jeu.

Il apparaît ici une double contrainte : utiliser des milieux poreux se rapprochant de milieux naturels et détecter les particules déposées dans le milieu à différentes concentrations. Pour rendre la détection des particules possible dans les deux phases liquide et solide, nous proposons d'utiliser des particules colloïdales marquées.

1.4.2 Objectifs du travail de thèse

L'objectif de la thèse est ainsi d'améliorer les connaissances sur le dépôt de particules colloïdales dans un milieu naturel et dans des conditions où l'hydrodynamique est prépondérante en utilisant des particules modèles marquées. Les effets de la concentration et

de la géométrie du milieu poreux en lien avec le dépôt seront également étudiés. La caractérisation expérimentale des mécanismes de dépôt dans ces conditions sera complétée par une modélisation cohérente pour les différents paramètres testés.

1.4.3 Démarche adoptée

1.4.3.1 Matériel

Le choix du milieu poreux doit rassembler plusieurs contraintes. Le sol choisi doit être un sol naturel représentatif d'un aquifère (milieu poreux saturé en eau). Par ailleurs, il doit être relativement simple pour assurer la reproductibilité des expériences. Enfin, on doit disposer ou être capable de mesurer un maximum de caractéristiques sur ce sol : composition chimique, granulométrie, forme des grains, aspérités de surface, taille de pores etc... Finalement, notre choix s'est arrêté sur le sable d'Hostun HN34 (Sika, Sifrako).

Pour les colloïdes, il existe plusieurs choix. Nous avons profité de l'opportunité de synthétiser nous même des particules colloïdales modèles de silice. Le contrôle de la synthèse nous permet de maîtriser les propriétés physiques et de surface des particules. Grâce à cette versatilité, on peut effectuer des études expérimentales paramétriques en faisant varier les propriétés des colloïdes indépendamment les unes des autres.

1.4.3.2 Méthodes

La méthode expérimentale utilisée, la dynamique des systèmes consiste à l'injection à l'entrée d'une colonne de milieu poreux de colloïdes selon une fonction connue et à l'analyse de la fonction de sortie ou courbe de percée.

Une caractérisation fine à l'échelle microscopique des colloïdes et du milieu poreux est effectuée pour faire le lien entre les mécanismes qui ont lieu à l'échelle inférieure et le dépôt observé à l'échelle de l'EVR.

Une modélisation cohérente des résultats expérimentaux est développée pour expliquer les mécanismes. En plus de la modélisation « classique » à l'échelle de l'EVR, une modélisation à l'échelle de quelques pores est proposée pour discuter des hypothèses effectuées dans la modélisation à l'échelle supérieure.

L'organisation du manuscrit découle de ce choix méthodologique. La deuxième partie (page 43) est consacrée à la **synthèse et à la caractérisation des colloïdes modèles**. Une étude comparative entre les différentes façons de marquer les colloïdes modèles est menée en conclusion de la partie 2.

La troisième partie (page 79) présente le **dispositif expérimental** des expériences en colonne et les **résultats obtenus** dans les différentes conditions expérimentales testées.

Enfin la quatrième partie (page 135) est consacrée à **la modélisation**. En introduction, une étude bibliographique des modèles existants est établie. Ensuite nous élaborons un modèle macroscopique cohérent pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus en partie 3. Enfin, une modélisation à l'échelle du pore est proposée pour discuter des hypothèses faites à l'échelle de l'EVR.

Partie 2 Synthèse et caractérisation de nanotraceurs

<i>Chapitre 2.1</i>	<i>Introduction</i>	47
<i>Chapitre 2.2</i>	<i>Synthèse des nanotraceurs</i>	49
2.2.1	Synthèse de nanotraceurs de type Stöber	49
2.2.1.1	Principe.....	49
2.2.1.2	Les marqueurs de nanotraceurs.....	51
2.2.1.3	Les particules.....	51
2.2.2	Synthèse de type microémulsion inverse	51
2.2.2.1	Principe.....	51
2.2.2.2	Les marqueurs.....	53
2.2.2.3	Fonctionnalisation de surface des nanotraceurs.....	54
2.2.2.4	Les particules.....	54
<i>Chapitre 2.3</i>	<i>Caractérisation des nanotraceurs</i>	55
2.3.1	Matériel et méthodes	56
2.3.1.1	Propriétés physiques	56
2.3.1.2	Détection du marqueur des nanotraceurs	58
2.3.1.3	Quantification des nanotraceurs.....	59
2.3.1.4	Etude du vieillissement des nanotraceurs	61
2.3.2	Résultats et discussion.....	61
2.3.2.1	Taille des nanotraceurs	61
2.3.2.2	Potentiel zêta des nanotraceurs	65
2.3.2.3	Surface spécifique et masse volumique des nanotraceurs.....	68
2.3.2.4	Rendement des réactions de synthèse des nanotraceurs	68
2.3.2.5	Limites de détection (LD).....	69
2.3.2.6	Vieillissement des nanotraceurs.....	71
2.3.2.7	Représentativité des nanotraceurs.....	73
<i>Chapitre 2.4</i>	<i>Conclusions de la partie 2</i>	75
2.4.1	Etude comparative des nanotraceurs	76
2.4.2	Conclusion et Perspectives	78

Chapitre 2.1 Introduction

Les traceurs particuliers sont des particules naturelles ou synthétiques qui comportent un marqueur permettant leur détection dans différents milieux. Les marqueurs de traceurs particuliers peuvent être radioactifs (Olmez et al., 1994), magnétiques (Wang et al., 2009), composés d'oxyde de terre rare (Zhang et al., 2003), fluorescents (Samuel et al., 2009) etc.... Les champs d'application des traceurs particuliers de taille nanométrique à micrométrique incluent la problématique d'érosion des sols (Zhang et al., 2003), le transport de sédiments (Olmez et al., 1994), l'étude du devenir de colloïdes dans les eaux souterraines (Bradford et al., 2002), mais aussi la lutte anti-contrefaçon (Raccurt et Samuel, 2009) ou la médecine (Barbé et al., 2004). Dans notre étude, nous utilisons des traceurs pour étudier les mécanismes de transport et de dépôt de particules colloïdales dans un sable saturé en eau. Les propriétés essentielles d'un traceur sont :

- la représentativité des particules d'intérêt dans les conditions étudiées et sur toute la durée de l'expérience réalisée
- la détection aisée dans une gamme de concentration pertinente.

En effet, les traceurs doivent présenter les mêmes propriétés qui contrôlent le transport et le dépôt de particules dans les milieux poreux saturés que les colloïdes d'intérêt. Nous avons vu que ces propriétés sont principalement la taille, le potentiel zêta, la masse volumique et la composition chimique (Chapitre 1.3 page 15). Relativement peu d'études comparent le comportement des particules modèles utilisées et des colloïdes naturels d'intérêt (Passmore et al., 2010). Les traceurs doivent également être utilisés dans les mêmes gammes de concentration. Une étape importante dans l'utilisation de traceurs particuliers est donc leur caractérisation précise en termes de propriétés physiques mais aussi en termes de stabilité dans les conditions expérimentales utilisées. Pour obtenir les traceurs les plus représentatifs possibles des particules étudiées, il pourrait suffire d'étudier les particules elles-mêmes. Dans ce cas, se pose le problème de leur détection. Pour les bactéries, on peut les modifier génétiquement pour les rendre fluorescentes, par exemple avec un marquage type *green fluorescent protein* GFP (Passmore et al., 2010) ou utiliser le fait qu'elles se multiplient dans des milieux nutritifs pour les dénombrer (Guine, 2006). Dans de nombreuses études récentes sur le transport de colloïdes dans les milieux poreux, des particules de latex fluorescentes dont la surface a été modifiée sont utilisées comme modèle de colloïdes naturels e.g. (Li et al., 2004). Leur détection dans l'eau se fait par fluorescence. Seules quelques études font appel à des particules de silice pour étudier les mécanismes de transport dans un milieu poreux saturé

(Elimelech et al., 2000; Johnson et al., 1996) ou non saturé (Lenhart et Saiers, 2002). Dans ces études, les particules de silice sont détectées par une mesure d'absorption de la lumière à 350 nm. Depuis une dizaine d'années, des études spécifiques sur le devenir de nanoparticules dans les sols ont été menées en utilisant des milieux poreux modèles comme du sable lavé ou des billes de verre (Nowack et Bucheli, 2007). Les nanoparticules sont détectées par spectrométrie UV/Visible (Lecoanet et al., 2004) ou par analyse élémentaire (Fang et al., 2009). Si les méthodes de détection optique comme la fluorescence, l'absorption de la lumière dans le visible sont assez sensibles dans l'eau pure et dans des milieux modèles lavés et purifiés, elles montrent leurs limites dans des milieux naturels. Les analyses élémentaires présentent l'intérêt d'être très sensibles et spécifiques, cependant elles ne peuvent pas être utilisées directement pour détecter des particules dans un milieu de même composition (suivre des particules de silice dans un sable en quartz ou des colloïdes argileux dans un sol naturel contenant de l'argile).

Il nous a donc semblé pertinent de disposer de particules marquées, dont on maîtrise les propriétés essentielles comme la taille et les propriétés de surface et dont le marqueur peut être adapté comme traceurs de particules colloïdales. Dans la littérature, les particules modèles utilisées pour étudier les mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les milieux poreux saturés sont très souvent des particules de latex fluorescentes. Ces particules peuvent représenter de bons analogues de colloïdes naturels organiques mais si elles sont commerciales, l'utilisateur dispose de peu de marge de manœuvre dans le contrôle et le choix des propriétés physiques, des concentrations et des types de marqueurs. Dans notre étude, nous avons synthétisé des nanoparticules de silice marquées, que nous appellerons par la suite « nanotraceurs ». Ces particules sont une alternative aux particules de latex et sont plus adaptées pour représenter des analogues de colloïdes naturels minéraux. Les nanotraceurs sont synthétisés par des méthodes sol-gel présentées ci après et le marqueur est inséré dans les nanoparticules de silice lors de la synthèse. Nous avons utilisé plusieurs types de marqueurs : fluorescents, radioactifs ou chimiques pour lesquels la voie de synthèse des nanoparticules de silice a dû être adaptée. Théoriquement, la taille des nanoparticules peut être contrôlée lors de la synthèse. Les propriétés de surface des nanotraceurs, comme le potentiel zêta ou l'hydrophobicité sont contrôlées par des groupements fonctionnels greffés sur leur surface (Samuel et al., 2009) pendant la synthèse.

Dans le premier chapitre de cette partie nous détaillons les voies de synthèse de nanotraceurs que nous avons utilisés. Dans un deuxième chapitre nous présentons les caractérisations que nous avons effectuées sur les différents traceurs. Enfin, nous concluons

par une étude comparative des différents types de marqueurs de nanotraceurs vis-à-vis des propriétés essentielles des traceurs.

Chapitre 2.2 Synthèse des nanotraceurs

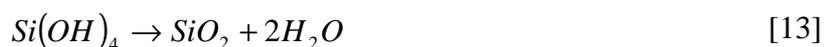
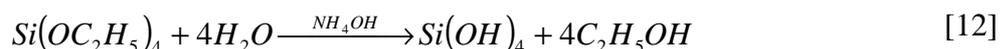
Seules les méthodes de synthèses de nanoparticules (NPs) de silice utilisées dans ce travail de thèse sont décrites ci après. Pour une description plus générale des méthodes de synthèse de NPs de silice, on pourra se référer par exemple aux thèses d' El Hawi (2009) ou de Samuel (2009) ou à des ouvrages de référence comme Brinker et Scherer (1990) pour la synthèse sol-gel. Les lecteurs peu intéressés par les méthodes de synthèse sol-gel de NPs de silice peuvent se rendre directement Chapitre 2.3 (page 55) sur la caractérisation des nanotraceurs ou Partie 3 (page 81) sur le transport de colloïdes en milieu poreux.

2.2.1 Synthèse de nanotraceurs de type Stöber

2.2.1.1 Principe

La méthode de synthèse de NPs de silice de type « Stöber » (Stöber et al., 1968) est une méthode de synthèse sol-gel (Brinker et Scherer, 1990) qui comporte deux étapes :

- l'hydrolyse d'un précurseur de la silice, le tetraéthoxysilane ou tetraéthyl orthosilicate (TEOS) catalysée par l'ammoniaque NH_4OH selon l'équation [12]
- la condensation des espèces dans un milieu eau/éthanol selon l'équation [13].



La taille des objets formés est fortement dépendante de la concentration des réactifs. Ainsi, la taille des nanoparticules formées peut être contrôlée lors de la synthèse par les concentrations en eau et en ammoniac (Figure 21). La méthode de Stöber a conduit au développement d'une famille de méthodes dérivées dites « Stöber modifiée » qui s'appuient sur le même principe de base pour la synthèse de nanoparticules de silice mais avec modification des paramètres expérimentaux.

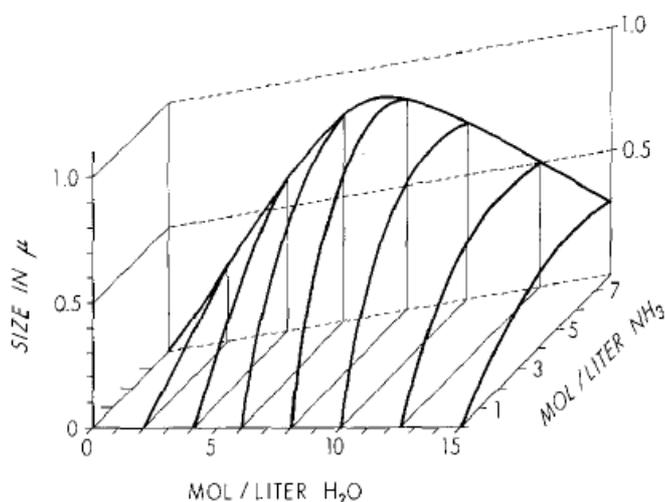


Figure 21 : Taille des particules de silice en fonction de la concentration d'eau et d'ammoniaque ($[TEOS]=0.28\text{ M}$) d'après (Stöber et al., 1968).

Dans notre cas, nous avons utilisé une synthèse dite « Stöber modifiée » où une molécule organique fluorescente comportant un groupement isothiocyanate (Figure 22) est introduite avec le TEOS avant les étapes d'hydrolyse et condensation (Ow et al., 2005).

Le principe de la synthèse est le suivant :

- Préparation d'une solution S1 : fluorophore avec liaison isothiocyanate + (3-Aminopropyl)triméthoxysilane (APS) + Ethanol anhydre + TEOS. Agitation 1h : l'APS réagit via son groupement amine avec le groupement isothiocyanate du fluorophore pour créer une liaison covalente. On obtient ainsi un fluorophore fonctionnalisé par un précurseur sol-gel qui participera à la formation du réseau de SiO_2 lors de l'hydrolyse-condensation: le colorant se trouvera alors lié par une liaison covalente dans le réseau de silice.
- Préparation d'une solution S2: Ethanol + eau désionisée (EDI, résistance $R > 18\text{ M}\Omega$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, Millipore Bedford, MA) + ammoniaque
- Ajout de S2 dans S1 et agitation 4h.

La solution obtenue est ensuite lavée pour éliminer les traces de réactifs. Le lavage consiste en 3 cycles de centrifugation-dispersion dans l'éthanol (jusqu'à ce que le surnageant soit clair). Le dernier culot est finalement dispersé dans 100 mL d'eau distillée et constitue la suspension mère.

Un des avantages de ce type de synthèse est la liaison covalente du marqueur fluorescent avec la matrice de silice grâce au groupement isothiocyanate. La contrepartie à la formation

de cette liaison chimique robuste est le choix relativement restreint du fluorophore. En effet, tous les fluorophores ne contiennent pas de groupement isothiocyanate.

2.2.1.2 Les marqueurs de nanotraccurs

Dans notre cas, nous avons utilisé les molécules organiques de la Figure 22 : fluorescéine isothiocyanate (FITC) et rhodamine B isothiocyanate (RBITC).

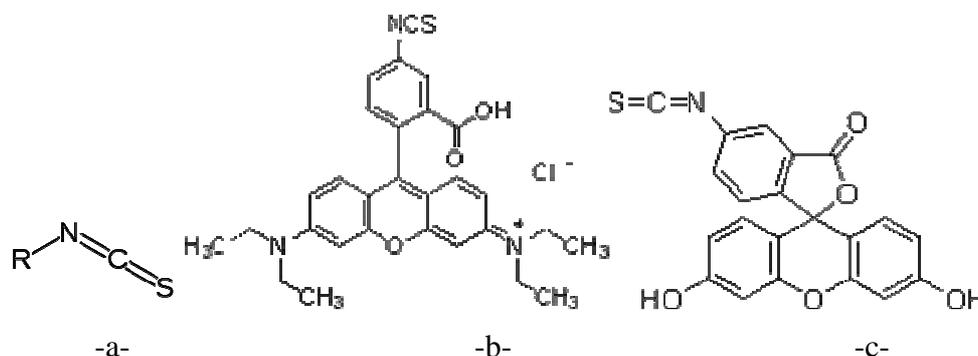


Figure 22 :-a- Groupement isothiocyanate, -b- rhodamine B isothiocyanate et -c- fluorescéine isothiocyanate.

2.2.1.3 Les particules

Six synthèses de nanoparticules ont été réalisées en suivant le principe « Stöber modifié » avec l'incorporation d'un fluorophore avec groupement isothiocyanate. La taille des nanoparticules synthétisées est contrôlée en faisant varier les concentrations d'eau et d'ammoniaque dans la solution S2. En augmentant la quantité d'ammoniaque, on obtient des particules plus grosses. Parmi sept lots de nanoparticules, cinq ont été marquées avec de la FITC et deux avec de la RBITC. Le détail des protocoles est donné en annexe (annexe A1 page 215). Les caractérisations de ces particules et notamment la mesure de leur taille sont détaillées dans le Chapitre 2.3 page 55. Pour les 7 lots de particules, le pic de la distribution de taille est situé à 80, 110, 260, 450, 660 et 680 nm (Tableau 3).

Pour tester d'autres marqueurs, nous avons utilisé un autre type de synthèse, dite par microémulsion inverse, qui permet une plus grande versatilité dans le choix du marqueur. Cette méthode est détaillée ci après.

2.2.2 Synthèse de type microémulsion inverse

2.2.2.1 Principe

Les microémulsions sont des phases liquides dispersées obtenues en mettant en contact de l'eau et de l'huile en présence d'un surfactant et éventuellement d'un co-surfactant. Des

particules de silice sphériques peuvent être synthétisées par voie sol-gel en ajoutant un alkoxyde de silice, par exemple le TEOS, à une microémulsion inverse ou microémulsion eau dans huile (Esquena et al., 1997; Yamauchi et al., 1989). Le TEOS diffuse à partir de la phase organique vers les microgouttelettes d'eau de l'émulsion où l'hydrolyse (équation [12]) peut avoir lieu, suivie de la phase de condensation (équation [13]). Des espèces dissoutes à l'intérieur des microgouttelettes d'eau avant l'ajout de TEOS peuvent être encapsulées à l'intérieur des nanoparticules lors de leur formation (Finnie et al., 2007). C'est ce principe qui a été utilisé pour encapsuler différents marqueurs hydrophiles.

Un des avantages de cette méthode pour notre application vient du grand choix de marqueurs disponibles que l'on peut insérer dans les microgouttelettes d'eau pendant la synthèse. Particulièrement, les nanoparticules synthétisées par microémulsion inverse peuvent servir de vecteur de médicaments en encapsulant la molécule active du médicament dans une particule de silice (Barbé et al., 2004). Le médicament est ensuite délivré à partir de la nanoparticule à une vitesse qui dépend de la porosité de la couche de silice l'entourant. Dans notre cas, cela devient toutefois un inconvénient car on peut s'attendre à une libération du marqueur des nanotraceurs de silice ainsi synthétisé. D'autant plus que, contrairement à la méthode dite « Stöber modifiée » avec la FITC et la RBITC décrite dans le paragraphe précédent, le marqueur n'est pas lié de façon covalente. Cet aspect sur la stabilité du marqueur sera plus amplement discuté dans la section sur le vieillissement de nos nanotraceurs (paragraphe 2.3.2.6, page 71). Malgré cet inconvénient, cette approche fonctionne particulièrement bien pour des particules ayant des tailles comprises entre 30 et 60 nm, produisant des particules de silice avec une dispersion en taille remarquablement faible. En revanche, une limitation importante doit être soulignée : l'utilisation de grandes quantités de surfactant (masse de surfactant plusieurs fois supérieure à celle de la silice) implique de très lourdes étapes de lavage (Hartlen et al., 2008). Un avantage de ce type de synthèse est la possibilité de greffer des groupements fonctionnels à la surface des nanotraceurs, directement lors de leur synthèse. Le greffage est effectué grâce à un agent de couplage silane. L'agent de couplage contient un groupe ethoxysilane qui réagit à la surface des particules avec un groupement fonctionnel R (Figure 23). La formule générale d'un trialkoxysilane est $R-(CH_2)_n-Si-(OC_nH_{2n+1})_3$.

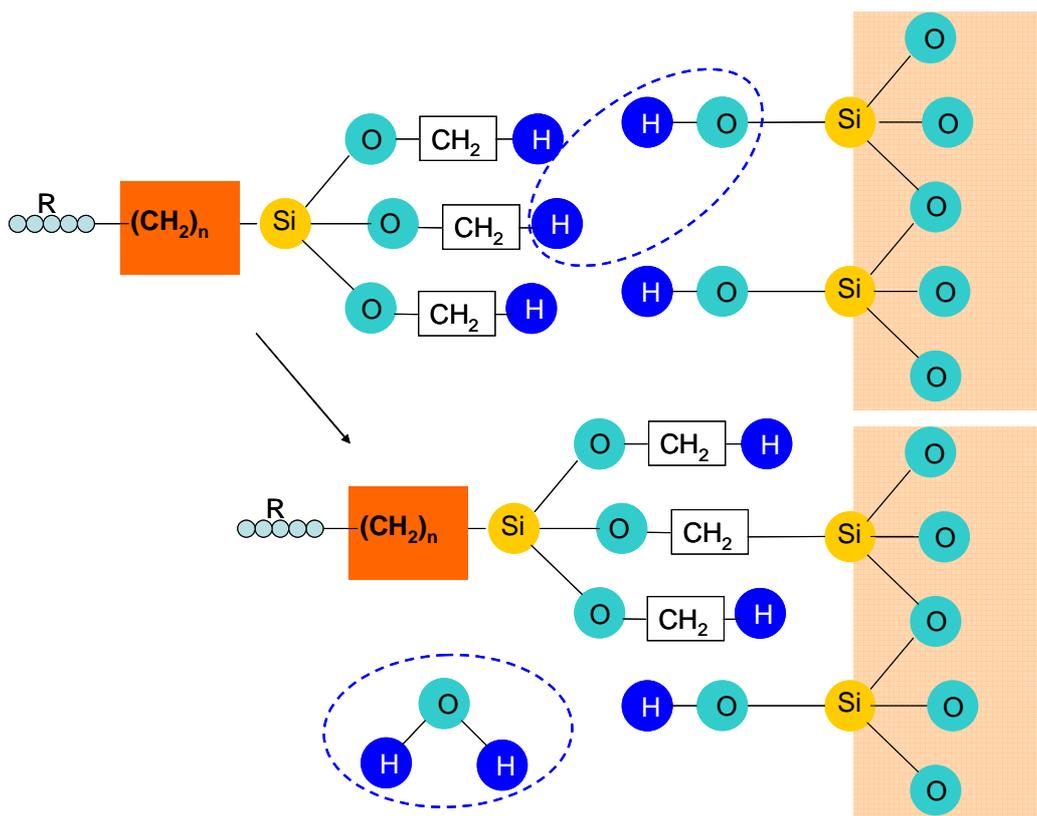


Figure 23 : Fonctionnalisation d'une surface de silice avec un trialkoxysilane.

Les fonctions greffées (R) à la surface des nanotraceurs changent leur caractère hydrophile ou hydrophobe et leur réactivité.

Dans les synthèses que nous avons effectuées, la phase organique de la microémulsion est constituée de cyclohexane, la phase aqueuse est de l'EDI mélangée avec le marqueur hydrophile. Le surfactant est le triton X100 et le co-surfactant est l'hexanol anhydre. Tous ces composants sont mélangés et agités quelques minutes pour former la microémulsion. Le TEOS est ensuite ajouté avec l'hydroxyde d'ammonium qui joue le rôle de catalyseur de la réaction d'hydrolyse. Théoriquement, la taille des nanoparticules formées dépend de la taille des microgouttelettes de l'émulsion et de la quantité d'ammoniaque. A la fin de la synthèse, l'émulsion est cassée par l'ajout d'éthanol. Le milieu réactionnel est ensuite lavé. Le lavage consiste en 3 cycles de centrifugation-dispersion des nanotraceurs dans l'éthanol (jusqu'à ce que le surnageant soit clair). Le dernier culot est finalement dispersé dans de l'eau distillée et constitue la suspension mère.

2.2.2.2 Les marqueurs

Parmi les marqueurs utilisés en synthèse de type microémulsion inverse, nous avons utilisé un marqueur fluorescent, le 5,10,15,20-Tetrakis(1-méthyl-4-pyridinio)porphyrin

tetra(p-toluenesulfonate) ou par simplification tetraporphyrine (Figure 24), un marqueur chimique, l'argent et un marqueur radioactif émetteur gamma ^{110m}Ag .

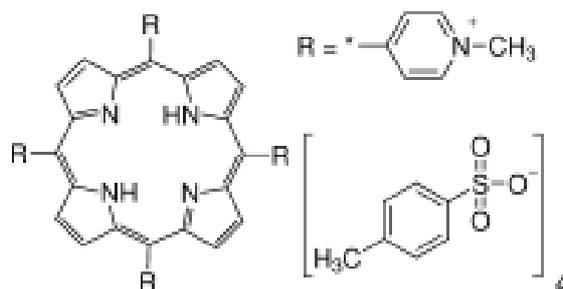


Figure 24 : Formule de la 5,10,15,20-Tetrakis(1-méthyl-4-pyridinio)porphyrin tetra(p-toluenesulfonate) ou tetraporphyrine.

Le détail des protocoles expérimentaux de synthèse de nanoparticules est donné en annexe (annexe A1 page 215). Pour les nanoparticules marquées à l'argent stable et radioactif, le protocole est inspiré des travaux de Viger et al (2008). Dans la microémulsion, on introduit une solution de nitrate d'argent et de l'hydrazine qui réduit l'Ag(I) en Ag(0) à l'intérieur des microgouttelettes formant des nanoparticules d'Ag(0). Le TEOS et l'hydroxyde d'ammonium sont ensuite ajoutés pour former la coquille de silice autour de ce cœur d'argent.

2.2.2.3 Fonctionnalisation de surface des nanotraccurs

Lors d'une synthèse de nanotraccurs marqués à la tetraporphyrine, nous avons ajouté la molécule (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane pour en modifier le potentiel zêta. L'effet attendu avec cette molécule est l'augmentation de la valeur du potentiel zêta.

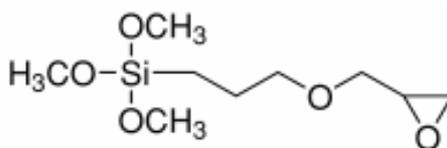


Figure 25 : Formule du (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane.

2.2.2.4 Les particules

Nous avons synthétisé sept lots de nanotraccurs en microémulsion inverse dédiés à l'étude du transport dans un sable saturé en eau. Sur les sept lots, six contiennent des particules non fonctionnalisées et un contient des particules fonctionnalisées avec le groupement glycidoxy-. Les six lots non fonctionnalisés sont répartis en 3 marqueurs (tetraporphyrine, Ag(0), $^{110m}\text{Ag}(0)$) fois deux tailles différentes (environ 30 nm et 100 nm).

Tableau 3 : Lots de particules synthétisées.

nom de la synthèse	type de synthèse	marqueur	fonctionnalisation de surface
F80	Stöber modifié	FITC	
F110	Stöber modifié	FITC	
R260	Stöber modifié	RBITC	
F450	Stöber modifié	FITC	
R480	Stöber modifié	RBITC	
F620	Stöber modifié	FITC	
F660	Stöber modifié	FITC	
P30	Microémulsion	tetraporphyrine	
P100	Microémulsion	tetraporphyrine	
Ag30	Microémulsion	Ag(0),	
Ag170	Microémulsion	Ag(0),	
γ 30	Microémulsion	$^{110m}\text{Ag}(0)$	
γ 100	Microémulsion	$^{110m}\text{Ag}(0)$	
P100G	Microémulsion	tetraporphyrine	glycidoxy-

Chapitre 2.3 Caractérisation des nanotraceurs

Les particules comportant un cœur d'argent radioactif ont été synthétisées et manipulées dans une Installation Classée Pour l'Environnement (ICPE). Le seul outil de caractérisation présent dans l'ICPE est une balance de précision (Metler At261). La seule autre caractérisation effectuée sur un lot de particules radioactives (γ 100) est de l'imagerie MET qui nécessite très peu de particules. En effet, la grille MET et son échantillon présentaient une activité gamma sous les seuils réglementaires qui permettent de sortir du matériel de l'ICPE.

Pour toutes les particules (non radioactives) qui ont été utilisées dans des expériences colonnes, nous avons caractérisé les propriétés qui contrôlent les mécanismes de transport : principalement taille, concentration et potentiel zêta. Pour certaines particules d'intérêt, plus de caractérisations ont été faites dans un but comparatif. Le Tableau 4 résume les caractérisations faites sur chacun des lots de particules.

Tableau 4 : Résumé des caractérisations effectuées sur les nanotraceurs (DLS : *dynamic light scattering*, MET : microscope électronique en transmission, FI : force ionique, surface spécifique par le modèle BET, LD : limite de détection, CPS : *Centrifuge particle size*). Le vieillissement est défini ici par la modification de propriétés des particules (taille et marquage) avec le temps.

Particules synthétisées	Taille	Potentiel zêta en fonction de	Masse volumique	Rendement	LD	Vieillessement
F80	DLS	pH			eau, sable	
F110	DLS	pH, FI	BET	de silice, de marqueur	eau, sable	de la taille
R260	DLS	pH, FI	BET, CPS	de silice	eau, sable	de la taille
F450	DLS	pH, FI		de silice	eau, sable	de la taille
R480	DLS	pH			eau, sable	
F620	DLS	pH, FI	BET		eau, sable	
F660	DLS	pH, FI	CPS	de silice	eau, sable	de la taille
P30	DLS	pH			eau, sable	
P100	DLS	pH				
Ag30	MET	pH		de silice, de marqueur		du marqueur
Ag170	DLS MET	pH		de silice, de marqueur	eau, sable	du marqueur
γ 30				de silice, de marqueur		du marqueur
γ 100	MET			de silice, de marqueur	eau, sable	du marqueur
P100G	DLS	pH				

2.3.1 Matériel et méthodes

2.3.1.1 Propriétés physiques

La taille des particules a été mesurée systématiquement par diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) (Nano ZS, Malvern Instrument). La suspension mère des nanotraceurs est placée dans un bac à ultrasons (Retsch, ur1) pendant 3 minutes puis un échantillon est prélevé et dilué par 100 avec de l'EDI pour la mesure de taille. Le principe est fondé sur le mouvement Brownien des particules dans leur solvant. Si l'échantillon contenant les particules est éclairé par une source laser, l'intensité de la lumière rétrodiffusée fluctue à une vitesse qui dépend du coefficient de diffusion des particules. Il est alors possible de

calculer le diamètre hydrodynamique de la particule avec la loi de Stokes-Einstein (équation [14]). Les mesures ont été effectuées dans l'EDI en utilisant l'indice de réfraction de la silice de 1,544.

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\mu d_p} \quad [14]$$

où D_0 [$L^2 T^{-1}$] est le coefficient de diffusion d'une particule, k_B la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$), T [°C] est la température, μ [$M L^{-1} T^{-1}$] est la viscosité dynamique du fluide dans lequel sont dispersées les particules et d_p [L], le diamètre hydrodynamique de la particule.

Les nanoparticules marquées à l'argent ont été également observées en MET (JEOL 2000FX) afin d'observer leur morphologie. Des analyses élémentaires EDS (*Energy dispersive Spectrometry*) ont été effectuées sur certaines particules. L'analyse des images MET permet également de déterminer le diamètre géométrique des particules. Pour cela, cinq images MET représentant respectivement 99, 151 et 161 particules Ag30, Ag170 et γ 100 ont été analysées avec le logiciel ImageJ 1.40g. L'analyse consiste à mesurer les diamètres géométriques des particules et des cœurs d'argent en utilisant des seuils en niveau de gris correspondant à la limite entre le fond de l'image et la particule de silice et entre les particules de silice et le cœur d'argent. Le logiciel ImageJ permet ensuite de mesurer l'aire des objets ainsi isolés en pixel².

Le potentiel zêta des nanoparticules a été mesuré en utilisant un zétamètre (Nano ZS, Malvern Instrument). La solution mère des nanotraceurs est dispersée aux ultrasons pendant 3 minutes puis un échantillon est prélevé et dilué 100 fois dans l'EDI et injecté dans une cellule de mesure pour potentiel zêta qui comporte deux électrodes de cuivre à travers lesquelles un champ électrique peut être appliqué à la solution contenant des particules. Les particules dont la surface est chargée, sont soumises au champ électrique et migrent vers l'électrode de charge opposée avec une vitesse proportionnelle à la valeur de leur potentiel zêta. La vitesse est mesurée avec des sources laser et convertie en potentiel zêta par l'équation de Henry et l'approximation de Smoluchowski (équation [6] page 14).

La taille et le potentiel zêta des particules ont été mesurés à différentes valeurs de pH et de force ionique. Pour cela, des volumes de HCl 0.1M, NaOH 0.1M et NaCl 1.5M ont été ajoutés par un titreur automatique (Autotitrator mpt-2, Malvern Instruments) dans la cellule de mesure. Pour le pH, les titrages sont effectués en deux fois en partant d'un pH neutre : vers les pH acides et vers les pH basiques pour minimiser la force ionique de l'échantillon. L'auto-

titreur contient une sonde pH et un conductimètre. La sonde pH est étalonnée avant chaque mesure dans la gamme de pH testée (valeurs des étalons 4.02, 6.87 et 9.18). La force ionique en NaCl est calculée à partir de la mesure de conductivité ; la relation entre conductivité et concentration en NaCl a été déterminée expérimentalement et est linéaire. Le potentiel zêta des particules marquées à l'argent a été comparé à celui de nanoparticules (NPs) d'argent commerciales (Sigma Aldrich 658804) mesuré dans les mêmes conditions. Comme ces NPs d'argent sont initialement dispersées dans de l'éthylène glycol, elles ont subi trois cycles de lavage constitué d'une centrifugation (15 min à 8500 tr.min⁻¹) et d'une dispersion dans l'EDI.

La surface spécifique des particules a été mesurée par adsorption d'azote en utilisant le modèle BET. Un échantillon de nanotraceur est placé dans un porte-échantillon, lui-même placé dans un Dewar d'azote liquide, puis dégazé à 105°C pendant 16 heures. La mesure se déroule ensuite à basse température pendant environ 20 minutes.

Pour mesurer la masse volumique des particules, nous avons utilisé une méthode de sédimentation différentielle (CPS, Instrument Europe). La vitesse de sédimentation des particules est mesurée par un faisceau laser. Cette vitesse dépend de la taille et de la masse volumique de la particule selon la loi de Stokes (équation [15]).

$$v_{sed} = \frac{(\rho_f - \rho_p)gd_p^2}{18\mu} \quad [15]$$

où v_{sed} [L T⁻¹] est la vitesse de sédimentation, ρ_f et ρ_p sont les masses volumiques du fluide et de la particule [M L⁻³] et g [L T⁻²] est l'accélération de la pesanteur.

2.3.1.2 Détection du marqueur des nanotraceurs

Les nanotraceurs sont détectés grâce à leur marqueur. Les particules fluorescentes sont détectées avec un spectrophotomètre (Edinburgh Instrument, FLS920). Les longueurs d'onde des maxima d'excitation et d'émission des particules marquées à la FITC, RBITC et à la tetraporphyrine sont résumées dans le Tableau 5 et les spectres sont représentés Figure 26

Tableau 5 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission des particules fluorescentes.

Particules marquées à la...	FITC	RBITC	tetraporphyrine
λ (excitation) (nm)	487	561	420
λ (émission) (nm)	513	583	720

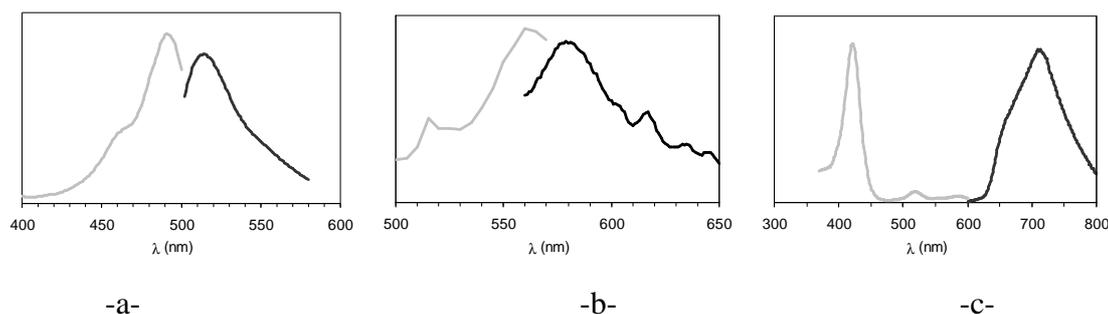


Figure 26 : Spectres d'excitation (en gris) et d'émission (en noir) de particules marquées à la -a- FITC, -b- RBITC et -c- tetraporphyrine.

Les particules marquées à l'argent stable (Ag30 et Ag170) sont détectées grâce à leur cœur par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (ICP-MS 4500, Hewlett Packard). L'ICP-MS est calibré pour la mesure d'argent avec des dilutions massiques d'un étalon de AgNO_3 par une solution de HNO_3 suprapure pour analyses (Prolabo, VWR, France) à 0.02 M. Pour mesurer la quantité d'argent dans un échantillon de nanotraceurs Ag30 ou Ag170, on le dilue dans une solution d' HNO_3 suprapur pour obtenir une suspension dont la concentration en argent estimée est dans la gamme des étalons et dont la concentration en HNO_3 est de 0.02 M. Cette solution est agitée pendant 48 heures au turbula (3D-Turbula WAB) pour permettre à la solution d'acide nitrique d'oxyder l'argent métal en ions Ag^+ détectables par ICP-MS. L'échantillon est ensuite directement introduit dans l'ICP-MS pour analyse.

Les particules marquées à l'argent radioactif (γ 30 et γ 100) sont détectées par mesure gamma-métrique, corrigée par la décroissance radioactive. Le compteur gamma est calibré avec une solution étalon d' $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (AG110LLSB45, Areva).

2.3.1.3 Quantification des nanotraceurs

La masse de nanotraceurs synthétisées M_o a été déterminée à la fin des cycles de nettoyage par centrifugation-redispersion. Pour cela, 4 aliquotes de 1 mL de la solution mère sont pesés avec une balance de haute précision (At261, Metler) avant et après évaporation dans une étuve (90 °C) pendant 5 heures. On définit :

- la masse moyenne d'argent par masse de particules η_L (équation [16]),

$$\eta_L = \frac{ML_s}{M_o} \quad [16]$$

où ML_S (mg) est la quantité de marqueur restant dans les particules après la synthèse et les cycles de nettoyage,

- le rendement en marqueur de la synthèse $\eta_{marqueur}$ (équation [17]), défini comme la quantité relative de marqueur restant dans les particules après la synthèse et les étapes de lavage par centrifugation,

$$\eta_{marqueur} = \frac{ML_S}{ML_O} = \frac{ML_O - ML_W}{ML_O} = 1 - \frac{ML_W}{ML_O} \quad [17]$$

où ML_O (mg) est la quantité de marqueur utilisé pour la synthèse et ML_W (mg) est la quantité de marqueur mesuré dans les surnageants des centrifugations pendant les étapes de lavage,

- Le rendement en silice de certaines synthèses a également été mesuré. Il correspond à la quantité relative de TEOS qui a effectivement réagi pendant la synthèse en supposant qu'une mole de TEOS donne une mole d'oxyde de silice.

Les particules sont quantifiées grâce à la calibration de l'appareil de détection : spectrophotomètre, ICP-MS, et compteur γ .

Pour les particules fluorescentes, la calibration est faite avec des dilutions successives de la solution de nanotraceurs elle-même. On obtient ainsi une quantification relative. Connaissant la concentration massique de la solution mère, on peut obtenir une concentration absolue des dilutions successives. Pour mesurer le rendement en marqueur $\eta_{marqueur}$, pour les particules fluorescentes, les surnageants sont pesés après chaque centrifugation et un échantillon en est prélevé pour y déterminer la quantité de marqueur qui n'a pas été incorporé à l'aide d'étalons qui sont des solutions de marqueurs libres dilués dans l'éthanol. On détermine ainsi ML_W . On notera que ML_S ne peut pas être mesuré directement pour les particules fluorescentes car, le pic du signal d'un fluorophore varie selon la matrice dans lequel il se trouve (eau, éthanol, silice amorphe constituant les particules, etc.).

L'ICP-MS est calibré avec des solutions étalon d'argent et permet de mesurer directement la concentration en argent dans les particules. Ainsi, ML_S est directement mesuré. Pour cela, un aliquote de la solution mère est diluée 1000 fois dans de l'acide nitrique à 0.02 M et agité pendant 48 heures, puis introduit dans l'ICP-MS. Comme pour les particules marquées à l'argent stable, le compteur gamma permet de mesurer directement l'activité des particules ML_S .

Les limites de détection (LD) des particules dans le sable et dans l'eau ont été déterminées pour certains lots de particules et définies égales à trois fois le bruit de fond. Pour

déterminer le bruit de fond engendré par le sable, quatre flacons contenant des mélanges de sable d'Hostun (chapitre 3.2.1 page 85 pour plus de détails) et de l'EDI ont été préparés avec des rapports masse de sable sur volume d'eau (m/v) variant entre 0 et 1 g. cm⁻³. Les flacons ont été vigoureusement agités (3D-Turbula WAB) pendant 4 heures. Après 10 secondes de décantation, un échantillon est prélevé dans le surnageant et analysé par ICP-MS ou fluorescence. La fluorescence naturelle du sable et sa concentration en argent varient linéairement avec le rapport m/v. Pour les particules marquées à l'argent radioactif, une autre méthode a été utilisée pour prendre en compte le fait que les particules marquées à l'argent radioactif peuvent être mesurées directement "dans" le sable sans en avoir été extraites. Pour cela, une colonne de sable a été remplie de façon homogène et l'activité naturelle gamma du sable a été mesurée à l'aide d'un banc gamma (voir chapitre 3.2.2 page 92 pour plus de détails).

2.3.1.4 Etude du vieillissement des nanotraceurs

Deux types de tests de vieillissement ont été effectués sur les nanotraceurs. Le premier consiste à déterminer l'évolution de la distribution de taille des particules dans le temps. A l'aide d'un suivi de ce paramètre à différentes dates et jusqu'à plusieurs mois après la synthèse.

Le second type de test consiste à vérifier que le marqueur des particules reste bien dans les particules. Particulièrement, comme il n'y a pas de liaison covalente entre la matrice de silice et les cœurs d'argent, on peut craindre une libération progressive de l'argent sous forme dissoute (Viger et al., 2008). Ce type de test a donc été réalisé sur les particules marquées à l'argent stable et radioactif. La fraction dissoute d'argent est mesurée dans la solution mère. Pour cela, un échantillon de la solution mère est prélevé à différentes dates après la synthèse et centrifugé avec des tubes d'ultrafiltration (vivaspin, Sartorius Stedim Biotech) dont le seuil est 3000 Daltons, ce qui correspond à environ 2 nm. La concentration en argent dissous [Ag]_{aq} du filtrat est analysée directement en ICP-MS pour les particules marquées à l'argent stable et au compteur gamma pour les particules radioactives.

2.3.2 Résultats et discussion

2.3.2.1 Taille des nanotraceurs

Les deux types de nanotraceurs marqués à l'argent stable et un type de particules marquées à l'argent radioactif (γ 100) ont été observés en MET (Figure 27). Les diamètres moyens des particules γ 100, Ag30 et Ag170 sont respectivement 72, 32 et 87 nm. Les images

montrent que certaines particules de silice contiennent un cœur d'argent. La proportion de particules avec cœur d'argent est plus importante pour les plus petites particules (Figure 27 – a-). Ceci s'explique par le fait que lors de la synthèse des particules, les cœurs d'argent sont fabriqués en premier dans les microgouttelettes de l'émulsion. Lorsque ces cœurs sont trop lourds, ils ont tendance à sédimenter et donc à sortir de la microgouttelette d'eau. Dans ce cas, qui est plus fréquent pour les plus grosses particules, les particules finales synthétisées sont des particules de silice sans cœur d'argent.

Les analyses EDS effectuées sur des particules avec cœur d'argent montrent que le pourcentage atomique varie entre 36 et 56 % pour la silice et entre 42 et 57% pour l'argent concernant les nanotraccurs Ag170. Pour les particules Ag30, les atomes de silice représentent entre 96 et 97% et ceux d'argent entre 3 et 4%.

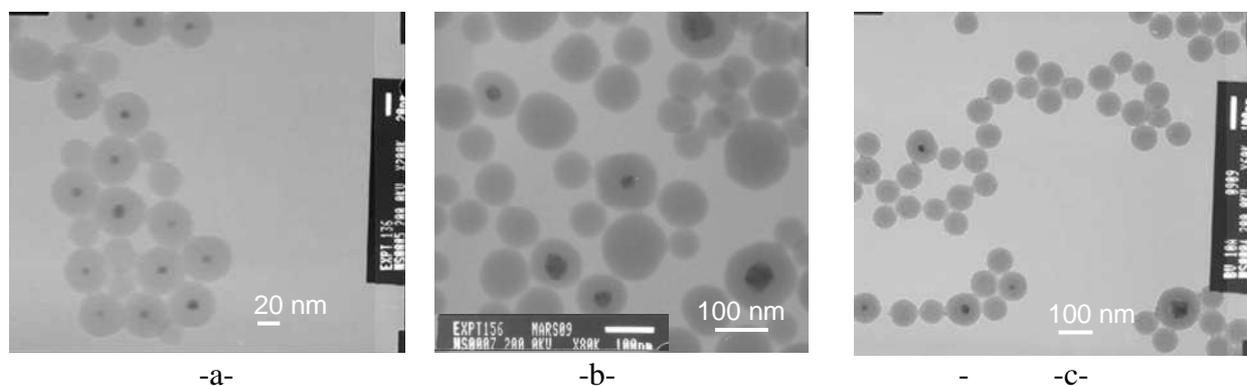


Figure 27 : Images MET des particules marquées à l'argent stable : -a-Ag30 –b-Ag170 et à l'argent radioactif –c- γ 100.

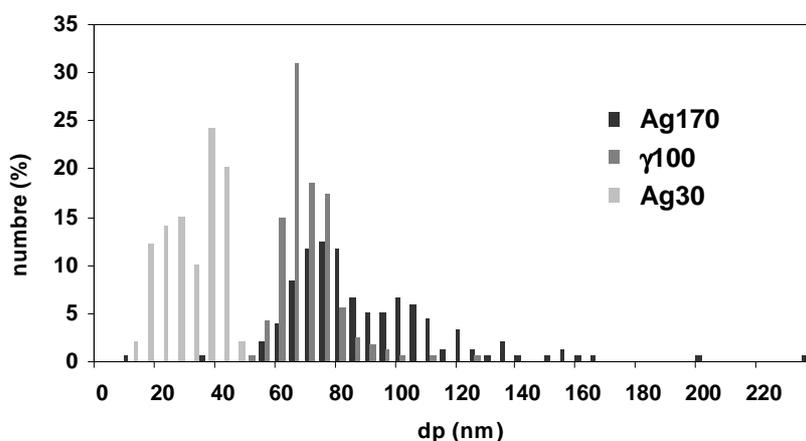


Figure 28 : Diagrammes des distributions relatives de taille des particules marquées à l'argent observées en microscopie électronique en transmission.

Le logiciel ImageJ permet de mesurer l'aire en pixel² des particules. En considérant que les particules sont sphériques et donc que leur image en 2D est un disque, nous avons représenté la distribution des diamètres géométriques correspondant sur la Figure 28. L'ordonnée du diagramme représente le pourcentage de particules pour chaque classe de 5 nm. Il faut noter que le diamètre géométrique mesuré par analyse d'image est différent du diamètre hydrodynamique mesuré par DLS comme l'illustre la Figure 29. Le diamètre hydrodynamique est plus élevé que le diamètre géométrique. Cette tendance a déjà été relevée dans la littérature pour des particules de TiO₂ (Fatisson et al., 2009), de latex (Martínez et al., 2005), de fer (He et al., 2009) ou de bore (Liu et al., 2009). Le diamètre hydrodynamique inclut le diamètre géométrique et la couche de contre-ions qui est proche de la surface de la particule, ce qui peut expliquer partiellement la disparité des résultats selon la méthode de mesure (Malvern-Instrument, 2010). D'autant plus que dans les conditions utilisées pour mesurer la taille des particules en DLS (eau distillée), la couche de contre-ions est plus étendue qu'avec une force ionique plus élevée. Comme la méthode DLS est appliquée à des particules en suspension (voie liquide), le rayon hydrodynamique est considéré comme plus pertinent pour les études de transport dans les eaux souterraines (He et al., 2009). Dans la suite, nous nous sommes concentrés sur la mesure de taille par DLS.

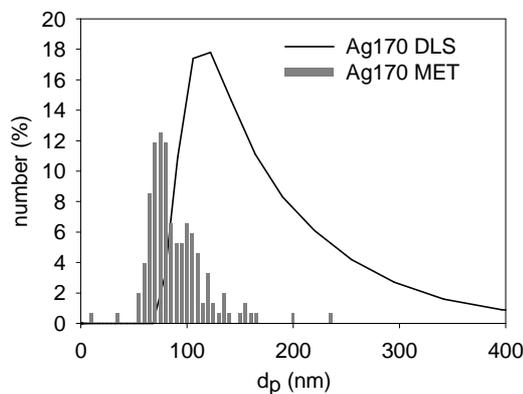


Figure 29 : Comparaison des mesures de diamètre géométrique (MET) et hydrodynamique (DLS) dans le cas des particules Ag170.

Les distributions de taille des particules fluorescentes ont été mesurées par DLS. Dans un souci de clarté, nous avons présenté les distributions de tailles des lots de particules fluorescentes sur deux graphiques (avec des échelles log en abscisse voir Figure 30). Les particules du graphique de gauche seront utilisées séparément dans des expériences en

colonne (Chapitre 3.3 page100) et les particules du graphique de droite seront utilisées en mélangeant 2 types de particules (Chapitre 3.4 page 117).

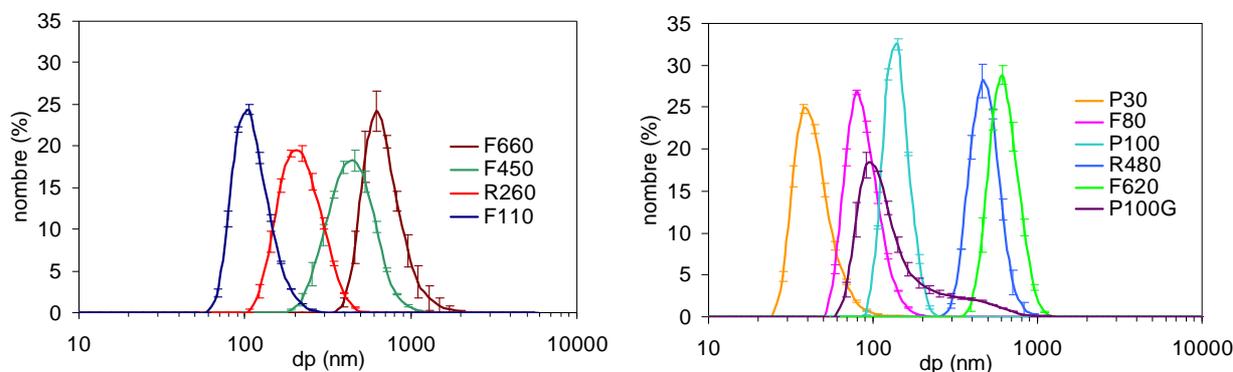


Figure 30 : Distributions de taille des nanotraccurs fluorescents mesurées par DLS.

Tableau 6 : Caractéristiques des distributions de taille des particules (modèle EMG).

Synthèse	centre (nm)	M^1	$\Delta dp_{1/2}$ (nm)	Asym50	r^2
F80	80.0	96.2	39.8	1.68	0.998
F110	101	125	54.9	1.72	0.998
R260	204	252	138	1.59	0.992
F450	438	513	309	1.35	0.995
R480	472	513	220	1.2	0.998
F620	615	674	278	1.36	0.997
F660	617	763	341	1.79	0.999
P30	37.2	50.3	22.3	1.77	0.998
P100	135	147	53	1.34	0.997

Pour caractériser les distributions de taille, nous avons ajusté une équation de type EMG (*exponential modified gaussian*, équation [18]) sur chacune d'elles dont nous avons extrait les paramètres suivants (Tableau 6) :

- L'abscisse du pic (centre)
- Le moment d'ordre 1 de la courbe (M^1)
- La largeur à mi hauteur ($\Delta dp_{1/2}$)
- Le coefficient d'asymétrie à mi hauteur
- Le coefficient de corrélation entre le modèle et les points expérimentaux

$$y = \frac{a_0}{2a_3} \exp\left(\frac{a_2^2}{2a_3} + \frac{a_1 - x}{a_3}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x - a_1}{\sqrt{2}a_2} - \frac{a_2}{\sqrt{2}a_3}\right) + \frac{a_3}{|a_3|} \right] \quad [18]$$

où a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont quatre paramètres du modèle représentant respectivement l'aire, le centre, la largeur à mi hauteur et la distorsion de la distribution.

Les moments d'ordre 1 des distributions sont supérieurs aux abscisses des pics, ce qui signifie que toutes les distributions sont décalées vers les plus gros diamètres des particules.

2.3.2.2 Potentiel zêta des nanotraccurs

La Figure 31 présente l'évolution du potentiel zêta des nanotraccurs non radioactifs en fonction du pH. Les particules synthétisées avec la méthode dite « Stöber modifiée » (Figure -a-) présentent un potentiel zêta sensiblement différent des particules synthétisées par microémulsion (Figure -b-) notamment à pH acide. Leur point isoélectrique est autour de pH = 5. A pH acide, la valeur du potentiel zêta atteint 40 mV (pH = 3) et à pH basique (entre 7 et 10) le potentiel zêta, négatif, est égal à -50mV. Les fortes valeurs à pH acide pourraient s'expliquer par la présence d'(3-Aminopropyl)triméthoxysilane (APS) dans la synthèse de ces particules qui reste à la surface malgré les opérations de lavage. En effet, il a été montré que le greffage de groupements fonctionnels amines à la surface de particules de silice induit une augmentation de la valeur du potentiel zêta (Samuel et al., 2009).

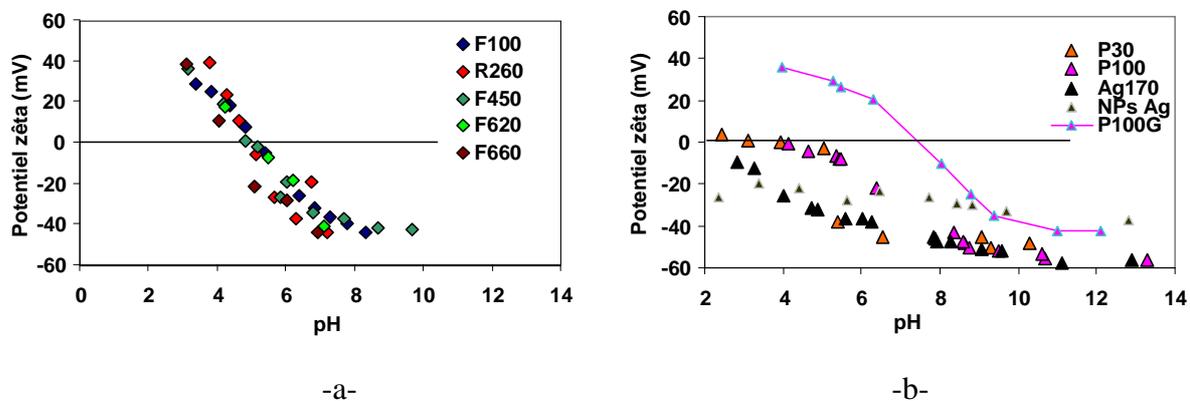


Figure 31 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les particules synthétisées -a- avec la méthode dite « Stöber modifiée » et -b- en microémulsion.

Les particules non fonctionnalisées synthétisées en microémulsion ont un potentiel zêta négatif sur presque toute la gamme de pH (Figure 31 -b-). Les particules marquées à l'argent ont un potentiel zêta différent des particules commerciales d'argent non enrobées de silice, avec des valeurs plus électronégatives pour les pH supérieurs à 3 et inversement pour les pH inférieurs à 4, ce qui se rapproche du potentiel zêta caractéristique de la silice (Samuel, 2009). Entre pH 4 et 6, les particules marquées à la tetraporphyrine présentent un potentiel zêta

différent des particules marquées à l'argent. Les particules fonctionnalisées avec un groupement glycidoxy- ont un potentiel zêta plus élevé que les particules de silice non fonctionnalisées sur toute la gamme de pH testée. Cette mesure atteste de la réussite de la fonctionnalisation de surface. On remarque que la taille des particules n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel zêta.

Les distributions de taille des particules ont été mesurées en même temps que le potentiel zêta pour les différentes valeurs de pH (voir par exemple pour les particules F110 et R260 la Figure 32). On remarque que près du point isoélectrique (vers pH 5), la distribution de taille se décale vers les plus gros diamètres de particules (Figure -a-) et même qu'un nouveau pic de taille apparaît correspondant à des tailles plus grandes (Figure -b-). Proche du point isoélectrique, les particules ont une charge nulle au niveau du plan de cisaillement et donc ne sont plus soumises à la répulsion électrostatique. Dans ces conditions, elles ont tendance à s'agréger et à former des particules plus grosses. Ce phénomène est partiellement réversible puisque lorsque l'on continue de diminuer le pH, les particules se chargent positivement et se repoussent de nouveau. Cependant la figure -b- montre que de grosses particules existent toujours à pH=3.8 alors que dans cette condition, le potentiel zêta est fortement positif (= 40 mV).

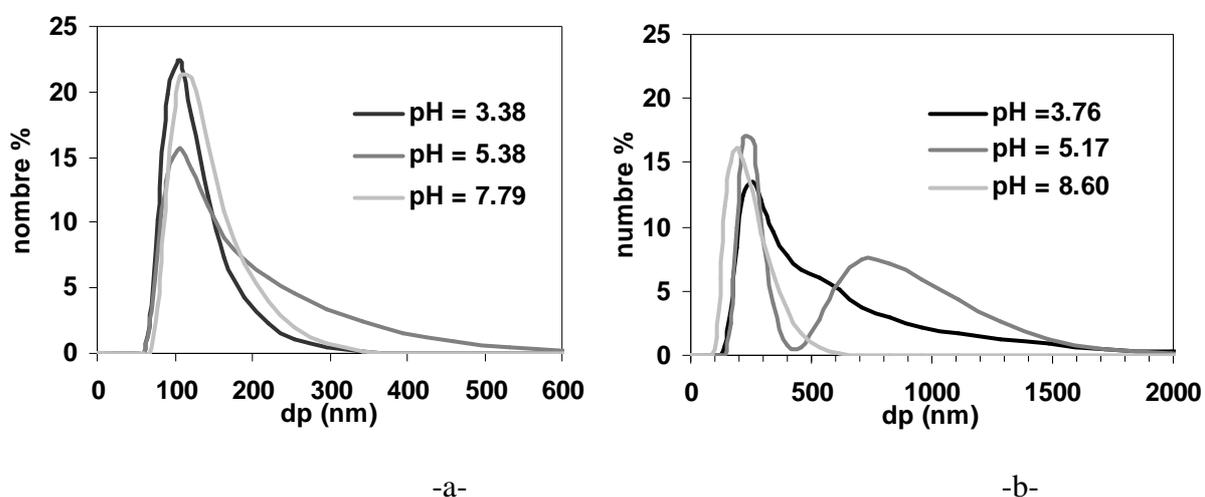


Figure 32 : Effet du pH sur la distribution de taille des nanotraceurs : -a- F110 et -b- R260.

L'évolution du potentiel zêta des particules synthétisées avec la méthode dite « Stöber modifiée » en fonction de la force ionique (concentration en [NaCl]) est présentée Figure 33. Les mesures ont été effectuées à pH = 8 car c'est le pH d'équilibre de l'eau dans les colonnes utilisées pour l'étude du transport des nanotraceurs. Les particules sont chargées négativement

sur toute la gamme de forces ioniques étudiée. Dans le modèle de la double couche, les surfaces chargées dans une solution attirent les contre-ions. Lorsque la force ionique de la solution augmente (à pH constant), la compression de la double couche entraîne une diminution continue du potentiel zêta en valeur absolue. Cependant, la Figure 33 montre que l'évolution du potentiel zêta n'est pas monotone mais présente un maximum en valeur absolue pour une force ionique autour de 0.05 M. Cette allure a déjà été constatée avec des particules de latex (Pelley et Tufenkji, 2008) et est expliquée par les modèles d'absorption ou d'*hairy layer* (Elimelech et O'Melia, 1990).

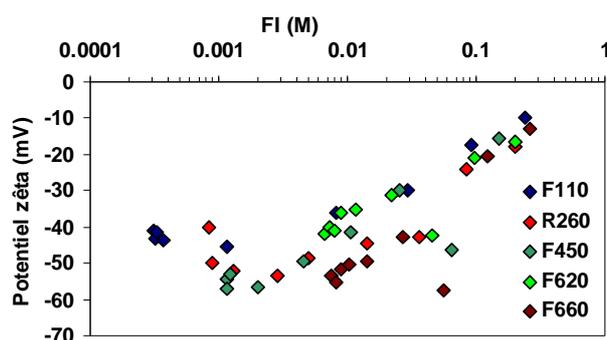


Figure 33 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la force ionique pour les particules synthétisées avec la méthode dite « Stöber modifiée » à pH = 8.

Comme pour le pH, la distribution de taille des particules a été mesurée à différentes valeurs de force ionique. La distribution de tailles des particules a tendance à se décaler vers la droite pour les valeurs de forces ioniques qui correspondent à des potentiels zêtas plus faibles (en valeur absolue).

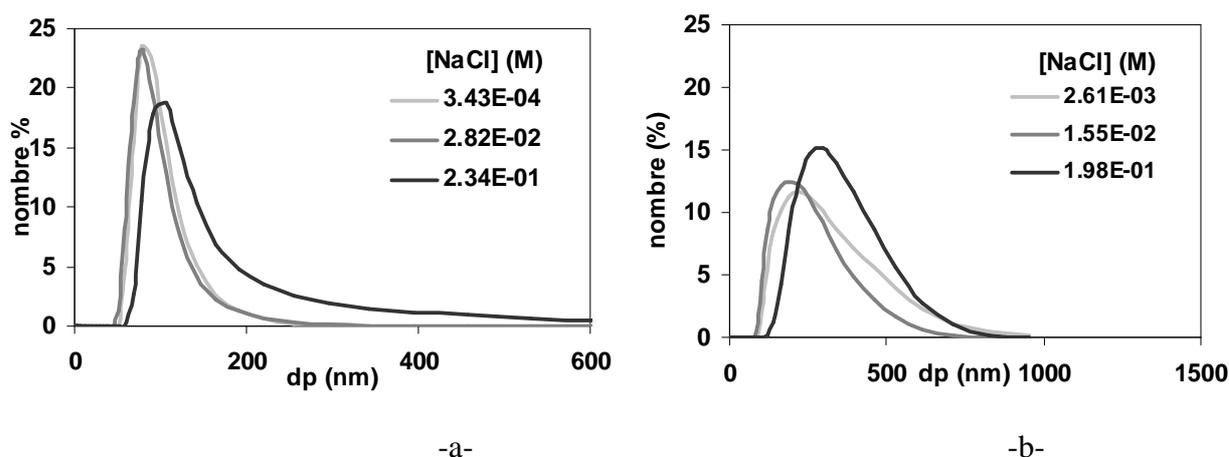


Figure 34 : Effet de la force ionique (exprimée en concentration de NaCl) sur la distribution de taille des nanotraceurs: -a- F110 et -b- R260.

2.3.2.3 Surface spécifique et masse volumique des nanotraceurs

Les résultats des mesures de surface spécifique des nanotraceurs par BET sont présentés Tableau 7. Les surfaces totales mesurées sont assez faibles, les résultats obtenus sont donc peu représentatifs. La masse volumique des nanotraceurs R260 et F660 mesurée à partir de la vitesse de sédimentation dont on connaît la taille est égale à 1800 kg m^{-3} . La masse volumique de la silice amorphe étant de 2200 kg m^{-3} , nous en déduisons que nos nanotraceurs sont poreux.

Tableau 7 : Résultats des mesures de surface spécifique par BET.

Echantillon	Surface BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Surface totale (m^2)
F110	44.4	4.215
R260	19.4	1.233
R620	6.1	0.811

2.3.2.4 Rendement des réactions de synthèse des nanotraceurs

Le Tableau 8 présente les rendements de synthèse pour 4 types de particules avec des marqueurs différents.

Le Tableau 8 montre que les rendements des réactions de synthèse (marqueurs et silice) sont meilleurs pour les particules d'argent synthétisées par microémulsion. Le mauvais rendement en silice des particules fluorescentes synthétisées par la méthode de Stöber (F110) peut être dû en partie à l'étalement de la distribution de taille des particules et particulièrement à la présence de petites particules qui restent en suspension et sont alors éliminées lors des centrifugations pendant l'étape de lavage.

Tableau 8 : Rendements de quatre synthèses caractéristiques. M_0 est la masse de particules synthétisées, ML_s est la masse de marqueur qui reste dans les particules après la synthèse et les étapes de lavage, ML_0 est la masse de marqueur utilisé pour la synthèse, η_L est la masse de marqueur par masse de particules, η_{marqueur} est le rendement d'incorporation du marqueur lors de la synthèse et η_{silice} est le rendement d'hydrolyse-condensation du TEOS lors de la synthèse en considérant qu'une mole de TEOS réagit pour donner 1 mole de SiO_2 .

	type de synthèse	M_0	$\eta_L = ML_s/M_0$	$\eta_{\text{marqueur}} = ML_s/ML_0$	η_{silice}
F110	Stöber	200 mg	$0.013 \text{ mg}_{\text{FITC}} \text{ mg}^{-1}$	46 %	16.7 %
P100	Microémulsion	54 mg	$0.087 \text{ mg}_{\text{porphyrine}} \text{ mg}^{-1}$	67.4%	80.8%
Ag170	Microémulsion	48 mg	$0.009 \text{ mg}_{\text{Ag}} \text{ mg}^{-1}$	66.4 %	71.4 %
γ 100	Microémulsion	775 mg	$0.948 \text{ KBq} \text{ mg}^{-1}$	97 %	46.1 %

2.3.2.5 Limites de détection (LD)

Les limites de détections (LD) calculées comme étant 3 fois le bruit de fond, sont présentées dans le Tableau 9. Pour les particules radioactives deux valeurs de LD dans l'eau sont indiquées, la valeur entre parenthèses est la LD calculée pour un détecteur gamma (Packard 500TR série) qui permet l'analyse en ligne de l'activité volumique des effluents en sortie de colonne et que nous avons utilisé dans les expériences de transport. Ce genre de détection présente l'avantage de pouvoir mesurer en continu les particules à la sortie d'une colonne mais avec une moins bonne sensibilité.

Les marqueurs fluorescents ont une LD dans l'eau meilleure que les particules marquées à l'argent stable mais moins bonne dans le sable ceci est dû au fait que le sable fluoresce faiblement aux mêmes longueurs d'onde que les fluorophores organiques utilisés. La fluorescence naturelle du sable est représentée Figure 35 sous forme de cartographie 2D, avec des repères pour les longueurs d'onde des trois fluorophores que nous avons utilisés. On remarque que la LD des particules marquées à la rhodamine est assez élevée par rapport aux autres particules fluorescentes. La limite de détection dépend de la masse de marqueur par masse de particules η_L . La limite de détection des particules marquées à l'argent pourrait donc être améliorée si toutes les particules possédaient effectivement un cœur d'argent.

Tableau 9 : Limites de détection (LD) des particules dans le sable et dans l'eau correspondant à chaque lot de particules.

Synthèse	LD dans le sable ($\text{mg}\# \text{g}_{\text{sable}}^{-1}$)	LD dans l'eau ($\text{mg}\# \text{cm}^{-3}$)
F110	0.08	0.01
R260	0.78	$1 \cdot 10^{-3}$
F450	0.06	0.02
F660	0.10	$6 \cdot 10^{-3}$
P30	0.06	$4 \cdot 10^{-4}$
P100		$4 \cdot 10^{-3}$
Ag170	$3 \cdot 10^{-4}$	0.02
γ 100	0.06	$2 \cdot 10^{-3}$ (0.32)

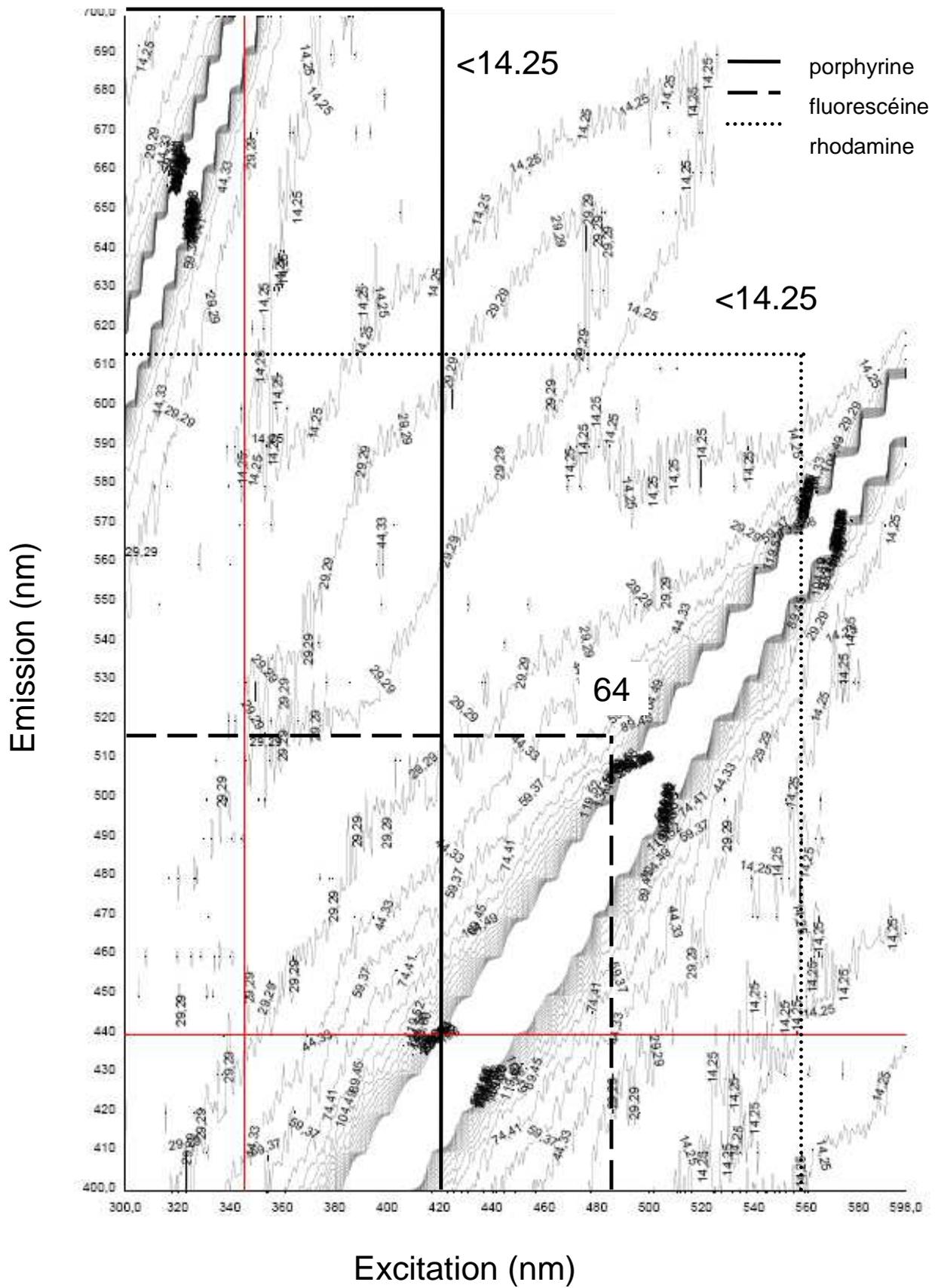


Figure 35 : Cartographie en 2D de la fluorescence naturelle du sable d'Hostun.

2.3.2.6 Vieillissement des nanotraceurs

La distribution de taille des nanotraceurs a été mesurée par DLS à différentes dates après la synthèse. L'évolution de leur diamètre relatif ($d_p/d_{p,max}$) en fonction du temps est présentée Figure 36 -a-. On remarque que la taille des particules a tendance à diminuer au cours du temps surtout pour les particules les plus petites F110, R260 et F450. Ceci s'explique par la dissolution progressive de la silice dans l'eau. La cinétique de dissolution de la silice amorphe (Rimstidt et Barnes, 1980) a été utilisée pour calculer la diminution théorique du diamètre d'une particule sphérique de silice dans de l'eau (Figure 36 -b-). La surface spécifique qui intervient dans le calcul est $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La silice se dissout pendant une centaine de jours entrainant la diminution du diamètre de la particule jusqu'à atteindre un équilibre. Expérimentalement, le diamètre des particules diminue plus que d'après ce calcul théorique. Si les particules sont lavées par centrifugation et dispersées dans l'EDI, ce diamètre d'équilibre diminue. L'étude de la dissolution de la silice montre que la date à laquelle est utilisé le nanotraceur après sa synthèse peut avoir une influence sur les propriétés physiques du traceur et sur sa quantification. En effet, lorsque la silice se dissout, le fluorophore initialement lié de façon covalente avec la silice (pour la synthèse dite « Stöber modifiée ») ou simplement enrobé dans la matrice de silice (pour les synthèses en microémulsion) est également libéré. Le signal de fluorescence mesuré inclut alors le fluorophore incorporé dans les particules mais aussi le fluorophore libre, ce qui peut induire une erreur de quantification des nanotraceurs. La libération des marqueurs a été explicitement mesurée avec les particules marquées à l'argent.

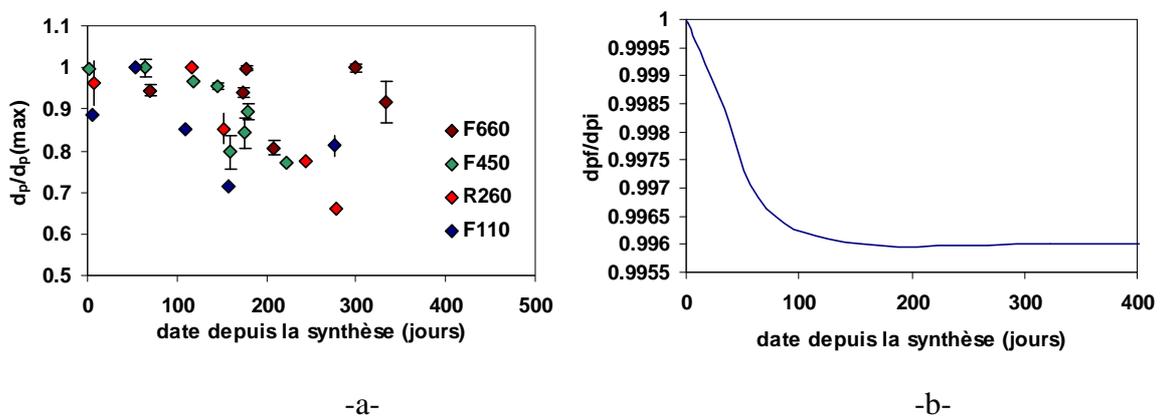


Figure 36 : -a- Abscisse du pic de la distribution de taille des particules à différentes dates après la synthèse. Les barres d'incertitude sont les répliquas des mesures chaque jour. – b- Calcul théorique de la diminution du diamètre d'une sphère de silice dans l'eau par dissolution (Rimstidt et Barnes, 1980). L'axe des ordonnées est le ratio des diamètres de la particule aux dates t et $t=0$.

La Figure 37 présente la quantité relative d'argent libéré au cours du temps mesurée dans les surnageants après ultrafiltration des solutions contenant les particules marquées à l'argent stable ou radioactif. Pour les petites particules, la libération d'argent est plus rapide et la fraction d'argent libéré est plus importante, elle atteint 40 % après une centaine de jours alors que pour les plus grosses particules, elle se stabilise à 5% après une cinquantaine de jours.

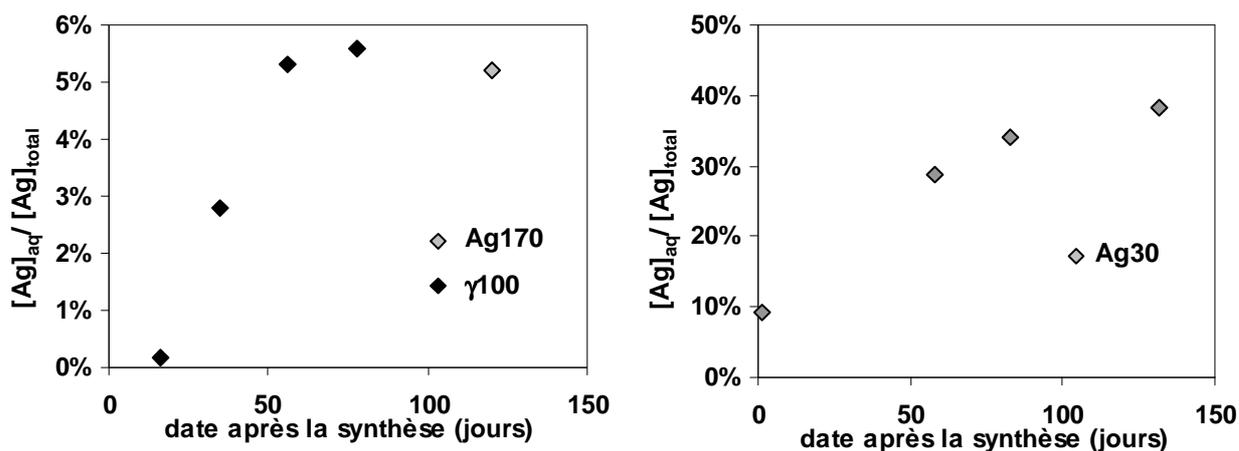


Figure 37 : Perte de marqueur par les nanotraceurs : libération d'argent sous forme ionique depuis le cœur des particules dans la solution pour les nanotraceurs marquées à l'argent stable et radioactif de diamètres proches de –a- 100 nm et –b- 30 nm. L'axe des ordonnées représente la quantité relative d'argent libéré par rapport à l'argent total présent dans le cœur de la particule après les étapes de synthèse et de lavage des particules.

La libération de l'argent suit une loi linéaire en fonction de la racine carrée du temps, ce qui est caractéristique d'un mécanisme de diffusion. A partir du coefficient directeur de la droite, le coefficient de diffusion des ions argent dans la couche de silice entourant le cœur a pu être calculé avec l'équation [19] (Damm et Munstedt, 2008). La Figure 38 présente la concentration relative d'argent libéré normée par la valeur à l'infini en fonction de la racine carrée du temps. Pour les grosses particules, la valeur à l'infini $[Ag]_{inf}$ est la moyenne des trois valeurs du plateau entre 50 et 120 jours et pour les petites particules, la valeur à 140 jours (Tableau 10). Le temps de latence est la durée entre la synthèse et le début de l'apparition d'argent libre dans la solution contenant les particules marquées à l'argent. Cette durée correspond au temps nécessaire pour que l'argent métal du cœur des particules soit oxydé en argent ionique, forme sous laquelle l'argent diffuse à travers la couche de silice.

$$\frac{[Ag]_{aq}}{[Ag]_{inf}} = 4 \sqrt{\frac{D_{Ag} (t - t_l)}{\pi d_{coeur}^2}} \quad [19]$$

où $[Ag]_{inf}$ (-) est la quantité d'argent relative libéré au temps infini, D_{Ag} [$L^2 T^{-1}$] le coefficient de diffusion des ions argent, t_l [T] le temps de latence et d_{coeur} [L] le diamètre des cœurs d'argent.

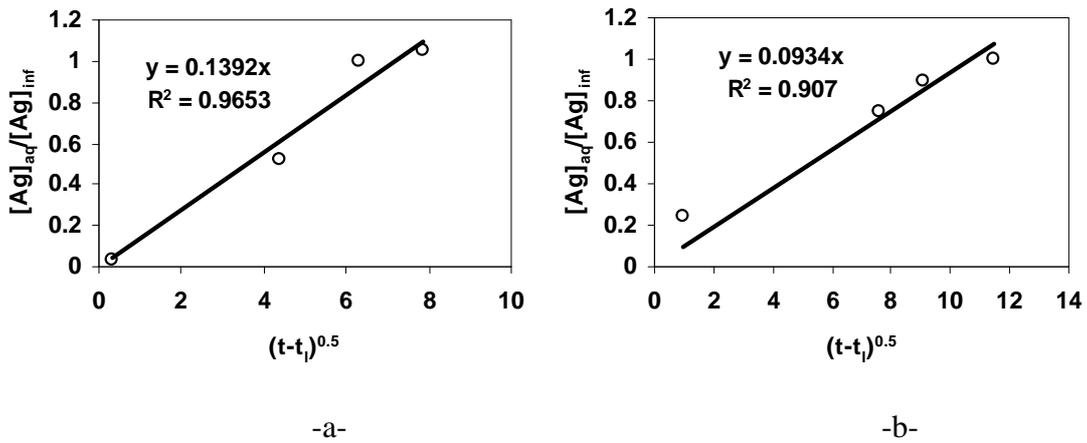


Figure 38 : Caractérisation de la diffusion de l'argent à travers la silice -a- pour les grosses particules marquées à l'argent stable et radioactif et -b- pour les petites particules marquées à l'argent stable.

Tableau 10 : Paramètres de diffusion des ions argent à travers la couche de silice

	Ag170 et γ 100	Ag30
d_{coeur} (nm)	40	8
t_l (jours)	15.9	0
D_{Ag} ($m^2 s^{-1}$)	$7.0 \cdot 10^{-23}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$

2.3.2.7 Représentativité des nanotraceurs

Dans notre étude, les nanotraceurs doivent présenter les propriétés contrôlant les mécanismes étudiés pour le transfert de particules d'intérêt. Dans le cas du transport et du dépôt de particules en milieu poreux saturé, ces propriétés sont essentiellement la taille et le potentiel zêta. En théorie, la taille des particules peut être contrôlée lors de leur synthèse en jouant sur les quantités de réactifs (ammoniaque et eau pour les synthèses de type Stöber et rapport phase huile/phase aqueuse pour les synthèses en microémulsion).

Les observations en microscopie des particules Ag30, Ag170 et γ 100 Figure 27 ont montré que tous les traceurs ne contiennent pas de cœur d'argent. On peut alors se demander

si les particules effectivement marquées à l'argent sont bien représentatives de toutes les particules. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré la taille des particules avec cœur et sans cœur sur les images MET avec le logiciel ImageJ. Les résultats de cette analyse d'images sont donnés dans le Tableau 11 et les diagrammes des distributions de taille des particules avec et sans cœur sont présentés dans la Figure 39.

Les particules avec cœur sont plus grosses que les particules sans cœur. Pour vérifier cette tendance, nous avons appliqué le test-de Student (Spiegel, 1977) (tout le détail des analyses statistiques est donné en annexe A3 page 221). Les distributions de tailles des particules avec et sans cœur sont normales (Ag30) ou lognormales (Ag170, γ 100). Le F-test montre que les variances des diamètres (ou du log des diamètres) des particules sont égales pour Ag30 ($p(F \leq f) = 0.000117$) et γ 100 ($p(F \leq f) = 0.00158$) et inégales pour Ag170 ($p(F \leq f) = 0.455$). Le test de Student (pour des observations de mêmes variances pour Ag30 et γ 100 et de variances différentes pour Ag170) a été appliqué et montre que l'espérance des particules avec cœur est significativement plus grande que celle des particules sans cœur ($p(F \leq f) = 2.56 \times 10^{-23}$) pour Ag30, ($p(T \leq t) = 1.77 \times 10^{-5}$) pour Ag170 et ($p(T \leq t) = 1.56 \times 10^{-5}$) pour γ 100). Cette analyse montre que le fait de marquer des particules de silice à l'argent modifie une propriété essentielle des traceurs.

Tableau 11 : Résultats de l'analyse d'images effectuée sur les particules à cœur d'argent. N_{tot} est le nombre total de particules utilisées pour l'analyse d'image, $N_{cœur}$ est le nombre de particules avec un cœur, N_{sc} est le nombre de particules sans cœur, d_p est la moyenne des diamètres des particules, $d_{cœur}$ est la moyenne des diamètres des cœurs.

	N_{tot}	$N_{cœur}/N_{tot}$	$d_p(N_{tot})$ (nm)	$d_{cœur}$ (nm)	$d_p(N_c)$ (nm)	$d_p(N_{sc})$ (nm)
Ag30	99	52.5 %	31.7	7.69	38.3	24.6
Ag170	151	11.3 %	87.3	36.6	117	86.6
γ 100	161	13.7 %	71.9	19.6	89.3	69.2

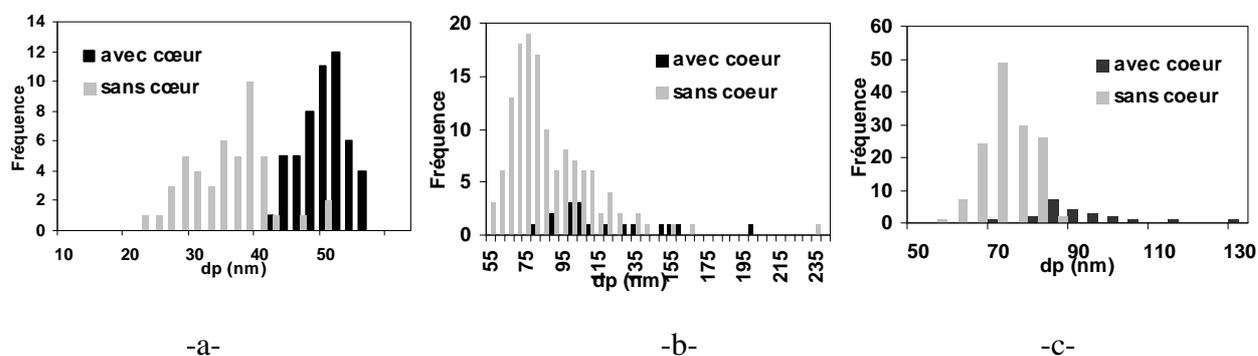


Figure 39 : Diamètre de particules avec et sans cœur –a- Ag30 (classe des diamètres : 2 nm) –b- Ag170 (classe des diamètres : 5 nm) –c- γ 100 (classe des diamètres : 5 nm).

Les particules fluorescentes sont a priori marquées de façon plus homogène même si l'on n'a pas vérifié cette affirmation. Le fait que le fluorophore ne soit pas confiné au cœur de la particule mais réparti dans toute la matrice de silice pourrait modifier les propriétés de surface des nanotraceurs. En effet, le marquage avec des fluorophores contenant un groupement isothiocyanate et l'APES (synthèse type « Stöber modifiée ») peut modifier le potentiel zêta à faible pH pour certains lots de particules. Pour les particules synthétisées en microémulsion, le marqueur n'étant pas lié de façon covalente, on peut craindre sa libération plus ou moins rapidement et en plus ou moins grandes quantités. Cette libération a été quantifiée pour les particules marquées à l'argent et observées pour les particules marquées à la tétraporphyrine (Figure 40). Sur ces photos, on montre un filtre traversé par une solution de nanotraceurs. A gauche, ce sont les nanotraceurs F110 marqués à la fluorescéine et à droite, les nanotraceurs P100 de même taille et potentiel zêta et marqués à la tétraporphyrine. Le filtre de droite est coloré en orange-marron, teinte caractéristique de la tétraporphyrine. Il est possible que le fluorophore libéré de la silice avec lequel il n'est pas lié de façon covalente soit sorbé sur le filtre.



Figure 40 : Filtres de colonne traversés par les particules F110 à gauche et par les particules P100 à droite. La taille et le potentiel zêta des particules est approximativement le même.

La versatilité du potentiel zêta des particules a été mise en évidence avec la fonctionnalisation de surface qui permet de modifier le potentiel zêta des particules sur une certaine plage de valeurs sans modifier les autres paramètres expérimentaux (pH, FI).

Chapitre 2.4 Conclusions de la partie 2

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à décrire la synthèse et la caractérisation de particules marquées qui nous serviront de colloïdes modèles dans la suite de notre étude. Dans cette conclusion, il nous semble intéressant de comparer les différentes propriétés des marqueurs utilisés pour ces synthèses. A partir de cette étude comparative, nous expliquons pour quelle application les nanotraceurs sont utilisés.

2.4.1 Etude comparative des nanotraceurs

Pour notre application qui consiste en l'étude des mécanismes de transport et de rétention de colloïdes dans un sable naturel saturé en eau, les qualités requises des nanotraceurs sont :

- le contrôle des propriétés physiques comme la taille et le potentiel zêta,
- la stabilité de ces propriétés sur des durées compatibles avec la durées de nos expériences,
- des limites de détection faibles dans l'eau et dans le sable étudié,
- des méthodes d'analyse rapides et non destructives,
- et des coûts de synthèse et d'analyse les plus faibles possibles.

Nous avons rassemblé ces propriétés dans deux tableaux selon qu'elles sont chiffrables (Tableau 12) ou qualitatives (Tableau 13) pour comparer les marqueurs entre eux. Les particules utilisées pour faire cette analyse comparative sont F110, F100, Ag170 et γ 100, elles ont approximativement la même taille.

Les prix des réactifs, leur conditionnement et la quantité nécessaire pour chaque synthèse ont été utilisés pour calculer le coût d'une synthèse de nanotraceurs, exprimé en € par gramme de particules synthétisées. Le coût des analyses a été estimé en faisant l'hypothèse que 1000 mesures ont été faites par an avec l'appareil (ICP-MS, spectrofluorimètre ou détecteur gamma). Il inclut l'amortissement de l'équipement sur dix ans, la maintenance et les coûts spécifiques pour chaque méthode d'analyse. Pour la fluorescence, la lampe d'argon est changée toutes les 2000 heures d'analyse. Pour l'ICP-MS, il faut changer la bouteille de gaz d'argon haute pureté toutes les huit heures de mesure. Enfin les coûts de la détection gamma incluent l'évacuation des déchets radioactifs et les contrôles légaux relatifs aux ICPE.

Tableau 12 : Caractéristiques quantitatives des marqueurs de nanotraceurs de silice.

Marqueur	Coût de synthèse (€ g ⁻¹)	Coût d'analyse (€ pour 1 analyse)	LD	
			eau (mg cm ⁻³)	sable (mg g ⁻¹)
Fluorescence (Synthèse Stöber)	24	0.5	5 10 ⁻³	0.081
Fluorescence (Microémulsion)	320	0.5	4 10 ⁻³	
Ag(0) (Microémulsion)	64	3.5	2.4 10 ⁻⁴	3.0 10 ⁻⁴
^{110m} Ag(0) (Microémulsion)	360	2.6	7.2 10 ⁻⁵ (0.01)	8 10 ⁻⁴ (0.06)

Tableau 13 : Caractéristiques qualitatives des marqueurs de nanotraceurs de silice
(++ : très bon, + : bon, - : mauvais, -- : très mauvais).

Marqueur	Représentativité	Facilité de la mesure	Acceptable pour l'environnement
Fluorescence (Synthèse Stöber)	+	-	+
Fluorescence (Microémulsion)	--	-	+
Ag(0) (Microémulsion)	-	--	-
^{110m} Ag(0) (Microémulsion)	-	+ (en ligne)	--

La composante principale du prix des synthèses des nanotraceurs est le prix du marqueur. Le prix de base des synthèses en microémulsion est plus élevé car il y a plus de réactifs. Les particules fluorescentes synthétisées en Stöber sont les moins chères. Leur principal inconvénient est leur limite de détection assez élevée dans le sable due à la fluorescence naturelle du sable.

La synthèse des particules fluorescentes en microémulsion est relativement chère à cause du coût du marqueur utilisé dans ce cas, la tetraporphyrine. Dans ces particules, le marqueur n'est pas lié de façon robuste à la matrice de silice et a tendance à se libérer dans l'eau. L'avantage des particules marquées à la tetraporphyrine est que le spectre d'émission de ce fluorophore est bien distinct de celui de la fluorescéine alors que le spectre d'excitation est relativement proche. Ceci permet pour une même source d'excitation de détecter les deux types de marqueurs distinctement.

Les particules marquées à l'argent stable ont l'avantage de présenter les meilleures limites de détection dans le sable. Le principal désavantage vient du protocole d'analyse en ICP-MS assez cher et long. De plus, le marquage à l'argent (qu'il soit stable ou radioactif) affecte la taille des nanotraceurs, une propriété qui contrôle les mécanismes de transport.

L'utilisation de nanotraceurs radioactifs pour étudier les mécanismes de transport et de dépôt des colloïdes dans les sols saturés est à notre connaissance une approche assez originale. Le principal avantage des particules radioactives pour l'étude du transport en milieu poreux, est leur détection directe qui ne nécessite pas l'extraction des particules du sable.

Ainsi les particules peuvent être suivies en ligne dans les colonnes de sable de façon non destructive. Les dynamiques du dépôt et du détachement peuvent donc être étudiées en mesurant des profils de dépôt à différentes dates pendant l'expérience de transport dans des sols.

2.4.2 Conclusion et Perspectives

Les résultats de cette partie sur la synthèse et la caractérisation de nanotraceurs ont montré la possibilité de synthétiser des colloïdes modèles à façon. En effet, la taille des particules est contrôlée par les quantités relatives de réactifs. Le potentiel de surface des nanotraceurs peut être ajusté par l'ajout d'agent de couplage silane lors des synthèses. Le type de marqueur désiré conditionne le type de synthèse à effectuer. La détection des traceurs nécessite la mise en place de protocoles d'analyse qui dépendent du type de marqueur.

L'intérêt et la nécessité de faire des caractérisations précises en termes de vieillissement, de stabilité, de représentativité, de rendement des particules synthétisées ont été montrés dans cette partie. Ces caractérisations doivent être faites de façon systématique au moins pour valider la reproductibilité des protocoles de synthèses. Les caractérisations à faire sont d'autant plus faciles à mettre en œuvre que nous avons synthétisé nous-mêmes les particules. Ainsi nous maîtrisons les quantités de tous les réactifs, des agents de stabilisation et de couplage éventuels, ce qui n'est pas le cas avec des nanoparticules du commerce. A fortiori pour une utilisation dans des essais de transferts dans des milieux poreux naturels ces études préalables sont indispensables pour choisir les nanotraceurs les mieux adaptés. En fonction de l'échelle de temps, les exigences en termes de stabilité du marquage et d'évolution des propriétés caractéristiques des traceurs peuvent devenir drastiques et orientent le choix des voies de synthèse. De même, en fonction de l'échelle spatiale des essais et des limites de détection attendues, les quantités de traceurs nécessaires imposent généralement le choix de procédés de synthèses « bas coûts ». Un compromis doit donc être trouvé au cas par cas, pour chaque type d'essais de traçages (expérimentation de laboratoire sur colonne, dans des modèles physiques, sur site, etc.) et en fonction des résultats escomptés (détermination des profils de dépôt, des courbes de passage) entre les qualités intrinsèques du traceur, et les coûts de synthèse et d'analyse.

A partir des synthèses et des caractérisations effectuées, plusieurs perspectives peuvent être proposées. L'amélioration des protocoles de synthèse pourrait permettre un meilleur rendement d'inclusion du marqueur et une amélioration des limites de détection dans le sable et dans l'eau. L'utilisation d'autres marqueurs peut aussi être envisagée à condition de mettre

au point des protocoles de synthèses qui garantissent l'immobilisation du marqueur au sein de la particule.

Nous avons montré la possibilité de synthétiser des nanoparticules fonctionnalisées, ce qui permet de modifier les propriétés de surface des nanotraceurs. Comme perspective, on pourrait élargir la gamme d'agents de couplage silane. Notamment l'utilisation d'une amine quaternaire peut conférer un potentiel zêta positif à des particules de silice même à pH basique.

Dans les expériences de transport en colonnes de laboratoire, nous avons utilisé des particules fluorescentes synthétisées selon la méthode de Stöber pour étudier l'influence de la taille et de la concentration sur le dépôt. Pour une expérience où l'on s'attendait à ce que peu de particules se déposent sur la matrice solide, ce qui nécessite d'avoir une bonne limite de détection dans le sable, nous avons utilisé les traceurs marqués à l'argent stable qui sont les meilleurs candidats dans cette catégorie. Lorsque l'on avait besoin de mesurer le profil de dépôt des particules sans détruire la colonne pour ensuite décrocher les particules initialement déposées, nous avons utilisé les particules marquées à l'argent radioactif. Enfin, pour étudier le transport d'un mélange de deux types de particules avec des propriétés différentes, nous avons utilisé des couples de particules marquées avec des fluorophores différents.

**Partie 3 Etude expérimentale du
transport et du dépôt de colloïdes en milieu poreux**

<i>Chapitre 3.1</i>	<i>Introduction</i>	85
<i>Chapitre 3.2</i>	<i>Le Milieu poreux et le système expérimental</i>	85
3.2.1	Le sable d'Hostun	85
3.2.1.1	Propriétés du sable d'Hostun	86
3.2.1.2	Géométrie des grains	87
3.2.1.3	Distribution de la taille des pores	88
3.2.2	Colonne de sable d'Hostun	92
3.2.2.1	Principe et définition.....	92
3.2.2.2	La méthode des moments	94
3.2.3	Montage expérimental.....	95
<i>Chapitre 3.3</i>	<i>Influence de la taille et de la concentration des colloïdes sur le dépôt en milieu poreux.</i> 100	
3.3.1	Matériel et méthodes	100
3.3.2	Résultats	103
3.3.3	Discussion	108
3.3.3.1	Type de dépôt	108
3.3.3.2	Dépôt dépendant de la concentration	109
3.3.3.3	Estimation de S_{max} en conditions défavorables à l'attachement	111
3.3.4	Tentatives d'observation du transport et du dépôt à l'échelle microscopique	113
<i>Chapitre 3.4</i>	<i>Transport de colloïdes en mélange</i>	117
3.4.1	Matériels et méthodes.....	117
3.4.2	Résultats et discussion.....	118
3.4.2.1	Détection et quantification des colloïdes en mélange	118
3.4.2.2	Courbes de percée.....	120
<i>Chapitre 3.5</i>	<i>Influence de la géochimie de la solution</i>	124
3.5.1	Matériel et méthodes	124
3.5.2	Résultats et discussion.....	125
3.5.2.1	Influence de la concentration d'injection en conditions favorables	125
3.5.2.2	Lessivage des colloïdes à l'eau désionisée	127
<i>Chapitre 3.6</i>	<i>Conclusions de la partie 3</i>	130
3.6.1	Utilisation des nanotraceurs marqués	130
3.6.2	Exploitation des données expérimentales.....	131
3.6.3	Mécanismes de rétention de colloïdes en milieu poreux	132

Chapitre 3.1 Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale du transport et du dépôt de colloïdes dans des colonnes de sable d'Hostun. Les colloïdes utilisés sont les nanotraceurs dont la synthèse et la caractérisation ont été détaillées dans la partie précédente. Les conditions des expériences sont essentiellement défavorables au dépôt électrostatique, mais quelques essais ont été menés en conditions favorables. Le milieu poreux retenu est simple mais naturel. Il s'agit d'un sable dont les grains ne sont ni lisses, ni sphériques et ni uniformes en taille. Il a été saturé en eau préalablement aux expériences de transfert. Les vitesses d'écoulement choisies correspondent à des valeurs hautes de vitesses naturelles d'écoulement dans les aquifères.

Une attention particulière a été consacrée à la caractérisation de l'écoulement de l'eau dans le sable saturé à l'aide de traceurs de l'eau. Après l'injection d'une suspension de colloïdes à l'entrée des colonnes, les effluents en sortie sont systématiquement analysés pour déterminer la concentration en colloïdes percolant dans la colonne. De plus, un protocole de mesure des profils de dépôt des colloïdes retenus de façon irréversible dans les colonnes est développé. Des pistes d'observation de colloïdes retenus à l'échelle du pore sont également envisagées.

Les objectifs de cette partie sont d'abord de vérifier l'utilisation des nanotraceurs synthétisés préalablement dans des expériences colonnes, puis d'étudier l'influence de différents paramètres sur le transport et le dépôt de colloïdes en milieu poreux :

- la taille et la concentration en colloïdes (Chapitre 3.3 page 100),
- la distribution de taille de particules (Chapitre 3.4 page 117),
- la variation de la force ionique de l'électrolyte (Chapitre 3.5 page 124).

Chapitre 3.2 Le Milieu poreux et le système expérimental

3.2.1 Le sable d'Hostun

Le milieu poreux utilisé dans notre étude est le sable d'Hostun de qualité HN34 fourni par la société SIKA du groupe Sifrako. La fiche technique du sable est donnée en annexe A4 page 224.

3.2.1.1 Propriétés du sable d'Hostun

Le sable d'Hostun est composé à plus de 98% de silice (Tableau 14), les autres constituants étant des oxydes métalliques. Le fournisseur indique également une perte au feu maximale à 1000°C de 0.15% que l'on suppose correspondre à de la matière organique.

Tableau 14 : Composition chimique du sable d'Hostun (données du fournisseur).

SiO ₂	> 98 %
Fe ₂ O ₃	< 0.15 %
Al ₂ O ₃	< 1.0 %
K ₂ O	< 0.7 %
CaO	< 0.1 %

Des analyses chimiques EDS (*energy dispersive spectrometry*) couplées à de l'imagerie en microscopie à balayage (MEB Phillips XL30) ont permis de voir des traces d'inclusions métalliques non indiquées par le fournisseur comme par exemple du zirconium (Figure 41).

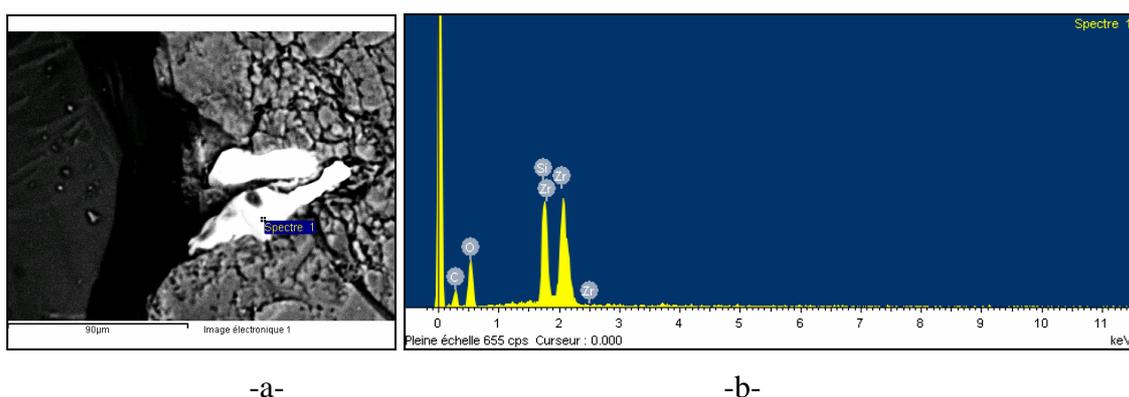


Figure 41 : Analyses élémentaires par EDS en microscopie électronique à balayage de la surface d'un grain de sable d'Hostun.

Pour caractériser la surface des grains de sable, nous en avons mesuré le potentiel zêta. Pour cela, 7 g de sable et 30 mL d'eau désionisée (EDI, Millipore Bedford, MA, <18.0 MΩ) ont été mélangés dans un flacon puis vigoureusement agités pendant 3 heures. La suspension est ensuite laissée à décanter pendant 6 jours et le potentiel zêta des colloïdes en suspension dans le surnageant est mesuré avec un zetamètre (NanoZS, Malvern Instruments). Le pH de la solution en équilibre avec le sable est de 8.5. Le potentiel zêta est mesuré à différents pH en commençant par la valeur à l'équilibre (8.5) et en allant vers les pH acides en ajoutant de petits volumes de HCl à 0.1M par un titreur automatique (Autotitrator mpt-2, Malvern Instruments). Avec cette méthode, seul le potentiel zêta des particules fines du sable est

mesuré. Leur distribution de taille a été mesurée par DLS (voir paragraphe 2.3.1.1, page 56) pour différentes valeurs du pH en même temps que le potentiel zêta. Les distributions obtenues sont représentées sur la Figure 42. A pH basique les particules mesurent entre 50 nm et 1 μm . Lorsque l'on se rapproche du point isoélectrique (pH = 3.5), les particules s'agglomèrent. La taille des agrégats varie entre 0.6 et 2 μm .

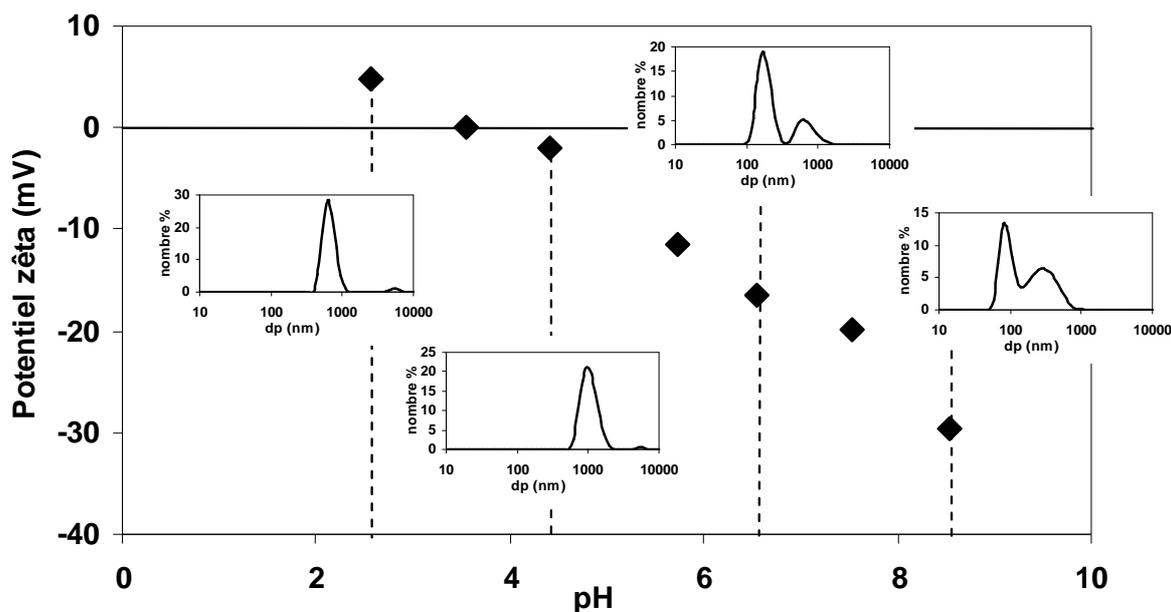


Figure 42 : Valeurs du potentiel zêta des particules fines du sable d'Hostun avec le pH et des distributions de taille des grains mesurés.

3.2.1.2 Géométrie des grains

La forme des grains a été observée à la loupe binoculaire (Leica MZ12) et au MEB (Phillips, XL30) (Figure 43). Les grains apparaissent anguleux et les surfaces, rugueuses.

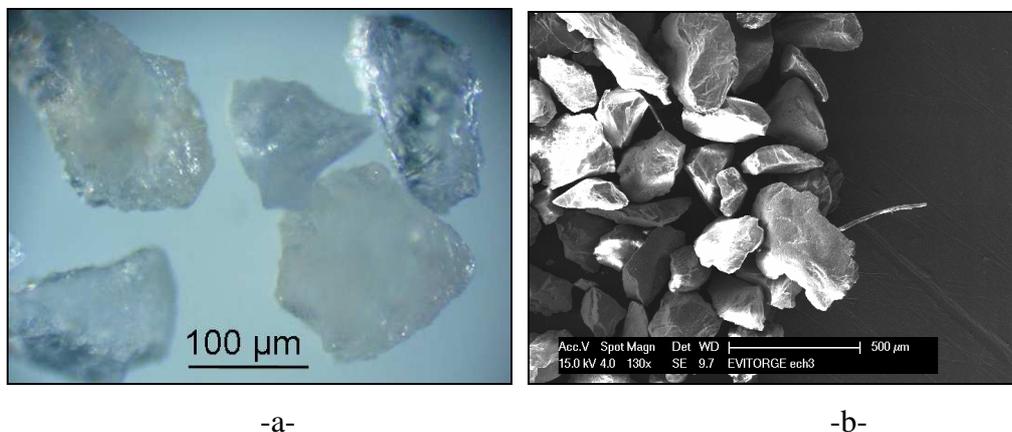


Figure 43 : Images du sable d'Hostun –a- à la loupe binoculaire et –b- au MEB.

La granulométrie du sable d'Hostun dans son ensemble a été mesurée par un granulomètre laser (Master Sizer 2000, Malvern Instruments). Ici la granulométrie est volumique et x % du volume de l'échantillon ont un diamètre plus petit que d_x . Le diamètre médian (d_{50}) est égal à 220 μm et le coefficient d'uniformité U , défini comme le rapport d_{60}/d_{10} est 1.7. Un sol dont le coefficient d'uniformité est inférieur à 2 est dit uniforme, sinon il est varié (Musy et Soutter, 1993).

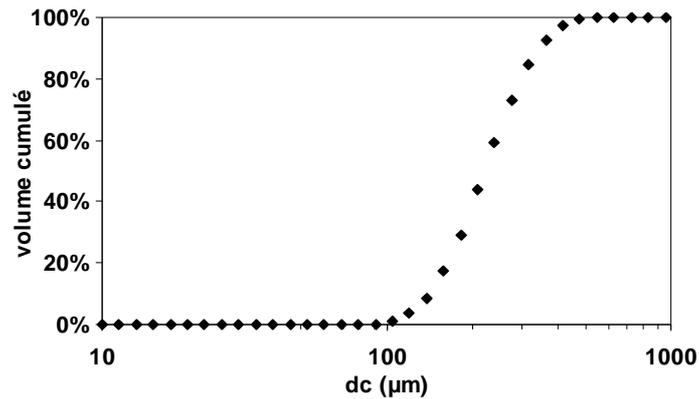


Figure 44 : Granulométrie cumulée du sable d'Hostun.

3.2.1.3 Distribution de la taille des pores

Une attention particulière a été dédiée à la caractérisation de la taille des pores du milieu poreux constitué de grains de sable d'Hostun. Trois méthodes différentes ont été utilisées pour mesurer la distribution de taille de pores (DTP) : la porosimétrie mercure (MIP), la désorption d'azote (BJH pour Barret, Joyner, Halenda) et l'analyse d'images MEB.

Pour la porosimétrie mercure, un échantillon de sable de 1.49 g est introduit dans un porte échantillon adapté aux poudres (Micromeritics Autopore IV 9500). Une pression en mercure croissante est imposée à l'échantillon. Lorsque cette pression augmente, le volume de mercure qui pénètre dans les pores du milieu poreux augmente. Ce volume est mesuré à chaque pas de pression correspondante. La pression en mercure est associée à la taille des pores qui sont remplis (les pores les plus gros sont remplis en premier) par la loi de Laplace selon le modèle du pore cylindrique. Pour une description plus détaillée de la méthode MIP on se reportera aux ouvrages de références (Daian, 2007; Xu et al., 1997a, b). Les valeurs utilisées pour appliquer la loi de Laplace sont 0.485 N m^{-1} pour la tension de surface du mercure et 130° pour l'angle de contact sol/mercure. La porosité globale de l'échantillon déterminée par cette méthode est 0.498.

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET standard ainsi que la détermination de la distribution de taille de pore (mesopores) par sorption/désorption d'azote (modèle BJH) ont été réalisées dans un appareil Micromeritics ASAP 2020 après dégazage de l'échantillon du sable à 200°C pendant 2h. Le temps de mise à l'équilibre pour chaque valeur de pression est de 10 secondes. La masse de l'échantillon introduit est 0.4815 g.

La troisième méthode est fondée sur l'analyse d'images MEB du milieu poreux consolidé. Une colonne de sable a été consolidée avec de la résine époxy durcissable (resin SS Mecaprex, Presi). Pour cela, un flacon de 5 cm de diamètre interne, dont le fond a été coupé et remplacé par un grillage de 1 mm de maille et une feuille de nylon, est rempli avec 30 g de sable. Le flacon est bouché de telle sorte que l'aiguille d'une seringue puisse atteindre l'intérieur du flacon (Figure 45). Le flacon percé est posé sur un cristalliseur rempli de styrène (CAS 100-42-5). Le sable est imprégné de styrène par aspiration avec la seringue (Figure 45 – a). Le styrène étant soluble dans la résine, cette première phase d'imprégnation sert à saturer le sable par du styrène pour éviter les bulles d'air lors de la saturation avec la résine. La deuxième phase a lieu 24 heures plus tard et consiste à saturer le milieu poreux avec de la résine en utilisant le même dispositif expérimental et en remplissant le cristalliseur d'un mélange de la résine et du catalyseur de la réaction de durcissage en excès (27.2 g de résine SS Mecaprex, Presi + 28.7 g de styrène + 30.1 g de peroxyde de methylethyl cétone).

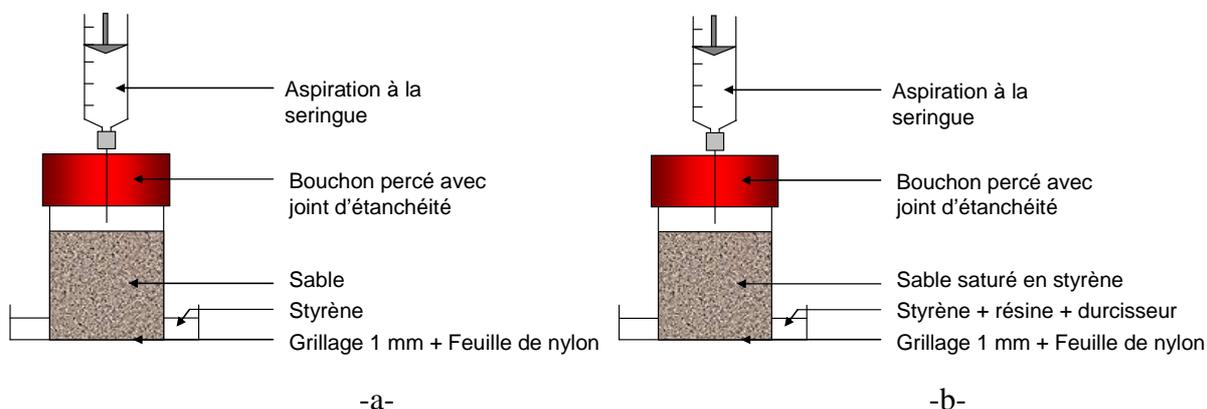


Figure 45 : Schémas de la réalisation des colonnes de sable consolidées, -a- phase de saturation en styrène et -b- phase de saturation en résine.

La colonne ainsi consolidée est sciée avec une scie à fil pour obtenir des parallélépipèdes de dimensions 5 mm x 5mm x 2mm. Les échantillons sont ensuite polis pour être observés en MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE), ce qui permet de voir le contraste entre la phase organique constituant la résine et la phase minérale constituant les grains de quartz. Douze

images avec des grossissements variant entre 25 et 2000 ont été analysées. L’histogramme des niveaux de gris est bimodal, on distingue donc deux groupes de pixels :

- les pixels gris foncé (la résine), valeur de pixel faible,
- les pixels gris clair (les grains de quartz), valeur de pixel proche de 255.

L’abscisse du minimum de l’histogramme est la valeur seuil pour distinguer les deux phases. Cette valeur seuil est retenue pour binariser les images, les grains deviennent blancs (valeur du pixel 255) et les pores remplis de résine deviennent noirs (valeur du pixel 0). Un algorithme de lissage « érosion-dilatation » a été utilisé pour « nettoyer » les images (Matlab 2008b voir l’annexe A5.1 page 225). On peut alors mesurer la porosité de l’échantillon (nombre de pixels noirs divisé par le nombre total de pixel). Le Tableau 15 présente les porosités calculées sur deux échantillons. Pour les plus faibles grossissements, la porosité des deux échantillons est proche (0.45 et 0.44). Lorsque que le grossissement augmente, la valeur mesurée de la porosité est plus dispersée : elle peut aussi bien augmenter (échantillon 1) que diminuer (échantillon 2).

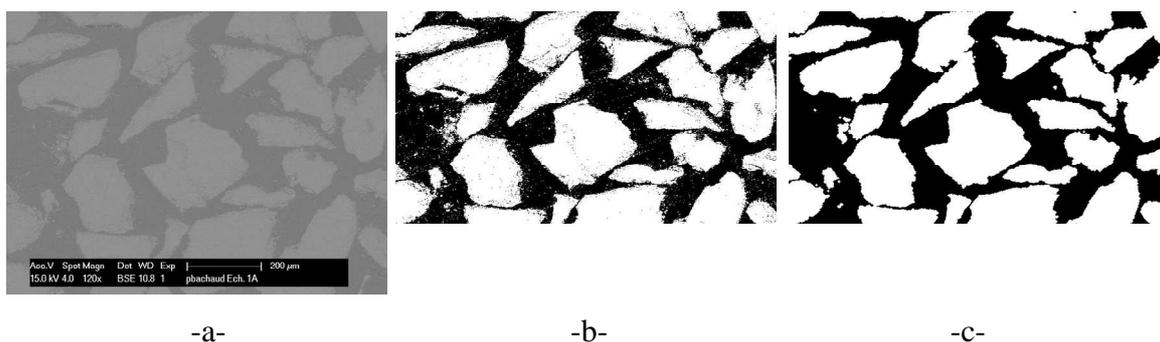


Figure 46 : Exemple d’images MEB du milieu poreux consolidé –a- image brute –b- image binarisée –c- image « nettoyée ».

Tableau 15 : Valeurs seuils et porosités mesurées sur différentes images MEB

Echantillon	Grossissement	Valeur seuil	Porosité
1	25X	131	0.45
1	35X	131	0.50
1	80X	131	0.49
1	250X	131	0.52
2	80X	131	0.44
2	120X	131	0.41
2	200X	131	0.43
2	350X	131	0.42

Sur chaque image, la DTP est mesurée en utilisant une méthode inspirée de Ziel et al. (2008). Pour cela, deux séries perpendiculaires de lignes virtuelles parallèles entre elles distantes de 1 pixel sont superposées aux images. Ces lignes sont coupées par les grains de quartz (pixels blancs) en plusieurs segments de pixels noirs. La distribution de tailles des segments de pixels noirs est considérée comme la DTP 2D. Le logiciel libre Scilab®-4.0 a été utilisé pour coder l'algorithme donné en annexe (annexe A5.2 page 225).

La Figure 47 présente les distributions de taille mesurées en porosimétrie mercure, par desorption d'azote (modèle DJH) et par analyse d'images MEB. Pour se rendre compte de l'influence des algorithmes de nettoyage erosion –dilatation, nous montrons également la distribution de taille pour une image non nettoyée (image brute).

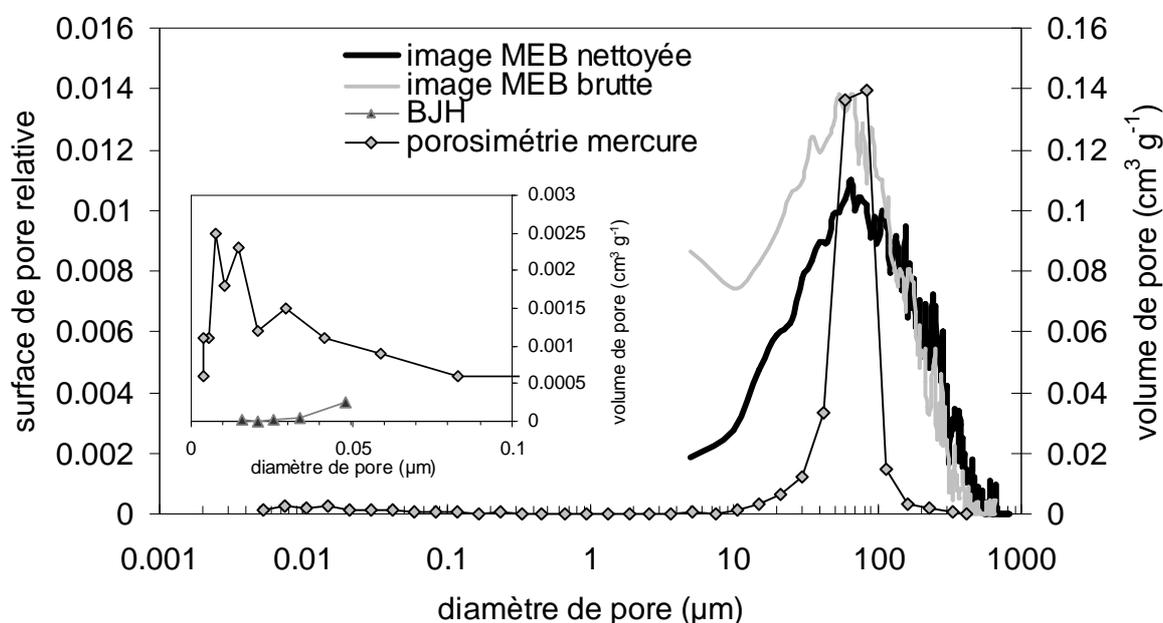


Figure 47 : Distribution de taille de pore du sable d'Hostun mesurées par porosimétrie mercure et isotherme de sorption d'azote (modèle BJH) (axe des ordonnées de droite) et par analyse d'images MEB (axe des ordonnées de gauche) nettoyée (en noir) et brute (en gris).

La DTP MIP est bimodale avec un petit pic pour des pores de diamètres 10 nm et représentant $0.0025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et un pic principal pour les pores de diamètre $65.4 \text{ }\mu\text{m}$ associé à un volume de pore de $0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La présence du petit pic peut être expliquée par plusieurs raisons. Soit il s'agit effectivement d'espaces intergranulaires soit il s'agit d'artefact de mesure ou d'interprétation de la mesure due à l'application du modèle des pores cylindriques parallèles. Particulièrement si un pore présente une constriction ou un étranglement, la pression en mercure à appliquer pour pénétrer dans ce pore correspond au diamètre le plus

petit du pore et le volume de pore situé en aval de la constriction va être associé à un pore plus petit que la réalité. Le pic peut aussi être associé aux irrégularités des surfaces des grains. Enfin pour pénétrer un pore de diamètre 10 nm, il faut une pression de mercure entre 100 et 200 MPa. A cette pression, les grains présents dans le porte échantillon peuvent être remaniés et ainsi modifier la structure de l'espace poral ou même distordus (Lawrence, 1977).

L'isotherme de désorption d'azote confirme le fait que le pic mesuré en porométrie mercure à 10 nm est un artefact de mesure à ces très fortes pressions de mercure. La mesure en sorption/désorption d'azote fournit des volumes de pores très faibles dans la classe de taille explorée (14 – 200 nm). La surface BET de l'échantillon est $0.53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La distribution de taille de pore obtenue avec l'analyse d'images MEB est plus étalée mais est bien centrée sur $60 \mu\text{m}$, ce qui corrobore les résultats obtenus en porosimétrie mercure. Un des principaux avantages du traitement d'images MEB et qu'on ne suppose aucune géométrie a priori pour les pores, alors que l'interprétation des résultats d'intrusion de mercure et d'isothermes de sorption nécessite un modèle de géométrie de pores. L'analyse d'image ne permet cependant pas de mesurer des tailles de pores aussi petites qu'en MIP ou en sorption/désorption d'azote et est limitée par la qualité des images MEB. Il y a un compromis à trouver entre avoir suffisamment de pores sur une image (un grossissement pas trop important) pour avoir une représentativité suffisante et avoir un bon grossissement pour voir même les petits pores.

3.2.2 Colonne de sable d'Hostun

3.2.2.1 Principe et définition

Le principe de dynamique des systèmes en colonnes de laboratoire consiste en l'injection de colloïdes, selon une fonction d'entrée connue (par exemple un créneau), dans la colonne constituée du milieu poreux et l'analyse de la fonction de sortie ou courbe de percée (Figure 48).

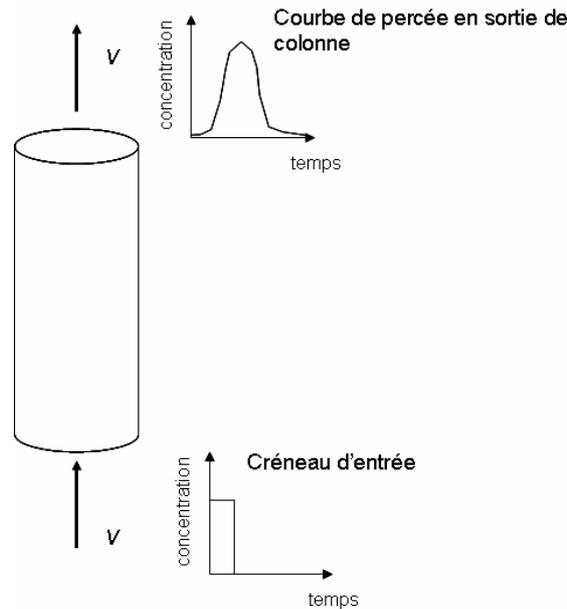


Figure 48: Schéma des essais en colonnes de laboratoire

On définit :

- Le volume total de la colonne, V_T est le volume du cylindre rempli de milieu poreux. Le diamètre interne des colonnes est 2.6 cm, la hauteur L de sable varie entre 14.2 cm +/- 0.1cm et 16.8 cm +/- 0.1cm.
- La masse volumique du milieu poreux, ρ_d est calculée avec l'équation [20]

$$\rho_d = \frac{m_s}{V_T} \quad [20]$$

où m_s (kg) est la masse de sable introduit dans la colonne.

- La porosité de la colonne n est le volume relatif de vide dans le milieu poreux sec, elle est calculée avec l'équation [21]. Le volume de pore V_p est le volume de vide dans le milieu poreux sec. En pratique on le calcule à partir de la porosité $V_p = n V_T$.

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad [21]$$

où ρ_s [$M L^{-3}$] est la masse volumique du solide constituant le milieu poreux. Pour le sable d'Hostun $\rho_s = 2.65 \text{ kg m}^{-3}$ (données du fournisseur).

- Le volume d'eau dans la colonne est noté V_{eau} . Expérimentalement, on pèse la colonne avant et après saturation en eau et la différence donne la masse puis le

volume d'eau dans la colonne. Lorsque la colonne est entièrement saturée, c'est-à-dire que l'eau occupe tout l'espace poral, le volume d'eau est égal au volume de pore V_p

- La teneur en eau θ , est le volume d'eau dans la colonne divisé par le volume total de la colonne. Lorsque la colonne est parfaitement saturée, la teneur en eau est égale à la porosité sinon, on définit le degré de saturation S_r selon l'équation [23].

$$\theta = \frac{V_{eau}}{V_T} \quad [22]$$

$$S_r = \frac{\theta}{n} \quad [23]$$

- Le volume d'eau mobile V_0 est le volume d'eau mis en mouvement lorsqu'une différence de pression est imposée entre la sortie et l'entrée de la colonne. Il se peut que la colonne contienne des zones d'eau immobile qui ne participe pas à l'écoulement. On définit alors la teneur en eau cinématique θ_{cin} qui est le volume d'eau mobile divisé par le volume total du milieu poreux. Expérimentalement la teneur en eau cinématique est déterminée avec un traceur de l'eau. $V_0 = \theta_{cin} \cdot V_T$
- Les vitesses de pores v [$L T^{-1}$] et de Darcy q [$L T^{-1}$] ont été définies dans le Chapitre 1.3 page 15.
- *Le temps de séjour T_s* est le temps de parcours moyen d'une molécule de soluté dans la colonne. Si la vitesse de pore du soluté est v , la longueur de la colonne est L alors, le temps de séjour d'un soluté non réactif est $T_s = L/v$.

3.2.2.2 La méthode des moments

La courbe de percée ou courbe d'élution est la représentation de la concentration en colloïdes à la sortie de la colonne en fonction du temps. L'analyse de ces courbes permet l'identification des phénomènes impliqués dans le transport des colloïdes dans la matrice poreuse et une estimation des paramètres qui rendent compte de ces phénomènes. La courbe de percée d'un traceur de l'eau qui ne réagit pas avec le sol permet de déterminer théoriquement les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne. Les courbes de percée d'un soluté réactif renseignent sur les interactions physico-chimiques.

La courbe de percée expérimentale est analysée à partir des moments temporels d'ordre N , M^N (Gaudet et Vauclin, 2005).

$$M^N = \int_0^{\infty} t^N .c .dt \quad [24]$$

Le moment d'ordre 0 de la fonction d'entrée est proportionnel à la masse injectée, pour le cas d'une fonction d'entrée en forme de créneau de concentration C_0 et de durée δt , il est égal à $M^0(entrée) = \int_0^{\infty} c \cdot dt = C_0 \cdot \delta t$. Il permet de calculer le bilan de masse ($BM_{effluent}$) relatif au soluté à partir de la courbe de percée.

$$BM_{effluent} = \frac{M^0(sortie)}{M^0(entrée)} \quad [25]$$

Le temps de séjour du soluté est obtenu à partir du moment réduit d'ordre 1 :

$$Ts = E(sortie) - E(entrée) \quad [26]$$

$$\text{où } E = \frac{M^1}{M^0} \quad [27]$$

Le rapport des temps de séjour du soluté et de l'eau (déterminé avec un traceur de l'eau) permet de calculer le facteur retard de l'espèce migrante (ici des colloïdes).

$$R = \frac{Ts(soluté)}{Ts(eau)} \quad [28]$$

3.2.3 Montage expérimental

Les protocoles expérimentaux décrits dans ce paragraphe concernent le cas général. Lorsque des modifications ont été apportées, elles seront explicitées dans le paragraphe matériel et méthode de chaque chapitre.

Les colonnes de laboratoire sont des colonnes de chromatographie (Pharmacia Biotech) de diamètre interne 2.6 cm dont les embouts sont ajustables. Le remplissage du sable dans les colonnes se fait avec un tube à l'extrémité duquel deux grilles à mailles de 2 mm distantes de 3 cm et décalées de 45° sont ajoutées. Un écart constant est maintenu entre la base du tube et le sommet du sable de façon à garantir un remplissage homogène sur toute la hauteur et la section de la colonne. Les colonnes sont ensuite saturées par le bas au protoxyde d'azote (2 bars) puis à l'eau déionisée à $2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ pendant 48 heures avec une pompe à piston, branchée à l'entrée de la colonne. A la sortie de la colonne, une sonde pH (Metler Toledo, MP225), un conductimètre (conductivity Monitor, Pharmacia Biotech) et une cellule de mesure de fluorescence sont connectés en série (Figure 49). Le détail du fonctionnement de la cellule de mesure de fluorescence est donné en annexe A6 page 227.

Lors de la phase de saturation en eau, le pH, la conductivité et la fluorescence sont mesurées en sortie (Figure 50). Les colloïdes qui fluorescent et les ions naturellement présents dans le sable sont lessivés lors de cette saturation. La valeur du pH se stabilise à pH 8.5, valeur à l'équilibre avec le sable d'Hostun et à la conductivité électrique, à $20 \mu\text{S cm}^{-1}$.

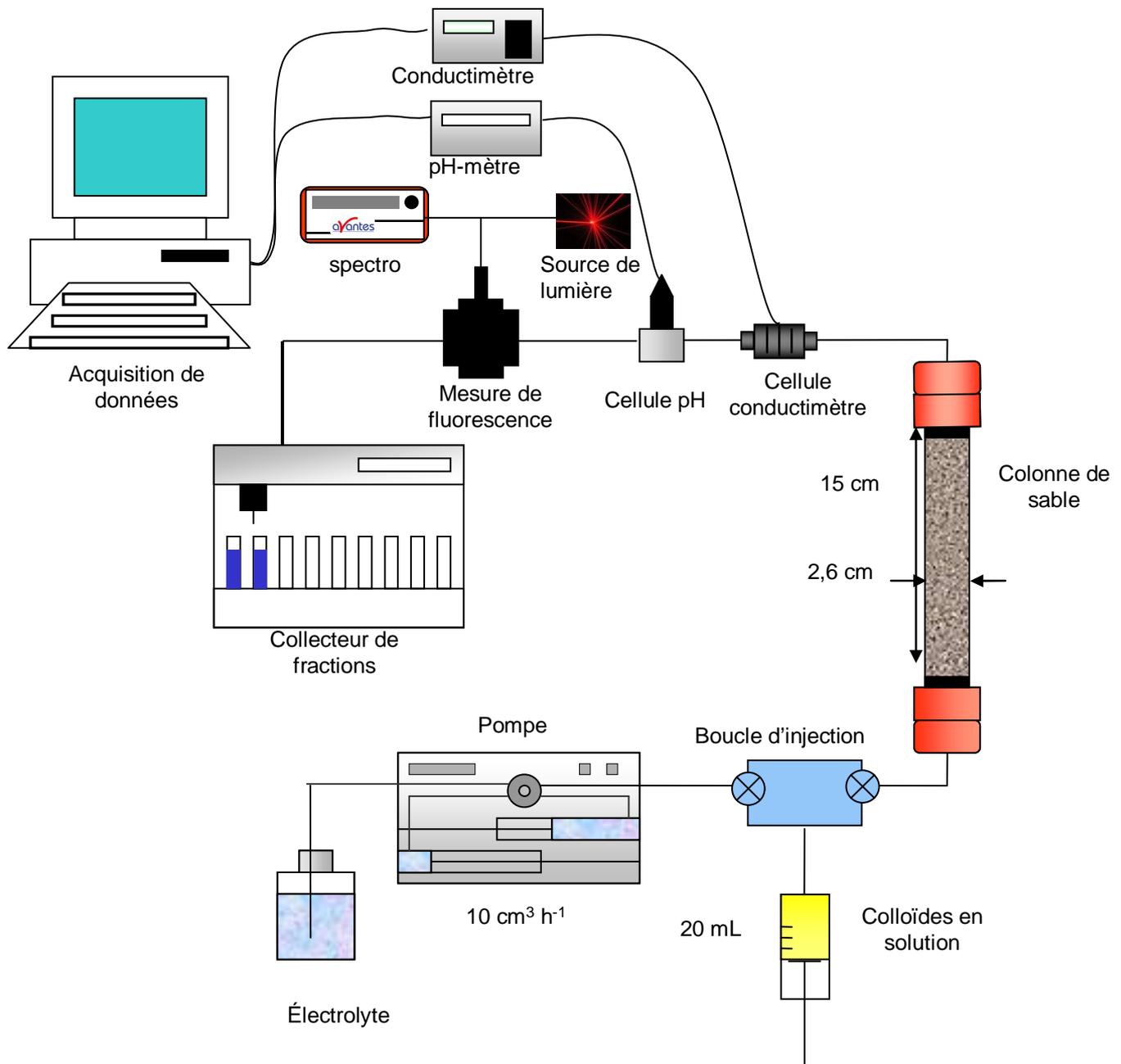


Figure 49: Schéma général du dispositif expérimental de transfert de colloïdes dans des colonnes de sable d'Hostun.

Pour les particules radioactives, le montage diffère notamment par la présence de dispositifs de mesure gammamétrique. En sortie de colonne, un compteur (Flo-one Packard

500TR série) permet l'analyse de l'activité (β ou γ) volumique des effluents en ligne. De plus la colonne est placée dans un banc de mesures gamma qui permet l'acquisition de l'activité des colloïdes transportés dans la colonne. Il est constitué d'un détecteur NaI(Tl) fixe encastré dans un collimateur de plomb. La colonne est mobile et peut être déplacée verticalement devant le détecteur qui enregistre alors l'activité le long de la colonne à une date t .

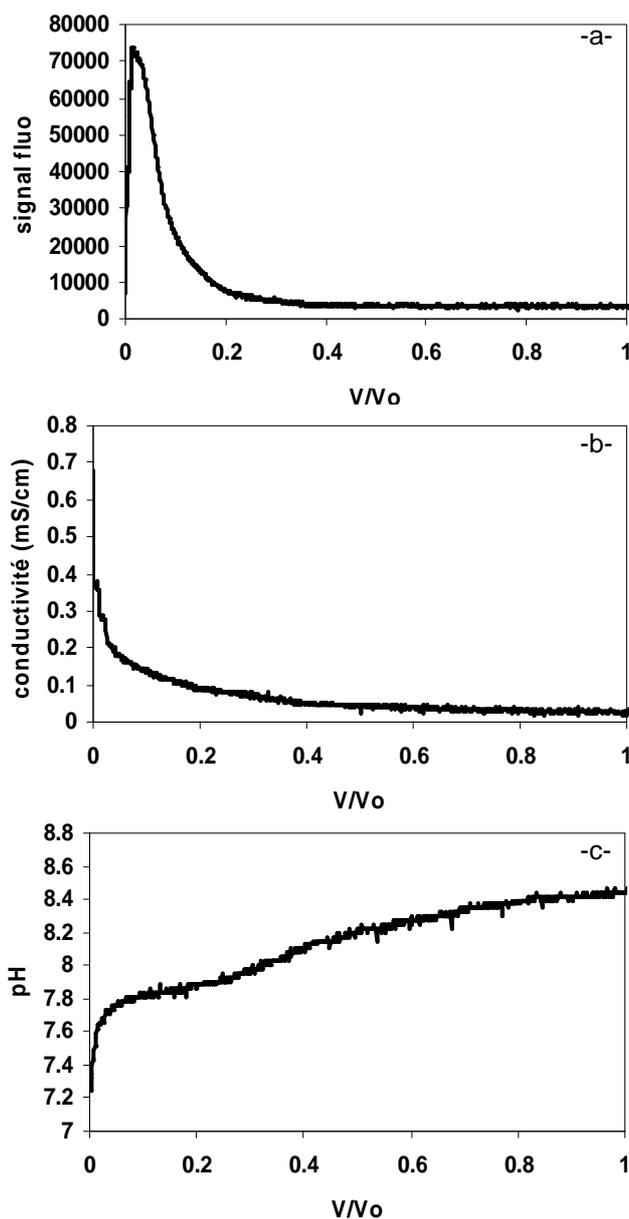


Figure 50: Evolution de -a- la fluorescence, les longueurs d'onde d'émission et d'excitation correspondant à la fluorescéine, -b- la conductivité électrique et -c- du pH mesuré en sortie de colonne pendant la phase de saturation en eau. L'axe des abscisses représente le nombre de volumes de pore écoulés dans la colonne. L'origine de l'axe correspond au moment où la première goutte d'eau sort de la colonne.

Avant l'injection des colloïdes, une expérience de transport est réalisée avec un traceur inerte ou traceur de l'eau pour déterminer la teneur en eau cinématique θ_{cin} et la dispersivité de la colonne. Les différents traceurs de l'eau testés sont un traceur ionique, le bromure sous forme KBr (1 g L^{-1}) détecté par conductivité, un traceur fluorescent, la fluorescéine libre ou uranine (0.1 mg L^{-1}), mesurée par fluorescence ($\lambda_{ex} = 492 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 515 \text{ nm}$) et un traceur radioactif, l'eau tritiée, détectée par comptage β .

L'injection du traceur de l'eau commence lorsque le pH, la conductivité et la fluorescence mesurés en sortie de colonne n'évoluent plus. L'injection se fait à l'aide d'une boucle d'injection calibrée de 20 cm^3 à un débit constant imposé par la pompe de $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. La fonction d'injection théorique est donc un créneau. Cependant, une expérience de traçage faite en court-circuitant la colonne et en injectant du bromure de potassium à 1 g cm^{-3} à l'aide de la boucle d'injection a permis de caractériser précisément la fonction d'entrée (Figure 51). On obtient un créneau légèrement décalé (d'un volume correspondant à celui du court-circuit) et déformé (correspondant à la dispersion hydrodynamique dans le court-circuit).

L'injection des colloïdes se fait avec la boucle d'injection de 20 cm^3 depuis le bas de la colonne vers le haut avec une concentration d'injection C_0 à débit constant $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. L'injection des colloïdes est suivie par l'injection d'au moins deux volumes de pores d'électrolyte sans colloïdes jusqu'à ce que la concentration mesurée en sortie de colonne soit négligeable.

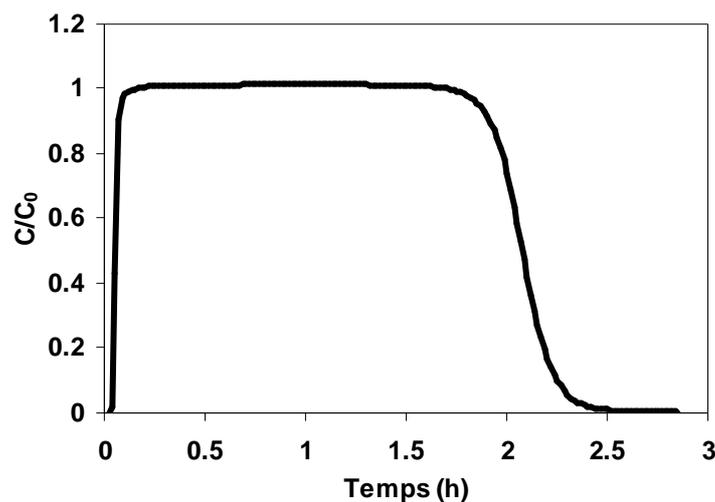


Figure 51: Fonction d'injection réelle dans la colonne.

Le bilan de masse de l'expérience de transport ($BM_{effluent}$) est calculé avec l'équation [25], si sa valeur est inférieure à 1, cela signifie que des colloïdes sont déposés dans la colonne de

façon irréversible. Dans ce cas, la distribution verticale des colloïdes retenus dans le sable peut être mesurée. Un protocole de démoulage et de découpage en tranche de la colonne puis d'extraction des colloïdes (non radioactifs) a été mis au point. La colonne est retournée et vidée partiellement par la sortie de 20 % de son volume de pore. La colonne est ensuite mise au congélateur à -18°C pendant 4 heures. Elle est ensuite sortie du congélateur et trempée dans l'eau à 60°C pendant 2 minutes pour la décongeler sur les bords. Enfin la colonne est démoulée par gravité. Les colonnes de sable est alors coupé en tranches de 1 cm. Chaque tranche de 1 cm est placée dans un flacon et 30 cm³ d'EDI sont ajoutés (Figure 52). Les flacons sont ensuite vigoureusement agités pendant 4 heures (3D-Turbula WAB) pour libérer les colloïdes retenus dans le sable. Les flacons sont sortis du turbula et le sable est laissé à décanter pendant 10 secondes puis, un aliquote est prélevé dans le surnageant pour des analyses supplémentaires (spectrométrie de masse ou fluorescence). Enfin, les flacons sont placés dans une étuve à 90°C pendant 24 heures pour évaporer toute l'eau. Le volume d'eau ajouté et le volume de sable de chaque tranche sont mesurés par pesées (pesées des flacons vides, des flacons pleins de sable et d'eau et des flacons pleins de sable à la sortie du four).

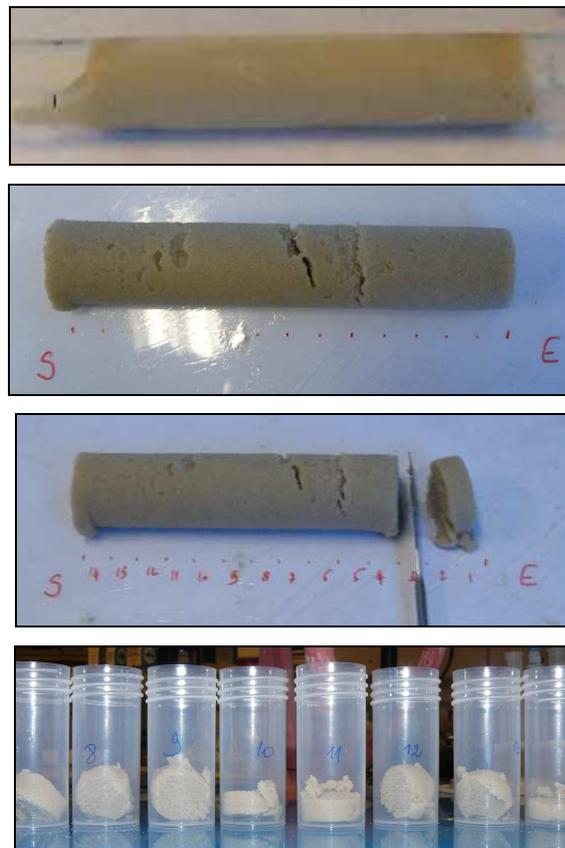


Figure 52: Photos de découpage de la colonne. La colonne est sortie du congélateur (image du haut), démoulée (image du milieu) puis coupée en tranches de 1 cm (images du bas).

Comme cela a été évoqué dans le Chapitre 2.3 page 55, le sable présente un certain bruit de fond et cela est d'autant plus marqué pour la fluorescence. Le signal de fluorescence du sable est donc soustrait du signal mesuré pour chaque tranche de la colonne. La masse relative de colloïdes déposés dans la colonne, BM_{sable} , est alors calculée selon l'équation [29].

$$BM_{sable} = \frac{\rho_d \int_0^L s(z, t_\infty) dz}{M^0(entr\acute{e}e)q} \quad [29]$$

où $s(z, t)$ est la concentration de colloïdes retenus dans le sable exprimée en masse de colloïdes par masse de sable et L est la longueur de la colonne.

En théorie, la somme de BM_{sable} et de $BM_{effluent}$ devrait être égale à 1. En réalité, ce n'est pas vérifié pour les colloïdes fluorescents mais cela l'est pour les colloïdes marqués à l'argent stable, ce qui valide notre protocole expérimental d'extraction des particules du sable. Pour la mesure de fluorescence, la présence de particules fines de sable lors de la mesure au spectrofluorimètre peut causer de l'absorption du signal, induisant ainsi une sous-estimation de la valeur de la concentration en colloïdes retenus dans le sable.

Pour les particules marquées à l'argent radioactif, le protocole de mesure des distributions spatiales de colloïdes retenus de façon irréversible dans la colonne est différent et non destructif. En effet le banc gamma permet de mesurer en ligne et pendant l'expérience de transport la concentration de colloïdes présents dans la colonne (sur le sable et dans l'eau du volume de pore).

Chapitre 3.3 Influence de la taille et de la concentration des colloïdes sur le dépôt en milieu poreux

3.3.1 Matériel et méthodes

Pour cette série d'expériences de transport en milieu poreux, nous avons fait varier le type de traceur, sa taille et son marqueur ainsi que la concentration d'injection que nous avons identifiée comme un paramètre assez peu étudié dans la littérature. Les conditions expérimentales ont été choisies défavorables au dépôt électrostatique en utilisant comme électrolyte, de l'EDI. Le Tableau 16 résume les conditions expérimentales utilisées. La majorité des colonnes de sable ont été saturées au protoxyde d'azote avant saturation à l'eau, ce qui augmente le taux de saturation S_r . Pour la plupart des colonnes, une expérience avec un traceur de l'eau qui ne réagit pas avec la matrice poreuse est effectuée. En plus de déterminer

les valeurs de la dispersivité et de la teneur en eau cinématique, ceci permet de vérifier la reproductibilité du remplissage des colonnes. Pour le traçage à l'eau tritiée, le créneau injecté dans la colonne, est beaucoup plus court, se rapprochant d'une distribution de Dirac.

Nous rappelons ici que seules les particules marquées sont détectées. Or les colloïdes marqués à l'argent sont significativement plus gros que les colloïdes non marqués (voir paragraphe 2.3.2.7 page 73). La différence de taille entre particules marquées et non marquées à l'argent peut être observée seulement en analysant les images MET, or toutes les autres particules ont été mesurées en DLS, ce qui limite la pertinence des comparaisons interparticules. Dans les Tableau 16 et Tableau 17, le diamètre des particules d_p indiqué est le diamètre des particules mesuré en DLS au moment des expériences, sauf pour les particules $\gamma 30$ pour lesquelles le diamètre n'a pas été mesuré directement mais est supposé identique aux particules marquées à l'argent stable (même protocole de synthèse) et pour les $\gamma 100$ dont le diamètre a été mesuré au MET (le diamètre indiqué est celui des particules contenant un cœur d'argent, car ce sont celles qui sont détectées en sortie de colonne).

Tableau 16 : Résumé des conditions expérimentales pour les essais de migration des colloïdes en colonne de sable en conditions défavorables au dépôt électrostatique. Les lignes en gris correspondent à des dupliques d'expériences. (HTO : eau tritiée, un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de tritium T, Q débit imposé dans la colonne).

Colloïdes			Colonne			Saturation			Traceur eau		Transfert de colloïdes
nom	d_p	C_0	L	ρ_d	n	θ	S_r	N_2O	type	Q	Q
	nm	mg cm ⁻³	cm	g cm ³	-	-	-			cm ³ h ⁻¹	cm ³ h ⁻¹
$\gamma 30$	30		14.2	1.39	0.48	0.42	88%	non	HTO	10	10.0
$\gamma 100$	90	7.65	14.2	1.39	0.48	0.42	88%	non	HTO	10	10.0
F110	110	3.70	16.8	1.29	0.51	0.42	82%	non			9.1
F110	110	3.27	15.7	1.35	0.49	0.42	86%	non			9.9
F110	110	1.64	16.8	1.29	0.51	0.42	82%	non			10.2
F110	110	0.327	16	1.43	0.46	0.38	83%	non	KBr	83.5	12.4
F110	110	0.033	13	1.34	0.49	0.39	80%	non			9.9
Ag170	170	0.97	15	1.36	0.49	0.41	84%	oui			10.0
R260	260	0.662	14.2	1.38	0.49	0.48	98%	oui	KBr	9.97	10.2
R260	260	0.132	15.4	1.39	0.51	0.47	92%	oui	KBr	9.98	9.7
R260	260	0.066	14	1.40	0.52	0.49	94%	oui	KBr	9.88	9.9
R260	260	0.066	14.8	1.47	0.45	0.44	99%	oui	KBr	10.1	10.2
R260	260	0.033	19.5	1.33	0.48	0.47	98%	oui	KBr	9.95	9.9
F450	450	4.10	14.5	1.36	0.49	0.43	88%	oui	KBr	9.93	9.7
F450	450	2.18	14	1.36	0.48	0.51	106%	oui	KBr	9.96	10.0
F450	450	2.18	13.6	1.38	0.48	0.50	102%	non			10.0
F450	450	0.44	14.6	1.38	0.48	0.4	83%	oui	uranine	10.1	9.8
F450	450	0.22	15	1.40	0.48	0.48	100%	oui	uranine	9.96	9.8
F450	450	0.11	14.7	1.36	0.50	0.45	90%	non	uranine	49.0	9.9
F660	660	1.07	16.2	1.4	0.47	0.48	102%	non	uranine	9.85	10.0
F660	660	0.54	15.1	1.47	0.45	0.45	100%	oui	uranine	40.0	9.9
F660	660	0.21	14.2	1.01		0.47		oui	uranine	9.89	9.9

3.3.2 Résultats

Le Tableau 17 présente les résultats expérimentaux des expériences de transport des colloïdes en colonne et la Figure 53 montre les courbes de percée obtenues. Pour les deux expériences dupliquées, le bilan de masse diffère de 1% (F450) et 6% (R260).

Tableau 17: Résultats expérimentaux des expériences en colonne (ND : non disponible). Les lignes en gris correspondent à des dupliquas d'expériences.

nom	d_p	C_0	V_0	R	$BM_{effluent}$	BM_{sable}	BM_{total}
	nm	mg cm ⁻³	cm ³	-	-	-	-
$\gamma 30$	30		31.9	2.23	1.00	0.10	1.10
$\gamma 100$	90	7.65	31.9	0.97	1.01	0.03	1.04
F110	110	3.70	33.4	0.97	1.00	-	1.00
F110	110	3.27	31.5	1.10	1.00	-	1.00
F110	110	1.64	33.4	1.00	1.00	-	1.00
F110	110	0.327	37.4	0.98	0.97	ND	
F110	110	0.033	32.5	0.99	1.00	-	1.00
Ag170	170	0.97	33.5	1.12	0.84	0.17	1.01
R260	260	0.662	32.4	0.97	1.00	-	1.00
R260	260	0.132	42.5	0.96	0.78	ND	
R260	260	0.066	38.5	0.97	0.68	ND	
R260	260	0.066	27.5	0.99	0.73	ND	
R260	260	0.033	51.2	1.03	0.93	ND	
F450	450	4.10	33.4	1.14	0.75	0.21	0.96
F450	450	2.18	38.1	1.12	0.62	0.14	0.76
R450	450	2.18	30.3	1.10	0.63	ND	
F450	450	0.44	38.6	1.12	0.58	0.19	0.77
F450	450	0.22	41.3	0.97	0.78	0.14	0.92
F450	450	0.11	33.8	0.96	1.00	ND	1.00
F660	660	1.07	41.9	1.09	0.59	0.34	0.93
F660	660	0.54	53.7	0.93	0.28	0.39	0.67
F660	660	0.21	38.6	0.93	0.33	0.38	0.71

Aucune des courbes de percée des colloïdes n'est significativement retardée ($R \approx 1 \pm 0.12$) sauf les petites particules radioactives $\gamma 30$, ce qui est visible sur la courbe de percée. Pour cette expérience, on a laissé s'écouler 12 volumes de pores depuis le début de l'injection et non 3 comme pour les autres expériences et on observe une traînée pendant les 12 volumes de pores. Ce résultat est plutôt surprenant car aucune des autres particules de silice ne présente de tels retards. Nous avons vu dans le paragraphe 2.3.2.6 page 71 que les nanotraceurs évoluent avec le temps. Particulièrement, les particules marquées à l'argent libèrent de l'argent sous forme ionique par diffusion dans la couche de silice. Ce phénomène est d'autant plus important que les particules sont petites. Les particules $\gamma 30$ sont

probablement soumises à ce problème. Il est donc possible qu'au lieu de mesurer des particules avec un cœur d'argent, on mesure de l'argent radioactif libre. Il se peut aussi que l'argent réagisse avec le sable d'Hostun avec une cinétique d'adsorption réversible, ce qui expliquerait le retard induit dans la courbe de percée.

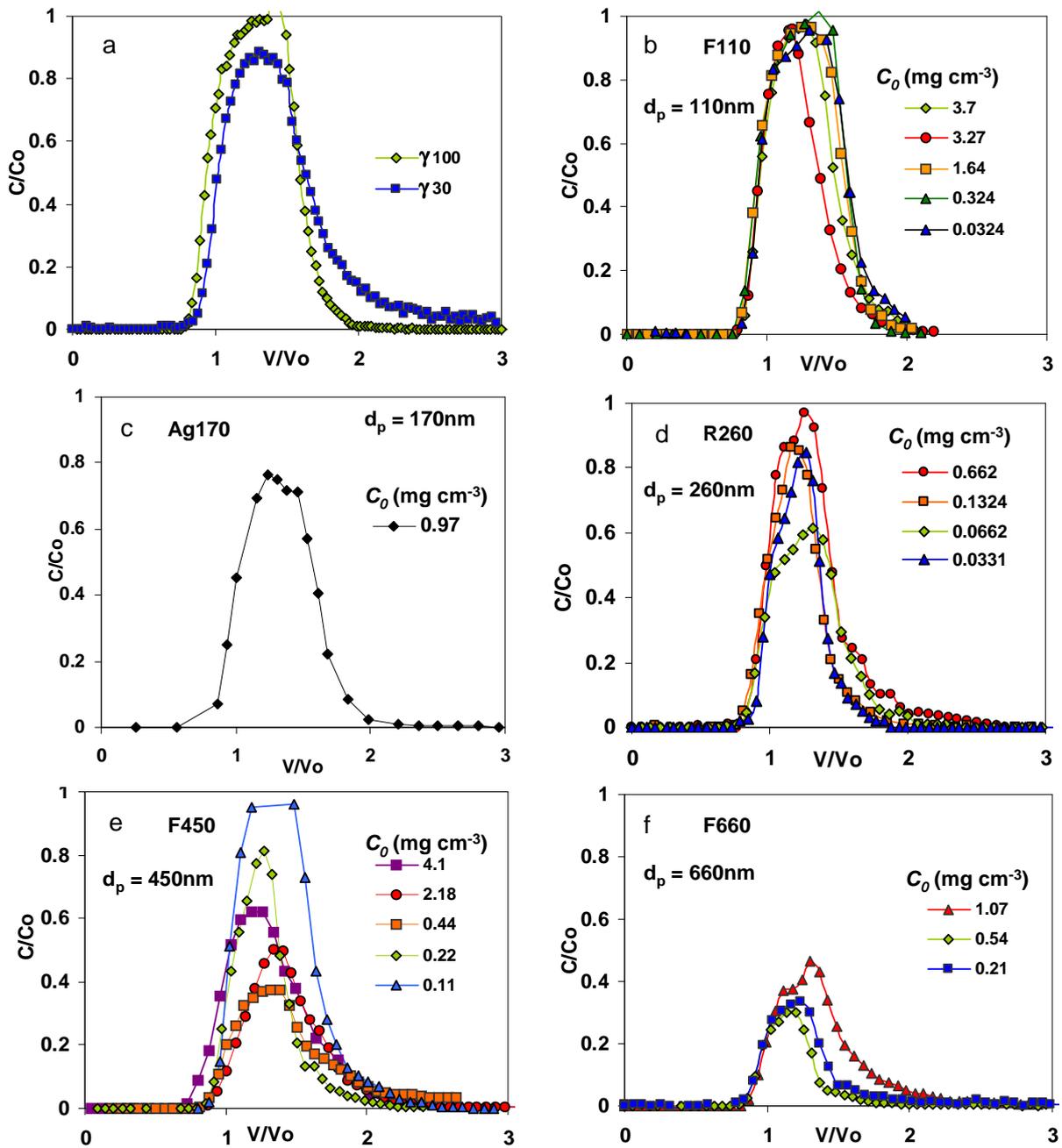


Figure 53: Courbes de percée adimensionnelles expérimentales pour les colloïdes –a- radioactifs, -b- F110, -c- Ag100, -d- R260, -e- F450 et -f- F660. La légende indique la concentration d'injection sauf pour –a- où elle indique le type de particules. Pour les deux expériences avec dupliquas, une seule des deux courbes est montrée. Pour plus de clarté, seulement un point sur 5 est présenté pour les effluents des expériences menées avec les particules radioactives.

Pour les plus petits colloïdes, $\gamma 30$, $\gamma 100$ et F110, le dépôt dans la colonne est négligeable car le taux de restitution des colloïdes dans les effluents ($BM_{effluent}$) est 1 quelle que soit la concentration d'injection testée sur plus de deux ordres de grandeur. Pour les particules plus grosses, on observe un dépôt irréversible ($BM_{effluent} < 1$) qui semble être dépendant de la taille et de la concentration des particules. En effet l'allure des courbes de percée pour une taille de particules donnée varie selon la concentration d'injection (Figure 53).

Pour certaines expériences, le profil de déposition des colloïdes a été mesuré après l'élution d'au moins trois volumes de pores. La forme des profils de dépôt peut donner des informations sur les mécanismes mis en jeu, c'est pourquoi l'exploitation des seules courbes de percée n'est pas suffisante (Bradford et al., 2006b). La Figure 54 représente les distributions verticales des colloïdes Ag170, R260, F450, F660 pour différentes concentrations d'injection. Pour les particules R260, les limites de détection dans le sable sont les plus élevées (voir paragraphe 2.3.2.5 page 69) et il y a donc plus d'incertitude de mesure pour ces particules. Pour les plus petites concentrations, les profils sont plutôt hyper-exponentiels, avec un taux de dépôt qui diminue au cours avec la distance parcourue dans la colonne (z). En conditions défavorables au dépôt électrostatique, cette forme de profil a déjà été observée dans la littérature et a été attribuée au *straining* (Bradford et al., 2003; Bradford et al., 2002; Shen et al., 2008) ou à des hétérogénéités dans l'attachement des particules (Johnson et al., 2007; Li et Johnson, 2005; Tufenkji et al., 2003). Lorsque la concentration d'injection augmente, la forme des profils est plus homogène le long de la colonne et donc les colloïdes ne sont plus retenus préférentiellement près de l'injection, mais se déposent selon un mécanisme plus uniforme en fonction de la distance parcourue.

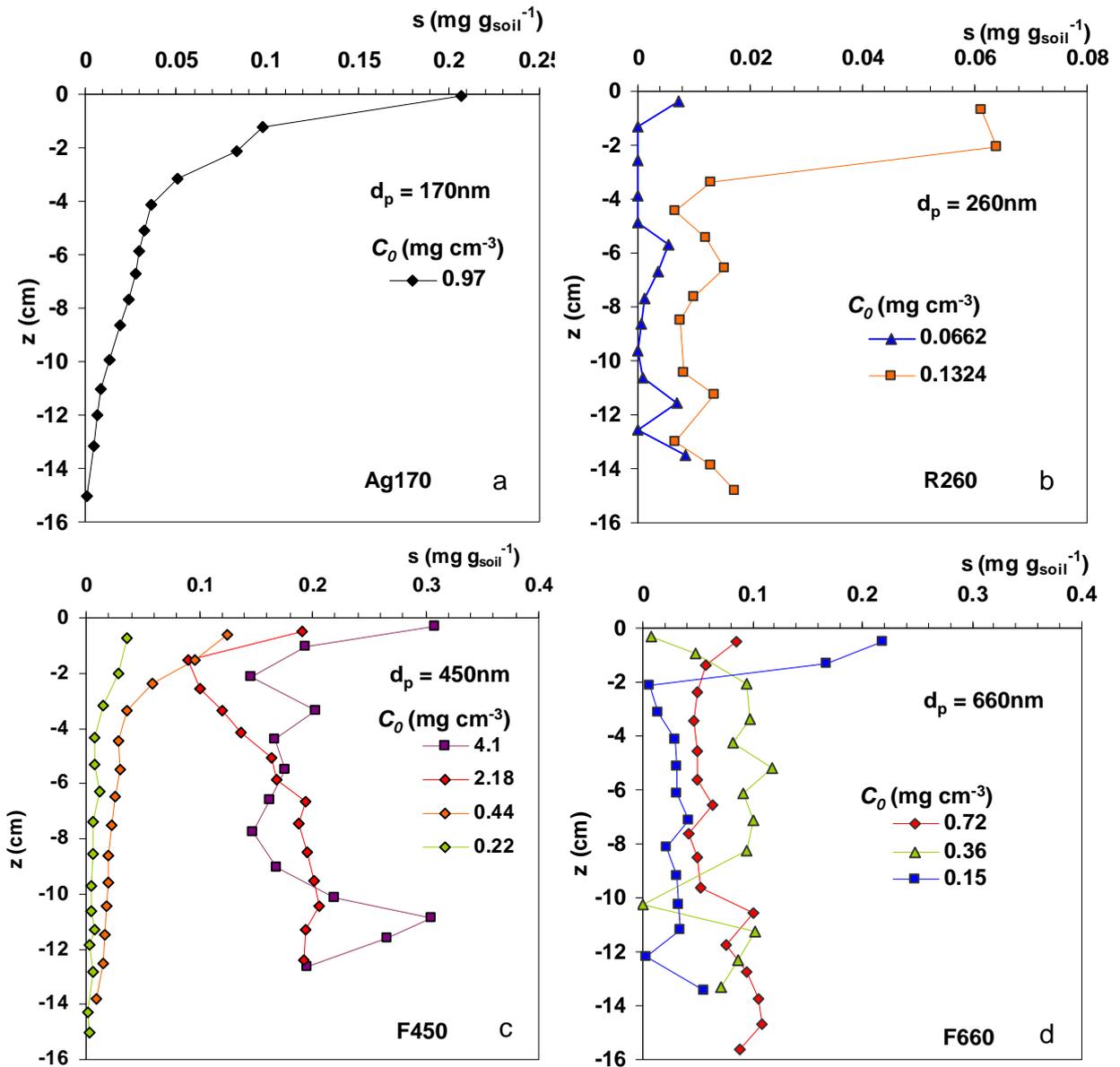


Figure 54: Profils dimensionnels de rétention irréversible des colloïdes -a- Ag100, -b- R260, -c- F450 et -d- F660. La légende indique la concentration d'injection.

Pour les particules radioactives $\gamma 30$ et $\gamma 100$, les profils de dépôt peuvent être mesurés au cours du temps avec le banc gamma. Pendant l'expérience de transfert, on mesure non seulement les colloïdes fixés sur la phase solide (variable s ($\text{mg g}_{\text{soil}}^{-1}$)) mais aussi les colloïdes mobiles dans la phase liquide (variable c (mg cm^{-3})). La Figure 55 présente les profils de la concentration totale en colloïdes marqués à l'argent radioactif à différentes dates à partir de l'injection pendant l'expérience de transport. La concentration totale est calculée avec l'équation 30.

$$C_{\text{tot}} = \rho_d s + \theta_{\text{cin}} c \quad [30]$$

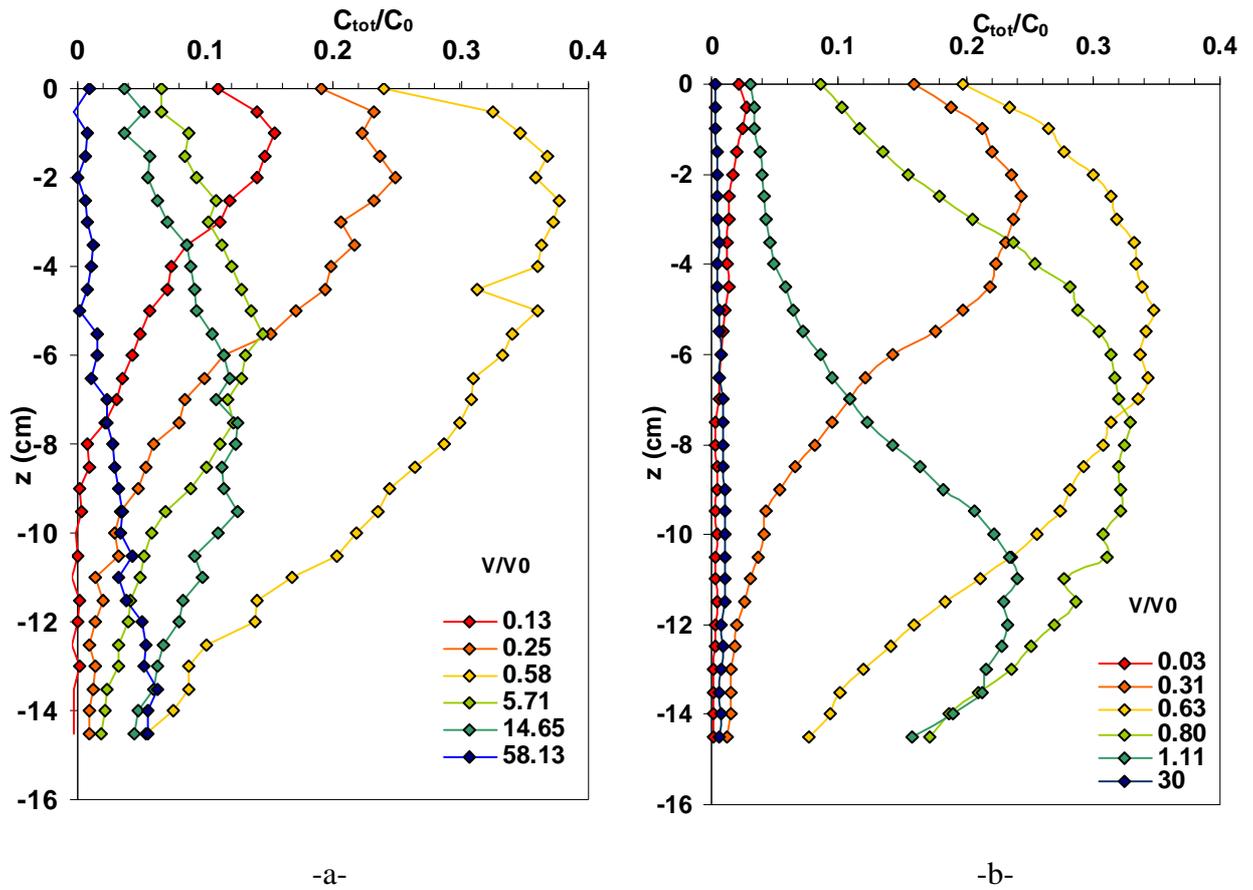


Figure 55: Profils des particules –a- γ_{30} et –b- γ_{100} à différentes valeurs de V/V_0 . La variable présentée est la concentration totale (sur la phase solide et dans la phase liquide) normée par la concentration d’injection.

Sur ces profils, on observe pour les premiers pas de temps qu’il y a plus de colloïdes proche du point d’injection ($z = 0$ cm). L’injection continue pendant 0.66 volume de pore puis on observe que le front de concentration des colloïdes avance dans la colonne et commence à sortir un peu avant un volume de pore, ce qui confirme les courbes de percée observées. Les valeurs mesurées dans les deux premiers centimètres sont influencées par un effet de bord de la mesure gammamétrique. Pour les particules γ_{30} , le retard observé sur la courbe de percée se retrouve aussi sur les profils de concentration. La longue trainée de la courbe de percée est visible ici car les profils sont toujours non nuls après le passage de plus de 50 volumes de pores. Pour les particules γ_{100} , une mesure de profil a été effectuée après 30 volumes de pores et on observe que la concentration est revenue au bruit de fond.

3.3.3 Discussion

3.3.3.1 Type de dépôt

Les mécanismes mis en jeu sont difficiles à identifier individuellement de façon univoque dans un milieu naturel qui peut présenter des hétérogénéités de structure et de composition qui sont autant de sites potentiels de dépôt de colloïdes. Cependant, les résultats obtenus permettent d'affirmer que sous une taille critique qui se situe entre 110 et 170 nm, les particules ne sont pas retenues de façon irréversible, quelle que soit la concentration étudiée. A dessus de ce seuil de taille, les particules sont retenues et même de plus en plus lorsque la taille augmente. Ceci nous mène à faire l'hypothèse d'un dépôt géométrique de type *straining* ou *wedging*. A ce stade de l'étude, il est encore difficile de déterminer dans quels types de sites les particules colloïdales sont retenues de façon irréversible.

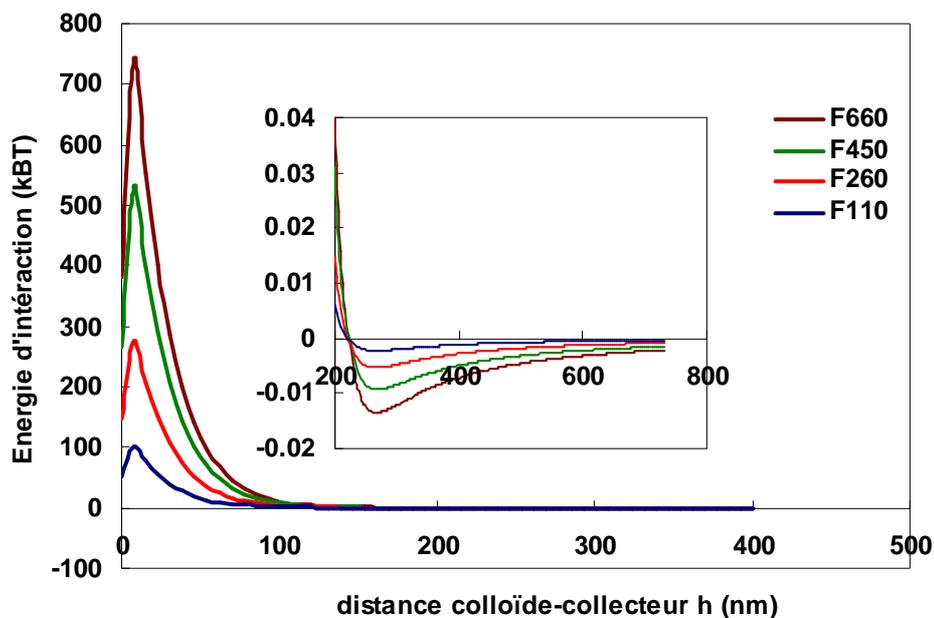


Figure 56: Profils d'énergie d'interaction DLVO.

Nous avons calculé les profils d'énergie d'interaction DLVO (Figure 56) avec les équations présentées dans le Chapitre 1.2 page 7 et en utilisant les potentiels zêtas pour approcher les potentiels électriques de surface. Nous remarquons la présence d'une barrière d'énergie dont la hauteur augmente avec la taille des particules. Ce résultat nous permet d'exclure un phénomène d'attachement électrostatique dans le premier minimum car, s'il avait lieu, il serait plus important pour les petites particules que pour les grosses ce qui est en désaccord avec nos résultats expérimentaux. Nous remarquons qu'il existe un minimum

d'énergie à 240 nm de la surface du collecteur et que la profondeur de ce minimum augmente avec la taille des particules. Ainsi le second minimum d'énergie pourrait être une cause éventuelle de la rétention de colloïdes.

3.3.3.2 Dépôt dépendant de la concentration

Pour les particules R260, F450, F660 qui sont soumises au dépôt et pour lesquelles on a testé plusieurs valeurs de concentration d'injection, on remarque que le taux de dépôt dépend de la concentration d'injection. Pour ces trois types de colloïdes, lorsque la concentration d'injection augmente, le $BM_{effluent}$ commence par diminuer puis augmente de nouveau (Figure 57).

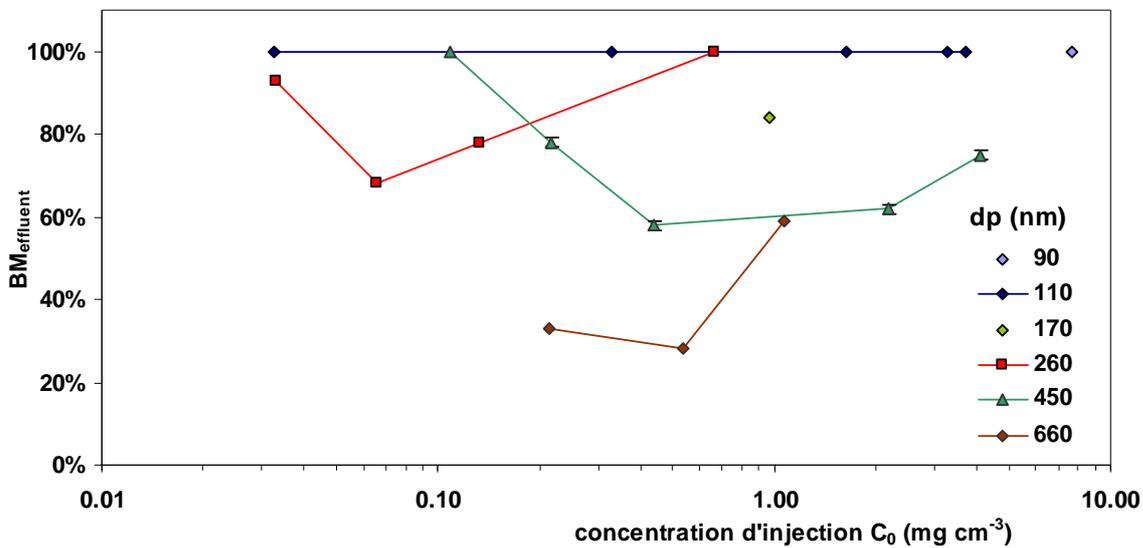


Figure 57: Bilan de masse expérimental en fonction de la taille et de la concentration d'injection des colloïdes. Le point $d_p = 90$ nm correspond à l'expérience avec les nanotraceurs $\gamma 30$ et le point $d_p = 170$ nm correspond à l'expérience avec les nanotraceurs Ag170.

Dans la première partie de la courbe, pour les valeurs de C_0 les plus faibles, lorsque la concentration augmente, le bilan de masse diminue. Ainsi augmenter la concentration d'injection augmente le dépôt de colloïdes. Des résultats expérimentaux similaires ont été établis par Harmand et al (1996) avec des particules de latex de taille similaires à nos colloïdes de silice (entre 110 et 790 nm) dans du sable ($d_{50} = 124\ \mu m$). La gamme de concentration étudiée est entre 0.01 et 0.10 $mg\ cm^{-3}$ correspondant à la première partie de notre courbe. Dans une étude de Bradford et Bettahar (2006), la même tendance a été observée. En effet, le taux de *straining* augmente lorsqu'on augmente la concentration et ceci à faible concentration. Les auteurs ont trouvé leurs résultats « *somewhat surprising* » car ils

s'attendaient au contraire à une augmentation continue du bilan de masse avec la concentration d'injection. En effet cette forme décroissante de la courbe a été rarement mise en évidence expérimentalement (voir le paragraphe 1.3.4.2 page 34) et peu ou pas expliquée physiquement à notre connaissance. On peut supposer que lorsque la concentration en colloïdes augmente, il y a une augmentation de la proportion de colloïdes qui

- sont déviés des principaux chemins percolant et se retrouvent dans des zones où la vitesse du fluide est plus faible voire nulle,
- se retrouvent sur les bords des pores où la vitesse locale est plus faible car les colloïdes se repoussent entre eux.

Ainsi on pourrait expliquer pourquoi sous une certaine concentration critique (première partie de la Figure 57), la proportion de colloïdes déposés dans des zones où la vitesse du fluide est faible ou nulle augmente lorsque le flux de colloïdes augmente. Cette explication qualitative est également envisagée dans la revue de Bradford et Torkzaban (2008): “*The rate of filling the [straining locations] is theoretically dependent on the concentration of the colloids in suspension (e.g. higher colloid concentrations fill straining sites more rapidly than low concentrations) [première partie de la Figure 57] as accessible straining sites become filled, water and colloids may be diverted from these regions and less colloid deposition will occur*” (seconde partie de la Figure 57).

Au delà d'une concentration critique, qui dépend de la taille, il y a une augmentation du $BM_{effluent}$. Ce type de résultat a déjà été observé précédemment (Bradford et Bettahar, 2006; Bradford et al., 2009a; Foppen et al., 2007a; Foppen et al., 2005; Guine, 2006; Torkzaban et al., 2008; Xu et al., 2006). On l'explique par une saturation des sites de rétention. La capacité de rétention de colloïdes d'un milieu poreux est limitée et lorsque tous les sites de dépôt sont occupés, les colloïdes ne sont plus retenus. La quantité maximale de colloïdes déposés, S_{max} (mg g^{-1}) dépend de la taille des colloïdes, du milieu poreux et de la vitesse de pore.

Une analyse des distributions verticales de dépôt irréversible des colloïdes peut également apporter des indications sur cette saturation des sites et sur la valeur de S_{max} . La forme des profils de dépôt dépend de la concentration d'injection et deux types de forme se distinguent. Ceci est surtout visible pour les particules F450 pour lesquelles les limites de détection dans le sable sont les meilleures. A faible concentration, avant la saturation des sites de rétention, les particules sont préférentiellement déposées à proximité du point d'injection. Cette forme de profil a été attribuée à un mécanisme de *straining* (Bradford et al., 2006b), ce qui ne fait pas consensus dans la littérature (Johnson et al., 2010) en effet, cette forme peut être aussi attribuée à une hétérogénéité des grains ou des colloïdes (Li et al., 2004). Pour les

fortes concentrations, lorsque les sites de dépôt sont saturés en colloïdes, le dépôt est plus homogène le long de la colonne. Ceci suggère que les sites de dépôt potentiels sont répartis de façon homogène dans la colonne et sont d'abord occupés au niveau de l'injection.

Les résultats expérimentaux d'une récente étude de Bradford et al. (2009a) sont très proches des nôtres. Ces auteurs ont fait varier la concentration d'injection de particules de latex de 1.1 μm de diamètre percolant dans du sable d'Ottawa. Les profils de dépôt obtenus sont hyper-exponentiels à faibles concentrations et plus homogènes à fortes concentrations. Les auteurs expliquent ce comportement par une saturation des sites de rétention à forte concentration.

Dans l'étude de Xu et al (2006), le taux de colloïdes retenus le long de la colonne est assez constant et présente donc la même forme que nos profils à forte concentration. En revanche dans le travail de Bradford et al (2002), les profils sont hyper-exponentiels comparables aux nôtres obtenus à faible concentration. Pour expliquer cette différence de forme, Xu et al (2006) comparent les concentrations d'injection des deux études faites dans des conditions comparables (sable d'Ottawa, faible force ionique, colloïdes de latex fluorescents). Dans (Bradford et al., 2002), les concentrations d'injection sont 20 fois moins importantes que dans (Xu et al., 2006) et la capacité maximale de rétention du milieu poreux n'est pas atteinte, ce qui explique la forme hyper-exponentielle des profils. Dans le travail de Xu et al (2006), la capacité de rétention S_{max} est atteinte, c'est pourquoi les profils sont plus homogènes le long de la colonne. Ces comparaisons tendent à confirmer nos hypothèses faites sur les mécanismes de dépôt :

- à faible concentration : déposition géométrique qui dépend de la concentration et de la distance parcourue le long de la colonne. La capacité de rétention n'est pas atteinte $s < S_{max}$,
- à forte concentration : saturation des sites de rétention. Les profils de dépôt sont plus homogènes $s = S_{max}$.

3.3.3.3 Estimation de S_{max} en conditions défavorables à l'attachement

D'après nos hypothèses précédentes, S_{max} , est la valeur maximale des profils à fortes concentrations, on peut donc la lire approximativement sur la Figure 54. Sa valeur est 0.2 mg g^{-1} pour les particules de 450 nm et de 0.1 mg g^{-1} pour les particules de 660 nm. Cependant pour le prévoir sans faire d'expérience de transport, on peut s'appuyer sur la géométrie de l'espace poral.

Foppen et al (2005) ont montré que les bactéries qu'ils utilisent dans des expériences de transport dans des colonnes de sable sont retenues par *straining*. Pour cela, à la fin de leurs expériences de transport, ils inversent le sens de l'écoulement de l'eau et ils observent que les bactéries retenues dans ces constriction (resserments de pores) ressortent de la colonne. Dans ce cas, ils utilisent la DTP, calculée à partir de la courbe de rétention d'eau, pour estimer la capacité de sites de *straining* de leur milieu poreux. Pour un milieu poreux dont la distribution de taille de pore est $f(r)$, où r est le rayon du pore (m), la capacité de rétention maximale d'un milieu poreux σ s'exprime alors selon l'équation [31] (Foppen et al., 2005).

$$\sigma = \int_0^{d_p} f(x)dx \quad [31]$$

Dans ce cas, les sites de *straining* sont les constriction où les pores se resserrent et ne permettent plus le passage des colloïdes. On exprime S_{max} en masse de particules retenues par masse de sable en utilisant la masse volumique des particules de 1.8 g cm^{-3} (Tableau 18).

Tableau 18: Estimation de la capacité maximale de rétention du milieu poreux à partir de la distribution de tailles de pore mesurées par porosimétrie mercure (MIP), à partir de la désorption d'azote (BJH) et à partir des images MEB nettoyées avec le grossissement le plus élevé. SLD : sous les limites de détection, HGM : hors de la gamme de mesure

d_p	S_{max} MIP	S_{max} BJH	S_{max} MEB
nm	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹
110	25.9	HGM	SLD
260	26.8	0.47	SLD
450	28.1	HGM	SLD
660	28.4	HGM	0.19

La valeur de S_{max} calculée avec la porosimétrie mercure est très supérieure à celle observée expérimentalement sur les profils. Le modèle des pores cylindriques utilisé dans la méthode MIP ne correspond pas nécessairement à la géométrie réelle de notre milieu poreux où tous les pores sont connectés. Certains pores ne sont pas accessibles aux colloïdes mais sont quand même pris en compte dans l'exploitation des résultats de MIP. La méthode a tendance à surestimer le volume des petits pores qui sont justement les principaux responsables de la rétention de colloïdes. Avec la méthode BJH en intégrant le volume de pore dont les tailles sont comprises entre 14 et 200 nm, on obtient 0.47 mg g^{-1} ce qui est dans le même ordre de grandeur que les observations faites sur les profils de dépôt expérimentaux.

L'autre approche utilisant l'analyse des images MEB donne une valeur de 0.19 mg g^{-1} , ce qui est dans le même ordre de grandeur que celle observée expérimentalement. Cependant la précision de mesure est limitée par la qualité des images.

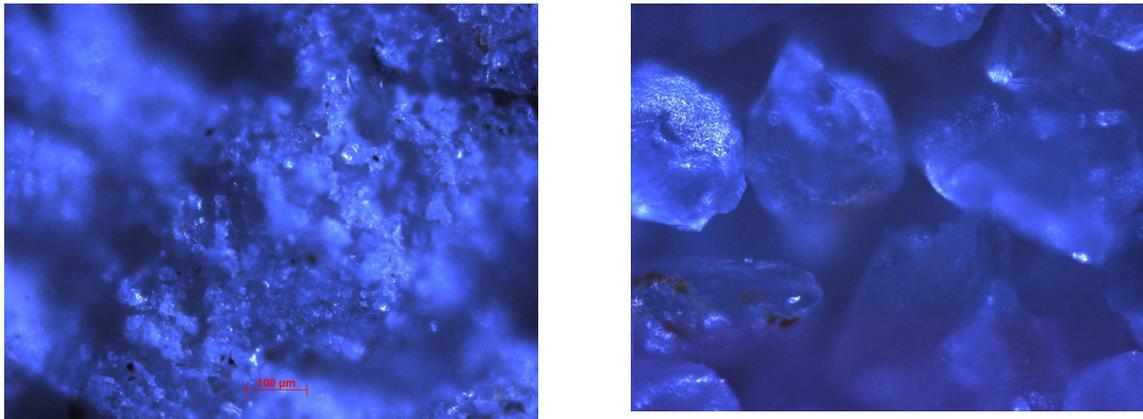
3.3.4 Tentatives d'observation du transport et du dépôt à l'échelle microscopique

Un complément intéressant à apporter à ce travail expérimental est l'observation du dépôt non plus à l'échelle de l'EVR mais à l'échelle du pore ou de la particule. Un des défis pour cela est qu'il faut observer les particules dans l'espace poral non déstructuré. Le milieu poreux étant un milieu granulaire non consolidé, il faut conserver la géométrie de l'espace poral. Pour cela, il faut réussir à consolider la colonne qui contient les particules déposées de façon irréversible et observer des tranches où l'on peut voir des particules dans leur environnement. Nous proposons deux types d'approche :

- La congélation des colonnes et l'observation en microscopie optique à fluorescence des particules marquées avec un fluorophore.
- La consolidation d'une colonne avec une résine durcissable soluble dans l'eau et l'observation en microscopie électronique en transmission.

Pour l'observation en microscopie optique, le principe est d'observer des tranches de milieu poreux contenant les particules avec un microscope optique (Zeiss, Axioskop 2 Mot) qui dispose de filtres de couleur pour éclairer et observer l'échantillon dans les longueurs d'onde d'excitation et d'émission du fluorophore. Pour cet essai, nous avons utilisé une colonne en plastique et non pas en verre. Après l'expérience de transport, la colonne est congelée pendant quelques heures à -80°C puis découpée sans être démoulée avec une scie à disque en tranches de 1, 2 ou 3 cm. Les tranches sont ensuite remises à congeler à -18°C .

Un étalonnage est effectué pour déterminer les temps d'exposition idéaux pour observer les particules dans le sable. Pour cela, 4 coupelles avec 1 g de sable propre sont préparées, dans chacune des coupelles, on ajoute soit de l'eau, soit une solution plus ou moins diluée de particules fluorescentes. Les coupelles sont mises à sécher pendant quelques minutes sur une plaque chauffante à 50°C . On observe ensuite au microscope optique à fluorescence les coupelles avec différents temps d'exposition. Et on compte les pixels verts avec le logiciel Scilab. Au dessus de 3000 ms, sur un échantillon sans particules, il commence à avoir des pixels verts, il faut donc adopter un temps d'exposition inférieur à 3000 ms.

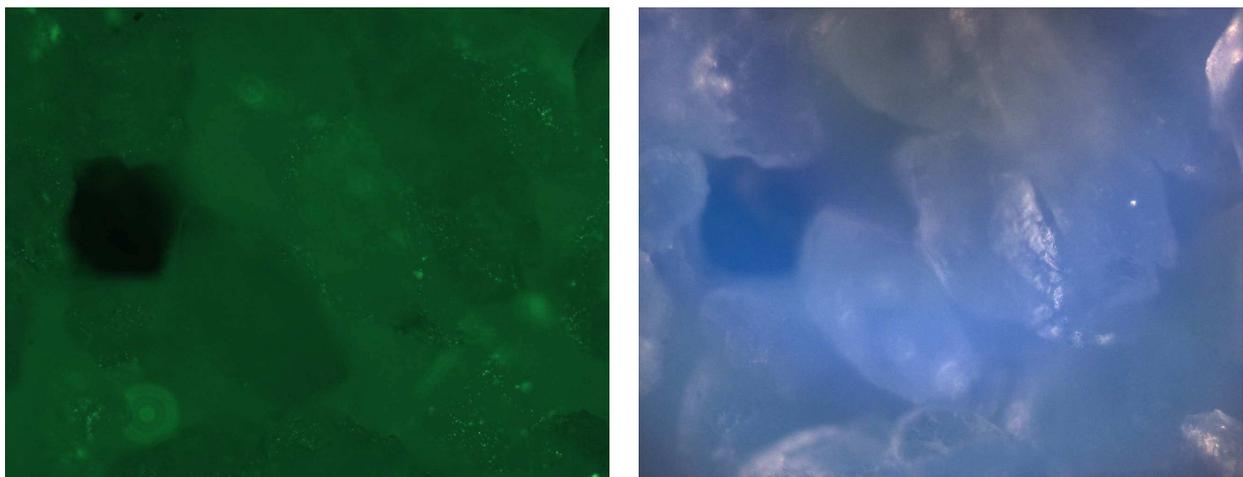


-a-

-b-

Figure 58 : Comparaison –a- de la surface et –b- de l'intérieur des tranches. La surface des tranches est polluée par des petits éclats de plastique de la colonne sciée.

Les tranches découpées sont laissées décongeler puis sécher à température ambiante pendant 3 jours. Sur chacune des tranches, les surfaces sont polluées par des petits morceaux fluorescents qui ne sont pas des particules, certainement des morceaux de plastique du tube de la colonne, qui lors du sciage se sont déposés sur la surface de la tranche. Par ailleurs, la scie découpe les grains qui sont plus petits en surface et endommage le milieu poral (Figure 58). C'est pourquoi la fine couche de surface des tranches a été délicatement enlevée pour observer les particules du dessous. Pour chaque observation, une photo est prise avec le filtre fluorescéine (excitation dans le bleu et émission dans le vert) et sans filtre avec éclairage avec une lumière blanche (Figure 59).



-a-

-b-

Figure 59 : Même échantillon de tranche de sable observée en microscopie optique –a- avec et –b- sans filtre fluorescéine.

Pour chaque tranche, 3, 4 ou 5 images des observations au microscope ont été prises et la moyenne des taux de pixels verts est calculée. Le principal inconvénient de cette méthode d'observation, c'est que localement le sable contient des patches de matière organique qui fluorescent dans les mêmes longueurs d'onde que les particules. On peut s'affranchir de cet effet à l'échelle du volume de pore en connaissant le bruit de fond moyen du sable mais pas à l'échelle microscopique. En effet, certains éléments qui fluorescent dans les longueurs d'ondes de la rhodamine et de la fluorescéine ne sont pas des particules à compter (Figure 60). Pour éliminer ces particules, on compare les images de la même observation avec le filtre rhodamine et fluorescéine et on enlève les pixels verts parasites. Ce qui fluoresce dans l'image avec le filtre rhodamine de la Figure 60 ne correspond pas à des particules fluorescentes marquées à la fluorescéine.

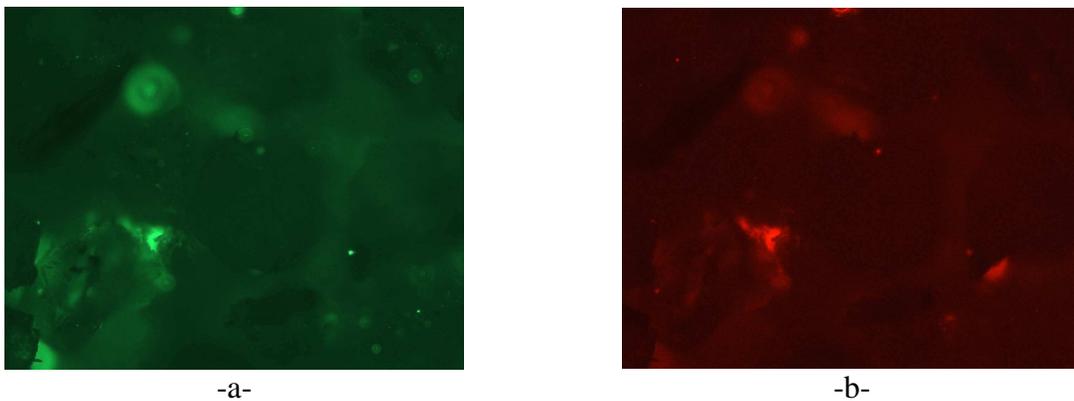


Figure 60 : Même échantillon de tranche de sable observé à travers –a- un filtre fluorescéine et –b- un filtre rhodamine.

Cette matière organique présente dans le sable (0.15% de perte au feu, d'après le fournisseur) est un réel problème pour détecter les particules fluorescentes dans le sable. A l'échelle macroscopique, elle élève le bruit de fond et donc la limite de détection et à l'échelle locale, elle perturbe franchement le dénombrement de particules.

L'autre idée est de consolider une colonne avec une résine soluble dans l'eau et d'observer en microscopie électronique les particules. Pour essayer cette méthode, nous avons également utilisé une colonne de plastique. A la fin de l'expérience, elle est partiellement vidée de son volume de pore (pompé à la pompe péristaltique) puis saturée avec de la résine MMA qui polymérise en PMMA dans un bain marie à 60°C. Des tranches de cette colonne sont ensuite découpées à la scie à fil puis polie et observées au MEB. En théorie, les particules sont emprisonnées dans la résine, donc pour les observer, il faut utiliser un

microscope électronique en transmission. En effet en balayage (MEB), on observe l'échantillon seulement en surface et non dans la résine (Figure 61).

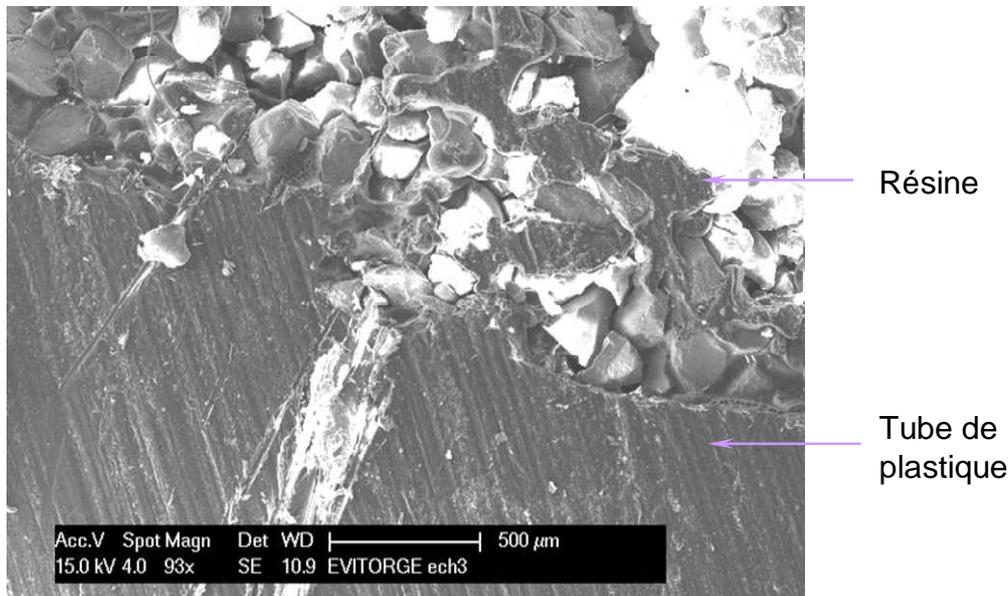


Figure 61 : Observation MEB d'une tranche de colonne consolidée dans du PMMA.

Il s'est avéré que la saturation totale du milieu poreux par la résine est une étape assez complexe et que les différentes configurations testées ne nous ont pas permis d'y parvenir (on sait d'ailleurs que même avec de l'eau il faut prendre des précautions particulières pour ne pas piéger trop de bulles d'air).

L'observation au MEB effectuée permet uniquement de s'assurer que la consolidation du milieu est bonne et l'homogénéité suffisante. Pour pouvoir observer les nanoparticules piégées dans la résine, il faudrait ensuite fabriquer des lames minces à partir de cet échantillon pour « chercher les particules » en microscopie électronique en transmission. Ce type d'expériences est lourd et sans réelle garantie de succès car il y a de fortes chances que les particules « posées » sur les grains ne sont pas visibles en transmission.

L'observation des particules déposées dans le milieu poreux non déstructuré reste un défi à relever. Dans la littérature certaines voies ont été explorées mais ne sont pas vraiment applicables à notre cas. On citera par exemple l'observation de particules marquées à l'or de 30 µm de diamètre dans des billes de verre ou dans du sable lavé en micro-tomographie à rayon X (Li et al., 2006b). Le contraste chimique entre la matrice poreuse et les particules est alors utilisé pour observer et dénombrer les particules individuellement. Avec des particules fluorescentes et en microscopie optique, certains auteurs ont pu observer des amas de

particules déposés sur des grains de sable ou des billes de verre à l'aide de micro-modèles (Bradford et al., 2005b; Johnson et al., 2010).

Chapitre 3.4 Transport de colloïdes en mélange

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de la distribution de tailles des particules injectées sur leur dépôt en milieu poreux et en conditions défavorables au dépôt électrostatique. Pour cela, nous injectons des particules dont la distribution de taille est bimodale. L'objectif de cette étude est d'observer l'influence d'un mode de taille de particules sur le dépôt de l'autre. En particulier, l'occupation des sites de rétention d'un mode de particules peut-il augmenter ou prévenir le dépôt des autres ?

3.4.1 Matériels et méthodes

En pratique pour obtenir une solution de particules dont la distribution de taille est bimodale, nous mélangeons deux types de particules dont les tailles sont différentes. Pour distinguer les particules de différentes tailles entre elles, nous utilisons des particules avec des marqueurs fluorescents différents.

Deux couples de particules ont été utilisés dans cette série d'expériences de transport en colonne :

- Type A : P30 et type B : F620 marquées respectivement à la tetraporphyrine et à la FITC,
- Type A : F80 et type B : R480 marquées respectivement à la FITC et à la RBITC.

Les distributions de taille mesurées en DLS de chacun des types de particules sont présentées Figure 62.

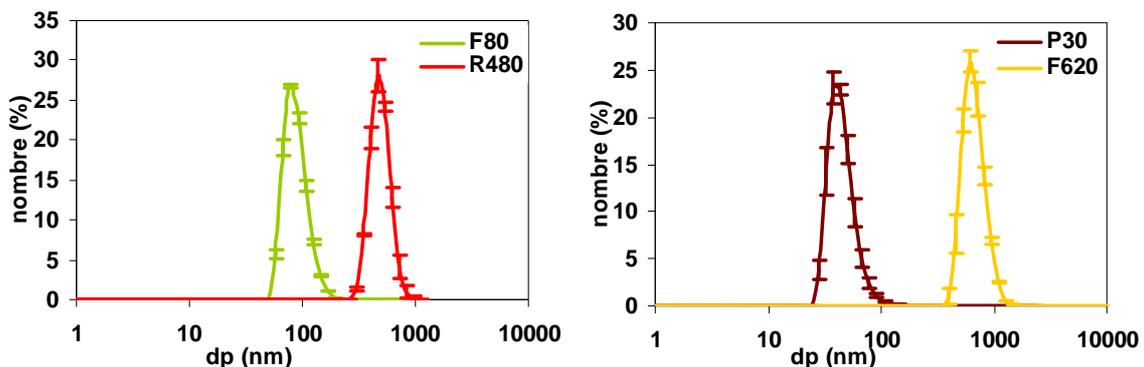


Figure 62: Distribution de taille mesurée en DLS (d_p est le rayon hydrodynamique) des nanotraceurs utilisées en mélanges. Les échelles des axes des abscisses sont logarithmiques.

Les particules sont détectées grâce à leurs marqueurs fluorescents. Les longueurs d'onde d'émission des fluorophores utilisés (FITC/RBITC et tetraporphyrine/FITC) sont bien distinctes ce qui permet de détecter séparément les petites particules et les plus grosses.

L'influence des concentrations en petites et en grosses particules a été étudiée en faisant varier ce paramètre (Tableau 19). Pour comparer le comportement des particules en mélange avec des particules seules, nous avons également effectué des expériences de transfert en colonnes avec les particules P30, R480 seules.

De plus, nous avons également mené une expérience de transport dans laquelle les colloïdes R480 seuls ont été injectés dans la colonne de sable, puis dans la même colonne, nous avons ensuite injecté un créneau de colloïdes F80. Les conditions expérimentales de cette expérience sont décrites dans la dernière ligne du Tableau 19. Parmi les expériences, deux ont été menées avec quasiment les mêmes conditions expérimentales (mêmes concentrations d'injection) et constituent donc des dupliques (M6/M10 et M5/M8).

Tableau 19 : Conditions expérimentales des expériences de transport de colloïdes en mélange (distributions de taille bimodales). Toutes les colonnes ont été saturées au protoxyde d'azote avant la saturation à l'EDI. Il n'y a pas eu d'expérience de transport avec un traceur de l'eau. Pour tous les essais, le débit est de $10 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Mélange de colloïdes					Colonne			Saturation	
nom	type A	C_{0A}	type B	C_{0B}	L	ρ_d	n	θ	Sr
		mg cm^{-3}		mg cm^{-3}	cm	g cm^{-3}	-	-	-
M1	P30	0.010	F620	0.31	15.5	1.36	0.49	0.46	0.95
M4	P30	0.048	F620	0.33	15.0	1.36	0.49	0.49	1.00
M10	F80	0.012	R480	0.38	14.3	1.40	0.47	0.47	1.00
M7	F80	0.049	R480	0.32	15.2	1.41	0.47	0.47	1.00
M6	F80	0.010	R480	0.34	15.0	1.39	0.48	0.47	0.98
M11	F80	0.102	R480	0.96	15.6	1.46	0.45	0.47	1.04
M5	F80	0.165	R480	0.86	15.2	1.36	0.48	0.48	0.99
M8	F80	0.179	R480	0.93	14.3	1.35	0.49	0.48	0.99
P30 seules-1	P30	0.0094	-	-	14.8	1.42	0.47	0.46	0.98
P30 seules-2	P30	0.048	-	-	14.8	1.42	0.47	0.46	0.98
inj. décalée	F100	0.048	R480	0.29	14.9	1.38	0.48	0.47	0.97

3.4.2 Résultats et discussion

3.4.2.1 Détection et quantification des colloïdes en mélange

Pour chaque couple, les deux types de colloïdes sont détectés séparément grâce à leurs fluorophores dont les spectres d'émission sont présentés (Figure 63).

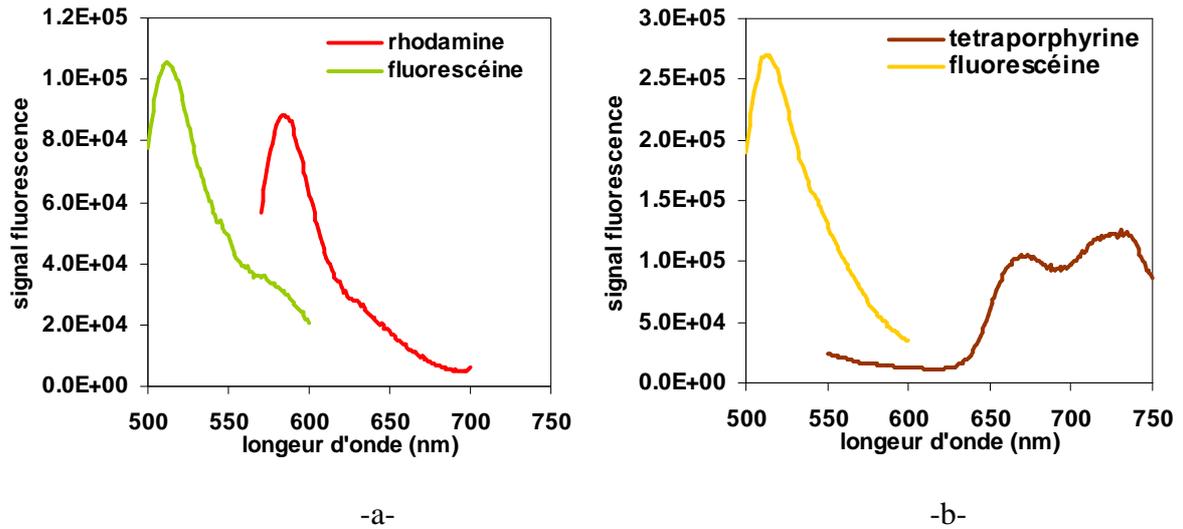


Figure 63: Spectres d'émission de deux mélanges de particules –a- couple F80/R480 et –b- P30/F620.

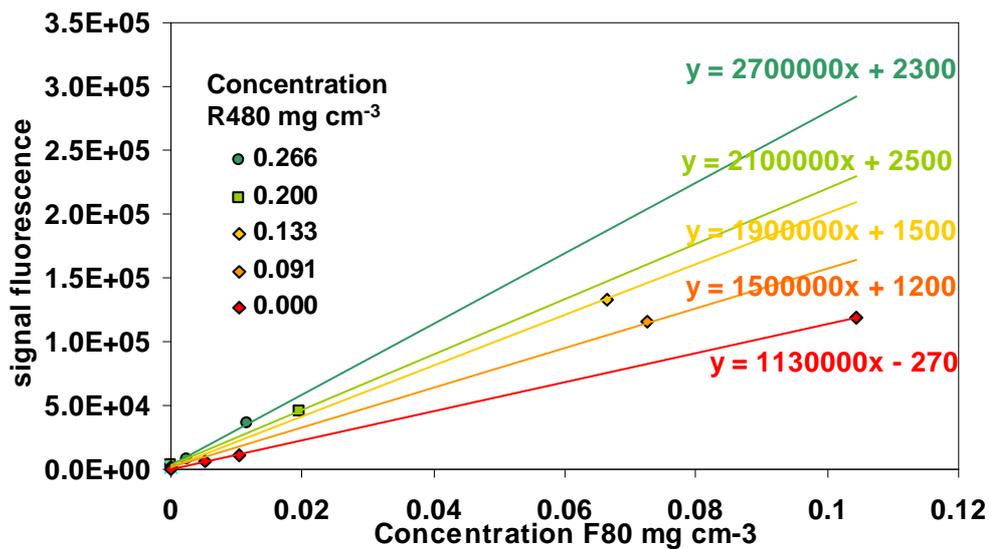


Figure 64: Influence de la concentration en R480 sur le signal de fluorescence des colloïdes F80.

Dans les gammes de concentrations étudiées et comme les spectres sont bien distincts, les particules P30 n'influent pas sur les signaux de fluorescence des F620 ni réciproquement. Ce n'est pas le cas pour les particules R480 qui sont plus concentrées que les P80 dans les mélanges étudiés. De plus les spectres d'émission de la fluorescéine et de la rhodamine se recoupent partiellement. Nous avons donc quantifié l'influence de la concentration en particules R480 sur le signal de fluorescence des particules F80 dans les mélanges de particules (Figure 64). On voit sur la Figure 64 que lorsque la concentration en R480

augmente, le bruit de fond et la pente de la courbe d'étalonnage en fluorescence des particules F80 augmentent. Cet effet est pris en compte pour évaluer la concentration effective des particules F80 dans les mélanges de particules.

3.4.2.2 Courbes de percée

Le Tableau 20 résume les résultats expérimentaux des expériences de transfert de mélange de colloïdes. Parmi les expériences de transport menées, il y a deux répliquas, M6 - M10 et M5 - M8. Les courbes de percée correspondantes sont présentées Figure 65. Les différences relatives des bilans de masse entre les deux répliquas sont de maximum 4 %. Dans la suite on considère une seule des deux expériences dupliquées.

Tableau 20 : Résultats des expériences de transport de particules en mélange.

mélange	Petites particules (A)				Grosses particules (B)			
	type A	C_{0A} mg cm ⁻³	$BM_{effluent}$ -	R -	type B	C_{0B} mg cm ⁻³	$BM_{effluent}$ -	R -
M4	P30	0.048	0.6	1.01	F620	0.328	0.39	
M10	F80	0.012	1.14	1.05	R480	0.376	0.71	0.95
M7	F80	0.049	1.14	0.98	R480	0.315	0.69	0.92
M6	F80	0.010	1.08	1.04	R480	0.335	0.74	1.11
M11	F80	0.102	1.02	1.1	R480	0.962	0.83	1
M5	F80	0.165	1.18	0.97	R480	0.857	0.74	0.93
M8	F80	0.179	0.92	0.97	R480	0.930	0.74	0.92
P30 seules	P30	0.048	0.86	1.05	-	-	-	-
inj. décalée	F80	0.04764	1.37	1	R480	0.291	0.73	0.91

Les courbes de percée des expériences de transport des particules en mélange et seules sont présentées Figure 66 et Figure 67 pour les couples de particules P30/F620 et F80/R480 respectivement. Les expériences de transport des particules en mélange sont comparées aux expériences avec des particules seules de même taille et à la même concentration décrites dans le Chapitre 3.3 page 100 ou dans le Tableau 19.

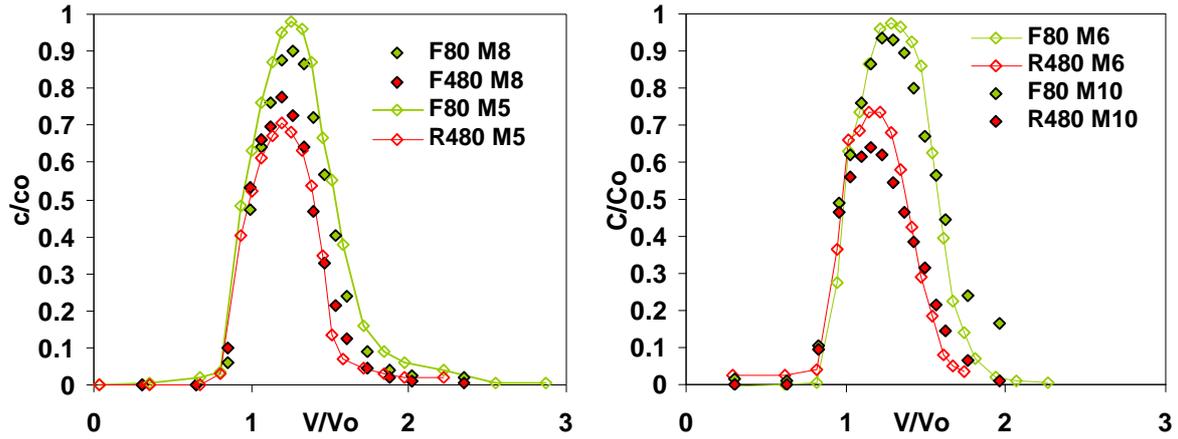


Figure 65: Courbes de percée des expériences dupliquées.

Les particules F80 en mélange présentent des bilans de masse légèrement supérieurs à 1. Nous avons vu que la concentration des particules R480 marquées à la rhodamine influe sur le signal d'émission de la fluorescéine, ce qui peut augmenter l'incertitude dans le calcul de la concentration en particules F80 dans les effluents.

Les particules P30 ont des $BM_{effluent}$ inférieurs à 1. Nous pensons que cela est dû au fait que le marqueur de ces particules, la tétraporphyrine, n'étant pas liée de façon covalente avec la matrice de silice qui compose la particule, peut sortir de la particule et se fixer irréversiblement sur des phases avec lesquelles elle a plus d'affinité (voir par exemple la photographie du filtre à l'entrée de la colonne Figure 40). Dans la suite, nous discutons plus particulièrement des résultats obtenus avec le couple F80/R480.

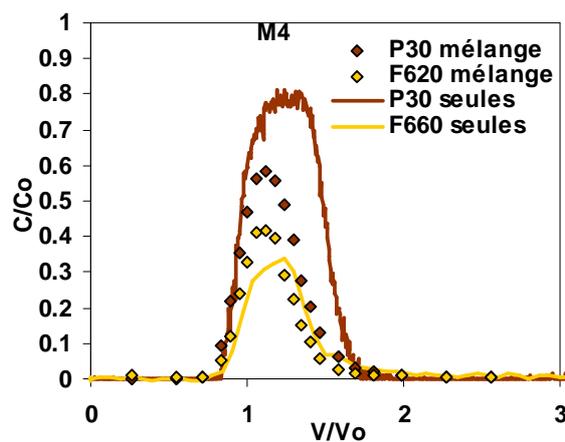


Figure 66: Courbes de percée des particules P30 et F620 injectées en mélange et comparaison avec les particules injectées seules dans les mêmes concentrations. Les particules F620 en mélange sont comparées aux particules F660 $C_0 = 0.21 \text{ mg cm}^{-3}$ décrites dans le Chapitre 3.3 page 100.

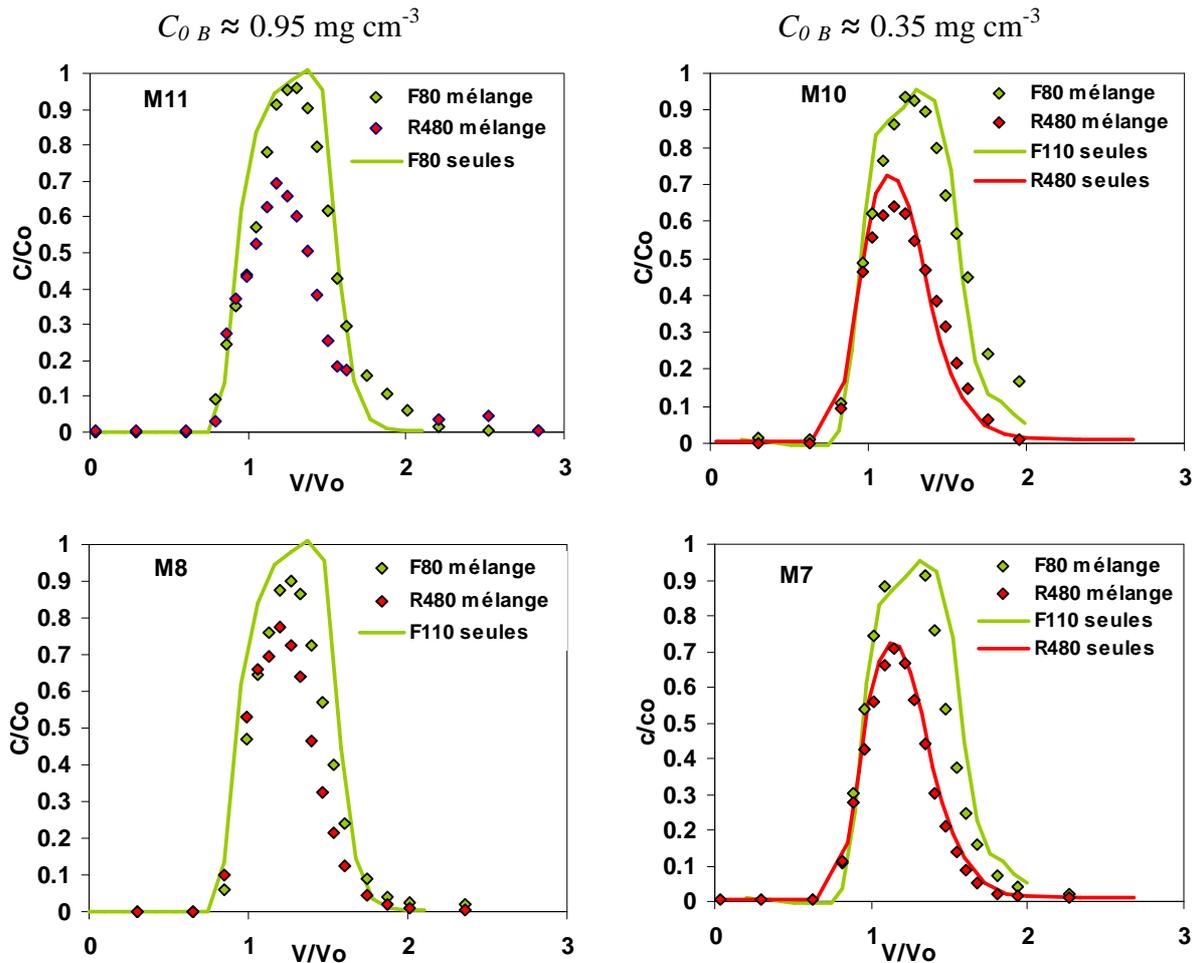


Figure 67: Courbes de percée des particules F80 et R480 injectées en mélange et comparaison avec les particules injectées seules. Les particules F80 en mélange sont comparées aux particules F110 de concentrations d'injection semblables décrites dans le Chapitre 3.3 page 100.

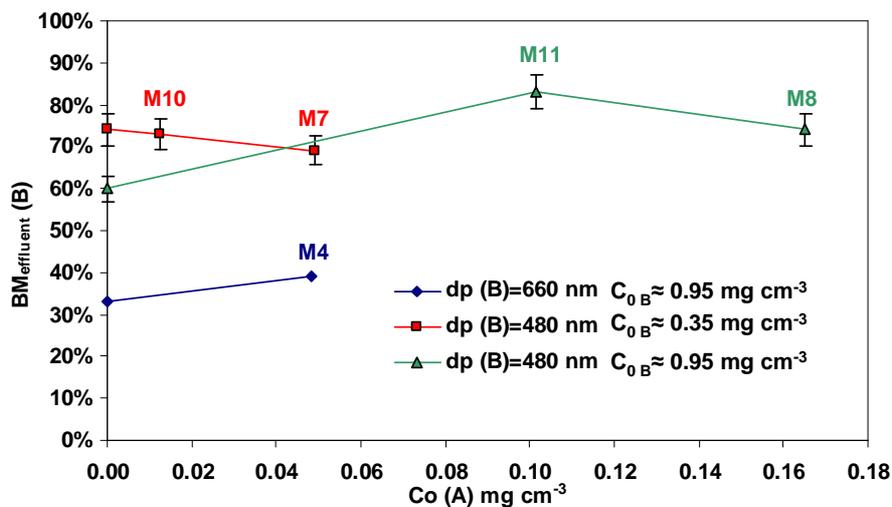


Figure 68: Influence de la concentration en petites particules (A) sur le bilan de masse des grosses (B).

Pour étudier l'influence des petites particules (A) sur le dépôt des grosses particules (B), nous avons tracé le bilan de masse des grosses en fonction de la concentration d'injection des petites particules (Figure 68). Le point correspondant aux particules F480 pour une concentration d'injection nulle en petites particules a été extrapolé des expériences avec les particules F450 (voir Chapitre 3.3 page 100 et Figure 57) et le bilan de masse correspondant est 60 %. Ce choix a été motivé par le fait que les particules R480 se comportent de façon proche des particules F450 à 0.3 mg.cm^{-3} (Figure 69). L'influence de la concentration en petites particules sur le bilan de masse des grosses semble assez limitée. Cependant, nous pouvons remarquer que pour la concentration d'injection la plus élevée en grosses particules $C_0 = 0.95 \text{ mg cm}^{-3}$, le bilan de masse des particules les plus grosses semble augmenter quand la concentration en petites particules augmente (mélanges M4, M8 et M11). Pour la concentration d'injection la plus faible $C_0 = 0.35 \text{ mg cm}^{-3}$, les petites particules n'ont pas d'effet significatif (mélange M7 et M10). D'après nos observations avec les colloïdes R450, dont les propriétés sont très comparables aux colloïdes R480, la concentration $C_0 = 0.35 \text{ mg cm}^{-3}$ se situe avant le seuil de saturation (dans la partie décroissante de la Figure 57 page 109) et la concentration $C_0 = 0.95 \text{ mg cm}^{-3}$ se situe au-delà de cette concentration critique (dans la partie croissante de la courbe de la Figure 57 page 109).

Pour mieux comparer les expériences entre elles, nous avons représenté sur un même graphique les bilans de masse des expériences avec des couples de particules et avec les particules seules de même taille (Figure 69). Dans les conditions expérimentales choisies, il semble que la présence des petites particules diminue la valeur de la concentration critique en grosses particules nécessaire à saturer les sites de rétention. Cependant, pour vérifier cette tendance, il faudrait élargir la gamme de concentrations testées et la taille des particules en mélange.

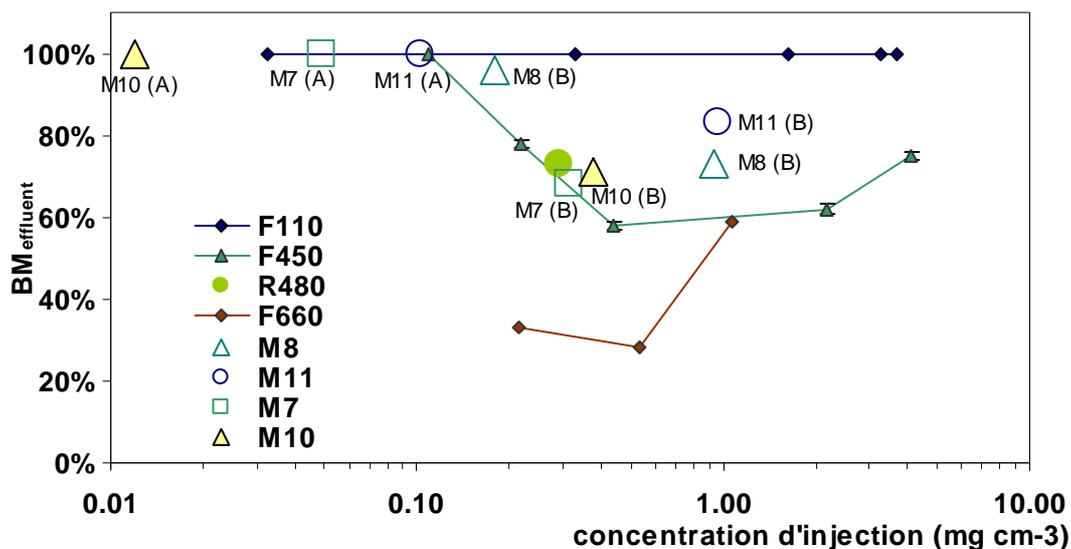


Figure 69: Bilan des expériences menées avec des couples de particules et comparaison avec les expériences avec des particules seules.

Chapitre 3.5 Influence de la géochimie de la solution

3.5.1 Matériel et méthodes

Pour cette série d'expériences, l'électrolyte utilisé est du NaCl à 0.1M. Après remplissage des colonnes comme décrit dans le paragraphe 3.2.3 page 95, les colonnes sont saturées en NaCl 0.1M. Deux expériences ont été réalisées avec deux types de particules γ 100 (marquées à l'argent radioactif) et F110 (marquées à la fluorescéine) de même taille approximativement avec des concentrations différentes. Le Tableau 21 résume les conditions expérimentales utilisées. La taille des particules γ 100 est mesurée au MET alors que la taille des particules F110 est mesurée en DLS et la mesure DLS surestime la taille des particules (voir le Chapitre 2.3 page 55).

Tableau 21 : Conditions expérimentales pour les expériences de transport de colloïdes en conditions favorables au dépôt. La taille des particules γ 100 est mesurée au MET alors que la taille des particules F110 est mesurée en DLS.

Colloïdes			Colonne			Saturation			Traceur eau		Transfert de colloïdes	
nom	d_p	C_0	L	ρ_d	n	θ	S_r	N_2O	type	Q	Q	C_{NaCl}
	nm	mg cm ⁻³	cm	g cm ³	-	-	-			cm ³ h ⁻¹	cm ³ h ⁻¹	M
γ 100	90	5.76	14.2	1.39	0.48	0.42	88%	non	HTO	10	10	0.125
F110	110	0.49	15.3	1.39	0.48	0.48	100%	oui	KBr	10	10	0.106

Après l'expérience de transport, la colonne utilisée pour les particules F110 a été découpée pour déterminer la distribution verticale des colloïdes retenus de façon irréversible selon le protocole décrit dans le paragraphe 3.2.3 page 95. Pour les particules $\gamma 100$, plusieurs profils ont été mesurés pendant l'expérience de façon non destructive. A la fin de cette expérience, l'électrolyte a été changé à l'entrée de la colonne et de l'EDI remplace alors le NaCl. La conductivité électrique est mesurée en sortie de colonne. Une relation linéaire préalablement établie entre la conductivité et la concentration en NaCl est alors appliquée.

3.5.2 Résultats et discussion

3.5.2.1 Influence de la concentration d'injection en conditions favorables

Le Tableau 22 présente les résultats expérimentaux des deux expériences de transport menées en conditions favorables au dépôt avec des concentrations d'injection différentes. Les courbes de percée et les profils de dépôt mesurés à la fin de l'expérience sont présentés Figure 70 et Figure 71 respectivement. Les deux types de colloïdes ont une taille et un potentiel zêta comparable, la seule différence notable est la concentration d'injection.

Tableau 22: Résultats expérimentaux des expériences en colonne menées dans du NaCl. La concentration en NaCl, C_{NaCl} , est déduite de la mesure de la conductivité électrique dans les effluents de la colonne.

nom	d_p	C_0	V_0	C_{NaCl}	R	$BM_{effluent}$	BM_{sable}	BM_{total}
	nm	mg cm ⁻³	cm ³	M	-	-	-	-
$\gamma 100$	70	5.76	31.9	0.125	1.0	0.77	0.22	0.99
F110	110	0.49	43.6	0.106	1.1	0.24	0.54	0.78

Pour les deux expériences il y a du dépôt dans le sable ($BM_{effluent} < 1$) variable d'une expérience à l'autre. Ces colloïdes n'étaient pas retenus lorsque l'électrolyte dans la colonne était l'EDI (voir paragraphe 3.3.2 page 103), le dépôt observé ici est donc dû au changement d'électrolyte en NaCl 0.1 M. La Figure 72 présente les profils d'énergie d'interaction DLVO pour le système colloïde-électrolyte-sable d'Hostun pour de l'EDI et du NaCl 0.1 M. Lorsque la concentration en sel augmente, la hauteur de la barrière d'énergie diminue et à 0.1 M, il n'y a plus de barrière d'énergie, ce qui signifie que les conditions sont favorables au dépôt électrostatique. A cette force ionique, on remarque également que le second minimum d'énergie disparaît. D'après la théorie DLVO, les particules sont retenues par adhésion électrostatique dans le premier minimum d'énergie.

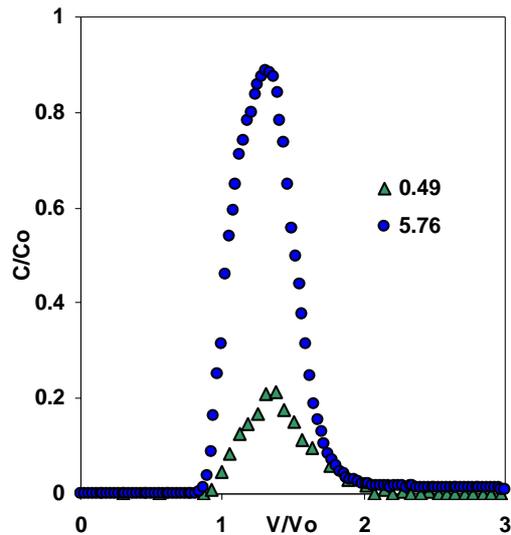


Figure 70: Courbes de percée des expériences menées avec du NaCl. La légende indique les concentrations d'injection en mg cm^{-3} . Pour plus de clarté, seulement un point sur 5 est présenté pour les effluents des expériences avec les particules radioactives $\gamma 100$ ($C_0 = 5.76 \text{ mg cm}^{-3}$).

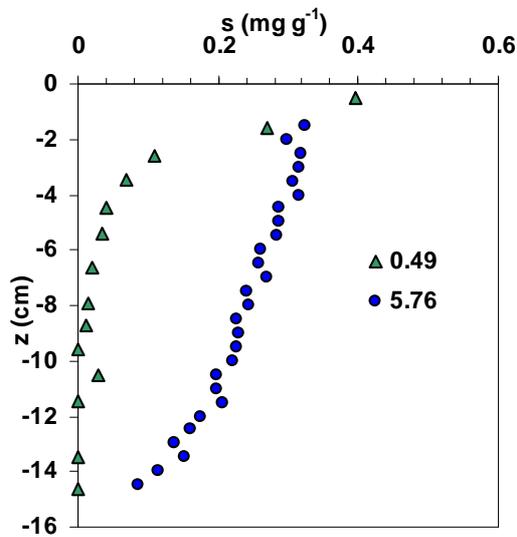


Figure 71: Profils de dépôt des expériences menées avec du NaCl 0.1M. La légende indique les concentrations d'injection en mg cm^{-3} .

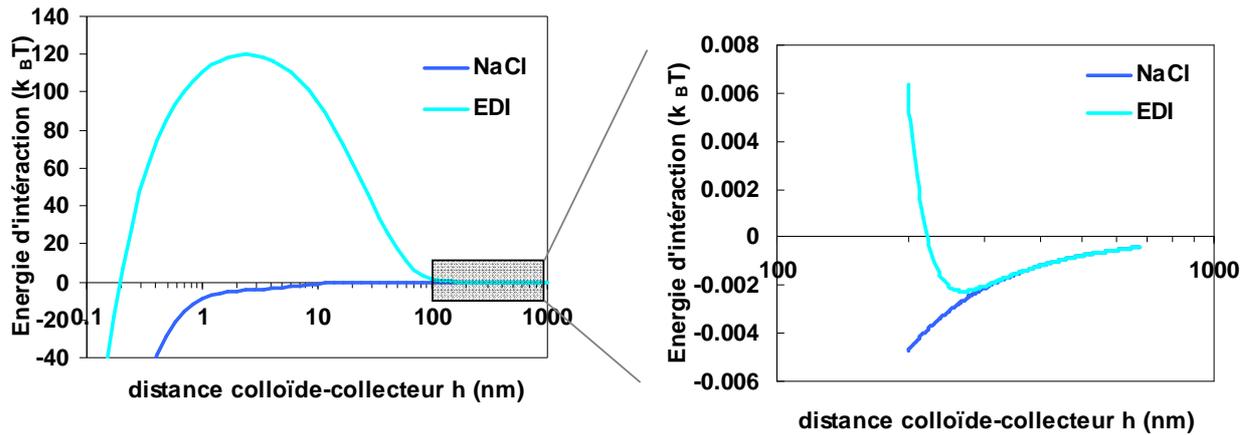


Figure 72: Profils d'énergie d'interaction DLVO pour les colloïdes de 110 nm dans de l'EDI et dans du NaCl 0.1M. L'échelle des abscisses est logarithmique.

On remarque ici encore, l'influence de la concentration d'injection sur le taux de dépôt des particules qui va dans le même sens que les observations faites pour les expériences avec de l'EDI. Pour la concentration la plus faible, le profil de dépôt est hyper-exponentiel avec plus de dépôt proche de l'injection. Puis lorsque la concentration est importante, tous les sites de rétention commencent à être saturés et les particules sont alors relativement moins retenues ($BM_{effluent}$ augmente). A partir des profils de dépôt irréversible, on peut estimer S_{max} dans les conditions expérimentales utilisées qui correspond à la valeur maximale des profils de dépôt. On lit sur la Figure 71 que la valeur de S_{max} est autour de 3.5 mg g^{-1} . Cette valeur est plus importante pour la série d'expériences dans du NaCl que dans de l'EDI (où $S_{max} \approx 10^{-1} \text{ mg g}^{-1}$ selon la taille des colloïdes). Augmenter la force ionique augmente donc le nombre de sites de rétention potentiels. En effet, on suppose que l'équilibre des forces d'attachement (adhésion électrostatique dans le premier ou le deuxième minimum) et de détachement (hydrodynamique dues à la vitesse locale du fluide) est déplacé lorsque la force ionique augmente et les zones où les forces d'attachement prédominent sur les forces de détachement sont plus nombreuses, d'où l'augmentation de S_{max} .

3.5.2.2 Lessivage des colloïdes à l'eau désionisée

Pour l'expérience avec les particules $\gamma 100$ dans du NaCl, après le passage de 6.5 volumes de pores de NaCl (phase 1), de l'EDI est injectée dans la colonne (phase 2). Cette diminution de la force ionique dans l'eau porale de la colonne entraîne l'apparition d'une barrière d'énergie DLVO. Les conditions deviennent alors subitement défavorables au dépôt électrostatique. Suite à cette baisse de la force ionique, une partie des particules qui avaient

été retenues dans la colonne lors de la phase 1 sont remobilisées et transportées jusqu'à la sortie de la colonne (Figure 73 et Tableau 23). Les effets de mobilisation de colloïdes initialement présents dans des sols ont un impact en milieu naturel si lors de précipitations, l'eau de pluie est moins chargée en ions que l'eau du sol. Dans ce cas, les colloïdes initialement présents dans le sol peuvent être mobilisés. Cet effet a été étudié par Faure et al. (1997) avec des particules d'argile dans du sable. Les auteurs ont également mis en évidence un effet hydrodynamique lié au lessivage des particules colloïdales non caractérisé ici, mais supposé très faible dans nos conditions.

Tableau 23: Résultats expérimentaux de l'expérience de dépôt – remobilisation des colloïdes $\gamma 100$.

	$BM_{effluent}$	BM_{sable}	BM_{total}
Phase 1 : NaCl	0.77	0.22	0.99
Phase 2 : EDI	0.19	0.04	1.00

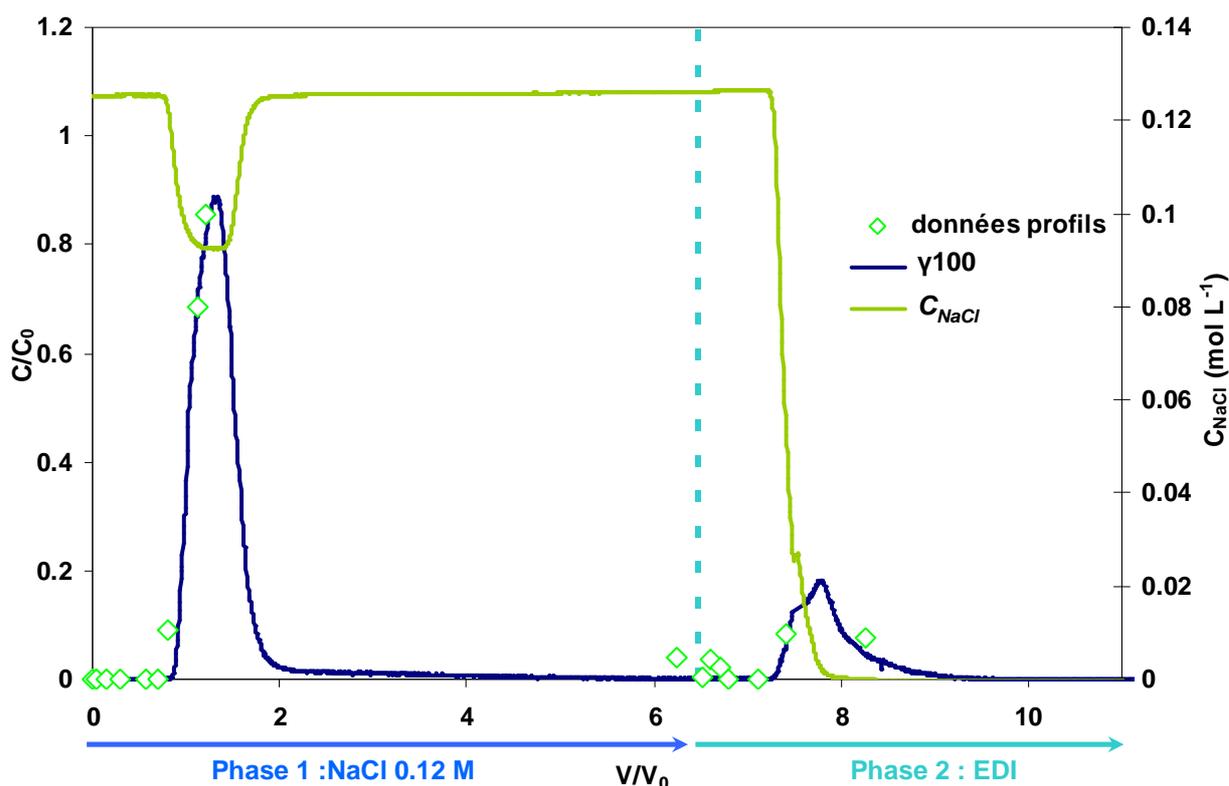


Figure 73: Courbes de percée de l'expérience de dépôt dans du NaCl (phase 1) puis de remobilisation de colloïdes dans de l'EDI (phase 2). Les concentrations en NaCl et en colloïdes sont mesurées en ligne à la sortie de la colonne. Les losanges (données profils) sont les valeurs de concentration en particules sorties de la colonne estimées à partir de la mesure des particules retenues dans la colonne (profils).

On remarque que simultanément à l'élution des colloïdes (courbe de percée) dans la phase 1, il y a une diminution de la concentration en NaCl. Ceci est sûrement dû au fait que les particules $\gamma 100$ ont été dispersées dans une solution légèrement moins concentrée en NaCl que la solution qui sert d'électrolyte à l'expérience de transport dans la colonne. La courbe de percée de la phase 2 incide exactement à une diminution de la force ionique mesurée en sortie de colonne.

Parmi les particules retenues dans la phase 1, 86% sont libérées lorsqu'apparaît une barrière d'énergie (soit 22 % du total injecté au début de la phase 1) et 14% sont retenues de façon irréversible (soit 4 % du total injecté au début de la phase 1). Cependant, lorsque ces particules sont directement introduites dans de l'EDI (voir Chapitre 3.3 page 100), il n'y a pas de rétention du tout. Pour expliquer ceci, on peut supposer que lorsque les particules sont injectées dans du NaCl, elles sont partiellement retenues dans des sites de rétention, où elles peuvent s'agréger, d'autant plus que les conditions électrochimiques sont favorables à l'agrégation (potentiel zêta plus faible en valeur absolue, diminution de l'épaisseur de la double couche). Une faible quantité de particules peuvent rester agrégées malgré la diminution de la force ionique lors de la phase 2 et être ainsi soumises au même type de mécanisme de dépôt que les particules supérieures à 170 nm décrit dans le Chapitre 3.3 page 100. Ces observations indiquent que l'histoire des conditions géochimiques de la colonne a une influence sur le dépôt des colloïdes observé. Cet effet de « mémoire » a déjà été observé dans la littérature (Faure et al., 1997; Torkzaban et al., 2010).

La concentration de particules le long de la colonne est mesurée à différentes dates depuis le début de l'injection (Figure 74). Dans la figure -a-, on observe l'avancée progressive du front de colloïdes vers la sortie de la colonne ($z = -14.2$ cm) et après 6 volumes de pores, des particules restent fixées (profil noir). Lorsque la force ionique diminue dans la colonne, les particules sont en partie lessivées et après 22 volumes de pores d'EDI, le dernier profil mesuré n'est pas nul, il reste encore 4% des particules qui ont été injectées dans la colonne.

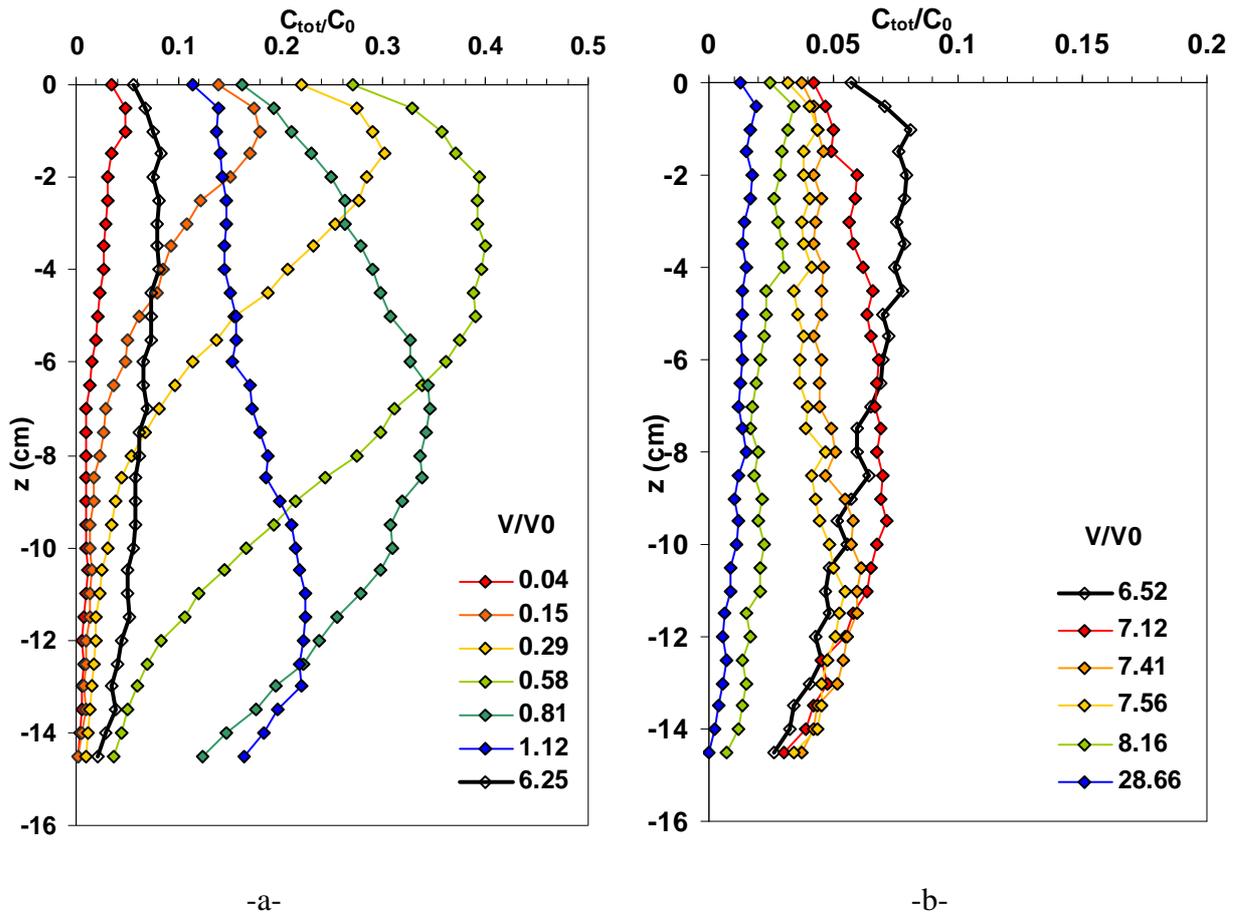


Figure 74: Distributions verticales des particules retenues dans la colonne à différentes dates à partir de l'injection pendant -a- la phase 1 dans du NaCl et -b- la phase 2 dans de l'EDI. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés depuis l'injection (début de la phase 1). Le changement d'électrolyte a lieu à 6.5 volumes de pore.

Chapitre 3.6 Conclusions de la partie 3

3.6.1 Utilisation des nanotraceurs marqués

Dans cette partie, nous avons utilisé les nanotraceurs contenant les différents marqueurs décrits dans la Partie 2 page 43 dans le but de mieux comprendre les mécanismes de transfert de colloïdes en milieu poreux. D'abord, on peut tirer des conclusions quant aux avantages et inconvénients liés à l'utilisation de ces différents nanotraceurs. Particulièrement, les petites particules (P30 et γ 30) synthétisées en microémulsion inverse qui contiennent des marqueurs non liés de façon covalente ont une tendance à s'appauvrir en marqueur au cours du temps ce qui nuit gravement à leur qualité de traceur de colloïdes.

Avec les particules marquées à l'argent stable Ag170, la totalité de la masse injectée a été retrouvée dans les effluents et dans le sable ($BM_{total} = 1$). Ce qui valide le protocole

d'extraction des particules du sable (BM_{sable}) mis au point et utilisé pour extraire les particules fluorescentes du sable d'Hostun. Par ailleurs, ceci nous a permis de connaître précisément le profil de dépôt des particules même si ces particules se déposent peu.

Nous avons également obtenus des bilans de masse de 100 % ($BM_{total} = 1$) pour les particules radioactives dans du NaCl, et ceci à tous les pas de temps. Il y a une cohérence entre la masse de particules mesurées dans les effluents (courbes de percée) et la masse de particules mesurées dans la colonne (profils) aux différents pas de temps. Par ailleurs, le gros avantage de ces nanotraceurs est la possibilité de détecter en ligne des particules dans le sable de façon non destructive.

Enfin, un autre avantage important de la fabrication « à façon » de nanotraceurs avec des marqueurs différents est de permettre l'étude du transport de colloïdes en mélange. Même si dans les conditions expérimentales utilisées ici, l'influence d'un type de particule sur l'autre ne paraît pas significative, il peut être intéressant de pouvoir suivre indépendamment plusieurs types de particules dans le cas, par exemple, de multi pollution. Nous avons montré ici la faisabilité d'une étude de transport dans plusieurs conditions expérimentales et avec différents types de particules.

3.6.2 Exploitation des données expérimentales

Les résultats obtenus dans les expériences en colonne sont de qualité et sont exploitables pour déterminer des mécanismes de rétention qui dépendent de plusieurs facteurs et pour mettre au point une modélisation à l'échelle de l'EVR qui prenne en compte ces mécanismes.

Le dimensionnement des expériences est une étape qui est importante pour obtenir des résultats exploitables. En effet, les conditions optimales pour faire une mesure précise du bilan de masse dépendent du taux de dépôt et donc du temps de séjour, de la longueur de la colonne, de la qualité de la détection des colloïdes dans les effluents et dans le sable. En effet,

- s'il y a trop de dépôt dans les conditions expérimentales choisies, le bilan de masse dans les effluents sera faible et peu précis. Il sera alors nécessaire d'établir les profils expérimentaux de dépôt. Dans notre sable naturel avec les nanotraceurs fluorescents, les mesures de profils ne sont pas très précises. Pour avoir une bonne qualité de profils, il faut travailler par exemple avec des marqueurs d'argent mais dans ce cas, la durée de mesure d'un profil est plus grande, ce qui réduit le nombre d'expériences que l'on peut faire.

- Inversement, s'il n'y pas assez de dépôt, le bilan de masse mesuré dans les effluents est proche de 100%, et donc connaître la précision de la mesure de $BM_{effluent}$ est crucial pour savoir s'il y a du dépôt et pour le quantifier.

En jouant sur le temps de séjour, on peut ainsi jouer sur la qualité de la mesure. En effet, si on veut absolument mesurer quelque chose dans les effluents, on peut augmenter le débit et diminuer la taille des colonnes. Cependant il faut veiller à rester représentatif de la vitesse de pore des milieux naturels.

Le dimensionnement des expériences colonnes présentées dans ce travail a été largement inspiré par le travail de Guiné (2006) et s'appuie sur les savoir faire du Laboratoire d'études des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) et du Laboratoire de Chimie et de Sécurité des nanomatériaux (LCSN, ex SAT puis L2T).

3.6.3 Mécanismes de rétention de colloïdes en milieu poreux

L'étude expérimentale présentée dans cette partie a permis de mettre en évidence des mécanismes de dépôt de colloïdes en milieux poreux. Particulièrement l'étude menée dans des conditions défavorables au dépôt électrostatique (présence d'une barrière d'énergie) a mis en évidence un autre type de dépôt fortement dépendant de la taille et de la concentration en particules. En effet, si le dépôt était électrostatique, il serait d'autant plus important que le diamètre des colloïdes est petit (d'après la théorie DLVO) or on observe la relation inverse dans notre cas et les petits colloïdes ne sont même pas du tout déposés. Il existe un nombre limité de sites de rétention dans le milieu poreux qui peut être estimé avec l'étude des profils de dépôt. Le nombre de sites de dépôt semble augmenter lorsque la force ionique de la solution augmente. Nous avons proposé une méthode pour estimer le volume de pores qui peut être responsable de la rétention géométrique de colloïdes à partir de la distribution de taille de pore. Cependant il reste des incertitudes quant au type de sites de dépôt. Est-ce que les constriction sont responsables du dépôt ? Ou alors les irrégularités de surface des grains ?

Une réponse qualitative peut être apportée à ces interrogations. Des grains de sables et une solution de nanotraceurs F620 ont été agité ensemble (3D-Turbula WAB pendant 4 heures). L'eau du sable est laissée évaporer à température ambiante sous hotte aspirante, puis les grains de sable sont observés au MEB (Zeiss, Leo 1530). La seule façon de détecter les particules de silice dans un sable de quartz repose sur des critères géométriques qui sont la forme et la taille. Les particules mesurent autour de 600 nm de diamètre et sont très sphériques. Elles sont principalement posées sur les surfaces rugueuses du grain alors que les surfaces lisses ne semblent pas contenir de particules (Figure 75). Bien que les particules

observées ici n'ont pas été déposées en conditions de transport puisque le milieu poreux a été détruit et l'eau porale s'est évaporée. Cependant il paraît qualitativement que les particules se déposent préférentiellement sur les irrégularités de surface des grains de sable. Auset et Keller (2006) ont trouvé des résultats similaires dans des micro-modèles.

Par ailleurs, une analyse numérique des forces auxquelles sont soumises les particules peut permettre d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations. En effet, une meilleure description des mécanismes de dépôt requiert une étape de modélisation qui va être développée dans la partie suivante.

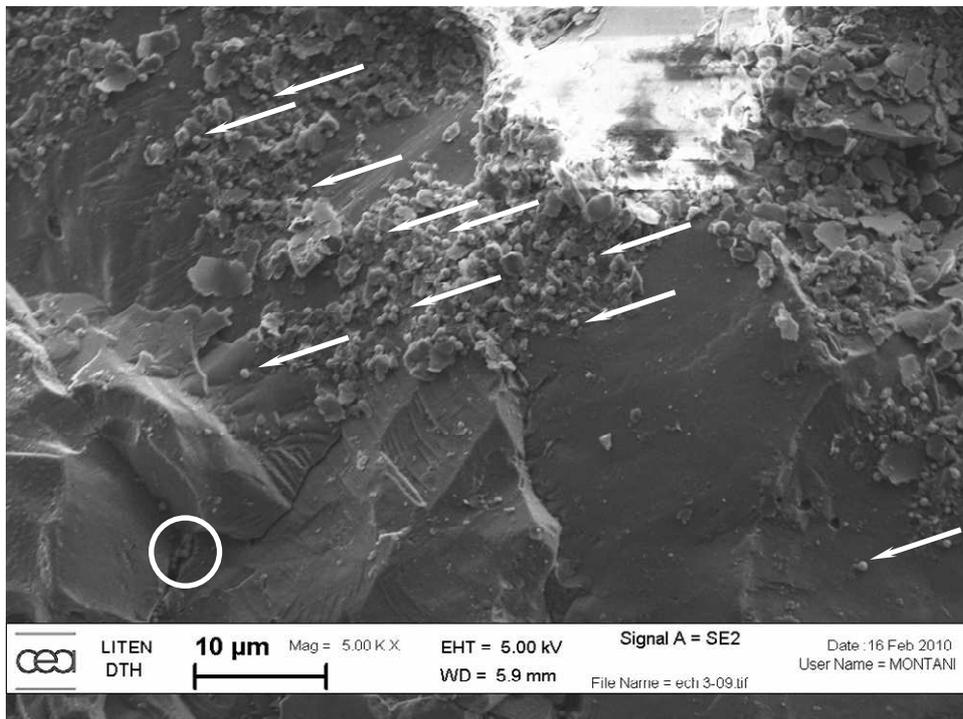


Figure 75: Observation de particules déposées sur un grain de sable en MEB. Les flèches indiquent des particules. Une zone d'accumulation des particules encadrée est identifiée. Les particules sont préférentiellement déposées sur les surfaces rugueuses des grains de sable et dans les micro-infractuosités. Les nanotraceurs sont reconnaissables à leur forme sphérique et à leur taille calibrée (600 nm ici).

Partie 4 Modélisation

<i>Chapitre 4.1</i>	<i>Introduction</i>	138
<i>Chapitre 4.2</i>	<i>Modèles existants</i>	138
4.2.1	Conservation de la masse à l'échelle de l'EVR.....	138
4.2.2	Exemples de termes sources et de termes puits	139
4.2.2.1	La théorie de la filtration	140
4.2.2.2	Taux de dépôt dépendant de la distance parcourue.....	146
4.2.2.3	Saturation des sites de rétention de surface ou géométrique.....	147
4.2.2.4	Modélisation des hétérogénéités géochimiques	147
4.2.3	Equilibre des moments appliqués aux colloïdes.....	149
4.2.4	Conclusion sur les modèles existants	150
<i>Chapitre 4.3</i>	<i>Modélisation macroscopique</i>	151
4.3.1	Les logiciels de calcul utilisés	151
4.3.1.1	Le logiciel Stanmod	151
4.3.1.2	Le logiciel Hydrus 1D	152
4.3.1.3	Le logiciel Comsol Multiphysics	153
4.3.2	Elaboration du modèle macroscopique	154
4.3.3	Application du modèle macroscopique	159
4.3.3.1	Etude de sensibilité	160
4.3.3.2	Modélisation en conditions défavorables à l'attachement	161
4.3.3.3	Modélisation en conditions favorables au dépôt électrostatique.....	168
4.3.3.4	Modélisation de la remobilisation de colloïdes.....	172
4.3.4	Bilan de la modélisation macroscopique	173
<i>Chapitre 4.4</i>	<i>Modélisation microscopique</i>	175
4.4.1	Introduction	175
4.4.2	Géométrie et maillage	178
4.4.3	Écoulement de l'eau	179
4.4.4	Couplage avec l'équation de convection diffusion.....	181
4.4.4.1	Conditions favorables au dépôt.....	182
4.4.4.2	Conditions défavorables au dépôt.....	185
4.4.4.3	Conclusion sur la modélisation microscopique	187
<i>Chapitre 4.5</i>	<i>Conclusions de la partie 4</i>	187

Chapitre 4.1 Introduction

La dernière partie de cette étude porte sur la modélisation des mécanismes mis en évidence de façon expérimentale dans la Partie 3 (page 81) avec les nanotraceurs dont la synthèse et la caractérisation ont été développées dans la Partie 2 (page 43). Le premier chapitre de cette partie est consacré à une revue de la littérature des modèles de transport et de dépôt de particules colloïdales existants. Ensuite, la présentation de la modélisation de nos résultats expérimentaux est faite à deux échelles en commençant par l'échelle de l'EVR. L'objectif est la description quantitative des mécanismes observés expérimentalement. Particulièrement, nous avons mis en évidence un dépôt de colloïdes dépendant de plusieurs facteurs qui sont :

- la concentration des colloïdes,
- la taille des colloïdes,
- la distance parcourue,
- la concentration en chlorure de sodium de la solution.

Le modèle macroscopique développé prend en compte l'influence de ces facteurs sur le taux de dépôt de particules. Il est appliqué aux données expérimentales obtenues avec les expériences de transport en colonne de laboratoire.

La modélisation à l'échelle inférieure est peu utilisée à notre connaissance dans la littérature. Dans notre cas, elle ne pourra pas être directement appliquée à des observations expérimentales car nous n'avons pas observé le dépôt de colloïdes sur les grains ou dans les pores entre les grains à cette échelle. La modélisation à l'échelle de quelques pores est développée en complément de la modélisation à l'échelle de l'EVR pour discuter des mécanismes observés.

Dans tous les cas, la méthode a toujours été de partir de modèles simples (et validés dans les conditions d'essai concernées) et de complexifier en ajoutant la modélisation des mécanismes mis en évidence.

Chapitre 4.2 Modèles existants

4.2.1 Conservation de la masse à l'échelle de l'EVR

La conservation de masse d'un soluté conservatif et non réactif, c'est-à-dire un traceur de l'eau, dans un volume élémentaire de milieu poreux Ω , de surface extérieure Σ s'écrit selon l'équation [32].

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{\Omega} c \theta dV = \oint_{\Sigma} \vec{J} \cdot d\vec{s} \quad [32]$$

où c [M.L⁻³] est la concentration en colloïdes dans la phase liquide, \vec{n} est le vecteur vitesse normal à la surface Σ et \vec{J} [M.L⁻².T⁻¹] est le flux de colloïdes traversant l'EVR qui peut se décomposer en une partie convective et une partie dispersive selon l'équation [33] (Gaudet et Vauclin, 2005).

$$\vec{J} = c\vec{q} - D\theta \overrightarrow{\text{grad}C} \quad [33]$$

où \vec{q} est le vecteur flux de l'eau, D est le coefficient de dispersion [L² T⁻¹] qui a été défini dans la Partie 1 (page19). Le premier terme est le flux convectif dû au mouvement de l'eau et le second terme est le flux dispersif. D'après le théorème de Green Ostrogradski, on transforme l'intégrale sur une surface fermée par une intégrale de volume (équation [34]).

$$\oint_{\Sigma} \vec{J} \cdot d\vec{s} = \iiint_{\Omega} -\text{div}\vec{J} dV \quad [34]$$

Ainsi, si le volume Ω ne varie pas dans le temps, on peut inverser intégrale et dérivée, puis supprimer l'intégrale. On obtient alors l'expression générale de l'équation convection dispersion (CDE) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (c\theta) = -\text{div}(c\vec{q} - D\theta \overrightarrow{\text{grad}C}) \quad [35]$$

En faisant l'hypothèse que q , θ et D sont uniformes et constants, l'équation de convection dispersion s'écrit en 1D selon l'équation [36].

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \frac{\partial c}{\partial z} \quad [36]$$

L'équation [36] s'applique dans le cas où les colloïdes sont transportés par les seuls mécanismes de convection et de dispersion. Elle ne prend pas en compte d'éventuels phénomènes de dépôt réversible (qui seraient caractérisés par du retard sur la courbe de percée) ou irréversible ($BM_{\text{effluent}} < 1$).

4.2.2 Exemples de termes sources et de termes puits

Le dépôt et la remobilisation des colloïdes sont généralement pris en compte dans l'équation de transport à l'échelle de l'EVR en ajoutant un terme d'échange avec la

concentration en colloïdes sur la phase solide stationnaire s [$M_{\text{colloïdes}} M_{\text{sable}}^{-1} \text{sec}^{-1}$] selon l'équation [37].

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \frac{\partial c}{\partial z} - \rho_d \frac{\partial s}{\partial t} \quad [37]$$

Une écriture souvent adoptée pour l'échange entre les variables c et s est l'équation [38]. Selon cette équation, la concentration sur la phase solide, c'est-à-dire les colloïdes déposés peuvent être remis en suspension selon une cinétique du premier ordre pour s (k_r), ils constituent alors un terme source pour la variable c . Par ailleurs, les colloïdes en solution peuvent se déposer sur la phase solide selon un coefficient de dépôt k_d , également une cinétique du premier ordre.

$$\rho_d \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_d c - \rho_d k_r s \quad [38]$$

4.2.2.1 La théorie de la filtration

La théorie classique de la filtration (CFT) permet de faire le lien entre ce coefficient macroscopique k_d et l'efficacité du collecteur définie à l'échelle du collecteur et calculée dans le modèle *sphere-in-cell* (voir le paragraphe 1.3.3.2 page 24). Dans le modèle simplifié *sphere-in-cell* de Happel (Happel, 1958), chaque cellule contient un collecteur sphérique. L'épaisseur de la couche du fluide e_l est telle que la porosité du milieu poreux modèle correspond à celui du milieu réel.

$$e_l = r_c \left((1 - \theta)^{-1/3} - 1 \right) \quad [39]$$

où r_c [L] est le rayon du collecteur.

L'efficacité réelle du collecteur peut se mettre sous la forme (Tufenkji et Elimelech, 2004a)

$$\eta = \frac{I}{\pi r_c^2 q c} \quad [40]$$

où I [$M.T^{-1}$] est le flux de particules déposées défini par l'équation [41], q [$L.T^{-1}$] est la vitesse de Darcy.

$$I = k_d c V_f \quad [41]$$

où $V_f [\text{L}^{-3}]$ est le volume de fluide associé au collecteur :

$$V_f = \frac{4}{3} \pi r_c^3 = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \frac{\theta}{1-\theta} \quad [42]$$

En combinant les équations [40], [41] et [42] on peut exprimer k_d en fonction de η :

$$\eta = \frac{4}{3} k_d \frac{r_c}{q} \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad [43]$$

Pour exprimer l'efficacité du collecteur, on calcule les trajectoires des particules et on en déduit le nombre de particules retenues sur la surface de la sphère représentant le collecteur. Certains auteurs (Ma et al., 2009; Nelson et Ginn, 2005) utilisent une approche lagrangienne fondée sur l'équation classique de Langevin (équation [44]) pour simuler les trajectoires des particules.

$$m_p \frac{d\vec{u}}{dt} = \sum \vec{F}_{ext} \quad [44]$$

où $m_p [\text{M}]$ est la masse de la particule, \vec{u} sa vitesse et $\vec{F}_{ext} [\text{M L T}^{-2}]$ est l'ensemble de forces qui s'appliquent sur la particule. Ma et al (2009) décomposent ces forces extérieures en force de traînée, poids, portance, force électrostatique, force de van der Waals et force brownienne. Les forces de traînée et de portance dépendent du champ de vitesse du fluide qui est préalablement résolu en utilisant l'équation de Navier-Stokes.

D'autres auteurs (Song et Elimelech, 1993; Tufenkji et Elimelech, 2004a; Yao et al., 1971) utilisent une approche eulérienne et résolvent l'équation de convection diffusion avec un terme puits dans la couche de fluide du modèle *sphere-in-cell* (équation [45]).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{u} c) + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c) - \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{D} \cdot \vec{F}}{k_B T} c \right) \quad [45]$$

où $\vec{u} [\text{L T}^{-1}]$ est le vecteur vitesse du fluide ; $\mathbf{D} [\text{L}^2 \text{T}^{-1}]$, le tenseur de diffusion du colloïde et $\vec{F} [\text{M L T}^{-2}]$, résultante des forces extérieures s'exerçant sur le colloïde. Dans la couche d'interaction, ces forces sont : F_G , force gravitationnelle et $F_A = -\nabla \Phi_{tot}$, la résultante des forces DLVO. Tufenkji et Elimelech, (2004a) ont considéré la force de van der Waals comme unique composante des forces d'interaction colloïde/collecteur. Cette équation a été

résolue numériquement avec des conditions à la limite particulière ($c = 0$ à une distance d_p de la surface du collecteur). L'expression de l'efficacité théorique du collecteur η_0 obtenue par Tufenkji et Elimelech, (2004a) a été largement utilisée dans la littérature et est donnée dans l'équation [46]. Elle est exprimée en fonction de nombres adimensionnels définis dans le Tableau 24.

$$\eta_0 = 2,4 A_S^{1/3} N_{vdw}^{0,052} N_R^{-0,081} N_{Pe}^{-0,715} + 0,55 A_S N_A^{0,125} N_R^{1,675} + 0,22 N_R^{-0,24} N_G^{1,11} N_{vdw}^{0,053} \quad [46]$$

où N_A et A_S sont définis avec les équations [47] et [48].

$$N_A = N_{vdw} N_R^{-1} N_{Pe}^{-1} \quad [47]$$

$$A_S = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6} \quad [48]$$

Les différents nombres adimensionnels sont définis dans le Tableau 24, la signification physique de chaque nombre est également fournie.

Tableau 24 : Définitions et significations physiques des nombres sans dimension introduits dans l'expression de Tufenkji et Elimelech, (2004a). U est la vitesse d'approche de la particule considérée comme étant la vitesse de Darcy dans Tufenkji et Elimelech, (2004a), D_0 est le coefficient de diffusion des particules, A est la constante de Hamaker, k_B est la constante de Boltzmann, g est l'accélération de la pesanteur.

Paramètre	Définition	Interprétation physique
N_R	$\frac{d_p}{d_c}$	Aspect géométrique
N_{Pe}	$\frac{Ud_c}{D_0}$	Nombre de Péclet, définissant le ratio entre transport convectif et transport diffusif
N_{vdw}	$\frac{A}{k_b T}$	Nombre de van der Waals qui caractérise le rapport entre l'énergie d'interaction de van der Waals et l'énergie thermique de la particule
N_{gr}	$\frac{4\pi r_p^4 (\rho_p - \rho_f) g}{3k_B T}$	Nombre gravitationnel qui caractérise le rapport entre l'énergie potentielle de la particule situé à r_c du collecteur et l'énergie thermique de la particule
N_A	$\frac{A}{12\pi\mu r_p^2 U}$	Nombre d'attraction qui représente les influences combinées des forces d'attraction de van der Waals et de la vitesse du fluide sur le taux de dépôt de la particule dû à l'interception
N_G	$\frac{2r_p^4 (\rho_p - \rho_f) g}{9\mu U}$	Nombre de gravité, rapport entre la vitesse de sédimentation de la particule et la vitesse d'approche du fluide

La validité de cette équation, c'est-à-dire les gammes de valeurs des paramètres sans dimension pour lesquelles elle a été établie est restreinte à :

$10^{-8} \leq N_A \leq 10^{-1}$ (conditions pour lesquelles il y a attraction entre le collecteur et la particule)

$$10^{-4} \leq N_R \leq 10^{-1}$$

$$0 \leq N_G \leq 10^{-1}$$

La CFT définit l'efficacité du collecteur comme étant le rapport du taux de particules déposées sur le taux de particules approchées. Expérimentalement toutes les collisions n'aboutissent pas à un dépôt effectif. Il existe alors une différence entre l'efficacité théorique du collecteur calculée par exemple avec l'équation [46] et celle observée, calculée avec l'équation [43], lorsque k_d est calé sur les courbes expérimentales de percée. L'efficacité réelle du collecteur η s'exprime alors en fonction de l'efficacité théorique η_0 du collecteur selon l'équation suivante :

$$\eta = \alpha \eta_0 \quad [49]$$

Ainsi le taux d'attachement α englobe tous les mécanismes physiques qui ne sont pas pris en compte dans le calcul de η_0 , notamment l'existence d'une barrière d'énergie dans le profil DLVO entre les particules et le collecteur. En effet, on distingue deux cas extrêmes pour le profil de potentiel total, somme du potentiel électrostatique et du potentiel de van der Waals. Dans un cas, la courbe du profil de potentiel en fonction de la distance présente un maximum local, c'est-à-dire une barrière de potentiel que doit franchir la particule pour être effectivement fixée sur le collecteur. Dans ce cas, les conditions ne sont pas favorables au dépôt. Le second cas ne présente pas de barrière de potentiel, les conditions sont alors favorables au dépôt et on estime que toutes les collisions aboutissent à un dépôt ($\alpha \sim 1$). Van der Lee et al.(1994) proposent une expression de α en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel Φ_b :

$$\alpha_b = d_p \kappa \exp\left(\frac{-\Phi_b}{k_B T}\right) \quad [50]$$

où Φ_b [$M L^2 T^{-2}$] est la hauteur de la barrière d'énergie.

En régime permanent, des solutions analytiques approchées de l'équation de convection-diffusion existent qui permettent d'estimer l'efficacité théorique du collecteur en présence d'une barrière d'énergie. On citera notamment l'approximation IFBL ou *Interaction Force*

Boundary Layer, (Ryan et Elimelech, 1996; Spielman et Friedlander, 1974). L'hypothèse de base de cette approximation est que l'on peut dissocier deux régions autour du collecteur caractérisées par l'intensité des forces d'interaction de type DLVO. On considère qu'à très courte distance de la surface du collecteur (typiquement dans la couche d'interaction dont l'épaisseur caractéristique est κ^{-1} , longueur de Debye), le transport par convection est négligeable et les forces d'interaction dominent. Au-delà, on considère que les forces d'interaction sont nulles et le transport par convection devient plus important. L'épaisseur de cette seconde couche est de l'ordre de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique du collecteur sphérique placé dans un écoulement laminaire (δ_l) approximée par l'équation [51].

$$\delta_l = r_c \left(\frac{D_0}{\nu r_c} \right)^{1/3} \quad [51]$$

Etant donné que $\kappa^{-1} \ll \delta_l$ notamment lorsque la répulsion électrostatique est importante, les auteurs ont considéré que l'effet des forces d'interaction pouvait être décrit dans une condition à la limite pour la résolution de l'équation de convection-diffusion classique (sans le terme dû à l'existence de forces extérieures). La solution analytique obtenue est la suivante :

$$\begin{aligned} \eta &= 4 A_s^{1/3} N_{Pe}^{-2/3} \left(\frac{\beta}{1 + \beta} \right) S(\beta) \\ \beta &= \frac{1}{3} 4^{1/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) (A_s N_{Pe})^{-1/3} \left(\frac{k_d r_c}{D_0} \right) \end{aligned} \quad [52]$$

$S(\beta)$ est une fonction dont les valeurs tabulées sont données par Spielman et Friedlander (1974) et k_d (m s^{-1}) tient compte de la cinétique de l'étape d'adhésion due à l'existence de la barrière d'énergie.

$$k_d = D_0 \left(\int_0^\infty \left[\left(1 + \frac{r_p}{h} \right) \exp\left(\frac{\Phi_{tot}}{k_B T} \right) - 1 \right] dh \right)^{-1} \quad [53]$$

où Φ_{tot} est la somme des énergies d'interaction de van der Waals et électrostatique.

La présence d'un minimum secondaire qui peut expliquer dans certains cas à lui seul le dépôt des colloïdes n'intervient pas dans le calcul du coefficient d'adhésion théorique basé sur l'approximation IFBL, ni dans l'expression proposé par van der Lee et al. (1994). Récemment, différents auteurs (Li et al., 2008; Shen et al., 2008) ont utilisé un modèle pour le

calcul du coefficient d'adhésion théorique qui tient compte du dépôt dans le second minimum d'énergie.

Lorsque les colloïdes atteignent la distance de séparation qui correspond au 2nd minimum, en fonction de leur énergie cinétique, ils peuvent :

- être déposés dans le 2nd minimum,
- franchir la barrière d'énergie et être déposés dans le minimum primaire,
- s'échapper du minimum secondaire et retourner dans la solution.

L'énergie cinétique du colloïde, E_c [M L²T⁻²], est liée à sa vitesse d'agitation thermique suivant l'équation [54].

$$E_c = \frac{1}{2} m_p v_c^2 \quad [54]$$

où m_p [M] désigne la masse d'un colloïde, et v_c [L T⁻¹] sa vitesse. Le modèle utilisé suppose que les colloïdes en suspension dans un liquide à la distance de séparation correspondant au minimum secondaire ont une distribution de vitesses qui a la forme d'une distribution de Maxwell selon l'équation [55]:

$$f(v_c) = 4\pi \left(\frac{m_p}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_c^2 \exp\left(-\frac{m_p v_c^2}{2 k_B T} \right) \text{ où } \int_0^{\infty} f(v_c) dv_c = 1 \quad [55]$$

Les colloïdes dont l'énergie cinétique est inférieure à la profondeur du minimum secondaire (Φ_{min2}) seront déposés de façon pseudo-irréversible, alors que les colloïdes dont l'énergie cinétique est supérieure à $\Delta\Phi = \Phi_{min2} + \Phi_b$ seront soit déposés dans le minimum primaire, soit transportés à nouveau vers la suspension. En suivant ces hypothèses, on peut donc estimer un taux d'attachement théorique en intégrant entre ces limites la distribution d'énergie cinétique des colloïdes en suspension.

$$\alpha_{Max} = \alpha_{pri} + \alpha_{sec} = 1 - \int_{\sqrt{\Phi_{min2}}}^{\sqrt{\Delta\Phi}} \frac{4}{\pi^{1/2}} X^2 \exp(-X^2) dX \text{ où } X^2 = \frac{E_c}{k_B T} \quad [56]$$

La CFT prédit un profil macroscopique de dépôt exponentiel dans certaines conditions simplificatrices : en régime permanent, initialement sans colloïdes, dans des conditions favorables au dépôt ($k_d \gg k_r$) et où la dispersion hydrodynamique est négligeable par rapport à la convection. Dans ces conditions, pour un échelon de concentration C_0 et de durée τ , les

profils des variables c et s à la fin de l'expérience de transport peuvent s'écrire avec les équations [57] et [58] respectivement.

$$c(z) = C_0 \exp\left(\frac{-k_d}{v} z\right) \quad [57]$$

$$s(z) = \frac{\tau\theta}{\rho_d} C_0 k_d \exp\left(\frac{-k_d}{v} z\right) \quad [58]$$

On remarque que la CFT ne suffit pas à expliquer des profils hyper-exponentiels qui ont été souvent observés expérimentalement et qui ont lieu dans notre cas à faible concentration. De plus, l'influence de la concentration en colloïdes sur le taux de dépôt n'est pas prise en compte dans la CFT, ni la saturation des sites de rétention.

De nombreuses études ont été menées pour définir un taux de dépôt qui soit non plus constant et uniforme comme prédit par la CFT mais qui dépende de cofacteurs pour pouvoir décrire les mécanismes de dépôt et de remobilisation observés. Pour prendre en compte les variations de k_d avec différents paramètres ou variables, on introduit la fonction de rétention ψ dans l'équation [38]. Cette fonction est sans dimension et prend différentes expressions selon le mécanisme de dépôt.

$$\rho_d \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_d \psi c \quad [59]$$

Dans la suite nous présentons en exemple certaines expressions du taux de dépôt utilisées dans la littérature pour décrire des mécanismes qui ont été présentés dans la Partie 1 (page 21).

4.2.2.2 Taux de dépôt dépendant de la distance parcourue

Bradford et al. (2002) ont montré expérimentalement que la rétention des colloïdes par *straining* se faisait principalement près de l'injection dans la colonne. Le taux de dépôt dépend donc de la distance parcourue par les colloïdes dans la colonne. Bradford et al (2003), proposent une fonction de rétention définie avec l'équation [60]. La justification de ce terme réside dans le fait que, proche de l'injection, les colloïdes retenus vont boucher des pores et réduire ainsi le réseau de pores accessibles aux colloïdes venant après. Ce modèle a été établi à partir d'expériences de transfert dans des colonnes de sable de textures différentes. Dans l'équation [60], le facteur d_{50} est utilisé comme un substitut de la taille de pore. Dans

(Bradford et Bettahar, 2006), la justification donnée pour la même expression du taux de dépôt est qu'au point d'injection de la colonne, le champ de vitesse n'est pas encore établi et donc que les colloïdes ont plus facilement accès aux plus petits pores responsables du *straining*.

$$\psi = \left(\frac{d_{50} + z}{d_{50}} \right)^{-\beta} \quad [60]$$

où d_{50} est la taille médiane des grains du collecteur.

4.2.2.3 Saturation des sites de rétention de surface ou géométrique

La saturation des sites de rétention, quels qu'ils soient, entraînent également un taux de dépôt non constant. La fonction de rétention dans ce cas est une fonction décroissante de s qui varie entre 1 (pour $s = 0$) et 0 (pour $s = S_{max}$). La formulation la plus simple est une relation linéaire entre ψ et s .

$$\psi = \left(1 - \frac{s}{S_{max}} \right) \quad [61]$$

où S_{max} (-) est la concentration maximale de colloïdes retenus par masse de milieu poreux.

Une autre formulation de la saturation des sites de rétention est donnée par Xu et al. (2006) avec l'équation [62].

$$\psi = e^{-s / \lambda_{xu}} \quad [62]$$

λ_{xu} est un analogue à la capacité de rétention. Ce terme indique qu'il y a une diminution exponentielle du taux de dépôt avec la concentration déjà retenue sur la phase solide s .

4.2.2.4 Modélisation des hétérogénéités géochimiques

Les variabilités dans les interactions colloïdales entre les particules et les grains du collecteur peuvent entraîner une distribution de valeurs du coefficient de dépôt k_d . Tufenkji et Elimelech (2004c) ont ainsi développé le *Dual Deposition Mode Model* (DDMM) qui considère que le taux de dépôt se décompose en un dépôt rapide pour les interactions favorables et un dépôt lent pour les interactions moins favorables au dépôt. Ainsi les équations [57] et [58] deviennent :

$$c(z) = Co \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-k_d}{v} z\right) p(k_d) dk_d \quad [63]$$

$$s(z) = \frac{to\theta}{\rho} Co \int_0^{\infty} k_d \exp\left(\frac{-k_d}{v} z\right) p(k_d) dk_d \quad [64]$$

où $p(k_d)$ est la combinaison linéaire de deux distributions qui peuvent être gaussiennes (Tufenkji et Elimelech, 2004c) (équation [65]) ou discrètes (équation [66]) (Tufenkji, 2006).

$$p(k_d) = f_{slow} \frac{1}{\sigma_{slow} \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{k_d - k_{dslow}}{\sigma_{slow}}\right)^2\right] + f_{fast} \frac{1}{\sigma_{fast} \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{k_d - k_{dfast}}{\sigma_{fast}}\right)^2\right] \quad [65]$$

où k_{slow} et k_{fast} sont les coefficients de dépôt moyen, σ_{slow} et σ_{fast} sont les écart-types correspondants et f_{slow} et f_{fast} sont les fractions de la population totale correspondant à chaque mode. Ce modèle permet de reproduire les résultats expérimentaux des auteurs dans le cas où les conditions sont défavorables au dépôt et où la CFT « traditionnelle » ne s'applique pas.

$$p(k_d) = f_{slow} \delta(k_d - k_{dslow}) + f_{fast} \delta(k_d - k_{dfast}) \quad [66]$$

où δ est la fonction Dirac.

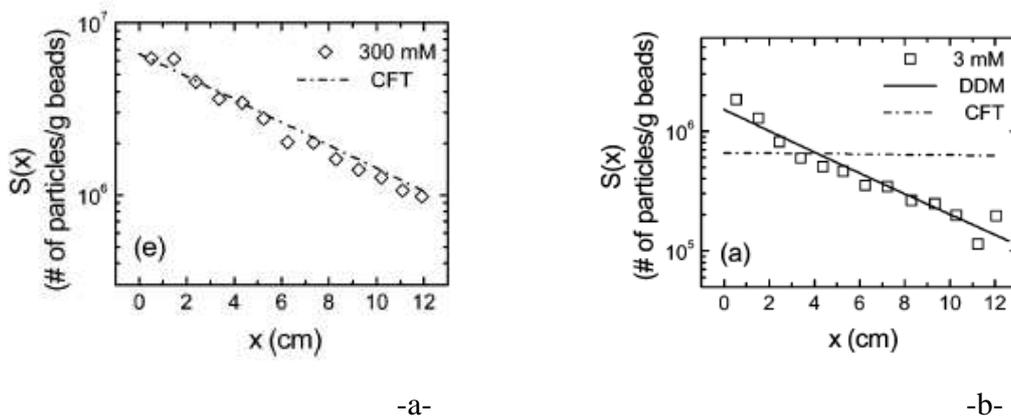


Figure 76 : Profils de concentration pour des particules de latex (diamètre $3\mu\text{m}$) dans un milieu poreux constitué de billes de verres (diamètre 0.328 mm)—a- conditions favorables au dépôt (force ionique 300 mM) avec une modélisation par la CFT où k_d est calé sur les courbes de percée et—b- conditions défavorables au dépôt (force ionique 3 mM) avec une modélisation DDMM (deux paramètres de calage f_{slow} et k_{slow}) (Tufenkji et Elimelech, 2004c)

Dans ce modèle, il y a beaucoup de paramètres ($f_{slow}, f_{max}, k_{dslow}, k_{dfast}, etc...$) auxquels on donne un sens physique. Dans la pratique, ils ne sont pas mesurés mais calés sur les résultats expérimentaux des expériences de transport à l'échelle de l'EVR.

4.2.3 Equilibre des moments appliqués aux colloïdes

Pour estimer la remobilisation des colloïdes initialement déposés, certains auteurs analysent les couples des forces auxquelles sont soumis les colloïdes (Ryan et Elimelech, 1996; Torkzaban et al., 2007). L'équilibre des moments sur la particule attachée à la surface de la matrice prend en compte l'effet de (Figure 77):

- une force d'adhérence, F_A , normale à la surface, résultant des interactions de type DLVO,
- une force de frottement, F_D , tangente à la surface et dirigée dans le sens de l'écoulement,
- une force de soulèvement, F_L , normale à la surface.

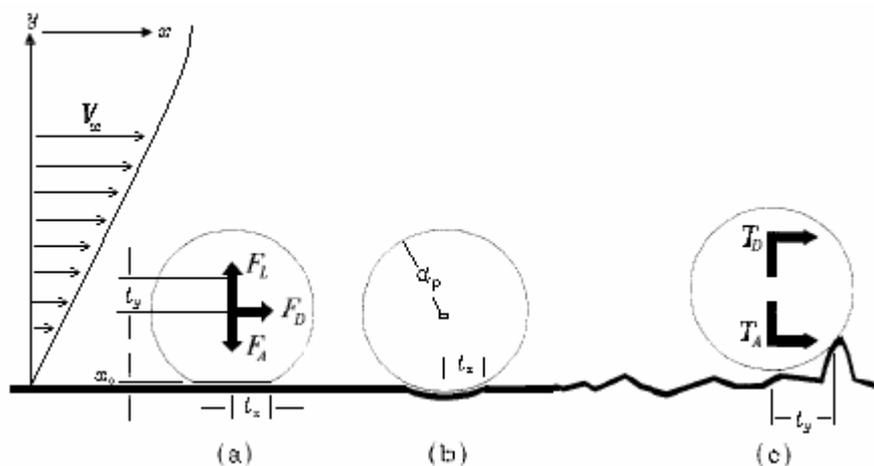


Figure 77: Equilibre des couples sur une particule sphérique déposée à la surface d'un collecteur, -a- cas d'une particule déformable ; -b- cas d'une surface déformable ; -c- cas d'une surface rugueuse (Ryan et Elimelech, 1996).

Torkzaban et al. (2007) expriment la force d'adhésion due à l'attraction DLVO dans le cas où les colloïdes sont retenus dans le seconde minimum avec l'équation [67].

$$F_A = \frac{\Phi_{\min}^2}{h} \quad [67]$$

où $\Phi_{\min 2}$ [$M L^2 T^{-2}$] est la valeur du second minimum d'énergie et h [L] est la distance qui sépare le colloïde de la surface du grain. Le couple d'adhésion s'exprime alors selon l'équation [68].

$$T_A = F_a l_x \quad [68]$$

En supposant qu'il n'y a pas de contact direct entre les surfaces pour du dépôt dans le second minimum d'énergie, ils proposent également une formule pour estimer l_x :

$$l_x = \left(\frac{F_A^{\min 2} r_p}{4.Y_{132}} \right)^{1/3} \quad [69]$$

où Y_{123} [$M T^{-2}$], le module d'Young du système particule (matériau 1) ; collecteur (matériau 2) ; fluide (matériau 3).

La force hydrodynamique s'exprime selon l'équation [68] en coordonnées cylindriques.

$$F_D = 10.205\pi\mu \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r_c} r_c^2 \quad [70]$$

Le moment hydrodynamique appliqué à la particule qui se trouve à proximité de la surface du grain s'exprime alors selon l'équation [71]

$$T_D = 1.4r_c F_D \quad [71]$$

On considère ainsi que la force hydrodynamique crée un moment dont le bras de levier est $1.4 r_c$. En comparant les moments hydrodynamique et d'attachement, Torkzaban et al. (2007) estiment la fraction de la surface du collecteur sur laquelle les conditions d'attachement sont favorables ($T_A \gg T_D$) lorsque l'écoulement du fluide autour du collecteur est permanent, résolu avec l'équation de Navier-Stokes, pour que les particules colloïdales soit effectivement attachées à la surface.

4.2.4 Conclusion sur les modèles existants

Parmi les expressions du dépôt de colloïdes citées précédemment, certaines se basent sur des modèles physiques et décrivent des mécanismes bien identifiés comme dans la théorie de la filtration. D'autres sont phénoménologiques et reproduisent l'effet macroscopique d'un ou plusieurs phénomènes microscopiques comme l'expression du *straining*. L'avantage de la théorie de la filtration est qu'elle fait le lien entre les mécanismes qui ont lieu à l'échelle microscopique et leur effet sur le coefficient de dépôt qui est macroscopique grâce au modèle *sphere-in-cell*. En contrepartie, la simplicité du modèle *sphere-in-cell* fait que de nombreux

mécanismes ne peuvent pas être pris en compte par la CFT et de nombreux ajustement sont apportés.

Dans les études publiées, le terme de dépôt est souvent un paramètre calé sur les résultats expérimentaux. L'effet des conditions expérimentales sur les valeurs des paramètres calés est ensuite discuté. Nous avons adopté une autre approche en essayant de caler le moins possible de paramètres pour différentes conditions expérimentales. Ainsi les paramètres du modèle sont robustes dans le sens où, si les conditions expérimentales (force ionique, concentration d'injection) changent, le modèle développé permet encore de décrire les résultats expérimentaux.

Chapitre 4.3 Modélisation macroscopique

4.3.1 Les logiciels de calcul utilisés

Dans notre étude nous avons utilisé plusieurs logiciels pour résoudre l'équation de transport avec les conditions initiales et aux limites imposées par nos conditions expérimentales.

4.3.1.1 Le logiciel Stanmod

Le logiciel STANMOD (Studio of ANalytical MODels) a été développé par l'équipe de Van Genuchten de l'US Salinity Laboratory (Šimůnek et al., 1999). Ce logiciel gratuit inclut la version 2.0 de CXTFIT (Toride et al., 1999). Il propose une solution analytique 1D à l'équation de convection dispersion dans certaines conditions. STANMOD utilise l'algorithme de Marquardt-Levenberg (Marquardt, 1963) pour effectuer de la résolution inverse.

CXTFIT calcule une solution analytique à l'équation de transport convection dispersion avec éventuellement des termes de dépôt réversible (avec ou sans cinétique) et irréversible linéaires. La solution analytique existe pour certaines conditions limites à l'entrée de la colonne qui sont un Dirac, un échelon, un créneau, une fonction exponentielle ou une combinaison linéaire de ces fonctions.

Nous avons utilisé le logiciel STANMOD pour modéliser le transport des traceurs de l'eau avec l'équation de convection dispersion sans terme de dépôt (équation [36]), c'est-à-dire pour le cas d'un traceur idéal de l'eau. Le coefficient de dispersion hydrodynamique D est calé pour chaque expérience de traceur de l'eau.

4.3.1.2 Le logiciel Hydrus 1D

Le logiciel Hydrus 1D (Šimůnek et al., 2005) résout les équations de transport de l'eau, de chaleur et de solutés dans un milieu poreux partiellement saturé en eau. La résolution est numérique, les dérivées spatiales sont approchées par la méthode des éléments finis et les dérivées temporelles sont discrétisées à l'aide des différences finies avec un schéma explicite, de Crank Nicholson ou implicite (selon le choix de l'utilisateur). Le logiciel Hydrus 1D permet également la résolution inverse des problèmes de transport en milieu poreux à partir de données expérimentales éventuellement pondérées grâce à l'algorithme de Marquardt-Levenberg.

Dans notre cas, nous avons utilisé uniquement les équations de transport de soluté dans le milieu poreux saturé. Dans la version 3.0 de Hydrus 1D, un modèle attachement détachement pour les virus, bactéries et colloïdes est implémenté. Deux types de sites de dépôts peuvent être pris en compte selon les équations [72] et [73].

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \frac{\partial c}{\partial z} - \rho_d \frac{\partial s_1}{\partial t} - \rho_d \frac{\partial s_2}{\partial t} \quad [72]$$

$$\rho_d \frac{\partial s_i}{\partial t} = \theta k_d \psi c - \rho_d k_r s_i \quad [73]$$

où $i \in \{1,2\}$

La fonction de rétention ψ peut prendre quatre formes mathématiques différentes implémentées dans le logiciel. L'équation [74] permet de simuler la diminution du coefficient de dépôt dû à la saturation des sites.

$$\psi = 1 - \frac{s}{S_{\max}} \quad [74]$$

L'effet inverse peut se produire si le taux de dépôt augmente avec la masse de colloïdes déjà retenus. On appelle cet effet *ripening* et il est modélisé dans Hydrus avec l'équation [75].

$$\psi = \max(1, s^{S_{\max}}) \quad [75]$$

L'effet du *blocking* des sites de sorption peut être pris en compte avec le modèle RSA (*Random Sequential Adsorption*) proposé par Johnson et Elimelech (1995) selon l'équation [76].

$$\begin{aligned}
\psi &= 1 - 4a + 3.308a^2 + 1.4069a^3 & \text{for } s < 0.8s_{\max} \\
\psi &= \frac{(1-bs)^3}{2d_{50}^2 b^3} & \text{for } s > 0.8s_{\max} \\
b &= \frac{1}{s_{\max}} \\
a &= 0.546 \frac{s}{s_{\max}}
\end{aligned} \tag{76}$$

Enfin, Bradford et al. (2003) expriment la fonction de rétention due au mécanisme qu'ils identifient comme du *straining* selon l'équation [77]. Avec cette expression, les profils de dépôt ont une forme en puissance avec plus de colloïdes proches de l'injection dans la colonne.

$$\psi = \left(\frac{d_c + z}{d_c} \right)^{-\beta} \tag{77}$$

où d_c (m) est le diamètre du grain du collecteur et β est un facteur empirique qui influe sur la forme des profils de dépôt.

En modifiant le code source en fortran libre et disponible sur <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-1d>, on peut imposer à la fonction de rétention une autre expression comme par exemple l'équation [78] (voir A7 page 229 pour le détail du code).

$$\psi = \left(1 - \frac{s}{S_{\max}} \right) \left(\frac{d_c + z}{d_c} \right)^{-\beta} \tag{78}$$

Cette expression de la fonction de rétention a été utilisée dans une étude publiée par Bradford et Bettahar (2006) pour prendre en compte la saturation des sites de *straining* qui sont répartis selon une fonction puissance le long de la colonne.

4.3.1.3 Le logiciel Comsol Multiphysics

Comsol Multiphysics (© 1998-2010 COMSOLAB) est un logiciel commercial qui permet de résoudre numériquement par la méthode des éléments finis des équations différentielles couplées. Le principal avantage est que l'utilisateur n'est pas limité par la forme des équations. Comsol Multiphysics peut être utilisé en 1D, 2D, 2D axisymétrique et 3D. Il n'y a pas de code de résolution inverse implémentée mais le logiciel peut être relié à Matlab (© 1994-2010 The MathWorks, Inc). Pour la modélisation macroscopique, nous avons

utilisé la version 3.5 de Comsol Multiphysics en 1D relié avec la version Matlab 2008b pour l'optimisation.

4.3.2 Elaboration du modèle macroscopique

D'après les courbes de percée expérimentales, certains colloïdes sont soumis à un mécanisme de dépôt. Ainsi nous avons appliqué l'équation de convection dispersion avec un terme de dépôt (équation [79]) et avec les conditions initiales et aux limites pour les deux variables c et s données par les équations [80], [81] et [82].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial s}{\partial t} \quad [79]$$

Les conditions aux limites du modèle sont :

$$\begin{aligned} \forall t, c(0, t) &= C_0 \text{ si } t \in [0, \tau] \\ &0 \text{ sinon} \\ \left. \forall t, D \theta \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \text{ (flux convectif)} \end{aligned} \quad [80]$$

$$\begin{aligned} \left. \forall t, \frac{\partial s}{\partial z} \right)_{z=0} &= 0 \\ \left. \forall t, \frac{\partial s}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \end{aligned} \quad [81]$$

et les conditions initiales sont nulles :

$$\begin{aligned} \forall z, c(z, 0) &= 0 \\ \forall z, s(z, 0) &= 0 \end{aligned} \quad [82]$$

Le terme de dépôt a fait l'objet de notre attention dans le sens où la modélisation macroscopique est un moyen de décrire le mécanisme de dépôt. Dans l'élaboration de notre modèle, nous avons commencé par utiliser un terme de dépôt simple, c'est-à-dire une cinétique du premier avec un k_d constant et uniforme (équation [83] avec $\psi = 1$). Pour illustrer l'utilisation de ce modèle, nous montrons, par exemple, les simulations faites dans les conditions expérimentales décrites Chapitre 3.3 page 100 pour les expériences F450 avec Hydrus 1D. Pour chaque expérience avec des concentrations d'injection différentes, nous avons calé le coefficient de dépôt k_d sur les points expérimentaux de la courbe de percée.

$$\rho_d \frac{\partial s}{\partial t} = \theta \psi k_d c \quad [83]$$

La Figure 78 présente les courbes de percée et les profils de dépôt obtenus avec cette modélisation. Le Tableau 25 résume les paramètres expérimentaux et la valeur du coefficient de dépôt calé ainsi que le coefficient de régression entre les valeurs des courbes de percée expérimentales et calculées.

Tableau 25 : Résultats expérimentaux et de simulations des expériences de transport des colloïdes F450 dans de l'EDI. Le modèle utilisé est l'équation de convection dispersion avec un taux de dépôt uniforme et constant calé sur les points de la courbe de percée.

C_0 mg cm ⁻³	Colonne		Traceur de l'eau		Expérience de transport		Modélisation	
	L cm	ρ_d g cm ⁻³	θ_{cin} -	D m ² s ⁻¹	τ h	ν cm h ⁻¹	k_d h ⁻¹	r^2 -
4.10	14.5	1.36	0.42	2.00 10 ⁻⁸	1.93	1.83	0.126	0.926
2.18	14.0	1.36	0.51	1.17 10 ⁻⁸	1.88	1.88	0.081	0.971
0.44	14.6	1.30	0.51	1.58 10 ⁻⁸	2.02	1.85	0.218	0.836
0.22	15.0	1.27	0.52	1.13 10 ⁻⁸	1.90	1.84	0.061	0.958
0.11	14.7	1.36	0.43	1.21 10 ⁻⁸	1.90	1.88	0.039	0.833

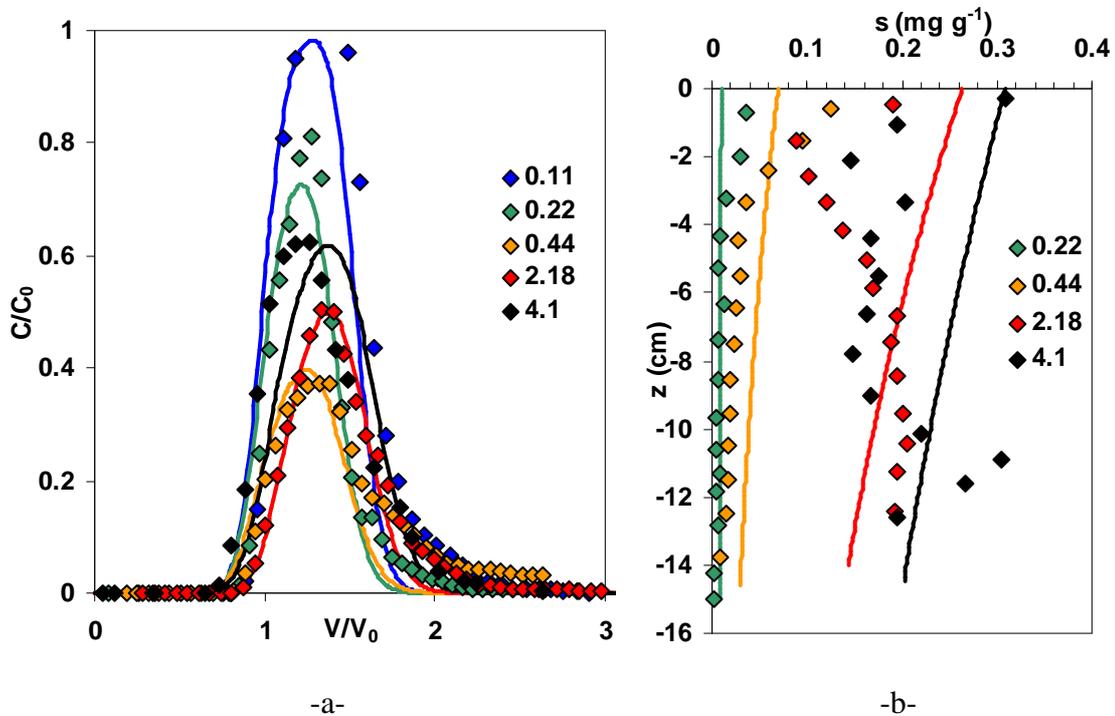


Figure 78 : Résultats expérimentaux et simulations avec un taux de dépôt constant des expériences de transport des colloïdes F450 –a- Courbes de percée adimensionnelles et –b- profils de dépôts dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm⁻³. Le coefficient de dépôt est calé sur les courbes de percée expérimentales.

Nous avons identifié plusieurs insuffisances dans les résultats de ce modèle :

1. Le modèle ne prend pas en compte la dépendance avec la concentration d'injection. En effet, on a calé le paramètre k_d et sa variation d'une concentration d'injection à l'autre n'est pas expliquée de façon physique.
2. Le taux de dépôt ne dépend pas de la distance parcourue par les colloïdes et n'est donc pas capable de reproduire l'allure des profils expérimentaux à faible concentration.
3. La forme des profils de dépôt ne dépend pas de la concentration comme cela a été remarqué expérimentalement avec des profils hyper-exponentiels à faible concentration et plus uniformes à forte concentration.

Pour rester cohérents, nous avons utilisé dans la suite des taux de dépôt qui ne dépendent pas de la concentration. Pour remédier à la remarque 2, nous avons testé un modèle avec un taux de dépôt qui dépend de la distance parcourue selon l'équation [77], le reste étant identique. La valeur du paramètre de forme β est 0.43, valeur optimale pour des sables d'Ottawa dont les d_{50} sont 150, 240, 360, 740 μm (Bradford et Bettahar, 2006; Bradford et al., 2003). La Figure 79 présente des résultats de simulation obtenus avec Hydrus 1D pour un modèle dont le taux de dépôt dépend de la distance parcourue (équations [77], [79], [80], [81], [82] et [83]) pour différentes concentrations d'injection. La courbe de percée est adimensionnelle alors que les profils sont dimensionnels. La concentration d'injection n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe de percée adimensionnelle et donc a fortiori sur le bilan de masse. En effet, lorsque la concentration d'injection augmente la masse de colloïdes déposés augmente d'autant. Les profils de dépôt sont hyper-exponentiels, les colloïdes sont déposés préférentiellement près du point d'injection dans la colonne. Il n'y a pas d'effet de saturation des sites de dépôt comme cela a été observé expérimentalement, c'est-à-dire que les colloïdes peuvent s'accumuler sans limite dans le milieu poreux. Ainsi avec ce modèle, on ne peut pas reproduire la dépendance avec la concentration d'injection qui se traduit par une dépendance du bilan de masse avec C_0 et par la modification de l'allure des courbes de profils de dépôt lorsque la saturation des sites est atteinte.

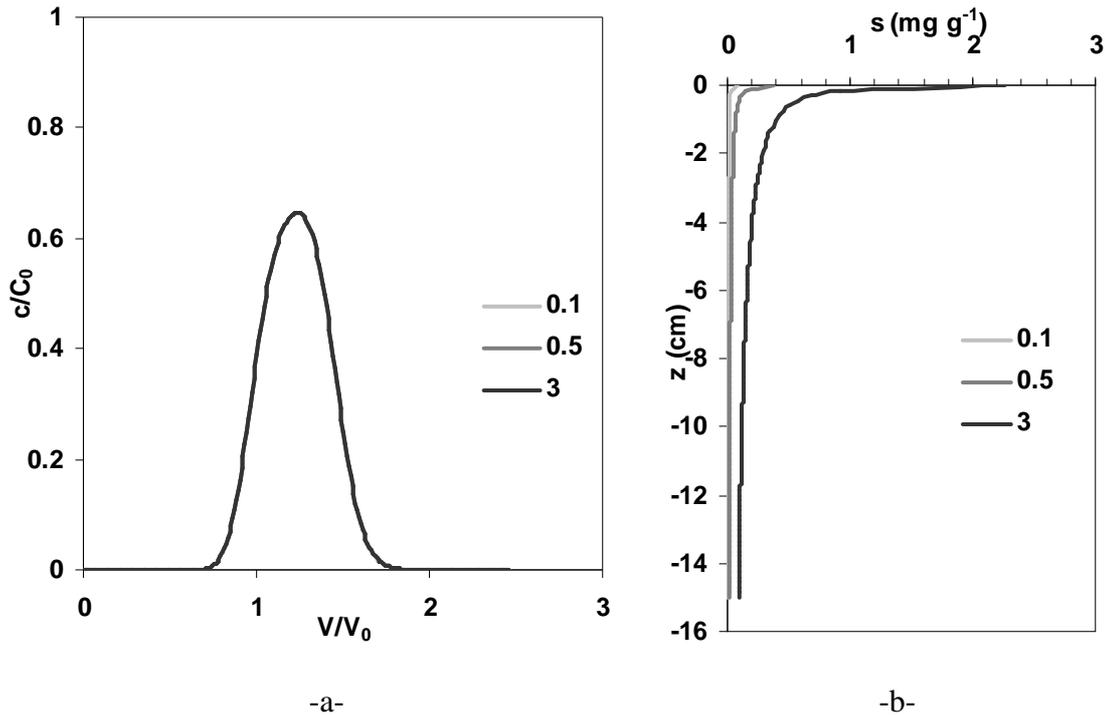


Figure 79 : Résultats de simulation avec un modèle dont le coefficient de dépôt dépend de la distance parcourue -a- Courbes de percée adimensionnelles et -b- profils de dépôt dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm^{-3} . Les valeurs des paramètres sont $L = 15 \text{ cm}$, $\theta = 0.51$, $q = 1.88 \text{ cm h}^{-1}$, $\tau = 2\text{h}$, $\rho_d = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $D = 0.37 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $\beta = 0.43$, $k_d = 0.1 \text{ h}^{-1}$.

Pour prendre en compte la saturation des sites de rétention et l'évolution de la forme des profils : hyper-exponentiels à faible concentration d'injection et plus uniformes à forte concentration, nous avons utilisé un modèle dont le taux de dépôt s'exprime selon l'équation [78] avec une valeur de S_{max} de 0.35 mg g^{-1} et de β toujours 0.43. La Figure 80 présente des résultats de simulation obtenus avec Hydrus 1D pour un modèle défini par les équations [77], [78], [80], [81], [82] et [83]) pour différentes concentrations d'injection. Nous avons appelé ce modèle DECODE 1 (pour *DEpth- and COncentration- DEpendent* avec cinétique d'ordre 1). La courbe de percée est adimensionnelle alors que les profils sont dimensionnels. On remarque que la concentration d'injection influence aussi bien l'allure de la courbe de percée que les profils de dépôt. Au fur et à mesure que la concentration d'injection augmente, les sites de saturation se remplissent le long de la colonne jusqu'à leur saturation. Lorsque les sites sont saturés, les colloïdes arrivant après restent en suspension et sont redéposés plus loin. Lorsqu'on est loin de la saturation, la concentration influence peu le bilan de masse et les profils sont hyper-exponentiels. En revanche, lorsqu'on se rapproche de la saturation des

sites, le bilan de masse augmente en même temps que la concentration et la forme des profils devient plus uniforme.

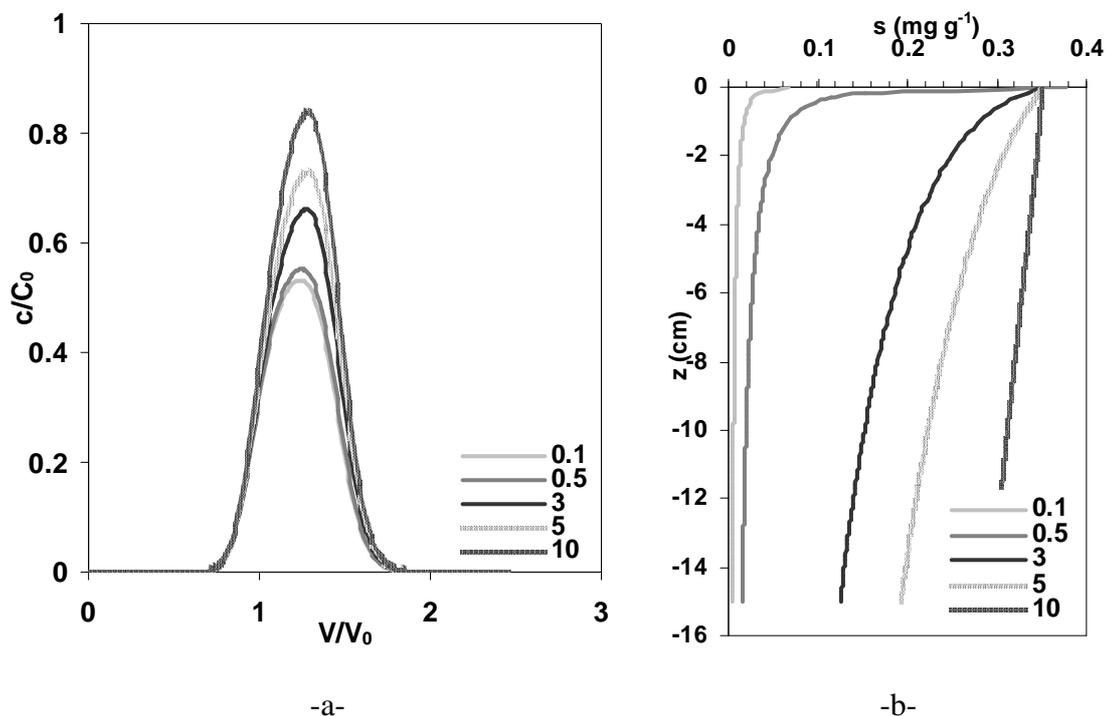


Figure 80 : Résultats de simulation avec un modèle dont le coefficient de dépôt dépend de la distance parcourue et des colloïdes déjà déposés -a- courbes de percée adimensionnelles et -b- profils de dépôt dimensionnels. La légende indique la concentration d'injection en mg cm^{-3} . Les valeurs des paramètres sont $L = 15 \text{ cm}$, $\theta = 0.51$, $q = 1.88 \text{ cm h}^{-1}$, $\tau = 2 \text{ h}$, $\rho_d = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $D = 0.37 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $\beta = 0.43$, $k_d = 0.1 \text{ h}^{-1}$, $S_{max} = 0.35 \text{ mg g}^{-1}$.

Pour visualiser l'effet de la concentration d'injection sur le bilan de masse en sortie de la colonne, nous avons calculé les bilans de masse calculés à partir des courbes de percée de la Figure 80 -a-. Ils sont représentés sur la Figure 81 où est également montré l'effet de la concentration d'injection sur le $BM_{effluent}$ avec le modèle défini par les équations [77], [74], [80], [81] [82] et [83].

A faible concentration, l'effet de la saturation ne se fait pas ressentir et le bilan de masse est principalement contrôlé par la valeur du coefficient k_d . La valeur de S_{max} contrôle la concentration d'injection pour laquelle le bilan de masse commence à augmenter.

Un modèle qui prend en compte une saturation des sites de dépôt va dans le sens des observations que nous avons faites sur nos données expérimentales. Cependant, les modèles actuels de la littérature ne permettent pas de reproduire d'une façon cohérente le comportement que nous avons observé à faibles concentrations en conditions défavorables au dépôt. En effet pour les expériences menées dans de l'EDI, pour les faibles concentrations,

nous avons noté une diminution du bilan de masse avec la concentration d'injection (voir paragraphe 3.3.3.2 page 109).

Pour qu'il y ait une diminution du bilan de masse avec la concentration d'injection, il faut que la fonction de rétention, en plus de dépendre de la distance parcourue et du nombre de colloïdes déjà déposés, soit une fonction croissante de la concentration de colloïdes dans la phase liquide. Ainsi, à faibles concentrations, lorsque la concentration en colloïdes augmente, il y a une augmentation de la proportion de colloïdes déposés. Pour prendre en compte la dépendance de k_d avec c , on peut supposer que l'ordre de la cinétique de dépôt est supérieure à 1, par exemple 2 comme dans l'équation [84].

$$\rho_d \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_d \psi c^2 \quad [84]$$

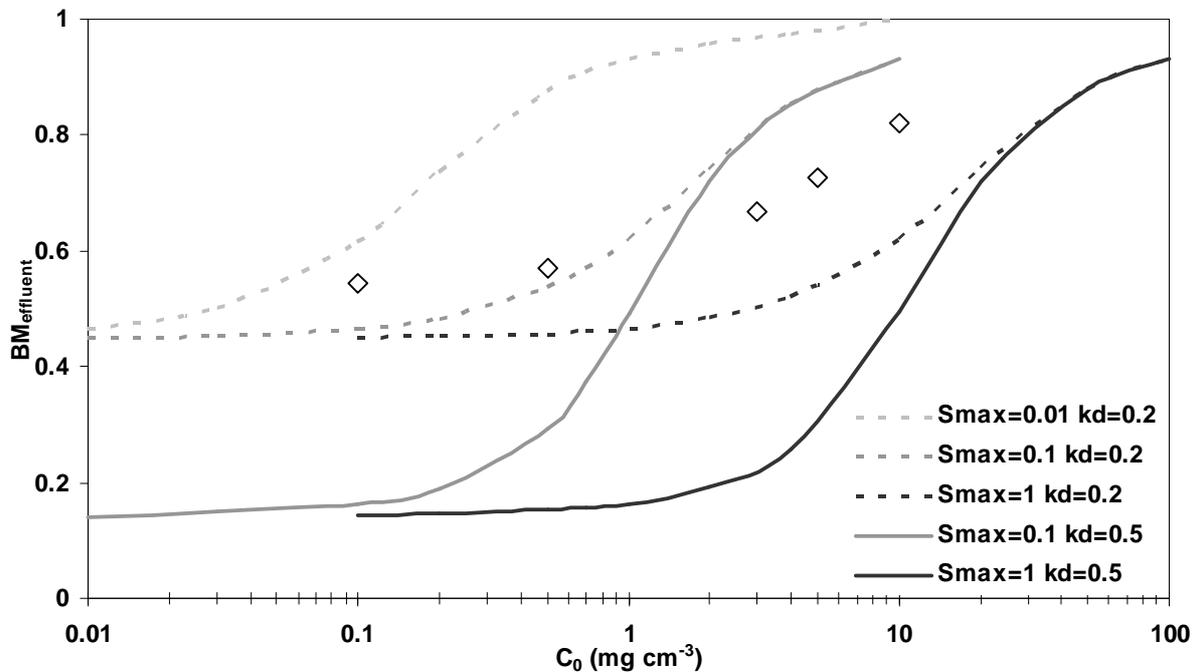


Figure 81 : Effet de la concentration d'injection sur le bilan de masse ($BM_{effluent}$) avec un modèle qui prend en compte la saturation des sites de dépôt. Les losanges correspondent aux $BM_{effluent}$ calculés à partir des courbes de percées de la Figure 80 –a-. La légende indique les valeurs de S_{max} en $mg\ g^{-1}$ et de k_d en h^{-1} .

4.3.3 Application du modèle macroscopique

Nous avons utilisé un modèle avec une cinétique de dépôt d'ordre 2 et dont la fonction de rétention dépend de la distance parcourue et de la concentration en colloïdes déjà déposés sur la phase solide (équations [79], [80], [81], [82], [83] et [84]). Par simplification on appellera

ce modèle DECODE 2 (pour *DEpth- and COncentration- DEpendent* avec cinétique d'ordre 2).

4.3.3.1 Etude de sensibilité

Pour visualiser la sensibilité des deux paramètres k_d et S_{max} sur le bilan de masse $BM_{effluent}$, nous avons utilisé le modèle DECODE 2 pour différentes valeurs de C_0 , en faisant varier ces deux paramètres. Pour automatiser ces calculs, nous avons utilisé le logiciel Comsol Multiphysics couplé avec Matlab (voir annexe A8 page 230 pour les détails).

La Figure 82 présente l'évolution du $BM_{effluent}$ avec la concentration d'injection pour différentes valeurs de k_d et S_{max} . Le paramètre k_d contrôle la forme de la première partie de la courbe. Le paramètre S_{max} contrôle la deuxième partie de la courbe qui est croissante et plus particulièrement la concentration pour laquelle la saturation devient non négligeable sur le calcul du bilan de masse.

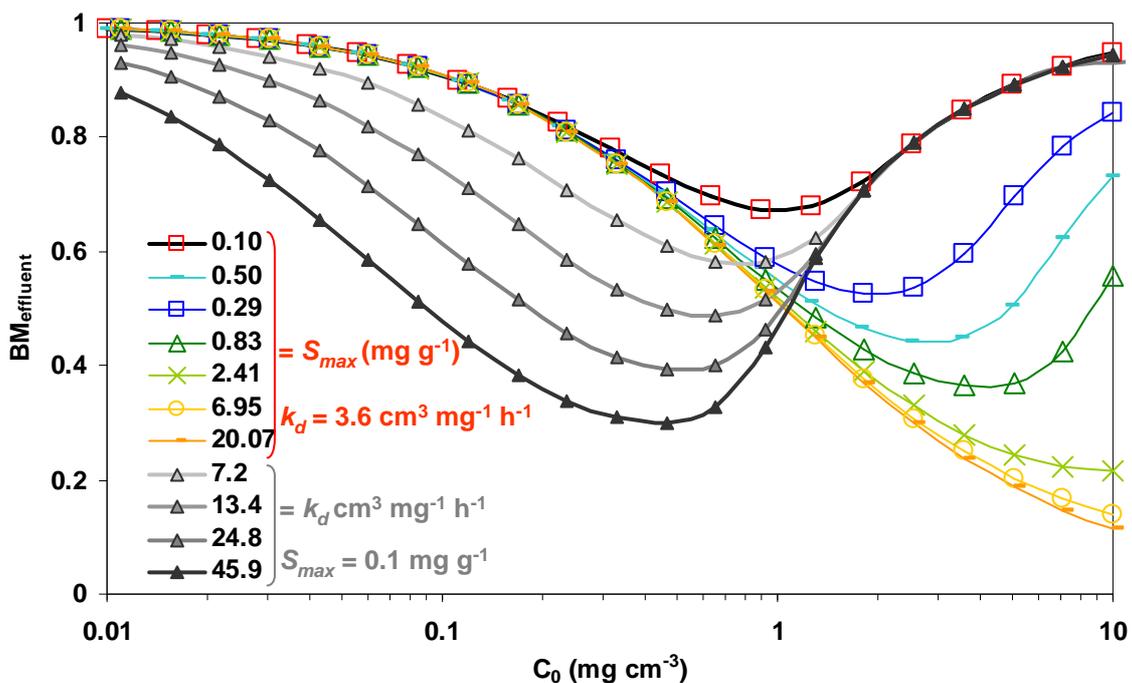


Figure 82 : Etude de sensibilité des paramètres S_{max} et k_d du modèle DECODE2 sur le $BM_{effluent}$.

Avec le modèle DECODE 2, il est possible de reproduire l'allure non uniforme du $BM_{effluent}$ en fonction de la concentration d'injection : une première partie décroissante à faible concentration et une partie croissante quand la saturation des sites devient non négligeable.

4.3.3.2 Modélisation en conditions défavorables à l'attachement

Nous avons appliqué le modèle DECODE 2 pour les expériences de transfert de colloïdes effectuées avec plusieurs concentrations d'injection. Ces expériences concernent les colloïdes F110, R260, F450 et F660. Nous avons calé les deux paramètres du modèle DECODE 2 qui sont S_{max} et k_d sur les points expérimentaux des courbes $BM_{effluent} = f(C_0)$ pour chaque taille. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Comsol Multiphysics lié avec Matlab pour l'optimisation (voir annexe A9 page 232 pour le code Matlab). L'optimisation consiste à minimiser les moindres carrés des différences entre les valeurs de $BM_{effluent}$ expérimentales et celles calculées avec le modèle DECODE 2 aux mêmes concentrations d'injection en faisant varier le couple (S_{max}, k_d) à partir de valeurs initiales avant calage (S_{max0}, k_{d0}) . Les courbes optimisées sont présentées Figure 83. Ainsi, les paramètres S_{max} et k_d ne dépendent pas de la concentration en colloïdes. En revanche, ils dépendent de leur taille et certainement, même si ce n'est pas mis en évidence ici, du milieu poreux (taille des pores, taille des grains) et de la force ionique de la solution.

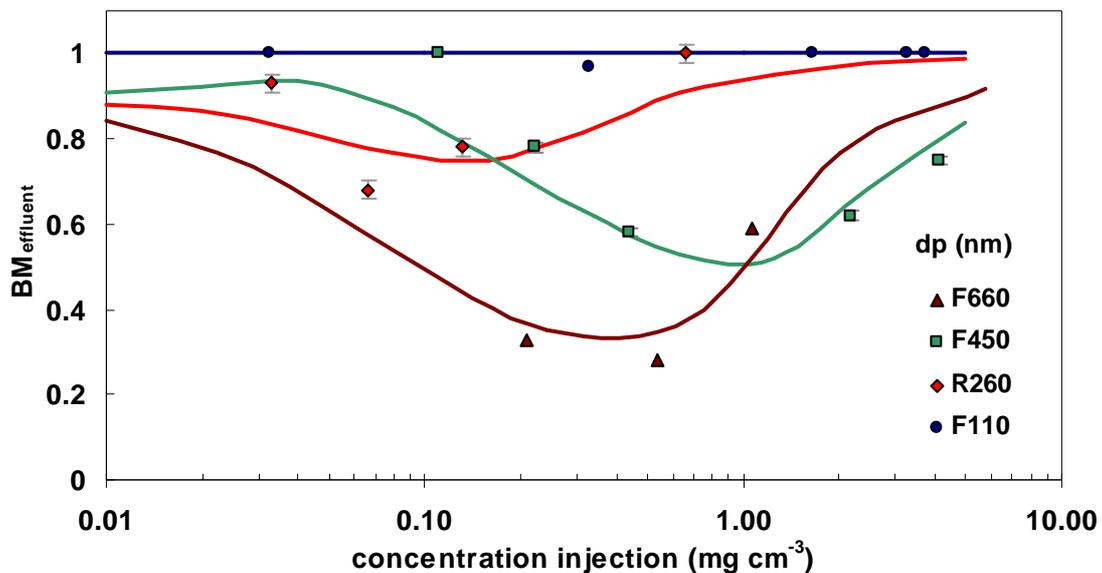


Figure 83 : Points expérimentaux et modélisation du bilan de masse en sortie de colonne ($BM_{effluent}$) en fonction de la concentration d'injection C_0 pour des colloïdes de tailles différentes. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats des calculs de $BM_{effluent}$ avec le modèle DECODE2.

Pour les colloïdes F110, le dépôt n'a pas été observé de façon significative, nous avons donc imposé un coefficient k_d nul, l'équation de transport se réduit ainsi à l'équation de convection dispersion. Pour les colloïdes F660, il y a seulement trois points correspondant à trois expériences de transport et la première partie de la courbe n'est pas franchement

décroissante comme cela l'est pour les colloïdes F450. Le couple des paramètres calés n'est pas unique, c'est-à-dire qu'il dépend des valeurs initiales (S_{max0} , k_{d0}) choisies. En d'autres termes la fonction à minimiser (différence des moindres carrés) présente plusieurs minima dans l'espace des paramètres. Le Tableau 26 résume les résultats expérimentaux et donne les paramètres calés pour les expériences de transfert effectuées en conditions défavorables.

Tableau 26 : Résultats expérimentaux et de simulations des expériences de transport des colloïdes F110, R260, F450 et F660 dans de l'EDI. Le modèle utilisé est DECODE 2. ND : non disponible, SLD : sous la limite de détection.

d_p	V_0	C_0	$MB_{effluent}$	BM_{sable}	BM_{total}	k_d	S_{max}
nm	cm ³	mg cm ⁻³	-	-	-	cm ³ mg ⁻¹ h ⁻¹	mg g ⁻¹
110	33.4	3.70	1.00		1.00	0	-
	31.5	3.27	1.00		1.00		
	33.4	1.64	1.00		1.00		
	37.4	0.327	0.97	ND	NA		
	32.5	0.0327	1.00		1.00		
170	33.5	0.97	0.84	0.17	0.01	1.08	$2.00 \cdot 10^{-1}$
260	32.4	0.662	1.00		1.00	3.24	$1.10 \cdot 10^{-2}$
	42.5	0.132	0.78	1.3	2.08		
	38.5	0.0662	0.68	0.72	1.4		
	40.4	0.0331	0.93	SLD	NA		
450	33.4	4.10	0.75	0.21	0.96	7.92	$1.50 \cdot 10^{-1}$
	38.1	2.33	0.60	0.14	0.74		
	38.6	0.46	0.58	0.19	0.77		
	41.3	0.23	0.78	0.14	0.92		
	33.8	0.12	1.00		1.00		
660	41.9	1.07	0.59	0.34	0.93	43.2	$9.01 \cdot 10^{-2}$
	27.9	0.54	0.28	0.39	0.67		
	38.6	0.21	0.33	0.38	0.71		

Nous avons ensuite utilisé les paramètres calés donnés dans le Tableau 26 pour simuler les courbes de percée et les profils de dépôt pour chaque concentration d'injection testée expérimentalement. Les résultats des courbes de percée sont donnés Figure 84. Pour les plus petits colloïdes, F110, on a montré une seule simulation de l'équation convection dispersion. Pour les autres types de colloïdes, on voit que la concentration d'injection influence effectivement l'allure de la courbe de percée. En effet pour chaque taille, la hauteur du pic de la courbe de percée simulée varie avec la concentration d'injection. Pour les fortes concentrations d'injection, lorsque les sites ont commencé à être saturés on remarque aussi que le pic de la courbe est décalé dans le temps (selon l'axe des abscisses). Les courbes expérimentales des colloïdes F450 ne sont pas très bien représentées pour les valeurs de

concentration extrêmes ($C_0 = 0.11$ et 4.1 mg cm^{-3}) mais plutôt bien pour les concentrations intermédiaires lorsque le phénomène de saturation commence à être non négligeable ($C_0 = 0.44$ et 2.18 mg cm^{-3}). Inversement, pour les particules R260 et F660, les concentrations d'injection faibles et fortes sont mieux représentées que les concentrations intermédiaires.

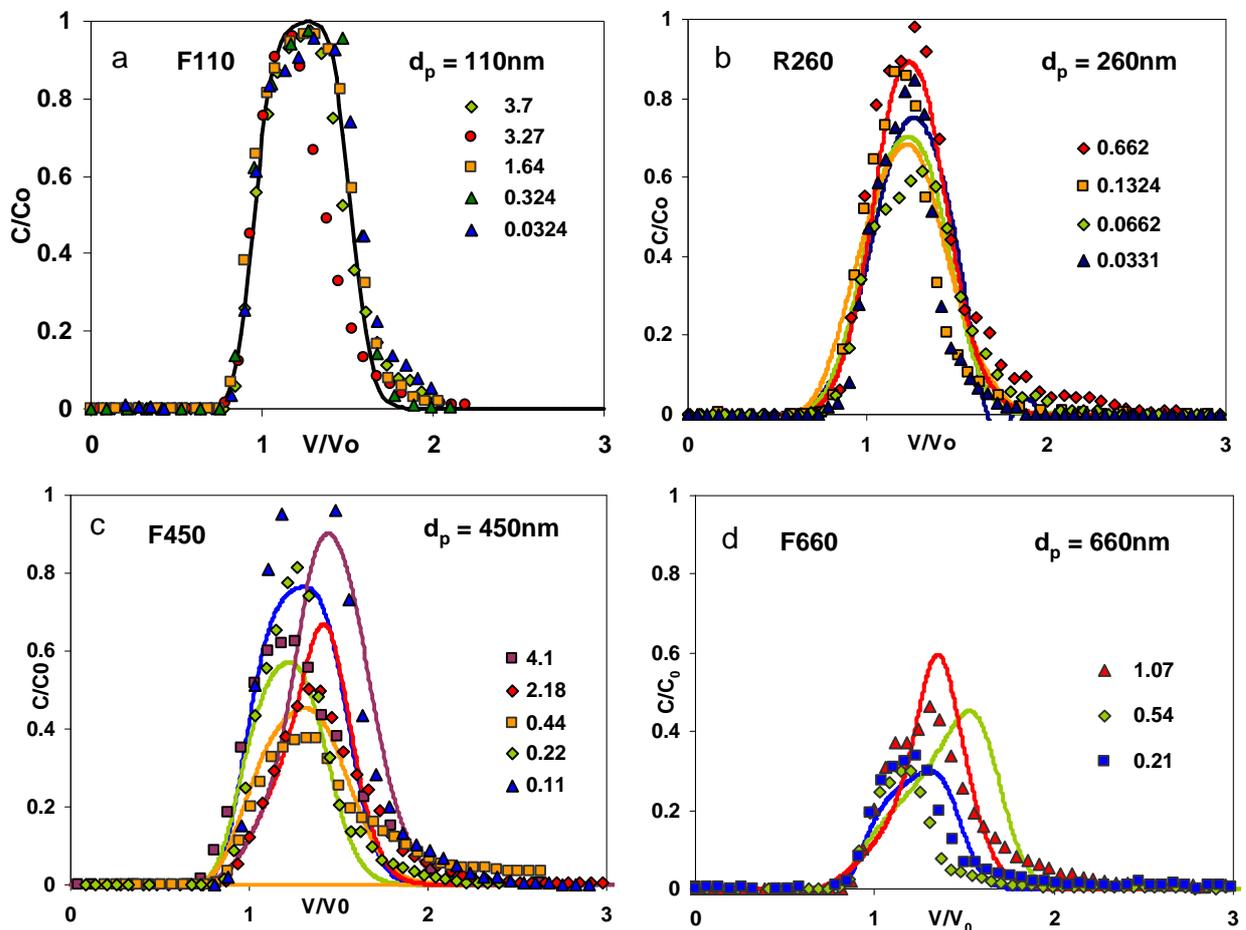


Figure 84 : Modélisation des courbes de percée avec le modèle DECODE 2 pour les expériences de transport menées en conditions défavorables au dépôt pour les colloïdes –a- F110, -b- R260, -c- F450 et –d- F660. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. Les légendes indiquent les concentrations d'injection.

La Figure 85 représente les profils de dépôt expérimentaux et simulés avec les paramètres du Tableau 26. La forme des profils de dépôt simulés dépend également de la concentration d'injection, à faibles concentrations, le dépôt n'est pas sensible à la saturation et les profils sont hyper-exponentiels à cause du paramètre de forme, β . Lorsque la concentration d'injection augmente, les colloïdes se déposent jusqu'à atteindre la saturation d'abord au niveau du point d'injection dans la colonne puis sur toute sa longueur. Pour les colloïdes R260, les points expérimentaux à forte concentration d'injection ne sont pas superposés aux

courbes simulées surtout près du point d'injection ($z = 0$) De même pour les colloïdes F660, le comportement près de l'injection est mal représenté par le modèle. Cependant loin de l'injection les courbes correspondant aux faibles et moyennes concentrations d'injection sont assez satisfaisantes. Pour les particules F450, malgré une différence vers la côte -4cm, les profils de dépôt expérimentaux et simulés sont assez semblables. La limite de détection dans le sable pour les particules fluorescentes est plus élevée que les particules marquées à l'argent. Nous avons utilisé des particules marquées à l'argent (Ag170) et les profils de dépôt expérimentaux avec ces particules sont ainsi de meilleure qualité.

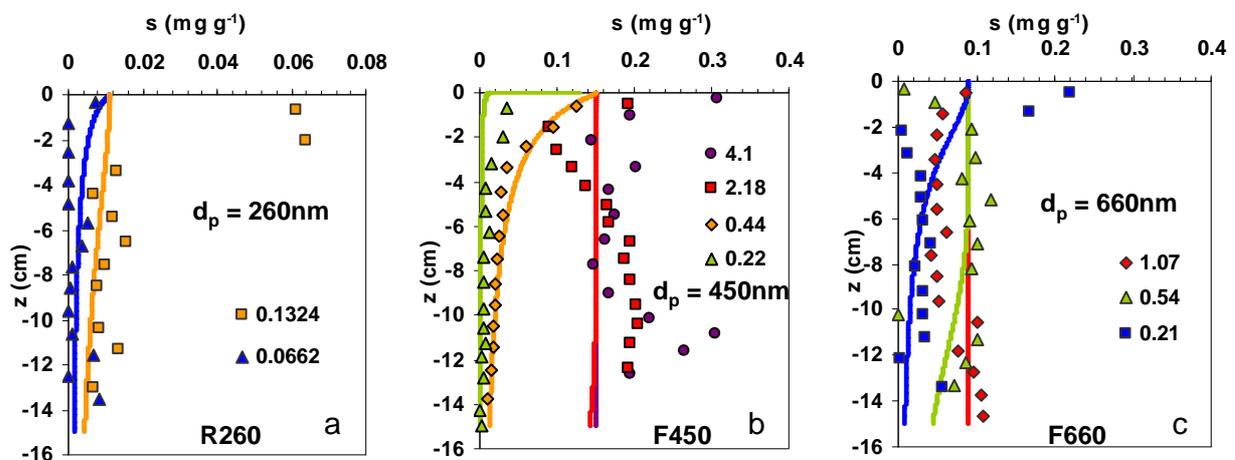


Figure 85 : Modélisation des profils de dépôt avec le modèle DECODE 2 pour les expériences de transport menées en conditions défavorables au dépôt pour les colloïdes-a- R260, -b- F450 et -c- F660. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. Les légendes indiquent les concentrations d'injection.

En effet, d'autres colloïdes ont été utilisés dans des expériences de transfert en conditions défavorables au dépôt, les $\gamma 100$ où aucun dépôt significatif n'est observé et les Ag170 qui sont partiellement soumis au dépôt. Pour ces colloïdes, seule une expérience avec une concentration d'injection a été effectuée.

Pour l'expérience de transport de Ag170 de diamètre $d_p=170$ nm (mesure DLS) dans l'EDI, la détermination des paramètres de calage ne peut pas se faire comme pour les colloïdes F110, F260, F450 et F660 où l'on dispose de plusieurs points sur la courbe $BM_{effluent} = f(C_0)$. Pour rester cohérent, le coefficient k_d pour cette expérience doit être compris entre le coefficient k_d des F110 et celui des R260 (en effet, on remarque dans le Tableau 26 que ce paramètre augmente avec la taille des colloïdes), $[0, 3.24] \text{ cm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ et S_{max} peut être estimé sur le profil de dépôt expérimental à 0.2 mg g^{-1} qui correspond à la valeur maximale de

colloïdes déposés située à l'entrée de la colonne. En calant uniquement un paramètre (k_d), on obtient les courbes simulées de la Figure 86 qui reproduisent assez fidèlement les données expérimentales.

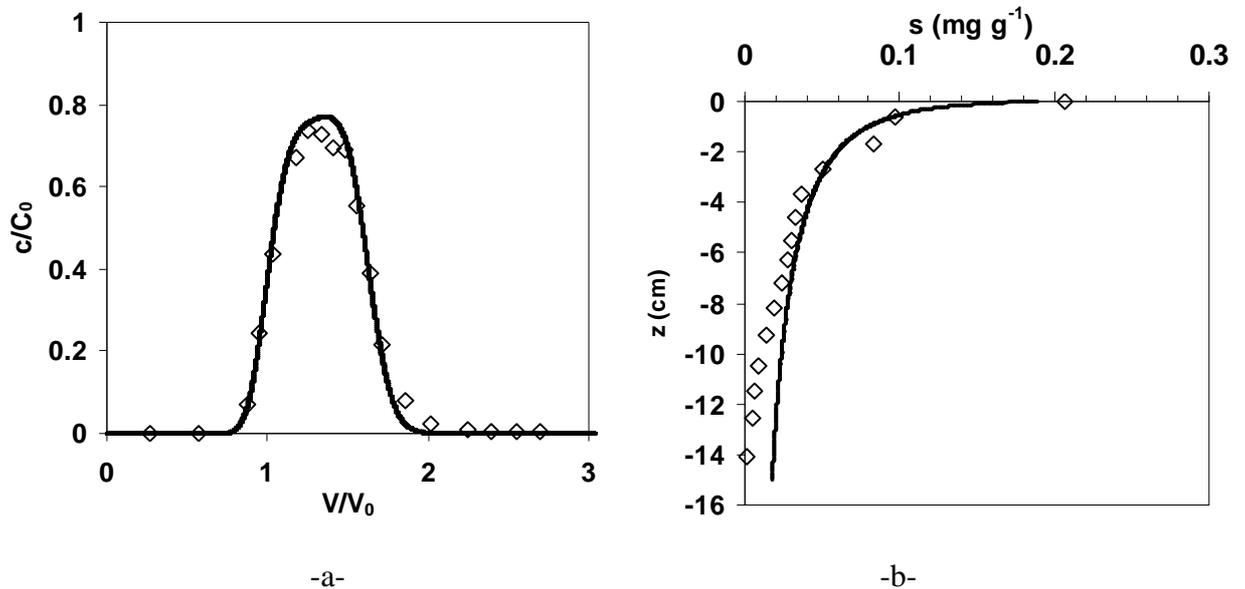


Figure 86 : Modélisation avec DECODE 2 de -a- la courbe de percée et -b- du profil de dépôt de l'expérience de transport menée avec les colloïdes Ag170 en conditions défavorables au dépôt. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 2. La concentration d'injection pour cette expérience est $C_0 = 0.97 \text{ mg cm}^{-3}$.

Pour l'expérience de transport $\gamma 100$, aucun dépôt n'est observé donc. Nous avons donc appliqué le modèle convection dispersion pur dans les conditions de l'expérience (Figure 87). Comme ces particules sont radioactives, plusieurs profils de dépôt ont été mesurés de façon non destructive à différentes dates après le début de l'injection dans la colonne. Le modèle CDE permet de représenter la courbe de percée. Les profils de concentration, exprimés en concentration totale ($C_{tot} = \theta c$) simulés ne présentent pas parfaitement la même dispersion et la même amplitude que les courbes expérimentales. Pour vérifier cela, nous avons calculé les moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils de dépôt mesurés expérimentalement et simulés avec Comsol selon l'équation [85] (Figure 88). Les moments d'ordre 0 qui caractérisent la masse de particules dans la colonne sont assez proches. Le moment d'ordre 1 représente l'avancée du front dans la colonne (l'axe des z est négatif). On remarque ainsi que les courbes simulées sont en retard avant $V/V_0 = 0.63$ et en avance après. Le moment d'ordre 2 est lié à la dispersion de la courbe. Avant $V/V_0 = 0.63$, les courbes expérimentales sont plus dispersées et

après, elles le sont moins. On met ainsi en évidence un biais qui change au moment de la fin du créneau d'injection.

$$M^N = \int_0^L s(z) z^N dz \quad [85]$$

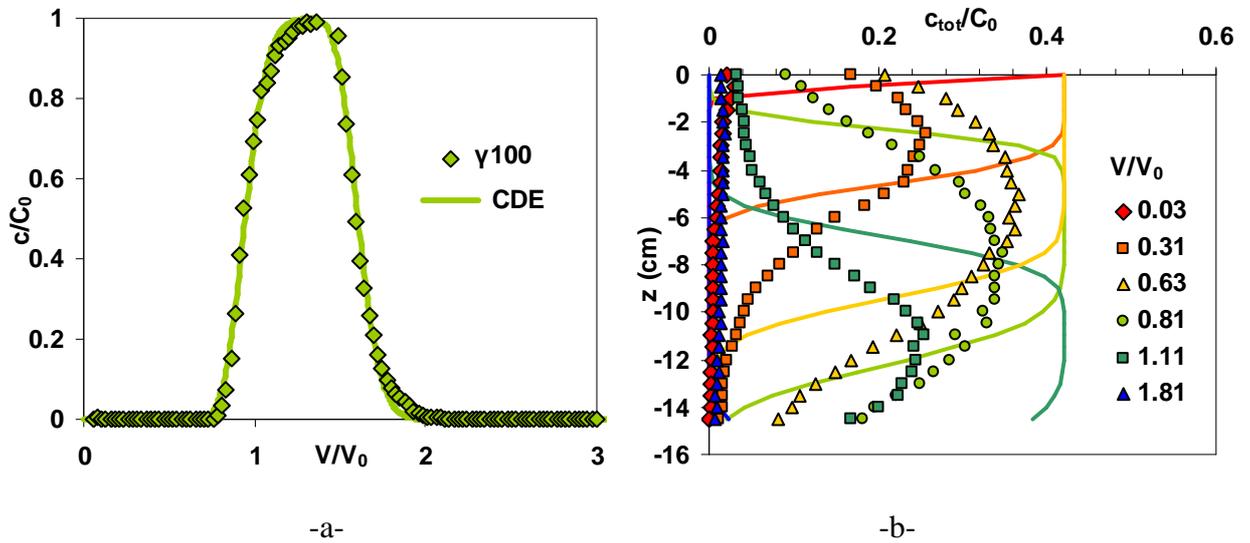


Figure 87 : Modélisation de l'expérience de transport de colloïdes $\gamma 100$ en conditions défavorables avec le modèle convection dispersion. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. –a- courbe de percée et –b- profils mesurés à différentes dates après le début de l'injection. La légende indique le nombre de volumes de pores écoulés depuis le début de l'injection dans la colonne.

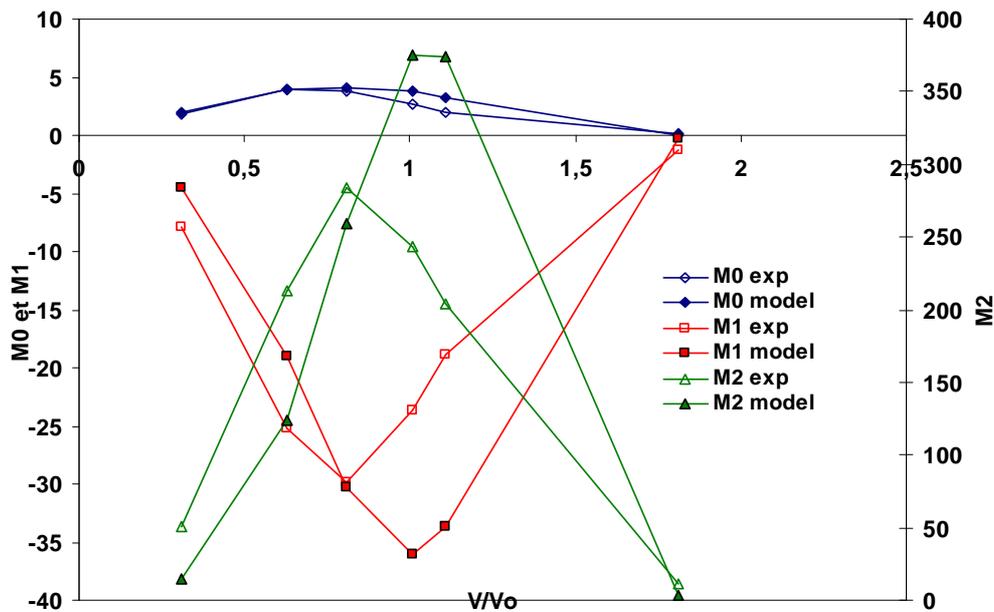


Figure 88 : Comparaison des moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils de dépôt mesurés et simulés pour l'expérience en conditions défavorables avec $\gamma 100$. Exp : courbes expérimentales et model : courbes simulées.

Ainsi le modèle DECODE 2 est utilisé pour modéliser toutes nos expériences de transport (courbes de percée + profils) menées en conditions défavorables avec un nombre limité de paramètres de calage. Par ailleurs, le modèle ainsi développé présente une certaine robustesse car il permet de simuler le comportement de colloïdes sur plus un ordre de grandeurs de concentration d'injection. Le taux de dépôt augmente lorsque la taille des colloïdes augmente. Certaines études dans la littérature ont trouvé des fonctions puissances entre le coefficient de *straining* (k_{str}) identifié comme le mécanisme de dépôt et le rapport d_p/d_{50} selon les équations [86] (Bradford et al., 2003) et [87] (Bradford et Bettahar, 2006).

$$k_{str} = 269.7 \left(\frac{d_p}{d_{50}} \right)^{1.42} \quad [86]$$

$$k_{str} = 3.32 \left(\frac{d_p}{d_{50}} \right)^{1.23} n^{-3.46} \quad [87]$$

Nous trouvons également une fonction puissance ou exponentielle entre le taux de dépôt k_d et le diamètre de colloïdes retenus (Figure 89).

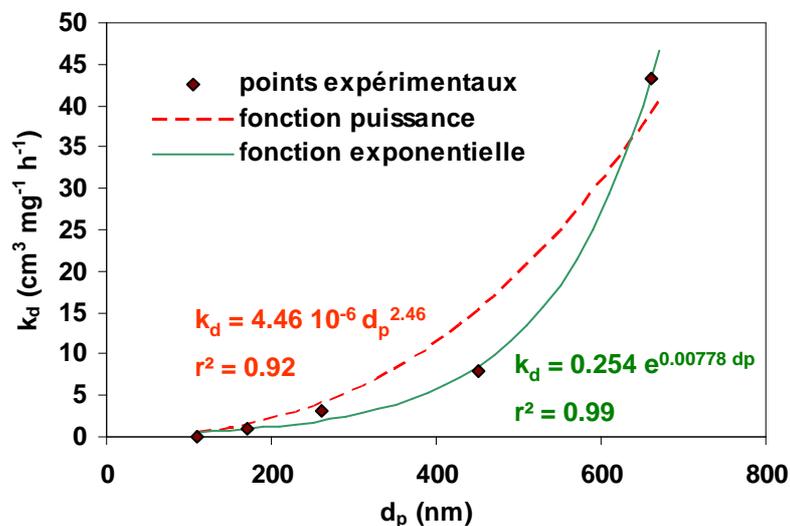


Figure 89 : Relation entre le coefficient de dépôt et la taille des colloïdes.

Pour S_{max} , la tendance est inverse, c'est-à-dire que le nombre de sites diminue pour les grandes tailles de particules, sauf pour les particules R260. Dans notre étude, on a voulu limiter le nombre de paramètres à caler dans le modèle pour augmenter sa robustesse vis-à-vis des paramètres expérimentaux comme la concentration d'injection en colloïdes. De plus les paramètres calés le sont selon une démarche logique et dans une gamme restreinte de valeurs.

Un maximum de paramètres du modèle ont été déterminés par des mesures indépendantes, comme la dispersivité et la teneur en eau mobile dans la colonne avec un traceur de l'eau.

4.3.3.3 Modélisation en conditions favorables au dépôt électrostatique

Pour les conditions favorables au dépôt, deux expériences avec des colloïdes de taille similaire ont été menées avec des concentrations d'injection différentes (voir Chapitre 3.5 page 124 pour la description expérimentale) dans du NaCl 0.1 M. Avec ces deux expériences, nous n'avons pas les moyens de savoir si le dépôt est régi par une cinétique d'ordre 2. Nous faisons donc l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 pour le dépôt en conditions favorables. Ainsi, la cinétique d'ordre 2 serait nécessaire uniquement pour reproduire l'ensemble des expériences en EDI, et correspondrait à un mécanisme de dépôt spécifique en conditions défavorables. Pour valider cette hypothèse, il faudrait faire plusieurs expériences en conditions favorables à différentes concentrations d'injection. Ce type d'étude a été publié par Bradford et al. (2009a) mais sans modélisation.

Pour élaborer le modèle, nous avons également considéré l'expérience de remobilisation due à une diminution de la force ionique de colloïdes préalablement déposés. Ainsi le modèle doit contenir un terme de détachement k_{det} [T^{-1}] dont la valeur dépend de la force ionique. Ce terme va avoir une influence sur les expériences de transport menées avec une force ionique de 0.1 M car comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale (Chapitre 3.5 page 124), le créneau d'injection des colloïdes s'accompagne d'une légère diminution de la force ionique. Le terme de détachement est une fonction décroissante de la force ionique que nous avons choisie linéaire selon l'équation [89].

$$\rho_d \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_d \psi c - k_{det} s \quad [88]$$

$$k_{det} = a(c_{NaCl_{max}} - c_{NaCl}) \quad [89]$$

où a ($h L^{-1} mol^{-1}$) est un coefficient de calage et $c_{NaCl_{max}}$ (M) est la valeur maximale de la concentration en NaCl. La concentration en NaCl est donc une nouvelle variable du problème. On considère le NaCl comme un traceur idéal de l'eau modélisé avec l'équation de convection dispersion pure selon l'équation [90]. La condition initiale est donnée par l'équation [91] et les conditions aux limites par l'équation [92].

$$\frac{\partial c_{NaCl}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{NaCl}}{\partial z^2} - v \frac{\partial c_{NaCl}}{\partial z} \quad [90]$$

$$c_{NaCl}(0, z) = c_{NaCl_init} \quad [91]$$

c_{NaCl_init} (M) est la concentration en NaCl dans la colonne avant et après l'injection des colloïdes.

$$\begin{aligned} \forall t, c_{NaCl}(0, t) &= c0_NaCl \text{ si } t \in [0, \tau] \\ &0 \text{ sinon} \\ \forall t, D\theta \left(\frac{\partial c_{NaCl}}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \text{ (flux convectif)} \end{aligned} \quad [92]$$

$c0_NaCl$ (M) est la concentration en NaCl pendant le créneau d'injection des colloïdes. Les valeurs de $c0_NaCl$ et c_{NaCl_init} sont données dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Résultats des simulations des expériences de transport en conditions favorables. Le modèle utilisé est DECODE 1 avec des termes de dépôt et de remobilisation dépendant de la concentration en NaCl.

	<i>type</i>	c_{NaCl_init}	$c0_NaCl$	C_0	$MB_{effluent}$	BM_{sable}	a	b	S_{max}
		M	M	mg cm ⁻³	-	-	h L ⁻¹ mol ⁻¹	h L ⁻¹ mol ⁻¹	mg g ⁻¹
exp1	F110	0.106	0.101	0.49	0.77	0.22	1.510 ⁻⁶	2.25 10 ⁻⁴	0.32
exp2	γ100	0.125	0.092	5.76	0.24	0.54			

Le terme de dépôt de colloïde dépend lui aussi de la force ionique de la solution porale puisque pour les mêmes colloïdes dans de l'EDI, il n'y a pas de dépôt. Nous avons ainsi appliqué un coefficient k_d qui dépend linéairement de la concentration en NaCl selon l'équation [93].

$$k_d = bc_{NaCl} \quad [93]$$

où b (h L⁻¹ mol⁻¹) est un coefficient de calage.

Les coefficients β et b ont été calés sur le profil de dépôt de l'expérience à faible concentration (notée exp 1) pour laquelle la forme du profil est la plus hyper-exponentielle et donc le paramètre β est plus influent ($\beta = 0.99$). La valeur de S_{max} est le maximum du profil de dépôt pour l'expérience à forte concentration (exp 2) où la saturation des sites est déjà apparue. Le coefficient a , peu sensible pour ces expériences où la variation de NaCl reste faible, a été calé sur les expériences de remobilisation de colloïdes à faible force ionique (voir

paragraphe suivant). Les valeurs des paramètres utilisés pour les simulations sont données dans le Tableau 27. Nous avons utilisé les mêmes valeurs de a , b et S_{max} pour les deux expériences. Les simulations permettent de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux avec un seul jeu de paramètres (Figure 90).

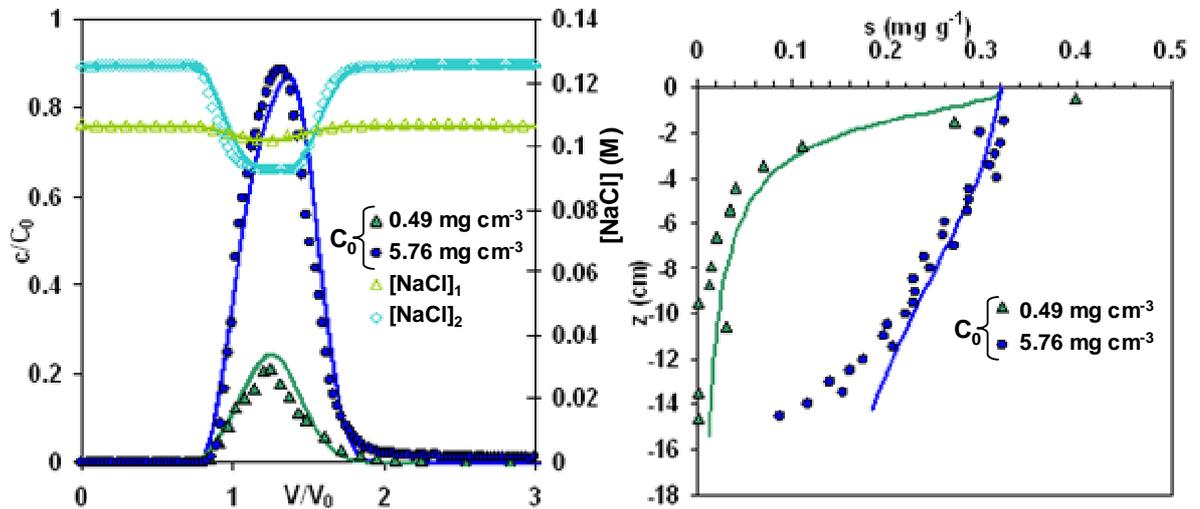


Figure 90 : Modélisation avec DECODE 1 de la courbe de percée et du profil de dépôt des expériences menées en conditions favorables. Pour la courbe de percée, l'axe des ordonnées de gauche est la concentration adimensionnelle en colloïdes et celui de droite est la concentration de NaCl (en M) dans les effluents de la colonne. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec le modèle DECODE 1.

Pour l'expérience avec les colloïdes $\gamma 100$, les profils sont mesurés à différentes dates dans la colonne. Nous avons appliqué le modèle présenté précédemment sur ces profils expérimentaux exprimés en concentration totale normée (C_{tot}/C_0 avec $C_{tot} = \rho_{ds} + \theta c$). Les résultats des simulations sont présentés Figure 91. Il y a encore un décalage entre la dispersion et l'amplitude des données expérimentales et simulées. Comme précédemment, nous avons calculé les moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils mesurés et simulés (Figure 92). Le même biais qu'en conditions défavorables est observé. L'origine de ce biais n'a pas été déterminée. Elle peut être expérimentale (par exemple un décalage dans la date d'acquisition des profils de dépôt ou une dispersion du signal mesuré dû à l'angle solide du détecteur) ou due à une mauvaise prise en compte des mécanismes de dépôt dans le modèle. En complexifiant le modèle à partir de ces mesures en dynamique, on pourrait peut-être améliorer la correspondance des courbes simulées et mesurées. Cependant, d'après le principe de parcimonie, notre démarche est plutôt de garder un modèle simple et robuste avec le moins possible de coefficients calés. Ainsi, l'évolution du front de concentration de colloïdes est tout

de même prise en compte, le dernier profil, aussi présenté Figure 90 est bien modélisé et les bilans de masse sont respectés.

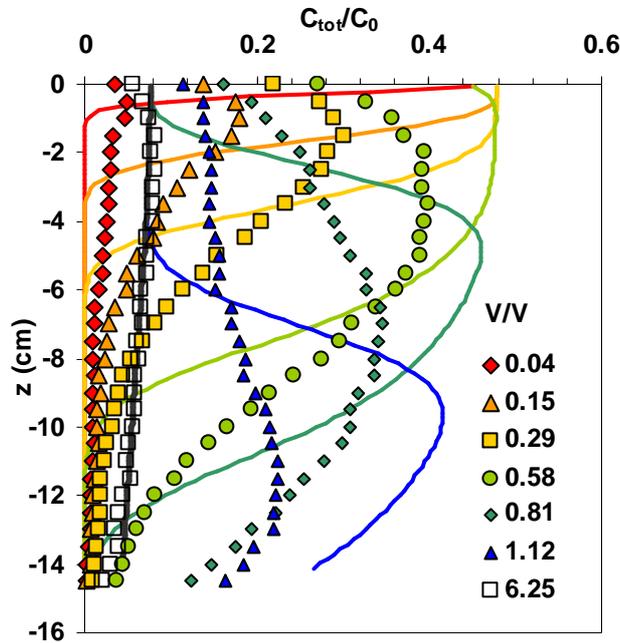


Figure 91 : Modélisation des profils de colloïdes mesurés au cours du temps depuis le début de l'injection. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés.

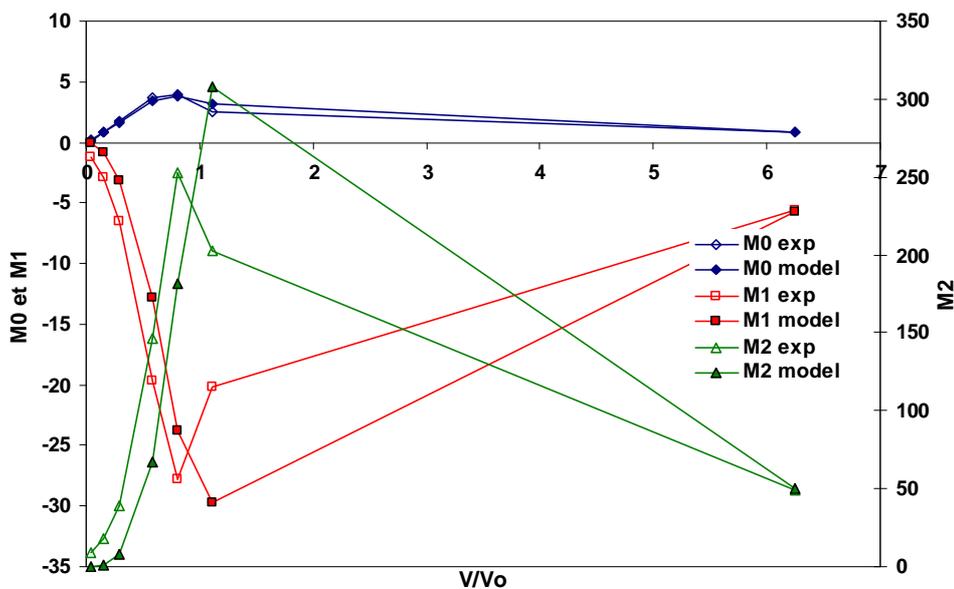


Figure 92 : Comparaison des moments d'ordre 0, 1 et 2 des profils de dépôt mesurés et simulés pour l'expérience en conditions favorables avec γ_{100} . Exp : courbes expérimentales et model : courbes simulées

4.3.3.4 Modélisation de la remobilisation de colloïdes

Après l'expérience avec les colloïdes $\gamma 100$ dans du NaCl 0.125 M (surnommée exp2), un lessivage de la colonne est effectué en injectant de l'EDI en entrée de colonne. Pour simuler la sortie des colloïdes de la colonne due à la baisse de la force ionique, nous avons appliqué le modèle décrit par les équations [88], [89], [90], [91], [92] et [93]. La condition initiale pour la variable s est le dernier profil mesuré expérimentalement et présenté sur la Figure 90 (6.25 V/V₀). Les paramètres a et b ont les mêmes valeurs que dans le paragraphe précédent. La Figure 93 représente les concentrations en colloïdes et en NaCl calculées et mesurées en sortie de colonne. La concentration en sel est bien modélisée avec l'équation de convection dispersion. Pour les colloïdes, la montée et la descente de la courbe de percée sont parfaitement prises en compte par le modèle. En revanche, le pic de la courbe simulée est légèrement décalé par rapport aux mesures. On montre ainsi que le détachement des colloïdes initialement retenus dépend linéairement de la concentration en sel de la solution porale.

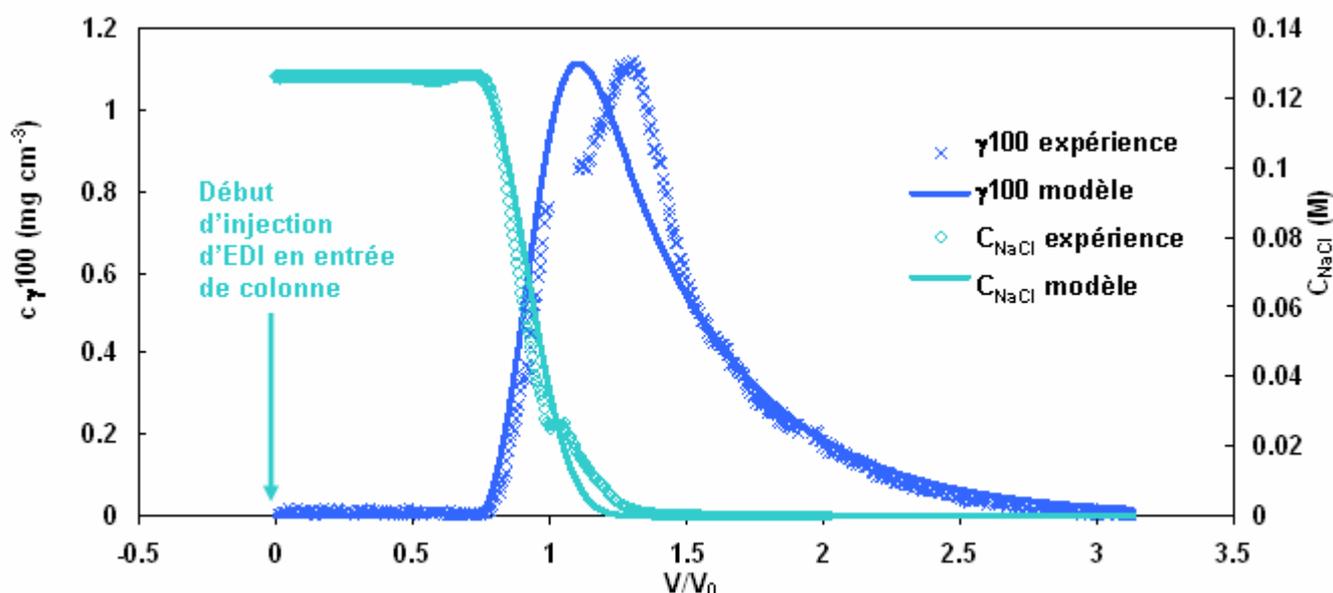


Figure 93 : Modélisation de la remobilisation de colloïdes avec de l'EDI. Mesure et modèle des concentrations en colloïdes et en NaCl en sortie de colonne. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation.

Nous avons également présenté sur un même graphique (Figure 94) la concentration $C_{tot}/C_0 = f(z)$ aux différentes dates auxquelles ces profils ont été mesurés avec le banc gamma.

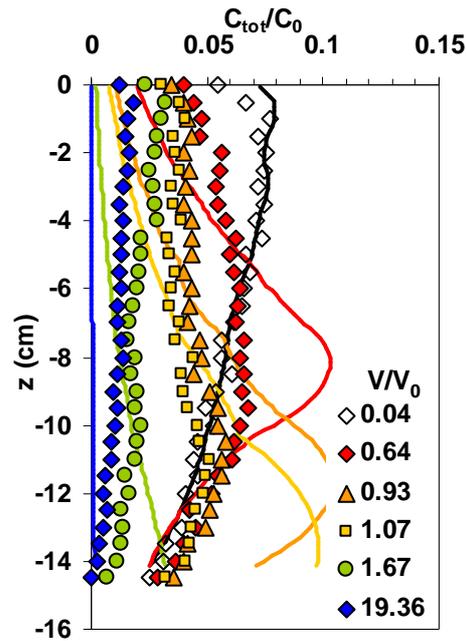


Figure 94 : Modélisation des profils de colloïdes mesurés au cours du temps depuis le début de l'injection d'EDI. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes sont les résultats obtenus avec la modélisation. La légende indique le nombre de volumes de pore écoulés depuis le changement d'électrolyte à l'entrée de la colonne.

La forme des profils simulés ne correspond pas exactement à celle des profils mesurés. Par ailleurs, avec notre modèle actuel, nous ne sommes pas capables de simuler le dernier profil de dépôt non nul mesuré à 19 volumes de pores. Dans notre modèle, tous les colloïdes sont lessivés après le passage de deux volumes de pores d'EDI.

4.3.4 Bilan de la modélisation macroscopique

Nos résultats expérimentaux ont été modélisés à l'échelle de l'EVR avec un modèle de transport de type convection et dispersion avec un terme puits qui dépend

- de la taille des colloïdes,
- de la distance parcourue,
- de la force ionique,
- et limité par un nombre maximal de sites de dépôt qui dépend de la taille et de la force ionique

Notre modèle contient trois variables couplées et est décrit avec les équations suivantes :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Conservation de la masse de colloïdes en phase liquide}$$

$$\frac{\partial c_{NaCl}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{NaCl}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c_{NaCl}}{\partial z^2} - v \frac{\partial c_{NaCl}}{\partial z} \quad \text{Conservation de la masse de NaCl}$$

$$\frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial s}{\partial t} = k_d \psi c^m - k_{\text{det}} s \quad \text{Conservation de la masse de colloïdes en phase solide}$$

$$\psi = \left(1 - \frac{s}{S_{\text{max}}} \right) \left(\frac{d_{50} + z}{z} \right)^{-\beta} \quad \text{Fonction de rétention}$$

$$k_d = b c_{\text{NaCl}} \quad \text{Coefficient de dépôt}$$

$$k_{\text{det}} = a (c_{\text{NaCl}_{\text{max}}} - c_{\text{NaCl}}) \quad \text{Coefficient de remobilisation}$$

Tableau 28 : Conditions initiales et aux limites :

	Conditions initiales	Conditions à la limite $z = 0$	$z = L$
c	$c(0, z) = 0$	$C = C_0$ si $t \in [0, \tau]$ 0 sinon	Flux convectif
s	$s(0, z) = s_{\text{init}}$	Flux nul	Flux nul
c_{NaCl}	$c_{\text{NaCl}}(0, z) = C_{\text{NaCl}_{\text{init}}}$	$c_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaCl}_0}$ si $t \in [0, \tau]$ 0 sinon	Flux convectif

Tableau 29 : Paramètres mesurés expérimentalement

Symbole	Unité	Nom	Méthode de mesure
ρ_d	g cm^{-3}	masse volumique	pesée de la colonne
q	cm h^{-1}	vitesse de Darcy	imposée avec une pompe
θ	-	porosité cinématique	traceur de l'eau
D	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$	dispersion hydrodynamique	traceur de l'eau
d_{50}	cm	diamètre médian des grains	granulomètre laser

Tableau 30 : Autres paramètres du modèle

Symbole	Unité	Nom	Valeur
S_{max}	mg g^{-1}	capacité maximale de rétention du milieu poreux	dépend de la taille des colloïdes et de la force ionique
a	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$	coefficient de remobilisation linéaire avec la force ionique	$1.5 \cdot 10^{-6}$ calé pour l'expérience de remobilisation et valable pour les autres
b	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$	coefficient de dépôt linéaire avec la force ionique	$2.25 \cdot 10^{-4}$ calé pour une expérience en conditions défavorables, valable pour l'autre
m	-	ordre partiel de la cinétique de dépôt	1 en condition favorable 2 en condition défavorable
β	-	paramètre de forme des profils de dépôt	0.43 en condition défavorable (Bradford et al., 2003) 0.99 en condition favorable (calé sur une expérience)

Notre approche a été de limiter le nombre de paramètres dans la modélisation et de pouvoir leur donner au maximum un sens physique. La forte influence (type exponentielle) de la taille des particules sur le taux de dépôt en conditions défavorables plaide pour un mécanisme de dépôt piloté par la géométrie de l'espace poral, en accord avec les conclusions qualitatives de la partie 3 page 132. L'évolution de la forme des profils avec la concentration d'injection est prise en compte avec le terme de saturation des sites S_{max} qui dépend de la force ionique. La variation de S_{max} et β entre conditions favorables et défavorables s'explique par le fait que l'on s'intéresse à des sites de dépôt distribués différemment dans l'espace poral et dont l'accessibilité varie différemment au cours du transport des colloïdes dans le milieu. A force ionique élevée, S_{max} est plus important signifiant qu'il y a plus de sites de rétention possibles dus à la disparition de la barrière d'énergie (Figure 72 page 127). A force ionique faible, la valeur calée de S_{max} est du même ordre de grandeur que celle estimée à partir des profils de dépôt expérimentaux et à partir des distributions de taille de pores mesurés (Tableau 18 page 112). Avec le modèle actuel, la remobilisation de colloïdes est bien prise en compte avec une cinétique d'ordre 1 avec la concentration en chlorure de sodium.

Certaines insuffisances restent encore à expliquer. Notamment, le coefficient de dépôt dépend du diamètre des particules selon une fonction exponentielle que nous n'avons pas expliquée physiquement. De même, le mécanisme de dépôt à faible force ionique peut être modélisé avec une cinétique d'ordre 2 mais cela n'a pas été validé par d'autres mesures ou observations.

Chapitre 4.4 Modélisation microscopique

4.4.1 Introduction

La modélisation macroscopique a permis de déterminer les taux de dépôt à cette échelle. Ces taux de dépôt ont été calés sur les courbes expérimentales et dépendent de la taille des particules et de la force ionique. La théorie de la filtration est très souvent utilisée dans la littérature pour calculer les taux de dépôt à partir des propriétés microscopiques des particules, des grains et du fluide. La CFT s'applique dans les conditions favorables au dépôt (c'est-à-dire en l'absence de barrière d'énergie), pour lesquelles toutes les particules s'approchant suffisamment près du collecteur sont déposées. Lorsque qu'il y a une barrière d'énergie, le taux d'attachement est strictement inférieur à 1. Pour comprendre dans quelle mesure la théorie de la filtration peut expliquer nos résultats expérimentaux, nous avons calculé les efficacités du collecteur expérimentales et théoriques correspondant à nos

conditions expérimentales sans et avec barrière d'énergie (respectivement Tableau 31 et Tableau 32).

Dans les conditions favorables au dépôt, le taux d'attachement est théoriquement égal à 1. Cependant, nos résultats expérimentaux ne confirment pas cette égalité. Il y a moins de particules déposées que ce qui est prévu dans la CFT. L'efficacité théorique du collecteur, η_0 est calculée pour le modèle *sphere-in-cell* qui est assez éloigné de notre géométrie réelle, on peut alors supposer que l'écart entre nos observations et la CFT viennent d'une mauvaise description de l'espace poral dans la CFT.

Tableau 31 : Paramètres de la théorie de la filtration : efficacités réelle η et théorique η_0 du collecteur et taux d'attachement expérimental α_{Exp} en conditions favorables. Le coefficient de dépôt k_d est calé sur la courbe de percée avec le modèle donné par les équations [79] à [83] avec le logiciel Hydrus.

d_p	C_0	k_d	η	η_0	α_{Exp}	α théorique
nm	mg cm ⁻³	h ⁻¹	-	-	-	-
équation		calé	[43]	[46]	[49]	
110	0.49	0.37	5.48 10 ⁻³	0.138	3.97 10 ⁻²	1
90	5.76	0.082	1.11 10 ⁻³	0.151	7.32 10 ⁻³	

Tableau 32 : Paramètres de la théorie de la filtration : efficacités réelle η et théorique η_0 du collecteur et taux d'attachement expérimental α_{Exp} et théorique calculé avec le modèle de Maxwell α_{Max} et la formule de van der Lee (1994) α_b pour les expériences menées en conditions défavorables. Le coefficient de dépôt k_d est calé sur la courbe de percée avec le modèle donné par les équations [79] à [83] avec le logiciel Hydrus.

d_p	C_0	k_d	η	η_0	α_{Exp}	α_b	α_{Max}
nm	mg cm ⁻³	h ⁻¹	-	-	-	-	-
équation		calé	[43]	[46]	[49]	[50]	[56]
110	toutes	0	0	0.139	0	0	
260	0.03	0.041	2.88 10 ⁻⁴	7.18 10 ⁻²	0.033	0	2.98 10 ⁻⁴
	0.07	0.108	1.74E-03	7.10 10 ⁻²	0.191		
	0.132	0.041	6.90 10 ⁻⁴	7.18 10 ⁻²	0.074		
	0.67	0	0	7.03 10 ⁻²	0.000		
450	0.11	0.039	5.58 10 ⁻⁴	5.05 10 ⁻²	0.034	0	6.71 10 ⁻⁴
	0.22	0.061	9.32 10 ⁻⁴	5.08 10 ⁻²	0.053		
	0.44	0.218	2.89 10 ⁻³	5.12 10 ⁻²	0.195		
	2.18	0.081	1.29 10 ⁻³	4.98 10 ⁻²	0.071		
	4.1	0.126	1.77 10 ⁻³	5.14 10 ⁻²	0.111		
660	0.21	0.302	4.48 10 ⁻³	4.43 10 ⁻²	0.137	0	1.24 10 ⁻³
	0.54	0.292	4.18 10 ⁻³	4.41 10 ⁻²	0.133		
	1.07	0.158	2.36 10 ⁻³	4.41 10 ⁻²	0.071		

Dans les conditions défavorables au dépôt, la présence de la barrière d'énergie entraîne un taux de dépôt strictement inférieur à 1 qui signifie que les particules s'approchant suffisamment près des parois par convection, diffusion, sédimentation ne sont pas nécessairement déposées. Si l'on considère l'expression du taux d'attachement proposé par van der Lee (1994), la hauteur de la barrière d'énergie est tellement importante que α_b est nul. L'expression de Maxwell permet de considérer un dépôt également dans le second minimum d'énergie. On remarque cependant que les profondeurs des seconds minima d'énergie dans nos conditions expérimentales sont deux ordres de grandeur plus faibles que dans une autre étude publiée où le dépôt dans le second minimum est un mécanisme mis en évidence (Redman et al., 2004). On note ici que les barrières d'énergie sont calculées pour des potentiels zêtas moyens du sable, ce qui n'est pas forcément pertinent pour des milieux naturels hétérogènes. Cependant, un dépôt sur des zones localement favorables comme des oxydes métalliques est peu probable car dans ce cas, on ne pourrait pas expliquer la dépendance avec le diamètre des particules observée expérimentalement (k_d faible pour les petites particules). Les taux d'attachement expérimentaux sont plus importants que ceux calculés avec les expressions de Maxwell et de van der Lee. Cela signifie que d'autres mécanismes qui ne sont pas pris en compte dans les théories de la filtration et DLVO appliquées dans le modèles *sphere-in-cell* ont lieu, mais ne sont pas pris en compte dans les calculs de l'efficacité du collecteur et du taux d'attachement. On pense particulièrement à un dépôt géométrique dans des constriction ou au niveau des rugosités de surface de grains (le sable d'Hostun choisi étant particulièrement anguleux et rugueux).

Pour évaluer l'importance du dépôt dans le second minimum, on estime les forces qui sont appliquées à cette distance du collecteur représentées Figure 95. On considère que la force d'attraction F_a est due à la présence du second minimum (équation [67]). La force hydrodynamique est calculée avec l'équation [70] en considérant un pore cylindrique avec un profil de vitesse parabolique. La force hydrodynamique est prépondérante devant le poids et la force d'attraction sur la gamme des tailles de particules considérées. L'hydrodynamique est sûrement surestimée car on considère des surfaces lisses alors qu'en réalité, elles sont rugueuses et la géométrie réelle pourrait aussi entraîner des zones immobiles. Ainsi la géométrie et la texture du milieu poreux sont à prendre en compte. C'est pourquoi, nous proposons dans la suite de modéliser l'écoulement et le dépôt dans une géométrie plus réelle.

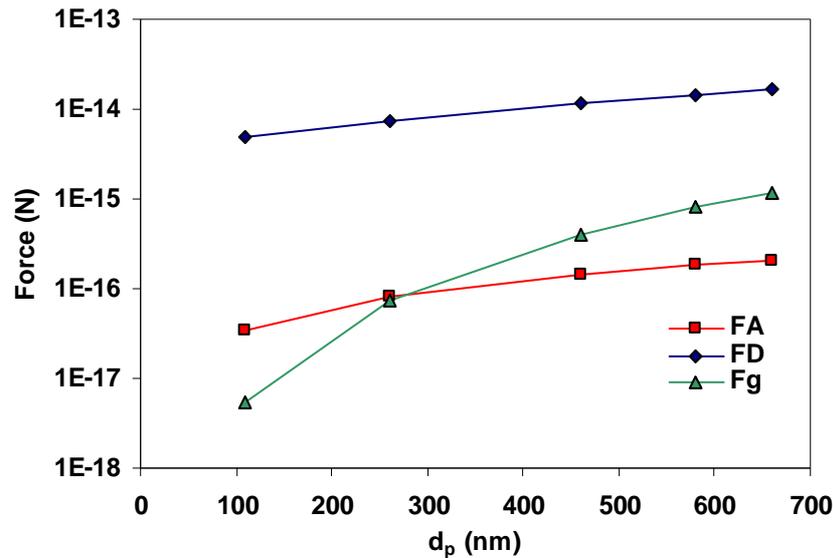


Figure 95 : Relation entre les trois forces auxquelles sont soumises les particules à la distance du second minimum du collecteur et le diamètre des particules. FA est la force d'adhésion, FD est la force hydrodynamique et Fg est la force due à la gravité.

4.4.2 Géométrie et maillage

Il est possible de transformer une image binarisée, issue d'une observation MEB par exemple, en une géométrie lisible par Comsol à l'aide du logiciel Matlab. Nous avons donc utilisé une des images MEB d'une colonne consolidée par de la résine époxy selon le procédé décrit paragraphe 3.2.1.3 page 88. Pour agrandir le domaine étudié, nous l'avons dupliqué deux fois successives par symétrie. Les axes de symétrie sont indiqués en pointillés sur la Figure 96. La zone sans grain à droite du domaine est utilisée pour homogénéiser les flux entrants. La porosité du domaine, sans prendre en compte les zones ajoutées artificiellement à gauche et à droite est de 0.499.

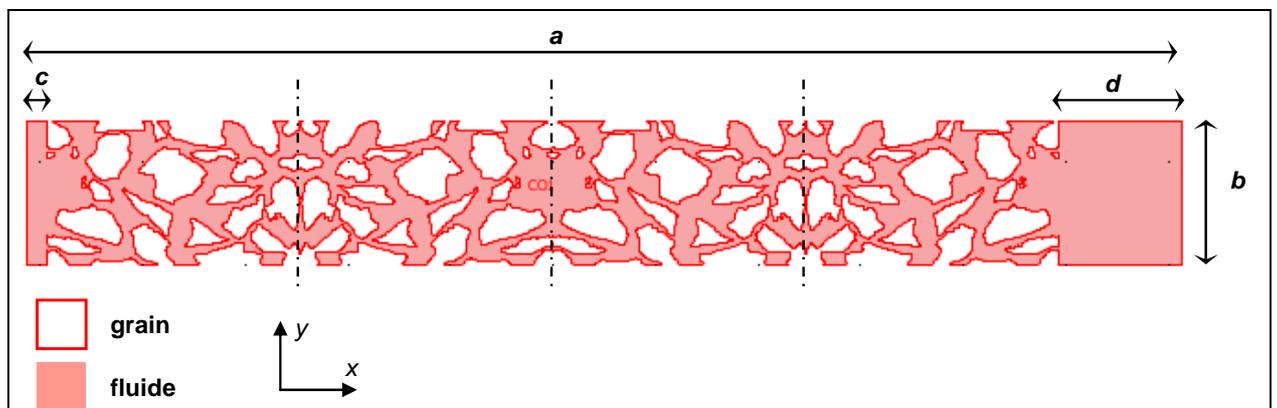


Figure 96 : Domaine utilisé pour la modélisation à l'échelle microscopique, $a = 1930 \mu\text{m}$, $b = 278 \mu\text{m}$, $c = 40 \mu\text{m}$, $d = 240 \mu\text{m}$.

Le maillage du domaine consiste en 34 789 éléments triangulaires. La taille moyenne d'une maille est $3.3 \mu\text{m}^2$. Le maillage est raffiné dans les petits pores (Figure 97).

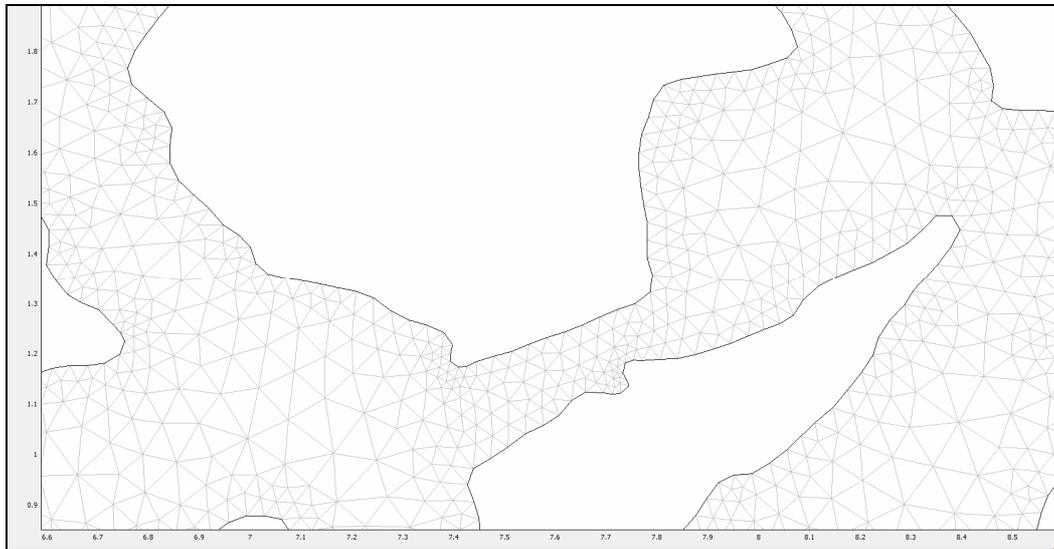


Figure 97 : Exemple de maillage dans un pore.

Nous avons défini quatre types de frontières sur lesquelles nous avons appliqué les conditions aux limites :

- grain : ce sont les frontières intérieures du domaine qui délimitent le fluide (eau interporale) des grains,
- bords : les frontières du bas et du haut du domaine,
- entrée : la frontière de droite du domaine,
- sortie : la frontière de gauche du domaine.

4.4.3 Écoulement de l'eau

L'écoulement de l'eau est régi par l'équation de Navier-Stokes donnée dans l'équation [94] pour un fluide incompressible.

$$\rho_f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_f \vec{u} \cdot (\nabla \vec{u}) = \nabla \cdot \left(-p \vec{I} + \mu \cdot (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) \right) \quad [94]$$

où \vec{u} est le vecteur champ de vitesse du fluide, I est la matrice identité et ρ_f est la masse volumique du fluide. Dans la partie gauche de l'équation, le premier terme est la variation temporelle et le second est dû à l'inertie des particules. Le nombre de Stokes permet de comparer l'énergie cinétique de la particule à l'énergie dissipée par frottement. Dans notre cas, il est de l'ordre de 10^{-9} . Par conséquent, l'inertie des particules peut être négligée, les

trajectoires des colloïdes se confondent avec celles des particules de fluide. Nous avons donc négligé le terme inertiel et nous avons résolu le système en régime stationnaire. Ainsi, le terme de gauche de l'équation [94] est nul. Les conditions aux limites sont les suivantes :

- bords : condition de vitesse nulle,
- entrée : vitesse imposée perpendiculaire à la frontière entrant dans le domaine, égale à la vitesse de Darcy,

$$\vec{u} = -q\vec{e}_x \quad [95]$$

- sortie : pression nulle,

$$p = 0 \quad [96]$$

- grain : condition de vitesse nulle.

La condition initiale et un champ de vitesse nulle et le type de résolution est stationnaire. La représentation du champ de vitesse calculé est donnée Figure 98. On constate classiquement que le fluide est ralenti au contact du solide; mais il est aussi accéléré dans les petits pores, ce qui ne fait pas forcément de ces étranglements une zone favorable à la rétention mécanique qu'on doit donc aussi chercher dans les zones mortes, c'est-à-dire où la vitesse du fluide est la plus faible.

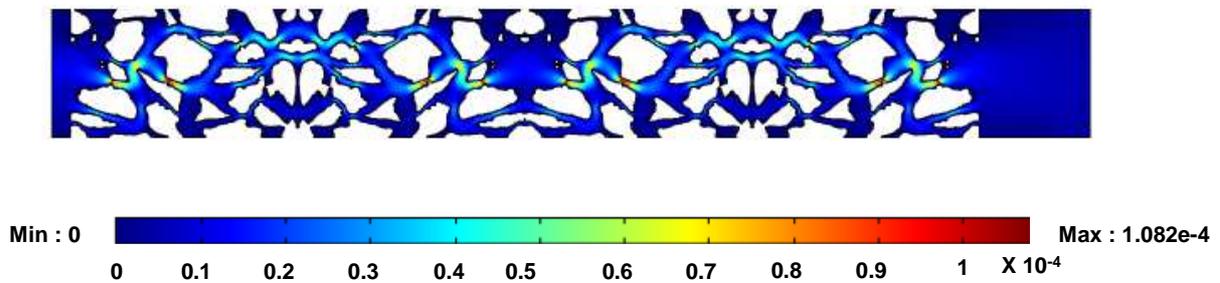


Figure 98 : Champ de vitesse calculé avec Comsol pour une vitesse de pore imposée de droite à gauche égale à $5,22 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. Les unités sont en m s^{-1} .

La vitesse moyenne de pore calculée à partir de ce champ de vitesse est $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Un agrandissement est proposé sur la Figure 99. Les profils de vitesse le long des coupes 1 et 2 sont représentés sur la Figure 100. Nous les avons comparés à des profils paraboliques de vitesse théoriques de Poiseuille calculés entre deux plaques parallèles avec des conditions de vitesses nulles sur les plaques.

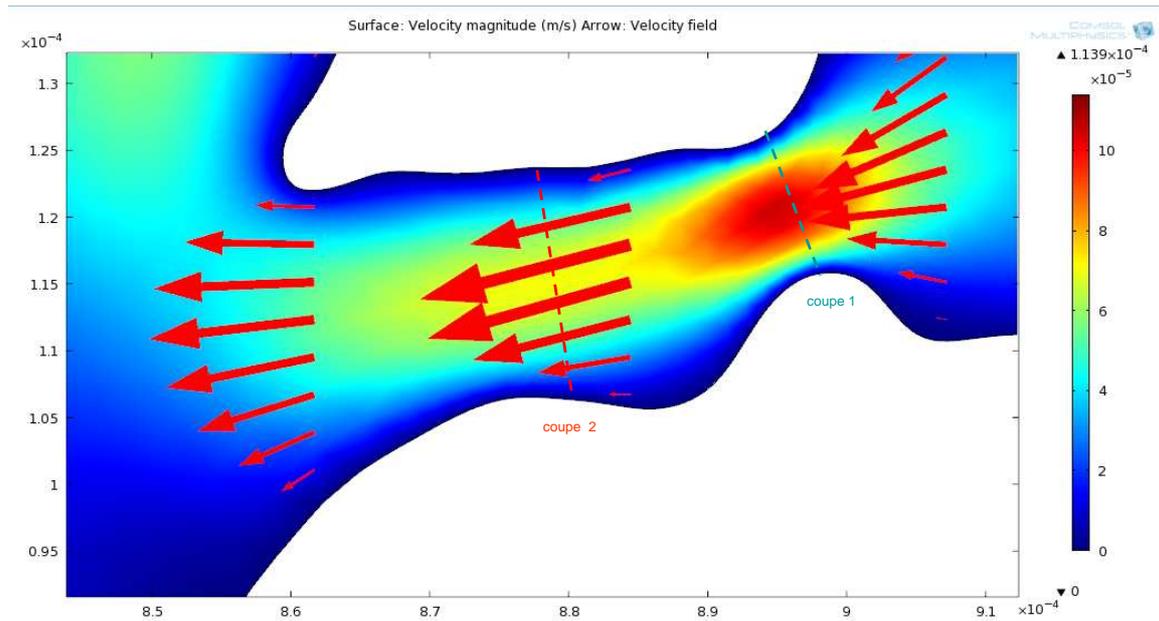


Figure 99 : Agrandissement du domaine modélisé. Les flèches représentent le champ de vitesse calculé avec Comsol. Les unités sont le mètre et la seconde.

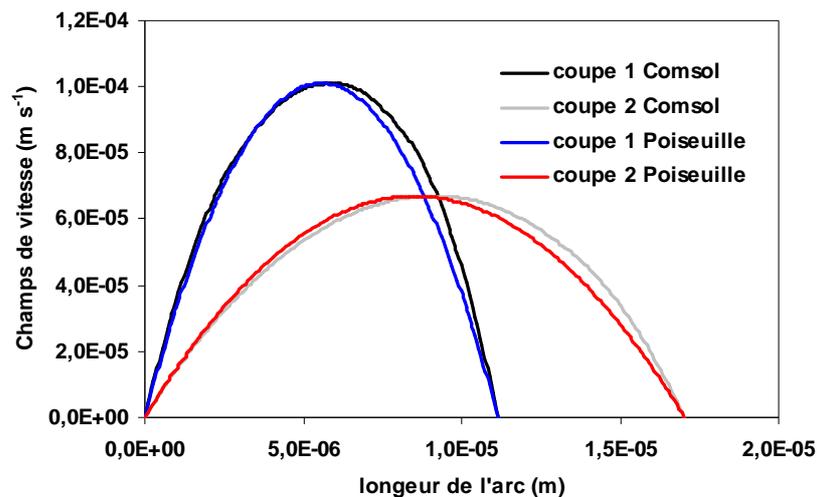


Figure 100: Champs de vitesses calculé le long des coupes 1 et 2 et comparaison avec les profils paraboliques de Poiseuille.

4.4.4 Couplage avec l'équation de convection diffusion

L'équation de transport de particules est régie par l'équation de convection diffusion avec un terme puits dit de réaction qui prend en compte le dépôt des particules à la surface des grains. Dans les pores, les particules sont transportées par convection à la vitesse du fluide, solution de l'équation de Stokes résolue préalablement. Pour traiter le dépôt de particules, nous avons considéré deux cas, selon que les conditions soient favorables ou défavorables au dépôt.

4.4.4.1 Conditions favorables au dépôt

Dans ce premier cas, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y pas de terme puits dans l'équation de transport, c'est-à-dire que les particules sont transportées sans dégradation dans l'espace poral et que le dépôt a lieu à la surface des grains. Toutes les particules arrivant suffisamment près de la surface par les mécanismes de convection et de diffusion sont déposées. On est ainsi dans le cas où il n'y a pas de barrière d'énergie dans la théorie DLVO. Pour modéliser ce cas, on impose une condition de concentration nulle ($c = 0$) sur les grains. L'équation de transport résolue en régime stationnaire est donnée par l'expression [97]

$$\nabla \cdot (\vec{u}c) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_0 \cdot \nabla c) \quad [97]$$

D_0 , considéré comme isotrope est le coefficient de diffusion des particules dans l'eau, dont l'expression est donnée par la loi de Stokes. Les conditions aux limites imposées sont :

- entrée : $c = C_0$
- bords et sortie : flux convectif,

$$\vec{n} \cdot (\mathbf{D}_0 \cdot \nabla c) = 0 \quad [98]$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la frontière.

On définit le bilan de masse (BM_μ) comme étant le rapport des flux de concentrations normaux aux frontières d'entrée de sortie. La Figure 101 présente la concentration calculée dans ces conditions, avec un coefficient de diffusion calculé pour des particules de 450 nm et une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg m}^{-3}$. Dans ce cas, le BM_μ est égal à 9.3 %. Nous avons intégré le flux normal de concentration sur les grains, il est égal à $N_{grain} = -1.31 \cdot 10^{-6} \text{ mg m}^{-1}\text{s}^{-1}$. La somme des flux de concentration normaux aux frontières (Σ) est de l'ordre de $10^{-10} \text{ mg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

$$N_{grain} = \oint_{l_{grain}} c\vec{u} \cdot \vec{n} dl = \oint_{l_{grain}} N_F dl \quad [99]$$

où N_F est le flux de concentration normal à la frontière ($\text{mg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et \vec{n} est le vecteur normal à la frontière du grain entrant dans le domaine.

$$\Sigma = N_{grain} + N_{bord} + N_{entrée} + N_{sortie} \quad [100]$$

où N_{bord} , $N_{entrées}$, N_{sortie} ($\text{mg m}^{-1}\text{s}^{-1}$) sont les flux normaux de concentration intégrés sur les frontières correspondantes.

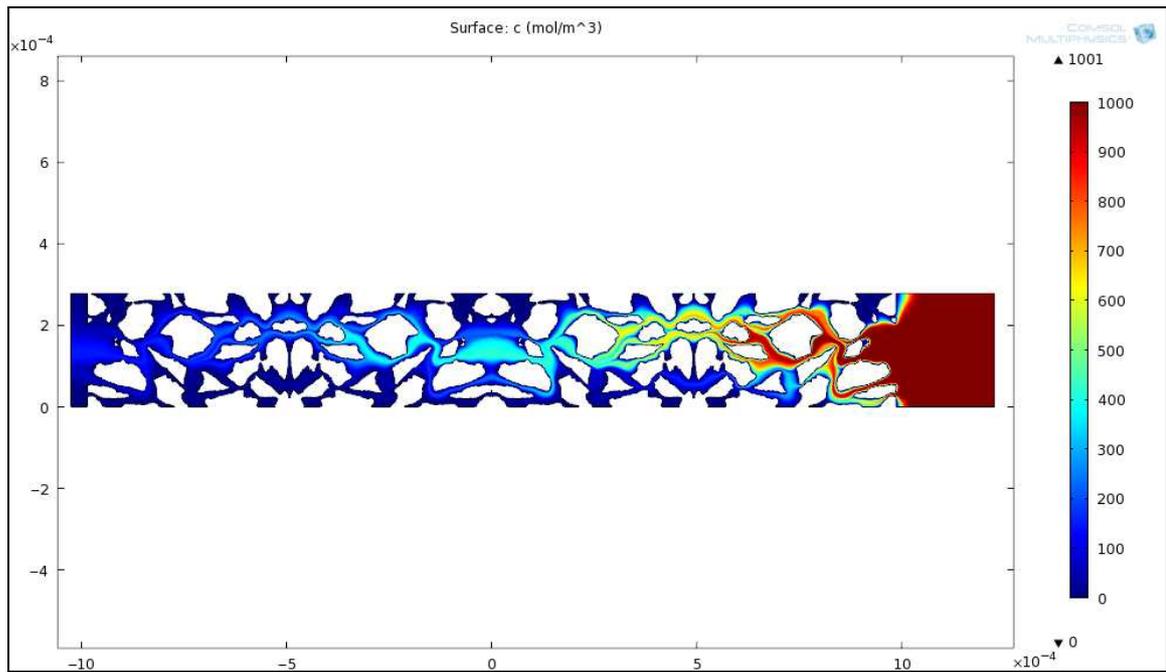


Figure 101 : Concentration calculée avec Comsol pour une condition de concentration nulle sur les grains, avec une concentration imposée à $C_0 = 1000 \text{ mg m}^{-3}$ à droite.

Nous avons calculé le taux de dépôt à l'aide des BM_μ issus de Comsol avec l'équation [101]. Dans ce cas favorable au dépôt, on considère que toutes les particules qui s'approchent suffisamment près de la paroi du grain sont déposées, le taux d'attachement α est égal à 1. Pour estimer l'écart à la théorie de la filtration dans notre milieu complexe en 2D, nous avons comparé les taux de dépôt issus des simulations de Comsol à ceux calculés à partir de la théorie de la filtration avec l'équation [43] où η ($= \eta_0$) est calculé avec l'équation [46]. Les résultats de ces comparaisons sont donnés dans le Tableau 33 et dans la Figure 102.

$$k_d = \frac{v}{l} \ln(BM_\mu) \quad [101]$$

où l est la longueur du domaine dans Comsol.

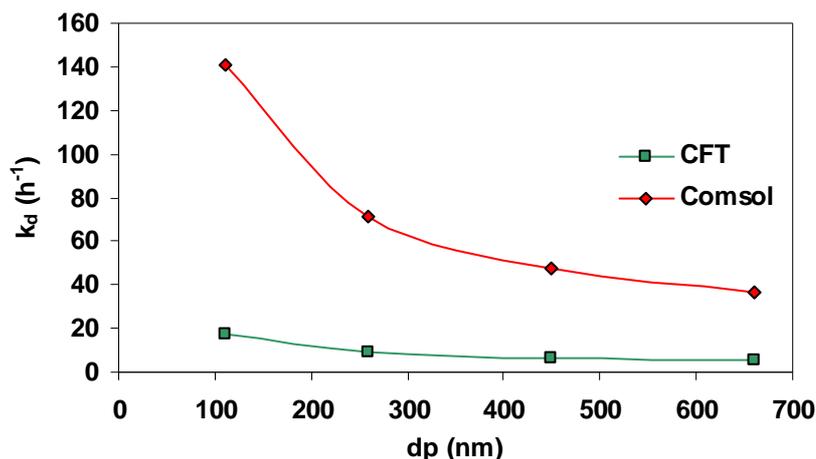


Figure 102 : Coefficients de dépôt calculés à partir de la théorie de la filtration dans le modèle *sphere-in-cell* et de la géométrie Comsol pour différentes tailles de colloïdes.

Tableau 33 : Coefficients de dépôt calculés à partir de la théorie de la filtration dans le modèle *sphere-in-cell* et de la géométrie Comsol.

d_p	nm	110	260	450	660
η_0	-	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$7,08 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$
k_d (CFT)	h ⁻¹	17,6	9,11	6,437	5,70
D_0 (m ² s ⁻¹)	m ² s ⁻¹	$3,90 \cdot 10^{-12}$	$1,65 \cdot 10^{-12}$	$9,53 \cdot 10^{-12}$	$6,50 \cdot 10^{-13}$
BM_u (Comsol)	-	0.078%	2.52 %	8.55 %	15.2 %
k_d (Comsol)	h ⁻¹	140	71,7	47,9	36,6

Ces deux coefficients de dépôt sont des fonctions décroissantes de la taille des particules. Lorsque la taille des particules augmente, le coefficient de diffusion diminue et le transport par convection devient de plus en plus important devant le transport par diffusion. Dans le calcul effectué avec Comsol ; près de la surface des grains, la vitesse est faible et le transport par diffusion est prépondérant. Ainsi, lorsque le coefficient de diffusion augmente, les particules vont être transportées vers la surface des grains où les conditions aux limites imposent une consommation infinie des particules. Dans le calcul de l'efficacité du collecteur avec la CFT, les mécanismes de sédimentation et d'interception sont considérés en plus de celui de diffusion mais dans la gamme des tailles des particules considérée ici, la diffusion domine.

Les coefficients de dépôt calculés à partir de la géométrie Comsol sont plus grands que ceux de la théorie de la filtration (CFT). Les principales différences entre les deux façons de calculer le coefficient de dépôt sont:

- les mécanismes considérés mais dans notre gamme de taille de particules, la diffusion domine sur l'interception et la sédimentation dans la CFT,

- la géométrie du domaine considéré (une sphère 3D ou une géométrie 2D issues d'une image MEB du milieu réel avec plusieurs grains).

Dans la géométrie de Comsol qui prend en compte l'angularité et les rugosités de surface, il y a des zones de flux immobiles qui sont propices au dépôt, ce qui pourrait expliquer cette différence dans les taux de dépôt calculés. Ceci montre qu'une des limites de l'application de la théorie de la filtration est la rugosité et l'angularité des grains du collecteur.

4.4.4.2 Conditions défavorables au dépôt

Dans le cas où il y a une barrière d'énergie, on ne peut pas appliquer directement l'équation de convection diffusion avec un terme de consommation infinie sur les grains. En théorie, il faut prendre en compte une diminution du flux de particules entre la solution et la surface des grains due à la présence de la barrière d'énergie. Dans ce cas, l'équation [45] en régime stationnaire et en considérant les forces dues aux interactions DLVO comme seules forces extérieures, se réécrit selon l'équation [102].

$$\nabla \cdot (\vec{u} c) = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c) + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{D} \cdot \nabla \Phi_{tot}}{k_B T} c \right) \quad [102]$$

où Φ_{tot} est le profil d'énergie d'énergie DLVO qui est une fonction de la distance entre le grain et la particule. On s'assure que les hypothèses relatives à l'application de l'*IFBL* (*Interaction Force Boundary Layer*) sont vérifiées dans notre cas, c'est-à-dire que la couche d'interaction de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye (κ^{-1}) est petite devant la couche limite hydrodynamique du collecteur sphérique placé dans un écoulement laminaire (δ_l). Dans ces conditions, Spielman et Friedlander (1974) montrent que l'effet des forces DLVO peut s'exprimer comme une condition de flux à la limite des grains selon l'équation [103].

$$N_F = k' c \quad [103]$$

où c est toujours la concentration dans la phase liquide, N_{grain} est le flux résultant imposé à la surface des grains et k' (m s^{-1}) est une fonction définie par l'équation [104].

$$k' = \frac{D_0}{\int_0^\infty \left(e^{\frac{\Phi_{tot}(y)}{k_b T}} - 1 \right) dy} \quad [104]$$

Si on calcule k' dans notre cas, on trouve des valeurs très proches de 0, ce qui revient à appliquer un flux nul sur les grains. D'après notre calcul, la présence d'une barrière d'énergie implique que les particules ne se déposent pas dans le premier minimum.

4.4.4.3 Conclusion sur la modélisation microscopique

Nous avons montré qu'en conditions favorables au dépôt, les coefficients de dépôt calculés avec la théorie de la filtration dans le modèle *sphere-in-cell* et ceux calculés avec l'équation convection diffusion dans le cas d'un puits parfait sur la surface des grains dans une géométrie 2D plus réaliste sont différents. La CFT sous-estime le taux de dépôt. L'application de ce modèle avec cette condition à la limite ne permet pas de prendre en compte l'effet de la saturation des sites qui a été observé à l'échelle de l'EVR. En effet, dans cette modélisation, tant que des particules s'approchent suffisamment près de la surface des grains, elles disparaissent.

En conditions défavorables au dépôt, nous avons utilisé une approximation pour prendre en compte la barrière d'énergie qui tend à diminuer le dépôt des particules sur les grains. Dans les conditions expérimentales que nous avons appliquées, la présence de la barrière d'énergie impose un flux de particules nul sur les grains. Ainsi avec les hypothèses utilisées (uniformité du potentiel zêta des particules et des grains, approximations dans le calcul du profil DLVO, IFBL), le dépôt observé à l'échelle de l'EVR ne peut pas être expliqué par un dépôt dans le premier minimum, même en prenant en compte les hétérogénéités locales du champ de vitesse de l'eau.

Le second minimum peut être potentiellement responsable d'une partie du dépôt mais il n'est pas trivial de le montrer dans une géométrie réelle. En effet pour cela, il faudrait mailler suffisamment fin et exprimer l'équilibre des moments hydrodynamiques et d'adhésion à la distance du second minimum des frontières « grains », c'est-à-dire 240 nm.

Dans le modèle décrit précédemment, les particules n'ont pas de volume, et le blocage géométrique dans des constriction et des pores trop étroits ne peut donc pas être pris en compte. Ce mécanisme est sûrement présent dans les observations expérimentales effectuées. Enfin, avec la modélisation actuelle, les effets de la concentration d'injection sur le dépôt ne sont pas pris en compte.

Chapitre 4.5 Conclusions de la partie 4

Dans cette dernière partie, nous avons exploité les données expérimentales de transport de nanotraceurs dans un milieu poreux simple mais naturel saturé en eau. Nous proposons

d'une part une modélisation à l'échelle de l'EVR qui s'appuie sur des modèles existants mais qui présente certaines innovations notamment sur la prise en compte des effets de la concentration d'injection et de la variation de la force ionique de la solution. Nous avons par ailleurs commencé à appliquer des modèles validés à l'échelle locale à une échelle un peu supérieure qui comporte plusieurs pores.

A l'échelle de l'EVR, nous avons développé un modèle de transport et de dépôt à partir de l'équation de convection dispersion que l'on a complexifiée pas à pas. Le coefficient de dépôt dépend alors de la distance parcourue et de la concentration en colloïdes déjà déposés pour prendre en compte un effet de saturation des sites. Le modèle prévoit également un coefficient de détachement des colloïdes déposés qui dépend linéairement de la diminution de la concentration en chlorure de sodium. Lors de l'utilisation de ce modèle dans nos conditions expérimentales, nous nous sommes attachés à caler le moins de paramètres possibles. Si le modèle ne se superpose pas parfaitement avec toutes les données expérimentales en conditions favorables, il est capable de reproduire les comportements différents observés sur une grande gamme de concentration aussi bien pour les profils de dépôt que pour les courbes de percée pour une taille donnée avec un seul jeu de paramètres. Avec ce même modèle et en utilisant les mêmes valeurs de paramètres, on peut décrire l'effet de la variation de force ionique sur le dépôt et sur la mobilisation de colloïdes. Il reste à relier les paramètres du modèle avec des caractéristiques physiques et/ou géométrique. Particulièrement la taille des particules est une propriété influente sur les mécanismes de dépôt et de transport mais est prise en compte ici seulement par l'intermédiaire du taux de dépôt k_d . La modélisation a pu être développée ici en s'appuyant à la fois sur les profils de dépôt dans la colonne et sur les courbes de percée, ce qui montre la nécessité de mesurer ces deux grandeurs.

Nous avons utilisé une géométrie 2D issue d'image MEB de notre colonne consolidée pour la modélisation à l'échelle de quelques pores. Dans cette géométrie un peu plus réelle que celle proposée habituellement à l'échelle locale (*sphere-in-cell*), nous avons utilisé l'équation de convection diffusion pour un soluté pour décrire le transport de particules et le dépôt à la surface des grains est pris en compte dans la condition à la limite entre fluide et grain. Cette approche simpliste ne permet pas de prendre en compte le dépôt lors de la présence d'une barrière d'énergie, dépôt qui a pourtant été observé expérimentalement. Ceci nous pousse à faire l'hypothèse qu'un dépôt géométrique qui ne peut pas être observé tant que les particules sont considérées sans volume, a lieu dans des constriction ou entre deux grains. Dans ce cas, l'augmentation du dépôt avec la taille des colloïdes pourrait être mise en évidence, ce qui n'est pas le cas actuellement. En effet, la diffusion étant le mécanisme

prépondérant de transport vers les sites de dépôt situés à la surface, les particules les plus petites qui diffusent le plus sont déposées en plus grande quantité. Enfin l'effet de la concentration n'est pas reproduit avec les modèles existants. Notre hypothèse, selon laquelle les particules chargées de façon identique, se repoussent et donc lorsque leur concentration augmente près des frontières, le flux relatif de particules (k') vers les surfaces augmente aussi, pourrait permettre de modéliser une diminution du bilan de masse avec l'augmentation de la concentration d'injection. Enfin la saturation des sites à forte concentration, observée et modélisée à l'échelle de l'EVR pourrait être prise en compte en donnant un volume aux particules.

Conclusion générale

Conclusion

L'étude réalisée s'inscrit dans le cadre de la compréhension des mécanismes de transport et de rétention de particules colloïdales dans un milieu poreux naturel en conditions principalement défavorables au dépôt électrostatique. L'objectif général était de contribuer à la caractérisation des mécanismes de dépôt en lien avec les propriétés microscopiques du poreux et des colloïdes. Pour cela, nous nous appuyons sur une méthodologie complète qui comprend :

- le développement, la synthèse et l'application de colloïdes modèles dont les propriétés sont choisies dans une certaine gamme de valeurs lors de la synthèse,
- des expériences de transport en colonne de laboratoire pour la caractérisation des mécanismes de dépôt en conditions contrôlées,
- la modélisation des résultats expérimentaux à plusieurs échelles pour comprendre et quantifier les relations entre les facteurs physico-chimiques du milieu poreux, de la solution et des colloïdes d'une part et les mécanismes mis en jeux d'autre part.

Principaux résultats

Les colloïdes modèles développés dans cette étude, les « nanotraceurs », sont des particules sphériques de silice qui contiennent un marqueur permettant leur détection. Nous avons ainsi montré la possibilité de synthétiser des nanotraceurs avec différents types de marqueurs et l'intérêt de les utiliser pour étudier les mécanismes de transport et de dépôt en milieu poreux saturé. Les marqueurs utilisés dans cette étude sont de trois types : fluorescents, radioactifs ou chimiques et le type de synthèse a été adapté selon le marqueur voulu. La taille des nanotraceurs peut être choisie lors de la synthèse et les propriétés de surface peuvent être ajustées en greffant des groupements fonctionnels à la surface des particules. Après leur synthèse, ces nanoparticules marquées ont été caractérisées en termes de distribution de taille, de stabilité dans le temps, de limites de détection dans la solution et dans le milieu poreux et des propriétés de surface en fonction du pH et de la force ionique. Les diamètres des nanotraceurs synthétisés couvrent la gamme de 30 à 700 nm (diamètre hydrodynamique actif mesuré en solution par diffusion de la lumière qui est plus grand que le diamètre géométrique mesuré en microscopie). Une analyse comparative des nanotraceurs synthétisés vis-à-vis des propriétés attendues d'un traceur colloïdal (comme des limites de détection basses, la représentativité des colloïdes d'intérêt et la stabilité dans le temps) a montré les limites et les

avantages respectifs des différents marqueurs utilisés. Particulièrement, les petits nanotraceurs (de diamètres 30 nm) dont le marqueur n'est pas lié de façon covalente (tetraporphyrine et argent) à la matrice de silice ont tendance à perdre leur marqueur. Les meilleures limites de détection dans le sable sont obtenues avec les nanotraceurs marqués à l'argent mais ils requièrent une analyse en ICP-MS longue et coûteuse.

Avec ces colloïdes modèles, nous avons utilisé la dynamique des systèmes pour étudier les mécanismes de transport de colloïdal et de dépôt dans un milieu poreux naturel, le sable d'Hostun. Dans les conditions expérimentales choisies, plusieurs mécanismes de dépôt ont été mis en évidence. En conditions défavorables au dépôt électrostatique (force ionique faible), nous avons observé un dépôt qui dépend fortement de la taille des particules, alors que les théories classiques de la filtration et DLVO ne prévoient aucun dépôt. Un dépôt dans le second minimum d'énergie des profils d'interaction DLVO peut être en partie responsable de la rétention de colloïdes dans ces conditions et certaines observations microscopiques peuvent faire penser que la rugosité des grains peut également être un paramètre déterminant dans cette rétention. Un mécanisme de dépôt géométrique dans des constrictiones semble également possible puisque les distributions de taille de pores montrent l'existence de pores dont le diamètre est inférieur à celui des colloïdes étudiés.

La concentration d'injection en particules est un paramètre que nous avons étudié en le faisant varier sur plusieurs ordres de grandeurs et qui influence fortement le dépôt. A faible concentration, une augmentation de la concentration en colloïdes entraîne une augmentation du dépôt alors qu'à forte concentration, l'effet inverse se produit, ce qui est plus courant dans la littérature et qui s'explique par la saturation des sites de rétention. Pour mieux contraindre notre approche conceptuelle de la rétention de colloïdes, nous avons systématiquement mesuré les profils de dépôt des colloïdes notre approche. La forme des profils de dépôt dans la colonne supporte les hypothèses faites sur les mécanismes de dépôt établies à partir de l'évolution des concentrations dans les effluents des colonnes. Selon ces hypothèses, à faible concentration, le dépôt est dépendant de la distance parcourue et les colloïdes sont préférentiellement retenus près du point d'injection dans la colonne ; aux concentrations plus élevées, les sites de rétention se saturent progressivement et le dépôt est plus homogène le long de la colonne.

Pour déterminer l'influence respective de deux types de colloïdes de différentes tailles en termes d'occupation de sites de dépôt, des expériences de transport ont été menées en injectant des colloïdes présentant une distribution bimodale de taille. Les deux modes de particules utilisés ont été marqués avec des fluorophores différents afin de les détecter

indépendamment. Dans la gamme des concentrations et des tailles explorées, nous avons observé un comportement assez similaire pour les deux types de particules qu'elles soient transportées seules ou en mélange avec d'autres. Il semble donc que l'influence des particules d'un mode de taille sur l'autre soit assez limitée.

Nous avons aussi mené des expériences de transport en conditions favorables au dépôt électrostatique (force ionique plus élevée) comme précédemment, en faisant varier la concentration d'injection. Dans ces conditions, le dépôt est, comme attendu, plus important qu'à force ionique faible et peut s'expliquer par un attachement des colloïdes de type DLVO. Les colloïdes ainsi déposés peuvent être remobilisés lors d'une diminution de force ionique. Cette remobilisation a pu être mesurée de façon dynamique grâce au marquage radioactif des particules. Le mécanisme de saturation des sites de rétention mis en évidence en faisant varier la concentration d'injection a également été observé dans ces conditions favorables à l'attachement colloïdal.

Dans la dernière partie de cette étude, consacrée à la modélisation, nous avons confronté nos résultats expérimentaux à un modèle à l'échelle de l'EVR, que nous avons élaboré pas à pas à partir de l'équation de convection dispersion avec un terme puits. Lorsque le terme puits est décrit par une cinétique de dépôt d'ordre 1 qui dépend de la distance parcourue et qui prend en compte la saturation des sites de rétention (modèle appelé DECODE 1), nous avons pu reproduire aussi bien les expériences de transport que de remobilisation menées en conditions favorables au dépôt avec un seul jeu de paramètres. Lorsque la force ionique est plus faible, c'est-à-dire en conditions défavorables au dépôt, une cinétique de dépôt d'ordre 2 (modèle DECODE 2), a permis de reproduire les résultats obtenus sur toute la gamme de concentrations d'injection testées. Ainsi notre modèle s'est avéré robuste vis-à-vis du paramètre concentration d'injection. La capacité de rétention du milieu poreux représentée par le paramètre S_{max} dans notre modèle est apparue plus importante lorsque la force ionique est élevée. Ceci s'explique notamment par le fait que lorsque la force ionique augmente, la répulsion électrostatique entre les grains de sable et les particules diminue, rendant ainsi accessibles, certains sites inaccessibles à force ionique faible.

Pour compléter cette modélisation à l'échelle de l'EVR, une première approche de modélisation à l'échelle de quelques pores a également été proposée. Pour cela, nous avons utilisé la géométrie 2D issue de nos observations en microscopie électronique à balayage d'une colonne de sable d'Hostun consolidée. Les principales simplifications de la géométrie sont le nettoyage des images MEB qui ne permet pas de rendre compte de la réelle rugosité des grains et le fait d'être en 2 dimensions. Avec le logiciel Comsol Multiphysics, nous avons

développé une modélisation résolvant l'écoulement permanent d'eau couplé avec l'équation de convection diffusion avec un terme de dépôt à la surface des grains. Les résultats sont alors comparés à ceux de la théorie de la filtration obtenue dans un milieu 3D simplifié à un collecteur entouré d'une couche de fluide. Le champ de vitesse établi permet de se rendre compte de l'existence des zones où la vitesse du fluide est nulle et d'autres où le fluide est accéléré (petits pores percolants). Il s'est avéré que la théorie de la filtration, développée dans un milieu modèle constitué d'un seul grain de collecteur, prévoit moins de dépôt que dans le milieu plus réel en 2D.

Originalité et contribution scientifique

Certains aspects de cette étude, qu'ils soient d'ordres méthodologiques, expérimentaux ou théoriques sont suffisamment originaux pour être rappelés ici. Particulièrement, le marquage radioactif de colloïdes modèles permet la détection de façon non destructive dans des colonnes de sol naturel. Ce type d'outil est particulièrement intéressant pour la mesure en dynamique du dépôt. Particulièrement les distributions spatiales de colloïdes retenus peuvent être mesurées en continu lors de cycles de dépôt-remobilisation de colloïdes.

De plus l'utilisation de deux traceurs dans les mêmes expériences de transport est relativement rare. Pourtant la diversité des types de colloïdes présents dans les eaux souterraines (en termes de taille, de compositions chimiques, de réactivité de surface...) et les potentielles interactions entre eux peut influencer les mécanismes de dépôt de colloïdes considérés individuellement. La détection simultanée de plusieurs types de colloïdes modèles est avantage de ce genre d'étude.

Du point de vue des mécanismes, nous avons montré un effet original de la concentration d'injection en colloïdes sur le dépôt. Particulièrement nous avons montré qu'à faible concentration, le taux de restitution en colloïdes décroît avec la concentration. A notre connaissance, ceci n'avait pas été montré dans la littérature de façon aussi systématique et avec des particules de différentes tailles. Ce phénomène pourrait avoir joué un rôle dans le devenir des colloïdes dans la mesure où leur mobilité semble augmenter de manière inversement proportionnelle à leur concentration.

Enfin, la modélisation de la remobilisation des colloïdes que nous avons présentée à l'échelle de l'EVR est également relativement innovante. Particulièrement le couplage entre la concentration en colloïdes et la concentration en sel permet d'explicitier le taux de détachement. Ce taux de détachement s'exprime selon une cinétique d'ordre 1 en fonction de la concentration en NaCl. Par ailleurs, la modélisation à une échelle intermédiaire entre le

modèle *sphere-in cell* qui comprend un seul collecteur et l'élément de volume représentatif (EVR) dans lequel le milieu poreux est continu, reste peu utilisée. Dans notre étude nous avons utilisé une géométrie 2D issue d'observations en microscopie électronique de notre milieu poreux réel consolidé.

Perspectives

Ce travail de thèse a permis de répondre à un certain nombre de questions que l'on se posait et à faire avancer nos connaissances sur les mécanismes de transfert de colloïdes, notamment en conditions défavorables au dépôt, comme c'est le cas dans les aquifères. Toutefois, nos résultats n'ont pas toujours permis de répondre définitivement à certaines questions et ont fait apparaître de nouvelles interrogations. On peut ainsi envisager deux domaines principaux qu'il conviendrait d'approfondir.

Perspectives de modélisation

Une justification physique de la cinétique d'ordre 2 qui a été utilisée pour reproduire les expériences menées en conditions défavorables au dépôt électrostatique est encore à développer. Pour cela, il faudrait vérifier l'hypothèse selon laquelle, à faible force ionique, lorsqu'il y a une barrière d'énergie, le flux de particules de la solution vers les grains de collecteur dépend de la concentration. Cette hypothèse s'appuie sur le fait qu'à faible force ionique, les particules se repoussent entre elles dans la solution et donc lorsque leur nombre augmente, elles sont relativement davantage déviées vers les zones de dépôt sur les surfaces des grains. Ainsi pour établir cela d'un point de vue numérique, il faut être capable de connaître le champ électrostatique généré par chaque particule sur les particules voisines dans la solution.

De façon plus générale, il faudra réussir à relier l'échelle de quelques pores où sont décrits les mécanismes et où sont caractérisés le milieu poreux et les particules à l'échelle d'observation qui est l'échelle de l'EVR. Par exemple nous avons montré que le coefficient de dépôt varie de façon exponentielle avec la taille des colloïdes mais nous ne savons pas pourquoi. En effet, il reste à définir la relation entre les coefficients de dépôt et la taille des particules mais aussi la structure porale et la taille des grains. Pour cela, nous envisageons d'améliorer la modélisation à l'échelle de quelques pores en prenant en compte un milieu réel 3D, et en donnant un volume aux particules par une méthode qu'il reste à définir. Par exemple, il faudra évaluer la possibilité d'utiliser des méthodes non plus eulériennes comme présentée ici, mais plutôt lagrangiennes. D'autres méthodes comme par exemple le smooth

particle hydrodynamics pourraient aussi être envisagées. Pour valider la modélisation à l'échelle microscopique, il faut développer un outil de visualisation, en dynamique si possible, des particules qui se déposent dans les constriction ou dans la rugosité de surface des grains.

Perspectives en expérimentation

D'autres expériences de transport en colonne peuvent être envisagées pour élargir les données expérimentales existantes. Deux voies peuvent être explorées : diversifier la gamme de colloïdes modèles et/ou complexifier le milieu poreux. Comme les nanotraceurs utilisés dans cette étude se sont révélés être un outil de choix, on peut en étendre la gamme, par exemple, en testant des particules fonctionnalisées dont les surfaces seraient plus réactives que les colloïdes modèles utilisés dans cette étude. De même pour se rapprocher des colloïdes naturels, on pourrait imaginer d'utiliser des nanotraceurs avec des formes non sphériques. Le grand nombre de marqueurs disponibles peut permettre d'étudier le transport simultané de nanotraceurs en mélange et les éventuelles interactions entre eux dans des gammes de taille, de concentration et de propriétés de surface plus étendues que celle présentées dans ce travail de thèse. Notamment ceci permettrait de montrer s'il peut y avoir compétition pour l'occupation des sites de dépôt par différents types de particules.

D'un point de vue de la caractérisation des mécanismes observés, l'utilisation des particules radioactives permet de mesurer les profils de dépôt de façon non destructive. On peut alors imaginer de mesurer l'évolution des profils de dépôt avant et après une inversion de sens d'écoulement dans la colonne. De même pour évaluer l'influence de la rugosité de surface des grains sur le dépôt, on pourrait mener le même types d'expériences que dans ce travail de thèse dans un sable en tout point comparable au sable d'Hostun mais avec des grains lisses. De plus, l'utilisation de méthodes d'observation à l'échelle fine comme la microtomographie X pour connaître la géométrie de l'espace poral en 3 dimensions et observer les sites d'accumulation de colloïdes peut aussi être envisagée.

Par ailleurs, l'étude du dépôt dans un milieu non saturé permettrait d'étendre l'application de l'étude à la zone vadose. Dans ce cas s'ajoute un mécanisme supplémentaire, probablement très influent : la rétention due aux interfaces air – eau. Ces interfaces peuvent intercepter des colloïdes et leur présence favorise l'apparition de zones d'eau immobile qui piègent (temporairement et/ou définitivement) des particules (qui diffusent plus difficilement que des molécules).

Références bibliographiques

- Afsset, 2010. Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, in: n°2008/005, S. (Ed.), Nanomatériaux et exposition du consommateur. Afsset, Paris, p. 207.
- Alvarez-Puebla, R.A., Aroca, R.F., 2009. Synthesis of Silver Nanoparticles with Controllable Surface Charge and Their Application to Surface-Enhanced Raman Scattering. *Analytical Chemistry* 81, 2280-2285.
- AshaRani, P.V., Low Kah Mun, G., Hande, M.P., Valiyaveetil, S., 2008. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. *ACS Nano* 3, 279-290.
- Auset, M., Keller, A.A., 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research* 40, DOI: 10.1029/2003WR002800
- Auset, M., Keller, A.A., 2006. Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels. *Water Resources Research* 42, DOI: 10.1029/2005WR004639
- Barbé, C., Bartlett, J., Kong, L., Finnie, K., Lin, H.Q., Larkin, M., Calleja, S., Bush, A., Calleja, G., 2004. Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System. *Advanced Materials* 16, 1959-1966.
- Bear, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, New York.
- Beckett, R., Murphy, D., Tadjiki, S., Chittleborough, D.J., Giddings, J.C., 1997. Determination of thickness, aspect ratio and size distributions for platey particles using sedimentation field-flow fractionation and electron microscopy. *Colloids and Surfaces A* 120, 17-26.
- Bellon-Fontaine, M.-N., Rault, J., Oss, C.J.v., 1996. Microbial adhesion to solvents: a novel method to determine the electron-donor/electron-acceptor or Lewis acid-base properties of microbial cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 7, 47-53.
- Bradford, S.A., Bettahar, M., 2006. Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 82, 99-117.
- Bradford, S.A., J, S., Walker, S.L., 2006a. Transport and straining of *E. coli* O157:H7 in saturated porous media. *Water Resources Research* 42, DOI: 10.1029/2005WR004805.
- Bradford, S.A., Kim, H.N., Haznedaroglu, B.Z., Torkezaban, S., Walker, S.L., 2009a. Coupled Factors Influencing Concentration-Dependent Colloid Transport and Retention in Saturated Porous Media. *Environmental Science & Technology* 43, 6996-7002.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Tadassa, T.F., van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2005a. Staining of colloids at textural Interfaces. *Water Resources Research* 41, doi:10
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Tadassa, T.F., van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2005b. Straining of colloids at textural interfaces. *Water Resources Research* 41, doi:10.1029/2004WR003675.

- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2003. Modeling Colloid Attachment, Straining, and Exclusion in Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2242-2250.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2006b. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resources Research* 42, DOI: 10.1029/2005WR004791.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S., 2008. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models. *Vadose Zone Journal* 7, 667-681.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S., Leij, F.J., Simunek, J., van Genuchten, M.T., 2009b. Modeling the coupled effects of pore geometry and velocity on colloid transport and retention. *Water Resources Research* 45.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S., Walker, S.L., 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research* 41, 3012-3024.
- 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 Resources Research* 38, DOI: 10.1029/2002WR001340.
- Bridge, J.W., Banwart, S.A., Heathwaite, A.L., 2007. High-resolution measurement of pore saturation and colloid removal efficiency in quartz sand using fluorescence Imaging. *Environmental Science & Technology* 41, 8288-8294.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Sciences: The Physics and Chemistry of Sol-Gel*, Academic Press ed, New York:.
- Buddemeier, R.W., Hunt, J.R., 1988. Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada test site. *Applied Geochemistry* 3, 535-548.
- Compère, F., Porel, G., Delay, F., 2001. Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity. *Journal of Contaminant Hydrology* 49, 1-21.
- Daian, J.-F., 2007. XDQ user's guide. <http://ltheln21.hmg.inpg.fr/LTHE/IMG/pdf/XDQ-users-guide.pdf>
- Damm, C., Munstedt, H., 2008. Kinetic aspects of the silver ion release from antimicrobial polyamide/silver nanocomposites. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 91, 479-486.
- de Marsily, G., 1981. *Hydrologie quantitative*. Masson, Paris.
- Dong, L., Joseph, K.L., Witkowski, C.M., Craig, M.M., 2008. Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes suspended in various surfactants. *Nanotechnology* 19.

- Donnet, M., Bowen, P., Lemaître, J., 2009. A thermodynamic solution model for calcium carbonate: Towards an understanding of multi-equilibria precipitation pathways. *Journal of Colloid and Interface Science* 340, 218-224.
- El Hawi, N., 2009. Silice en milieu non alcoolique : Synthèse de nanoparticules et enrobage de nano-objets magnétiques, Institut National des Sciences Appliquées. Université de Toulouse, Toulouse, p. 300.
- Elimelech, M., 2006. Transport and Adhesion of Microbes in Subsurface Aquatic Environments: Viruses, Bacteria, and Cryptosporidium, in: School of Mines (Ed.), Colorado, pp. CESEP Distinguished Lecture,.
- Elimelech, M., Nagai, M., Ko, C.H., Ryan, J.N., 2000. Relative Insignificance of Mineral Grain Zeta Potential to Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2143-2148.
- Elimelech, M., O'Melia, C.R., 1990. Effect of electrolyte type on the electrophoretic mobility of polystyrene latex colloids *Colloids and Surfaces* 44, 165-178.
- Esquena, J., Pons, R., Azemar, N., Caelles, J., Solans, C., 1997. Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123-124, 575-586.
- 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. *Environmental pollution* 157, 1101-1109.
- Fatissou, J., Domingos, R.F., Wilkinson, K.J., Tufenkji, N., 2009. Deposition of TiO₂ Nanoparticles onto Silica Measured Using a Quartz Crystal Microbalance with dissipation Monitoring. *Langmuir* 25, 6062-6069.
- Faure, M.H., Sardin, M., Vitorge, P., 1997. Release of clay particles from an unconsolidated clay-sand core: experiments and modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 26, 169-178.
- Finnie, K.S., Bartlett, J.R., Barbé, C., Kong, L., 2007. Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions. *Langmuir* 23, 3017-3027.
- Foppen, J.W., Van Herwerden, M., Schijven, J., 2007a. Measuring and modelling straining of *Escherichia coli* in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 93, 236-254.
- Foppen, J.W., van Herwerden, M., Schijven, J., 2007b. Transport of *Escherichia coli* in saturated porous media: Dual mode deposition and intra-population heterogeneity. *Water Research* 41, 1743-1753.
- Foppen, J.W.A., Mporokoso, A., Schijven, J.F., 2005. Determining straining of *Escherichia coli* from breakthrough curves. *Journal of Contaminant Hydrology* 76, 191-210.
- Foppen, J.W.A., Schijven, J.F., 2005. Transport of E-coli in columns of geochemically heterogeneous sediment. *Water Research* 39, 3082-3088.

- Foppen, J.W.A., Schijven, J.F., 2006. Evaluation of data from the literature on the transport and survival of *Escherichia coli* and thermotolerant coliforms in aquifers under saturated conditions. *Water Research* 40, 401-426.
- Fried, J.J., 1975. *Groundwater Pollution*. Elsevier Scientific, Amsterdam.
- Gao, B., Saiers, J.E., Ryan, J.N., 2004. Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media. *Water Resources Research* 40, doi:10.1029/2004WR003189.
- Gaudet, J.P., Vauclin, M., 2005. Rétention et transfert des pollutions des sols par des éléments traces-métaux lourds : mécanismes et modélisation numérique, in: Lavoisier (Ed.), *Géomécanique environnementales sols pollués et déchets*. Hermes Science, Paris, p. 249.
- Gregory, J., 1981. Approximate expressions for retarded van der waals interaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 83, 138-145.
- Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K., Kretzschmar, R., Sticher, H., 1996. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environmental Science & Technology* 30, 3118-3123.
- Guine, V., 2006. Approche expérimentale et théorique de la réactivité de surface et de la mobilité des colloïdes bactériens en milieu poreux, *Terre univers environnement*. Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, p. 231.
- Guine, V., Martins, J., Gaudet, J.P., 2003. Facilitated transport of heavy metals by bacterial colloids in sand columns. *Journal De Physique Iv* 107, 593-596.
- Guine, V., Spadini, L., Sarret, G., Muris, M., Delolme, C., Gaudet, J.P., Martins, J.M.F., 2006. Zinc sorption to three gram-negative bacteria: Combined titration, modeling, and EXAFS study. *Environmental Science & Technology* 40, 1806-1813.
- Happel, J., 1958. Viscous flow in multiparticle systems-Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal* 4, 197-201.
- Harmand, B., Rodier, E., Sardin, M., Dodds, J., 1996. Transport and capture of submicron particles in a natural sand: Short column experiments and a linear model. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 233-244.
- Hartlen, K.D., Athanasopoulos, A.P.T., Kitaev, V., 2008. Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays. *Langmuir* 24, 1714-1720.
- He, F., Zhang, M., Qian, T.W., Zhao, D.Y., 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 96-102.
- Herzig, J.P., Leclerc, D.M., Legoff, P., 1970. Flow of Suspensions through Porous Media - Application to Deep Filtration. *Industrial and Engineering Chemistry* 62, 8-&.

- Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., 1997. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed. Marcel Decker, Inc, New York.
- Israelachvili, J., 1985. Intermolecular & Surface Forces, second ed. Academic press, San Diego.
- Jacobs, A., Lafolie, F., Herry, J.M., Debroux, M., 2007. Kinetic adhesion of bacterial cells to sand: Cell surface properties and adhesion rate. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 59, 35-45.
- Johnson, P.R., Elimelech, M., 1995. Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption. *Langmuir* 11, 801-812.
- Johnson, P.R., Sun, N., Elimelech, M., 1996. Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media: Modeling and Measurements. *Environmental Science & Technology* 30, 3284-3293.
- Johnson, W.P., Li, X.Q., Tong, M.P., Ma, H.L., 2009. Comment on "Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry" by Saeed Torkzaban et al. *Water Resources Research* 45.
- 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 Research* 44, 1158-1169.
- Johnson, W.P., Tong, M., Li, X., 2007. On colloid retention in saturated porous media in the presence of energy barriers: The failure of alpha, and opportunities to predict eta. *Water Resources Research* 43, DOI: 10.1029/2006WR005770
- Kanti Sen, T., Khilar, K.C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science* 119, 71-96.
- Keller, A.A., Auset, M., 2007. A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions. *Advances in Water Resources* 30, 1392-1407.
- Kim, J.I., 1991. Actinide Colloid Generation in Groundwater. *Radiochimica Acta* 52-3, 71-81.
- Klitzke, S., Lang, F., 2007. A method for the determination of hydrophobicity of suspended soil colloids. *Colloids and Surfaces A*: 303, 249-252.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M., 1999. Mobile Subsurface Colloids and their Role in Contaminant Transport. *Advances in Agronomy* 66, 121-193.
- Kuznar, Z.A., Elimelech, M., 2007. Direct microscopic observation of particle deposition in porous media : Role of the secondary energy minimum. *colloids and Surfaces A* 294.
- Lawrence, G.P., 1977. Measurement of Pore Sizes in Fine-Textured Soils - Review of Existing Techniques. *Journal of Soil Science* 28, 527-540.

- Lecoanet, H.F., Bottero, J.Y., Wiesner, M.R., 2004. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental Science & Technology* 38, 5164-5169.
- Lee, M.H., Furst, E.M., 2006. Formation and evolution of sediment layers in an aggregating colloidal suspension. *Physical Review E* 74.
- Lenhart, J.J., Sayers, J.E., 2002. Transport of Silica Colloids through Unsaturated Porous Media: Experimental Results and Model Comparisons. *Environ. Sci. Technol.* 36, 769-777.
- Li, X.Q., Johnson, W.P., 2005. Nonmonotonic variations in deposition rate coefficients of microspheres in porous media under unfavorable deposition conditions. *Environmental Science & Technology* 39, 1658-1665.
- Li, X.Q., Lin, C.L., Miller, J.D., Johnson, W.P., 2006a. Pore-scale observation of microsphere deposition at grain-to-grain contacts over assemblage-scale porous media domains using X-ray microtomography. *Environmental Science & Technology* 40, 3762-3768.
- Li, X.Q., Lin, C.L., Miller, J.D., Johnson, W.P., 2006b. Role of grain-to-grain contacts on profiles of retained colloids in porous media in the presence of an energy barrier to deposition. *Environmental Science & Technology* 40, 3769-3774.
- Li, X.Q., Scheibe, T.D., Johnson, W.P., 2004. Apparent decreases in colloid deposition rate coefficients with distance of transport under unfavorable deposition conditions: A general phenomenon. *Environmental Science & Technology* 38, 5616-5625.
- Li, Y.S., Wang, Y.G., Pennell, K.D., Abriola, L.M., 2008. Investigation of the transport and deposition of fullerene (C60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environmental Science & Technology* 42, 7174-7180.
- Litton, G.M., Olson, T.M., 1993. Colloid Deposition Rates on Silica Bed Media and Artifacts Related to Collector Surface Preparation Methods. *Environmental Science & Technology* 27, 185-193.
- Liu, X.Y., Wazne, M., Christodoulatos, C., Jasinkiewicz, K.L., 2009. Aggregation and deposition behavior of boron nanoparticles in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 90-96.
- Ma, H., Pedel, J., Fife, P., Johnson, W.P., 2009. Hemispheres-in-Cell Geometry to predict Colloid Deposition in Porous Media. *Environmental Science & Technology* 43, 8573-8579.
- Malvern-Instrument, 2010. Dynamic Light Scattering (DLS), in: Ltd, M.I. (Ed.). http://www.malverninstruments.fr/LabFre/technology/dynamic_light_scattering/dynamic_light_scattering.htm
- Marquardt, D.W., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11, 431-441.
- Martínez, A., González, C., Porras, J.M., Gutiérrez, M., 2005. Nano-sized latex particles obtained by emulsion polymerization using an amphiphilic block copolymer as surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 67-71.

- McCarthy, J.E., Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport contaminants. Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science & Technology* 23, 496-502.
- McDowellboyer, L.M., Hunt, J.R., Sitar, N., 1986. Particle-Transport through Porous-Media. *Water Resources Research* 22, 1901-1921.
- Meinders, J.M., van der Mei, H.C., Busscher, H.J., 1995. Deposition Efficiency and Reversibility of Bacterial Adhesion under Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 176, 329-341.
- Musy, A., Soutter, M., 1993. *Physique du sol* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne.
- Nelson, K.E., Ginn, T.R., 2005. Colloid filtration theory and the Happel sphere-in-cell model revisited with direct numerical simulation of colloids. *Langmuir* 21, 2173-2184.
- Nowack, B., Bucheli, T.D., 2007. Occurrence, behavior and effect of nanoparticles in the environment. *Environmental pollution* 150, 5-22.
- Olmez, I., Pink, F.X., Wheatcroft, R.A., 1994. new Particle-Labeling Technique for Use in Biological and Physical Sediment Transport Studies. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1497-1490.
- Otto, M., 2009. Nanotechnology for Site Remediation, in: *Proceedings (Ed.), International Conference on the Environmental Implications and Applications of Nanotechnology.* University of Massachusetts, Amherst, p. 75.
- Ow, H., Larson, D.R., Srivastava, M., Baird, B.A., Webb, W.W., Wiesner, U., 2005. Bright and Stable Core-Shell Fluorescent Silica Nanoparticles. *Nano Letters* 5, 113-117.
- Pandya, V.B., Bhuniya, S., Khilar, K.C., 1998. Existence of a critical Particle Concentration in Plugging of a Packed Bed. *AIChE Journal* 44, 978-981.
- Passmore, J.M., Rudolph, D.L., Mesquita, M.M.F., Cey, E.E., Emelko, M.B., 2010. The utility of microspheres as surrogates for the transport of *E. coli* RS2g in partially saturated agricultural soil. *Water Research* 44, 1235-1245.
- Pelley, A.J., Tufenkji, N., 2008. Effect of particle size and organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 74-83.
- Pfannkuch, h.o., 1963. Contribution à l'étude des déplacement de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'institut français du pétrole* fev 1963, 215-270.
- Raccurt, O., Samuel, J., 2009. Particules enrobées et fonctionnalisées, polymère les contenant, leur procède de préparation et leurs utilisations in: *Atomique, C.à.l.E. (Ed.), Abstracts of Papers of the American Chemical Society.* AUGARDE, Eric, France.
- Rajagopalan, R., Tien, C., 1976. Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal* 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. *Environmental Science & Technology* 38, 1777-1785.
- Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1683-1699.
- Ryan, J.N., Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 1-56.
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2007. Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. *Environmental Engineering Science* 24, 45-57.
- Salerno, M.B., Flamm, M., Logan, B.E., Velegol, D., 2006. Transport of Rodlike Colloids through Packed Beds. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6336-6340.
- Samuel, J., 2009. Synthèse et dispersion de nanoparticules luminescentes dédiées à la lutte anti-contrefaçon, Chimie. Université Claude Bernard, Lyon 1, p. 256.
- Samuel, J., Raccurt, O., Poncelet, O., Auger, A., Ling, W.L., Cherns, P., Grunwald, D., Tillement, O., 2009. Surface characterizations of fluorescent-functionalized silica nanoparticles: from the macroscale to the nanoscale. *Journal of Nanoparticles Research*, DOI 10.1007/s11051-11009-19792-x.
- Sen, T.K., Khilar, K.C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science* 119, 71-96.
- Shen, C.Y., Huang, Y.F., Li, B.G., Jin, Y., 2008. Effects of solution chemistry on straining of colloids in porous media under unfavorable conditions. *Water Resources Research* 44, DOI: 10.1029/2007WR006580
- Shen, C.Y., Li, B.G., Huang, Y.F., Jin, Y., 2007. Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions. *Environmental Science & Technology* 41, 6976-6982.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šejna, M., 2005. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, in: Version 3.0, H. (Ed.), Software Series 1, b ed. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA, p. a.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šejna, M., Toride, N., Leij, F.J., 1999. The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation, Versions 1.0 and 2.0. IGWMC-TPS-71 ed. Int. Ground Water Modeling Ctr, Colorado School of Mines, Golden.
- 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. *Environmental Science & Technology* 44, 4897-4902.

- Song, L., Elimelech, M., 1993. Calculation of Particle Deposition Rate under Unfavourable Particle-Surface Interactions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3443-3452.
- Spiegel, M.R., 1977. *Théorie et Applications de la Statistique*. McGraw-Hill, Paris.
- Spielman, L.A., Friedlander, S.K., 1974. Role of the Electrical Double Layer in Particle Deposition by Convective Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* 46, 22-31.
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62-69.
- Szenknect, S., Vitorge, E., Renard, O., Auger, A., Barthès, V., 2009. Fiche GGP-Environnement V1-Colloïdes: Impact du transport colloïdal. Contribution du CEA-LCSN, Rapport technique DTNM/DIR/2009. CEA, Grenoble, p. 97.
- Tong, M., Johnson, W.P., 2007. Colloid population heterogeneity drives hyperexponential deviation from classic filtration theory. *Environmental Science & Technology* 41, 493-499.
- Toride, N., Leij, F.J., Van Genuchten, M.T., 1999. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments Version 2.1. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, CA.
- Torkzaban, S., Bradford, S.A., Walker, S.L., 2007. Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media. *Langmuir* 23, 9652-9660.
- Torkzaban, S., Kim, H.N., Simunek, J., Bradford, S.A., 2010. Hysteresis of Colloid Retention and Release in Saturated Porous Media During Transients in Solution Chemistry. *Environmental Science & Technology* 44, 1662-1669.
- Torkzaban, S., Tazehkand, S.S., Walker, S.L., Bradford, S.A., 2008. Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry. *Water Resources Research* 44.
- Torkzaban, S., Walker, S.L., Bradford, S.A., 2009. Reply to comment by William P. Johnson et al. on "Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry". *Water Resources Research* 45.
- Tufenkji, N., 2006. Application of a dual deposition mode model to evaluate transport of *Escherichia coli* D21 in porous media. *Water Resources Research* 42, DOI: 10.1029/2005WR004851
- Tufenkji, N., 2007. Modeling microbial transport in porous media: Traditional approaches and recent developments. *Advances in Water Resources* 30, 1455-1469.
- Tufenkji, N., Elimelech, M., 2004a. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 38, 529-536.

- Tufenkji, N., Elimelech, M., 2004b. Deviation from colloid filtration theory in the presence of repulsive electrostatic interactions: Implications to microbial transport. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 228, U605-U606.
- Tufenkji, N., Elimelech, M., 2004c. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions. *Langmuir* 20, 10818-10828.
- Tufenkji, N., Elimelech, M., 2005. Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir* 21, 841-852.
- Tufenkji, N., Miller, G.F., Ryan, J.N., Harvey, R.W., Elimelech, M., 2004. Transport of *Cryptosporidium* oocysts in porous media: Role of straining and physicochemical filtration. *Environmental Science & Technology* 38, 5932-5938.
- Tufenkji, N., Redman, J.A., Elimelech, M., 2003. Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments. *Environmental Science & Technology* 37, 616-623.
- Ubbink, J., Schär-Zammaretti, P., 2007. Colloidal properties and specific interactions of bacterial surfaces. *Current opinion in Colloid and Interface science* 12, 263-270.
- van der Lee, J., Ledoux, E., de Marsily, G., de Cayeux, M.D., van der Weerd, H., Fraters, B., Doods, J., Rodier, E., Sardin, M., Hernandez, A., 1994. A bibliographical review of colloid transport through the geosphere, nuclear science and technology. European Commission.
- van der Mei, H.C., Bos, R., Busscher, H.J., 1998. A reference guide to microbial cell surface hydrophobicity based on contact angles. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 11, 213-221.
- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J., 1988. Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews* 88, 927-941.
- Vane, L.M., Zang, G.M., 1997. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. *Journal of Hazardous Material* 55, 1-22.
- Viger, M.L., Live, L.S., Therrien, O.D., Boudreau, D., 2008. Reduction of self-quenching in fluorescent silica-coated silver nanoparticles. *Plasmonics* 3, 33-40.
- Vitorge, E., 2009. Etude bibliographique: Transport de particules colloïdales dans un milieu poreux saturé, Rapport technique DTNM/2009/48. CEA, Grenoble, p. 57.
- Walker, S.L., Redman, J.A., Elimelech, M., 2004. Role of Cell Surface Lipopolysaccharides in *Escherichia coli* K12 Adhesion and Transport. *Langmuir* 20, 7736-7746.
- Wang, G.N., Wang, C., Dou, W.C., Ma, Q., Yuan, P.F., Su, X.G., 2009. The Synthesis of Magnetic and Fluorescent Bi-functional Silica Composite Nanoparticles via Reverse Microemulsion Method. *Journal of Fluorescence* 19, 939-946.

- Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P., 2006. Progress and research needs towards assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 40, 4336-4345.
- Xu, K., Daian, J.F., Quenard, D., 1997a. Multiscale structures to describe porous media .1. Theoretical background and invasion by fluids. *Transport in Porous Media* 26, 51-73.
- Xu, K., Daian, J.F., Quenard, D., 1997b. Multiscale structures to describe porous media .2. Transport properties and application to test materials. *Transport in Porous Media* 26, 319-338.
- Xu, S.P., Gao, B., Saiers, J.E., 2006. Straining of colloidal particles in saturated porous media. *Water Resources Research* 42, DOI: 10.1029/2006WR004948
- Xu, S.P., Liao, Q., Saiers, J.E., 2008. Straining of nonspherical colloids in saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 42, 771-778.
- Xu, S.P., Saiers, J.E., 2009. Colloid straining within water-saturated porous media: Effects of colloid size non-uniformity. *Water Resources Research* 45, doi: 10.1029/2008WR007258.
- Yamauchi, H., Ishikawa, T., Kondo, S., 1989. Surface Characterization of Ultramicro Spherical-Particles of Silica Prepared by W/O Microemulsion Method. *Colloids and Surfaces* 37, 71-80.
- Yao, K.M., Habibian, M.T., O'Melia, C.R., 1971. Water and Waster Filtration : Concepts and Applications. *Environmental Science & Technology* 5, 1105-1112.
- Zhang, X.C., Nearing, M.A., Polyakov, V.O., Friedrich, J.M., 2003. Using rare-earth oxide tracers for studying soil erosion dynamics. *Soil Science Society of America Journal* 67, 279-288.
- Ziel, R., Haus, A., Tulke, A., 2008. Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis. *Journal of Membrane Science* 323, 241-246.

Annexes

A1 Protocoles expérimentaux de synthèse de nanotraccurs

A1.1 Particules fluorescentes

Référence des produits chimiques utilisés

réactifs	désignation
FiTC	CAS n°27072-45-3
APS	CAS n°13822-56-5
EtOH anhydre	CAS n°64-17-5
TEOS	CAS n°78-10-4
H ₂ O	eau purifiée (Millipore, Bedford, MA). Resistance > 18 MΩ
ammoniac 33%	CAS n°1336-21-6
RBITC	CAS n°36877-69-7
Triton X100	CAS n°9002-93-1
Hexanol anhydre	CAS n°111-27-3
cyclohexane	CAS n°110-82-7
traporphéryne	CAS n°36951-72-1
igépal	CAS n°68412-54-4
hydrazine	CAS n°10217-52-4

- F110

Préparation d'une solution S1:

5.45mg de FiTC +

30 µL d'APS +

31ml d'EtOH anhydre +

4.46 ml de TEOS +

agitation 1h

Préparation d'une solution S2:

30ml d'EtOH +

30.6ml d'H₂O +

1.9ml d'une solution d'ammoniaque à 33% massique.

Ajout de S2 dans S1 et agitation 4h.

- R260

Préparation d'une solution S1:

5.45mg de RBITC +

30 µL d'APS +

30 ml d'EtOH anhydre +

4.46 ml de TEOS+

agitation 1h

Préparation d'une solution S2:

30ml d'EtOH +

13.5 ml d'H₂O +

2.8 mL d'une solution d'ammoniaque à 30% massique.

Ajout de S2 dans S1 et agitation 4h.

- F660

Préparation d'une solution S1:

5.45mg de FiTC +

30 µL d'APS +

31ml d'EtOH anhydre +

6.46 ml de TEOS +

agitation 1h

Préparation d'une solution S2:

30ml d'EtOH +

14.2 ml d'H₂O +

2,8 ml d'une solution d'ammoniaque à 30% massique.

Ajout de S2 dans S1 et agitation 4h.

- F680

Préparation d'une solution S1:

5.45mg de FiTC +

30 µL d'APS +

31ml d'EtOH anhydre +

4.46 ml de TEOS +

agitation 1h

Préparation d'une solution S2:

30ml d'EtOH +

14.2ml d'H₂O dionisé +

5.6ml d'une solution d'ammoniaque à 30% massique.

Ajout de S2 dans S1 et agitation 4h.

- P30

8.4 mL de Triton X100 +

8.2 mL de n-hexanol anhydre +

37.5 mL de cyclohexane +

Agitation quelques minutes +

7 mg de tetraporphéryne dilués dans 200 mL d'H₂O+
2 mL d'H₂O+
500 µL d'une solution d'ammoniaque à 30% massique +
200 µL de TEOS
- P100
4.2 mL de Triton X100 +
84.1 mL de n-hexanol anhydre +
19 mL de cyclohexane +
Agitation quelques minutes+
7 mg de tetraporphéryne dilués dans 200 mL d'H₂O +
400 µL d'H₂O +
250 µL d'une solution d'ammoniaque à 30% massique +
250 µL de TEOS

A1.2 Particules marquées à l'argent

- Ag30
4 mL d'Igepal CO-520
10 mL de cyclohexane
325 µL de AgNO₃ à 0.01 M
agitation 10 minutes
50 µL d'une solution d'hydrazine 9 M
La solution vire au rouge
16 µL d'une solution d'ammoniaque à 33%
agitation 10 minutes
20 µL de TEOS
agitation 24 heures
- Ag100
4.2 mL de triton X100
4.1 mL *n*-hexanol
19 mL de cyclohexane
600 µL de AgNO₃ à 0.01 M
agitation 10 minutes
50 µL d'une solution d'hydrazine 18 M
La solution vire au rouge

250 μL d'une solution d'ammoniaque à 33%

agitation 10 minutes

250 μL de TEOS

agitation 24 heures

A1.3 Particules marquées à l'argent radioactif

- γ 30

8 mL d'igépal

20 mL de cyclohexane

650 μL d'une solution active composée de : 0.5 mL de $^{110\text{m}}\text{AgNO}_3$ (1G110LLSB45, Areva-Lea) + 0.05 mL de NaOH + 6.5 μL de AgNO_3 à 1 M stable + 93.5 μL d' H_2O

50 μL d'une solution d'hydrazine 18 M

75 μL d'une solution d'ammoniaque à 33%

- γ 100

21 mL de triton X100

95 mL de cyclohexane

1.2 mL de $^{110\text{m}}\text{AgNO}_3$ (1G110LLSB45, Areva-Lea) + AgNO_3 0.2 M + 0.24 mL NaOH + 1.5 mL EDI

agitation 10 minutes

250 μL d'une solution d'hydrazine 18 M

1.250 mL d'une solution d'ammoniaque à 33%

agitation 10 minutes

1.250 mL de TEOS

agitation 24 heures

A1.4 Particules fonctionnalisées

-P100G

4.2 mL de Triton X100 +

4.1 mL de n-hexanol anhydre +

19 mL de cyclohexane +

Agitation quelques minutes +

7 mg de tetraporphéryne dilués dans 200 mL d' H_2O +

1 mL d' H_2O +

250 μL d'une solution d'ammoniaque à 30% massique +

250 μ L de TEOS

Agitation 5 h

25 μ L de 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane

A2 Caractérisations complémentaires des nanotraceurs

Synthèse	M_0 mg _{particule}	LD dans le sable mg _{particule} g _{sable} ⁻¹	LD dans l'eau mg _{particule} cm _{eau} ⁻³
F80	1010	0.037	1.9e-4
F110	196	0.081	0.014
R260	1320	0.778	1.3e-3
F450	437	0.064	0.021
R480	857	0.053	3.9e-3
F620	450	0.18	4.9e-3
F660	1070	0.10	5.5e-3
P30		0.063	4.1e-4
P100	54.3		
Ag100	48.0	3.0e-4	0.024
γ 100		0.060	2.11 ^e -3 (0.32)

A3 Statistiques effectuées sur les analyses d'images

A3.1 Ag30

statistique descriptive	sans cœur	avec cœur
Moyenne	23.7176	38.9517877
Erreur-type	0.9082988	0.50400076
Médiane	24.3078907	39.4131921
Mode	#N/A	#N/A
Écart-type	6.22698284	3.63440114
Variance de l'échantillon	38.7753153	13.2088716
Kurstosis (Coefficient d'aplatissement)	0.42674679	-0.55823659
Coefficient d'asymétrie	0.38946561	-0.26189423
Plage	29.1249854	14.6934562
Minimum	10.7532818	30.8541248
Maximum	39.8782672	45.547581
Somme	1114.7272	2025.49296
Nombre d'échantillons	47	52
Niveau de confiance (95.0%)	1.82831063	1.01182372

Test d'égalité des variances (F-Test)

	<i>sans cœur</i>	<i>avec cœur</i>
Moyenne	23.7176	38.9517877
Variance	38.7753153	13.2088716
Observations	47	52
Degré de liberté	46	51
F	2.93555093	
P(F<=f) unilatéral	0.00011733	
Valeur critique pour F (unilatéral)	1.60687816	

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances différentes

	<i>sans cœur</i>	<i>avec cœur</i>
Moyenne	23.7176	38.9517877
Variance	38.7753153	13.2088716
Observations	47	52
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	72	
Statistique t	-14.6657358	
P(T<=t) unilatéral	1.2798E-23	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.6662937	
P(T<=t) bilatéral	2.5596E-23	
Valeur critique de t (bilatéral)	1.99346354	

A3.2 Ag100

Les statistiques sont effectuées sur le log des diamètres des particules

statistique descriptive

	sans cœur	avec cœur
Moyenne	2.05675665	1.90629824
Erreur-type	0.02596143	0.00962803
Médiane	2.0197563	1.88131319
Mode	#N/A	1.82967729
Écart-type	0.10704172	0.11145252
Variance de l'échantillon	0.01145793	0.01242166
Kurtosis (Coefficient d'aplatissement)	-0.05053055	2.18423764
Coefficient d'asymétrie	0.69668903	0.65011116
Plage	0.40274699	0.83387547
Minimum	1.89395411	1.53321544
Maximum	2.29670111	2.36709091
Somme	34.9648631	255.443965
Nombre d'échantillons	17	134
Niveau de confiance (95.0%)	0.05503578	0.01904387

Test d'égalité des variances (F-Test)

	avec cœur	sans cœur
Moyenne	2.05675665	1.90629824
Variance	0.01145793	0.01242166
Observations	17	134
Degré de liberté	16	133
F	0.92241511	
P(F<=f) unilatéral	0.45461746	
Valeur critique pour F (unilatéral)	0.48681	

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances différentes

	avec cœur	sans cœur
Moyenne	2.04176012	1.90629824
Variance	0.00814368	0.01242166
Observations	16	134
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	21	
Statistique t	5.52248631	
P(T<=t) unilatéral	8.8246E-06	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.72074287	
P(T<=t) bilatéral	1.7649E-05	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.07961384	

A3.3 γ_{100}

Les statistiques sont effectuées sur le log des diamètres des particules

	<i>log sans cœur</i>	<i>log cœur</i>
Moyenne	1.838480224	1.939403066
Erreur-type	0.003219016	0.01044848
Médiane	1.836216849	1.93257489
Mode	1.844938794	#N/A

A3 Statistiques effectuées sur les analyses d'images

Écart-type	0.037951637	0.047880949
Variance de l'échantillon	0.001440327	0.002292585
Kurstosis (Coefficient d'aplatissement)	-0.125168673	1.664188729
Coefficient d'asymétrie	-0.325745902	-0.173584632
Plage	0.190631726	0.228258639
Minimum	1.720505719	1.815307926
Maximum	1.911137444	2.043566565
Somme	255.5487512	40.7274644
Nombre d'échantillons	139	21

Test d'égalité des variances (F-Test)

	<i>log sans cœur</i>	<i>log cœur</i>
Moyenne	1.838480224	1.946879503
Variance	0.001440327	0.003413151
Observations	139	22
Degré de liberté	138	21
F	0.421993307	
P(F<=f) unilatéral	0.001578344	
Valeur critique pour F (unilatéral)	0.612361301	

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances égales

	<i>log sans cœur</i>	<i>log cœur</i>
Moyenne	1.838480224	1.946879503
Variance	0.001440327	0.003413151
Observations	139	22
Variance pondérée	0.001700888	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	159	
Statistique t	-11.45497865	
P(T<=t) unilatéral	7.8225E-23	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.654493503	
P(T<=t) bilatéral	1.5645E-22	
Valeur critique de t (bilatéral)	1.974996177	

A4 Caractéristiques du sable d'Hostun (données du fournisseur)



SIKA
Une Société du Groupe SIFRACO
Centre de production Hostun
Quartier Les Merles 26730 Hostun

Tel : 04 75 05 81 00

Fax : 04 75 48 85 5

FICHE
TECHNIQUE
TYPE

Qualité : **HN34**

Composition chimique type

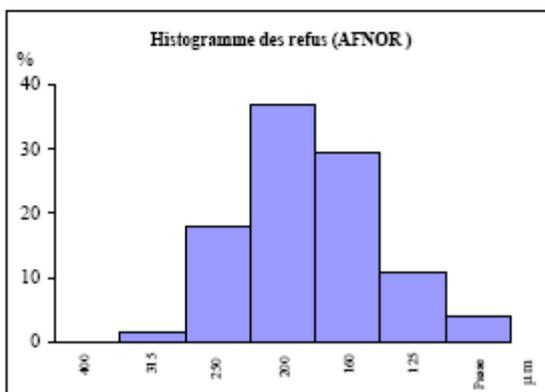
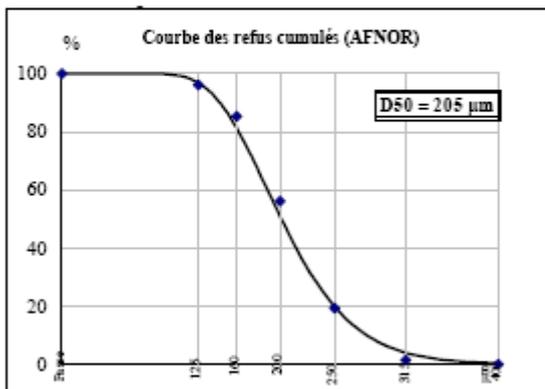
SiO ₂	sup. à	98,0 %
Fe ₂ O ₃	inf. à	0,15 %
Al ₂ O ₃	inf. à	1,0 %
K ₂ O	inf. à	0,7 %
CaO	inf. à	0,1 %

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7,5
densité apparente sable sec ("Prolabo") ...	1,35
perte au feu (à 1000°C)	maxi 0,15 %
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(% en masse - Valeurs indicatives)



TAMISAGE AFNOR

ouverture des mailles µm	refus cumulé %
> 315	1,5
> 250	19,4
> 200	56,1
> 160	85,4
> 125	96,0
passé	4,0

Classe µm	refus par tamis %
> 315 µm	1,5
315-250 µm	17,9
250-200 µm	36,8
200-160 µm	29,3
160-125 µm	10,6
< 125 µm	4,0

Ref : 2005-1

A5 Code pour le traitement d'image du milieu poreux

A5.1 Code Matlab : « nettoyage » des images

```

close all
clear all

A= imread('1A_BSE_C.tif');
B=A;
% binarisation
s=131;
A(A<s)=0;
A(A>=s)=255;

SE1 = strel('diamond',2);
SE3 = strel('disk',2);

AA = imfill(A,'holes');
AA1 = imerode(AA,SE1);
AA2 = imdilate(AA1,SE1);

figure(1)
subplot(3,2,1)
imshow(B); title('1) image brute')

subplot(3,2,2)
imshow(A); title('2) image binarisée')

subplot(3,2,3)
imshow(AA); title('3) filling')

subplot(3,2,4)
imshow(AA1);title('4) erode diamond')

subplot(3,2,5)
imshow(AA2);title('5) dilate diamond')

% enregistrer l'image finale en .tif non compressé:
imwrite(AA2, '1A_BSE_C_net.tif','Compression','none');

```

A5.2 Code Scilab : distribution de tailles des pores

```

function [tab3] = boucle(image)
Im=imread(image);
//Im=Im';
[NX,N]=size(Im);
NY=N+2;
for i=1:NX,           //boucle pour mettre des 1 dans la 1er et la derniere
colonne
    I(i,1)=1;
    I(i,NY)=1;
    for j=1:N,
        I(i,j+1)=Im(i,j);
    end
end

```

```
end

M=floor(N/2);
tab=zeros(NX,M);      //tableau résultat
for i=1:NX,
    z=0;
    k=0;
    for j=2:NY,
        if I(i,j)==0,
            z=z+1;
        else
            if I(i,j-1)==0,
                k=k+1;
                tab(i,k)=z;
                z=0;
            end
        end
    end
end

end

T=max(tab);
tab2=zeros(T,2);      //tableau 2 colonnes avec les tailles de pores
triées
for i=1:T
    tab2(i,1)=i;
end

for m=1:T
    for i=1:NX,
        for j=1:M,
            if tab(i,j)==m,
                tab2(m,2)=tab2(m,2)+1;
            end
        end
    end
end

tab3=zeros(T);
for i=1:T
    tab3(i,1)=i;
end
for i=1:T
    tab3(i,2)=tab2(i,2)*i;
end

plot(tab3(:,2))

endfunction
```

A6 Dispositif de mesure de la fluorescence en ligne

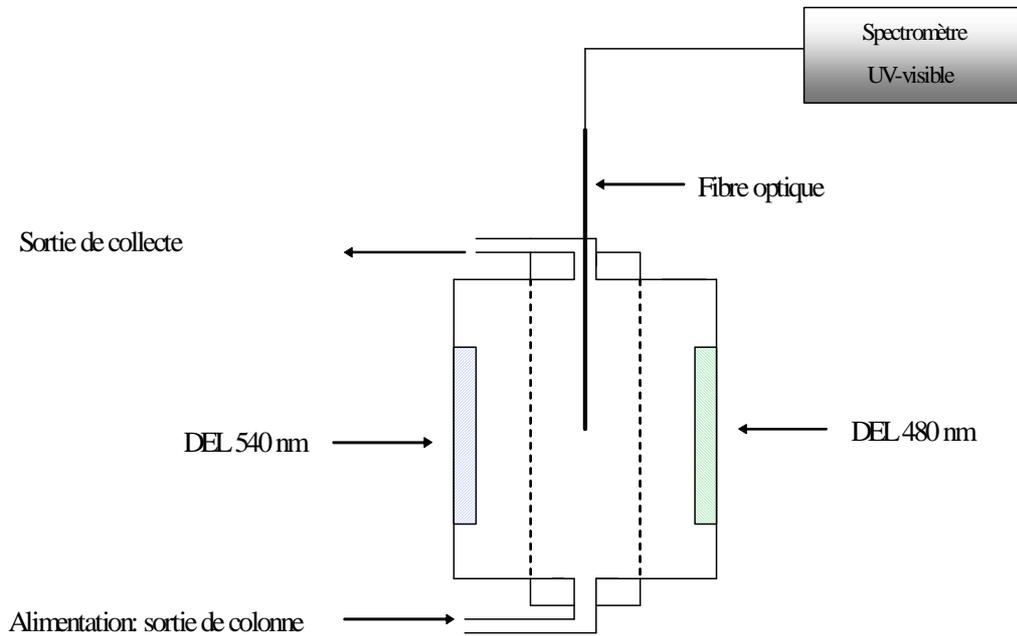


Figure 104 : Schéma de la cellule de mesure de fluorescence branchée en sortie de colonne. Les deux diodes électroluminescentes excitent le volume de l'échantillon puis le signal émis est transmis par la fibre optique au spectromètre.

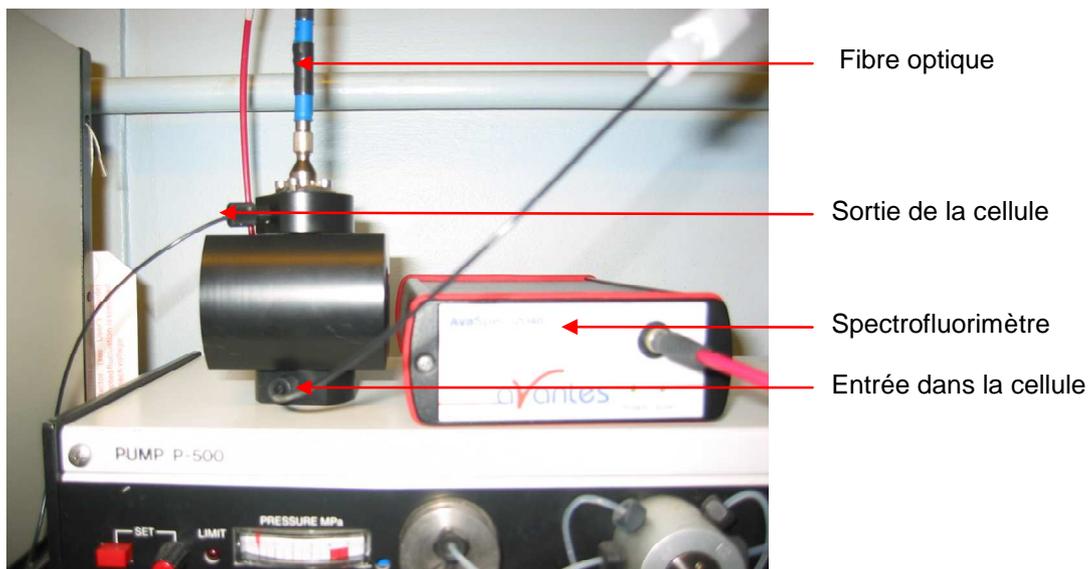


Figure 105 : Photographie de la cellule de mesure de fluorescence avec le cache noir.

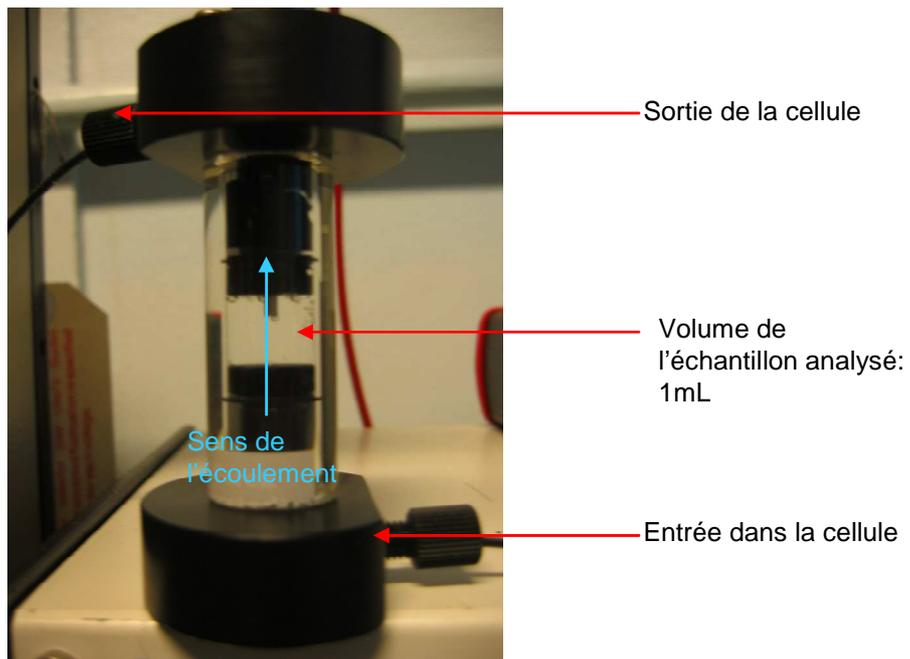


Figure 106 : Photographie de la cellule de mesure de fluorescence sans le cache noir.

A7 Modification du code source de Hydrus 1D

Le code source de Hydrus est disponible sur Internet à l'adresse <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-1d>. La version à jour au moment de l'écriture de cette thèse est la version 4.0.

Dans le fichier solute.for, ce qui est écrit en gras permet de définir une fonction de rétention qui prend en compte la saturation de sites de rétention qui sont répartis selon une fonction puissance le long de la colonne.

```
*      Calculate blocking coefficient for the attachment process

      subroutine Blocking(iPsi,SMax,psi,x,ss,Dc,SMax2)

      real Minf

      psi=1.
      if (iPsi.eq.1) then
        if(SMax.gt.0.) psi=1.-ss/SMax
      else if(iPsi.eq.2) then
        if(SMax.gt.0.) psi=max(ss**SMax,psi)
      else if(iPsi.eq.3) then
        Binf=1./SMax
        Sinf=.546
        Minf=Dc
        const=Sinf*Binf*ss
        if(ss.le.(0.8*SMax))
!      psi=1.-(4.*const)+(3.08*const**2.)+(1.4069*const**3.)
        if(ss.gt.(0.8*SMax))
!      psi=((1.-Binf*ss)**3.)/(2.*(Minf**2.)*(Binf**3.))
      else if(iPsi.eq.4) then
        if(SMax.gt.0..and.Dc.gt.0.) psi=((abs(x)+Dc)/Dc)**(-SMax)
else if(iPsi.eq.5) then
  if(SMax.gt.0..and.Dc.gt.0.) psi=((abs(x)+Dc)/Dc)**(-SMax)
  if(SMax2.gt.0.) psi=psi*(1.-ss/SMax2)
      end if

      return
      end
```

A8 Code pour analyse de sensibilité de DECODE 2

```

%function boucleSmax(v_min,v_max,n) % echelle log
function boucleSmax(v_min,v_max,inc) %echelle lineaire
% Les valeurs de Smax varient entre v_min et v_max
% n est le nombre de calculs a faire
% dat est le vecteur des valeurs de Smax à tester

n=abs((v_max-v_min)/inc)+1;
%inc=(log(v_max)-log(v_min))/(n);

for i=1:n
%dat(i)=v_min*10^((i-1)*inc);%echelle log
dat(i)=v_min+(i-1)*inc ; %echelle lineaire
end

for k=1:n

boucleC0(0.1,1,10,7200,dat(k),0.004);

end

```

```

function boucleC0(vmin,vmax,n,tau,valeur_Smax,valeur_ka) % echelle log
%function boucleC0(vmin,vmax,incr,tau,valeur_Smax) % echelle lineaire
% la fonction boucle lance le calcul pour differentes valeurs de Co. Les
% valeurs de Co varient entre vmin et vmax avec un increment incr
% n est le nombre de calculs a faire
% data est le vecteur des valeurs de Co à tester

%n=abs((vmax-vmin)/incr)+1;
incr=(log(vmax)-log(vmin))/n;

for i=1:n
data(i)=vmin*10^((i-1)*incr); %echelle log
%data(i)=vmin+(i-1)*incr; %echelle lin
end

%voici la boucle
%tableau 2colonnes avec les couples (Co,BM) pour chaque Co testé
for k=1:n
[A,B]=SB2(valeur_Smax,data(k),0.46,valeur_ka);
%fonction qui lance le calcul de Comsol, A est le tableau courbe de percée
%et B est le tableau profil de dépôt.
[p,m]=size(A);
[r,t]=size(B);

aire=0;
%calcul du BM, méthode rectangle pour l'intégration
for l=2:p,
a=0.5*(A(l,2)+A(l-1,2))*(A(l,1)-A(l-1,1));
aire=aire+a;
end
BM=aire/(data(k)*tau);
tab(k,1)=data(k);
tab(k,2)=BM;

```

```
%écriture des n fichiers courbes de percée
fid =
fopen(sprintf('perc_Co=%d_Smax=%d_k=%f.txt',data(k),valeur_Smax,valeur_ka),
'w');
for i=1:p
    fprintf(fid,'%f\t',A(i,1));
    fprintf(fid,'%f\n',A(i,2));
end
fclose(fid);

%écriture des n fichiers profil
fid =
fopen(sprintf('profil_Co=%f_Smax=%d_k=%d.txt',data(k),valeur_Smax,valeur_ka),
'w');
for i=1:r
    fprintf(fid,'%f\t',B(i,1));
    fprintf(fid,'%f\n',B(i,2));
end
fclose(fid);

end
% écriture du fichier bilan :tableau 2colonnes avec les couples (Co,BM)
% pour chaque Co testé
fid2=fopen(sprintf('bilan_Smax=%d_k=%d.txt',valeur_Smax,valeur_ka), 'w');
for q=1:n
    fprintf(fid2,'%f\t',tab(q,1));
    fprintf(fid2,'%f\n',tab(q,2));
end
fclose(fid2);

end
```

A9 Code pour optimisation des paramètres S_{max} et k_d avec DECODE 2

```
function [estimates] = fitcurve(R, valeur_init)
%R un tableau de 2 colonnes avec les Co expérimentaux (colonne 1) et les
%BM expérimentaux correspondant (colonne2), valeur_init sont les valeurs
initiales des paramètres à caler
%La fonction fitcurve fait appel à la fonction fminsearch.
estimates = fminsearch(@fun, valeur_init);
    function [sse, FittedBM] = fun(params)
        %fittedBM est calculé avec Cmsol et depend du parametre à caler
        % sse est la somme de l'erreur au carré entre les BM calculés avec
        %Cmsol et ceux mesurés expérimentalement
        valeur_Smax = params(1);
        valeur_ka = params(2);
        [n,m]=size(R);
        for i=1:n
            FittedBM(i)=SB2_bis(valeur_Smax,R(i,1),0.46,valeur_ka);
        %la fonction SB2_bis lance le calcul Cmsol et donne le bilan de masse de
        %la courbe de percée calculée. Les arguments de cette fonction sont Smax
        %(saturation des sites), Co (concentration d'injection), bêta (coefficient
        %de forme straining) et k (coefficient de dépôt)
        end
        ErrorVector = FittedBM' - R(:,2);
        sse = sum(ErrorVector .^ 2);
    end
end
```