



**HAL**  
open science

# Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans l'environnement

Izzeddine Sameut Bouhaik

► **To cite this version:**

Izzeddine Sameut Bouhaik. Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans l'environnement. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2014. Français. NNT : 2014ORLE2003 . tel-01062205

**HAL Id: tel-01062205**

**<https://theses.hal.science/tel-01062205v1>**

Submitted on 9 Sep 2014

**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.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

**ÉCOLE DOCTORALE 552**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Bureau de Recherches Géologiques et Minières BRGM

**THÈSE** présentée par :

**Izzeddine SAMEUT BOUHAIK**

Soutenue le : **13 février 2014**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique et Chimie de l'Environnement

## **Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans l'Environnement**

**Président du jury**  
**Marc Benedetti**

Professeur, Université Paris Diderot, Paris

**Rapporteurs :**  
**Mark Wiesner**  
**Jérôme Rose**

Professeur, Duke University, NC, USA  
Directeur de Recherche, CEREGE, Aix-en-Provence

**Examineurs :**  
**Nicolas Spycher**

Chercheur senior, Lawrence Berkeley National  
Laboratory, CA, USA

**Jérôme Duval**

Directeur de Recherche, CNRS, Nancy

**Directeur de thèse :**  
**Lionel Mercury**

Professeur, ISTO/CNRS, Orléans

**Co-Encadrant de thèse :**

**Mohamed Azaroual** Ingénieur-chercheur, BRGM, Orléans





## Remerciements

*Ce travail de thèse, présenté à l'université d'Orléans, a été réalisé au sein du Bureau de Recherches Géologiques et Minières BRGM avec l'unité Biologie, Géochimie et Environnement (BGE). Il a été achevé grâce au soutien financier de la cellule Carnot-BRGM et de la Région Centre que je tiens tout d'abord à les remercier tous comme je remercie le Labex Voltaire qui a facilité l'achèvement de ce projet de thèse en accordant une prolongation de mon contrat de 6 mois.*

*À mes directeurs de thèse, Mr Lionel Mercury et Mr Mohamed Azaroual, d'avoir me donner la chance de faire cette thèse. Je tiens également à remercier Mr Philippe Leroy, Mr Patrick Olivier et Mr Adil Sbai qui m'ont accompagné durant cette thèse ;*

*Mes remerciements vont aussi à Mr Mark Wiesner et Mr Jérôme Rose qui ont accepté de rapporter ce travail. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à Mr Nicolas Spycher et Mr Marc Benedetti de m'avoir honoré d'accepter de faire part de mon jury de thèse et d'évaluer mon travail ;*

*À Mlle Hayet Fersadou et Mr Kamtchueng Toko qui m'ont beaucoup aidé dans ce travail, sans oublier les autres thésards de l'unité BGE. Et un très grand remerciement à mes très chers parents, mes nobles frères et mes gentilles sœurs pour leur soutien, leurs encouragements et leur amour qui m'ont toujours donné la force d'avancer ;*

*Et il y a de la place à ceux que je n'ai pas cités ;*

*Merci*

## Résumé :

Au cours des dernières années, l'utilisation intensive de nanoparticules (NPs) dans les produits de consommation et les différentes applications environnementales augmente le risque de leur dissémination dans les milieux naturels. Cela suscite beaucoup d'inquiétude quant à leur toxicité pour les êtres vivants exposés à ce type de particules et à leurs impacts sur les milieux naturels. Ainsi, il est important de mieux comprendre le comportement de ces matériaux et leur devenir dans les sols et les aquifères. Cependant, les mécanismes de transfert réactif des NPs dans les milieux aqueux sont encore mal connus pour pouvoir simuler leur transfert et ainsi maîtriser leur devenir dans l'environnement. Il est avéré que ce sont les phénomènes physiques et physico-chimiques des interfaces qui sont les paramètres majeurs qui contrôlent la réactivité et le transfert des NPs. Le transport réactif des NPs en milieu poreux regroupe trois principaux processus : l'agrégation, le dépôt et le transport des NPs. Le système réel est caractérisé par la complexité et l'interdépendance de ces trois processus. En plus, ces derniers ne possèdent pas forcément la même échelle propre d'étude ou de modélisation. Cela explique la difficulté majeure pour décrire simultanément tous ces processus couplés et interdépendants dans un seul modèle aisément utilisable.

Au départ, nous avons simplifié ce système en séparant les différents processus. Ensuite, nous résolvons le problème d'échelle, par l'approche d'homogénéisation ou par l'approche multi-échelles. La séparation du problème, en plusieurs processus et sur plusieurs échelles d'espace, facilite la résolution numérique et la compréhension des processus élémentaires. Dans cette étude, une approche multi-échelles a été développée pour modéliser ces trois processus (l'agrégation, le dépôt et le transport des NPs), chacun dans sa propre échelle. Nous avons considéré deux échelles de taille, l'échelle microscopique ou d'interface (nanométrique), et l'échelle mésoscopique correspondant à la taille des pores (micrométrique). A l'échelle microscopique, les processus d'agrégation et de dépôt ont été modélisés, de manière similaire, avec la théorie DLVO. Les propriétés électrostatiques de surface des NPs ou de la roche sont décrites par un modèle de complexation de surface développé sous PhreeqC. Ce modèle d'interface est testé pour deux types de matériaux, le titane pour les NPs et la silice pour la roche. A l'échelle mésoscopique, le dépôt est quantifié par la théorie classique de la filtration (CFT : *Classical Filtration Theory*) dans la phase initiale où le filtre est propre. Le processus de transport a été simulé par un modèle de réseau de pores (PNM : *Pore Network Model*) à l'échelle mésoscopique. Ce modèle de transport est couplé avec le modèle d'agrégation-dépôt et indirectement avec le modèle de complexation de surface en un seul modèle appelé ***PhreeqC Pore Network Transport (PPNT1.0)***.

Nous avons montré dans cette thèse que la théorie DLVO est capable de décrire avec succès le processus d'agrégation des NPs de titane en utilisant des données de la littérature acquises lors d'expériences en batch. Avec ces données, nous avons ajusté les paramètres de

notre modèle d'agrégation-dépôt (le rayon effectif des NPs, la constante de Hamaker et la distance minimale d'approche). Les mêmes paramètres sont utilisés dans l'estimation du dépôt des NPs sur la surface du filtre. L'énergie d'interaction entre les NPs en suspension et les NPs déjà déposées est modélisée de la même manière que l'agrégation. La modélisation couplée des processus d'agrégation et de dépôt permet d'expliquer la compétition entre les interactions NP-surface (dépôt hétérogène) et les interactions NP-NP (dépôt homogène) lors de la deuxième phase de dépôt. La définition des domaines favorables et défavorables pour chaque processus nous permet de prédire les autres mécanismes (*Ripening*, *Blocking*..... etc) impliqués dans le dépôt. Le couplage des modèles d'agrégation/dépôt et de transport permet également de prédire l'évolution des paramètres hydrodynamiques du milieu (porosité et perméabilité) durant le transport. Le comportement de ces paramètres est fortement lié au taux de dépôt dans les pores ou les jonctions porales et à la nature du mécanisme impliqué. Enfin, les problèmes d'hétérogénéité physicochimique ou géométrique ont également une importance capitale.

Dans l'avenir, le modèle PPNT1.0 pourrait être étendu à d'autres domaines d'étude. Ainsi, l'utilisation de ce modèle pour décrire d'autres types de matériaux que la silice et le titane permettrait d'étudier les milieux hétérogènes tels que les mélanges argile-sable. Cet objectif demanderait un couplage interactif, « dans les deux sens », entre le modèle PNM et le code géochimique (PhreeqC). De plus, l'extension de la portée spatiale de ce modèle nous permettrait d'interpréter les résultats expérimentaux acquis en colonne ou à l'échelle d'un pilote.

Finalement, la modélisation de l'évolution de la taille de NPs, par agrégation, simultanément avec le modèle de transport-dépôt apparaît comme un outil d'approfondissement pour l'analyse et la compréhension des systèmes réels connus pour leur complexité.

## Abstract

In recent years, the extensive use of nanoparticles (NPs) in manufactured products or different environmental applications increases the risk of hazardous release of pollution into the natural environment. This raises many concerns about their toxicity to living beings exposed to such particles. Thus, it is important to understand the behavior of these materials and their fate in soils and aquifers. However, the mechanisms of reactive transfer of NPs in porous media are still poorly understood and so unable to simulate the reactive transfer and thus to help understanding what control their fate in the environment. There is evidence that it is the physical and physico-chemical phenomena which are the major parameters that control the reactivity and the transfer of NPs. Reactive transport of NPs in porous media involves three main processes: aggregation, deposition and transport of NPs. The natural system is characterized by the complexity and interdependence of these three processes. In addition, these processes do not necessarily have the same study or modeling scale. This explains the extreme difficulty to describe simultaneously all these interdependent processes in one easy-to-handle numerical model.

We have simplified the system by separating the different processes. Then, we solve the problem of scale by the homogenization or the multi-scale approach. Dividing the initial problem into different processes on different scales facilitates the numerical solution and the understanding of each process separately. In this study, a multi-scale approach has been developed to model, each mechanism at its own scale. We considered two modeling scales, the microscopic or interfacial scale (nanometric scale), and the mesoscopic scale (micrometric scale). At the microscopic scale, the processes of aggregation and deposition have been modeled in a similar manner with the DLVO theory. Surface electrostatic properties of NPs and rocks are described by a surface complexation model implemented in geochemical modeling program (PHREEQC). This surface complexation model was tested for two types of materials, titanium and silica. At the mesoscopic scale, the deposition is quantified by the classic filtration theory (CFT) in the initial phase when the filter is clean. The transport of NPs in porous media was simulated by a pore network model (PNM) at the mesoscopic scale. This transport model was coupled with the deposition-aggregation model and also indirectly with the surface complexation model. These three models are coupled in a single model called: ***PhreeqC Pore Network Transport (PPNT1.0)***.

We have shown that the DLVO theory is able to describe accurately the aggregation process using literature batch data. With these experimental data, we adjusted the parameters of our aggregation-deposition model (the effective interaction radius of NPs, the Hamaker constant and the minimum separation distance). The same parameters are used in the estimation of the

deposition of NPs. The interaction energy between suspended and deposited NPs is modeled in a similar way as for the aggregation process. The modeling of aggregation and deposition processes simultaneously explains the competition between NP-surface interactions (heterogeneous deposition) and NP-NP interactions (homogeneous deposition) in the second phase of deposition. The definition of favorable and unfavorable areas for each process allows us to predict the occurrence of other mechanisms (Ripening, Blocking ..... etc.) involved in the deposition process. The coupling of aggregation-deposition and transport model allows us to describe the long-term evolution of the macroscopic hydrodynamic parameters of the porous medium such as its porosity and permeability. The behavior of these parameters is strongly related to the rate of deposition in the pores and pore throats, and the nature of the involved mechanisms in deposition. On the other hand, the physicochemical or geometrical heterogeneity problems are vitally important in this thesis.

In the future, the PPNT1.0 model could be extended along many directions. Thus, the use of this model to describe other types of materials (other than silica and titanium) would allow studying heterogeneous media such as clay-sand mixtures. This goal would require an interactive (in two directions) coupling between the PNM model and another geochemical modeling program (like PhreeqC). In addition, the extension of the spatial scale of this model would allow us to interpret the experimental results gathered from laboratory-scale columns or from a pilot-scale field tests. Eventually, modeling the evolution of NPs size by aggregation, simultaneously with the transport-deposition model, offers a better understanding behavior of the natural systems known by their complexities.



« Si j'ai vu plus loin que les autres, c'est en montant sur les épaules de géants. »  
Isaac Newton

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents*

*A mes frères et sœurs*

*A tous mes professeurs*

*A tous mes amis et proches*

## SOMMAIRE

SOMMAIRE .....	9
LISTE DES FIGURES .....	13
LISTE DES TABLEAUX.....	16
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II : NOTIONS GENERALES SUR LES NANOPARTICULES .....</b>	<b>21</b>
<b>A - INTRODUCTION .....</b>	<b>21</b>
<b>B - NANOPARTICULE, DEFINITION ET PROPRIETES.....</b>	<b>24</b>
II.1 DEFINITION .....	24
II.2 PROPRIETES DES NANOPARTICULES .....	24
II.2.1 Effet quantique.....	24
II.2.2 Effets de surface .....	25
II.2.3 Propriétés physiques.....	25
II.2.4 Propriétés chimiques .....	25
II.2.4.1 Réactivité catalytique.....	26
II.2.4.2 Propriétés photocatalytiques .....	26
II.2.4.2 Adsorption .....	26
<b>C - AGREGAT, FORMATION ET PROPRIETES .....</b>	<b>27</b>
II.3 DEFINITION .....	27
II.4 PROCESSUS DE FORMATION .....	28
II.4.1 Les NPs en suspension .....	28
II.4.2 Stabilité d'une suspension de NPs .....	28
II.4.3 La cinétique de l'agrégation.....	31
II.4.3.1 Mécanismes de collision .....	32
II.4.3.2 Efficacité de collision .....	34
II.5 LES FACTEURS INFLUENÇANT LA STABILITE.....	36
II.5.1 La force ionique .....	36
II.5.2 Le pH.....	38
II.5.3 La matière organique .....	39
II.6 STRUCTURE ET PROPRIETES DES AGREGATS.....	40
<b>D - MILIEU POREUX.....</b>	<b>41</b>
II.7 LA NOTION D'ÉCHELLE.....	41
II.7.1 L'échelle de l'interface (microscopique) .....	42
II.7.2 L'échelle du pore (mésoscopique) .....	42
II.7.3 L'échelle macroscopique.....	42
II.8 LES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES.....	42
II.8.1 La porosité.....	42
II.8.2 Perméabilité .....	43
<b>E - CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE III : METHODES ET APPROCHES UTILISEES .....</b>	<b>45</b>
<b>A - LES PROCESSUS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE .....</b>	<b>45</b>
III.1 Interaction NP-Eau .....	45
III.1.1 Interface solide-liquide .....	45

III.1.2 Origine de la charge de surface .....	45
III.1.3 Processus de protonation-déprotonation .....	46
III.1.4 Les modèles de complexation de surface MCS .....	48
i) Les modèles classiques 1-pKa et 2-pKa.....	48
ii) Le modèle CD-MUSIC.....	49
III.1.5 Modèles électrostatiques.....	50
i) Modèle à capacité constante CCM (Helmholtz) .....	50
ii) Modèle de couche diffuse EDL.....	50
iii) Modèle basique de Stern BSM .....	51
iv) Modèle de triple couche TLM .....	51
III.1.6 Modélisation de la charge de surface.....	53
III.2 INTERACTION NP-NP (AGREGATION) .....	54
III.2.1 La portée des forces d'interaction .....	54
III.2.2 Relation de conversion.....	55
III.2.2.1 Approximation de Derjaguin DA.....	55
III.2.2.2 Intégrale de surface élémentaire SEI.....	57
III.2.3 Théorie DLVO.....	57
III.2.3.1 Les principes de la théorie DLVO .....	57
III.2.3.2 Interaction à des courtes distances .....	61
i) La force de Van Der Waals VDW .....	61
ii) La force électrostatique EDL .....	63
III.2.4 Les limites de la théorie DLVO.....	65
III.2.5 La théorie DLVO étendue (XDLVO).....	66
<b>B - LES PROCESSUS A L'ECHELLE MESOSCOPIQUE .....</b>	<b>68</b>
III.3 TRANSPORT DU FLUIDE.....	68
III.4 TRANSPORT-REACTIF DES NPS .....	70
III.4.1 Les différentes approches pour décrire le transport .....	70
III.4.1.1 Empirique (macroscopique).....	70
III.4.1.2 Analyse de la trajectoire (microscopique).....	71
III.4.1.3 Stochastiques.....	71
III.4.1.4 Réseau de pores .....	72
III.4.2 Positionnement par rapport à ces approches.....	72
III.5 LA BASE THEORIQUE DU MODELE PPNT.....	73
III.5.1 Transport du fluide .....	74
III.5.2 Transport du soluté .....	74
III.5.3 Le transport des NPs.....	75
III.5.3.1 Approche microscopique ou Lagrangienne.....	75
III.5.3.2 Approche macroscopique ou Eulerienne .....	75
III.5.3.3 L'équation d'advection diffusion 1D.....	76
III.5.4 Le dépôt des NPs .....	77
i) L'équilibre instantané entre les deux phases : .....	77
ii) La cinétique d'attachement et de détachement : .....	78
III.5.5 La théorie classique de la filtration .....	79
III.5.6 Les limites de la théorie CFT.....	83
III.5.6.1 La dynamique de dépôt.....	84
i) Le mécanisme de Blocking .....	84
ii) Le mécanisme de Streaming .....	85
iii) Le mécanisme de Ripening.....	85
iv) Le mécanisme de colmatage (Clogging) .....	85
v) Modélisation avec le modèle PPNT1.0 .....	86
III.5.6.2 L'hétérogénéité .....	87
i) L'hétérogénéité physicochimique.....	87

ii) L'hétérogénéité géométrique .....	88
iii) Les modèles existants.....	88
iv) Modélisation avec le modèle PPNT1.0 .....	89
III.5.6.3 L'interaction entre les processus .....	91
i) Modèles existants.....	91
ii) Modélisation avec le modèle PPNT1.0 .....	92
III.6 SCHEMA NUMERIQUE DU MODELE PPNT .....	93
<b>C - CONCLUSION.....</b>	<b>95</b>
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>97</b>
<b>A - ECHELLE MICROSCOPIQUE, AGREGATION ET DEPOT DES NPS.....</b>	<b>97</b>
IV.1 L'AGREGATION : INTERACTION NP-NP .....	97
IV.1.1 Modélisation du potentiel zêta .....	97
IV.1.2 Les approches de modélisation de l'énergie électrostatique.....	103
IV.1.3 La Constante de Hamaker.....	104
IV.1.4 Influence du rayon des particules.....	106
IV.1.5 Modélisation de la cinétique d'agrégation.....	109
IV.2 LE DEPOT DES NPS.....	111
IV.2.1 Le potentiel zêta .....	111
IV.2.2 Modélisation du dépôt de NPs.....	112
IV.2.5 Limites et mode de couplage .....	115
IV.2.5.1 Limites de modèle .....	115
IV.2.5.2 Couplage de PhreeqC avec le PNM .....	117
<b>B - ECHELLE MESOSCOPIQUE : TRANSPORT-REACTIF DES NPS.....</b>	<b>119</b>
IV.3 DIMENSIONNEMENT DU MODELE PPNT.....	119
IV.4 MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE DEPOT.....	120
IV.5 MODELISATION DE L'HETEROGENEITE .....	125
IV.5.1 Hétérogénéité physicochimique.....	125
IV.5.2 Hétérogénéité géométrique .....	127
IV.6 MODELISATION DE L'INTERACTION ENTRE LES PROCESSUS .....	133
IV.6.1 interaction mutuelle dépôt-transport .....	133
IV.6.2 L'effet de l'agrégation sur le transport-dépôt .....	135
IV.7 COMPARAISON ENTRE LE MODELE PPNT ET LES AUTRES MODELES .....	138
<b>C - ECHELLE MACROSCOPIQUE, LES ESSAIS EN COLONNE.....</b>	<b>143</b>
IV-8 PERSPECTIVES .....	147
<b>D - CONCLUSION .....</b>	<b>149</b>
<b>CHAPITRE V : CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>151</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>155</b>
<b>LES ANNEXES.....</b>	<b>179</b>
ANNEXE I : CLASSIFICATION ET APPLICATION DES NPS.....	180
ANNEXE II : LES FORCES D'INTERACTION INTERFACIALES .....	181
AII.1 LES FORCE DLVO .....	181
AII.1.1 La force de Van der Waals.....	181
AII.1.1.1 Interaction entre les atomes .....	181
AII.1.1.1.1 Les forces d'orientation ou force de Keesom-van der Waals .....	181
AII.1.1.1.2 Les forces d'induction ou forces de Debye-van der Waals .....	181

All.1.1.1.3. Les forces de dispersion ou force de London-van der Waals .....	182
All.1.1.2 Effet de retard .....	183
All.1.1.3 Interaction entre les particules et les surfaces .....	183
II.1.1.3.1 Approche de Hamaker-De Boer .....	184
All.1.1.3.1.1 Interaction plan-plan .....	184
All.1.1.3.1.2 Interaction sphère-plan .....	185
All.1.1.3.1.3. Interaction sphère-sphère .....	185
All.1.1.3.1.3.4 Interaction dans un autre milieu (non vide) .....	186
All.1.1.3.2 Approche de Lifshitz .....	187
All.1.2 <i>Force électrostatique</i> .....	188
All.1.2.1 Interaction entre des particules et des surfaces .....	191
All.1.2.1.1 Interaction plan-plan .....	191
All.1.2.1.2 Interaction sphère-sphère .....	192
All.1.2.1.3 Interaction sphère-plan .....	193
All.1.2.2 Interactions en utilisant l'approche SEI .....	195
All.2 LES FORCES NON-DLVO .....	197
All.2.1 <i>Forces de Born</i> .....	197
All.2.1.1 Potentiel de sphère dure .....	198
All.2.1.2 Potentiel à décroissance exponentielle .....	198
All.2.1.3 Potentiel à loi inverse d'une puissance entière .....	198
All.2.1.4 Potentiel de Lennard-Jones <i>m-n</i> .....	198
All.2.1.5 Interaction entre les particules et les surfaces .....	199
All.2.2 <i>Interaction polaire</i> .....	200
All.2.2.1 Les forces hydrophiles .....	201
All.2.2.2 Les forces hydrophobes .....	201
All.2.3 <i>Les forces liées à la présence de la matière organique</i> .....	203
All.2.3.1 Force stérique répulsive .....	203
All.2.3.2 Les forces d'approximation .....	203
ANNEXE III : ARTICLE .....	205

## LISTE DES FIGURES

Figure II-1: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules (Sanhes, 2008). .....	29
Figure II-2: Représentation schématique de la stabilisation stérique des nanoparticules par des polymères (Sanhes, 2008). .....	30
Figure II-3: Représentation schématique d'une nanoparticule entourée par une couche de polymère adsorbé en surface et d'une couche diffuse constituée majoritairement de contre-ions à faible et haute salinité (Brant et al., 2007). .....	30
Figure II-4: Représentation schématique de la collision orthocinétique due à la formation d'un gradient de vitesse. ....	33
Figure II-5: Variation de la constante de stabilité W en fonction de la concentration en sel suivant une échelle log-log (Elimelech et al., 1995). .....	37
Figure II-6: Adsorption de la matière organique en surface des NPs avec différents taux d'adsorption a) faible, b) moyen, c) fort (Santander-Ortega et al., 2006). .....	39
Figure II-7: Evolution de la porosité du milieu en fonction du volume de l'échantillon. ....	43
Figure III-1: Hydrolyse de la surface d'une particule. Des groupements hydroxyles (>M-OH) apparaissent à la surface à cause de l'hydrolyse de la surface des particules. ....	46
Figure III-2: Le caractère amphotère des oxydes métalliques. ....	47
Figure III-3: Représentation schématique de complexe des sphères internes et externes dans le cas de l'adsorption du sélénium sur une surface de goethite (Cremel, 2007). .....	48
Figure III-4: Représentation schématique des quatre modèle de complexation de surface CCM(a) DLM (b) BSM(c) etTLM (d) (Durin, 2006). .....	52
Figure III-5: Représentation schématique des modèles TPM et ESM utilisés dans l'étude pour caractériser les propriétés électrochimiques du dioxyde de titane (Leroy et al., 2011). .....	53
Figure III-6: Schéma du principe de conversion par l'approche de Derjaguin DA (Kihira et Matijevic 1992). .....	55
Figure III-7: Variation de l'énergie total (en noir) en fonction de la distance inter-particulaire. Avec l'énergie de Van Der Waals (en vert), l'énergie électrostatique (en bleu), (Tourbin, 2006; Ruiz, 2009). .....	59
Figure III-8: Chevauchement entre les doubles couches de deux particules chargées (Ohshima, 2010). .....	61
Figure III-9: Comparaison entre le profil de l'énergie d'interaction totale en fonction de la distance de séparation pour les deux théories DLVO et XDLVO (Saleh et al., 2008). .....	67
Figure III-10: Changement d'échelle par la méthode de prise de volume moyen (Quintard et Whitaker, 1994). .....	69
Figure III-11: Représentation schématique d'un réseau de pores structuré. ....	74
Figure III-12: Schéma représentatif de la remobilisation d'une NP déposée en surface (Brant et al., 2007). .....	78

Figure III-13: Schéma représentatif du modèle sphere-in-cell (Brant et al., 2007). .....	82
Figure III-14: Schéma représentatif de la compétition entre le dépôt hétérogène et le dépôt homogène. ....	86
Figure III-15: Ressemblance entre le modèle SC de dépôt(Johnson et al., 2007b) et le modèle PNM. ....	90
Figure III-16: Le choix de la maille dans le modèle SC (Johnson et al., 2007b SI). ....	90
Figure III-17: Schéma explicatif du mode de couplage entre les différents modules composant le modèle PPNT1.0.....	94
Figure IV-1: Potentiel zéta ( $\zeta$ ) calculé par deux modèles de complexation de surface électrostatiques. Comparaison entre le modèle électrostatique ESM et le modèle TPM. ....	98
Figure IV-2: Schéma représentatif de la triple couche électrique du TiO <sub>2</sub> suivant le modèle ESM.....	99
Figure IV-3: L'effet des conditions chimiques du milieu sur le potentiel zéta de TiO <sub>2</sub> .....	100
Figure IV-4: Le potentiel zéta en fonction du pH pour différentes valeurs de la capacitance C <sub>2</sub> . ....	101
Figure IV-5: Le potentiel zéta en fonction du pH pour différentes valeurs de log (k <sub>2</sub> ).....	101
Figure IV-6: Comparaison entre le potentiel zéta prédit par notre modèle ESM (lignes) et les données expérimentales (symboles) de Snoswell et al. (2005) (solution de KCl, Sameut et al., 2013). ....	103
Figure IV-7: La variation du coefficient de stabilité (W) en fonction de la force ionique suivant les trois approches CPA, LSA et CCA. ....	104
Figure IV-8: L'effet de la constante de Hamaker sur l'énergie totale d'agrégation pour des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> de rayon égal à 60 nm.....	105
Figure IV-9: L'effet de la constante de Hamaker sur la cinétique d'agrégation pour des NPs de TiO <sub>2</sub> de rayon égal à 30 nm.....	106
Figure IV-10: L'effet de la taille de particule (TiO <sub>2</sub> ) sur l'énergie d'interaction à une force ionique de 10 mM, pH=7.5 et pour une constante de Hamaker de 6.10 <sup>-20</sup> J. ....	107
Figure IV-11: L'effet de la taille de la particule sur le coefficient de stabilité à pH=6.7. ....	108
Figure IV-12: Reproduction des courbes de la cinétique d'agrégation des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> par les deux approches DA et SEI (Sameut et al., 2013).....	110
Figure IV-13: L'évolution du potentiel zéta de SiO <sub>2</sub> en fonction du pH et de la force ionique.....	112
Figure IV-14: Le profil de l'énergie d'interaction totale normalisée (Q <sub>tot</sub> /KT) pour l'interaction TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Agg ; agrégation) et l'interaction TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (Dep ; dépôt) à une force ionique de 10 mM NaCl et avec différents pHs (6.4, 6.7 et 8.4). ....	113
Figure IV-15: La cinétique de d'agrégation (TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) et de dépôt (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ) comparé aux données expérimentales de Snoswell et al. (2005). ....	114
Figure IV-16: La distribution du volume poral dans le réseau PNM. ....	120
Figure IV-17: La quantité de NPs déposées (μg) dans les pores, dans les jonctions et total avec compétition (a) et sans compétition (b) à pH=6 et une force unique IS=30 mM. ....	121

Figure IV-18: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction de temps (s), avec compétition à $\text{pH}=6$ et $\text{IS}=2$ mM. ....	122
Figure IV-19: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et en total en fonction du temps (s) avec compétition à $\text{pH}=6.3$ et $\text{IS}=30$ mM (a) et 200 mM (b). ....	124
Figure IV-20: Visualisation de la distribution de la concentration de sel KCl (a) et des NPs de $\text{TiO}_2$ en suspension en $\text{kg m}^{-3}$ (b). ....	126
Figure IV-21: Visualisation de la distribution du dépôt dans les pores (a) et les jonctions porales (b). ....	127
Figure IV-22: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total suivant les tests 1 (a) et 2 (b) avec le modèle SIC. ....	129
Figure IV-23: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total suivant le test 3 (a) et le test 4 (b) avec les modèles SIC et SC respectivement. ....	131
Figure IV-24: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction du temps (s) avec l'effet de dépôt (a) et sans effet de dépôt (b) sur le transport. ....	134
Figure IV-25: L'évolution de la porosité dans les pores, dans les jonctions et de la porosité totale en fonction de temps (s) avec l'effet du dépôt sur le transport. ....	135
Figure IV-26: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction de temps (s), avec l'effet de l'agrégation (a) et sans l'effet d'agrégation (b). ....	136
Figure IV-27: Les effets coopératifs et compétitifs des processus de ripening et d'agrégation à $\text{pH}=6.3$ et $\text{IS}=10^{-1}$ M (a) et le dépôt total, dans les pores et les jonctions en présence de ces deux processus (b) avec un temps de 120 min. ....	141
Figure IV-28: Les courbes de percolation des NPs de titane dans une colonne de sable à différentes forces ioniques (a) et à différents pHs (b), obtenues par Solovitch et al., (2010). ....	144
Figure IV-29: Les courbes de percolation des NPs de dioxyde de titane dans une colonne de sable obtenues par Olivier et al ( $\text{pH}=8$ et $\text{IS}=10^{-3}$ M $\text{CaCl}_2$ ). ....	146
Figure All-1: Schéma représentative des trois zones selon l'approche LSA (Bell et al., 1970). ....	191
Figure All-2: Schéma de l'interaction sphère-sphère selon l'approche SEI (Sameut et al., 2013). ....	195
Figure All-3: Les différentes structures de la couche d'eau dans l'hydratation des surfaces et des ions (Prakash et al., 2009). ....	201
Figure All-4: Le processus d'approximation chez les nanoparticules. ....	204



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Effet de la taille de la nanoparticule d'oxyde de titane "TiO <sub>2</sub> " et de la maghémite "Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> " sur le point de charge nulle pH <sub>PZC</sub> (Température T = 25°C et Pression P = 1 bar). .....	38
Tableau II-2: L'effet de la nature chimique de la nanoparticule sur le point de charge nulle moyen pH <sub>PZC</sub> (T = 25°C et P = 1 bar). .....	38
Tableau IV-1: La dynamique de dépôt en fonction de la variation des conditions physico-chimiques.....	123
Tableau IV-2: Caractérisation du transport et du dépôt suivant les quatre modèles. ....	132
Tableau IV-3: L'effet de l'agrégation sur les paramètres de transport et de dépôt. ....	137
Tableau IV-4: Les relations de couplage entre les différents processus. ....	140
Tableau AI-1: Les différentes familles chimiques des NPs et leurs applications. ....	180
Tableau AII-1: Les formules de l'énergie d'interaction dans les différents cas possibles. ....	194

## Chapitre I : Introduction générale

Les nanoparticules (NPs) manufacturées sont largement utilisées dans toutes sortes d'applications quotidiennes même si leur comportement et leur devenir dans le milieu naturel sont encore très mal connus. Elles sont ainsi utilisées dans de multiples domaines tels que les textiles, les emballages, les peintures et les produits cosmétiques (Ju-Nam et Lead, 2008; Lopez-Serrano et al., 2014). Les NPs possèdent des propriétés physiques, physicochimiques et électrostatiques très particulières dues notamment à leur taille nanométrique leur conférant un grand rapport surface/volume et donc une proportion d'atomes exposés en surface considérable. Ces propriétés sont entre autres : i) leur très grande surface spécifique, ii) la forte réactivité de surface, iii) le super-paramagnétisme et iv) la forte activité d'oxydo-réduction (Wiesner et Bottero, 2007 ; Bhatt et Tripathi, 2011 ; Geremew, 2012). Ces propriétés rendent aussi les nanoparticules potentiellement toxiques et mobiles dans le milieu naturel. Les NPs pouvant être ingurgitées par les organismes vivants et sensibles aux conditions d'oxydo-réduction seraient les plus dangereuses pour l'homme (Geremew, 2012). Ainsi, les NPs manufacturées, diffusées dans le milieu naturel, sont considérées comme des agents polluants ou source de contamination des hydrosystèmes, des sols et des sédiments (Keller et al., 2010 ; Geremew, 2012 ; Urrea, 2013). A l'inverse, les nanoparticules sont utilisées dans la mise en œuvre de certains procédés de dépollution des eaux ou de sols contaminés (Tang et al., 2014).

En faisant l'hypothèse que les NPs sont des colloïdes d'une taille comprise entre 1 et 100 nm, nous pouvons utiliser les travaux et les modèles qui ont été faits pour les particules colloïdales dans notre étude. L'extrapolation des théories et des approches développées pour les colloïdes au domaine nanométrique nous permet de reconsidérer les limites théoriques de ces hypothèses. En suivant cette démarche, cette étude est confrontée à deux défis principaux, i) les lacunes qui existent déjà dans les études faites sur le transport des particules colloïdales dans un milieu poreux comme l'interférence entre plusieurs phénomènes (l'agrégation, le dépôt et le transport), l'hétérogénéité géométrique ou chimique de la matrice poreuse et/ou des particules colloïdales, et les problèmes d'échelle de l'étude et ii) les lacunes liées aux propriétés physiques et chimiques spécifiques (réactivité de surface, mobilité) des NPs. De plus, les NPs se trouvent souvent sous forme d'agrégats nano-structurés en milieux aqueux et possèdent des propriétés intrinsèques spécifiques les distinguant des NPs élémentaires de base ou des particules colloïdales de taille similaire (Guzman et al., 2006).

Les processus de transport réactif des NPs dans les milieux poreux se caractérisent par leurs complexités dues aux différents mécanismes couplés qui se manifestent à différentes échelles de l'espace et du temps. Afin de mieux comprendre et quantifier ces processus, nous

devons acquérir une connaissance approfondie sur les différents phénomènes précités dont la portée et les échelles d'expression sont assez variables. Pour traiter ce type de problème, il existe deux approches (Horgue, 2012), **i)** l'approche d'homogénéisation qui consiste à ramener tous les processus sur la même échelle, souvent c'est l'échelle macroscopique. L'étude de ces processus à une échelle inappropriée conduit à une perte importante de l'information sur ces processus. Cela pose la question de la crédibilité des prédictions faites par une telle approche. **ii)** l'approche multi-échelles qui consiste à étudier chaque processus à sa propre échelle et à ensuite coupler les différentes approches en assurant la continuité entre les multiples échelles (l'échelle de l'interface, l'échelle du pore et l'échelle macroscopique). L'approche multi-échelles est faite en deux étapes complémentaires, **i)** la première étape est de collecter l'information de chaque processus à sa propre échelle. Nous étudions là tous les mécanismes liés à ce processus pour extraire le maximum d'informations ; **ii)** la deuxième est une étape de transfert de l'information. Elle consiste à transférer cette information aux échelles supérieures pour valider le modèle à l'échelle de mesure ou d'expérimentation (macro). Il est important ici de réduire la perte d'information lors du changement d'échelle.

Dans ce cadre, cette thèse a comme objectif d'étudier les phénomènes de transport-réactif impliquant des NPs dans un milieu poreux saturé en eau. Bien évidemment, la problématique des échelles d'expression (l'échelle de l'interface, l'échelle du pore, l'échelle macroscopique) et d'intégration des différents mécanismes est une question centrale. Nous avons adopté l'approche multi-échelles dans la modélisation. Ainsi, notre stratégie consiste à étudier ce problème à différentes échelles d'espace séparément et faire ensuite le lien et le couplage entre ces différentes échelles. Cette méthodologie de séparation des échelles permet d'un côté de simplifier le problème initial complexe et le rendre solvable, et de l'autre côté, d'étudier chaque mécanisme élémentaire dans son échelle appropriée ou la plus adaptée. Le deuxième objectif est de montrer l'efficacité de l'approche multi-échelles en faisant une étude comparative avec l'approche d'homogénéisation.

Dans cette thèse, nous avons pris en compte trois échelles de taille, **i)** l'échelle de l'interface qui est de l'ordre de quelque nanomètres à quelque dizaines de nanomètres ; **ii)** l'échelle mésoscopique qui est de l'ordre de quelque micromètres à quelque centaines de micromètres ; **iii)** l'échelle macroscopique qui est de l'ordre de quelque millimètres à quelque dizaines de centimètres. Cette dernière possède une limite inférieure qui correspond au volume élémentaire représentatif (VER). Cette notion est importante pour le passage de l'échelle méso à l'échelle macro.

A l'échelle de l'interface (microscopique), nous avons étudié les interactions entre les nanoparticules chargées ou les nanoparticules avec la matrice solide. Les interactions NP-NP ou NP-roche dépendent essentiellement des conditions physico-chimiques du milieu aqueux

(pH, force ionique et nature du sel). Les propriétés électrostatiques de surface sont modélisées à l'aide du logiciel PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 1999) et les énergies d'interaction sont quantifiées à l'aide de l'approche DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeck). La modélisation des énergies d'interaction de surface, à cette échelle, sans transfert (phénomène mésoscopique) permet de maîtriser les relations explicites entre les propriétés intrinsèques des NPs et les propriétés du milieu hôte. Ces relations nous permettent de mieux comprendre les processus d'agrégation et de dépôt dans un milieu poreux. Les informations collectées à cette échelle sont un prérequis pour maîtriser la distribution de la masse entre les deux phases du milieu poreux (liquide et solide), aux échelles supérieures.

Ensuite, nous avons étudié les flux et les mécanismes de transport à l'échelle porale en utilisant un modèle de réseau de pores (PNM). Ces mécanismes jouent un rôle clé dans la dynamique de l'écoulement et les processus de dépôt dans un milieu poreux. Dans notre modèle PNM, les flux de matière par advection et par diffusion ont été calculés séparément, afin d'éviter le problème du choix du pas de temps d'intégration et de couplage. Le dépôt est estimé par un modèle semi-empirique. A cette échelle, les NPs n'ont pas été étudiées de manière individuelle (approche Lagrangienne) comme dans l'échelle de l'interface. En effet, nous avons considéré un ensemble de particules qui se caractérise par des effets collectifs (approche Eulerienne). Le couplage entre le modèle de transport et le modèle de dépôt nous permet de comprendre de manière mécanistique l'effet des paramètres clés comme la perméabilité, la diffusivité et la réactivité sur le transport. Avec ce nouveau modèle, nous pouvons prédire l'effet de la réactivité (agrégation/dépôt) sur les paramètres de transport où le dépôt peut entraîner une chute de la perméabilité et l'agrégation peut affecter la diffusivité des NPs dans le milieu poreux.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le 1<sup>er</sup> chapitre est une introduction générale qui présente le cadre général des travaux de thèse et le positionnement par rapport aux autres études de transport réactif. Nous présentons les principales questions fondamentales traitées et les verrous scientifiques de cette étude.

Ensuite, le 2<sup>ème</sup> chapitre est une revue bibliographique qui porte sur la classification des NPs manufacturées et la description générale de leurs propriétés physiques, chimiques, physico-chimiques ainsi que des processus aux interfaces et des conditions de formations des agrégats. Dans ce chapitre, les aspects thermodynamiques et cinétiques du processus d'agrégation sont illustrés en détail. Ensuite, quelques rappels et définitions, des propriétés physiques du milieu poreux, sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre est consacré aux approches théoriques utilisées pour la modélisation de la réactivité et du transport des NPs aux différentes échelles mentionnées ci-dessus. Nous commençons par la modélisation des énergies d'interaction NP-NP à l'aide de la théorie DLVO. Ce modèle est utilisé aussi pour calculer l'énergie d'interaction NP-roche, ce qui permet de

déterminer le coefficient de filtration. Ensuite, à l'échelle mésoscopique, nous exposons le modèle de réseau de pores (PNM) utilisé pour la modélisation du transport en milieux aqueux saturés en eau. De l'autre côté, nous citons les différentes approches développées pour la quantification du dépôt des NPs sur la matrice solide. Un modèle de dépôt adopté et amélioré est couplé avec le modèle de transport PNM dans un nouveau modèle appelé **PhreeqC Pore Network Transport (PPNT1.0)**. Avec ce modèle, nous avons effectué plusieurs tests dans le but d'intégrer les problématiques de la dynamique de dépôt, de l'hétérogénéité et de l'interaction entre les processus à l'échelle mésoscopique.

Le 4<sup>ème</sup> chapitre est dédié à la présentation des résultats de modélisation et leurs discussions. Il compile les résultats de la modélisation des interactions NP-NP à l'échelle microscopique ainsi que les résultats de la modélisation du transport des NPs à l'aide du modèle PPNT1.0. Les résultats des différents tests, proposés dans le chapitre 3, sont également exposés suivant le même ordre de classement.

Finalement, le dernier chapitre compile les principales conclusions de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives de recherche ouvertes par les résultats et les questions scientifiques émergentes.

## Chapitre II : Notions générales sur les nanoparticules

### A - Introduction

Au cours de ces dernières années, on assiste à une révolution industrielle qui s'amorce autour de la nanotechnologie. Cette nouvelle science apporte beaucoup d'enthousiasme aux chercheurs dans plusieurs domaines comme la chimie, la physique et la biologie. En général, on utilise le mot "nanotechnologie" pour présenter la branche de la recherche qui s'intéresse à la description du comportement des objets nanométriques. Cependant, les appellations "nanotechnologie" et "nanoscience" doivent être distinguées. La nanoscience est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux à l'échelle nanométrique. Tandis que la nanotechnologie est l'ensemble des outils, instruments et techniques qui offrent des moyens pour les études en nanoscience (Alain, 2008; Feigenbaum et al., 2004).

L'utilisation des nanoparticules (NPs) métalliques remonte à l'Antiquité. Elles ont été utilisées pour la fabrication des verres rubis en incorporant de l'Or dans la pâte de verre. Mais à l'époque, l'origine de ces couleurs ultra brillantes reste mystérieuse (Billaud, 2006). Les travaux de Maxwell et Mie ont interprété la coloration par les propriétés optiques des nanoparticules (Link et El-Sayed, 2000). La vraie naissance de la nanotechnologie a eu lieu en 1959 avec les propos de Richard Feynman concernant l'effet de miniaturisation (réduction de taille) sur les propriétés des particules: « il y a plein de place en bas de l'échelle» (Hochella, 2002 ; Senturia, 1994) et le développement de la microscopie électronique à balayage à partir des années quatre-vingt qui a permis de surmonter le défi technique de la visualisation à cette échelle. Cela accéléra la recherche dans ce domaine, en commençant par la découverte des nanotubes de carbone en 1985 et la fabrication de la première nanoparticule (C60 fullerène).

Ce qui fait l'intérêt des nanotechnologies, c'est l'apparition à l'échelle nanométrique des propriétés physicochimiques très différentes de celles constatées pour les mêmes matériaux à l'échelle macroscopique (Sellers et al., 2009). Les nanoparticules ont plusieurs domaines d'application : la chimie et l'environnement (Zhou et al., 2009 ; Aiken et al., 1996 ; Marhaba, 2006 ; Bottero et al., 1993), la télécommunication, l'électronique et l'informatique (Kruis et al., 1998 ; Kwok et Ellenbogen, 2002 ; Gupta, 2005 ; Emerich et Thanos, 2006) et l'agroalimentaire (Pereira et al., 2007). L'utilisation de telle ou telle NP dans le domaine industriel dépend de leurs propriétés spécifiques (Annexe I).

On peut classer les NPs selon différents critères comme la source, la nature chimique, la méthode de fabrication et la taille.

Les nanoparticules qui se retrouvent dans l'environnement ont trois principales sources (Bhatt et Tripathi, 2011) :

- les nanoparticules naturelles : leurs principales sources sont les poussières émises par combustion ou par les volcans, produites par érosion des roches aluminosilicates (imogolites, allophanes) et les phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et de vapeur dans l'atmosphère (Oberdörster et al., 2005).
- les nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle comme les particules atmosphériques Ultra-Fines PUF. Leurs sources principales sont les véhicules Diesel, dans une moindre mesure les véhicules à essence et les chauffages urbains. Une autre source de ce type de nanoparticules correspond aux fumées de soudure qui contiennent de très fines particules métalliques.
- les nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle : les nanoparticules manufacturées représentent la principale source de pollution parmi les NPs dans l'environnement. Cela est dû à la production de quantités importantes (58 000 tonnes en 2011, Nowack et Bucheli, 2007) au cours des dernières décennies pour différents domaines d'application industriels (Auffan, 2007 ; Lanone et Boczkowski, 2010). Ce sont les NPs produites par l'homme qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

Selon leur nature chimique, il y a deux familles de NPs (Annexe I):

- les nanoparticules inorganiques les plus courantes sont les nanoparticules métalliques comme celles à base d'or ou d'argent et des oxydes métalliques ou des semi-conducteurs comme les oxydes de titane ( $TiO_2$ ), les oxydes de zinc ( $ZnO$ ), les oxydes de fer ( $Fe_2O_3$ ), les oxydes d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et la silice ( $SiO_2$ ).
- les nanoparticules organiques comme les nanotubes de carbone à un seul feuillet (Single-Walled Carbon NanoTube SWCNT) ou plusieurs feuilles (Multiwall Carbon Nanotube MWCNT), le fullerène C60 et C70 et le noir de carbone (Goutayer, 2008 ; Simon-Deckers, 2008 ; Prakash et al., 2009 ; Moreno, 2006).

Les NPs manufacturées sont classées en deux familles selon la méthode de synthèse :

- **l'approche descendante** (top-down) qui consiste à fragmenter des matériaux massifs (miniaturisation) en corps de taille nanométrique, ce qui peut être fait par des méthodes physiques de dissociation. L'inconvénient de cette méthode est la présence d'une limite inférieure pour la taille et la distribution de taille obtenue qui est relativement large.
- **l'approche ascendante** (bottom-up) est basée sur des méthodes chimiques d'association. Contrairement à la première approche, des atomes métalliques sont agrégés pour obtenir des

particules nanométriques qui contiennent de 100 à 10000 atomes. Cette méthode permet le contrôle de la distribution de la taille, la forme et la composition chimique (Sanhes, 2008 ; Lin et Samia, 2006). Dans cette approche on trouve trois procédés (Ostiguy et al., 2006 ; Burda et al., 2005) : i) la condensation en phase gazeuse, ii) l'évaporation puis le dépôt de vapeurs (Bronikowski et al., 2001) et iii) la précipitation contrôlée dans des solvants.

L'enthousiasme pour la nanotechnologie se traduit par l'extension rapide de son marché mondial qui est passé de 800 milliards de dollars en 2004 à 958 milliards de dollars en 2010, il devrait atteindre 1000 milliards de dollars en 2015: soit un taux de croissance annuel de 9.1 % (Afsset, 2006). D'autres estimations donnent des chiffres presque deux fois supérieurs à ceux présentés précédemment pour le marché (Hullmann, 2006 ; Simon-Deckers, 2008 ; Auffan, 2007).

La production de quantités très importantes de NPs ces dernières années et leur contact direct avec l'homme (textile, appareil...) ou le milieu naturel (les sources d'eau, l'air...) ont généré beaucoup d'inquiétude au sein de la population (Geremew, 2012). Pour pouvoir répondre à cette attente, l'étude des propriétés physicochimiques doit être établie afin d'évaluer par la suite la mobilité et la réactivité des NPs dans le milieu naturel (Wiesner et al., 2006).

Les NPs se caractérisent par leur rapport surface/volume très élevé qui induit une forte réactivité chimique. Ce sont ces mêmes caractéristiques des nanoparticules qui peuvent entraîner des effets négatifs pour les espèces vivantes ou l'environnement (Hristozov et Malsch, 2009). Des études récentes montrent que les NPs métalliques ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ ) peuvent générer des espèces réactives de l'oxygène (ERO) qui attaquent les tissus cellulaires et provoquent des lésions sur les protéines ou l'ADN. La génotoxicité dépend de la concentration en NPs, mais surtout de la nature de ces dernières. Ainsi les  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{TiO}_2$  sont plus toxiques que le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hristozov et Malsch, 2009 ; Lopez-Serrano et al., 2014).

D'autres mécanismes peuvent expliquer la forte toxicité de  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$  telle que la dissolution des NPs en ions toxiques,  $\text{Cu}$  et  $\text{Zn}$  (Karlsson et al., 2008 ; Singh et al., 2007). Cependant, certains travaux ont montré un faible effet toxique de  $\text{CeO}_2$  où les NPs consomment les ERO présents au lieu de les produire (Brunner et al., 2006 ; Lin et al., 2006). Cette confusion, autour de la toxicité, est aussi observée pour d'autres types de NPs (Lopez-Serrano et al., 2014).

D'autre part, les NPs sont très mobiles, ce qui leur permet de se disperser à des larges distances de la source (Keller et al., 2010 ; Pelley et Tufenkji, 2008). Cette mobilité dépend de la nature de sol et les conditions physicochimiques de milieu (Rottman et al., 2013 ; Josko et Oleszczuk, 2013). Par exemple, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) peut rester stable en suspension plus de 10 jours et traverser une distance de 350 cm dans le sol. Ainsi, les NPs peuvent jouer le rôle de vecteur qui facilite la mobilité des autres polluants peu solubles (polluants organiques) ou



fortement adsorbants comme les éléments traces métalliques (Auffan et al., 2009 ; Benedicto et al., 2013). Avec ce type de transport facilité, les NPs peuvent en effet représenter une voie de transport dominante pour les substances polluantes, comme l'ont montré des études récentes sur le Pb (Grolimund et al., 1996 ; Durin, 2006 ; Qafoku, 2010).

## **B - Nanoparticule, définition et propriétés**

### **II.1 DEFINITION**

Les NPs sont des objets dont au moins une de leurs dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres (Afsset, 2010). Ce qui distingue les NPs de leur homologue à grande échelle, c'est la forte dépendance de leurs propriétés physicochimiques à leur taille.

Une NP est constituée de quelques dizaines à quelques centaines ou de milliers d'atomes. Elle représente un milieu solide intermédiaire entre les atomes discontinus et les matériaux massifs. À l'échelle nanométrique, ces objets sont soumis à la fois aux phénomènes macroscopiques de la physique classique et ceux microscopiques de la physique quantique.

### **II.2 PROPRIETES DES NANOPARTICULES**

Les nanoparticules peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques très différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle macroscopique à cause de la réduction de taille qui se manifeste de deux manières :

- influence des effets quantiques dû au confinement pour des rayons inférieurs au rayon de Bohr (Gilbert et al., 2004 ; Burda et al., 2005).
- augmentation significative de la fraction d'atomes en surface de la particule qui génère une forte énergie libre de surface.

#### **II.2.1 Effet quantique**

A l'échelle macroscopique, l'extension de la particule est supposée infinie. Donc, l'effet des extrémités n'influe pas sur le mouvement des électrons ou des autres porteurs de charges en termes d'énergie ou fonction d'onde. Mais, lorsque la taille de la particule est réduite à l'échelle nanométrique, l'électron est influencé par le changement d'échelle. Par l'effet de sa nature duale onde-corpuscule, l'électron est fortement sensible à la taille du solide dans lequel il bouge. Ainsi, les conditions limites supposant l'infinité de taille seront invalides dans ce cas (Krahne et al., 2011).

## II.2.2 Effets de surface

La surface joue un rôle important dans les propriétés physico-chimiques des nanoparticules dont la dissolution/précipitation des phases solides, les réactions de complexation de surface et d'oxydo-réduction (Burda et al., 2005 ; Alivisatos, 1996a). La réduction de la taille de la particule est accompagnée par l'augmentation du rapport surface sur volume ou sur masse. Par exemple, une particule macroscopique de taille 100  $\mu\text{m}$  aura une surface spécifique beaucoup plus faible qu'un agglomérat de NPs de même taille, mais possédant une multitude de particules élémentaires de taille 100 nm. Cela amplifie les phénomènes de surface comme l'adsorption et la catalyse (Sellers et al., 2009). Ces deux effets contrôlent les propriétés physiques et chimiques des NPs. Généralement, l'effet quantique influe sur les propriétés physiques. En revanche, l'effet de la surface influe essentiellement sur les propriétés chimiques.

## II.2.3 Propriétés physiques

Les NPs sont des états solides intermédiaires entre les atomes qui possèdent une densité d'états énergétiques discrets et les matériaux massifs de bande énergétique continue. Les NPs ont des propriétés physiques fortement liées à la taille, surtout à l'échelle de quelques nanomètres où l'effet quantique et l'effet de surface s'accroissent (Alivisatos, 1996a ; Krahné et al., 2011). A l'échelle nanométrique, il y a une forte dépendance entre la taille de la particule et les propriétés optiques (Bruchez et al., 1998 ; Karanikolos et al., 2004 ; Alivisatos, 1996b), électroniques (Burda et al., 2005 ; Alivisatos, 1996b ; Murray et Kagan, 2000), magnétiques (Lin et Samia, 2006 ; Ciuculescu, 2007) et thermiques (Alivisatos, 1996a ; Buffat et Borel, 1976).

## II.2.4 Propriétés chimiques

Par rapport à un matériau massif macroscopique, la réduction de la taille pourrait rendre la surface d'une nanoparticule thermodynamiquement instable en raison de la haute énergie de surface. Ainsi, les propriétés physicochimiques particulières des NPs changent non seulement la structure de la surface et sa forme mais aussi sa réactivité chimique (Burda et al 2005).

#### II.2.4.1 Réactivité catalytique

Les NPs sont largement utilisées dans les différents domaines du traitement chimique à cause de cette réactivité de surface très élevée. Elles peuvent catalyser plusieurs types de réactions telles que l'hydrogénation (Aiken et al 1996), l'oxydation (Vargaftik et al., 1989 ; Reetz et al., 1996) et les réactions de couplage croisé (Beller et al., 1996 ; Burda et al., 2005).

Les nanoparticules sont utilisées dans les deux types de catalyse, la catalyse homogène où les NPs sont utilisées sous forme de suspension, et la catalyse hétérogène où les NPs sont fixées sur un support (Henry, 2000 ; Burda et al., 2005).

#### II.2.4.2 Propriétés photocatalytiques

Lorsque les NPs semi-conducteurs, telles que le  $\text{TiO}_2$ , sont irradiées par une lumière d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, il y a une transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en créant un trou dans la bande de valence (Devi et Kavitha, 2013). Ainsi, le  $\text{TiO}_2$  est largement utilisé dans les différents procédés de traitement environnementaux (dépollution d'eau) à cause de sa bande interdite relativement large (3 eV) situé dans le domaine de la lumière UV (Affset, 2010).

L'efficacité catalytique de  $\text{TiO}_2$  dépend de sa taille ou plus précisément de sa forme cristalline. La phase anatase possède une efficacité catalytique supérieure à celle du rutile. D'une part, comme l'anatase est plus stable pour une taille < 11 nm (Zhang et Banfield, 2000), la diminution de taille augmente la surface spécifique augmentant ainsi l'efficacité catalytique. Mais d'autre part, la très faible taille de la particule confine le couple électron-trou qui va diminuer leur durée de vie en favorisant leur combinaison avant que la réaction en surface ait lieu (Afsset, 2010). Ainsi, la taille optimale pour la meilleure capacité catalytique de  $\text{TiO}_2$  est entre 25 et 40 nm (Almquist et Biswas, 2002). En plus de la taille, l'efficacité catalytique dépend de pH de la suspension (Kinsinger et al., 2013). Les NPs de  $\text{TiO}_2$  sont souvent dopées par d'autres éléments pour améliorer sa capacité catalytique (Devi et Kavitha, 2013 ; Nomikos et al., 2014 ; Inturi et al., 2014).

#### II.2.4.3 Adsorption

Les NPs sont caractérisées par leur grande réactivité qui est liée à leur taille. D'une manière générale, lorsque la taille d'une particule sphérique diminue, le rapport surface/volume ( $S/V$ ) augmente avec le facteur  $3/a$  ( $S = 4\pi a^2$  et  $V = 4/3\pi a^3$ ). Cela signifie que pour un volume ou une masse donnée  $m$ , la surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) est plus importante lorsque la granulométrie des particules est plus petite. En effet la surface spécifique  $S_s$  est définie pour une particule sphérique par :

$$S_s = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho V} = \frac{3}{\rho a} \tag{II-1}$$

La capacité d'adsorption dépend significativement de la surface spécifique. Dans le cas des métaux lourds, on a constaté la capacité d'adsorption de l'arsenic passe de 0.02 à 1.8 mmol g<sup>-1</sup> lorsque la taille des nanoparticules d'oxyde de fer passe de 300 nm à 11 nm (Auffan et al., 2009 ; Yean et al., 2005).

La grande capacité d'adsorption n'est pas seulement liée à la grande surface spécifique développée par les NPs. Elle est aussi associée à des changements dans les mécanismes d'adsorption dans le cas des NPs par rapport aux matériaux macroscopiques. En effet, l'étude de la variation de la capacité d'adsorption normalisée par unité de surface, avec la même surface spécifique, montre que les NPs ultrafines peuvent adsorber plus d'arsenic que les particules de 20 à 1000 nm de diamètre (Auffan, 2007).

Cette évolution de la capacité d'adsorption pour les NPs ultrafines peut être expliquée par le changement de la réactivité de surface à cause de la restructuration et du changement des propriétés thermodynamiques de la surface. Ainsi, le réarrangement des atomes en surface vont déterminer les mécanismes d'adsorption qui auront lieu (Auffan et al., 2008).

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption des molécules sur des NPs ultrafines est favorisée pour minimiser l'énergie de surface. L'adsorption d'une couche d'arsenic augmente la taille des particules de maghémite par 0.5 nm. Cela diminue la pression en surface de 2 % pour les NPs de 20 nm et de 8-10% pour les NPs de maghémite de 6 nm (Auffan, 2007).

## **C - Agrégat, formation et propriétés**

### II.3 DEFINITION

Un agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre les particules et du degré de compaction de la structure résultante. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats plus ou moins denses selon le rapport entre les forces répulsives et attractives qui vont définir la texture, le nombre de particules et les distances entre celles-ci (Rapport-CCP, 2006 ; Benchabane, 2006). L'agrégat peut être formé synthétiquement en laboratoire sous des conditions physico-chimiques (nature des espèces dissoutes, pH, force ionique et teneurs en matière organique) bien contrôlées pour obtenir des meilleures propriétés spécifiques (taille, forme et densité) ou de manière relativement aléatoire dans le milieu naturel (Murray et Kagan, 2000). La formation

des agrégats de tailles plus grandes peut influencer sur les phénomènes de transport. Ainsi, avec l'augmentation de la taille, la sédimentation et le taux de rétention dans un milieu poreux en bouchant les pores sont favorisés (Hotze et al., 2010).

## II.4 PROCESSUS DE FORMATION

### II.4.1 Les NPs en suspension

Une suspension colloïdale est un système multiphasique formant un mélange homogène à l'échelle microscopique. Dans une suspension colloïdale, une phase discrète est dispersée dans une autre phase considérée comme un milieu continu (phase dispersante). Les particules colloïdales (phase discrète) ont une taille de 1 à 1000 nm. Par conséquent, les nanoparticules peuvent être considérées comme un sous ensemble des colloïdes (Lucas, 2007). Du point de vue thermodynamique, une suspension colloïdale est dite stable lorsqu'aucune séparation de phase rapide ne se produit à l'échelle macroscopique. Cette stabilité est liée aux propriétés physico-chimiques des deux phases du système. Parmi ces caractéristiques : la densité des deux phases, la viscosité du solvant et la taille des particules dispersées (Tourbin, 2006).

### II.4.2 Stabilité d'une suspension de NPs

Une suspension colloïdale n'est jamais stable thermodynamiquement parlant. En effet, elle peut toujours minimiser son énergie par la réduction de la surface de contact (surface interfaciale) par agrégation. Le grand degré de stabilité fréquemment observé pour les nanoparticules est un phénomène cinétique où le taux d'agrégation est proche de zéro. Cela est dû principalement à la formation d'une barrière énergétique répulsive (Hogg et al., 1966; Molina-Bolivar et al., 1999).

Dans la suite de ce chapitre, la description de la stabilité cinétique ou de l'état métastable en thermodynamique est présentée. Cette stabilité est associée à la présence d'une barrière d'énergie pouvant empêcher le système d'atteindre l'état d'équilibre (énergie minimum d'un système). Cela montre que l'étude thermodynamique seule n'est pas suffisante pour avoir une idée claire sur l'état d'un système à un instant donné. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, la cinétique de l'agrégation sera étudiée (Frens et Overbeek, 1972).

Globalement, trois types de stabilisation peuvent être distingués (Sanhes, 2008) :

**i) Stabilisation électrostatique :**

Une NP en suspension acquiert une charge électrique en surface par différents processus dont l'hydroxylation des sites de surface (Myers, 1999). Puis, pour assurer l'électro-neutralité du système (particule/solution), les ions de charge opposée (les contre-ions) entourent la particule et forment une double couche électrique. Lors du rapprochement des deux particules possédant une double couche électrique de même signe, une énergie de répulsion va empêcher le contact (Figure II-1). Cette force de répulsion de nature électrostatique agit dès qu'il y a un contact entre les doubles couches qui entourent les particules. Elle est fortement dépendante de la composition chimique de la solution et en particulier du pH et de la force ionique.

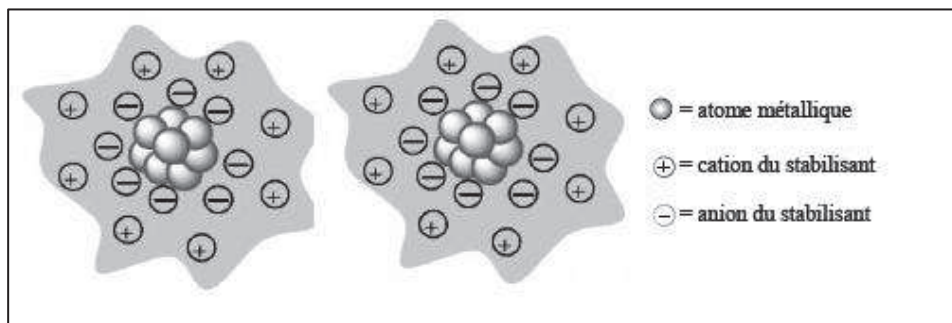


Figure II-1: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules (Sanhes, 2008).

**ii) Stabilisation stérique :**

La stabilité stérique est liée à l'adsorption de polymères non ioniques sur la surface des NPs. Cela génère une barrière stérique répulsive due à la non-pénétration des chaînes polymériques adsorbées sur deux particules en approche (Figure II-2; Sanhes, 2008). Ce phénomène empêche les particules de se rapprocher en dessous d'une certaine distance; cet effet stérique est de courte portée par rapport à l'effet électrostatique, sauf dans le cas des solutions salées (force ionique  $\geq 0.1$  M) où la double couche est très comprimée.

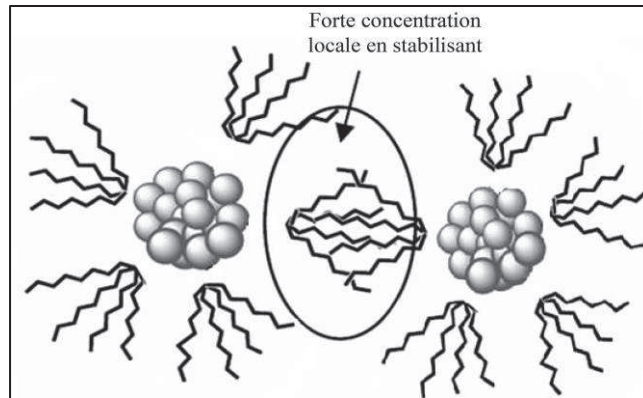


Figure II-2: Représentation schématique de la stabilisation stérique des nanoparticules par des polymères (Sanhes, 2008).

### iii) Stabilisation électrostérique :

Il s'agit d'une combinaison des effets précédents (Figure II-3; Brant et al., 2007). Cela se produit par l'adsorption en surface des macromolécules présentant des groupements ioniques. Ainsi, la force de répulsion globale regroupe un effet électrostatique de longue portée et un effet stérique de courte portée (Aiken et Finke, 1999 ; Rojas, 2007 ; Sanhes, 2008). Ainsi, à faible force ionique l'effet électrostatique est dominant. par contre, à forte force ionique, l'effet stérique joue un rôle plus important dans la stabilité de la suspension (Brant et al., 2007).

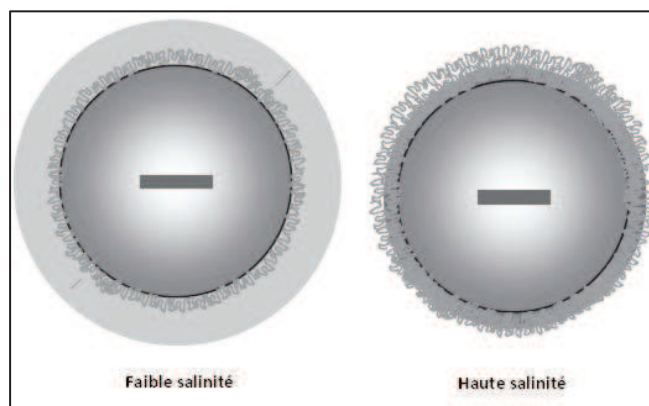


Figure II-3: Représentation schématique d'une nanoparticule entourée par une couche de polymère adsorbé en surface et d'une couche diffuse constituée majoritairement de contre-ions à faible et haute salinité (Brant et al., 2007).

### II.4.3 La cinétique de l'agrégation

Les NPs sont rarement à l'état de particule élémentaire (individuelle) dans une solution aqueuse. Ce qui explique l'importance d'étudier les propriétés et la cinétique de formation des agrégats. Presque toutes les études de l'agrégation sont basées sur les travaux de Smoluchowski en 1917, qui a introduit les notions de base sur l'agrégation et la collision. Pour une suspension de particules primaires de taille identique, après un certain temps, il y a formation d'agrégats de différentes tailles. La variation de la concentration d'une particule de taille  $k$  dans le temps, c'est-à-dire sa cinétique d'agrégation, est donnée par la formule suivante (Elimelech et al., 1995) :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} k_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{k=1}^{\infty} k_{ik} n_i \quad (\text{II-2})$$

où  $n_i$  et  $n_j$  sont les concentrations des espèces  $i$  et  $j$  respectivement et  $k_{ij}$  et  $k_{ik}$  sont les constantes des vitesses de collision entre les particules ( $\text{m}^3 \text{ particule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). L'équation décrit la formation d'agrégat de taille  $k$  à partir de la collision de deux particules de taille  $i$  et  $j$  et telle que  $i + j = k$ . Le deuxième terme décrit la perte due à la collision de la particule  $k$  avec une autre particule, formant un agrégat de taille plus grande tout en considérant que le phénomène est irréversible. Donc, le processus a un seul sens et la taille de l'agrégat croît de manière continue (Elimelech et al., 1995).

En réalité, la perte en particule  $k$  ne se fait pas seulement par collision mais aussi par fragmentation. Cela nous conduit à une valeur maximale de taille où la vitesse de formation d'une espèce de taille  $k$  est égale à sa vitesse de disparition. Ainsi, le phénomène de rupture est défini comme la taille maximale d'agrégation. Cette taille représente le point d'équilibre entre les forces de cohésion qui favorisent l'agrégation et les forces hydrodynamiques qui favorisent la rupture. Le nombre adimensionnel  $We$  (nombre de Weber) caractérise cet équilibre entre les forces de cohésion internes et les contraintes hydrodynamique en surface qui dépendent du régime de l'écoulement.

$$We = \frac{\text{forces de cohésion}}{\text{forces hydrodynamiques}} \quad (\text{II-3})$$

Donc, si  $We < 1$  l'agrégat se rompt et si  $We > 1$ , l'agrégat résiste aux contraintes hydrodynamiques.



#### II.4.3.1 Mécanismes de collision

Le mode de transport responsable de la collision n'influe pas seulement sur la cinétique de l'agrégation mais aussi sur les propriétés structurales et physico-chimiques de l'agrégat formé. Selon le mode de transport, il y a trois types de collision (Elimelech et al., 1995 ; Tourbin, 2006):

- agrégat péricinétique, résultat du mouvement brownien des particules,
- agrégat orthocinétique, résultat du mouvement par advection,
- agrégation par sédimentation différentielle.

La contribution de chaque mécanisme dépend des propriétés intrinsèques des particules (taille, densité, etc...) et des conditions hydrodynamiques du milieu. Le nombre de Peclet "Pe" est un nombre adimensionnel très important qui détermine l'importance des forces hydrodynamiques par rapport à la diffusion brownienne, ou d'une autre manière, il définit les zones de prédominance dans le milieu poreux de chaque processus de collision.

Le Pe s'écrit (Elimelech et al., 1995) :

$$Pe = \frac{a U_0}{D_0} \quad (II-4)$$

Où  $D_0$  est le coefficient de diffusion de la particule sphérique ( $m^2 s^{-1}$ ) de rayon  $a$ , entraînée par un flux de vitesse  $U_0$ .

Si  $Pe \ll 1$  la diffusion Brownienne domine, l'agrégation péricinétique sera favorisée.

Et, si  $Pe \gg 1$  le mouvement du fluide domine, l'agrégation sera donc de type orthocinétique.

Le nombre de collisions  $J_{ij}$  par unité de temps et de volume entre deux particules  $i$  et  $j$  est décrit par la relation suivante :

$$J_{ij} = k_{ij} n_i n_j \quad (II-5)$$

La constante de vitesse du second ordre  $k_{ij}$  dépend de la taille de la particule et du mécanisme de transport. Les formules de  $k_{ij}$  pour les différents mécanismes sont (Elimelech et al., 1995) :

$$k_{bij} = \frac{2k_B T (a_i + a_j)^2}{3\mu a_i a_j} \quad (II-6) \text{ pour l'agrégation péricinétique,}$$

$$k_{lij} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{\delta}{v}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2k_B T}{3\mu} (a_i + a_j)^3 \quad (II-7) \text{ pour l'agrégation orthocinétique,}$$

$$k_{sij} = \left(\frac{2\pi g}{9\mu}\right) (\rho_s - \rho)(a_i + a_j)^3 (a_i - a_j)$$

(II-8) pour la sédimentation différentielle,

avec  $\nu$  et  $\mu$  les viscosités cinétiques et dynamiques respectivement,  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  la température (en K),  $\delta$  est la puissance moyenne dissipée par la turbulence du fluide,  $\rho$  et  $\rho_s$  sont les densités de la solution et de la particule respectivement, et  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $\approx 9.81 \text{ m s}^{-2}$ ).

Dans le cas des NPs dispersées où la taille des particules élémentaires est comprise entre 1 et 100 nm, l'agrégation due à la sédimentation différentielle ou la collision orthocinétique est négligeable devant le mécanisme d'agrégation péricinétique. La constante de vitesse péricinétique est indépendante de la taille des particules : dans le cas où les deux particules ont une taille proche  $a_i \approx a_j$ , la formule (II-6) est simplifiée en  $k_{bij} = 8k_B T / 3\mu$ . Par contre, la constante de vitesse en régime orthocinétique dépend fortement de la taille de la particule et de l'énergie dissipée par la turbulence ( $\delta$ ).

La taille de la particule, pour un régime de transition entre le régime brownien et le cisaillement laminaire où les temps caractéristiques des deux mécanismes sont égaux est définie par la taille de Batchelor  $l_B$  (Dos Santos, 2007).

$$l_B = \left(\frac{\nu D^2}{\delta}\right)^{\frac{1}{4}}$$

(II-9)

La collision est contrôlée par le mouvement brownien lorsque la taille des particules est inférieure à la taille de Batchelor. Donc, lorsque la vitesse d'écoulement est inférieure à la vitesse de diffusion, les particules ont plus de temps pour passer d'une couche du fluide à l'autre. Cela favorise la collision par diffusion. Dans le cas contraire, la collision se produit en régime orthocinétique, où la collision entre les particules est due au gradient de vitesse dans le fluide, comme le montre la Figure II-4 ;

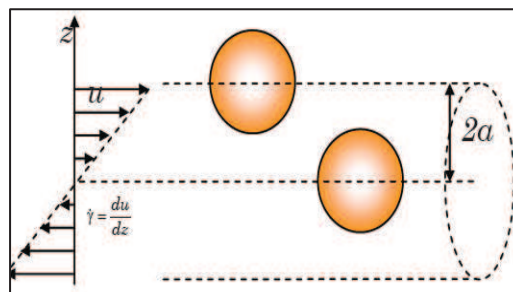


Figure II-4: Représentation schématique de la collision orthocinétique due à la formation d'un gradient de vitesse.

#### II.4.3.2 Efficacité de collision

Les expressions précédentes considèrent que toute collision conduit à la formation d'un agrégat. Ainsi, le taux de disparition  $J_S$  des NPs dans un espace donné est égal à la fréquence de collision entre les particules, selon Smoluchowski, s'écrit (Hogg et al., 1966) :

$$J_S = \frac{dn_0}{dt} = 8\pi D n_0^2 R_0 \quad (\text{II-10})$$

avec  $n_0$  le nombre initial de particules et  $R_0$  la distance de séparation minimale.

En réalité, cela n'est pas correct. Dans les hypothèses présentées ci-dessus, Smoluchowski n'a pas pris en compte l'effet des interactions entre les particules en suspension sur le taux de disparition. En 1934, Fuchs a introduit les interactions de Van Der Waals (VDW) et électrostatiques (Electrical Double Layer, EDL) dans les calculs de la vitesse d'agrégation  $J_F$ . Avec cette approche, des vitesses d'agrégation plus lentes que celles de Smoluchowski sont estimées. Ainsi, le terme  $J_F$  prend la forme suivante (Hogg et al., 1966) :

$$J_F = \frac{8\pi D n_0^2 R_0}{W} \quad (\text{II-11})$$

Fuchs présente cette différence par un facteur de stabilité  $W$  qui est le rapport entre le taux de collisions sans et avec les interactions VDW et EDL :

$$W = \frac{J_S}{J_F} \quad (\text{II-12})$$

Ainsi, le calcul de  $W$  considère la présence à la fois des forces attractives de Van Der Waals et des forces répulsives de la double couche électrique (dans le cas de l'homo-coagulation avec des doubles couches électriques de même signe). Pour deux particules sphériques de différentes tailles  $a_i$  et  $a_j$  séparées par une distance  $d$ , le terme  $W$  s'écrit (Elimelech et al., 1995) :

$$W = 2 \int_0^\infty \frac{e^{\frac{V_T}{k_B T}}}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (\text{II-13})$$

où  $V_T$  est l'énergie totale d'interaction (en J),  $u_a$  est la distance adimensionnelle définie par :

$$u_a = \frac{2d}{a_i + a_j} \quad (\text{II-14})$$

L'expression (II-14) est valable pour un rapport de taille entre les deux particules inférieur à 10 au maximum (Hogg et al., 1966).

D'après l'équation (II-13), lorsque  $V_T = 0$  J, le coefficient  $W$  est égal à un. Ceci correspond à une phase d'agrégation rapide. Donc, il n'y a pas un effet des forces d'interaction sur le taux d'agrégation qui est le même que celui prédit par Smoluchowski. D'un autre côté, si la force électrostatique répulsive  $V_R$  est nulle, donc l'énergie totale  $V_T = V_A + V_R$  est négative,  $W < 1$ , ce qui correspond à une phase d'agrégation accélérée. Dans ce cas, le taux de collision est supérieur au taux maximal donné par Smoluchowski.

L'expression (II-13) a été simplifiée par Reerink et Overbeek (1954) en introduisant l'approximation de Debye-Hückel valable pour les faibles potentiels de surface (d'amplitude  $< 60$  mV) (Elimelech et al., 1995) :

$$W \approx \frac{1}{\kappa(a_i + a_j)} e^{\frac{V_{max}}{k_B T}} \quad (II-15)$$

ou  $V_{max}$  est la hauteur de la barrière d'énergie de collision et  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye décrit par :

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_{i=0}^N z_i^2 c_i}{\epsilon k_B T}} \quad (II-16)$$

avec  $z_i$  la valence de l'ion  $i$ ,  $c_i$  sa concentration ( $m^{-3}$ ) et  $N$  le nombre d'espèces chimiques différentes présentes dans la solution.

L'approche de la cinétique d'agrégation de Smoluchowski ne prend pas non plus en compte l'effet de la viscosité de la suspension. Selon Honig et al. (1971), l'équation (II-13) de Fuchs doit être corrigée en introduisant le facteur de correction  $\beta(u_a)$  dû aux effets hydrodynamiques ou de viscosité :

$$W = 2 \int_0^{\infty} \beta(u_a) \frac{e^{\frac{V_T}{k_B T}}}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (II-17)$$

avec  $\beta(u_a)$  le facteur de correction lié à la résistance hydrodynamique et décrit par l'approximation suivante (Honig et al., 1971) :

$$\beta(u_a) \approx \frac{6u_a^2 + 13u_a + 2}{6u_a^2 + 4u_a} \quad (II-18)$$

Le problème de  $W$  inférieur à 1 apparait car le taux de collision est supérieur à celui de Smoluchowski  $J_S$ . Ainsi, l'effet des forces attractives de Van Der Waals  $V_A$  est négligé dans la phase d'agrégation rapide. Avec l'introduction de la force attractive,  $J_S$  s'écrit (Honig et al., 1971) :

$$J_S = \frac{8\pi D n_0^2 R_0}{\int_0^\infty \frac{\beta(u_a)}{(u_a+2)^2} e^{\frac{V_A}{k_B T}} du_a} \quad (\text{II-19})$$

L'expression de  $W$  est obtenue par l'introduction de l'équation (II-19) dans la formule (II-12), et s'écrit (Honig et al., 1971) :

$$W = \frac{\int_0^\infty \beta(u_a) \frac{e^{(V_T(u_a)/k_B T)}}{(u_a+2)^2} du_a}{\int_0^\infty \beta(u_a) \frac{e^{(V_A(u_a)/k_B T)}}{(u_a+2)^2} du_a} \quad (\text{II-20})$$

L'expression (II-20) est largement utilisée pour le calcul du coefficient de stabilité  $W$  (Liu et al., 2009 ; Buettner et al., 2010 ; Di Marco et al., 2007). D'après l'équation (II-20), si l'énergie répulsive  $V_R$  est nulle,  $W$  est égal à 1 car  $V_T = V_A$  et l'agrégation s'effectue en régime rapide. On a choisi l'expression (II-20) pour tracer les courbes  $[\log(W)-\log(c)]$  de la cinétique d'agrégation (NP-NP) ou du dépôt (NP-roche). Le calcul de  $W$  nécessite l'estimation des énergies d'interaction. Nous allons présenter les expressions de chaque force d'interaction dans le chapitre suivant en nous basant sur la théorie DLVO.

## II.5 LES FACTEURS INFLUENÇANT LA STABILITE

Pour des conditions ambiantes de température et de pression et en dehors du régime d'écoulement et de la nature spécifique des ions de l'électrolyte, il y a trois facteurs importants qui influencent la stabilité de la suspension : la force ionique, le pH et la concentration en matière organique.

### II.5.1 La force ionique

Les expressions (II-15) et (II-16) montrent que  $W$  est fortement lié à la concentration d'électrolyte  $c_i$  et au potentiel électrique de surface. Selon Reerink et Overbeek (1954), La relation empirique entre  $W$  et  $c_i$  est la relation log-log (Figure II-5) suivante (Elimelech et al., 1995) :

$$\frac{d \log W}{d \log c_i} = -2.06 \cdot 10^9 \frac{a_i \gamma^2}{z^2} \quad (\text{II-21})$$

où  $a_i$  est le rayon de la particule,  $z$  la valence du contre-ion et  $\gamma$  un paramètre adimensionnel donné par :

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_\delta}{4k_B T}\right) \quad (\text{II-22})$$

avec  $\psi_\delta$  le potentiel électrique de Stern (V).

La représentation graphique du facteur de stabilité en fonction de la concentration des ions dans l'électrolyte se caractérise par deux phases séparées par la Concentration Critique de Coagulation (CCC) pour laquelle le facteur  $W$  est égal à 1 (Figure II-5) :

- **L'agrégation lente** : à une concentration inférieure à la CCC, l'agrégation dépend en particulier des interactions électrostatiques entre les particules. La vitesse d'agrégation suit la formule de Fuchs.
- **L'agrégation rapide** : pour des concentrations en électrolyte supérieures à la CCC, la barrière énergétique disparaît et les forces d'attraction n'ont pas une longue portée pour influencer la vitesse d'agrégation. Ainsi, l'effet des forces d'interaction est négligeable. Le processus est limité seulement par la diffusion brownienne. La vitesse d'agrégation est maximale ( $W=1$ ) et suit la formule de Smoluchowski.

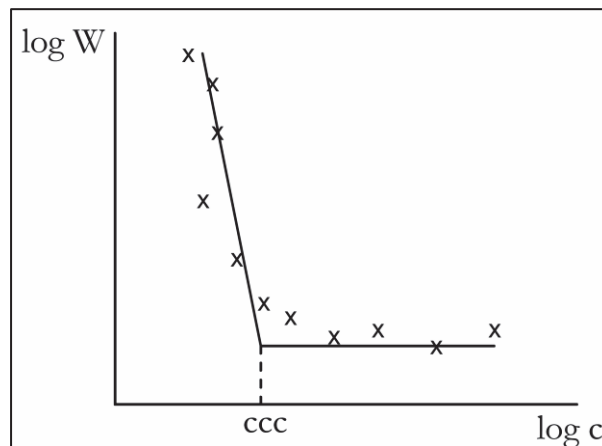


Figure II-5: Variation de la constante de stabilité  $W$  en fonction de la concentration en sel suivant une échelle log-log (Elimelech et al., 1995).

Ce concept de CCC et sa relation avec l'agrégation est un point très important, car cela influence sur les propriétés structurales et physico-chimiques des agrégats. Dans le cas de l'agrégation lente, l'agrégat formé sera plus compact par rapport au cas de l'agrégation rapide (Elimelech et al., 1995).

## II.5.2 Le pH

Le pH est un paramètre physico-chimique très important et aussi la force ionique, car ils contrôlent notamment le potentiel électrique de surface  $\psi$  des particules. Dans le cas d'une solution aqueuse diluée, le pH, pour lequel la charge de surface est nulle, se nomme le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$  ou  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  en anglais, « point of zero charge »). En géochimie, c'est un paramètre caractéristique important qui dépend de la taille (Tableau II-1) et de la nature chimique (Tableau II-2) des NPs (Guzman et al., 2006 ; Vayssieres, 2009).

Taille (nm) $\text{TiO}_2$	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Taille (nm) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
3.6	4.8	3.5	8.4
8.1	6.2	7.5	7
massif	5.9	12	6.3

Tableau II-1: Effet de la taille de la nanoparticule d'oxyde de titane " $\text{TiO}_2$ " et de la maghémite " $\text{Fe}_2\text{O}_3$ " sur le point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

Nature chimique	$\text{pH}_{\text{PZC}}$ moyen
Oxyde d'uranium	5
Oxyde de fer	8
Oxyde de zinc	2
Oxyde d'Aluminium	9

Tableau II-2: L'effet de la nature chimique de la nanoparticule sur le point de charge nulle moyen  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ ).

Le tableau II-1 montre que la valeur de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  augmente avec la baisse de la taille de NP de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cette relation n'a pas été observée pour le cas du titane. Dans la littérature, nous trouvons beaucoup de contradiction autour la relation entre la taille et les propriétés électrostatique de surface telles que le potentiel et la charge de surface (Holmberg et al., 2013).

Le point de charge nulle est un paramètre très important qui permet de caractériser la stabilité des NPs en suspension ou le transport des NPs dans le sol. Ainsi, les NPs qui possèdent des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  très loin du pH de la solution sont plus stables, c'est à dire plus mobiles dans le sol (Guzman et al., 2006). En effet, le point de charge nulle correspond à l'énergie de répulsion nulle  $V_R = 0 \text{ J}$ , ce qui correspond à une cinétique d'agrégation rapide pour des pH de solution proches du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  et lente lorsque le pH s'en éloigne (Hogg et al., 1966).

### II.5.3 La matière organique

L'ajout des macromolécules à la solution peut modifier l'état d'agrégation, le comportement de sédimentation et les propriétés rhéologiques de la dispersion colloïdale (Santander et al., 2006).

L'effet de la matière organique naturelle (Natural organic matter, NOM) présente dans la solution sur la stabilité dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques comme l'affinité pour la nanoparticule (adsorption), la présence de charge (polyélectrolyte) et la concentration de la matière organique dans le milieu qui influe aussi sur la capacité d'adsorption (Figure II-6).

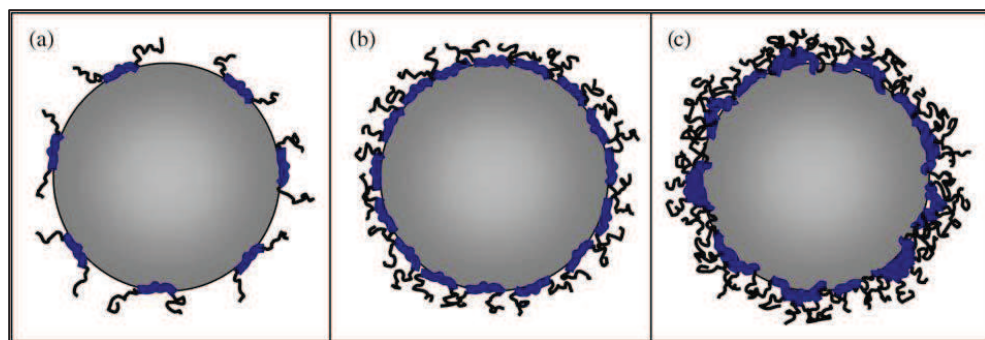


Figure II-6: Adsorption de la matière organique en surface des NPs avec différents taux d'adsorption a) faible, b) moyen, c) fort (Santander-Ortega et al., 2006).

Le processus d'agrégation par l'intermédiaire des polymères est nommé "floculation". L'effet de la matière organique sur l'agrégation dépend du taux de couverture de la surface (Figure II-6). Ce taux d'adsorption ou d'affinité détermine la nature de la force engendrée. Ainsi, l'adsorption de la matière organique peut masquer les charges de surface de la NP, donc favoriser l'agrégation ou au contraire renforcer la force répulsive dans le cas des polyélectrolytes très chargées à la surface (force stérique répulsive).

A faible taux de couverture de la surface, les polymères ont une tendance à s'adsorber sur plusieurs NPs à la fois en formant des ponts qui favorisent la formation des agrégats par floculation (Elimelech et al., 1995; Rozenberg et Tenne, 2008).

L'introduction de l'alginate dans une suspension des NPs de titane peut favoriser la dispersion des agrégats déjà formés dans la solution (Loosli et al., 2014)



## II.6 STRUCTURE ET PROPRIETES DES AGREGATS

Les agrégats ont des propriétés spécifiques différentes de celles des NPs élémentaires qui les forment d'une part et des particules colloïdales denses de taille similaire d'autre part. L'agrégat se caractérise par sa taille qui varie entre quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Il est caractérisé aussi par sa surface spécifique très importante par rapport à des particules colloïdales de même taille, en raison de la structure nano-composite (porosité interne). En général, il existe deux types de structures : i) l'agrégat homogène : les agrégats sont considérés constitués de particules primaires avec une distribution uniforme au sein de l'agrégat; ii) l'agrégat hétérogène : la distribution des nanoparticules n'est pas homogène, mais les nanoparticules sont regroupées en petits clusters denses et imperméables. La porosité entre ces clusters contrôle la porosité globale de l'agrégat qui peut influencer sur sa mobilité, donc sur les mécanismes du transport comme la sédimentation (Li et Logan., 2001). Cette structure d'agrégat influence aussi ses propriétés physico-chimiques. Dans cette thèse, nous nous sommes posés les questions suivantes : les NPs élémentaires au sein d'un agrégat réagissent-elles de manière individuelle ou additive ? Autrement dit, considérons-nous les agrégats comme la somme des nanoparticules ou des clusters qui les composent ou conservent-ils les propriétés des NPs élémentaires? Et, comment la structure de l'agrégat (homogène ou hétérogène) peut-elle influencer les propriétés physico-chimiques?

La structure de l'agrégat dépend de la cinétique d'agrégation des NPs (rapide ou lente), c'est une sorte de conservation de l'information sur les conditions chimiques (nature des solutés, pH, force ionique) dans lesquelles un agrégat a été formé.

Les agrégats sont considérés comme des objets qui ont une structure fractale caractérisée par un paramètre appelé dimension fractale «  $D_f$  ». Ce paramètre représente la relation entre la masse  $m$  et la taille  $L$  des particules (car  $m = \rho V \simeq \rho L^{D_f}$ ).  $D_f$  est la pente de la courbe log-log de la masse  $m$  en fonction de la taille  $L$  (Elimelech et al., 1995).

La structure des agrégats dépend de la cinétique d'agrégation. Dans le cas de l'agrégation rapide (concentration en sel > CCC), les formes sont plus ouvertes avec  $D_f$  de l'ordre de 1.7 à 1.8. Toute collision conduit à la formation d'un agrégat de manière irréversible à cause de l'absence de la barrière électrostatique répulsive. Par contre, dans le cas de l'agrégation lente, l'efficacité de collision est faible et les agrégats formés sont plus compacts. Le  $D_f$  est dans ce cas de l'ordre de 2.05 à 2.1 (Elimelech et al., 1995).

Il existe principalement deux mécanismes d'agrégation formant des flocculats de différentes dimensions fractales, les mécanismes DLCA et RLCA.

**i) Le mécanisme DLCA (Diffusion-Limited Clusters Aggregation) :**

Dans ce cas, le processus d'agrégation est contrôlé seulement par la diffusion. L'efficacité de collision est égale à 1. Donc, chaque collision conduit à la formation d'une liaison ou d'un pont, et la cinétique de l'agrégation dépend seulement du temps de diffusion des deux particules l'une vers l'autre. La dimension fractale de l'agrégat est d'environ 1.7 (Elimelech et al., 1995).

**ii) Le mécanisme RLCA (Reaction-Limited Clusters Aggregation) :**

Cette fois ci, l'efficacité de la collision est faible et la cinétique d'agrégation correspond au temps de formation du pont entre les deux particules qui sera plus important (grand) que le temps de diffusion. Les agrégats formés sont plus compacts avec un  $D_f$  d'environ 2.1 (Elimelech et al., 1995 ; Rozenberg et Tenne, 2008).

## D - Milieu 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 fluide (milieu saturé ou non saturé). Les milieux poreux peuvent être consolidés, comme une roche par exemple, ou non consolidés, comme un sable ou un empilement de billes. Nous pouvons caractériser un milieu poreux ou un sol en général par deux notions : i) **La texture** qui représente la distribution de taille des particules qui le composent. Cette dernière est une caractéristique statique du sol, ce qui permet de faire une classification des sols suivant la distribution de taille des particules qui le composent, ii) **La structure** qui est une caractéristique dynamique du sol. Elle représente l'arrangement des particules dans le sol. La structure varie dans l'espace et dans le temps et ne permet pas de faire une classification des sols (Szenknect, 2003).

### II.7 LA NOTION D'ÉCHELLE

Le transfert-réactif des NPs dans un milieu poreux est caractérisé par la complexité et l'interdépendance des phénomènes physiques et physico-chimiques contrôlant la réactivité et le transfert des NPs. Dans ce manuscrit, nous allons adopter une approche par changement d'échelle pour simplifier l'étude des mécanismes de transport. Pour chaque mécanisme, il est préférable de se situer à une échelle spécifique. Le changement d'échelle nous aide à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu mais il est limité par le problème de la discontinuité entre les différentes échelles. Ce qui engendre le défi de spatialiser ces approches à des échelles plus grandes, car nous souhaitons trouver des solutions aux problèmes courants à l'échelle de la colonne ou à l'échelle pilote. Dans cette étude, nous avons pris en compte trois échelles d'études.

### II.7.1 L'échelle de l'interface (microscopique)

Quand la distance de séparation entre les particules ou entre les particules et la paroi solide est suffisamment faible (jusqu'à quelques centaines de nm), les interactions de surface de type DLVO sont du même ordre que les forces de volume (hydrodynamiques). Ainsi à cette échelle, nous étudions les processus d'agrégation ou de dépôt qui sont contrôlés par les interactions de surface. Les interactions de type DLVO regroupent deux types de force, la force de Van Der Waals et la force électrostatique (De Marsily, 2004 ; Helmig et al., 2013).

### II.7.2 L'échelle du pore (mésoscopique)

A l'échelle du pore apparaît la discontinuité entre la phase fluide et solide. L'écoulement est décrit par l'équation de Stokes ou de Navier-Stokes selon le régime d'écoulement. Dans cette thèse, nous avons utilisé un modèle de réseau de pores (PNM) pour modéliser les processus à l'échelle de pore de manière explicite. Ce modèle est présenté en détail dans le chapitre III.

### II.7.3 L'échelle macroscopique

L'échelle macro est caractérisée par la dimension VER (volume élémentaire représentatif). Le milieu poreux est considéré comme un milieu continu. Les paramètres du milieu (porosité, perméabilité, etc.) sont moyennés sur l'ensemble du volume. Le transport est décrit par la mise à l'échelle des équations décrivant le transport à l'échelle du pore. Ce qui signifie que l'équation de Stokes converge vers l'équation de Darcy à l'échelle macro (Combaret, 2012).

L'échelle VER doit satisfaire deux conditions (De Marsily, 2004) :

- a- être assez grande pour inclure une quantité suffisante des différentes phases composant le milieu. Cela nous permet de déterminer des propriétés moyennes et la fluctuation à l'échelle du pore sera négligeable.
- b- être suffisamment petite pour que la variation des paramètres à l'échelle VER soit faible. Cela permet d'établir des fonctions continues pour exprimer l'évolution de ces paramètres à l'échelle macroscopique.

## II.8 LES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES

### II.8.1 La porosité

À l'échelle du pore, la porosité à un point  $M$ , au centre d'un volume  $V$ , est donnée par:

$$\varepsilon = \frac{1}{V} \int_0^V \varphi(M) dV$$

(II-24)

avec  $\varphi(M)$  la fonction indicatrice de phase. Elle est nulle en phase solide, et vaut 1 dans le vide. L'évolution de la porosité en fonction du volume  $V$  est représentée à la Figure II-7 où l'on constate qu'elle atteint localement un plateau à partir d'une valeur minimale de  $V$ . On constate la présence d'une valeur minimale de  $V$  appelée Volume Élémentaire Représentatif (VER) qui est le volume minimum pour que la porosité soit indépendante de la dimension du système (paramètre intensif).

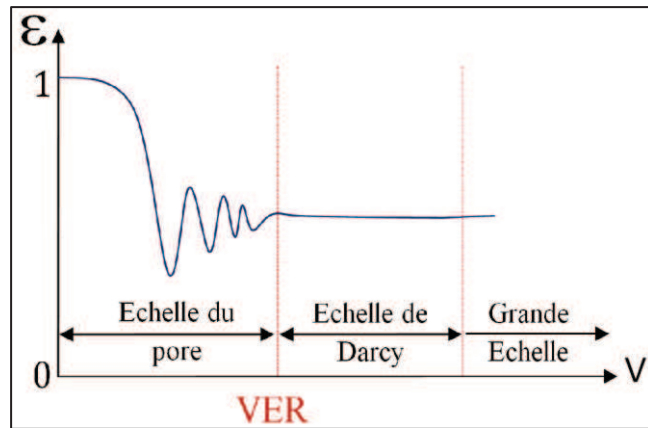


Figure II-7: Evolution de la porosité du milieu en fonction du volume de l'échantillon.

A l'échelle macro ( $V > \text{VER}$ ), la porosité moyenne est le rapport entre le volume du vide  $V_p$  dans une matrice poreuse et le volume total  $V_T$  :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (\text{II-25})$$

## II.8.2 Perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux est liée à l'interconnexion entre les pores ce qui permet à un fluide d'y circuler. Pour un milieu saturé, l'écoulement, à un nombre de Reynolds suffisamment faible (écoulement laminaire), est régi par la loi de Darcy qui exprime la relation qui existe entre la vitesse  $U$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) et la différence de pression  $\Delta p$  (Pa) d'un écoulement unidirectionnel. Elle est donnée par :

$$U = \frac{K \Delta p}{\mu L} = \frac{Q}{A} \quad (\text{II-26})$$

$K$  est la perméabilité ( $m^2$ ),  $\mu$  est la viscosité dynamique (Pa s),  $\Delta p$  est la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon,  $A$  et  $L$  sont respectivement la section transversale ( $m^2$ ) et la longueur de l'échantillon (m) du milieu poreux, et  $Q$  représente le débit volumique ( $m^3 s^{-1}$ ).

## E - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés des trois formes de la matière solide, les NPs, les agrégats et la roche. Ces trois objets sont en interaction à travers la solution électrolytique qui les entoure. Les propriétés physicochimiques de milieu (le pH et la force ionique) contrôlent les interactions entre ces trois objets (les NPs, les agrégats et la roche).

Dans ce chapitre, nous avons considéré que les NPs sont des colloïdes de taille compris entre 1 et 100 nm. Ainsi, notre étude de la cinétique d'agrégation est basée sur les travaux qui ont été faits sur les colloïdes. Dans le milieu naturel, les NPs sont souvent sous forme d'agrégats. Les propriétés de ces derniers sont liées aux mécanismes de formation qui regroupent les aspects thermodynamiques et cinétiques contrôlant la structure de cet assemblage de nanoparticules. Ainsi, la structure de l'agrégat est fortement liée aux conditions chimiques du milieu aqueux (nature des espèces dissoutes, de la matière organique, pH et force ionique) dans lesquelles il a été formé. Généralement les agrégats formés dans des conditions favorables ont une structure ouverte (ramifiée) et moins dense (poreuse). Par contre, ceux formés dans des conditions défavorables sont plus denses. Ils ressemblent aux particules solides de taille similaire (colloïdes).

Finalement, la roche est présentée comme un milieu poreux caractérisé essentiellement par ses propriétés structurelles et hydrodynamiques. A l'échelle macroscopique, ces propriétés sont moyennées à l'échelle du volume élémentaire représentatif (VER). Ainsi, la détermination du VER permet de passer d'une échelle mésoscopique, dans laquelle ces propriétés sont très hétérogènes, à une échelle macroscopique en considérant la périodicité du VER dans notre réseau poreux (homogénéisation).

## Chapitre III : Méthodes et Approches utilisées

### A - Les processus à l'échelle microscopique

#### III.1 Interaction NP-Eau

##### III.1.1 Interface solide-liquide

L'étude des phénomènes électrochimiques à l'interface solide-liquide est une étape importante dans la compréhension des propriétés physicochimiques des NPs mises en suspension, en particulier des forces d'interaction entre les particules.

Lorsqu'un solide est en contact avec un liquide, il se forme une zone intermédiaire d'une énergie légèrement supérieure due à la compétition entre les forces de cohésion entre les atomes similaires et les forces d'adhésion entre les atomes différents. Ces aspects sont importants pour deux raisons : pour comprendre le déséquilibre thermodynamique d'une suspension colloïdale qui va essayer de minimiser cette énergie d'interface en diminuant la surface de contact solide-liquide par agrégation à l'échelle de l'ensemble ou par déformation et restructuration de la surface à l'échelle de la particule (voir chapitre II), pour caractériser la mouillabilité d'une surface en expliquant les forces d'hydratation à la surface des particules. Traditionnellement, les modèles de complexation de surface de double couche électrique permettent de décrire le champ de surface, la distribution ionique résultante, et par conséquent la force de répulsion de courte portée entre les NPs de même charge.

##### III.1.2 Origine de la charge de surface

Une interface peut acquérir une charge électrique suivant plusieurs mécanismes. Parmi eux (Elimelech et al., 1995 ; Myers, 1999) :

- a- l'ionisation des groupements de surface (carboxyle, sulfate...etc.),
- b- l'adsorption des ions ou des poly-ions sur la surface,
- c- la substitution des ions de surface,
- d- la charge dérivée de la structure cristalline spécifique.

### III.1.3 Processus de protonation-déprotonation

En contact avec l'eau, les atomes de surface des oxydes, caractérisés par leur sphère de coordination qui n'est pas complète, réagissent avec les molécules d'eau. Ainsi, ils entraînent l'hydrolyse de surface (Figure III-1). Ce mécanisme est suivi par des phénomènes de protonation-déprotonation qui engendrent la charge de surface dans la surface du solide.

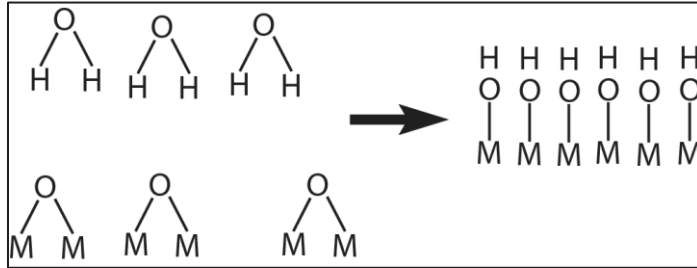
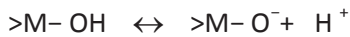


Figure III-1: Hydrolyse de la surface d'une particule. Des groupements hydroxyles (>M-OH) apparaissent à la surface à cause de l'hydrolyse de la surface des particules.

Les groupements M-OH s'ionisent en présence de  $H^+$  selon les équilibres suivants :



$$K_1 = \frac{a_{M-OH_2^+}}{a_{M-OH}a_{H^+}} \quad (III-1)$$



$$K_2 = \frac{a_{M-O^-}a_{H^+}}{a_{M-OH}} \quad (III-2)$$

où  $a$  est l'activité ionique. Dans le cas d'une solution aqueuse diluée (<0.1 M), l'activité des ions peut être remplacée par la concentration. De plus, si l'espèce de surface est majoritairement >M-OH, alors les constantes de protonation deviennent :

$$K_1 = \frac{[M-OH_2^+]}{[M-OH][H^+]} \cong \frac{\Gamma_{M-OH_2^+}}{\Gamma_{M-OH}[H^+]} \quad (III-3)$$

$$K_2 = \frac{[M-O^-][H^+]}{[M-OH]} \cong \frac{\Gamma_{M-O^-}[H^+]}{\Gamma_{M-OH}} \quad (III-4)$$

où  $\Gamma_i$  est la densité de sites de surface de l'espèce  $i$  (sites  $m^{-2}$ ). La prédominance de l'une des réactions par rapport à l'autre dépend du pH du milieu. La protonation et la déprotonation des groupements  $>M-OH$  en  $>M-OH_2^+$  et  $>M-O^-$  se caractérisent donc par les constantes d'équilibres  $K_1$  et  $K_2$ , respectivement. La concentration des protons  $H^+$  en surface  $[H^+]_i$  est liée à la concentration des protons dans la solution par la distribution de Boltzmann (Davis et al., 1978).

$$[H^+]_i = [H^+]e^{-\frac{e\psi_0}{k_B T}} \quad (III-5)$$

Où  $\psi_0$  est le potentiel électrique à la surface (V).

Le pH pour lequel il y a le même nombre de sites occupés par les deux groupements de charge  $>M-OH_2^+$  et  $>M-O^-$  se nomme le point de charge nulle PCN ( $\sigma_0 = 0 \text{ C m}^{-2}$ ). Ainsi, il y a trois cas possibles pour la charge de surface : neutre et chargée ( $\pm$ ) (Figure III-2). La plupart des oxydes métalliques possèdent ce caractère amphotère qui fait dépendre leur charge de surface du pH du milieu.

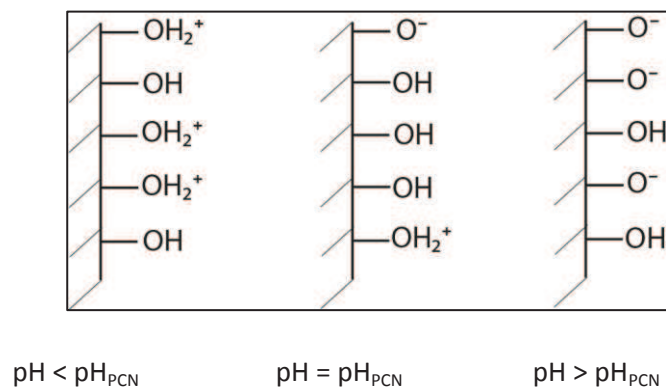


Figure III-2: Le caractère amphotère des oxydes métalliques.

La surface est chargée positivement lorsqu'il y a plus de groupements positifs  $>M-OH_2^+$  que de groupements  $>M-O^-$ . Donc, la densité surfacique de charge  $\sigma_0$  est positive ( $\sigma_0 > 0 \text{ C m}^{-2}$ ) lorsque  $pH < pH_{PCN}$ . Il s'agit de la protonation des sites de surface. Dans le cas contraire où  $\sigma_0 < 0$  à  $pH > pH_{PCN}$ , il y aura une déprotonation de sites de surface. Le  $pH_{PCN}$  est un paramètre caractéristique de chaque NP pour des conditions physicochimiques données (solution diluée, pression de 1 bar, et température de 25 °C), et il intervient dans les processus d'agrégation ou de dépôt des NPs.



### III.1.4 Les modèles de complexation de surface MCS

Les modèles de complexation de surface ont été développés pour comprendre l'échange ionique entre la surface et la solution en tenant compte notamment des interactions électrostatiques. Dans le cas où les ions considérés sont les protons  $H^+$  et les hydroxydes  $OH^-$ , il s'agit de titrage acide-base. Et si les ions sont des espèces cationiques et anioniques, on parle de courbe de sorption en fonction du pH (Hayes et al., 1988).

Il y a deux types de complexation des ions en surface selon le type d'interaction entre les espèces cationiques et anioniques et les sites de surface (Figure III-3) :

- 1- les complexes de sphère interne dus à la formation d'une liaison covalente forte entre le site de surface et l'espace ionique.
- 2- les complexes de sphère externe formés par des forces de nature électrostatique ou des liaisons hydrogènes entre les sites de surface et l'ion.

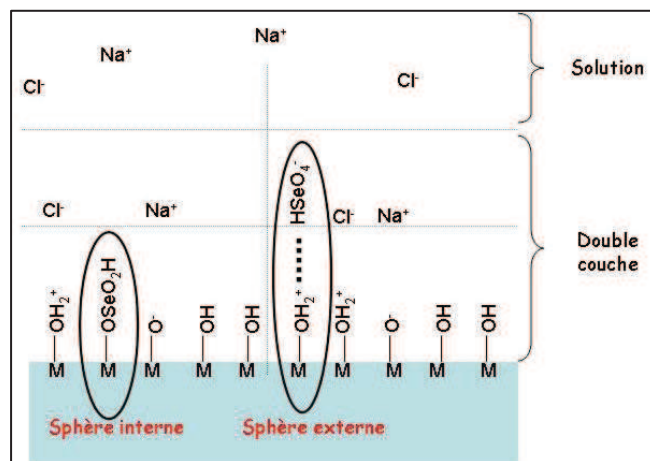


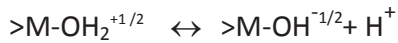
Figure III-3: Représentation schématique de complexe des sphères internes et externes dans le cas de l'adsorption du sélénium sur une surface de goéthite (Cremel, 2007).

Il y a principalement deux types de modèles de complexations de surface, les modèles classiques, 1-pKa et 2-pKa, et le modèle plus raffiné, CD-Music.

#### i) Les modèles classiques 1-pKa et 2-pKa

Ces deux modèles se basent sur les réactions acide-base entre les différentes formes de groupements hydroxyles en surface en considérant que ces sites ont des charges entières ou demi-entières. Ce qui n'est pas réaliste selon le concept de Pauling de compensation des charges dans un cristal (Venema et al., 1996a ; Panagiotou et al., 2008).

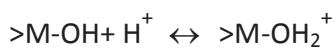
Dans le modèle 1-pKa, il y a un équilibre entre deux groupements qui portent des charges demi-entières en surface décrit par la constante de réaction  $K_1$  suivant la réaction :



$$K_1 = \frac{a_{[M-OH^{-1/2}]} a_{[H^+]}}{a_{[M-OH_2^{+1/2}]}}$$

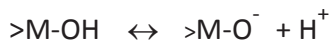
(III-6)

Le modèle 2-pKa se base sur le caractère amphotère des sites de surface. Dans ce modèle, il y a trois groupements hydroxyles avec des charges entières ( $>M-O^-$ ,  $>M-OH$  et  $>M-OH_2^+$ ) où les deux réactions acide-base en surface sont décrites par :



$$K_1 = \frac{a_{[M-OH_2^+]}}{a_{[M-OH]} a_{[H^+]}}$$

(III-7)



$$K_2 = \frac{a_{[M-O^-]} a_{[H^+]}}{a_{[M-OH]}}$$

(III-8)

Les constantes d'équilibre sont reliées au point de charge nulle  $pH_{PCN}$  par la relation :

$$pH_{PCN} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

(III-9)

## ii) Le modèle CD-MUSIC

Ce modèle de complexation de surface combine le modèle de distribution de charge (Charge Distribution, CD) basé sur le concept de Pauling avec le modèle de complexation multi-site (MULTi-Site Complexation, MUSIC). Il peut être considéré comme une amélioration des modèles 1-pKa et 2-pKa (Hiemstra et al., 1989) car ce modèle se base sur une description cristallographique de la surface (Panagiotou et al., 2008 ; Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996).

Le modèle MUSIC considère qu'il existe différents types de sites qui ne peuvent être impliqués que dans une seule réaction de protonation/déprotonation. D'autre part le concept de Pauling considère que les sites de surface ont une charge fractionnaire pour qu'il y ait une compensation de charge dans un cristal. Selon Pauling la charge est donnée par (Pauling, 1992) :

$$V = \frac{q}{CN} \quad (\text{III-10})$$

où  $V$  est la valence formelle de liaison entre le cation central et les sommets de la structure cristallographique définie par Pauling,  $q$  est la charge du cation au centre du cristal et  $CN$  le nombre de coordination du cation.

Le modèle MUSIC a subi des améliorations par l'introduction du modèle CD, en considérant que la distance métal-oxygène n'est pas constante dans le cristal, ce qui influe sur la charge du site  $\delta$  (Hiemstra et al., 1989 ; Pauling, 1992).

### III.1.5 Modèles électrostatiques

Lorsque les NPs chargées se trouvent au sein d'une solution électrolytique, elles influencent la distribution spatiale des ions dissous dans leur entourage. Les ions qui ont la même charge que la surface de la NP s'éloignent (co-ions) et ceux de charge opposée s'approchent (contre-ions). Pour étudier la variation de potentiel électrostatique créée par la charge de surface dans son espace voisin (interface), plusieurs modèles de double couche (DLM) ou triple couche électrique (TLM) ont été proposés (Elimelech et al., 1995 ; Fanny, 2008) :

#### i) Modèle à capacité constante CCM (Helmholtz)

Le modèle de Helmholtz a été le premier modèle proposé pour présenter la distribution des charges entourant la particule chargée (Figure III-4a).

Dans ce modèle, les charges se répartissent suivant deux plans parallèles chargés où les ions de charge opposée sont considérés tous adsorbés à la surface. Ce modèle assimile l'interface à un condensateur de capacité  $C$  ( $\text{F m}^{-2}$ ). Ce qui donne une relation linéaire entre le potentiel  $\psi$  et la charge  $\sigma$  :

$$\sigma = C \psi \quad (\text{III-11})$$

Cette relation linéaire n'est valable que pour des faibles valeurs de potentiel. Cela signifie que ce modèle est valable pour des forces ioniques élevées (Hiemstra et Van Riemsdijk, 1991).

#### ii) Modèle de couche diffuse EDL (modèle de Gouy-Chapman)

Le modèle de double couche de Helmholtz a été repris ensuite par Gouy en 1910 et Chapman en 1913. Ce nouveau modèle s'intéresse à la variation du potentiel électrostatique dans la couche diffuse en fonction de la concentration et de la distance à partir de la surface (Figure III-4b), l'équilibre avec la solution étant établi par les interactions électrostatiques. Le potentiel

électrostatique dans la couche diffuse décroît de manière exponentielle avec la distance et la distribution de charge suit l'équation de Poisson-Boltzmann.

Ce modèle fait l'hypothèse que les ions hydratés comme des points chargés qui peuvent approcher facilement de l'interface jusqu'à une distance nulle, car il néglige le rayon ionique. D'autre part, il considère le solvant comme un continuum diélectrique, ce qui est une hypothèse non satisfaisante surtout lorsqu'on se trouve proche de la surface chargée.

iii) Modèle basique de Stern BSM

Dans le modèle introduit par Stern en 1924, les ions sont supposés avoir une taille finie (Figure III-4c), ce qui est particulièrement important quand on travaille avec des NPs. Stern indique qu'il existe une couche compacte d'épaisseur donnée (couche de Stern) où les ions sont liés fortement à la surface par adsorption spécifique comme dans le modèle de Helmholtz. Cette couche est fixée sur la particule contrairement à la couche diffuse située au-delà qui a la même structure que celle dans le modèle de Gouy-Chapman où les ions sont moins liés à la particule (interactions uniquement électrostatiques, Durin, 2006).

iv) Modèle de triple couche TLM (modèle de Stern-Grahame)

En 1947, Grahame améliore le modèle de Stern en divisant la couche de Stern en deux couches : une couche interne formée par les ions spécifiquement adsorbés et partiellement ou entièrement déshydratés et une deuxième couche formée par des ions hydratés. Les limites de ces régions sont connues sous le nom de plan interne de Helmholtz PIH et de plan externe de Helmholtz PEH, ce dernier séparant la couche compacte de la couche diffuse (Figure III-4d).

Selon ce modèle, trois zones principales sont distinguées. Le plan 0 assimilé à la surface de la particule se caractérise par une charge de surface moyenne  $\sigma_0$  associée à un potentiel électrique  $\psi_0$  et à une capacitance  $C_1$ . Entre les plans 1 (PIH) et les plans 2 (PEH), la variation du potentiel électrique est aussi linéaire avec une capacitance  $C_2$ . Le potentiel varie linéairement par région dans la couche compacte et décroît exponentiellement dans la couche diffuse.

D'autre part, un autre modèle dit de plan triple (Triple-plane model, TPM) est largement utilisé dans la simulation de la complexation de surface. Le modèle TPM (Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996) est similaire au modèle TLM, mais il possède un plus grand nombre de paramètres d'ajustement. Contrairement au modèle TLM, dans le modèle TPM, les ions adsorbés dans la couche de Stern possèdent des charges partielles (Panagiotou et al., 2008).

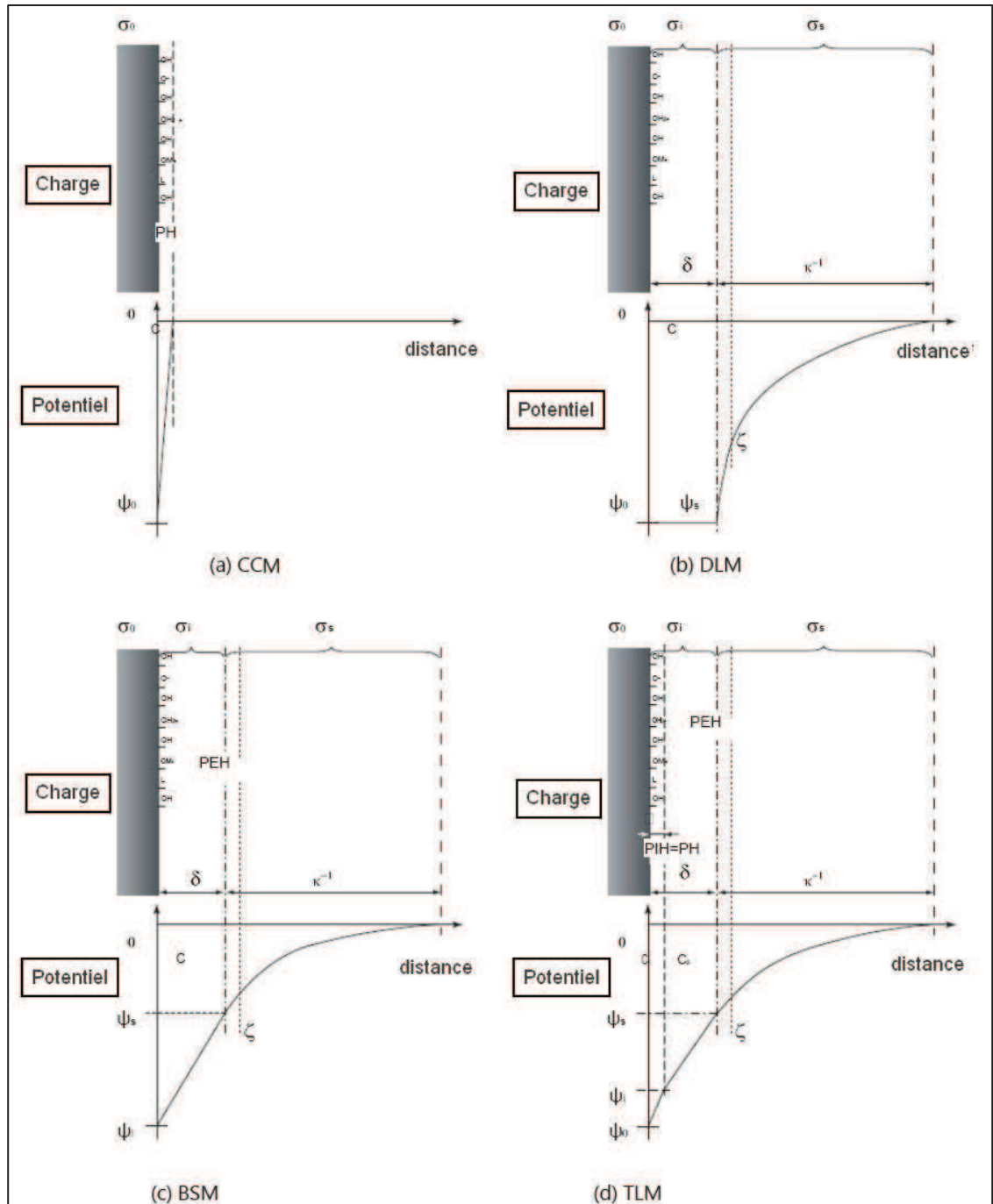
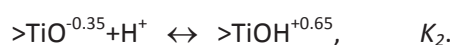
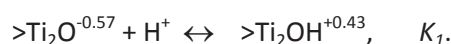


Figure III-4: Représentation schématique des quatre modèles de complexation de surface CCM(a) DLM (b) BSM(c) et TLM (d) (Durin, 2006).

### III.1.6 Modélisation de la charge de surface

Pour simuler la charge de surface et le potentiel électrique, qui sont des paramètres très importants dans l'étude de la stabilité d'une suspension colloïdale ou du comportement des NPs en fonction de différents paramètres macroscopiques du milieu aqueux (le pH, la nature chimique des espèces dissoutes et la force ionique), nous devons combiner les modèles électrostatiques (CCM, DLM, BSM, TPM, TLM) et les différents modèles de complexation de surface (1-pKa, 2-pKa, CD-Music) (Venema et al., 1996a ; b).

Dans cette thèse, pour caractériser les propriétés électrochimiques du dioxyde de titane, nous utilisons un modèle qui combine un modèle électrostatique de l'interface et un modèle de complexation de la surface basé sur les travaux de Panagiotou et al. (2008). Panagiotou et al. ont présenté des modèles d'ionisation de la surface (modèles CD-MUSIC) sophistiqués car ils prennent en compte l'effet de la forme et de la composition chimique de la NP sur la nature et la distribution des sites chargés en surface. Les réactions de protonation-déprotonation du dioxyde de titane, suivant ce modèle de complexation de surface, s'effectuent avec deux sites de surface de charge (-0.57 et -0.35) :



Nous avons choisi deux modèles électrostatiques, TPM et ESM (modèle de Stern étendu correspondant au TLM). Ces deux modèles sont représentés dans la Figure III-5.

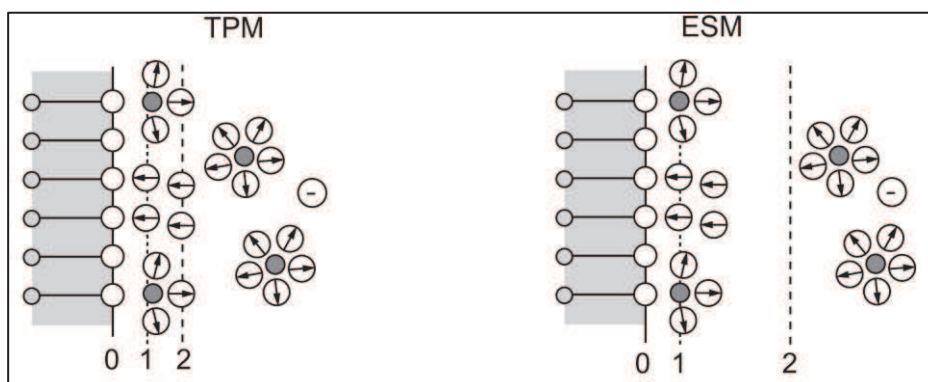


Figure III-5: Représentation schématique des modèles TPM et ESM utilisés dans l'étude pour caractériser les propriétés électrochimiques du dioxyde de titane (Leroy et al., 2011).

Dans la Figure ci-dessus, les deux modèles décrivent l'interface de manière différente, les deux modèles possédant une position différente du plan 2 (correspondant au début de la couche diffuse) et ont des valeurs de capacitance  $C_2$  différentes. Nous avons estimé le potentiel zêta par ces deux modèles pour montrer l'effet du choix du modèle sur les résultats obtenus. Nous avons choisi un support de silice pour modéliser le dépôt. Les réactions de protonation-déprotonation de ce matériau peuvent s'exprimer suivant un modèle de complexation 2-pKa (Sonnefeld et al., 2001 ; Sverjensky, 2005) :



Ce modèle de complexation de surface de la silice est combiné avec un modèle électrostatique TLM (Sverjensky, 2005). Le potentiel zêta calculé en fonction du pH et de la force ionique avec l'un des deux modèles (TPM et ESM) est utilisé pour calculer l'énergie d'interaction électrostatique entre les NPs (agrégation) ou NP-roche (dépôt). Ainsi les données de sortie (potentiel zêta) de notre modèle électrostatique (sur PhreeqC) alimentent notre modèle de la cinétique d'agrégation ou de dépôt (sur MatLab). Le modèle d'agrégation sera présenté dans la prochaine partie.

### III.2 INTERACTION NP-NP (AGREGATION)

Il y a trois aspects importants dans la caractérisation des interactions entre les particules : (ChemE, 2009)

- a- La force responsable (la nature de la force).
- b- La portée de cette force (courte ou longue portée).
- c- L'environnement où elle agit (dans le vide ou dans un solvant).

#### III.2.1 La portée des forces d'interaction

Nous portons une grande importance à cette notion de portée de force dans cette thèse car les NPs ont une taille du même ordre que la portée des forces colloïdales ou interfaciales. Ce rapport portée/taille a une influence importante sur l'interaction entre les agrégats nano-composites. Pour l'instant, nous nous intéressons seulement à comparer ces forces entre elles en terme de portée et pour montrer l'ordre de grandeur de leur champ d'influence.

Les forces sont classées selon leur portée en deux familles, les forces de courte portée qui agissent sur des distances inférieures à 1 nm et les forces de longue portée qui sont généralement négligeables à des distances de séparation supérieures à 100 nm (Israelachvili,

1992). Les forces de longue portée les plus connues sont les forces de Van Der Waals et les forces électrostatiques. A courte portée, on trouve les forces répulsives de Born principalement mais il y a d'autres forces importantes qui peuvent intervenir en solution qui sont liées à l'adsorption. Lorsqu'il s'agit des polymères, les forces de courte portée sont les forces stériques ou osmotiques. Et s'il s'agit de l'eau, il y aura les forces structurales ou d'hydratation (Feke et al., 1984 ; Israelachvili et Ninham, 1977).

### III.2.2 Relation de conversion

Avant d'expliquer les forces principales qui gouvernent les interactions entre les particules colloïdales ou les NPs, nous devons expliquer certaines notions nécessaires dans la conversion des formules des énergies d'interaction entre les formes planes et sphériques.

#### III.2.2.1 Approximation de Derjaguin DA

L'approximation de Derjaguin "DA" est un procédé qui relie l'énergie d'interaction par unité de surface plane à l'énergie d'interaction entre des surfaces courbées en général. Dans la suite, nous utiliserons cette notion dans les cas simples pour passer de l'énergie d'interaction entre deux surfaces planes vers les cas à deux sphères ou sphère-plan. Cette approche représente la surface comme un ensemble d'anneaux plans (Figure III-6). Ainsi, la courbure de surface n'est pas prise en compte par cette approche (Kihira et Matijevic, 1992 ; Ohshima, 2010).

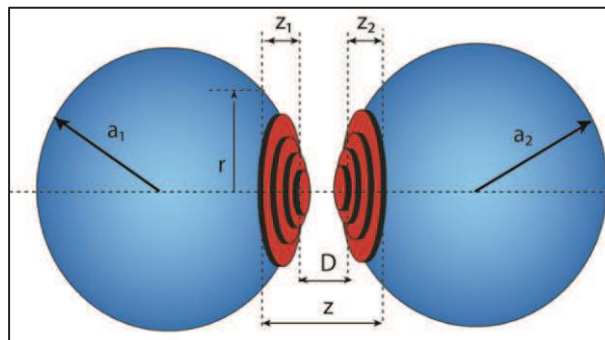


Figure III-6: Schéma du principe de conversion par l'approche de Derjaguin DA (Kihira et Matijevic, 1992).

L'énergie d'interaction  $V_S$  entre deux sphères de rayon  $a_1$  et  $a_2$  respectivement séparées par une distance  $D$  s'exprime en fonction de l'énergie d'interaction par unité de surface  $V_p$  entre deux surfaces planes par l'intégrale suivante :



$$V_S = \int_0^{\infty} 2\pi r V_p dr \quad (\text{III-12})$$

Avec :  $z - D = a_1 + a_2 \pm (a_1 - z_1) \pm (a_2 - z_2)$ .

Pour  $\kappa^{-1} \ll a_1$  et  $a_2$ , l'interaction entre les deux hémisphères les plus proches domine l'interaction totale. Ainsi, nous prenons en compte seulement les deux surfaces les plus proches:

$$z - D = a_1 + a_2 - (a_1 - z_1) - (a_2 - z_2)$$

ou :

$$z - D = a_1 + a_2 - a_1 \left( \sqrt{1 - r^2/a_1^2} \right) - a_2 \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right)$$

donc :

$$dz = \left( \frac{1}{a_1 \left( \sqrt{1 - r^2/a_1^2} \right)} + \frac{1}{a_2 \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right)} \right) r dr \quad (\text{III-13})$$

Les approximations  $r \ll a_1$  et  $r \ll a_2$  (surface faiblement courbée) entraînent, d'après l'équation III-13

$$dz \approx \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) r dr \quad (\text{III-14})$$

Donc on peut faire le changement de variable dans l'intégrale ci-dessus :

$$r dr \approx \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) dz \quad (\text{III-15})$$

La formule finale de l'approximation DA s'écrit alors, en associant les équations III-12 et III-15:

$$V_S = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_D^{\infty} V_p dz \quad (\text{III-16})$$

Cette méthode est valable si la distance inter-particulaire est négligeable devant la taille des particules ( $D \ll a_1$  et  $a_2$ , surface faiblement courbée) et que la portée des forces d'interaction est petite devant le rayon de particule. Pour l'électrostatique, ceci implique  $\kappa a \gg 1$ . Ces

conditions rendent cette approximation inapplicable pour des petites particules (NPs) ou pour des forces de longue portée. En terme de taille, plusieurs chercheurs considèrent que la limite d'utilisation de cette méthode concerne le cas des NPs de rayon  $a < 25$  nm (Bhattacharjee et al., 1998a; Bhattacharjee et Elimelech, 1997).

### III.2.2.2 Intégrale de surface élémentaire SEI

La méthode d'intégration élémentaire de surface SEI est plus générale que l'approximation de DA et ne contient aucune des conditions précédentes sur la taille des particules, la distance de séparation et la portée des forces. Cette méthode est basée sur l'intégrale de l'énergie d'interaction par unité de surface en coordonnées sphériques (Hoek et Agarwal, 2006).

$$V(d)_{SEI} = \int_0^{2\pi} \int_0^a V(h)_{pp} r dr d\theta \quad (III-17)$$

où  $d$  est la distance entre les surfaces des deux particules et  $h$  est une fonction de  $r$  et de  $\theta$  (Sameut et al., 2013, Annexe III).

Nous allons utiliser les deux approches dans notre calcul des énergies d'interaction. L'approche SEI utilisée est celle de Bhattacharjee et al. (1998a). Les forces d'interaction sont généralement classées en deux familles, i) les forces DLVO qui sont citées dans la théorie DLVO « classique », ii) les forces non DLVO qui sont introduites ensuite dans la version DLVO étendue (théorie XDLVO). Ces théories sont présentées ci-dessous.

## III.2.3 Théorie DLVO

### III.2.3.1 Les principes de la théorie DLVO

La description théorique de l'interaction entre les particules colloïdales est basée sur la théorie DLVO développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek pour quantifier l'énergie totale. Cette théorie est basée sur deux hypothèses :

- il n'y a que les forces d'attractions de Van Der Waals (VDW) et les forces répulsives électrostatiques (EDL) qui lient les nanoparticules.
- ces deux forces sont supposées additives (Tourbin, 2006 ; Elimelech et al., 1995).

L'énergie totale d'interaction  $V_{TOT}$  s'écrit par conséquent :

$$V_{TOT} = V_{VDW} + V_{EDL} \quad (III-18)$$

$V_{VDW}$  est l'énergie de Van Der Waals et  $V_{EDL}$  est l'énergie électrostatique de la double couche électrique.

La force de Van Der Waals est une force d'attraction à courte portée par rapport à la force électrostatique. Elle regroupe trois différentes forces de nature dipolaire : les forces d'orientation ou forces de Keesom-van der Waals, les forces d'induction ou forces de Debye-van der Waals et les forces de dispersion ou forces de London-van der Waals.

En réalité, nous nous intéressons qu'à la force de dispersion car elle est générale (c.-à-d. ne dépend pas de la présence d'un dipôle permanent) et elle est la plus intense (Myers, 1999 ; Lyklema, 1991).

L'énergie d'interaction VDW entre deux surfaces planes séparées par une distance  $d$  s'écrit :

$$V_{VDW} = -\frac{A}{12\pi d^2} \quad (\text{III-19})$$

avec  $A$  la constante de Hamaker.

Dans le cas de deux particules sphériques de rayon  $a_1$  et  $a_2$  séparées par une distance  $d$ , l'équation générale de Hamaker pour l'énergie d'attraction  $V_{VDW}$  s'écrit :

$$V_{VDW} = -\frac{A_{12}}{6} \left[ \frac{2a_1a_2}{d^2 + 2d(a_1 + a_2)} + \frac{2a_1a_2}{d^2 + 2d(a_1 + a_2) + 4a_1a_2} + \ln\left(\frac{d^2 + 2d(a_1 + a_2)}{d^2 + 2d(a_1 + a_2) + 4a_1a_2}\right) \right] \quad (\text{III-20})$$

$$A_{12} = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (\text{III-21})$$

$A_{12}$  est la constante de Hamaker d'interaction de deux particules, de nature différente, avec une densité volumique des atomes  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .

Pour  $a_1$  et  $a_2 \gg d$  (Approximation de Derjaguin, DA):

$$V_{VDW} = -\frac{A_{12}a_1a_2}{6d(a_1 + a_2)} \quad (\text{III-22})$$

Dans le cas de particules similaires (de même taille et de même nature chimique, agrégation homogène), nous avons :  $a_1 = a_2$  et  $A_{12} = A_{11} = A$ .

La formule (III-20) se réduit en :

$$V_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{d(4a+d)} + \frac{2a^2}{(2a+d)^2} + \ln\left(\frac{d(4a+d)}{(2a+d)^2}\right) \right] \quad (III-23)$$

Pour  $d \ll a$  :

$$V_{VDW} = -\frac{Aa}{12d} \quad (III-24)$$

La force électrostatique est décrite avec différentes approches (voir Annexe II). Selon l'approche de superposition linéaire (LSA)  $V_{EDL}$  s'écrit :

$$V_{EDL} = \frac{64\pi\epsilon a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d} \quad (III-25)$$

avec  $\epsilon$  la constante diélectrique de la solution aqueuse ( $F\ m^{-1}$ ),  $e$ , la charge d'électron (C),  $\kappa$ , la longueur de Debye et  $\gamma_{1,2}$  s'écrivent :

$$\gamma_{1,2} = \tanh\left(\frac{ze\psi_{0,1,2}}{4k_B T}\right) \quad (III-26)$$

où  $\psi_{01}$  et  $\psi_{02}$  soit les potentiels électriques des deux surfaces en interaction.

La représentation schématique de l'énergie totale ( $V_{TOT}$ , J) en fonction de la distance de séparation inter-particulaire ( $d$ , m) décrit le comportement des particules à différentes distances de séparation (Figure III-7).

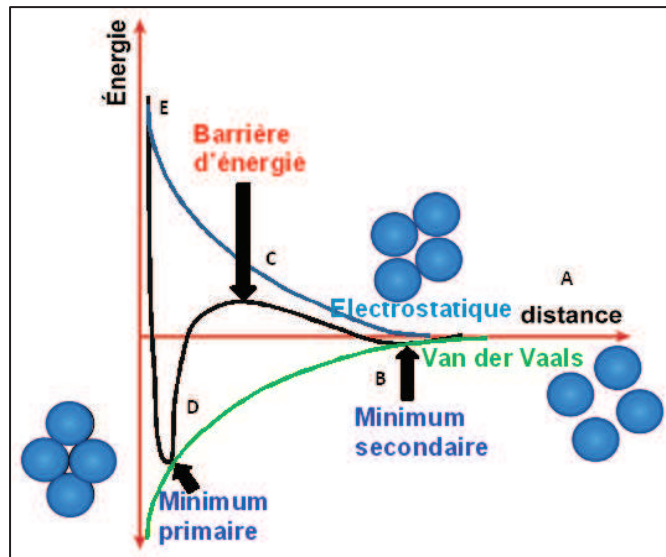


Figure III-7: Variation de l'énergie total (en noir) en fonction de la distance inter-particulaire. Avec l'énergie de Van Der Waals (en vert), l'énergie électrostatique (en bleu), (Tourbin, 2006 ; Ruiz, 2009).

Les grandeurs les plus intéressantes sont la portée des forces et l'ordre de grandeur de l'énergie (les minimums et le maximum), qui dépendent de plusieurs paramètres (le pH, la force ionique  $I$ , la constante d'Hamaker  $A$ , le potentiel électrique de surface  $\psi$ , le rayon de la particule  $a$ ). L'allure de l'énergie présentée dans la Figure III-7 est aussi affectée par ces paramètres. Cette courbe peut être commentée avec une interprétation applicable aux NPs (Hu et al., 2010 ; Baalousha, 2009 ; Santander et al., 2006 ; Di Marco et al., 2007). Cinq zones peuvent être distinguées.

**Zone a (au-delà du minimum secondaire):** comme les forces de Van Der Waals sont de courte portée, les interactions électrostatiques contrôlent le système à des distances de l'ordre de 10 à 50 nm. Cette portée de la force électrostatique dépend de la charge de surface des NPs qui est présente pour les particules d'oxydes métalliques (minéraux). Par contre, les NPs organiques, comme le latex, possèdent une faible charge de surface, donc cette force est de courte portée.

**Zone b (au niveau du minimum secondaire):** lorsque les particules s'approchent, le potentiel d'attraction croît plus rapidement que le potentiel de répulsion. La domination des forces d'attraction VDW conduit à la formation d'un minimum secondaire à des distances de l'ordre de 4 à 10 nm. Ainsi, les NPs forment des agrégats (agglomérats) poreux avec des distances interparticulaires relativement grandes. Comme le puits n'est pas assez profond, le processus d'agrégation est réversible. La présence du minimum secondaire dépend de la taille de NP et de la force ionique.

**Zone c (au niveau du maximum primaire):** à des distances encore plus petites, de l'ordre de 2 à 4 nm. Le  $V_{EDL}$  est devenu plus fort que le  $V_{VDW}$  et crée une large barrière d'énergie (un maximum). Cette barrière est directement responsable de la stabilité colloïdale : plus le pic est haut, plus le système est stable.

**Zone d (au niveau du minimum primaire):** à une distance proche de 0.5 nm, les forces de Van Der Waals dominent une deuxième fois et forment un minimum primaire où l'énergie de système est très basse, ce qui signifie la formation d'un agrégat très stable (irréversible), L'agrégation forme des agrégats de NP très compacts et peu sensibles aux variations environnementales (variation de la composition chimique de la solution aqueuse).

**Zone e:** pour des distances infiniment petites, une forte répulsion est observée. À cette échelle, l'énergie d'interaction est très violemment répulsive. Cela est dû à la force de Born (voir annexe II) qui domine la force de VDW à des distances plus petites que la distance correspondant au minimum primaire.

### III.2.3.2 Interaction à des courtes distances

Les approches utilisées dans la théorie DLVO pour estimer les deux forces d'interaction sont moins efficaces à des courtes distances d'approche à cause de la taille des ions non négligeable ou du fait du problème de recouvrement de double couche électriques (Figure III-8). Cela nous oblige à utiliser une distance minimale d'approche lors de l'utilisation de la théorie DLVO.

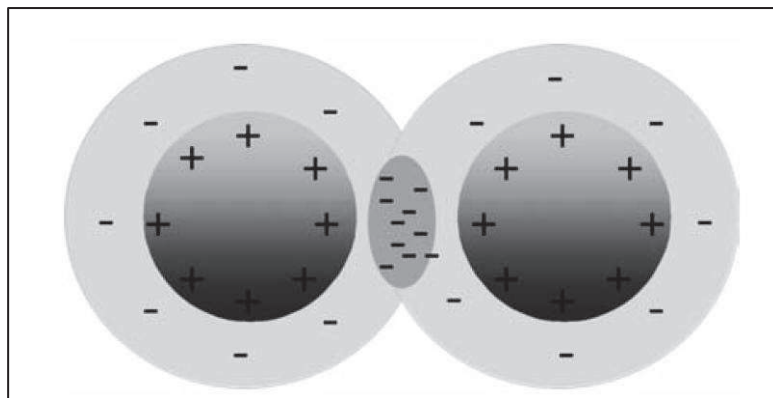


Figure III-8: Chevauchement entre les doubles couches de deux particules chargées (Ohshima, 2010).

L'effet de confinement sur les deux forces DLVO est présenté ci-dessous :

- i) La force de Van Der Waals VDW

Les équations de Hamaker pour l'interaction de VDW citées ci-dessus, couplées avec l'approche de Lifshitz pour le calcul de la constante de Hamaker, restent valides même à des petites distances de séparation et pour des petites dimensions de particule. Ce qui signifie que l'approche de Derjaguin demeure valable même si la taille des particules est du même ordre de grandeur que la distance de séparation. L'utilisation de la théorie de Lifshitz n'est pas affectée à des très petites échelles par l'hypothèse de base qui considère le milieu comme un état continu, et ignore la nature atomique discrète de la matière.

La validité de ces équations à cette échelle permet la détermination de l'énergie d'adhésion entre deux surfaces (1 et 2) au contact :

$$W_{adh} = 2\gamma_{12} ; \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (\text{III-27})$$

avec  $y_i$  ( $i=1 ; 2$ ) l'énergie de surface.

L'énergie d'interaction de VDW par unité de surface ente deux plans est :

$$W_1(d) = \frac{-A}{12\pi d^2} \quad (\text{III-28})$$

Les interactions entre les atomes de même milieu ou plan et entre les liaisons insaturées en surface offrent une énergie supplémentaire :

$$W_2 = -const + \frac{A}{12\pi d_0^2} \quad (\text{III-29})$$

avec l'énergie de cohésion représentée par le terme constant ( $const, J m^{-2}$ ), la distance  $d_0$  est appelée la distance de coupure ou la distance de contact effective  $d \geq d_0$ . Elle est non nulle à cause de force de répulsion de courte portée. Cette distance est généralement prise  $d_0 \approx 0.165$  nm pour deux surfaces macroscopiques et de 0.3-0.4 nm pour les atomes ou les molécules individuelles (ChemE, 2009).

Donc l'énergie totale d'interaction en négligeant l'énergie de cohésion est :

$$W = W_1 + W_2 = \frac{A}{12\pi} \left( \frac{1}{d_0^2} - \frac{1}{d^2} \right) = \frac{A}{12\pi d_0^2} \left( 1 - \frac{d_0^2}{d^2} \right) \quad (\text{III-30})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} W = 0 & \text{Lorsque } d = d_0 \\ W = \frac{A}{12\pi d_0^2} & \text{Lorsque } d \rightarrow +\infty \end{array} \right. \quad (\text{III-31})$$

L'énergie de séparation de deux surfaces entre ( $d = d_0$ , contact) et l'infini est :

$$\Delta W = W(d_0) - W(d_\infty) = -\frac{A}{12\pi d_0^2} \quad (\text{III-32})$$

Lors du contact, l'énergie d'interaction est nulle. Donc, nous obtenons la relation entre la constante de Hamaker et l'énergie interfaciale :

$$W_{adh} + W_{coh} = 0 \quad (III-33)$$

$$\gamma_{12} = \frac{A}{24\pi d_0^2} \quad (III-34)$$

Chaque atome de surface possède 9 atomes voisins au lieu de 12 atomes lorsque l'atome volumique est situé dans le cœur de la particule. Lors du contact, chaque atome complète son degré de coordination par l'ajout de 3 voisins ce que fait en énergie  $(12-9).w=3w=3C/\sigma^6$  et la surface  $S$  s'écrit :

$$S = \sigma^2 \sin(60^\circ) = \sigma^2 \sqrt{3}/2 \quad (III-35)$$

L'énergie par unité de surface  $\gamma_{12}$  est :

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{3w}{S} \right) = \frac{\sqrt{3}C}{\sigma^8} = \frac{\sqrt{3}C\rho^2}{2\sigma^2} ; \quad \rho = \frac{\sqrt{2}}{\sigma^3} \quad (III-36)$$

On introduit la constante de Hamaker  $A=\pi^2 C\rho^2$  dans la formule III-36 pour écrire :

$$\gamma_{12} = \frac{\sqrt{3}C\rho^2}{2\sigma^2} = \frac{\sqrt{3}A}{2\pi^2\sigma^2} \approx \frac{A}{24\pi \left(\frac{\sigma}{2.5}\right)^2} \quad (III-37)$$

Avec  $\rho$  la densité des atomes.

Pour  $\sigma = 0.4$  nm dans la formule II-37 on trouve  $d_0 = 0.16$  nm ce qui correspond à la valeur citée plus haut ( $d \approx 0.165$  nm). Cette valeur est une constante universelle (ChemE, 2009 ; Leckband et Israelachvili, 2001).

## ii) La force électrostatique EDL

Lorsque deux surfaces chargées s'approchent à une distance  $d < \kappa^{-1}$ , l'interaction électrostatique EDL de courte portée dépend fortement du comportement électrostatique de



la surface pendant l'approche. C'est-à-dire qu'il faut savoir si elle maintient son potentiel électrique constant ou sa charge constante. En réalité, l'interaction s'effectue suivant un processus intermédiaire entre ces deux cas limites (Petosa et al., 2010, voir annexe II). Lorsque le potentiel électrique de surface est supposé rester constant (approche CPA, Constant Potential Approximation), la concentration des contre-ions  $c$  est supposée rester presque constante (d'après la distribution de Boltzmann). Dans ce cas, la pression de nature électrostatique entre deux surfaces chargées s'écrit (Verwey et Overbeek, 1948) :

$$P = 64k_B T c_\infty \tanh^2(z e \psi_0 / 4k_B T) e^{-\kappa d} \quad (\text{III-38})$$

Ainsi la pression tend vers une limite finie pour  $d < \kappa^{-1}$ ; elle est donc indépendante de la valeur de la distance de séparation  $d$ .

Dans le cas de la charge constante (approche CCA, Constant Charge Approximation), la force EDL par unité de surface entre deux surfaces très proches correspond à la pression osmotique due au confinement des contre-ions, qui s'écrit :

$$P(d \rightarrow 0) = +ck_B T = + \frac{2\sigma k_B T}{zed} \quad \text{pour } d < \kappa^{-1} \quad (\text{III-39})$$

Ainsi, lorsque les surfaces s'approchent, les charges sont comprimées,  $c$  augmente et la pression osmotique augmente aussi. Contrairement au cas précédent (CPA), la pression reste dépendante de la distance  $d$  et tend vers l'infini à  $d = 0$  nm.

Et contrairement à l'équation continue de la force de VDW qui reste valide à des très petites distances de séparation, la formule de la force EDL n'est plus valide dans ce cas. Cela est lié à plusieurs facteurs qui ne sont pas pris en compte dans la théorie de Poisson-Boltzmann comme :

- 1- La nature discrète de la charge de surface (site chargé au lieu de la charge uniforme),
- 2- La taille finie des ions (rayon non nul),
- 3- La fluctuation de charge des contre-ions,
- 4- La condensation des contre-ions.

L'effet de ces facteurs n'est pas négligeable à une très petite distance de séparation. Dans ce cas, la force EDL est attractive même entre des surfaces qui portent la même charge, du fait de la fluctuation de la charge ou l'effet de corrélation des ions. De plus, l'effet de la condensation des contre-ions (condensation de Manning) par l'interaction avec les sites de surface affecte la charge de surface et diminue la force répulsive EDL, ce qui favorise la cohésion dans le minimum primaire en diminuant la barrière d'énergie (Leckband et Israelachvili, 2001).

En général, la force électrostatique reste répulsive à des petites distances de séparation dans le cas CCA. Par contre, elle est attractive suivant l'approche CPA, sauf dans la situation où les potentiels électriques de surface sont égaux (Bell et Peterson, 1972).

#### III.2.4 Les limites de la théorie DLVO

La théorie DLVO ne prend en compte que les deux forces, électrostatique EDL et de Van Der Waals VDW. La présence des autres forces qui ont un effet important sur la stabilisation d'une suspension de NPs, dévie l'allure de la courbe de l'énergie d'interaction de celle prédite par la théorie DLVO. Parmi ces forces, il existe la force d'hydratation qui domine les autres forces à faible distance de séparation, puis ce sont les forces osmotiques et stériques dues à l'adsorption des macromolécules en surface. Pour prendre en compte ces forces, la théorie DLVO est modifiée en ajoutant des nouvelles forces non-DLVO. Cette théorie est nommée XDLVO (Feke et al., 1984).

La théorie DLVO regroupe plusieurs approches comme la théorie de Hogg, Healy et Fuestenau (HHF, Hogg et al. 1966) qui utilise une équation de Poisson-Boltzmann linéaire (LPB) et l'approche de Derjaguin (DA) pour la conversion de forme sphérique (annexe II). Les équations développées par la théorie DLVO (ou HHF) donnent des résultats acceptables jusqu'à un potentiel de surface d'amplitude 50 mV. Mais la limite 25 mV (DHL : limite de Debye-Hückel) est souvent utilisée pour l'équation LPB (Kihira et Matijevic, 1992). D'autre part, la théorie HHF avec l'approximation DA reste valide pour des particules de petite taille par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse (Ohshima et al., 1983).

Il y a une autre théorie appelée la théorie Barouch et Matijevic (BM, Barouch et al., 1978) qui est en compétition avec la théorie DLVO. La différence entre ces deux théories (DLVO, BM) est dans la définition de l'enthalpie libre et la méthode de conversion de la forme sphérique (Kihira et Matijevic, 1992).

La théorie BM utilise la méthode de Barouch pour la conversion de la forme sphérique et résout l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann (NLPB ; Barouch et al., 1978 ; Kihira et Matijevic, 1992). La théorie HHF (DLVO) reste valable pour simplifier la résolution de l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann. Cependant, l'approche développée par Overbeek (1990) est plus simple et rigoureuse pour résoudre l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann NLPB.

### III.2.5 La théorie DLVO étendue (XDLVO)

La théorie DLVO classique considère uniquement les deux forces d'interaction citées précédemment (les forces de Van Der Waals VDW et d'électrostatique EDL). La théorie XDLVO introduit d'autres forces non-DLVO (voir Annexe II) comme les forces polaires ou stériques (de Gennes, 1987).

La théorie DLVO a été élargie par Van Oss et al. (1986) afin de prendre en compte l'ensemble des interactions par solvation (appelée interaction polaire). Selon cette théorie, l'enthalpie libre d'interaction totale  $\Delta G^{TOT}$  est la somme de l'enthalpie libre liée à l'électrostatique  $\Delta G^{EL}$  et non-électrostatique  $\Delta G^{nonEL}$  qui se divise en deux types de forces, les forces polaires de Lewis  $\Delta G^{AB}$  et apolaire de Lifshitz-Van der Waals  $\Delta G^{LW}$  :

$$\Delta G^{TOT} = \Delta G^{EL} + \Delta G^{nonEL} = \Delta G^{EL} + \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (III-40)$$

L'énergie d'interface non électrostatique est la somme des énergies interfaciales de Lifshitz-VDW et de Lewis. Ces dernières contiennent deux composantes, celle de donneur d'électron  $\gamma^+$  et d'accepteur d'électron  $\gamma^-$ . Ainsi, l'énergie libre non électrostatique entre deux interfaces  $i, j$  s'écrit :

$$\Delta G^{nonEL} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (III-41)$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta G_{ij}^{LW} = -2 \sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} \\ \Delta G_{ij}^{AB} = -2 \left( \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \end{cases} \quad (III-42)$$

L'interaction par unité de surface entre deux surfaces planes  $i$  et  $j$ , séparées par un milieu  $w$  s'écrit :

$$\Delta G_{d_0}^{LW} = -2 \left( \sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_w^{LW}} \right) \left( \sqrt{\gamma_j^{LW}} - \sqrt{\gamma_w^{LW}} \right) \quad (III-43)$$

$$\Delta G_{d_0}^{AB} = -2 \left[ \sqrt{\gamma_w^+} \left( \sqrt{\gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_w^-} \right) + \sqrt{\gamma_w^-} \left( \sqrt{\gamma_i^+} + \sqrt{\gamma_j^+} - \sqrt{\gamma_w^+} \right) - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right] \quad (III-44)$$

avec  $d_0$  la distance de séparation minimale due à la répulsion de Born ( $d_0 = 0.158$  nm).

Nous utilisons l'approximation de Derjaguin (DA) pour trouver les formules de l'énergie d'interaction sphère-plan (s-p) et sphère-sphère (s-s) pour l'interaction acide-base de Lewis (Hotze et al., 2010) :

$$\begin{cases} V(d)_{sp}^{AB} = 2\pi a_1 \lambda \Delta G_{d_0}^{LW} e^{\left(\frac{d_0-d}{\lambda}\right)} \\ V(d)_{ss}^{AB} = 2\pi \lambda \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\right) \Delta G_{d_0}^{LW} e^{\left(\frac{d_0-d}{\lambda}\right)} \end{cases} \quad (\text{III-45})$$

Avec  $\lambda$  La longueur de retard lié à l'interaction acido-basique ( $=0.6\text{nm}$ ). Pour les autres forces, nous utilisons les mêmes formules que pour la théorie DLVO, l'énergie d'interaction XDLVO s'écrit donc :

$$V(d)_{ss}^{XDLVO} = V(d)_{ss}^{LW} + V(d)_{ss}^{AB} + V(d)_{ss}^{EL} \quad (\text{III-46})$$

La représentation schématique de l'énergie d'interaction suivant les théories DLVO et XDLVO en fonction de la distance de séparation  $d$  montre que les forces non-DLVO, comme la force liée à la présence de la matière organique, peuvent affaiblir le minimum secondaire et l'empêcher de descendre jusqu'au minimum primaire : la suspension est prise alors dans une stabilité stérique (Figure III-9).

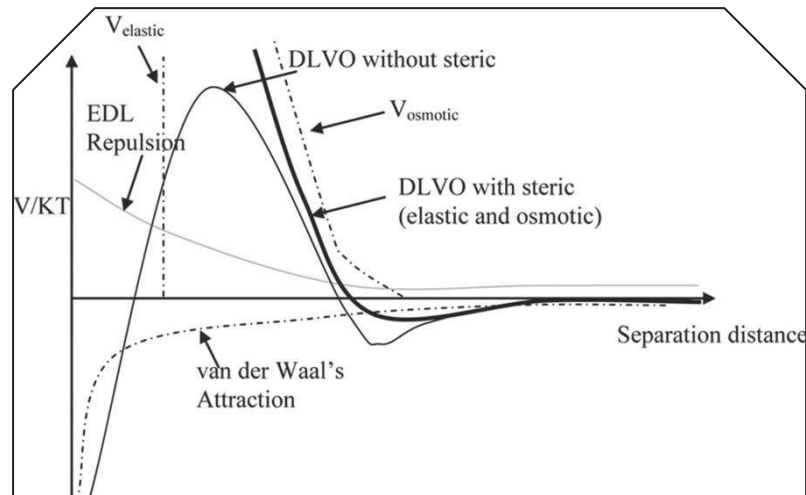


Figure III-9: Comparaison entre le profil de l'énergie d'interaction totale en fonction de la distance de séparation pour les deux théories DLVO et XDLVO (Saleh et al., 2008).

La stabilité stérique est due à la contribution osmotique et à la compression de la cage de polymère. L'effet osmotique prend place lorsqu'il y a une interférence entre les couches de polymères adsorbés sur les particules. La concentration locale des polymères dans la zone d'interférence excède celle dans la solution, ce qui crée un flux de solvant dans la zone intermédiaire qui pousse les deux particules à part. La deuxième force est due à la restriction de volume lorsque la distance devient inférieure à l'épaisseur de la couche des polymères adsorbés (Aiken et Finke, 1999).

## B - Les processus à l'échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique couvre un large intervalle de taille, de l'échelle d'un pore à l'échelle d'un VER. À cette échelle, nous allons étudier les processus de transport réactif. Nous procédons à une séparation des processus de transport et de réactivité à l'échelle du collecteur.

### III.3 TRANSPORT DU FLUIDE

Un fluide de masse volumique  $\rho$  est incompressible si sa masse volumique reste constante. Ce fluide est dit normal ou Newtonien si sa viscosité  $\mu$  reste constante. A l'échelle du pore, un fluide normal incompressible peut être considéré comme un milieu homogène continu. L'écoulement est soumis aux lois de la mécanique newtonienne et il est décrit par l'équation de Navier-Stokes et l'équation de la continuité (Combaret, 2012; Elimelech et al., 1995) :

$$\begin{cases} \rho \left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = -\vec{\nabla} p + \mu \Delta \vec{u} + \rho \vec{f}_v \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \end{cases} \quad (\text{III-47})$$

Avec  $t$  le temps (s),  $u$  la vitesse du fluide ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $p$  la pression (Pa) et  $f_v$  désigne la résultante des forces massiques s'exerçant dans le fluide ( $\text{N.Kg}^{-1}$ ).

Pour éviter le problème de conversion des unités, nous utilisons la forme adimensionnelle en introduisant la vitesse et la longueur caractéristiques  $U_0$  et  $L_0$  respectivement. En l'absence d'une force externe, la formule précédente se simplifie :

$$\begin{cases} \rho Re \left( \frac{\partial \vec{u}^*}{\partial t} + (\vec{u}^* \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}^* \right) = -\vec{\nabla} p^* + \mu \Delta \vec{u}^* \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \end{cases} \quad (\text{III-48})$$

avec

$$\begin{cases} u^* = \frac{u}{U_0} \\ p^* = \frac{pL_0}{\mu U_0} \end{cases} \quad (\text{III-49})$$

et le nombre de Reynolds,  $Re$ , s'écrit :

$$Re = \frac{\rho L_0 U_0}{\mu} \quad (\text{III-50})$$

Il y a plusieurs techniques de changement d'échelle pour passer de l'échelle de Stokes à l'échelle macroscopique comme la prise de la moyenne volumique, l'homogénéisation et le volume moyen (Combaret, 2012). Pour un milieu poreux constitué de la phase solide  $\sigma$  et de la phase fluide  $\beta$  avec des fractions de volume  $\varepsilon_\sigma$  et  $\varepsilon_\beta$  respectivement (Figure III-10). Le comportement du fluide est décrit par la loi de Stokes ( $Re$  faible), mais cette loi n'est valide que dans la phase ( $\beta$ ). Pour appliquer cette équation à un volume plus grand nous devons la spatialiser pour couvrir la phase ( $\sigma$ ). La méthode de prise de moyenne volumique consiste à définir les paramètres caractéristiques (pression, vitesse...etc.) sur un volume élémentaire représentatif VER qui contient les deux phases. Cette méthode impose la contrainte  $l_\beta \ll r_0 \ll L$  sur le volume VER (Figure III-10 ; Whitaker, 1986 ; Quintard et Whitaker, 1994).

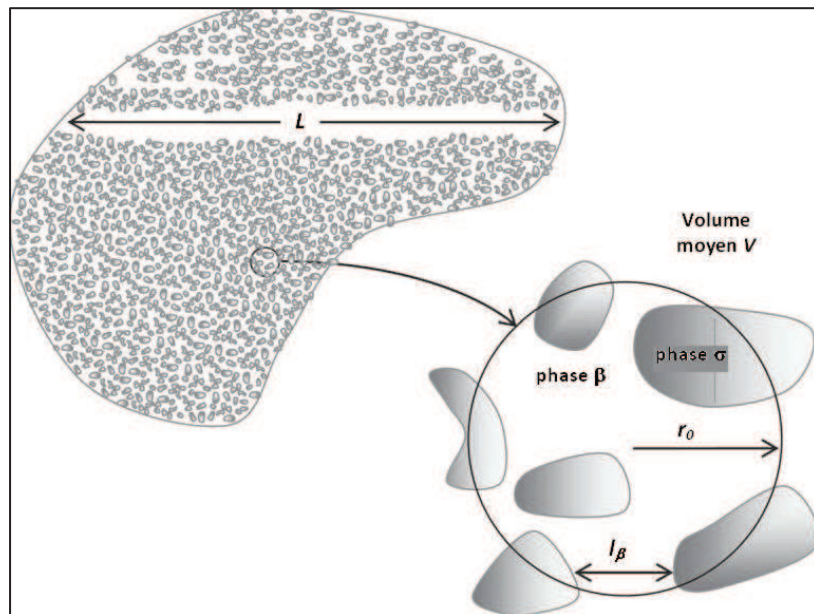


Figure III-10: Changement d'échelle par la méthode de prise de volume moyen (Quintard et Whitaker, 1994).

Le comportement du fluide peut être formulé à l'échelle de Darcy en phase fluide uniquement. Ainsi, nous considérons un fluide Newtonien qui occupe tout le volume vide dans le milieu poreux sous la condition isotherme (pas de gradient de température). L'équation de conservation de la masse s'écrit (Chen et al., 2006) :

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho u) + q \quad (\text{III-51})$$

avec  $\varepsilon$  est la porosité,  $\rho$  la densité par unité de volume,  $u$  la vitesse de Darcy et  $q$  le terme source. Selon la loi de Darcy, il y a une relation linéaire entre la vitesse et le gradient de pression :

$$u = -\frac{1}{\mu}K(\nabla p - \rho g z) \quad (\text{III-52})$$

Où  $K$  est la perméabilité ( $\text{m}^2$ ),  $g$  est l'accélération gravitationnelle ( $\text{m s}^{-2}$ ), et  $z$  correspond à la profondeur par rapport à un niveau de référence.

En introduisant l'équation (III-52) dans l'équation (III-51), nous obtenons (Chen et al., 2006) :

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho}{\mu}K(\nabla p - \rho g z) \right) + q \quad (\text{III-53})$$

L'équation III-53 est valable pour les deux phases de milieu poreux.

### III.4 Transport-réactif des NPs

#### III.4.1 Les différentes approches pour décrire le transport

Il y a plusieurs modèles pour étudier le transport des particules en milieu poreux. Jegatheesan et Vigneswarn (2007) citent deux types d'approches, l'une microscopique (ou analyse de trajectoire) et l'autre macroscopique (ou empirique). Rege et Fogler (1988) donnent un classement plus général en les classant en quatre approches: approche empirique, d'analyse de la trajectoire, stochastique, et par réseau de pores.

##### III.4.1.1 Empirique (macroscopique)

Le milieu poreux est considéré comme un système fermé. Ce modèle est basé sur deux équations, l'équation de la balance et celle de la cinétique de dépôt. Cette approche est basée sur le calcul du coefficient de filtration empirique ( $\lambda_f$ ). Mais elle ne montre pas de manière

explicite la relation entre ce coefficient et les caractéristiques physiques et chimiques de la suspension ou du milieu poreux, comme l'effet de la distribution de taille des particules en suspension et des pores (Jegatheesan et Vigneswarn, 2007). De plus, cette approche ne parvient pas à prédire l'évolution de la perméabilité. Elle a été améliorée pour prendre en compte deux modes de dépôt dans les pores, i) dépôt en surface par interception, ii) dépôt lié au colmatage (blocking) des pores (Rege et Fogler, 1988). Une autre amélioration a été faite avec la détermination du coefficient de filtration avec l'approche microscopique ou d'analyse de la trajectoire (Tufenkji et Elimelech, 2004).

#### III.4.1.2 Analyse de la trajectoire (microscopique)

Dans ce modèle, nous considérons le milieu poreux comme un empilement homogène de grains (collecteurs). Nous étudions ainsi le transport autour d'un seul collecteur. Le flux de particules autour du collecteur est déterminé par deux approches, l'approche Lagrangienne ou l'approche Eulerienne, qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre. Ensuite, nous spatialisons notre approche à l'échelle de l'étude. Cette approche donne de meilleurs résultats que l'approche empirique pour le calcul du coefficient d'efficacité de dépôt et du coefficient de filtration. Surtout, contrairement à l'approche précédente, elle montre de manière explicite l'effet des caractéristiques physico-chimiques de la suspension sur le dépôt à travers le coefficient d'efficacité de contact  $\eta_0$  (Jegatheesan et Vigneswarn, 2007).

Les inconvénients de cette approche sont : i) la difficulté de prédire l'évolution de la perméabilité, ii) l'utilisation de paramètres empiriques (vitesse interstitielle critique, porosité du dépôt) calculés auparavant par d'autres chercheurs pour caractériser le dépôt (elle ne prend pas en compte l'effet du changement des conditions chimiques pour lesquelles l'expérience a été faite sur ces paramètres), iii) la considération seulement du cas des particules mono-disperses.

#### III.4.1.3 Stochastiques

Les modèles stochastiques utilisent la probabilité, approche aussi appelée « processus de naissance-mort ». L'évènement de naissance représente l'ouverture d'un pore fermé et l'évènement de mort représente la fermeture d'un pore ouvert. Cette méthode consiste à estimer les nombres de pores dans lesquels se déposent les particules par interception et ceux par colmatage en résolvant les équations de probabilité. Comme le cas de l'approche empirique, cette approche ne prend pas en compte la taille des pores et la distribution de la taille des particules et ne parvient pas à prédire le profil de la concentration de l'effluent (Rege et Fogler, 1988).



#### III.4.1.4 Réseau de pores

Ces modèles sont développés pour simuler le flux de matière à l'intérieur d'un milieu poreux. Les premiers modèles considèrent le milieu poreux comme un ensemble de tubes capillaires séparés. Parmi eux, il existe celui de Carman-Kozeny qui est très utilisé dans le calcul de la perméabilité. Ces modèles simulent les caractéristiques du milieu poreux comme la perméabilité en jouant sur la longueur, l'orientation, la tortuosité et la section des tubes. Leur inconvénient majeur, c'est qu'ils sont incapables de simuler les milieux poreux réels car ils ne prennent pas en compte les pores non accessibles à l'écoulement, qui contribuent à la porosité mais pas à la perméabilité, ainsi que la connexion entre les tubes (Nicolas, 2003 ; Al-Raoush et al., 2003).

Pour résoudre ce problème, Fatt propose des modèles de réseaux de pores structurés où les tubes cylindriques sont positionnés sur une grille régulière 2D (Combaret, 2012), avec des mailles de différent choix (triangulaire, carrée ou hexagonale). Il a considéré que les tubes cylindriques se comportent de la même façon que les conductances dans un circuit électrique, permettant l'application de loi de Poiseuille pour simplifier le système. Ce modèle est amélioré par Chatzis (Combaret, 2012), qui propose un modèle en 3D avec l'ajout des caractéristiques propres aux nœuds (intersection). Ce dernier reproduit relativement bien les courbes de la perméabilité dans des milieux simples mais ne suffit pas encore pour reproduire la complexité de la géométrie des milieux réels. Pour donner plus de flexibilité au modèle, des modèles de réseaux de pores non structurés sont proposés dans lesquels les nœuds sont représentés par des sphères, positionnées de manière aléatoire, connectées par des tubes cylindriques. Avec le développement des techniques d'imagerie, des modèles de réseaux de pores sont reconstruits à partir des images réelles de l'espace poral. Mais cela conduit à des systèmes très complexes qui complique encore la résolution des équations de transport (Youssef et al., 2007 ; Messina et al., 2012 ; Abdussamie, 2010).

#### III.4.2 Positionnement par rapport à ces approches

Dans cette thèse, nous avons développé un code nommé ***PhreeqC Pore-Network Transport (PPNT1.0)***. Ce code inclut un modèle de réseau de pores (PNM), pour étudier le transport des NPs dans le milieu poreux, couplé avec une approche semi-empirique basée sur l'analyse de trajectoire. Cette approche nous permet de déterminer le taux de dépôt à l'échelle d'un seul collecteur. Le modèle de dépôt est basé sur la théorie DLVO pour le calcul de l'énergie d'interaction, couplé avec un modèle de complexation de surface développé sur PhreeqC. Ainsi, le transport et le dépôt sont étudiés avec deux approches différentes, mais, de cette façon, nous assurons le choix de l'approche la plus adaptée pour chaque processus.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les approches théoriques qui forment notre modèle PPNT1.0. Nous commencerons par présenter le modèle de réseau de pores (PNM) utilisé pour simuler le transport. Avec ce modèle, nous calculerons le champ de vitesse nécessaire pour quantifier le dépôt. Ensuite, nous présenterons le modèle semi-empirique utilisé pour estimer le taux de dépôt. Ce taux est introduit dans l'équation de transport des NPs en modèle PNM. Ces deux modèles sont interactifs, le modèle de dépôt a besoin des champs de vitesse, de la distribution de la concentration (des NPs et du sel), et de la porosité calculée par le modèle PNM, et ce dernier a besoin du taux de dépôt pour résoudre les équations de transport, du fluide, des NPs et du sel, de l'itération suivante (pas de temps).

### III.5 LA BASE THEORIQUE DU MODELE PPNT

Nous avons utilisé un modèle de réseau de pore pour simuler le comportement des nanoparticules en suspension dans un milieu poreux. Ce modèle a été développé par Sbai et Azaroual (2011) pour modéliser le comportement hydrique dans un aquifère lors d'injection de CO<sub>2</sub>, en tenant compte des colloïdes, dans le but d'améliorer la performance des procédures de récupération du pétrole. Le flux injecté contient des nanoparticules, cela génère le problème de colmatage du réservoir. Dans le modèle PPNT1.0, nous avons simplifié ce modèle PNM pour le cas d'un fluide monophasique. Ensuite, nous introduisons d'autres mécanismes d'intérêt pour notre étude comme le dépôt physico-chimique, l'hétérogénéité géochimique, l'interaction entre les processus.

Notre modèle PNM est constitué d'une grille 3D structurée de 10×10×10 mailles. Chaque maille (interne) est constituée d'une sphère (pore) connectée aux six sphères des mailles voisines par des tubes appelés jonctions porales (Figure III-11). Les pores ou les sphères sont caractérisés par leurs diamètres ou volumes poraux, surfaces spécifiques et les nombres de coordination. Comme nous avons choisi une grille structurée, les sphères internes sont toujours liées aux six sphères voisines, par contre les sphères externes possèdent un nombre de coordination plus petit que six. Les jonctions porales sont caractérisées par leurs diamètres, leurs longueurs et leurs surfaces spécifiques, malgré qu'elles soient petites par rapport aux surfaces disponibles dans les pores.

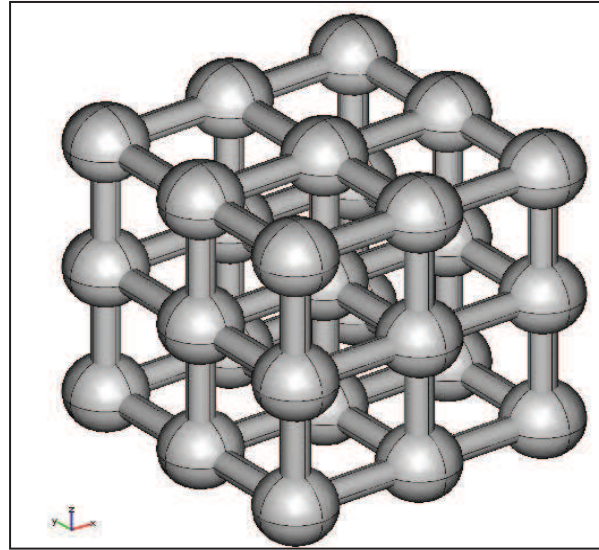


Figure III-11: Représentation schématique d'un réseau de pores structuré.

### III.5.1 Transport du fluide

Les paramètres sont positionnés sur la grille de manière décalée. La pression est définie dans le centre de la maille alors que le vecteur de vitesse est défini sur les facettes. Ainsi, pour chaque maille, nous déterminons les paramètres scalaires qui caractérisent le pore tels que la pression, le volume, la surface du pore, la concentration de NPs ou de sel et le taux de dépôt dans le centre de sphère qui correspond au centre de la maille. Les paramètres vectoriels, tels que la vitesse ou la transmissibilité, sont définis dans les centres des jonctions porales, ce qui correspond aux facettes de la maille.

Dans le modèle PNM, l'équation de Stokes a été résolue au niveau de chaque tube (jonction porale). Ainsi, nous avons déterminé le champ de vitesse et la distribution de pression dans notre réseau de pores.

### III.5.2 Transport du soluté

Le transport du soluté est gouverné par les processus d'advection-dispersion et d'adsorption en surface. L'équation de transport en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla \cdot (uc_s) - \nabla \cdot (D_s \cdot \nabla c_s) + R_{sa} + Q_s = 0$$

(III-54)

avec  $c_s$  est la concentration en sel,  $D_s$  le coefficient de diffusion pour les ions du sel,  $R_{sa}$  l'adsorption du sel à dans la surface des pores et  $Q_s$  le terme source.

### III.5.3 Le transport des NPs

L'étude des processus de transport et de dépôt des NPs (ou particules colloïdales en général) nécessite des connaissances approfondies sur les interactions entre les surfaces chargées étudiées précédemment dans la partie (III-1) et l'hydrodynamique de la suspension. Deux approches principales sont disponibles pour étudier le dépôt des particules dans le milieu poreux à l'échelle microscopique (Ryan et Elimelech, 1996) : i) l'approche Lagrangienne ou microscopique, ii) l'approche Eulerienne ou macroscopique. Cette dernière est l'approche la plus utilisée dans la littérature à cause de sa simplicité (Elimelech et al., 1995). Nous allons utiliser l'approche Eulerienne dans notre modèle. Dans le paragraphe suivant nous expliquons chaque approche.

#### III.5.3.1 Approche microscopique ou Lagrangienne

La méthode de Lagrange décrit la trajectoire de la particule autour de la surface du collecteur, sa description est basée sur la deuxième loi de Newton. L'inclusion de la force brownienne dans l'équation du mouvement conduit à une équation de type Langevin, dont la solution se traduit par des trajectoires stochastiques. Le bilan des forces s'écrit suivant l'équation de Langevin classique:

$$(M + M^*) \frac{du}{dt} = F_D + F_G + F_L + F_{Coll} + F_B \quad (III-55)$$

$M$  est la masse de la particule,  $M^*$  est la masse virtuelle (calculée approximativement par la moitié du volume du fluide déplacé par la particule),  $u$  est le vecteur de vitesse des particules, ( $F_D$ ) la force de traînée du fluide, ( $F_G$ ) la force de gravité, ( $F_L$ ) la force de cisaillement, ( $F_{Coll}$ ) la force colloïdale qui regroupe la force électrostatique et de Van Der Waals, et ( $F_B$ ) les forces browniennes. Les expressions de ces forces sont présentées dans la littérature (Ma et al., 2009 SI). Le calcul du taux de rétention s'effectue avec le modèle NG (Nelson et Ginn, 2005 ; 2011). Notons que ce modèle est limité aux particules non-browniennes (Jegatheesan et Vigneswaran, 2007).

#### III.5.3.2 Approche macroscopique ou Eulerienne

Les méthodes d'Euler sont concernées par l'obtention de la distribution de la concentration (ou densité de probabilité) des particules dans le temps et l'espace. La concentration est décrite par un ensemble d'équations différentielles couplées ordinaires appelées les équations

de Fokker-Planck. Dans le cas des suspensions diluées de particules sphériques où les interactions entre les particules peuvent être négligées, ces formules de Fokker-Planck se réduisent à l'équation de convection diffusion (Ryan et Elimelech, 1996) qui s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J = Q \quad (III-56)$$

avec  $Q$  le terme source et  $J$  le flux des particules qui est exprimé par l'équation :

$$J = -D \cdot \nabla C + uC + \frac{D \cdot F}{k_B T} C \quad (III-57)$$

où  $D$  est le tenseur de diffusion des particules,  $u$  est la vitesse interstitielle ( $u=V/\varepsilon$ ;  $V$  est la vitesse du fluide,  $\varepsilon$  est la porosité), et  $F$  est le vecteur de la force externe :

$$F = F_{col} + F_G \quad (III-58)$$

avec  $F_{col}$  est la force d'interaction colloïdale NP-collecteur et  $F_G$  la force gravitationnelle.

Nous remplaçons le terme  $J$  (eq. III-57) par son expression dans l'équation (III-56) et nous considérons l'absence du terme source. L'équation de convection diffusion devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (uC) = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C) - \nabla \cdot \left( \frac{D \cdot F}{k_B T} C \right) \quad (III-59)$$

Pour la résoudre, nous devons appliquer les conditions aux limites proches de la surface du collecteur. Ces dernières dépendent des approches ou des hypothèses utilisées. Il y a le modèle de récepteur parfait (**perfect-sink model**) qui considère que toute particule approchant suffisamment près de la surface est capturée de manière irréversible. Ce modèle ignore l'histoire de l'adsorption car au début du processus, cette hypothèse paraît acceptable mais, avec le temps, les particules adsorbées forment une couche qui empêche les particules suivantes de s'adsorber. Un autre modèle utilisé est appelé modèle de non-pénétration (**Non-penetration model**) : celui-ci suppose que le flux des particules est nul à la surface du collecteur (Elimelech et al., 1995).

### III.5.3.3 L'équation d'advection diffusion 1D

Pour simplifier cette équation, nous considérons une seule direction d'espace en négligeant l'effet des forces externes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (III-60)$$

Dans cette équation, nous avons considéré uniquement l'effet de la convection et la dispersion hydrodynamique, ce qui est le cas pour un traceur. Nous introduisons ensuite le terme de réactivité des particules avec la roche qui décrit les processus de dépôt ou d'attachement dans un milieu poreux (Schijven et Hassanizadeh, 2000). La concentration totale de particules se divise en concentration en suspension  $C$  et concentration en phase solide  $S$ .

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III-61})$$

sachant que  $\rho_b$  est la masse volumique du milieu poreux et que le terme  $\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t}$  représente la cinétique de dépôt des NPs en suspension sur la phase solide, ce terme étant déterminé par le modèle semi-empirique de dépôt.

#### III.5.4 Le dépôt des NPs

Le terme  $\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t}$  est exprimé suivant un processus d'adsorption instantané, ou suivant la cinétique d'attachement-détachement.

- i) L'équilibre instantané entre les deux phases :

La concentration de NPs déposées sur la phase solide ( $S$ ) est en équilibre avec la concentration des NPs en solution ( $C$ ). Le dépôt des NPs s'effectue instantanément. Dans ce cas, la concentration en phase solide ( $S$ ) s'écrit (Frimmel et al., 2007) :

$$S = K_{eq} C \quad (\text{III-62})$$

l'équation de transport (III-60) devient alors:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III-63})$$

où  $R$  est le facteur de retard et qui s'écrit :

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_{eq}}{\varepsilon} \quad (\text{III-64})$$

Les expressions (III-63) et (III-64) forment le modèle de transport équilibré. Ce modèle est applicable uniquement dans le cas d'une faible réactivité. D'autres modèles non-équilibrés, basés sur différentes formes de la cinétique de dépôt, ont été proposés.

ii) La cinétique d'attachement et de détachement :

L'état d'équilibre solide-liquide ne s'établit pas de manière instantanée mais il est contrôlé par un mécanisme cinétique d'attachement qui s'effectue en deux étapes : a) les particules migrent de la solution à la surface de la matrice poreuse (transfert de masse), b) les particules s'attachent à la surface par des interactions physicochimiques. Le détachement des particules est aussi contrôlé par ces deux mécanismes cinétiques. Ainsi la cinétique de dépôt s'écrit (Frimmel et al, 2007) :

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = K_{att} C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} K_{det} S \quad (III-65)$$

avec  $K_{att}$  et  $K_{det}$  les coefficients d'attachement et de détachement respectivement.

Le détachement peut être étudié à l'échelle de l'interface par l'analyse des couples de forces appliquées aux NPs déposées en surface du collecteur (Ryan et Elimelech, 1996 ; Torkzaban et al., 2007). Les principales forces qui contrôlent la remobilisation sont : la force de frottement ( $F_D$ ), la force de soulèvement ( $F_L$ ) et la force d'adhérence ( $F_A$ ). Le bilan de ces forces détermine la possibilité de remobiliser une NP déjà déposée en surface. La force d'adhésion représente la somme des forces d'interactions physico-chimiques calculées par la théorie DLVO (Figure III-12).

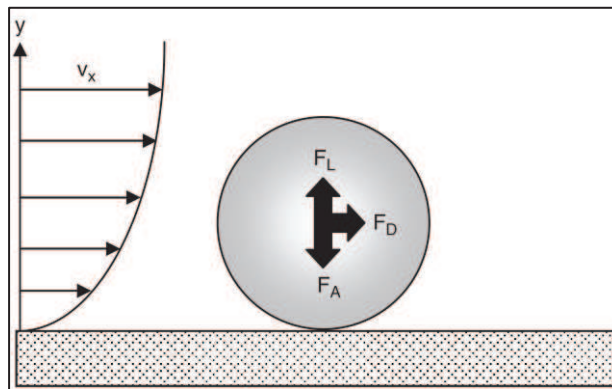


Figure III-12: Schéma représentatif de la remobilisation d'une NP déposée en surface (Brant et al., 2007).

Sbai et Azaroual (2011) proposent plusieurs cinétiques de remobilisation, chacune dépendant d'un paramètre donné comme la force ionique et la vitesse du fluide. Ainsi, il y a une cinétique de remobilisation colloïdale linéaire à la force ionique et une cinétique de remobilisation hydraulique linéaire à la vitesse du fluide. Ces deux cinétiques nécessitent la connaissance de la concentration critique de dépôt (CDC) et de la vitesse critique ( $u_c$ ), qui est la vitesse minimale pour arracher une NP déjà déposée en surface. Ces deux paramètres peuvent être estimés d'une manière empirique (macroscopique) ou analytique par la théorie DLVO et

l'analyse des couples de forces appliquées (Figure III-12). Ces cinétiques empiriques ou semi-empiriques, utilisées à l'échelle méso ou macro, sont très simplistes en considérant des relations linéaires en fonction de la vitesse du fluide et de la concentration en sel. Ces cinétiques ne dépendent ni de la concentration ( $C$ ) des NPs en suspension ni de celle des NPs déposées en surface ( $S$ ).

Le coefficient de détachement  $K_{det}$  (Eq. III-65), qui est similaire au  $K_{att}$ , inclut l'effet de la vitesse du fluide (étape de transfert) et de la force ionique (étape de réaction). Ce coefficient estimé à l'échelle microscopique ne dépend pas forcément de la vitesse du fluide d'une manière linéaire. Cela rend le changement d'échelle avec la méthode d'homogénéisation inadéquat. Dans cette thèse, nous avons considéré que la remobilisation est négligeable, mais ce problème de non-linéarité ou de changement d'échelle est traité pour le cas de l'attachement.

### III.5.5 La théorie classique de la filtration

La théorie classique de filtration (CFT) est une approche semi-empirique. Elle est un cas particulier qui utilise l'équation de bilan de masse ou de convection-diffusion et elle considère que le dépôt est irréversible, donc que le détachement est négligeable. Le dépôt est caractérisé par une cinétique de premier ordre en fonction de la distance parcourue  $x$ . Cette formule empirique, proposée la première fois par Iwasaki en 1937, s'écrit :

$$\frac{dC}{dx} = \lambda_f C \tag{III-66}$$

avec  $\lambda_f$  ( $m^{-1}$ ) le coefficient de filtration.

Nous pouvons exprimer l'équation (III-66) avec d'autre façon (Wiesner et Bottero, 2007):

$$L_f = \frac{1}{\lambda_f} \ln \frac{C}{C_0} \tag{III-67}$$

Cette expression signifie que le flux de NPs a besoin de traverser une distance  $L_f$ , dans la colonne, pour passer d'une concentration initiale de NPs  $C_0$  à une concentration  $C$ .

Le coefficient de filtration est lié au coefficient d'attachement  $K_{att}$  ( $s^{-1}$ ) par la relation :

$$K_{att} = \lambda_f u \tag{III-68}$$

Ce coefficient de filtration est exprimé, selon l'approche d'analyse de la trajectoire, en fonction de deux paramètres qui décrivent les deux étapes de la cinétique de dépôt :



- 1- La phase de transfert : les NPs en suspension sont transférées de la phase fluide (solution) à la phase solide (surface du filtre). Ce mécanisme quantifié par le coefficient d'efficacité de contact ( $\eta_0$ ), se produit à l'échelle mésoscopique.
- 2- La phase de réaction : dans cette phase, les NPs en surface réagissent suivant la théorie DLVO. Cette phase est caractérisée par le coefficient d'efficacité d'attachement ( $\alpha$ ). Ce mécanisme se produit à l'échelle microscopique.

Ainsi, le coefficient de filtration peut être décrit par la relation suivante (Tufenkji et Elimelech, 2004) :

$$\lambda_f = \frac{3(1 - \varepsilon)}{2d_c} \eta_0 \alpha \quad (\text{III-69})$$

avec  $d_c$  le diamètre du collecteur (m).

La résolution de l'équation de convection-dispersion (ECD) se fait par trois approches : analytique, de la perturbation et numérique. La première est possible pour certaines expressions simples. La seconde est valable uniquement pour la première étape de dépôt. Il reste donc la solution numérique qui est la plus efficace dans la résolution des différents types d'équations de transport (Ojha et Graham, 2000).

Pour la résolution analytique des équations (III-61 et III-65) dans le cas d'une injection continue d'une concentration de NPs  $C_0$  durant une période de temps  $t_0$ , nous prenons la condition aux limites où l'influence de la dispersion hydrodynamique est négligeable  $C=C_0 \big|_{x=0}$  et l'hypothèse de dépôt irréversible ( $K_{det}=0$ ). Le profil de la concentration dans les deux phases pour un flux à l'état stationnaire et dans un sol homogène s'exprime par :

$$C(x) = C_0 \exp\left(-\frac{K_{att}}{u} x\right) \quad (\text{III-70})$$

$$S(x) = \frac{t_0 \varepsilon K_{att} C_0}{\rho_b} \exp\left(-\frac{K_{att}}{u} x\right) \quad (\text{III-71})$$

La théorie CFT est applicable dans le cas du dépôt favorable (en l'absence d'une barrière d'énergie) et pour une faible concentration en NPs (<30 mg/l) (Phenrat et al., 2010). De plus, la CFT est utilisée pour caractériser la première étape de dépôt où le filtre est propre.

Le coefficient  $\eta_0$  caractérise l'efficacité du dépôt dans les conditions favorables ( $\alpha=1$ ), mais en présence d'une force répulsive ( $\alpha<1$ ), le dépôt dépend aussi de la phase d'attachement. Les deux coefficients  $\alpha$  et  $\eta_0$  sont liés par la relation suivante :

$$\eta = \eta_0 \alpha \quad (\text{III-72})$$

où  $\eta$  est le coefficient d'efficacité de contact empirique ou réel (*i.e.*,  $\eta$  introduit toutes les forces négligées lors de calcul de  $\eta_0$ ). Enfin le coefficient  $\alpha$  est déterminé avec les données des expériences faites en colonne par la relation:

$$\alpha = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1 - \varepsilon)L\eta_0} \ln(C/C_0) \quad (\text{III-73})$$

Dans cette thèse, le coefficient d'attachement  $\alpha$  est calculé par la théorie DLVO de manière similaire à l'agrégation. Nous utilisons les mêmes formules mais comme le rapport entre la taille du collecteur et de la NP est très grand, nous calculons  $\alpha = 1/W$  avec le cas sphère-plan pour simplifier les calculs (annexe II). Le  $\alpha$  trouvé par la théorie DLVO ou XDLVO introduit uniquement les forces qui n'ont pas été prises en compte dans le calcul de  $\eta_0$  tandis que celui qui est calculé par la formule (III-73) introduit tous les forces négligées dans la théorie DLVO (Brant et al., 2007).

Le coefficient  $\eta_0$  regroupe tous les mécanismes qui contribuent au transfert de NPs de la phase liquide à la surface du collecteur. Parmi ces mécanismes, il y a l'interception qui dépend du rapport entre la taille de la particule et celle du grain (collecteur), l'effet de l'inertie qui lie la résistance à l'action du fluide porteur, la sédimentation qui dépend de la taille de la particule et de la différence de densité entre la particule et le fluide, la diffusion due à l'agitation thermique des molécules du fluide, et enfin l'effet hydrodynamique dû au gradient de vitesse qui exerce un effet de cisaillement sur la particule. Les particules en suspension sont soumises à tous ces mécanismes à la fois avec un apport proportionnel pour chaque mécanisme. Yao a montré que la taille de la particule joue un rôle essentiel pour favoriser l'un ou de l'autre de ces mécanismes (Jegatheesan et Vigneswaran, 2007). Ils ont trouvé qu'une taille de 1  $\mu\text{m}$  est le point critique (minimum) pour que le dépôt où le taux d'attachement soit le plus faible. Cette taille est plus grande pour la diffusion et très petite pour l'interception ou la sédimentation. Ainsi, pour des tailles plus grandes, l'interception et la sédimentation dominent le dépôt, alors que la diffusion devient négligeable. Par contre, quand la taille de la particule est inférieure à 300 nm, le dépôt par diffusion domine largement les autres mécanismes (Brant et al., 2007 ; Auset et Keller, 2006).

Le calcul du coefficient d'efficacité de contact théorique  $\eta_0$  nécessite la détermination du champ d'écoulement proche de la surface des grains qui forment l'espace poral. Pour cela, nous utilisons des modèles qui simplifient la structure de milieu poreux (Elimelech, 1994). Parmi ces modèles, celui de Happel est appelé modèle *sphere-in cell* (Figure III-13).

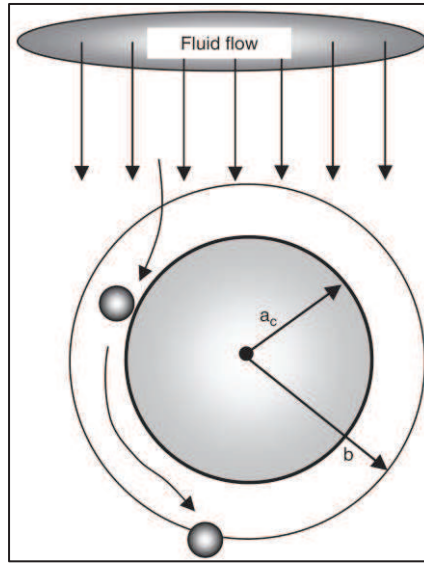


Figure III-13: Schéma représentatif du modèle sphere-in-cell (Brant et al., 2007).

Ce modèle est le plus répandu dans la littérature. Il considère le milieu poreux comme un ensemble de sphères (collecteurs) identiques de rayon  $a_c$  entourées par une couche de fluide d'épaisseur  $b$  (équivalente à la porosité totale à l'échelle du collecteur) suivant la relation :

$$b = a_c(1 - \varepsilon)^{-1/3} \quad (\text{III-74})$$

Dans le modèle sphere-in-cell, le champ de vitesses autour du collecteur est calculé par la résolution de l'équation de Stokes. Ce modèle a été utilisé dans le modèle de Yao (Logan et al., 1995) pour établir l'expression de  $\eta$  qui combine trois processus de dépôt : interception, sédimentation et diffusion. Cette expression a été améliorée par d'autres auteurs comme l'équation de Rajagopalan et Tien "RT" (Logan et al., 1995) puis l'équation de Tufenkji et Elimelech "TE" (Tufenkji et Elimelech, 2004). Le modèle sphere-in-cell utilise un seul collecteur isolé comme une cellule de base, donc il ne prend pas en compte l'effet du collecteur voisin sur le dépôt, *i.e.*, il considère que le dépôt est homogène.

Le coefficient d'efficacité  $\eta_0$  est déterminé selon l'approche Eulerienne par la résolution numérique de l'équation de convection-diffusion (Tufenkji et Elimelech, 2004). Ainsi,  $\eta_0$  regroupe trois mécanismes (Diffusion brownienne  $\eta_D$ , Interception  $\eta_I$  et Sédimentation gravitationnelle  $\eta_G$ ) :

$$\eta_0 = \eta_D + \eta_I + \eta_G$$

(III-75)

Suivant l'équation TE,  $\eta_0$  s'écrit :

$$\eta_0 = 2.4A_S^{1/3}N_R^{-0.081}N_{Pe}^{-0.715}N_{vdw}^{0.052} + 0.55A_S N_R^{1.675}N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24}N_G^{1.11}N_{vdw}^{0.053}$$

(III-76)

où les paramètres adimensionnels  $A_S$ ,  $N_R$ ,  $N_{Pe}$ ,  $N_{VDW}$ ,  $N_A$ ,  $N_G$  sont définis dans l'article de Tufenkji et Elimelech, (2004).

Le modèle sphere-in-cell est valable pour le cas de fortes porosités. Dans des conditions défavorables (présence d'une barrière d'énergie), les observations ont montré qu'il y a des points sensibles dans lesquels le dépôt se concentre, comme les points de contact entre les grains (collecteurs). Ainsi, Ma et al. (2009) ont développé un nouveau modèle appelé *hemisphere-in-cell* qui prend en compte le dépôt dans la zone de contact entre deux collecteurs. D'autres modèles ont été présentés par Johnson et al. (2007a) qui s'appuient sur d'autre choix de la cellule de base et qui permettent de prendre en considération les mécanismes de dépôt dans les points sensibles. Les modèles de Ma et al. (2009) et ceux de Johnson et al. (2007a) utilisent l'approche Lagrangienne. Les expressions du coefficient d'efficacité de contact ( $\eta_0$ ) et du coefficient de filtration ( $\lambda_f$ ) sont présentées dans les « supplementary documents » de ces articles.

### III.5.6 Les limites de la théorie CFT

La théorie CFT a été développée pour des particules et des milieux modèles. Ainsi, elle considère que le taux de dépôt ou le coefficient de filtration est constant et uniforme dans une colonne. Souvent, un décalage entre les prédictions théoriques par la CFT et les résultats expérimentaux est observé (Tufenkji et Elimelech, 2004). Les principales raisons de ce décalage sont : l'hétérogénéité de la charge de surface à cause de la présence de différents types de sites chargés sur une même surface minérale ou due à l'impureté (Tufenkji et Elimelech, 2005), la rugosité de la surface du filtre (Shen et al., 2011), la présence du minimum secondaire et la remobilisation des particules déposées (Landkamer et al., 2013).

Nous avons reclassé ces raisons du décalage suivant d'autres critères. Notre classement est basé sur l'idée que le coefficient de filtration suit une distribution spatiale et temporelle contrairement à l'hypothèse de la théorie CFT qui le considère constant. Cette évolution est due à trois déductions: i) La dynamique du dépôt (histoire du dépôt) : l'évolution temporelle du coefficient de filtration en fonction de la concentration de NPs déposées ( $S$ ) ou le taux de recouvrement de surface ( $f$ ) suivant d'autres mécanismes de dépôt ; ii) L'hétérogénéité : la distribution spatiale du coefficient de filtration à cause de l'hétérogénéité des trois

compartiments (NPs, filtre et fluide) ; iii) l'interaction entre les trois processus : l'évolution spatio-temporelle du coefficient de filtration à cause de l'interaction entre les trois processus de transport-réactif (agrégation, dépôt et transport).

Ces trois éléments sont présentés en ordre ci-dessous. Nous commençons par la présentation des modèles existants pour simuler ces différents mécanismes. Généralement, ces modèles ont été développés à l'échelle macroscopique. Ensuite, nous montrons nos approches qui ont été testées avec le modèle PPNT1.0, à l'échelle mésoscopique. Nous supposons que la modélisation à cette échelle est plus représentative des phénomènes réels et plus adaptée que les modèles mathématiques à l'échelle macroscopique.

### III.5.6.1 La dynamique de dépôt

La théorie CFT considère que le coefficient de filtration est constant durant le transport. D'autres expressions ont été proposées pour corriger cette hypothèse. Ainsi, l'expression (III-65) a été corrigée par l'introduction d'une fonction de rétention ( $\psi$ ). Cette fonction permet d'introduire d'autres mécanismes de dépôt ou l'effet d'autres paramètres négligés par la théorie CFT :

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = K_{att} \psi C \quad (III-77)$$

Le coefficient de filtration des NPs n'est pas constant durant le dépôt à cause de la présence d'autres mécanismes de dépôt qui dépendent de la distance parcourue, la concentration en particules, le temps de dépôt (histoire), la nature de l'interaction NP-NP et la taille de NPs. Parmi ces mécanismes nous citons :

#### i) Le mécanisme de Blocking

Le modèle linéaire donne la même chance d'attachement à la surface à des NPs qui arrivent à des instants différents. En réalité, la surface du collecteur a une capacité d'adsorption limitée  $S_{max}$ , ainsi les premières NPs adsorbées masquent les sites chargés en surface ce qui conduit à la difficulté d'adsorption pour les NPs qui arrivent après. A un certain moment, la saturation totale de la surface du collecteur est atteinte. Ce modèle appelé Blocking se traduit par la fonction de rétention suivante (Ryan et Elimelech, 1996):

$$\psi = \left(1 - \frac{S}{S_{max}}\right) \quad (III-78)$$

ii) Le mécanisme de Streaming

Ce mécanisme dépend de la distance parcourue  $x$ . Proche du point d'injection, le fluide suit tous les chemins possibles, ce qui conduit au colmatage des petits pores. Loin de ce point, le fluide suit des chemins préférentiels (privilegiés), d'où l'observation de ce phénomène dans une région seulement proche de la source des NPs ou à la sortie de la colonne. La fonction de rétention correspondante à ce mécanisme s'écrit (Bradford et al., 2003):

$$\psi = \left( \frac{d_c + x}{x} \right)^{-\beta} \quad (\text{III-79})$$

$\beta$  est un paramètre d'ajustement qui dépend de la forme des NPs,  $d_c$  est la taille moyenne des collecteurs et  $x$  est la distance parcourue.

En présence des deux mécanismes cités ci-dessus, la cinétique de dépôt peut suivre une loi qui combine entre elles les deux cinétiques :

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = K_{att} \left( 1 - \frac{S}{S_{max}} \right) \left( \frac{d_c + x}{x} \right)^{-\beta} C^n \quad (\text{III-80})$$

L'ordre de la cinétique  $n$  est un paramètre d'ajustement. Ainsi, la cinétique de dépôt peut être du premier ordre (Bradford et Bettahar, 2006) ou du second ordre (Vitorge, 2010).

iii) Le mécanisme de Ripening

Ce mécanisme dépend de l'histoire du dépôt comme c'est le cas avec le blocking. Mais, contrairement à ce dernier, le taux de dépôt ne chute pas avec le temps après la formation de la première couche d'adsorption. Dans le cas d'une forte interaction NP-NP attractive (Raychoudhury, 2011), les premières NPs adsorbées forment de nouveaux sites d'adsorption, ce qui augmente le taux de dépôt. La fonction de rétention qui correspond à ce mécanisme s'écrit (Tosco et Sethi, 2010) :

$$\psi = 1 + A_i S^{\beta_i} \quad (\text{III-81})$$

avec  $A_i$  et  $\beta_i$  les paramètres adimensionnels d'ajustement.

iv) Le mécanisme de colmatage (Clogging)

La diminution du volume porale par l'obstruction des pores peut être une cause de filtration dans un environnement poreux. Les NPs peuvent se déposer au niveau d'un étranglement de

pores et s'agglomérer pour former un bouchon. Dans cette thèse, nous allons introduire cet effet de colmatage sur les paramètres hydrodynamiques du milieu poreux (porosité, perméabilité, viscosité et diffusivité).

v) Modélisation avec le modèle PPNT1.0

Les cinétiques macroscopiques, montrées ci-dessus, ne sont pas applicables à l'échelle mésoscopique. Dans cette thèse, nous avons traité le problème de l'évolution temporelle de dépôt à l'échelle de pore. Nous avons choisi les NPs de dioxyde de titane et une surface de silice pour faire réaliser ces tests. Nous avons considéré qu'il y a une compétition entre le dépôt des NPs de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la silice (dépôt hétérogène) et le dépôt des NPs en suspension sur les NPs de  $\text{TiO}_2$  déjà déposées en surface (dépôt homogène). Le coefficient de filtration évolue en fonction du temps à cause de la compétition entre ces deux types de dépôt (Figure III-14). Cette évolution temporaire conduit à l'hétérogénéité transitoire (pour la première couche) de la surface de filtre. D'un autre côté, la distribution spatiale du coefficient de filtration est due à l'hétérogénéité initiale de filtre, *i.e* à la présence de différentes zones qui possèdent différents matériaux ou différents régimes d'écoulement. Cela génère des mécanismes et/ou des cinétiques de dépôt d'ordres différents.

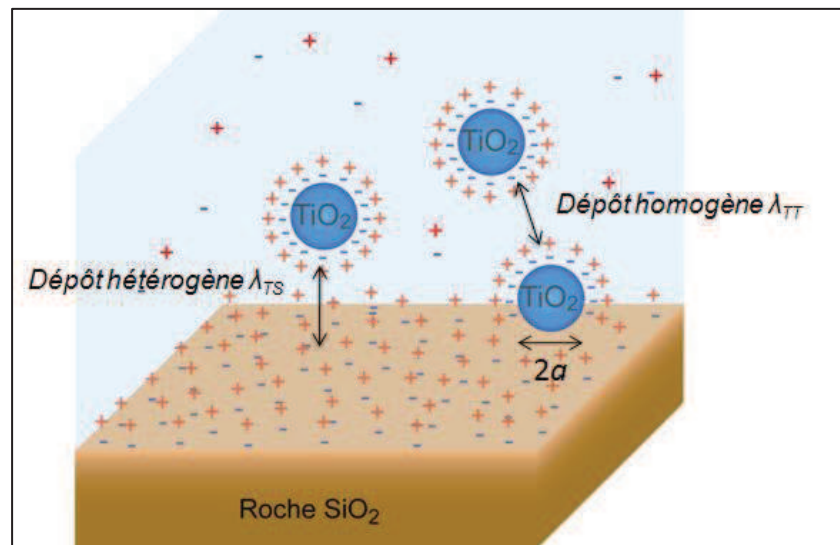


Figure III-14: Schéma représentatif de la compétition entre le dépôt hétérogène et le dépôt homogène.

Premièrement, pour prendre en compte l'évolution temporelle du coefficient de dépôt, nous proposons la relation suivante:

$$\begin{cases} \lambda_f = (1 - f)\lambda_{TS} + f\lambda_{TT}, & \text{si } f < 1 \\ \lambda_f = \lambda_{TT}, & \text{si } f \geq 1 \end{cases} \quad (\text{III-82})$$

avec  $\lambda_{TT}$  et  $\lambda_{TS}$  les coefficients de filtration pour le cas  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  respectivement (Figure III-14), et  $f$  le taux de recouvrement de la surface de la silice par les NPs de titane. Il correspond à la somme du dépôt hétérogène à un instant  $t$  divisée par le dépôt nécessaire pour couvrir la première couche de NPs déposées en surface.

$$f(t + 1) = \frac{\sum_{i=0}^t (1 - f(i)) \text{Dep}_t(i)}{\text{Dep}_{sat}} \quad (\text{III-83})$$

Notons que  $\text{Dep}_{sat}$  est la masse nécessaire pour couvrir la première couche de NPs. Elle a été calculée théoriquement en considérant qu'une NP déposée occupe une surface de  $d_p^2$  ( $\text{m}^2$ ) et un volume de  $d_p^3$  ( $\text{m}^3$ ). Ainsi, la densité effective de titane est  $\rho\pi/6$  (la densité réel  $\rho = 4230 \text{ Kg m}^{-3}$  et la porosité de NPs  $\pi/6$ ). Nous avons trouvé une masse de saturation de la première couche égale à  $1.47 \cdot 10^{-8} \text{ Kg}$ . Le terme  $(1-f(i)) \text{Dep}_t(i)$  correspond au dépôt hétérogène à l'itération  $i$ . La somme du dépôt hétérogène de toutes les itérations ( $i < t+1$ ) représente l'effet de l'histoire du dépôt sur ce processus à l'itération  $t+1$ . L'expression (III-82) permet de modéliser les mécanismes de Blocking et de Ripening, à l'échelle mésoscopique, de manière instantanée en considérant la compétition entre les deux sites de surface ( $-\text{SiO}_2$  et  $-\text{TiO}_2$ ).

L'expression III-82 est valable si les deux types de dépôt (homogène et hétérogènes) ont la même cinétique. Dans le cas contraire, l'expression générale s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial s}{\partial t} = (1 - f)\lambda_{TS}C^n u + f\lambda_{TT}C^m u, & \text{si } f < 1 \\ \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial s}{\partial t} = \lambda_{TT}C^m u, & \text{si } f \geq 1 \end{cases} \quad (\text{III- 84})$$

avec  $n$  et  $m$  les ordres des cinétiques de dépôt hétérogène et homogène, respectivement.

### III.5.6.2 L'hétérogénéité

L'hétérogénéité du milieu poreux peut être séparée en deux formes, l'hétérogénéité physicochimique et l'hétérogénéité géométrique.

#### i) L'hétérogénéité physicochimique

La distribution spatiale du taux de dépôt est liée à l'hétérogénéité physicochimique du filtre et/ou des NPs en suspension. Cela cause une distribution spatiale des interactions NP-collecteur. Cette hétérogénéité peut avoir différentes origines. Le milieu poreux (sol) est



constitué de plusieurs types de matériaux, même les filtres en silice utilisés dans les essais en colonne ne sont pas parfaitement purs, il y a toujours des impuretés locales qui engendrent une hétérogénéité de la charge de surface (Johnson et al., 1996 ; Elimelech et al., 2000). D'un autre côté, l'hétérogénéité des NPs en suspension est liée à la distribution de la taille ou à la forme non-sphérique des NPs (Tong et Johnson, 2006, 2007).

#### ii) L'hétérogénéité géométrique

Le milieu poreux n'est pas homogène géométriquement. La considération de la complexité de la géométrie réelle conduit à la distribution hétérogène des vitesses dans l'espace poral. La distribution des vitesses au sein du milieu poreux est liée à la distribution des tailles de pores et la tortuosité du milieu (Johnson et al., 2007b ;Bradford et al., 2002).

#### iii) Les modèles existants

Plusieurs modèles ont été proposés pour modéliser l'hétérogénéité du système. Parmi eux, il y a le modèle non-équilibré. Dans ce modèle, le non-équilibre entre les deux phases peut être d'origine chimique ou physique (Toride et al., 1999). L'origine chimique considère qu'il y a deux types de sites, certains en équilibre avec la concentration des NPs en suspension (site d'adsorption) et d'autres suivant une cinétique de dépôt. Le non-équilibre chimique est modélisé par le modèle à deux sites (Nielsen et al., 1986). Et celui d'origine physique est lié à l'hétérogénéité de l'écoulement. Il considère qu'il y a deux régions, une avec un fluide mobile et l'autre avec un fluide immobile, et que le transfert entre ces deux régions suit une cinétique de premier ordre. Le non-équilibre physique est modélisé par le modèle en deux régions ou zones (Leij et al., 1993).

Tufenkji et Elimelech, (2004) ont proposé le modèle de double dépôt (DDM). Ce modèle considère deux régimes de dépôt, l'un favorable et l'autre défavorable. Le taux de dépôt, pour chaque régime, suit une distribution normale. Ce modèle traite l'hétérogénéité chimique de milieu (i.e., la distribution spatiale du soluté et du pH) à l'échelle macroscopique. Ce type d'hétérogénéité est plus présent dans le cas de milieu poreux à deux zones (mobile et immobile) ou dans le cas d'un écoulement de faible vitesse. Ainsi, Tosco et al. (2009) ont mis aussi un autre modèle avec deux sites de dépôt avec un mécanisme de dépôt propre à chaque site. Xu et Saiers (2009) présentent un modèle critique pour des particules avec une double distribution de la taille. Or, ils utilisent un système de deux équations de transport. Zhang et al. (2012a) ont considéré une distribution d'énergie d'interactions (NP-NP) due à la distribution de la taille de NPs. Cette approche peut être adaptée au cas du dépôt.

D'autres auteurs ont étudié la présence du minimum secondaire dans les conditions défavorables de dépôt en se basant sur l'approche de Maxwell (Marmur, 1979 ; Hahn et

O'Melia, 2004). D'un autre côté, Shen et al. (2007, 2010) ont modélisé la compétition entre le dépôt dans le minimum primaire et le minimum secondaire en considérant l'effet des forces appliquées sur les NPs déposées (voir Figure III-12).

#### iv) Modélisation avec le modèle PPNT1.0

Notre modèle peut intégrer l'hétérogénéité physicochimique du filtre en choisissant des sites (mailles) de différente nature chimique. L'expression (III-84) est valable pour modéliser l'hétérogénéité spatiale du filtre. Nous remplaçons le  $f$  qui dépend du temps (ou précisément de la concentration  $S$ ) par  $f_i$  qui est la fraction surfacique du matériau  $i$  par rapport à la surface totale du filtre avec  $\sum f_i = 1$  (Raouf et al., 2010). Dans notre modèle, le  $f_i$  correspond au nombre de mailles d'un matériau par rapport au nombre total de mailles du modèle (10x10x10). D'un autre côté, l'hétérogénéité chimique du fluide est modélisée par l'équation (III-54). Cette équation permet de calculer la distribution des ions ( $K^+$  et  $Cl^-$ ). De la même manière, nous pouvons suivre la distribution des ions ( $H^+$  et  $OH^-$ ), pour calculer le pH à chaque maille.

L'hétérogénéité géométrique conduit à une hétérogénéité hydrodynamique du flux dans le réseau. Nous avons introduit une modification dans la théorie CFT pour inclure cet effet. Dans la théorie CFT, le coefficient de filtration est considéré constant. Le dépôt est calculé par des cinétiques linéaires à la vitesse moyenne du fluide. Ainsi, la masse déposée est homogène sur tout le filtre.

L'expression (III-76), montre que le coefficient  $\eta_0$  (ou précisément  $N_{pe}$ ,  $N_A$ ,  $N_G$ ) dépend de la vitesse de façon non-linéaire. Ainsi, le dépôt n'est pas linéaire à la vitesse. L'utilisation d'une vitesse moyenne, pour calculer le dépôt à l'échelle macroscopique, n'est pas juste. Nous avons fait quatre tests pour montrer l'effet de la distribution hétérogène de la vitesse de fluide.

Dans le premier test, le dépôt est calculé avec le modèle Sphere-in-cell (SIC) sur l'échelle de notre réseau en supposant que le filtre est homogène (géométrie) et que la vitesse est uniforme. La vitesse utilisée pour le calcul du coefficient de dépôt est la moyenne de vitesses calculées par le modèle PNM pour chaque maille. Généralement, dans la modélisation du transport en colonne ou dans les autres modèles de transport, le coefficient de filtration est calculé avec cette approche à l'échelle macroscopique. Nous avons comparé ces résultats avec ceux du deuxième test où le coefficient de filtration est calculé avec le modèle SIC à l'échelle de chaque maille. Ainsi, le coefficient de filtration est distribué spatialement sur notre réseau de pores. Dans les troisième et quatrième tests, nous avons utilisé la même cellule pour le modèle PNM mais avec deux modèles différents, le modèle SIC et le modèle Cubique Simple (SC) de Johnson et al. (2007b). Celui-ci apparaît plus cohérent avec le modèle de réseau de pores (PNM), comme le montre la Figure III-15.

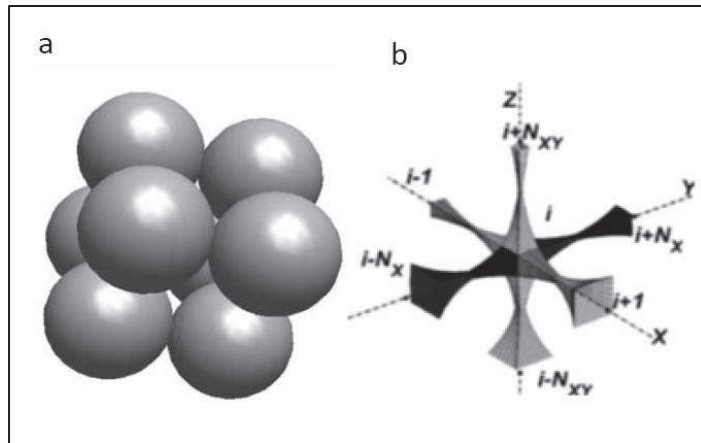


Figure III-15: Ressemblance entre le modèle SC de dépôt (Johnson et al., 2007b) et le modèle PNM.

L'avantage de ce couplage est la représentation de la distribution de vitesses dans les six directions de l'espace (Figure III-15b). Le dépôt est calculé dans chaque direction (Les six jonctions de la maille) avec la vitesse locale. La cellule dans le modèle PNM (Figure III-15b) est simplifiée par une sphère dans le milieu (pore) et les jonctions sont sous forme de cylindres.

Le modèle SC (Figure III-15a) offre deux possibilités de choix de la cellule de base. Le choix d'une cellule (a) au milieu de quatre collecteurs (Figure III-16a) permet de représenter le dépôt mais cela nécessite une vitesse homogène dans la maille. Le deuxième choix est de prendre une cellule (b) au milieu de huit collecteurs (Figure III-16b). Ainsi, dans chaque cellule (b), il y a six passages qui correspondent aux six jonctions du modèle PNM. L'avantage de la cellule (b) est la représentation des vitesses dans les six directions de l'espace.

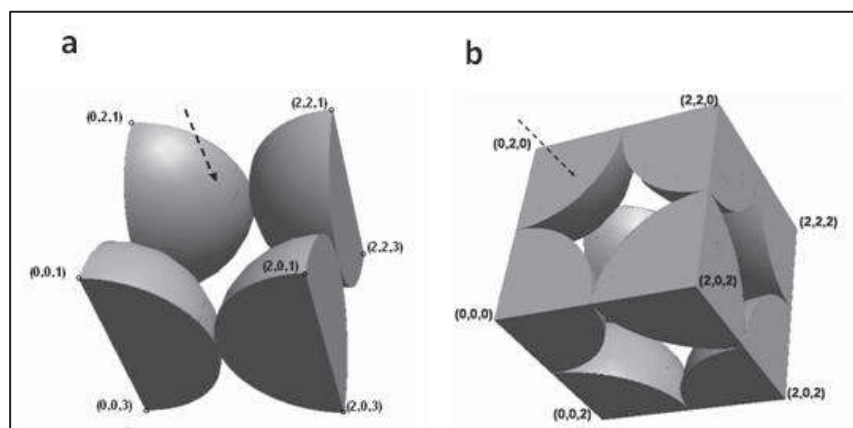


Figure III-16: Le choix de la maille dans le modèle SC (Johnson et al., 2007b SI).

Dans le modèle SC, le coefficient d'efficacité de contact calculé suivant l'approche Lagrangienne s'écrit :

$$\eta_0 = \gamma^2 \left[ A_S^{1/8} N_{vdw}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.00338 A_S N_G^{1.2} N_R^{-0.4} + 4 A_S^{1/3} N_{Pe}^{-2/3} \right] \quad (\text{III-85})$$

avec :

$$\gamma = (1 - \varepsilon)^{1/3} \quad (\text{III-86})$$

et le coefficient de filtration pour le modèle SC s'écrit :

$$K_f = \frac{1}{d_c} \alpha \eta \quad (\text{III-87})$$

Le choix des expressions (III-85) et (III-87) dépend de l'équation de filtration utilisée (Logan et al., 1995).

### III.5.6.3 L'interaction entre les processus

Les modèles semi-empiriques sont efficaces dans l'étape initiale du dépôt où le filtre est propre ou dans le cas des particules de faible réactivité. Dans le cas contraire, ces modèles sont incapables de prévoir le comportement de la suspension dans le réseau poreux qui a été modifié par le dépôt. Le dépôt influence les sites chargés en surface, et par conséquent, ce processus modifie la capacité d'attachement du collecteur. De plus, le dépôt affecte aussi les propriétés structurales de l'espace poral, ce qui conduit à un changement des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux (porosité, perméabilité et viscosité). L'effet du dépôt sur la distribution de la vitesse du fluide a une influence sur les mécanismes d'attachement-détachement des NPs qui arrivent après dans le filtre. Cet effet mutuel entre le transport et le dépôt est négligé dans les approches semi-empiriques.

#### i) Modèles existants

Selon Tosco et Sethi (2010), les paramètres hydrodynamiques du milieu poreux dépendent essentiellement de la distribution de la masse totale des NPs sur les deux phases du milieu, avec  $C$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) la concentration des NPs en suspension et  $S$  ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) la concentration des NPs déposées sur la phase solide. Ces auteurs proposent des formules d'évolution de la porosité, la perméabilité et la viscosité en fonction des concentrations  $C$  et  $S$ . D'autres expressions de la porosité et de la conductivité hydraulique sont présentées par Bedrikovetsky et al. (2001), Sen et al. (2002), et Shapiro et al. (2007). Ces auteurs ont pris en compte l'effet mutuel entre les deux processus de dépôt et le transport.

ii) Modélisation avec le modèle PPNT1.0

Dans notre modèle PPNT1.0, l'effet du dépôt sur le transport a été pris en compte en considérant l'évolution de la porosité et de la transmissibilité (la conductivité hydraulique) en fonction de la masse déposée. Ainsi, nous avons introduit l'évolution de la transmissibilité avec la loi de Poiseuille à l'échelle de chaque jonction porale de rayon  $r$ . L'évolution de la transmissibilité est proportionnellement linéaire à  $r^2$  (donc à la vitesse du fluide selon la loi de Poiseuille) donc au premier ordre à la porosité des jonctions porales  $\varepsilon'$ . Ainsi, la transmissibilité varie dans l'espace et le temps suivant la relation :

$$T_{i+1} = T_i \frac{\varepsilon'_{i+1}}{\varepsilon'_i} \quad (\text{III-88})$$

$T_{i+1}$  et  $T_i$  sont les transmissibilités à l'itération temporelle  $i$  et  $i+1$ , et  $\varepsilon'_{i+1}$  et  $\varepsilon'_i$  sont les porosités dans les jonctions porales à l'itération temporelle  $i$  et  $i+1$  respectivement. L'effet du dépôt sur la porosité est introduit dans notre modèle par le calcul du changement de volume dans toutes les cellules. La porosité est distribuée en fonction de l'espace et du temps par la relation (Skouras et al., 2011) :

$$\varepsilon_{i+1} = \varepsilon_i - \frac{1}{\rho_e V} Dep_t \quad (\text{III-89})$$

Avec  $V$  ( $\text{m}^3$ ) le volume total dans le PNM,  $\rho_e$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) est la masse volumique effective des NPs ( $\rho\pi/6$ ), cela correspond à la porosité des NPs déposées selon la formule de Skouras et al. (2011).  $Dep_t$  est le dépôt total (kg). A l'inverse, l'effet du changement des propriétés hydrodynamiques du fluide influe sur la distribution de la vitesse du fluide qui a un effet sur le coefficient de filtration. Ainsi, il y a une interaction mutuelle entre le transport et le dépôt.

Dans le cas où le pH et la force ionique sont homogènes sur tout le réseau, nous pouvons considérer que les NPs en suspension sont stables, et que la taille initiale de la suspension correspond à la taille de la suspension à l'équilibre dans les conditions chimiques (pH et force ionique) de l'injection.

Dans le cas contraire, l'hétérogénéité chimique du fluide conduit à différentes zones favorables et défavorables à l'agrégation. Nous avons choisi une expression empirique pour étudier l'évolution de la taille des NPs en fonction du temps dans les conditions favorables à l'agrégation. Cette expression est extraite à partir des travaux de Solovitch et al. (2010) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} a_p = a_p, & \text{si } C < 0.7CCC \\ a_p = 0.0606t + a_p, & \text{si } 0.7 * CCC < C < CCC \\ a_p = 0.1212t + a_p, & \text{si } C \geq CCC \end{array} \right. \quad \text{(III- 90)}$$

en considérant que  $a_p$  est le rayon de la suspension de NPs en (nm) et  $t$  le temps en (s).

Le terme ' $t$ ' dans l'équation (III-90) représente le temps global de l'agrégation c.à.d. la somme du temps de la phase de réaction (à l'échelle microscopique) et du temps de transfert (à échelle mésoscopique).

Solovitch et al. (2010) ont décrit, de manière qualitative, la compétition entre l'agrégation ( $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ ) et le dépôt ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ). Cet effet n'est pas pris en compte dans notre modèle, car nous supposons qu'il n'y a pas un contact direct entre les deux processus. Les NPs qui interagissent avec la silice sont déjà transférées à la surface, donc elles ne sont pas en suspension. Par contre l'agrégation touche les NPs en suspension.

### III.6 SCHEMA NUMERIQUE DU MODELE PPNT

Le modèle PPNT1 regroupe essentiellement trois sous-modèles: le modèle de complexation de surface (M1), le modèle de réactivité d'agrégation-dépôt (M2) qui est couplé avec un modèle d'optimisation (M3), et le modèle de transport PNM (M4). Le schéma numérique (Figure III-17) montre qu'il y a deux étapes de fonctionnement, l'étape d'initialisation (1<sup>ère</sup> itération) où les paramètres d'entrés sont acheminés vers les deux sous-modèles du transport et réactivité. La deuxième étape est celle de calcul itératif, à partir de la deuxième itération l'échange s'effectue uniquement entre le modèle de transport (M4) et le modèle réactif (M2). Les flèches qui représentent le flux de données (ou d'information) échangées entre ces modèles sont numérotées de 1 à 9.

Dans la première étape (1), nous avons besoin, comme paramètres d'entrée pour le modèle de complexation de surface (M1) développé sous PhreqC, des propriétés électrostatiques de la surface de titane et de silice telles que les densités de chaque type de site de surface  $\Gamma$ , les capacitances ( $C_1$  et  $C_2$ ), les constantes d'équilibre pour la réaction avec les différents ions présents dans la solution aqueuse ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Avec ces données, le modèle de complexation de surface (M1) permet d'estimer les potentiels zêtas ( $\zeta_{\text{Ti}}$  et  $\zeta_{\text{Si}}$ ) et les points isoélectriques ( $\text{pH}_{\text{IEP\_Ti}}$  et  $\text{pH}_{\text{IEP\_Si}}$ ) pour le titane et la silice (2). Ensuite, ces données sont utilisées comme paramètres d'entrée pour le modèle d'agrégation-dépôt (M2): avec ce modèle nous calculons le coefficient de stabilité théorique ( $W_{\text{th}}$ ) pour l'agrégation (4). Ensuite, nous avons utilisé un modèle d'optimisation (M3) qui ajuste le coefficient de stabilité théorique ( $W_{\text{th}}$ , 3) par rapport aux données expérimentales ( $W_{\text{exp}}$ , 4) publiées par Snoswell et al. (2005). Ainsi, nous ajustons trois paramètres d'entrée (le rayon  $a_e$  de l'agrégat, la constante

de Hamaker  $A$  et la distance minimale d'approche  $d_{\min}$ ) du modèle d'agrégation-dépôt (**M2**). Dans cette étape l'optimisation a été faite seulement sur le modèle d'agrégation comme nous avons montré dans l'article Sameut et al. (2013) (annexe III). L'obtention des valeurs raisonnables pour ces trois paramètres permet aussi de valider le modèle d'agrégation. Dans la suite, les paramètres ajustés sont utilisés dans le modèle M2 pour l'agrégation et pour le dépôt.

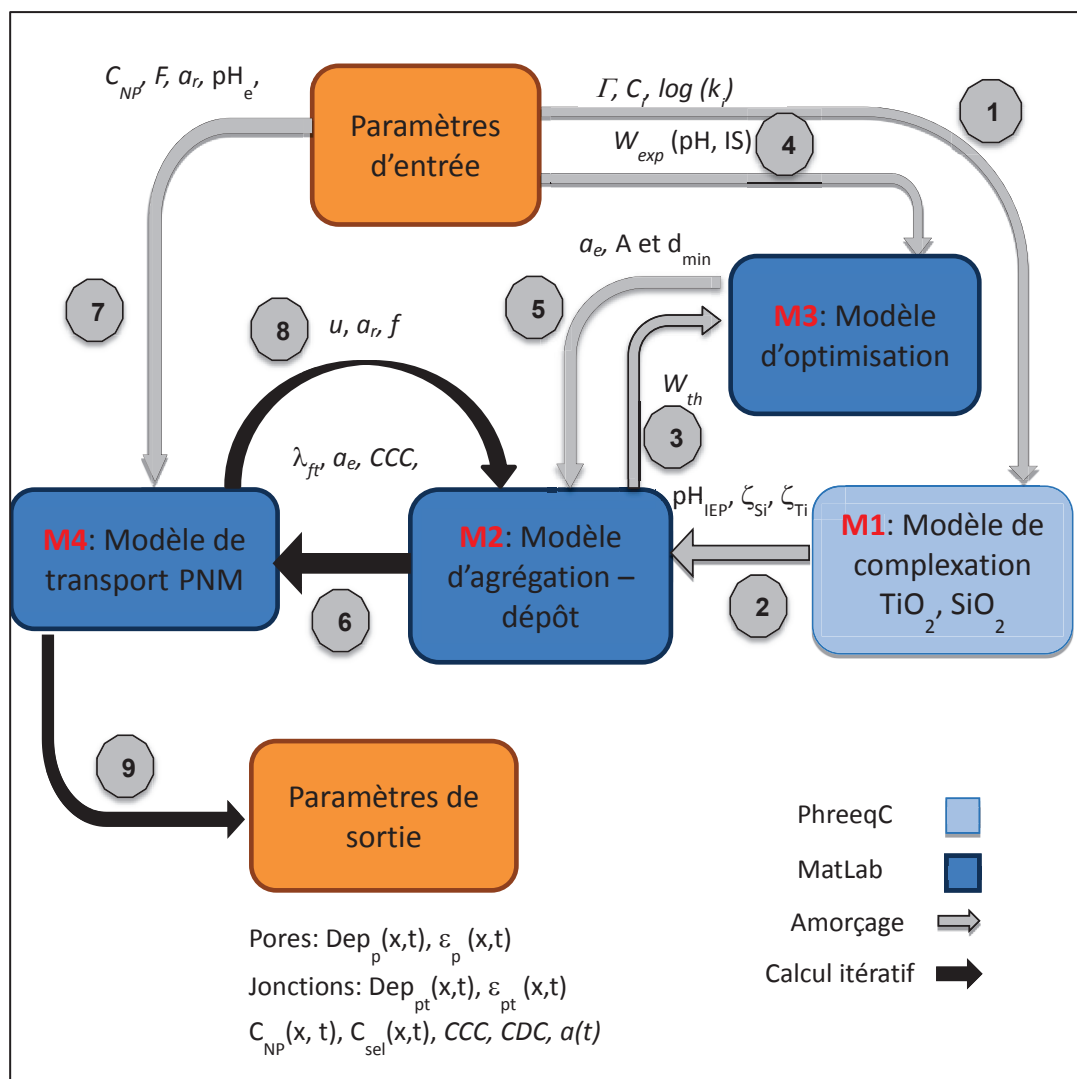


Figure III-17: Schéma explicatif du mode de couplage entre les différents modules composant le modèle PPNT1.0.

Avec les données obtenues des modèles **M1** (les potentiels zêtas,  $\zeta_{Ti}$  et  $\zeta_{Si}$ ) et **M3** (le rayon  $a_e$  de l'agrégat, la constante de Hamaker  $A$  et la distance minimale d'approche  $d_{\min}$ ), le modèle

d'agrégation-dépôt (M2) estime le coefficient de stabilité ( $W$ ), la concentration critique de coagulation (CCC) et le rayon effectif de NPs ( $a_e$ ) pour l'agrégation, et le coefficient d'attachement de dépôt ( $\alpha$ ), la concentration critique de dépôt (CDC) et le coefficient de filtration ( $\lambda_f$ ) pour le dépôt (6).

D'un autre côté, les flux de transport sont modélisés avec le modèle PNM (M4). Pour utiliser ce modèle, nous avons besoin comme paramètres d'entrées (7), du flux injecté  $F$ , du rayon apparent de NP ( $a_r$ ), de la concentration de NPs en suspension ( $C_{NP}$ ) et des conditions chimiques initiales du milieu (le  $pH_e$  et la force ionique  $IS_e$ ). Les modèles M4 et M2 forment le cœur de modèle PPNT1 qui tourne de manière itérative, où dans chaque itération le modèle M4 fournit au modèle M2 les paramètres locaux tels que les vitesses ( $u$ ), les porosités ( $\varepsilon$ ), le rayon réel des NPs ( $a_r$ ), le taux de recouvrement de la surface  $f$  et les conditions chimiques de l'expérience (8). En contrepartie, le module d'agrégation-dépôt (M2) fournit au modèle PNM (M4) les coefficients de filtration  $\lambda_{ft}$ , les concentrations critiques de coagulation et de dépôt (CCC et CDC) et le rayon de particule en prenant en compte l'effet de l'agrégation (6).

Finalement, à la sortie du modèle PPNT1.0, nous obtenons (9) : la distribution spatio-temporelle de la quantité de NPs déposée dans les pores ( $Dep_p(x, t)$ ) et dans les jonctions porales ( $Dep_{pt}(x, t)$ ). De plus, le modèle PPNT fournit la distribution spatio-temporelle des concentrations de NPs en suspension ( $C_{NP}(x, t)$ ), la concentration en sel ( $C_{sel}(x, t)$ , KCl), l'état structurelle de notre filtre ou PNM ( $\varepsilon(x, t)$  porosités locales) et l'évolution temporelle du rayon des NPs ( $a(t)$ ) par agrégation.

## C - Conclusion

Le transport réactif des NPs en milieu poreux regroupe trois principaux processus, l'agrégation le dépôt et le transport. Chaque processus est contrôlé par plusieurs mécanismes. L'étude de ces processus ne se fait pas forcément dans la même échelle d'espace ce qui complique le couplage entre ces différents mécanismes. Dans ce chapitre, nous avons présenté les approches théoriques, utilisées dans le modèle développé (PPNT1.0), pour la modélisation des processus d'agrégation, de dépôt et de transport à deux échelles d'espace (échelle microscopique et échelle mésoscopique).

Dans ce modèle, l'estimation du potentiel zêta se fait grâce aux modèles de complexation de surface électrostatiques. Notre modèle permet de prédire le potentiel électrique de surface en fonction de la composition chimique de l'eau porale et des propriétés électrostatiques de surface à une échelle de quelques angströms.



Les processus d'agrégation et de dépôt se produisent en deux étapes, l'étape de réaction modélisée par la théorie DLVO à l'échelle microscopique et l'étape de transfert modélisée par l'approche d'analyse de trajectoire à l'échelle mésoscopique. Cette théorie regroupe plusieurs approches qui ne conduisent pas forcément aux mêmes résultats et permet de déterminer les zones favorables et défavorables pour l'agrégation ou le dépôt.

Le dépôt est modélisé à l'échelle du collecteur (mésoscopique) par l'approche Sphere-in-cell. Cette approche simplifie la structure géométrique de milieu poreux pour faciliter sa modélisation. En revanche, nous n'avons pas trouvé d'approches théoriques pour modéliser la phase de transfert pour le processus d'agrégation. Ainsi, une approche semi-empirique a été utilisée pour simuler la cinétique d'agrégation.

Dans le modèle PPNT1.0, le transport des NPs est modélisé par une approche de réseaux de pores. Cette approche est plus efficace que les autres approches de transport existantes. En plus de la détermination des propriétés des flux de fluide (distribution de vitesse et de pression) et le flux de masse (concentration de NPs), le modèle PPNT1.0 permet de suivre l'évolution des paramètres hydrodynamiques de milieu poreux (porosité et perméabilité) durant le transport. Notre modèle PPNT1.0 a l'avantage de choisir les modèles les plus adaptés pour chaque processus, mais cela nécessite d'assurer la cohésion entre ces deux modèles.

Le modèle PPNT1.0 traite les problèmes de compétition entre les mécanismes d'interaction, l'hétérogénéité de système et l'interaction entre les trois processus de transport réactif à l'échelle mésoscopique. Nous avons proposé des tests de sensibilité de modèle à chacun de ces phénomènes. Finalement, nous avons comparé notre modèle PPNT1.0, en présence des trois phénomènes à la fois, avec la théorie classique de filtration (CFT), pour comprendre l'effet collectif de ces phénomènes couplés.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### A - Echelle Microscopique, Agrégation et Dépôt des NPs

#### IV.1 L'AGREGATION : INTERACTION NP-NP

Dans la théorie DLVO, l'agrégation des NPs est souvent représentée par l'énergie totale d'interaction entre deux nanoparticules en fonction de la distance de séparation. L'agrégation des nanoparticules dépend de leurs propriétés intrinsèques telles que le potentiel zêta, la taille de la particule et la constante de Hamaker. Dans ce chapitre, nous suivons le même ordre que dans le troisième chapitre. Nous commençons par la modélisation du potentiel zêta et nous montrons la relation entre ce potentiel électrique et les conditions chimiques du milieu aqueux (pH, force ionique et la nature du sel). Ensuite, nous déterminons l'effet des autres paramètres à savoir la taille de la particule et la constante d'Hamaker, sur l'énergie totale et la cinétique d'agrégation. Finalement, nous présentons les résultats trouvés pour les différentes approches utilisées dans la modélisation de l'agrégation des NPs de titane.

##### IV.1.1 Modélisation du potentiel zêta

Le potentiel zêta est un paramètre physico-chimique qui permet de mesurer l'intensité des interactions électrostatiques entre les surfaces chargées. Il peut être déduit de manière indirecte à partir des valeurs de la mobilité électrophorétique (Lyklema, 2003). Dans cette thèse, nous avons testé deux modèles électrostatiques pour estimer ce paramètre : l'ESM (Modèle de Stern étendu équivalant au TLM, Figure IV-1) et le TPM (Modèle de triple plan, voir Figure III-5). Ces deux modèles diffèrent principalement dans la valeur de la capacitance  $C_2$  entre la couche de Stern et le début de la couche diffuse ( $C_2 = 1 \text{ F m}^{-2}$  pour l'ESM et  $C_2 = 4.2 \text{ F m}^{-2}$  pour le TPM ; Leroy et al., 2011). Nous considérons que le potentiel zêta, qui est le potentiel au plan de cisaillement, est le même que le potentiel dans le début de la couche diffuse au plan deux de notre modèle (Panagiotou et al., 2008).

Le choix entre les deux modèles influence les valeurs obtenues pour le potentiel zêta. Cette différence est due au choix du plan de mesure de ce potentiel, une capacitance  $C_2$  faible (ESM) correspondant à une distance importante entre la couche de Stern et le début de la couche diffuse, donc à une faible valeur du potentiel zêta. L'écart entre ces deux modèles (ESM et TPM) varie en fonction du pH, il augmente quand le pH s'éloigne du point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ).

En revanche, la force ionique n'a pas un effet important sur l'amplitude de cet écart. L'étude comparative entre ces deux modèles, pour le cas des NPs de dioxyde de titane, a montré que le modèle ESM est le plus adapté pour notre étude, car il permet d'interpréter simultanément les mesures de mobilité électrophorétique et de titration potentiométrique. Nous avons donc choisi le modèle ESM pour la suite du calcul.

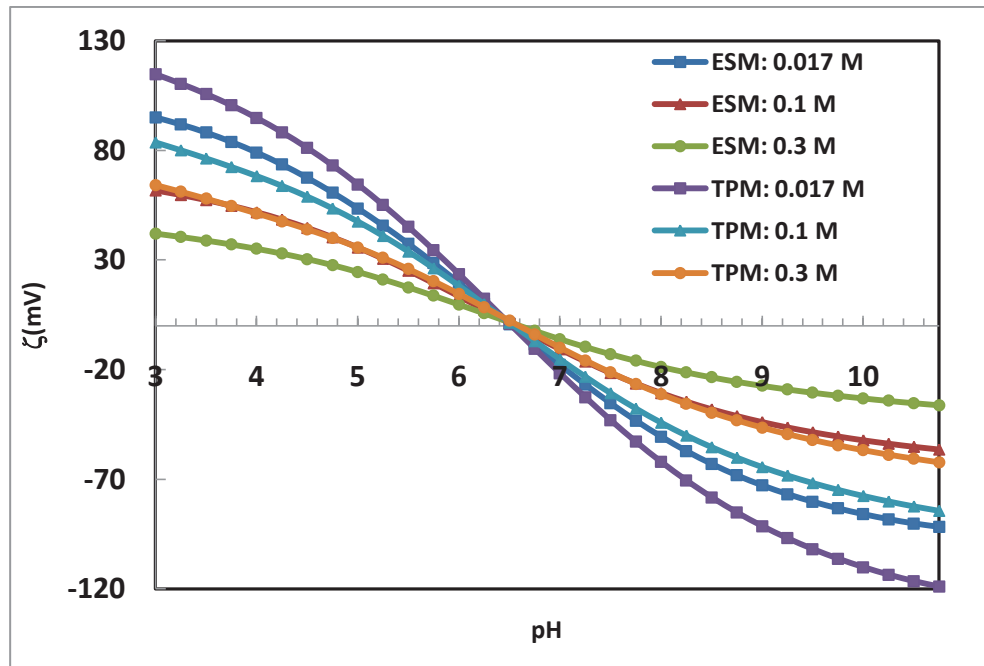


Figure IV-1: Potentiel zêta ( $\zeta$ ) calculé par deux modèles de complexation de surface électrostatiques. Comparaison entre le modèle électrostatique ESM et le modèle TPM.

Le modèle ESM (Figure IV-2) estime directement le potentiel zêta à partir des propriétés de surface connues des particules de dioxyde de titane. Les paramètres utilisés dans notre code Phreeqc sont le nombre total de sites par unité de surface ou densité de sites de surface, la répartition des charges suivant les plans « 0 » et «  $\beta$  », les capacitances des deux condensateurs moléculaires de part et d'autre de la couche de Stern, et les constantes d'équilibre de toutes les réactions de sorption avec les ions présents en surface (protons et contre-ions de la solution saline ; Hiemstra et al., 1989 ; Bourikas et al., 2001 ; Panagiotou et al., 2008).

En plus des propriétés électrostatiques de la surface, le potentiel zêta dépend des paramètres physico-chimiques du milieu poreux comme le pH, la force ionique et la nature du sel. Pour montrer l'effet de ces trois paramètres, nous avons testé le modèle ESM avec deux types de sel (NaCl et KCl) et avec trois valeurs différentes de la force ionique (0.017, 0.1 et 0.3 M).

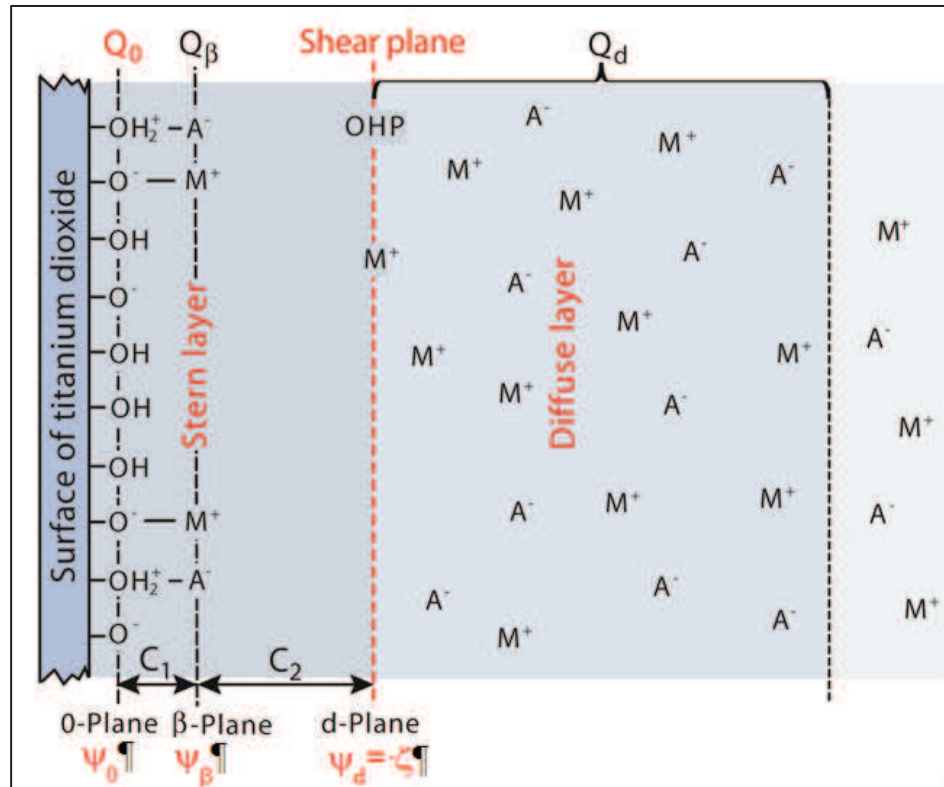


Figure IV-2: Schéma représentatif de la triple couche électrique du  $\text{TiO}_2$  suivant le modèle ESM.

La Figure IV-3 montre que la nature de cations ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) n'influe pas sur la valeur de potentiel zêta car ils possèdent des  $\log(k)$  très élevés, -1.4 et 1.1 respectivement. Nous remarquons que le point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}} = 6.6$ , la Figure IV-3) ne varie pas en fonction de la nature de sel ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{KCl}$ ) : cela est dû au fait que le  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  dépend plus de l'anion ( $\text{Cl}^-$ ) qui est le même dans notre cas (Bourikas et al., 2001). La Figure ci-dessus montre aussi que le  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  ne dépend pas de la valeur de la force ionique. Cette observation a été montrée par d'autres auteurs (Bourikas et al., 2001). Nous concluons donc que le point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) est un paramètre caractéristique pour chaque échantillon de titane.

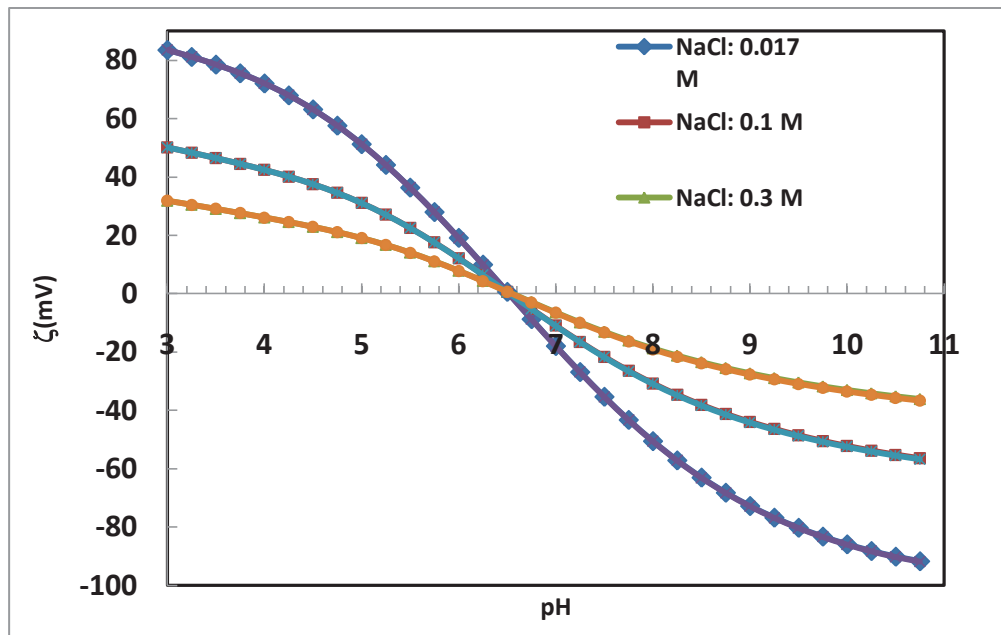
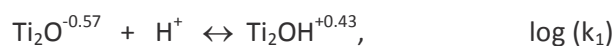


Figure IV-3: L'effet des conditions chimiques du milieu sur le potentiel zéta de  $TiO_2$ .

Les propriétés de surface de ce métal sont liées à la phase cristalline de l'échantillon choisi (Anatase, Rutile ou mélange des deux). Pour adapter le modèle à ces différents cas, le modèle ESM possède deux paramètres d'ajustement : la capacitance  $C_2$  (voir Figure IV-2) et le  $\log(k_1)$  pour la réaction de protonation:



Pour avoir le même point isoélectrique ( $pH_{IEP}$ ) que l'échantillon de titane utilisé par Snoswell et al. (2005), nous avons ajusté les deux paramètres de modèle ESM, la capacitance  $C_2$  et le  $\log(k_1)$ . Ainsi, nous commençons par l'étude de l'effet de ces deux paramètres sur les valeurs du potentiel zéta estimées par notre modèle. Nous utilisons dans notre calcul une solution KCl (1mM) et une base KOH pour fixer le pH. La capacitance  $C_2$  peut varier de 0.2 jusqu'à 5  $F.m^{-2}$  comme montre la Figure IV-4.

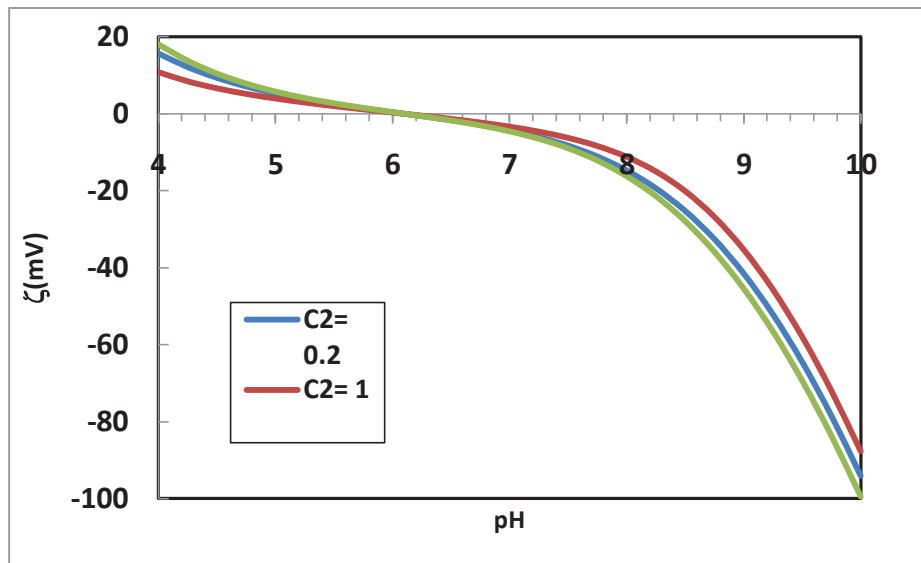


Figure IV-4: Le potentiel zéta en fonction du pH pour différentes valeurs de la capacitance  $C_2$ .

La Figure IV-4 montre que la variation de la capacitance ne change pas le point isoélectrique. Nous remarquons aussi que la variation de  $C_2$  n'influe pas beaucoup sur la valeur finale de potentiel zéta calculée par notre modèle. Le deuxième paramètre utilisé pour ajuster la courbe de potentiel zéta est  $\log(k_1)$  qui varie entre 6.9 jusqu'à 7.7.

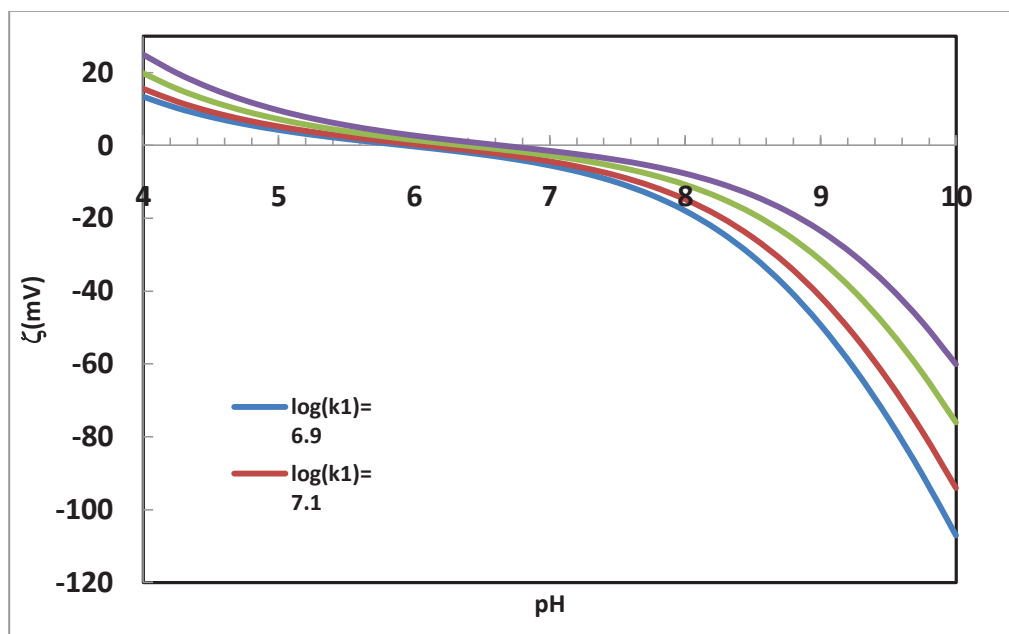


Figure IV-5: Le potentiel zéta en fonction du pH pour différentes valeurs de  $\log(k_2)$ .

D'après la Figure IV-5, le point isoélectrique qui se déplace entre 6 et 6.4 pour des valeurs de  $\log(k_1)$  variant entre 6.9 et 7.7 respectivement. Nous remarquons aussi que le changement de  $\log(k_1)$  influe sur la valeur de potentiel zêta estimé par notre modèle, loin du point isoélectrique  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ .

Nous avons ajusté aussi notre modèle avec les valeurs 1 et 7.1 pour la capacitance  $C_2$  et le  $\log(k_1)$  respectivement pour avoir le même point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}}=6.1$ ). Les valeurs de potentiel zêta estimées par le modèle ESM sont comparées aux valeurs obtenues par la conversion des données de mobilité électrophorétique, à  $10^{-3}$  M KCL, publiées par Snoswell et al. (2005). Dans la Figure (IV-6) en haut, nous comparons nos résultats avec les valeurs retrouvées par Snoswell en utilisant la loi d'Henry pour la conversion, et en bas, nous les comparons avec le modèle de Leroy et al. (2011), qui utilise une loi de conversion plus adaptée. Cette loi prend en compte l'effet de la conductivité de surface sur la mobilité électrophorétique des particules en suspension. En effet, dans le cas de nanoparticules, l'effet de la conductivité de surface est très important à cause de leurs tailles nanométriques (Lyklema et Minor, 1998).

Nous remarquons que les valeurs de potentiel zêta estimées par notre modèle ESM sont presque deux fois supérieures à celles de Snoswell et al. (2005) (symboles, Figure IV-6 en haut). La méthode de conversion de Leroy et al. (2011) valide les résultats que nous avons obtenus et montre que la méthode de conversion « classique » des mobilités électrophorétiques (sans prise en compte de la conductivité électrique de surface) sous-estime la valeur du potentiel zêta dans le cas des NPs. Par la suite, le potentiel zêta calculé par le modèle ESM est utilisé dans la théorie DLVO pour estimer la force électrostatique de double couche. Contrairement au travail de Snoswell et al. (2005), ce potentiel électrique n'est pas ajusté dans notre modèle d'agrégation. Nous conservons les valeurs de potentiel obtenues par le modèle ESM dans le calcul de l'énergie électrostatique (EDL).

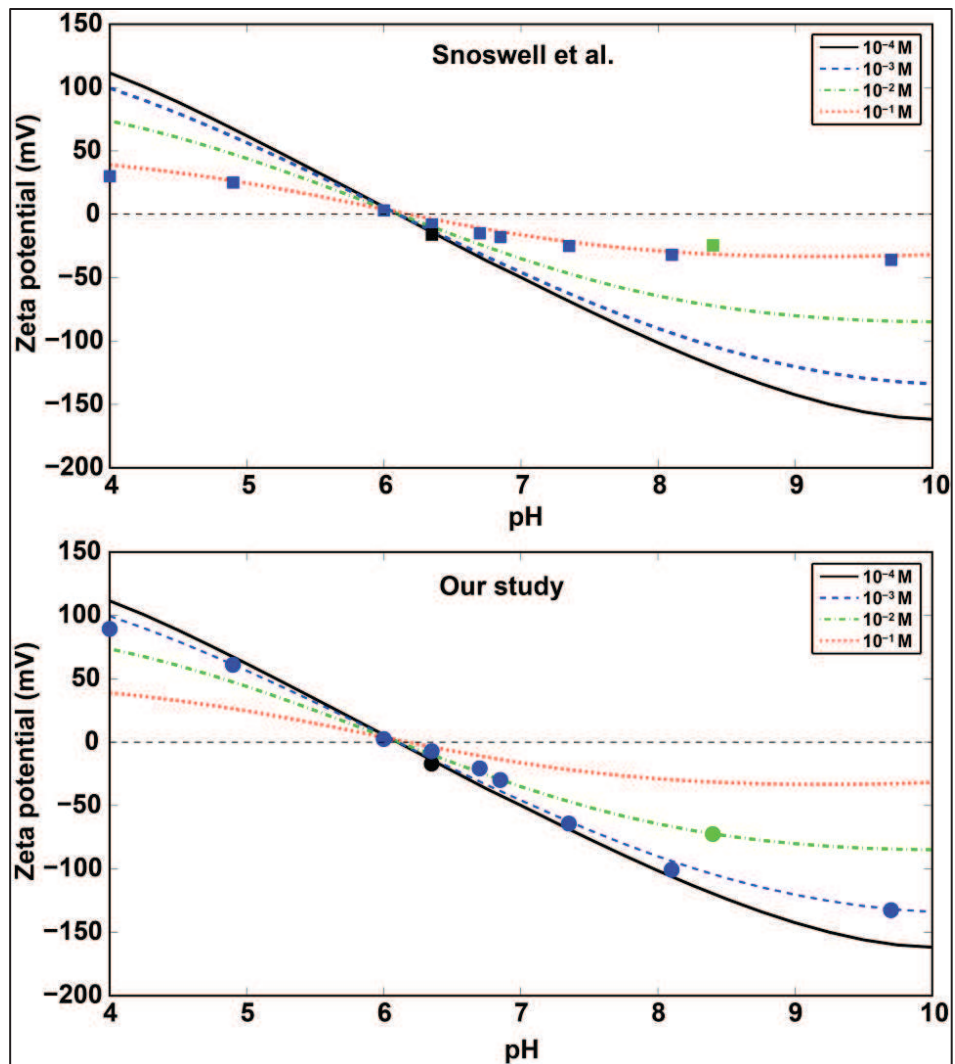


Figure IV-6: Comparaison entre le potentiel zéta prédit par notre modèle ESM (lignes) et les données expérimentales (symboles) de Snoswell et al. (2005) (solution de KCl, Sameut et al., 2013).

#### IV.1.2 Les approches de modélisation de l'énergie électrostatique

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le chapitre (III), il y a trois approches principales pour calculer l'énergie électrostatique de double couche, l'approche à potentiel constant (CPA), l'approche à charge constante (CCA) et l'approche de superposition linéaire (LSA). La cinétique d'agrégation est souvent présentée par la variation du coefficient de stabilité ( $W$ ), calculé à partir de l'énergie totale DLVO, en fonction de la concentration en sel (voir chapitre II). Nous avons tracé la courbe log-log du coefficient de stabilité ( $W$ ; Eq. II-21) en fonction de la force



ionique avec les trois approches (Tableau AII-1, annexe II) et nous avons pris la constante de Hamaker égale à  $6.10^{-20}$  J, et la taille des particules variable 15, 30 et 60 nm pour les pHs 6.4, 6.7 et 8.4 respectivement (Sameut et al., 2013, Annexe III).

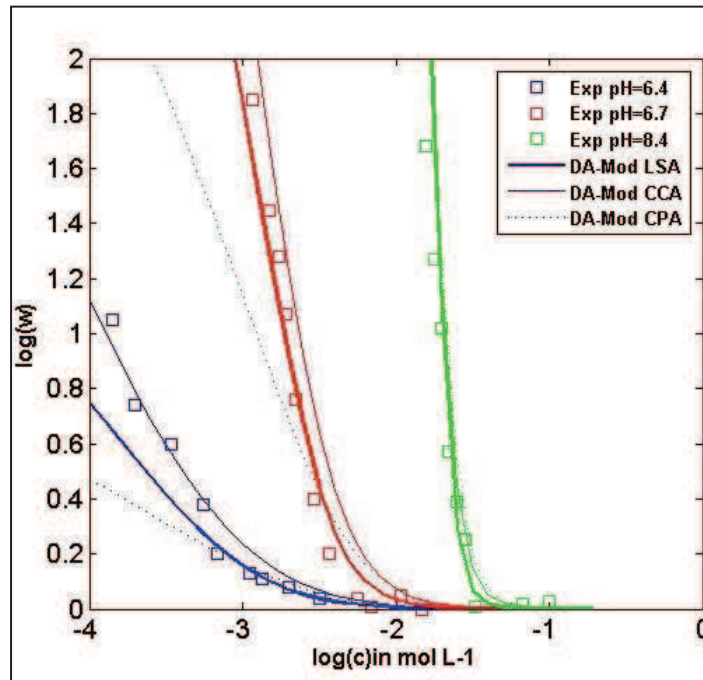


Figure IV-7: La variation du coefficient de stabilité (W) en fonction de la force ionique suivant les trois approches CPA, LSA et CCA.

Comme le montre la Figure IV-7, l'approche LSA est un bon compromis entre les deux cas extrêmes CPA et CCA (Petosa et al., 2010 ; Elimelech et al., 1995 ; Bell et al., 1970). Tandis que l'approche LSA est aussi la plus pratique pour des particules de forte charge de surface, comme c'est le cas pour le dioxyde de titane (Carnie et al., 1994). Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons l'approche LSA dans tous nos calculs.

#### IV.1.3 La constante de Hamaker

La constante de Hamaker " A " influe de manière linéaire sur les forces de Van Der Waals VDW mais n'a pas d'effet sur la force électrostatique EDL. Ainsi, elle va influencer la profondeur des minimums primaire et secondaire qui seront plus importants pour des valeurs de A élevées, comme le montre la Figure IV-8 ci-dessous. La valeur de la constante de Hamaker pour le titane (Ti<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-Ti<sub>2</sub>O) n'est pas bien déterminée. Selon Larson et al. (1993), cette valeur varie

dans l'intervalle  $6 \pm 2.10^{-20}$  J, et la meilleure valeur de cette constante est celle estimée à la Concentration Critique de Coagulation CCC (Puertas et Nieves, 1999).

Nous avons tracé les courbes de l'énergie totale DLVO (Figure IV-8) avec l'approche de superposition linéaire (LSA) pour des particules de rayon égal à 60 nm à une force ionique de 10 mM et pH=7.5.

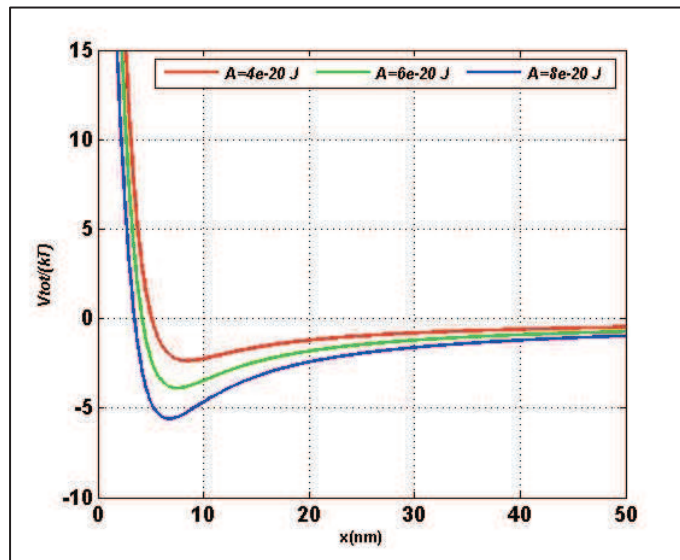


Figure IV-8: L'effet de la constante de Hamaker sur l'énergie totale d'agrégation pour des nanoparticules de  $TiO_2$  de rayon égal à 60 nm.

La Figure IV-8 montre que l'effet de la constante de Hamaker sur l'allure de la courbe d'énergie est très important même pour des variations de valeurs faibles. Cette constante pour les oxydes métalliques ne dépend pas de la taille, contrairement aux nanoparticules nobles (Pinchuk, 2012). Afin de pouvoir mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur la cinétique d'agrégation, nous avons tracé la courbe log-log du coefficient de stabilité en fonction de la force ionique (Figure IV-9). Les résultats sont comparés aux données expérimentales de Snoswell et al. (2005) à pH=6.7.

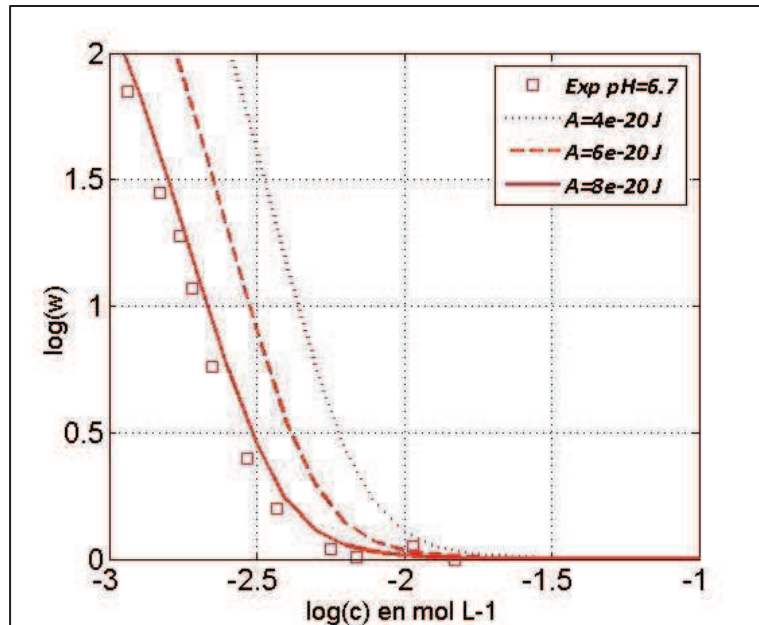


Figure IV-9: L'effet de la constante de Hamaker sur la cinétique d'agrégation pour des NPs de  $\text{TiO}_2$  de rayon égal à 30 nm.

La Figure IV-9 montre que la constante de Hamaker influence la CCC. En revanche, elle influence peu la pente de la courbe. Cette propriété montre que la constante de Hamaker ne suffit pas à elle seule pour ajuster nos courbes avec les données expérimentales du coefficient de stabilité de Snoswell et al. (2005). Nous avons besoin d'utiliser d'autres paramètres, comme la taille de particule.

#### IV.1.4 Influence du rayon des particules

La taille de la particule a un effet important sur le profil de l'énergie d'interaction totale DLVO. La comparaison des courbes d'énergie pour des NPs de différentes tailles (15, 30, 60 et 150 nm) montre clairement l'effet de taille sur la portée et l'amplitude des forces DLVO (Figure IV-10). La portée de ces forces est à peu près de 20, 40, 70 et 100 nm pour les tailles de 15, 30, 60 et 150 nm, respectivement. Ainsi, lorsque la taille augmente, la profondeur du minimum secondaire augmente (Figure IV-10). Cette remarque a été confirmée par d'autres auteurs (Tufenkji et Elimelech, 2005 ; Lattuada et Morbidelli, 2011). La taille influe aussi sur la hauteur de la barrière d'énergie qui devient plus importante avec l'augmentation de la taille de particule. L'apparition ou l'augmentation du minimum secondaire a un rôle important dans l'agrégation dans les conditions défavorables de pH et de la force ionique (présence de la barrière d'énergie).

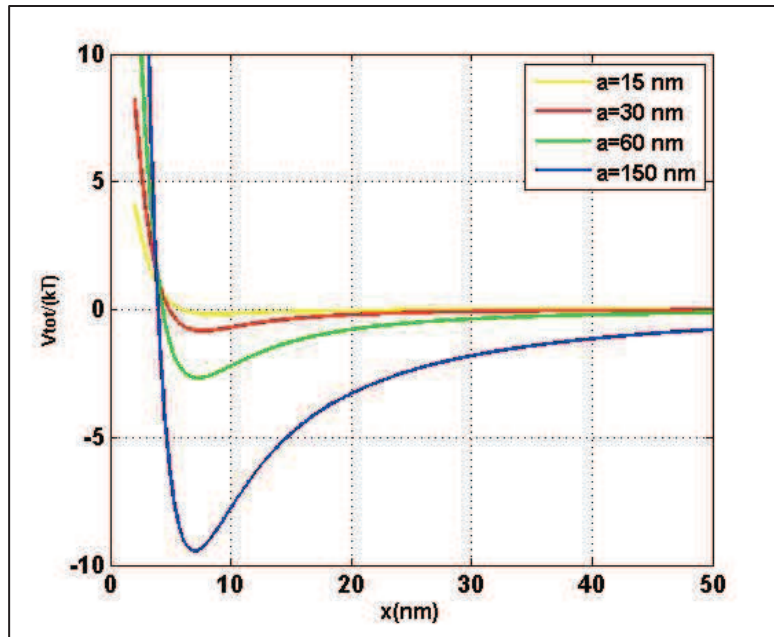


Figure IV-10: L'effet de la taille de particule ( $TiO_2$ ) sur l'énergie d'interaction à une force ionique de 10 mM,  $pH=7.5$  et pour une constante de Hamaker de  $6.10^{-20}$  J.

La taille de la particule n'influence pas le potentiel zêta estimé par notre modèle. L'effet de la taille sur la conductivité de surface intervient lorsque nous essayons d'estimer le potentiel de manière indirecte en passant par la mobilité électrophorétique. Dans le chapitre II, le tableau II-1 présente des données de littérature sur le  $pH_{IEP}$  qui sont souvent mesurées par la conversion de la mobilité électrophorétique sans prendre en compte l'effet de la conductivité de la surface. Cela explique la variation de  $pH_{IEP}$  en fonction de la taille de la particule. Nos résultats montrent que le point de charge nulle est un paramètre intrinsèque pour chaque matériau et qui ne dépend pas des paramètres tels que la taille ou la constante de Hamaker. Dans la suite, nous utilisons la taille de la particule comme notre deuxième paramètre d'ajustement pour reproduire les courbes de la cinétique d'agrégation de Snoswell et al. (2005). Nous avons tracé les courbes log-log du coefficient de stabilité en fonction de la concentration en sel (Figure IV-11).

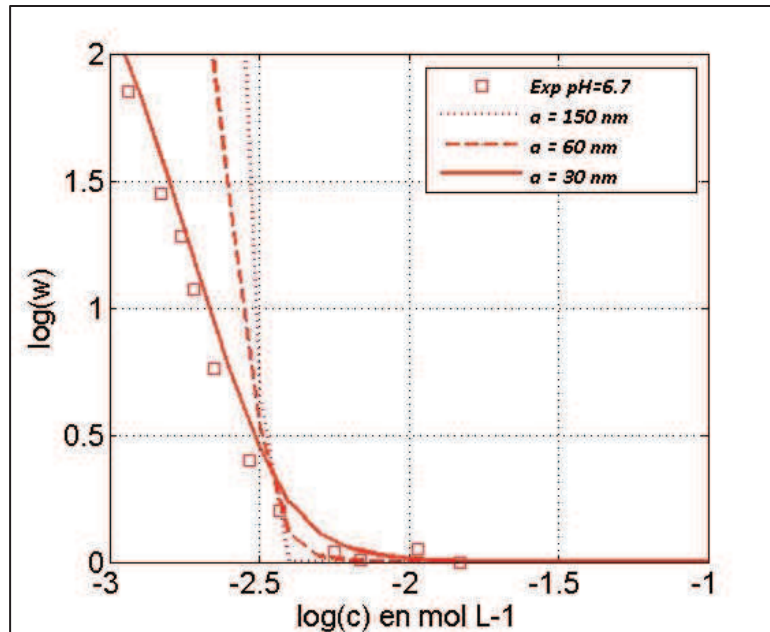


Figure IV-11: L'effet de la taille de la particule sur le coefficient de stabilité à pH=6.7.

La Figure ci-dessus montre que la taille de la particule influe essentiellement sur la pente de la courbe de la cinétique d'agrégation. Ainsi, la pente de la courbe diminue lorsque la taille de la particule diminue. Dans notre étude, nous avons utilisé un rayon effectif d'interaction qui varie entre le rayon réel de la particule sous forme d'agrégat de nanoparticules et dispersé (150 nm) et les NPs élémentaires qui sont sous forme de petits cristaux de 10 nm (Snoswell et al., 2005). Les NPs qui sont regroupées dans un agrégat fractal ne réagissent pas comme une seule particule dense sphérique de rayon égal à 150 nm. Lors du rapprochement de deux agrégats, ce sont seulement les NPs qui sont dans le champ de force DLVO qui rentrent en interaction (Schwarzer et Peukert, 2005). Ainsi, nous avons remplacé le rayon réel de l'agrégat par un rayon effectif d'interaction.

L'effet de la taille de la particule sur la stabilité des NPs en suspension est un sujet controversé entre théoriciens et expérimentateurs. La théorie DLVO montre que la pente de la courbe de stabilité augmente lorsque la taille grandit (Figure IV-11) : l'augmentation de la taille conduit à l'augmentation de la barrière répulsive d'un côté et à l'apparition ou l'augmentation de la profondeur de minimum secondaire de l'autre côté (Figure IV-10). En revanche, certaines données expérimentales concernant l'étude de la stabilité des particules de latex ou de polystyrène en fonction de la concentration en sel (KCl, NaCl, respectivement) montrent que la stabilité des particules n'augmente pas nécessairement avec leur taille (Elimelech et O'Melia, 1990 ; Tsuruta et al., 1995 ; Behrens et al., 2000). Ces données remettent ainsi en cause

l'utilisation de la théorie DLVO pour ces matériaux en considérant le rôle potentiellement joué par l'agrégation au minimum secondaire, les effets de rugosité de surface, la non-homogénéité de la charge de surface (ou du potentiel électrique de surface), ainsi que les interactions dynamiques entre les flux hydrodynamiques et les ions de la double couche électrique. Dans la théorie DLVO et pour le  $\text{TiO}_2$ , nous ne prenons en compte que l'agrégation au minimum primaire (Figure IV-10). L'agrégation au minimum secondaire peut être modélisée par le modèle de Maxwell (Hahn et O'Melia, 2004 ; Zhang et al., 2012a) qui considère que le mouvement brownien des particules domine les énergies d'interaction décrites par la théorie DLVO.

#### IV.1.5 Modélisation de la cinétique d'agrégation

Nous avons reproduit les données expérimentales du coefficient de stabilité publiées par Snoswell et al. (2005) en fonction de la force ionique à trois valeurs de pH, 6.4, 6.7 et 8.4. L'énergie d'interaction entre deux surfaces courbées est calculée à partir de l'expression de l'énergie d'interaction entre deux surfaces planes, par les lois de conversion (Kihira et Matijevic, 1992). Nous avons utilisé deux approches de conversion, l'approche de Derjaguin DA et l'approche d'intégration élémentaire de surface (SEI). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre (III), nous avons utilisé trois paramètres d'ajustement, la taille de la particule, la constante de Hamaker et la distance minimale de séparation ( $d_{\min}$ ).

Les modèles d'interaction CPA, CCA et LSA considèrent que la couche diffuse est située à la surface même du matériau. En réalité, le modèle d'interface TLM montre que la couche diffuse apparaît à quelques angströms voire à plus d'un nanomètre de la surface. De plus, Frens et Overbeek (1972) montrèrent que les particules, dans le cas d'interactions électrostatiques répulsives, ne peuvent rentrer en contact lorsque la distance de séparation est inférieure à deux fois la distance entre la surface des matériaux et le début de la couche diffuse à cause de la présence d'un champ électrique répulsif très élevé (associé à un fort gradient de potentiel électrostatique ; Dukhin et Lyklema, 1987 ; Frens et Overbeek, 1972 ; Shulepov et Frens, 1996). Nous avons considéré que le pH et la force ionique n'influencent pas la valeur de la constante de Hamaker (Petosa et al., 2010).

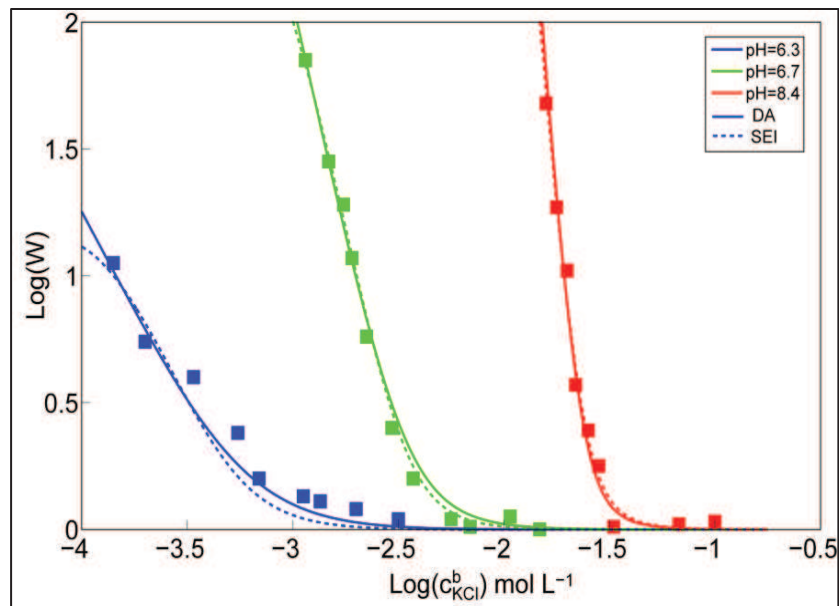


Figure IV-12: Reproduction des courbes de la cinétique d'agrégation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  par les deux approches DA et SEI (Sameut et al., 2013).

Nous avons montré que les deux approches reproduisent bien les données mesurées du coefficient de stabilité en fonction de la salinité (KCl) et du pH (à partir des mesures du rayon hydrodynamique par la méthode DLS nommée « Dynamic Light Scattering »). Les valeurs optimales des trois paramètres d'ajustement sont présentées dans le Tableau 2 de notre article (Sameut et al., 2013, Annexe III). La Figure (IV-12) montre que la combinaison DA-LSA semble légèrement meilleure que la combinaison SEI-LSA, même si l'approche SEI semble théoriquement plus correcte que l'approche DA, en particulier pour les grandes distances de séparation. L'approche DA est valable pour les faibles distances de séparation, alors que l'approche LSA est valable pour les grandes distances de séparation, et il semble que la combinaison des deux approches diminue leurs erreurs respectives. Surtout, du fait de la simplicité de l'approche DA (par rapport à l'approche SEI), le temps de calcul de la combinaison DA-LSA est nettement plus faible que le temps de calcul de la combinaison SEI-LSA. La valeur de  $d_{\min}$  trouvée pour la combinaison SEI-LSA (Tableau 2 dans l'article) est toujours supérieure à celle de la combinaison DA-LSA, cela semble confirmer l'efficacité de la combinaison DA-LSA. Le même résultat est observé par Bhattacharjee et al. (1998a).

Nos résultats montrent que la théorie DLVO est capable de modéliser la cinétique d'agrégation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , du moins lorsque le mode d'agrégation est péricinétique, mais à condition que nous prenions les bonnes valeurs des propriétés des NPs (taille, constante de Hamaker et potentiel zêta). L'originalité de notre papier (Sameut et al., 2013, Annexe III)

provient du calcul du potentiel zêta par un modèle de complexation de surface électrostatique pour estimer les énergies d'interaction répulsives entre les NPs. En effet, l'interprétation des mesures de mobilité électrophorétique en potentiels zêtas sans prendre en compte la conductivité électrique de surfaces des NPs crée une grande sous-estimation des interactions répulsives, en particulier pour les faibles salinités (typiquement  $< 0.1 \text{ M}$ ) et les pH loin du  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ . Ceci explique le choix d'une constante de Hamaker peu réaliste et très faible par Snoswell et al. (2005) ( $2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ), pour que les faibles interactions attractives de Van der Waals contrebalancent les faibles interactions électrostatiques répulsives (calculées à partir des potentiels zêta apparents). Les détails de nos calculs sont publiés dans notre article Sameut et al. (2013). Dans cet article, nous avons montré que le problème n'est pas dans les formules de la théorie DLVO, car toutes les approches (DA, SEI couplés avec LSA, CCA, CPA...etc.) donnent des résultats proches ce qui ne permet pas d'expliquer le grand écart entre la théorie et les expérimentations. Le vrai problème est que nous essayons d'utiliser une théorie microscopique à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'utilisation des paramètres tels que la taille et le potentiel zêta, calculés de manière empirique à l'échelle macroscopique par DLS (Dynamic Light Scattering), participe certainement à ce désaccord entre la théorie et l'expérimentation.

## IV.2 LE DEPOT DES NPS

Nous pouvons considérer le dépôt physicochimique des NPs de titane sur une surface chargée comme un phénomène d'hétéro-agrégation (NP-Support). Ainsi, nous pouvons étudier la cinétique de dépôt physicochimique avec les mêmes méthodes que l'agrégation. Nous utilisons la théorie DLVO pour estimer les énergies d'interaction NP-roche. Ensuite, nous représentons le profil du coefficient de stabilité en fonction de la force ionique. Finalement, nous nous intéressons plus au calcul du coefficient de filtration qui sera utilisé plus tard dans le modèle de transport.

### IV.2.1 Le potentiel zêta

Nous avons choisi un support de silice pure ( $\text{SiO}_2$ ) pour faire notre calcul. Le potentiel zêta est calculé par notre code PhreeqC (Basic Stern Model, BSM ; Leroy et al., 2013) avec un modèle de complexation de surface 2-pKa (Sonnefeld et al., 2001 ; Sverjensky, 2005 ; Bourikas et al., 2006) et il est calculé avec trois valeurs de force ionique (1, 10 et 100 mM de KCl). Nous avons défini un intervalle de pH de 2 à 8.9 pour couvrir le point de charge nulle de la silice qui est très bas (Figure IV-13).



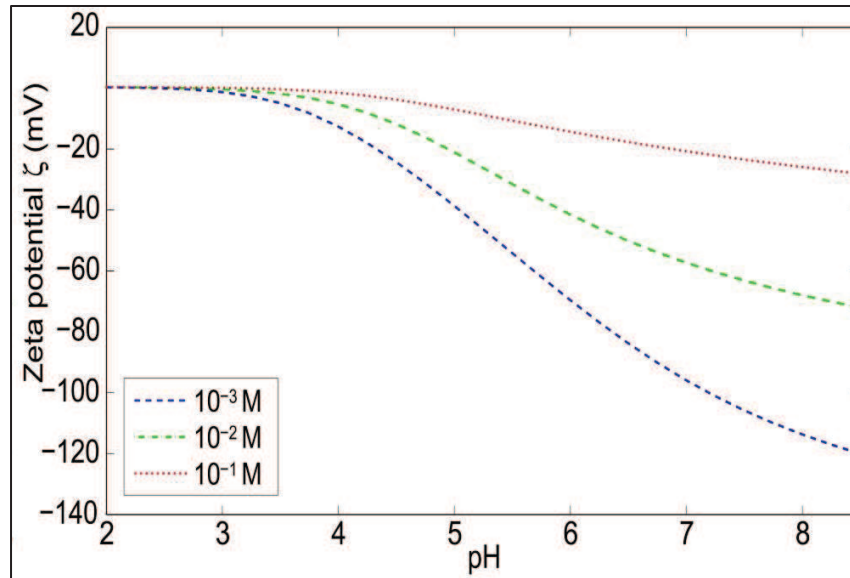


Figure IV-13: L'évolution du potentiel zéta de  $\text{SiO}_2$  en fonction du pH et de la force ionique.

La Figure ci-dessus montre que la silice a un point isoélectrique dans le domaine acide ( $\text{pH}_{\text{IEP}}=2.2$ , Sverjensky, 2005). Lorsque nous comparons cette Figure avec celle du titane (Figure IV-1), nous observons que la silice et le titane sont chargés négativement dans l'intervalle de  $\text{pH} = [6-8]$ . Ainsi, nous pouvons prévoir que le dépôt est défavorable dans ce domaine à faible concentration de sel. Il nous reste à vérifier cette observation avec la courbe de l'énergie d'interaction et les courbes de la cinétique de dépôt.

#### IV.2.2 Modélisation du dépôt de NPs

Le potentiel zéta du titane et de la silice est calculé par notre modèle ESM à une force ionique de 10 mM et à trois valeurs de pH (6.4, 6.7 et 8.4). Les valeurs calculées de ce potentiel sont -11.7, -23.7 et -71.8 mV pour le titane et -41, -56 et -85 mV pour la silice aux pHs 6.4, 6.7 et 8.4 respectivement.

Nous utilisons les expressions d'interaction DLVO (sphère-plan) présentées dans l'Annexe II avec l'approche DA et l'approche LSA pour calculer l'énergie électrostatique d'interaction titane-silice. Le profil de l'énergie totale DLVO pour l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  et l'interaction  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , en fonction de la distance de séparation NP-collecteur, est présenté dans la Figure ci-dessous.

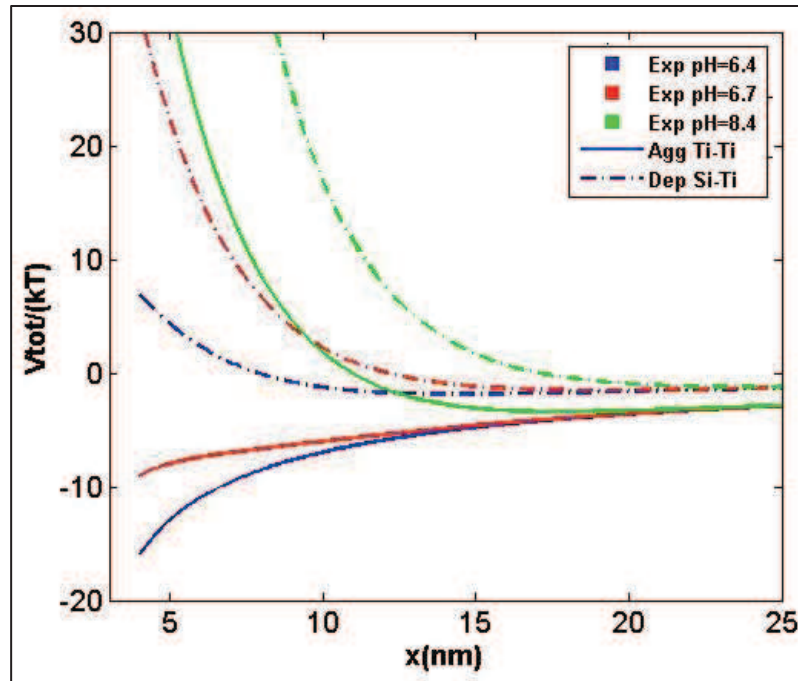


Figure IV-14: Le profil de l'énergie d'interaction totale normalisée ( $Q_{tot}/kT$ ) pour l'interaction  $TiO_2-TiO_2$  (Agg : agrégation) et l'interaction  $TiO_2-SiO_2$  (Dep : dépôt) à une force ionique de 10 mM NaCl et avec différents pHs (6.4, 6.7 et 8.4).

A pH=6.4, nous observons que les conditions chimiques sont favorables (absence de la barrière répulsive) pour l'agrégation des particules de  $TiO_2$  car le potentiel zêta est faible en valeur absolue ( $\zeta=-11.7$  mV). Le pH est proche du point isoélectrique (IEP) du dioxyde de titane ( $pH_{IEP}=6.1$ ). Le dépôt est défavorable à une force ionique de 10 mM car le potentiel zêta de la silice est très élevé en valeur absolue ( $\zeta=-41$  mV), le pH est loin du  $pH_{IEP}$  de la silice ( $pH_{IEP}=2.2$ ), et le potentiel zêta de la silice est de même signe que celui du titane (négatif).

A pH=6.7, nos remarques sont les mêmes qu'à pH= 6.4. A pH=8.4, les deux processus (agrégation et dépôt) sont défavorables. Ainsi l'agrégation est défavorable car le potentiel zêta du titane devient plus élevé en valeur absolue (-71.8 mV). L'intersection, entre ces domaines favorables et défavorables de l'agrégation et du dépôt, est importante pour comprendre la dynamique de dépôt dans la phase transitoire.

Pour déterminer les domaines favorables et défavorables, en pH et force ionique, pour le dépôt homogène  $TiO_2-TiO_2$  et le dépôt hétérogène  $TiO_2-SiO_2$ , nous traçons les courbes de la stabilité des deux types de dépôt à la fois (Figure IV-15).

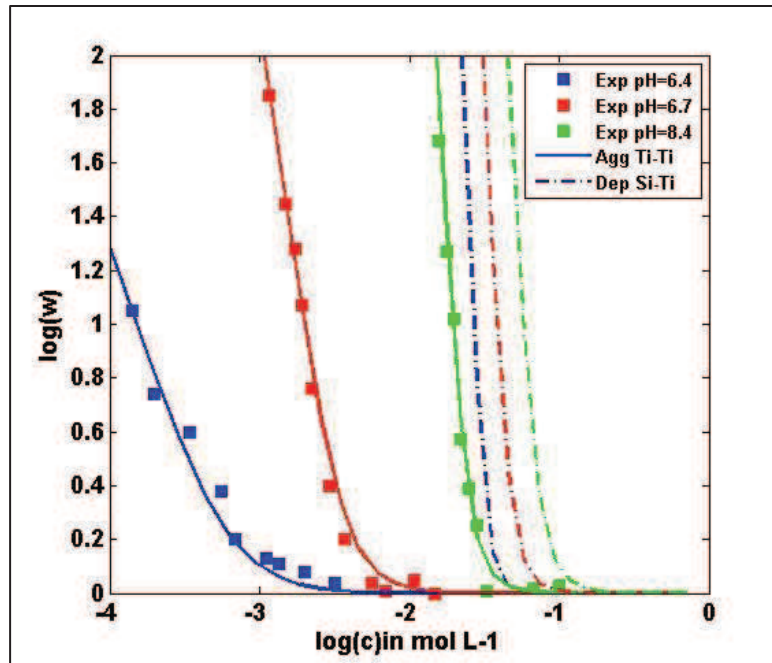


Figure IV-15: La cinétique de d'agrégation ( $TiO_2-TiO_2$ ) et de dépôt ( $TiO_2-SiO_2$ ) comparé aux données expérimentales de Snoswell et al. (2005).

D'après la Figure (IV-15), il n'y a pas d'interférence entre l'agrégation et le dépôt pour des faibles concentrations de sel ( $<10^{-1.5}M$ ), ce qui correspond aux conditions naturelles d'un milieu aqueux dilué. Le dépôt physico-chimique se produit pour des valeurs de force ionique très élevées à cause de la présence de la barrière d'énergie (condition défavorable). Dans le cas des fortes forces ioniques, les doubles couches électriques sur la surface des NPs de titane ou sur la surface de la silice sont comprimées. La concentration critique de dépôt homogène CDC ( $TiO_2-TiO_2$ ) est définie de la même manière que la concentration critique de coagulation CCC de l'agrégation  $TiO_2-TiO_2$ . La CDC est la concentration de transition entre les deux régimes de dépôt (favorable et défavorable), elle est fortement liée à la valeur du pH à cause notamment des interactions électrostatiques. Les valeurs de CDC pour le dépôt homogène ( $TiO_2-TiO_2$ ) sont inférieures à celles du dépôt hétérogène ( $TiO_2-SiO_2$ ), pour les trois valeurs du pH, car la constante de Hamaker est plus élevée dans le cas du dépôt homogène (ou l'agrégation,  $A=6.10^{-20} J$  pour le système  $TiO_2-H_2O-TiO_2$ ) que dans le cas du dépôt hétérogène ( $A=1.4.10^{-20} J$  pour le système  $SiO_2-H_2O-TiO_2$ ). En plus de la constante de Hamaker, les valeurs de CDC sont aussi liées à la nature du sel à cause des interactions électrostatiques (Lopez-Leon et al., 2003 ; Grolimund et al., 2001). Dans notre modèle, nous avons montré l'effet direct de la nature du sel (NaCl ou KCl) sur le potentiel zêta. Le dépôt dépend de la force ionique (Ionic Strength, IS) et du pH uniquement dans la phase défavorable. Quand la force ionique dépasse la valeur de CDC (phase favorable), le coefficient d'attachement ( $\alpha$ ) est constant (égale à 1).

Ainsi, dans ce cas, le coefficient de dépôt est indépendant du pH et de la force ionique. La CDC est le point de transition entre ces deux régimes de dépôt (favorable et défavorable), elle est fortement liée à la valeur du pH.

Dans le domaine de pH et de force ionique où le dépôt homogène est défavorable et le dépôt hétérogène est favorable, le choix d'une cinétique qui correspond au mécanisme de **Blocking** est préférable à la cinétique linéaire pour le dépôt. D'un autre côté, lorsque le dépôt homogène est favorable et le dépôt hétérogène est favorable ou défavorable, le mécanisme de **Ripening** est fort possible. Le choix d'une cinétique qui correspond à ce mécanisme est préférable par rapport à la cinétique linéaire initialement choisie dans notre modèle. Dans ce cas, il y a plusieurs cas possibles, quand l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  est très forte par rapport à l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , le dépôt homogène commence avant même le remplissage des sites de surface de la silice. Dans le cas contraire, lorsque l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  est plus forte que l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ , le dépôt s'effectue en deux phases, une phase de dépôt hétérogène, avec un coefficient de filtration correspondant au cas de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , jusqu'au remplissage de la première couche, ensuite le dépôt homogène commence avec un changement du coefficient de filtration qui correspond au cas de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ . Dans le cas où les deux types d'interaction sont similaires, la compétition entre les deux types de sites, en surface du filtre, contrôle le dépôt global. L'hétérogénéité du filtre permet de voir ces différents mécanismes de dépôt qui coexistent simultanément dans différentes régions ou localisation du filtre.

#### IV.2.5 Limites et mode de couplage

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats de modèle électrostatique de complexation basé sur les modèles de double couche électrique et le modèle d'agrégation-dépôt basé sur la théorie DLVO. Ces modèles ont des limites ou des domaines de validité. Dans la suite, nous expliquons ces limites et nous citons les approches alternatives proposées dans la littérature.

##### IV.2.5.1 Limites de modèle

Notre modèle électrostatique est basé sur les travaux de Panagiotou et al. (2008). Ainsi, les paramètres de notre modèle tels que les capacitances et les constantes d'équilibre ont été extrait de cet article. Le modèle de Panagiotou et al., a pris en compte un nombre important de paramètres qui caractérisent les faces cristallines de P25 et la complexation des différentes sites de surface. Lors de la validation de notre modèle électrostatique (Sameut et al., 2013 ; annexe III), avec les données de Snoswell et al. (2005), nous avons ajusté des paramètres de modèle tels que la capacitance ( $C_2$ ) et la constant d'équilibre ( $k_1$ ). Cela a été fait pour

compenser le manque de données sur la charge de surface, dans l'article de Snoswell et al. (2005).

Le modèle de Gouy-Chapman est développé pour des surfaces métalliques telles que le mercure (Hunter, 1981) où les sites chargées sont positionnées sur une surface plane (lisse). Dans l'étude de Panagiotou, le NP de titane a une forme de polyèdre qui possède des faces relativement lisses. Ainsi, nous pouvons déterminer des plans de densité de charge comme dans le cas des métaux. Les modèles de double couche sont valables pour notre cas de  $\text{TiO}_2$  où la rugosité de surface est faible. L'effet de la rugosité de surface de titane sur le point isoélectrique a été étudié par Borghi et al. (2013). Cet auteur a montré que le point isoélectrique chute de 5.2 à 3.1 avec l'augmentation de la rugosité de 5 nm à 26 nm. Cela montre que la rugosité de la surface n'affecte pas seulement les hypothèses théoriques dans le modèle de double couche mais affecte aussi les propriétés électrostatiques de la surface. La modélisation d'un tel échantillon de titane nécessite de prendre en compte ces deux effets de la rugosité.

Notre modèle électrostatique est basé sur la théorie de Debye-Hückel qui est valable à faible salinité, dans l'avenir l'utilisation d'approches plus récentes qui corrigent cette limitation en introduisant l'effet de la taille des NPs primaires sur la charge de surface peut être introduit (Holmberg et al., 2013). Cet effet a été constaté aussi par Suttioparnit et al. (2011). Dans notre modèle, l'effet de la taille est introduit à travers l'effet de la conductivité de surface sur le potentiel zêta. De plus, dans le calcul de l'énergie d'interaction cet effet a été pris en compte (modèle d'optimisation). Les travaux Suttioparnit et al. (2011) montrent cet effet sur le potentiel zêta et le diamètre hydrodynamique (agrégation) de manière expérimentale. D'autre côté, l'effet de la phase cristalline a été montré expérimentalement par Suttioparnit et al. (2011) en utilisant des différents rapports Anatase/Rutile. Comme notre modèle électrostatique de complexation est basé sur les travaux de Panagiotou et al. (2008), il est développé initialement pour le cas de P25. Nous pouvons modéliser les autres échantillons de titane (différents rapports Anatase/Rutile) en ajustant les paramètres de modèle ( $C_2$  et  $\log(k_1)$ ) comme nous avons fait avec les travaux de Snoswell et al., 2005. Ainsi, le modèle sera plus adapté à ces échantillons si nous disposons d'un jeu de données complet, *i.e.* la charge de surface et la mobilité électrophorétique en fonction du pH et de la force ionique. L'introduction de l'effet des autres paramètres tels que la forme, la phase cristalline et la concentration de NPs (Grover et al., 2013 ; Wang et al., 2013) nécessite des données supplémentaires sur l'évolution de la charge et du potentiel de surface en fonction de ces paramètres.

Dans notre modèle d'agrégation, nous avons utilisé l'approche LSA pour estimer l'énergie d'interaction électrostatique. Cette approche est moins bonne à faible distance d'approche

mais elle donne de meilleurs résultats à des potentiels zêta > 25 mV (Sameut et al., 2013 ; Annexe III). Le couplage entre l'approche LSA qui est plus efficace à longue distance et l'approche DA qui est plus efficace à courte distance offre un meilleur moyen de calculer l'énergie d'interaction (Ohshima, 2010). L'approche LSA fournit des résultats intermédiaire entre les deux cas extrêmes (potentiel constant, CPA et charge constante, CCC). Une autre approche nommée approche de régulation de charge a été proposée par Behrens et Borkovec (1999a,b). Ces auteurs ont utilisé une solution exacte à l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann (Behrens et Borkovec, 1999a). Cette approche peut être introduite dans notre modèle dans l'avenir. Notre formule LSA est valable pour le cas  $\kappa a > 5$ . Dans le cas des NPs, notre formule LSA n'est pas valide à faible force ionique. Une autre expression a été proposée pour le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique pour le cas de  $\kappa a < 5$  (Mudunkotuwa, 2013).

Liu et al. (2011) a proposé un modèle qui simule ce processus en utilisant la méthode de Monte Carlo. Dans notre cas, nous avons proposé une approche empirique (équation III-90) pour simuler l'évolution de la taille de NP par agrégation. Nous avons déterminé le coefficient d'attachement avec l'hypothèse  $\alpha = 1/W$  pour le dépôt des NPs de titane sur le support en silice. Cela suppose la réactivité des interfaces régissant le dépôt est contrôlée uniquement par les forces DLVO. Ainsi, nous avons utilisé une approche similaire à celle d'agrégation. Dans la littérature, le coefficient d'attachement est calculé à partir de l'expression III-73 (Wang et al., 2012, Tufenkji et Elimelech, 2004). Cette méthode nécessite des essais expérimentaux en colonne.

#### IV.2.5.2 Couplage de PhreeqC avec le PNM

Le couplage entre le code géochimique PhreeqC et notre modèle PNM de transport-réactif est fait de manière indirecte. Le modèle de complexation de surface fournit les données sur le potentiel électrique de surface (potentiel zêta), la charge de surface et la réactivité des ions présents dans la solution avec la surface des NPs ou le filtre. Pour l'instant, le seul paramètre valorisé, dans ce couplage, est le potentiel électrique de surface. Pour des conditions de pH et de force ionique données, le modèle choisit le potentiel zêta qui correspond aux pH et à la force ionique les plus proches des conditions chimiques de l'eau porale. Dans notre calcul, nous avons choisi un pas de pH de 0.1 ; ce pas peut être réduit car nous utilisons PhreeqC une seule fois au début du calcul. Pour la force ionique (IS), nous avons choisi un pas de Log(IS) égal à 0.1. Ces pas sont choisis de sorte que le modèle soit relativement indépendant (stable) de ces valeurs de pas.

Dans notre modèle, nous utilisons l'expression TE (Tufenkji et Elimelech, 2004) pour déterminer le coefficient d'efficacité de contact  $\eta_0$ . Ainsi, le coefficient de filtration ( $\lambda_f$ ) est déterminé par l'expression (III-69).

Nous introduisons ce coefficient dans l'expression de la cinétique colloïdale du modèle PPNT1.0. Notre coefficient de filtration dépend ainsi des propriétés intrinsèques des NPs (taille, composition chimique, structure cristallographique des NPs, etc.), des propriétés intrinsèques de la roche (taille des grains ou du collecteur, composition chimique, structure cristallographique de la roche, etc.) et des conditions chimiques de l'eau porale (pH et force ionique) à travers le potentiel zêta. Les propriétés physico-chimiques spécifiques des particules et de la roche sont ainsi décrites par leur  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ , potentiel zêta, et constante de Hamaker.

Dans la partie de transport, nous avons utilisé la même taille de NP pour le transport et dans le calcul des interactions DLVO. Le calcul de rayon effectif d'interaction nécessite des données expérimentales sur la cinétique d'agrégation et de dépôt pour estimer les trois paramètres d'ajustement de notre modèle (le rayon effectif, la constante de Hamaker et la distance minimale d'approche), comme nous avons montré dans la partie (A) de ce chapitre. Comme notre potentiel zêta est presque deux fois supérieur au potentiel utilisé dans la littérature, l'utilisation de la taille réelle dans le calcul d'interaction génère des énergies électrostatiques plus élevées. Pour comparer nos résultats avec des données de l'expérimentation, la taille doit être remplacée par la taille effective. Dans la partie transport, nous avons fait une étude comparative entre les résultats de modèle. Cette démarche est une validation interne (des tests de sensibilité) de modèle ou plus précisément des théories utilisées dans ce modèle.

La phase de collecte de l'information est faite avec les différentes approches développées (la complexation de surface, la théorie DLVO et le transfert de masse et de fluide) sur les deux échelles d'étude. La phase de transfert d'information est réalisée sur deux stades, i) le transfert d'information, à l'échelle microscopique, entre le modèle de complexation de surface (PhreeqC) et le modèle de réactivité basé sur la théorie DLVO (MatLab). Ce transfert a comme vecteur le potentiel zêta ; ii) le transfert d'information entre l'échelle microscopique et l'échelle mésoscopique à travers le vecteur  $\alpha$  (coefficient d'attachement). Pour passer aux échelles supérieures, nous avons besoin d'un autre vecteur qui peut être le coefficient de filtration ( $\lambda_f$ ). Ce dernier regroupe l'information sur la phase de réaction à l'échelle microscopique ( $\alpha$ ) et la phase de transfert de masse à l'échelle mésoscopique représenté par le coefficient d'efficacité de contact ( $\eta_0$ ).

## B - Echelle Mesoscopique : Transport-réactif des NPs

Avec notre modèle PNM, nous pouvons visualiser le flux de transport et de dépôt dans un élément de volume de quelques millimètres cube ( $1.7 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ ). La visualisation en 3D nous permet de comprendre comment le fluide et les NPs réagissent suivant la variation de volume (porosité) dans le réseau de pores. Ce modèle nous permet de suivre l'évolution des propriétés hydrodynamiques (porosité et perméabilité) en fonction de la masse de NPs déposée dans les pores ou dans les jonctions porales.

### IV.3 DIMENSIONNEMENT DU MODELE PPNT

Nous avons repris les données de Li et al. (2007) pour le réseau de pores. Notre PNM est constitué d'une grille 3D structurée de  $10 \times 10 \times 10$  mailles au lieu de  $20 \times 20 \times 20$  mailles dans Li et al. (2007). La dimension notre PNM ( $1.7 \times 1.7 \times 1.7$ ) correspond à  $\frac{1}{4}$  de la dimension de PNM choisi par Li et al. (2007). Nous avons pris une distribution log-normale de volume porale pour notre réseau de pores. Cette loi de distribution de volume de pore a été validé pour le sable de Fontainebleau (Lindquist et al., 2000 ; Li et al., 2007). Nous avons choisi une porosité de 0.22. Le volume des pores varie entre  $1.8 \cdot 10^{-15}$  et  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ . Nous avons considéré que les pores sont sphériques. Ainsi, la taille de pores est calculée à partir du volume porale. Nous avons trouvé que la taille des pores varie entre 15 et 196  $\mu\text{m}$  avec une taille moyenne de 112  $\mu\text{m}$ . Le choix d'une distribution non-homogène permettra de mieux comprendre la relation entre la variation de volume (taille des pores et des jonctions) et le taux de dépôt.



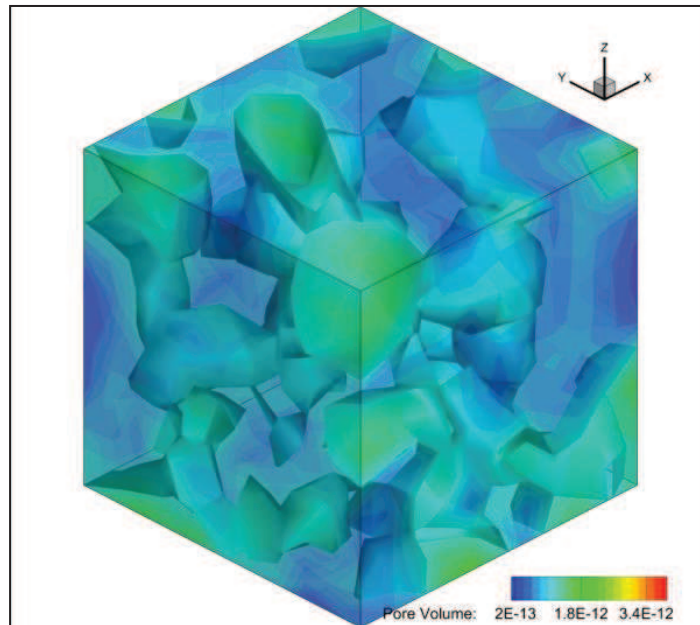


Figure IV-16: La distribution du volume poral dans le réseau PNM.

La Figure IV-16 montre la présence des macropores représentés en vert. Le flux suit les chemins privilégiés qui passent par ces macropores. Ainsi, ces pores jouent un rôle capital dans les processus de transport-réactif. L'hétérogénéité géométrique due à la distribution de volume conduit à une distribution hétérogène de flux dans notre réseau de pores. Plus on s'éloigne de la source, plus l'hétérogénéité du flux du fluide commence à apparaître. Cela est dû à la distribution non-homogène du diamètre des connexions entre les pores. Cette distribution contrôle la conductivité hydraulique dans les jonctions porales. La visualisation 3D de la distribution de volume, dans le réseau PNM (Figure IV-16), nous donne une idée sur les endroits les plus probables où il y aura du dépôt.

#### IV.4 MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE DEPOT

Nous avons appliqué un flux homogène de  $10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  sur la facette avec les mailles 1-100 suivant l'axe x. La concentration initiale de NPs injectée est de 50 mg/l ( $0.05 \text{ kg/m}^3$ ). Nous avons fixé des valeurs initiales de pH et de force ionique pour chaque test. L'évolution temporelle du dépôt est due au changement de la chimie de la surface de filtre. Nous utilisons la formule présentée dans la partie III.5.6.1 (v) pour faire tourner le modèle PPNT1.0 avec des conditions favorables (pH=6, IS=30 mM KCl) pendant 60 min. Le modèle est ensuite lancé une deuxième fois sans prendre en compte l'effet de compétition. Nous avons comparé les deux résultats afin de connaître l'impact de négliger la compétition, comme c'est le cas dans les modèles macroscopiques utilisés dans le calcul du dépôt (Figure IV-17).

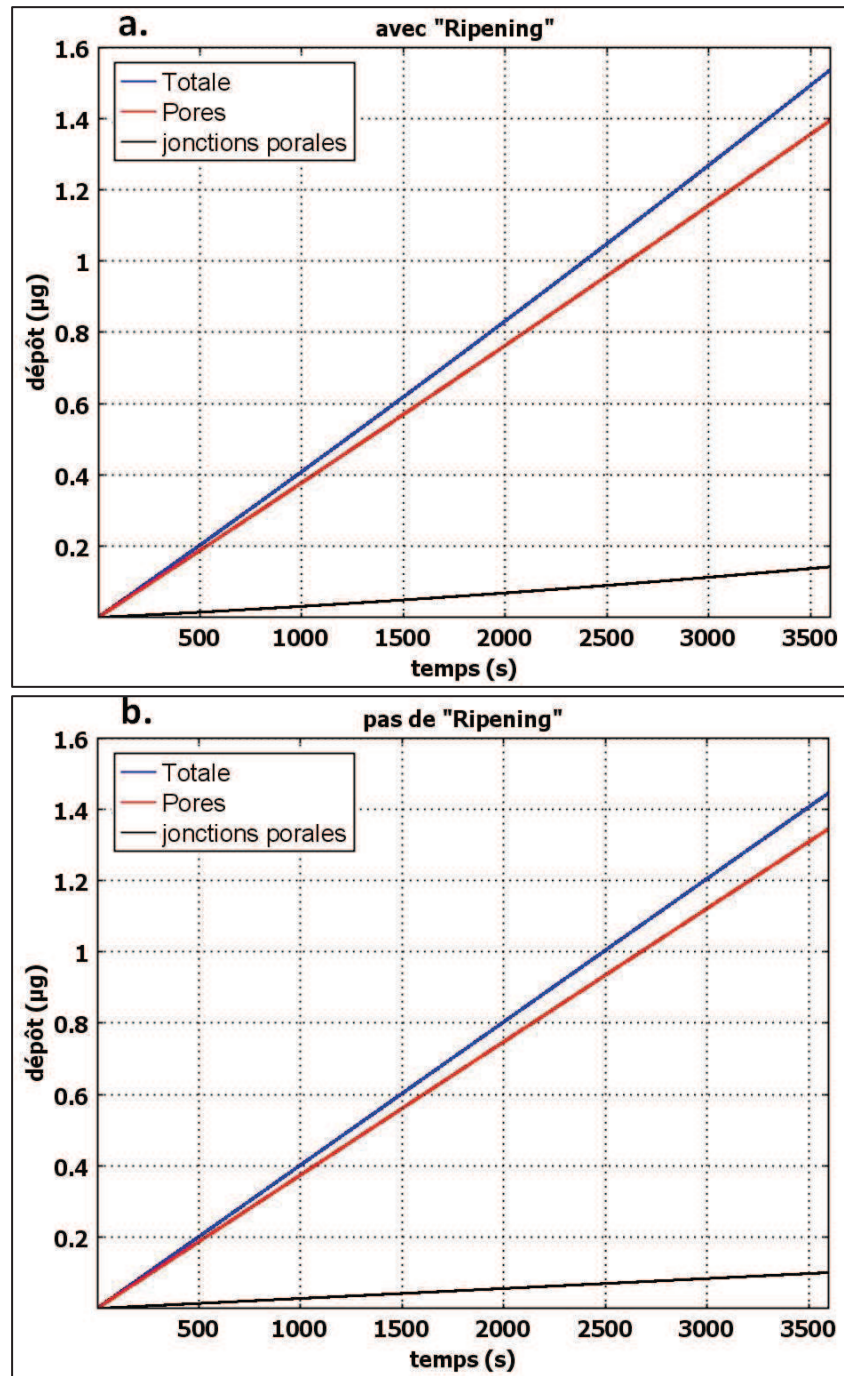


Figure IV-17: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total avec compétition (a) et sans compétition (b) à  $\text{pH}=6$  et une force unique  $\text{IS}=30 \text{ mM}$ .

La prise en compte de la compétition entre les deux modes de dépôt fait augmenter le dépôt dans les jonctions porales de 41.52% en 60 min. Cet effet est moins rapide dans les pores, il augmente le dépôt dans les pores et le dépôt total de 3.7% et 6.32% respectivement, en 60 min (tableau IV-1).

Dans les conditions de pH=6 et la force ionique IS=30 mM, les deux modes de dépôt sont favorables avec une préférence pour le dépôt hétérogène (Figure IV-17), Le taux de dépôt total baisse avec l'augmentation de valeur de taux de recouvrement de la surface ( $f$ ). Quand  $f$  atteint 1, le taux de dépôt devient constant avec une valeur minimale car toute la surface est couverte avec les NPs de titane. Ainsi, il n'y a que le dépôt homogène qui est plus faible que le dépôt hétérogène dans notre cas. Dans la Figure IV-17, le dépôt n'a pas atteint cette valeur critique dans les premières 60 min. La différence de 6.32%, dans le dépôt total entre 17-a et 17-b (tableau IV-1) est due au « ripening » avant la couverture totale de la première couche. Ce type de dépôt favorise la distribution hétérogène de NPs déposées dans le réseau poreux.

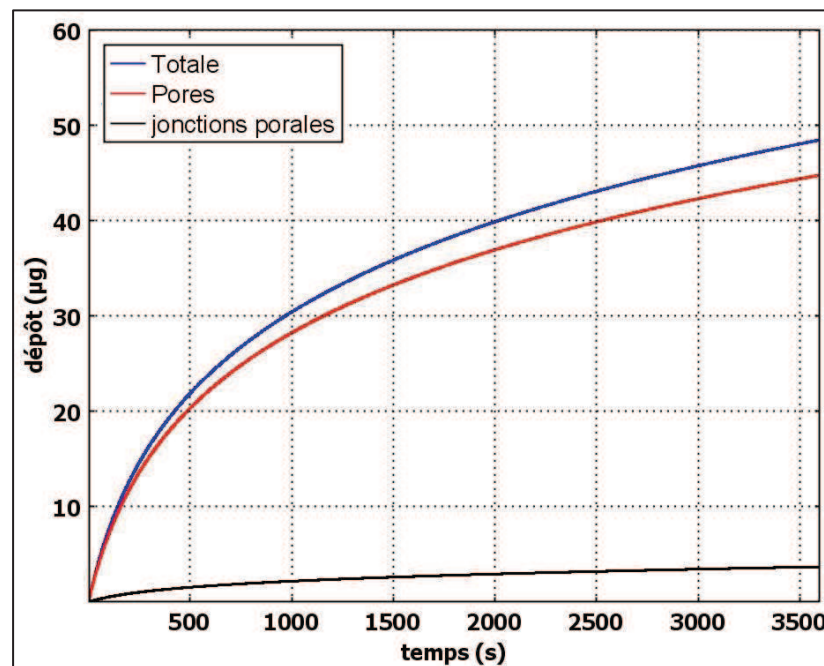


Figure IV-18: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction de temps (s), avec compétition à pH=6 et IS=2 mM.

Pour un pH > 6.1, l'approche CFT prévoit des quantités de dépôt plus faibles car elle considère uniquement le dépôt hétérogène ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ). Les cinétiques macroscopiques de ripening ou de blocking ne reproduisent pas la phase de transition (compétition) entre les deux types de dépôt. Dans ces cinétiques, il n'y a toujours que le dépôt hétérogène (coefficient de filtration), ce qui n'est pas logique pour le cas du ripening. D'un autre côté, le mécanisme de blocking est

valable uniquement dans le cas du dépôt hétérogène favorable et du dépôt homogène défavorable. Ce cas est possible dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 6 ( $< \text{pH}_{\text{IEP}}$  de  $\text{TiO}_2 = 6.1$  d'après Snoswell et al., 2005) et avec une très faible valeur de la force ionique (inférieure à la concentration critique de coagulation des NPs de  $\text{TiO}_2$ , typiquement  $< 0.1$  M, Sameut et al., 2013).

A  $\text{pH} = 6$ , le mécanisme de blocking se produit pour des valeurs de la force ionique inférieures à 8 mM (Figure IV-18). Dans cette Figure, le dépôt homogène est très faible à une force ionique (IS) de 2 mM car cette valeur est inférieure à la CDC du dépôt homogène (CDC = 8 mM). Le dépôt hétérogène est très fort car avec la diminution d'IS le potentiel zêta augmente en amplitude, ce qui conduit à l'augmentation de la force électrostatique attractive entre le titane et la silice pour un pH égale 6. Le taux de dépôt baisse avec l'augmentation du taux de recouvrement ( $f$ ) de la surface. Ainsi, le recouvrement de la surface avec les NPs de titane empêche les autres NPs, qui arrivent plus tard, de se déposer car le dépôt homogène est alors très faible.

La Figure IV-19 montre l'effet de la force ionique sur le dépôt, en en se positionnant à un côté ou à un autre par rapport à la CDC du dépôt hétérogène qui est de 184.9 mM. Dans la Figure IV-19-a, les deux modes de dépôt sont défavorables. Le dépôt homogène est faible à une force ionique de 30  $\text{mM}^1$  qui est très proche de la CDC (ou CCC) homogène (CCC = 36 mM). Par contre, le dépôt hétérogène est négligeable (IS  $\ll$  CDC=184.9 mM). Cette situation s'établit pour un pH différent de 0.3 unité du pH de la situation décrite dans la Figure IV-17.a.

Dans la Figure IV-19-a, nous observons après un certain temps ( $t \approx 2600$  s) que le taux de dépôt s'accélère. Cela est dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface ( $f$ ) qui favorise le dépôt homogène. Cette situation est l'inverse du phénomène de blocking montré à la Figure IV-18. Les résultats de la modélisation des différentes situations selon la variation des conditions physico-chimiques (pH et IS) de l'eau porale sont présentés dans le tableau IV-1.

Paramètres à l'échelle du PNM	Figure IV-17-a	Figure IV-17-b	Figure IV-18	Figure IV-19-a	Figure IV-19-b
Chute de la porosité - pores	0.068%	0.066%	2.193%	$2.10^{-7}\%$	0.016%
Chute de la porosité - jonctions	0.037%	0.026%	0.973%	$1.10^{-7}\%$	0.007%
Chute de la porosité totale	0.063%	0.060%	2.002%	$2.10^{-7}\%$	0.015%
Perméabilité/Perméabilité0	99.885%	99.9187%	97.04%	100%	99.9797%
Dépôt dans les pores (ng)	1395	1346	44736	0.0042	336
Dépôt dans les jonctions (ng)	142	100	3696	0.0004	25
Dépôt total (ng)	1537	1446	48432	0.0046	361

*Tableau IV-1: La dynamique de dépôt en fonction de la variation des conditions physico-chimiques.*

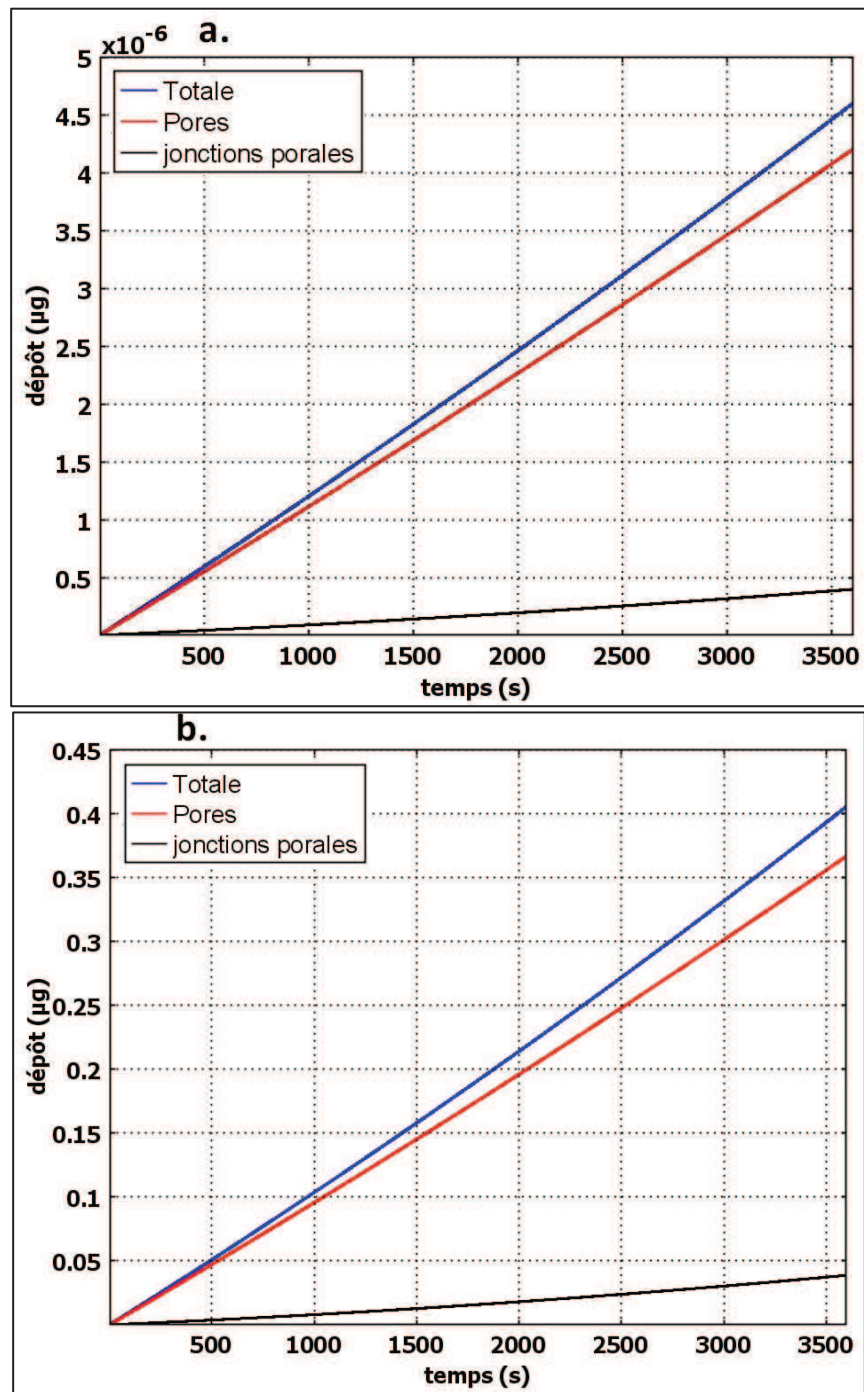


Figure IV-19: La quantité de NPs déposées (µg) dans les pores, dans les jonctions et en total en fonction du temps (s) avec compétition à pH=6.3 et IS=30 mM (a) et 200 mM (b).



Dans la Figure IV-19-b, les deux types de dépôt sont favorables avec une préférence pour le dépôt homogène ( $CCC = 36 \text{ mM L}^{-1}$ ). Après le recouvrement de la première couche, le dépôt devient constant avec une valeur maximale correspondante au dépôt homogène. La comparaison entre la Figure IV-17-a et la Figure IV-19-a montre l'effet du pH, de part et d'autre du  $pH_{IEP}$ , sur le dépôt des NPs de  $TiO_2$  (partie II.5.2). Il suffit que le pH traverse cette valeur dans un sens ou dans un autre pour que tout le système bascule. Ainsi, le dépôt total est multiplié par  $10^6$  en 60 min lorsque le pH passe de 6.3 à 6 (Tableau IV-1). Cet effet est plus brusque que l'effet de la force ionique (CDC, Figure IV-19-a, -b) d'où l'importance d'être très rigoureux dans le calcul du  $pH_{IEP}$ . L'effet du pH n'est pas symétrique par rapport à ce facteur car d'un côté le pH suit une échelle logarithmique et, d'un autre côté, le potentiel zêta de la silice évolue de façon indépendante du  $pH_{IEP}$  du titane.

Dans le modèle PPNT1.0, le  $pH_{IEP}$  est calculé par le code géochimique PhreeqC à l'échelle de l'interface. Par ailleurs, la réaction du soluté avec la surface de la NP ou du filtre peut conduire à un changement du pH par protonation/déprotonation (partie III.1.3). Cet effet pourra être pris en compte dans la prochaine version du modèle PPNT1.0 en prenant en compte la concentration d' $H^+$ , en sortie du code PhreeqC. Avec cette concentration, nous résolvons l'équation de transport de l'ion  $H^+$  ce qui nous permettra de connaître la distribution du pH dans notre réseau.

D'après les Figures IV-17, IV-18 et IV-19 nous concluons que la dynamique de dépôt est caractérisée par la présence de deux phases, la première est celle de la compétition où les deux modes de dépôt (hétérogène et homogène) coexistent, et la deuxième phase est celle où il n'y a que le dépôt homogène après le recouvrement de la première couche de toute la surface du filtre.

## IV.5 MODELISATION DE L'HETEROGENEITE

### IV.5.1 Hétérogénéité physicochimique

Nous avons appliqué un flux du fluide homogène de  $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  sur la facette avec les mailles 1-100 suivant l'axe x. La concentration initiale de NPs injectées est de 50 mg/l ( $0.05 \text{ kg/m}^3$ ) et nous fixons les valeurs initiales du pH et de la force ionique à 6 et 30 mM respectivement. La concentration de sel KCl et des NPs de  $TiO_2$  en suspension est présentée dans la Figure IV-20.

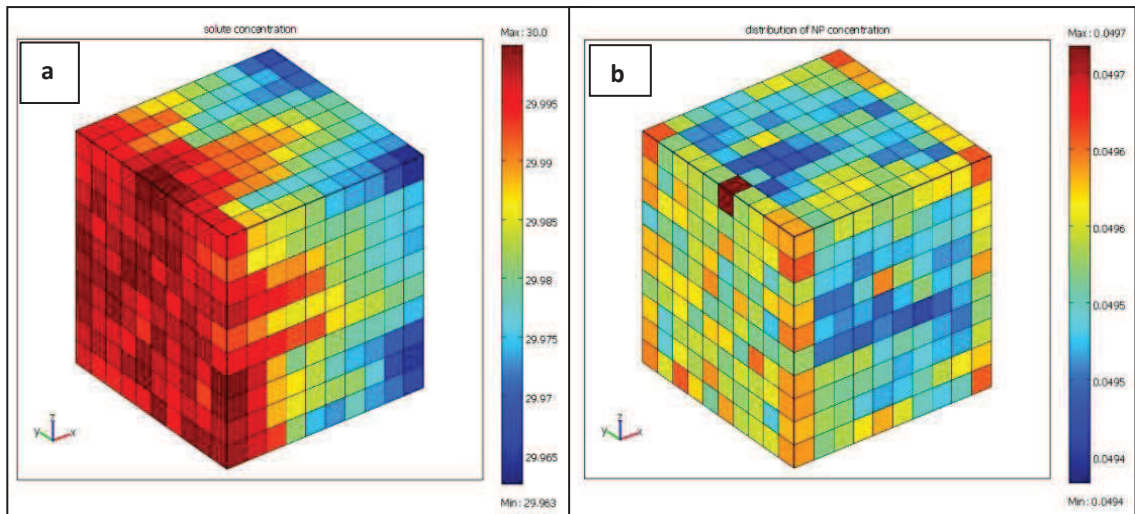


Figure IV-20: Visualisation de la distribution de la concentration de sel KCl (a) et des NPs de  $\text{TiO}_2$  en suspension en  $\text{kg m}^{-3}$  (b).

La Figure IV-20-a montre la distribution de la force ionique dans le réseau poreux. Dans la version actuelle du modèle PPNT1.0, nous avons négligé cette hétérogénéité chimique du milieu, et la distribution des ions  $\text{H}^+$  (pH) est considérée homogène. La distribution dans le réseau a un écart maximal de 0.12% pour 10 s de lancement (Figure IV-20-a). Dans ces conditions hydrauliques (flux injecté de  $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) et la géométrie connectée pour tous les pores du réseau (réseau structuré), l'homogénéisation s'établit rapidement au bout de quelques secondes. La version actuelle du modèle est capable de reproduire l'hétérogénéité chimique du milieu si le flux imposé est très faible ( $\ll 10^{-6}$ ) ce qui retarde l'homogénéisation de milieu.

Pour aller plus loin, on pourrait réaliser un couplage interactif de PhreeqC avec un modèle à réseau de pores non-structuré (avec des pores non-connectés), permettant de représenter cette hétérogénéité chimique du milieu. La modélisation de ce type d'hétérogénéité, à l'échelle mésoscopique, pourrait alors être faite avec un modèle à deux zones (style modèle mobile-immobile) où les ions passent d'une zone à l'autre suivant une cinétique du premier ordre.

La distribution de la concentration des NPs en suspension (Figure IV-20-b) a un écart maximal de 0.6 % pour 10 s, avec ces conditions du flux injecté. Les NPs diffusent lentement par rapport aux ions, mais le temps d'homogénéisation reste négligeable devant l'échelle de temps choisie pour étudier le transport ou le dépôt. La valeur de 0.6 % ne représente pas l'hétérogénéité du flux uniquement, comme c'est le cas avec les ions, elle représente aussi l'hétérogénéité de dépôt dans le réseau de pores. Cela explique la concentration de couleur bleu (faible

concentration des NPs) dans le centre du réseau ; ainsi, la distribution de la concentration des NPs ne suit pas seulement le flux du fluide, comme c'est le cas pour les ions. L'hétérogénéité spatiale de dépôt va être présentée dans la partie dédiée à l'hétérogénéité géométrique.

D'un autre côté, l'hétérogénéité physicochimique du filtre (ou l'impureté) peut être modélisée par le choix d'une distribution selon la nature de la surface pour chaque maille comme nous l'avons expliqué dans la partie III-5.6.2-iv. Pour faire cela, il faut introduire le modèle de complexation de surface adapté à des nouveaux matériaux dans le code PhreeqC. Dans la version actuelle du modèle PPNT, les données du potentiel zêta en fonction du pH et de la force ionique suffisent. Ces valeurs, calculées à partir des mesures de la mobilité électrophorétique doivent être corrigées en introduisant l'effet de la conductivité de surface des NPs.

#### IV.5.2 Hétérogénéité géométrique

L'hétérogénéité géométrique ou la distribution log-normale du volume, comme le montre la Figure IV-16 conduit à l'hétérogénéité de l'écoulement qui fait que les NPs suivent des chemins référentiels dans notre réseau de pores. La surface effective disponible pour le dépôt correspond à la surface des pores et des jonctions porales traversées par ces chemins privilégiés. Cet effet explique la distribution spatiale de la porosité et de la perméabilité.

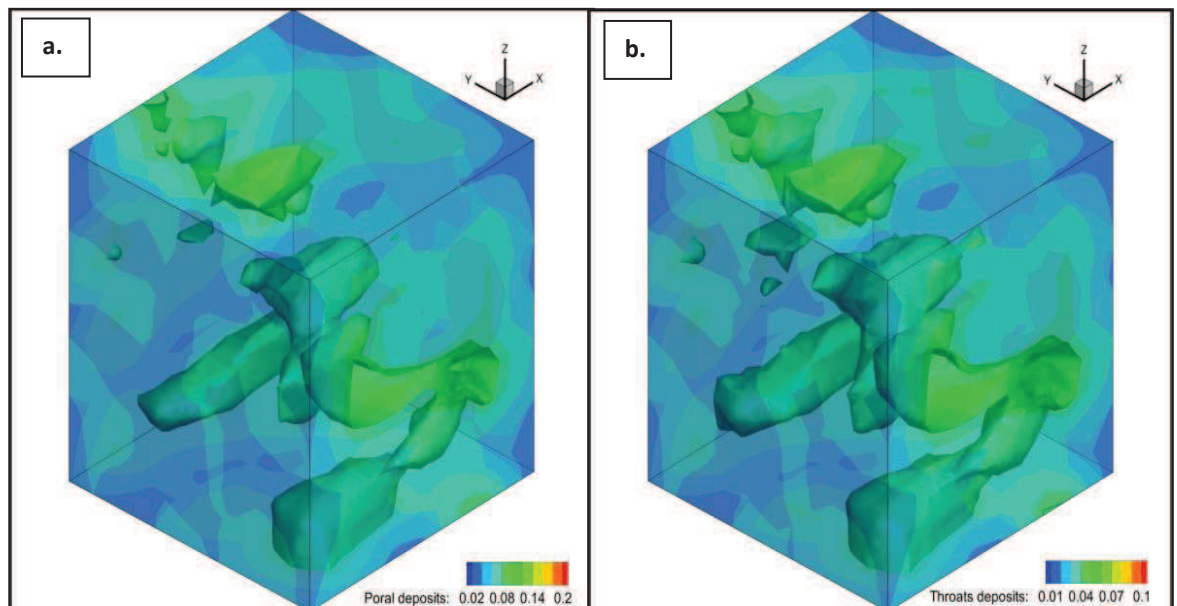


Figure IV-21: Visualisation de la distribution du dépôt dans les pores (a) et les jonctions porales (b).



D'après la Figure ci-dessus, nous observons que le dépôt se localise toujours dans les mêmes endroits, que ce soient des pores ou des jonctions porales, mais le long des chemins privilégiés d'écoulement qui sont contrôlés par la répartition des macropores. Dans cette géographie de dépôt, il est évident que les jonctions porales sont beaucoup plus sensibles au colmatage. Comme la contribution de ces jonctions, situées dans les chemins privilégiés d'écoulement, de la perméabilité générale du réseau est très importante, leur colmatage conduit à une chute importante dans la perméabilité totale du réseau.

La vitesse du fluide dans les autres zones du réseau n'est pas nulle. Comme nous utilisons la vitesse locale dans notre calcul du dépôt, cet effet d'hétérogénéité est pris en compte dans notre modèle de manière automatique. Ce modèle peut être amélioré en imposant une vitesse minimale à partir de laquelle le transfert de NPs se fait par diffusion (inférieure à cette vitesse). Ainsi, nous pouvons représenter cette hétérogénéité par le modèle de deux zones (mobile et immobile) à l'échelle mésoscopique. Pour cela, le transfert des NPs entre les deux zones s'effectue de la même manière que les autres ions présents dans la solution, comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente.

Nous avons fait quatre tests pour illustrer l'effet de l'hétérogénéité de l'écoulement sur le taux de dépôt estimé. Ces tests ont été faits avec un flux injecté homogène de  $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , un pH de 6, et une force ionique de  $30 \text{ mmol L}^{-1}$  (KCl). Dans ces conditions, les dépôts homogènes et hétérogènes sont favorisés ( $\text{CCC}=8 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $\text{CDC}=0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Les trois premiers tests ont été réalisés avec le modèle Sphere-in-cell (SIC) et le quatrième est fait avec le modèle cubique simple (SC) de Johnson et al. (2007b). Le premier test consiste à calculer le dépôt à l'échelle du PNM ( $4.9 \text{ mm}^3$ ), avec une vitesse moyenne sur tout le PNM. Tandis que le deuxième essai consiste à calculer le dépôt à l'échelle de la maille ( $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ ) avec une vitesse moyenne à cette échelle. Le troisième test est de calculer le dépôt avec des vitesses locales dans le pore et les six jonctions. Et enfin le dernier test est similaire au test 3 mais avec le modèle SC.

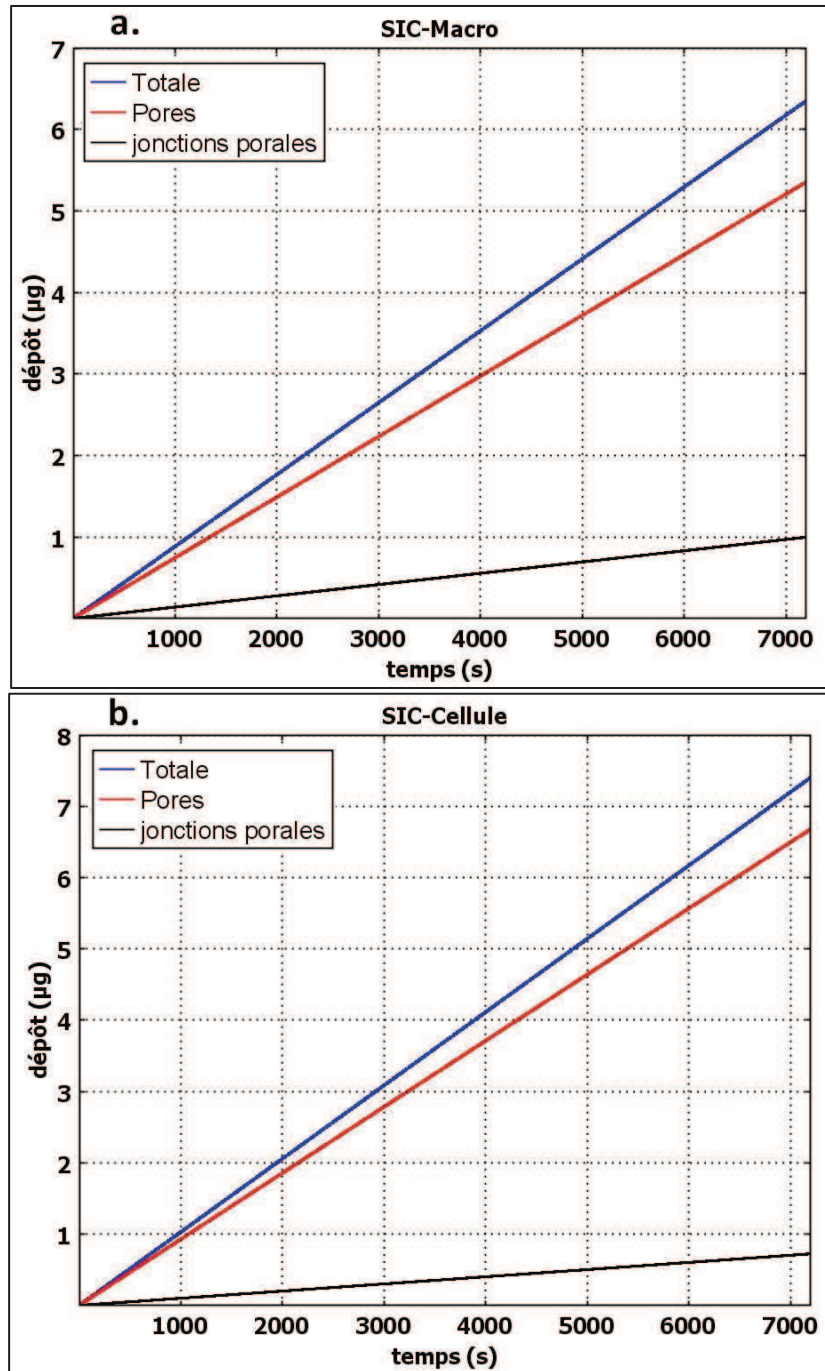


Figure IV-22: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total suivant les tests 1 (a) et 2 (b) avec le modèle SIC.

Les Figures IV-22-a et IV-22-b montrent que le calcul du dépôt sur deux échelles différentes ne donne pas les mêmes résultats car la relation entre le dépôt et la vitesse n'est pas linéaire. Le

calcul du dépôt par une vitesse moyenne entre deux échelles de  $4.9 \times 10^{-9}$  et  $4.9 \times 10^{-12}$  m<sup>3</sup>, conduit à une augmentation du taux de dépôt total dans le test 2 de 16.6 % en 60 min (Tableau IV-2). Par contre, le dépôt dans les jonctions porales a diminué dans le test 2 de 27.3 %, car nous n'avons considéré que le coefficient de filtration homogène sur les pores et les jonctions porales dans le test 1. Dans le test 2, nous avons utilisé un coefficient de filtration calculé par la vitesse moyenne dans les 6 jonctions pour estimer le dépôt dans les jonctions porales, et un deuxième coefficient calculé avec la vitesse dans le pore pour calculer le dépôt dans ce dernier.

Dans le test 3, la vitesse, dans les pores, est calculée de la même manière que dans le test 2. Les dépôts dans les jonctions porales sont calculés par les vitesses locales dans chaque jonction porale. Le dépôt dans les jonctions a baissé de 33.1 % alors que le dépôt total a baissé de 3.2%. Lorsque nous comparons le test 1 et le test 3 (qui ont été faits avec le même modèle SIC), nous observons que la différence entre les valeurs de dépôt total est relativement faible (+12.8 % dans le test 3) par rapport à la surestimation du dépôt dans les jonctions porales dans le test 1 (206 %). Le dépôt dans les jonctions porales a un rôle capital dans l'étude de l'interaction entre le processus de dépôt et celui du transport comme nous allons le montrer dans la partie IV.7.2. La comparaison de l'évolution de la transmissibilité (perméabilité) et du dépôt total, dans les tests 1, 2 et 3, montre que ce grand écart (206 %) n'est pas dû à l'effet de l'interaction qui sera étudié dans la partie suivante.

La comparaison entre les deux approches différentes SIC et SC (Figure IV-23) montre que le l'approche SC a un dépôt total inférieur de 34.5 % dans les 60 premières minutes. Cela montre que le choix du modèle a une grande influence sur les quantités de dépôt mesurées. La comparaison entre les tests faits en 10 min et 60 min a montré que le pourcentage de changement dans le dépôt total est constant par rapport au temps.

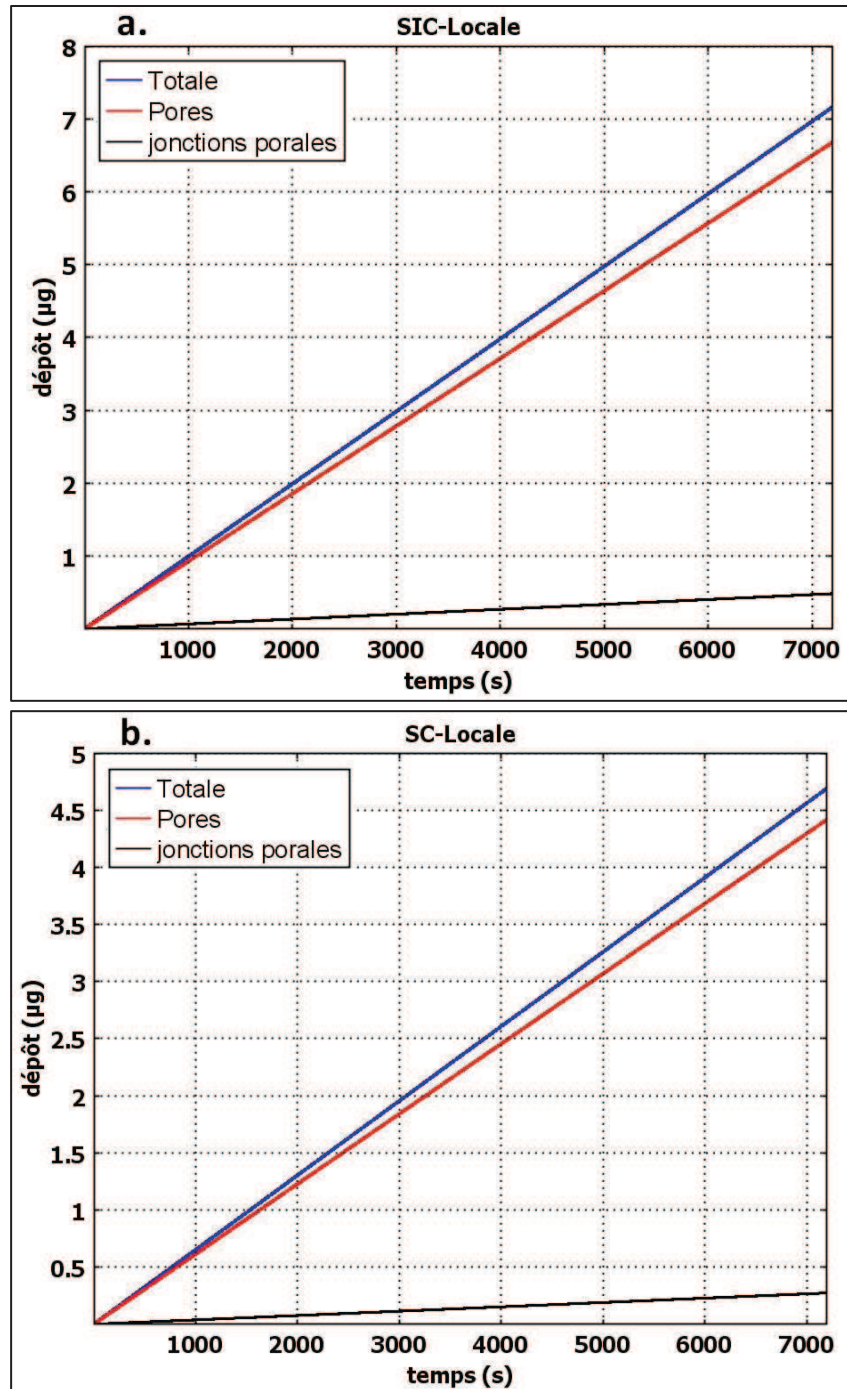


Figure IV-23: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total suivant le test 3 (a) et le test 4 (b) avec les modèles SIC et SC respectivement.

Les formules III-69 et III-87 du coefficient de filtration, pour le modèle SIC et SC respectivement, sont normalisées sur un volume (Logan et al., 1995). L'utilisation de la même taille de cellule (170  $\mu\text{m}$ ) a pour but d'assurer que n'avons pas homogénéisé localement le dépôt, c'est-à-dire que le volume d'une cellule contient un seul collecteur (ou motif). Donc, la porosité locale correspond au volume du vide dans cette cellule. Le but du quatrième test est de reproduire la distribution hétérogène (log-normale) du volume de pores en prenant une distribution hétérogène de la taille du collecteur. Cette approche sera introduite dans la prochaine version du modèle PPNT.

Paramètres à l'échelle du PNM	Test 1 Figure IV-22-a	Test 2 Figure IV-22-b	Test 3 Figure IV-23-a	Test 4 Figure IV-23-b
Chute de la porosité - pores	0.131%	0.164%	0.164%	0.108%
Chute de la porosité - jonctions	0.131%	0.095%	0.064%	0.036%
Chute de la porosité totale	0.131%	0.153%	0.148%	0.09693
Perméabilité/Perméabilité0	99.60%	99.71%	99.80%	99.89%
Dépôt dans les pores (ng)	2677	3340	3340	2208
Dépôt dans les jonctions (ng)	498	361	242	136
Dépôt total (ng)	3175	3702	3582	2345

*Tableau IV-2: Caractérisation du transport et du dépôt suivant les quatre modèles.*

Les résultats présentés ci-dessus montrent l'effet de l'hétérogénéité de l'écoulement sur le calcul du dépôt. Le modèle PNM nous aide à spatialiser l'approche du dépôt d'un collecteur à l'échelle de quelques  $\text{mm}^3$  en conservant l'information sur l'hétérogénéité géométrique et physicochimique de notre réseau. Ainsi, nos calculs de dépôt ont été faits avec des paramètres locaux tels que les vitesses du fluide, la concentration des NPs et des ions, et les propriétés électrostatiques locales de la surface de filtre. Cette approche peut être positionnée par rapport aux autres travaux sur les problématiques de spatialisation du dépôt.

Du point de vue du transfert d'échelle, dans le cas d'un milieu poreux relativement homogène, le calcul de la moyenne de vitesse est une compression de l'information. Dans le cas contraire où le milieu poreux est géométriquement hétérogène, le calcul de la moyenne conduit à une grande perte d'information. On voit donc que le transfert d'échelle conduit à des pertes d'information différentes en fonction des scénarios, que ce soit pour la vitesse ou pour beaucoup d'autres paramètres. Cet effet a été montré par Li et al., (2007) pour le cas de la concentration. Dans notre modèle, le calcul de dépôt est fait avec des données locales pour la vitesse de fluide, la concentration en NP, la concentration en ions (IS et pH), et la porosité (taille de pore).

## IV.6 MODELISATION DE L'INTERACTION ENTRE LES PROCESSUS

### IV.6.1 interaction mutuelle dépôt-transport

Dans notre modèle, nous avons introduit l'effet du dépôt sur la porosité et la perméabilité. Cela a un effet sur la distribution des vitesses, ce qui conduit à un effet inverse du transport sur le dépôt. Nous avons testé le modèle PPNT1.0 en tenant compte d'une interaction entre ces deux processus. Pour évaluer cette interaction, nous avons comparé notre approche avec le cas où cet effet est négligé (modèles macroscopiques). Nous avons introduit l'effet du dépôt sur la porosité et la transmissibilité avec les équations III-88 et III-89. Nous cherchons maintenant à déterminer l'effet inverse de ce changement sur la quantité de NPs déposées.

La Figure IV-24 montre que l'effet mutuel du dépôt et du transport est négligeable au bout 60 min de simulation. Nous avons fait ces deux tests dans le cas de conditions chimiques favorables pour les deux processus (pH=6 et IS=30 mM). La quantité totale déposée dans les deux cas est de 1.45 µg. Cela peut être dû au faible changement dans la transmissibilité qui est de 0.08 %. L'effet de l'interaction mutuelle entre le dépôt et le transport est négligeable devant l'effet de l'hétérogénéité ou de la compétition entre les différents modes de dépôt à l'échelle temporelle de 60 min. Cette interaction entre les deux processus (dépôt-transport) devient plus importante avec un changement important dans la transmissibilité pour des tests de période plus longue. L'effet de l'hétérogénéité, la compétition entre les modes de dépôt et l'agrégation affecte la quantité de NPs déposées, ce qui influe sur l'importance de cette interaction.



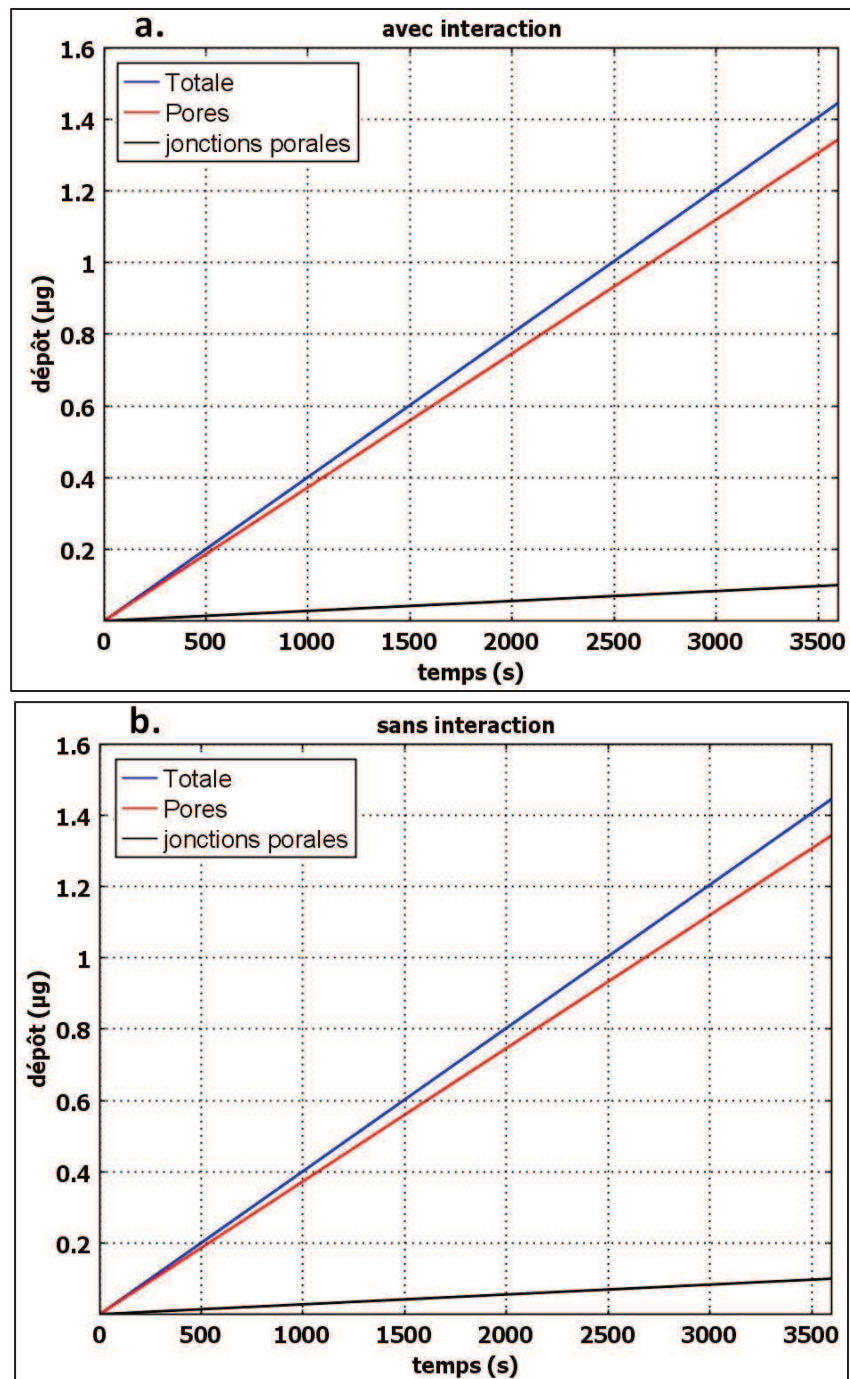


Figure IV-24: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction du temps (s) avec l'effet de dépôt (a) et sans effet de dépôt (b) sur le transport.

Généralement, dans les essais en colonne, cet effet d'interaction mutuelle entre les processus n'est pas pris en compte à l'exception de quelques modèles comme celui de Tosco et Sethi,

2010, qui prennent en compte l'effet du dépôt sur le transport. Ces auteurs ne prennent pas en considération l'effet inverse (mutuel) car ils calculent le dépôt à l'échelle macroscopique.

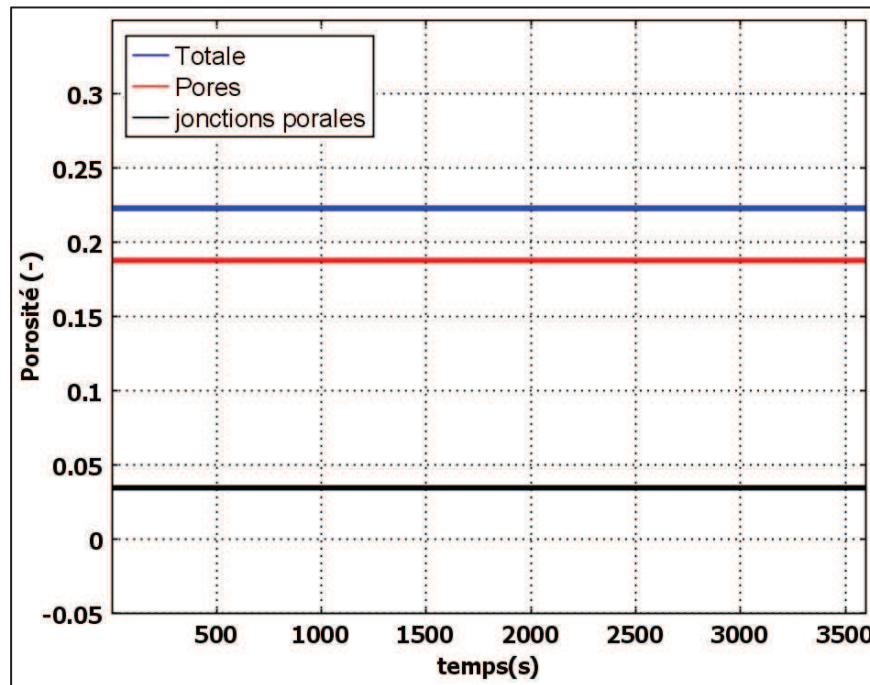


Figure IV-25: L'évolution de la porosité dans les pores, dans les jonctions et de la porosité totale en fonction de temps (s) avec l'effet du dépôt sur le transport.

Dans la Figure IV-25, la porosité dans les pores et la porosité totale ont chuté de 0.07 et 0.06 % en 60 min, respectivement. Par contre, la porosité dans les jonctions poreuses a chuté de 0.03 %. L'évolution de la transmissibilité ne dépend que du changement de porosité dans les jonctions poreuses (Eq. III-88), qui est très faible dans notre cas.

#### IV.6.2 L'effet de l'agrégation sur le transport-dépôt

Dans le modèle PPNT1.0, l'agrégation est introduite par une formule empirique (Solovitch et al., 2010) qui exprime l'évolution de la taille des NPs en fonction du temps. Nous avons couplé cette approche avec la théorie DLVO pour distinguer les différentes zones d'agrégation (défavorable, transition et favorable), comme le montre la formule III-90.



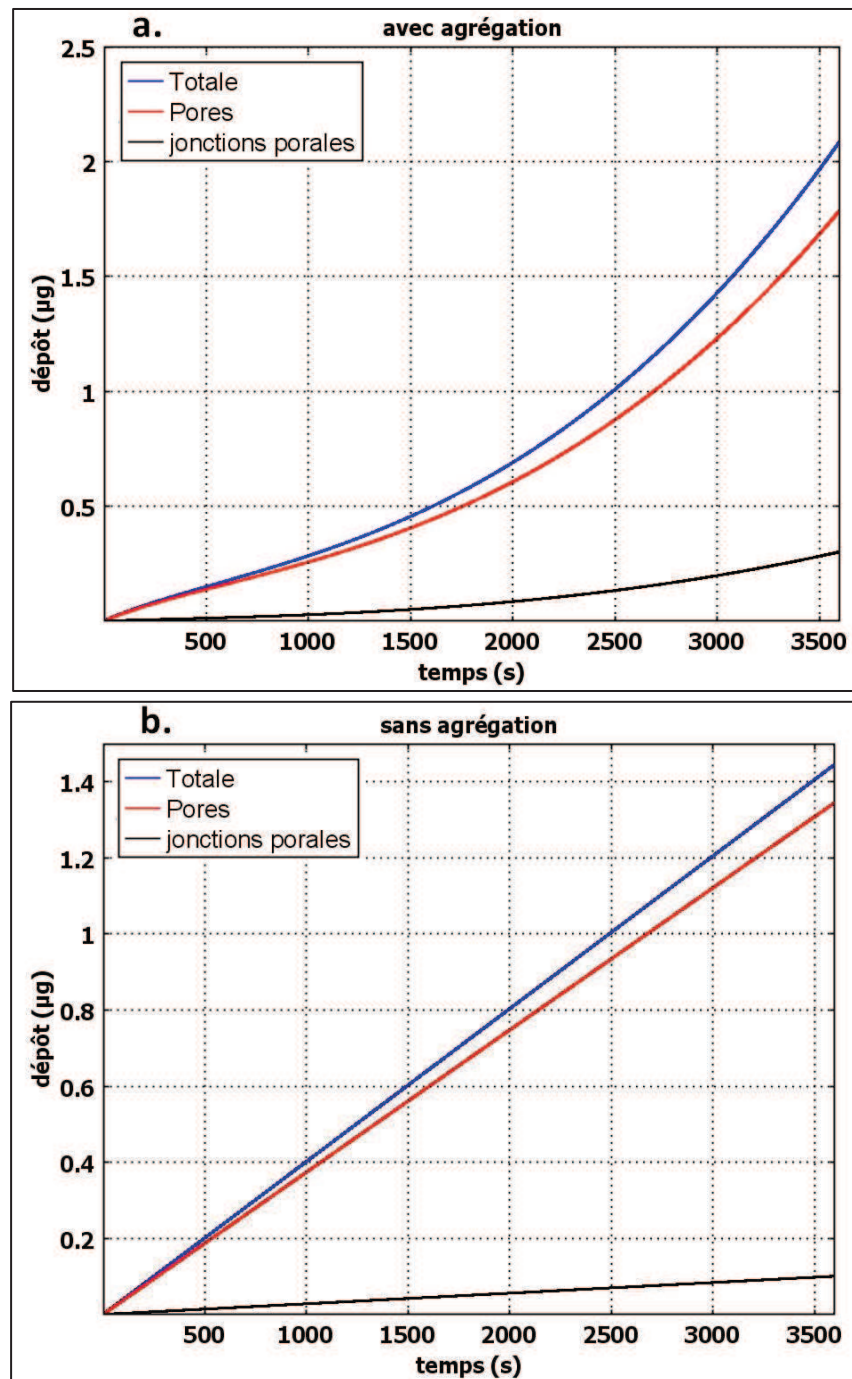


Figure IV-26: La quantité de NPs déposées ( $\mu\text{g}$ ) dans les pores, dans les jonctions et total en fonction de temps (s), avec l'effet de l'agrégation (a) et sans l'effet d'agrégation (b).

L'agrégation des NPs en suspension conduit à l'augmentation de la taille de la particule. Cela affecte la diffusivité et ainsi, le reste des mécanismes de transport et de dépôt. Cet effet de l'agrégation n'est pas linéaire suivant la taille (donc, avec le temps). La concentration critique

de coagulation (CCC), à pH=6, est égale à 8 mM. Ainsi, le rayon varie de 50 à 122 nm en 10 min (Eq. III-90). L'augmentation de la taille de l'agrégat conduit à une baisse du dépôt dans les pores et le dépôt total de 39.8 et 37.7 %, respectivement, en 10 min (Tableau IV-3). Cela peut être expliqué par la diminution de la diffusivité de l'agrégat. La diffusion des NPs, dans la phase de transfert, est représentée par le coefficient d'efficacité de contact lié à la diffusion ( $\eta_D$ ). Ce dernier est le mécanisme dominant (par rapport à l'interception et à la sédimentation) pour des particules de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$  (Brant et al., 2007). De plus, dans la phase de réaction, l'augmentation de la taille conduit à une baisse du coefficient d'efficacité d'attachement ( $\alpha$ ). L'effet de l'agrégation sur le dépôt dans les jonctions porales est moins important que dans les pores, il baisse de 14.61 %. Cela peut être dû à la forte vitesse du fluide dans les jonctions porales.

Paramètres à l'échelle du PNM	Avec agrégation t=600 s	Sans agrégation t=600 s	Avec agrégation t=3600 s	Sans agrégation t=3600 s
Chute de la porosité - pores	0.008%	0.011%	0.087%	0.066%
Chute de la porosité - jonctions	0.004%	0.004%	0.079%	0.026%
Chute de la porosité totale	0.007%	0.01%	0.086%	0.06%
Perméabilité/Perméabilité0	99.99%	99.98%	99.75%	99.92%
Dépôt dans les pores (ng)	160	224	1787	1345
Dépôt dans les jonctions (ng)	15	17	301	101
Dépôt total (ng)	175	241	2088	1446

Tableau IV-3: L'effet de l'agrégation sur les paramètres de transport et de dépôt.

L'effet de l'agrégation sur les processus de dépôt et de transport n'est pas linéaire dans le temps (Figure IV-24). Quand la taille de particule atteint une taille limite, l'effet de l'agrégation s'inverse et l'agrégation fait augmenter le dépôt total de 17.14 % en 60 min (tableau 3). Cette taille critique de la particule (**CPZ**) est de  $0.9\ \mu\text{m}$  selon Brant et al. (2007). Ces auteurs ont montré qu'après cette taille les mécanismes d'interception et de sédimentation contrôlent la phase de transfert du processus de dépôt, et le mécanisme de diffusion devient négligeable. Dans la phase de réaction, le coefficient d'efficacité d'attachement ( $\alpha$ ) joue un rôle à travers le changement de l'intensité de l'interaction  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Dans la Figure IV-26-a, l'augmentation de la taille de NP fait augmenter l'énergie électrostatique attractive, ce qui augmente le dépôt hétérogène. Pour des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  (égale 6.1), cet effet s'inverse car la force électrostatique devient répulsive. D'après la Figure IV-26-a, nous trouvons que cette taille est de  $600\ \text{nm}$  ( $t \approx 2000\ \text{s}$ ). Ce décalage est dû à d'autres mécanismes non considérés par ces auteurs. En effet, la valeur de CPZ estimée par Brant et al. (2007) est liée uniquement aux deux phases de dépôt, transfert ( $\eta_D$ ) et réaction ( $\alpha$ ).

Pour une suspension de  $50\ \text{mg l}^{-1}$ , la distance moyenne entre deux NPs est de  $3.5\ \mu\text{m}$ . Cette distance correspond à l'échelle de la phase de transfert pour le processus d'agrégation (voir

II.4.3.1). La portée des forces DLVO est de quelque dizaines de nanomètres. Les NPs en solution interagissent entre elles selon la théorie DLVO lorsqu'elles rentrent dans le champ de portée des forces. Dans le processus de dépôt, il se passe la même chose. Ainsi, dans notre modèle nous considérons qu'il n'y a pas de compétition entre l'agrégation et le dépôt. A l'échelle microscopique, l'agrégation se produit en solution, donc, entre les NPs en suspension, alors que le dépôt à l'échelle microscopique s'effectue sur la surface (phase de réaction). A l'échelle mésoscopique, nous étudions seulement la phase de transfert pour le dépôt qui dépend de la dynamique du fluide. Ainsi, l'agrégation et le dépôt se produisent dans des endroits différents. La compétition en surface est entre le dépôt homogène et le dépôt hétérogène et non pas entre l'agrégation et le dépôt.

#### IV.7 COMPARAISON ENTRE LE MODELE PPNT ET LES AUTRES MODELES

La théorie CFT est basée sur l'approche d'homogénéisation, elle décrit les différents processus à la même échelle. Les paramètres comme le coefficient d'efficacité de contact  $\alpha$  pour l'agrégation ou le dépôt sont déterminés avec des approches microscopiques, en utilisant des paramètres comme la taille réelle ou le potentiel zêta, estimés à partir des mesures DLS et de mobilité électrophorétique. L'autre paramètre estimé à l'échelle macroscopique est le coefficient d'efficacité de contact pour la phase de transfert de dépôt. Il est calculé à l'échelle macroscopique avec la vitesse moyenne sans prendre en compte l'effet de la non-linéarité.

Notre modèle PPNT1.0 a l'avantage d'intégrer les problèmes liés à la compétition entre les différents modes de dépôt, l'hétérogénéité et l'interaction entre les processus à l'échelle mésoscopique, par rapport aux autres travaux qui ont essayé de modéliser l'hétérogénéité et l'interaction entre les processus à l'échelle macroscopique. Nous avons traité ce problème à l'échelle des pores car nous pensons que cette échelle est la plus appropriée pour étudier ces types de problèmes négligés par la théorie CFT (partie III.5.6). Les modèles macroscopiques proposés dans ce cadre sont plus simplistes : ils peuvent réussir à reproduire les résultats expérimentaux dans des conditions données, mais ils sont peu adaptés pour reproduire la dynamique du système dans un large domaine de variation des paramètres du milieu (relativement hétérogène). Cet objectif pourtant est très important pour l'extrapolation ou la prédiction théorique du comportement d'un système, démarches utiles pour minimiser le coût de l'expérimentation ou surmonter des difficultés à effectuer les mesures (milieu géochimique).

Dans notre approche, le modèle de dépôt est fortement lié au modèle de transport. La spatialisation à l'échelle supérieure ne démarre pas de l'échelle du collecteur mais de l'échelle du PNM (quelque  $\text{mm}^3$ ). Si cette extension correspond au VER du modèle de transport, alors cet élément de volume est représentatif du milieu poreux. Ainsi, la spatialisation à l'échelle

supérieure s'effectue par l'approche d'homogénéisation. Notre PNM contient toute l'information sur l'échelle microscopique et l'échelle de pores ainsi que sur les différentes sortes d'hétérogénéité et les modes de couplage entre les deux types de dépôt (homogène et hétérogène) ou l'interaction entre les différents processus (agrégation, dépôt et transport).

Dans les trois parties précédentes, nous avons montré l'effet de la compétition entre les deux modes de dépôt, l'effet de l'hétérogénéité et de l'agrégation. Par contre, nous avons montré que l'interaction entre le processus de dépôt et de transport est négligeable à une échelle de temps de 60 min. La comparaison entre le modèle PPNT1.0 qui regroupe tous ces effets et la théorie CFT permet de comprendre les effets coopératifs et compétitifs entre ces trois facteurs. L'effet de la distribution de la vitesse du fluide a été introduit dans tous les tests avec le PPNT sauf dans la partie IV-5. Donc, il reste à étudier la compétition entre ripening et agrégation.

L'agrégation est présente dans le même domaine que le mécanisme de ripening (le dépôt homogène). La distinction entre l'effet de ces deux processus est basée sur plusieurs points :

- i) l'agrégation est l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  dans le fluide (NPs en suspension). Dans le cas où ce processus est traité séparément, il baisse la quantité totale déposée au début du processus de dépôt mais quand la taille de l'agrégat dépasse une certaine limite, son effet s'inverse.
- ii) le ripening est l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  en surface du filtre. Ce processus dépend du taux de recouvrement de la surface du filtre ( $f$ ). Ce facteur  $f$  est lié à la cinétique de dépôt hétérogène, donc le dépôt homogène, qui prend place lorsque le recouvrement est suffisant, dépend indirectement de l'intensité de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Le ripening est actif à des forces ioniques proches ou supérieures à la CDC ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ). Dans le cas où le dépôt hétérogène est négligeable, le dépôt homogène (ripening) n'aura pas lieu, ou il sera retardé. Dans ce cas, l'agrégation est dominante car elle ne dépend pas de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- iii) l'agrégation dépend de la concentration ( $C$ , mg/l) des NPs en suspension (Allouni et al., 2009). A faible concentration, le taux de collisions des NPs est faible ce qui rend le phénomène de ripening plus probable car la concentration des NPs en surface augmente avec le temps, même pour une faible concentration de NPs en suspension. L'agrégation favorise le transfert des NPs vers la surface de filtre pour une taille supérieure à la taille critique (CPZ). Dans la phase de réaction, le dépôt hétérogène peut devenir favorable dans des conditions chimiques défavorables si la taille dépasse une taille critique proche de la CPZ (voir partie IV.6.2).

Nous avons étudié toutes les permutations possibles, dans les conditions chimiques de pH=6.3 et IS=10<sup>-1</sup> M, pour comprendre le mode de couplage entre ces processus (agrégation, dépôt homogène et dépôt hétérogène). Nous avons distingué quatre cas possible (tableau IV-4) : test 1 : avec dépôt hétérogène uniquement, test 2 : avec le processus d'agrégation et le dépôt hétérogène, test 3 : avec les processus de dépôt homogène et le dépôt hétérogène (compétition), et test 4 : avec les trois processus ensembles, agrégation dépôt homogène et dépôt hétérogène.

Paramètres à l'échelle du PNM	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Chute de la porosité - pores	0.007%	0.0002%	0.008%	0.007%
Chute de la porosité - jonctions	0.003%	0.0001%	0.006%	0.037%
Chute de la porosité totale	0.006%	0.0002%	0.008%	0.012%
Perméabilité/Perméabilité0	99.99%	99.99%	99.98%	99.88%
Dépôt dans les pores (ng)	144.7	4.35	174.8	142.4
Dépôt dans les jonctions (ng)	10.8	0.38	23.2	141.4
Dépôt total (ng)	155.5	4.73	198.0	283.6

*Tableau IV-4: Les relations de couplage entre les différents processus.*

La considération de l'effet simultané de l'agrégation et du ripening fait augmenter le dépôt total de 82.6 % (test 1 et 4). Lorsque nous avons testé le modèle avec l'agrégation uniquement (test 2), le dépôt tend vers une limite de 4.7 ng dans l'intervalle de 10 à 120 min (Figure IV-27-a). Ce profil correspond à une situation de Blocking mais si le dépôt hétérogène devient négligeable, ce n'est pas à cause de la saturation de la première couche mais à cause de l'augmentation de taille par agrégation qui augmente la barrière répulsive de l'interaction SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Dans ces conditions physico-chimiques, l'agrégation est favorable. La taille de NP a atteint 1.8 µm après 120 min de lancement. Nous avons dépassé l'ancienne taille critique (CPZ=600 nm à pH=6, Figure IV-26-a) sans qu'il y ait une inversion de l'effet de l'agrégation. Donc, l'effet de la taille de NP (agrégation) sur le dépôt change suivant les conditions physico-chimiques du milieu poreux (le pH et la force ionique).

D'après la Figure IV-27-a, le profil de dépôt total suit celui de l'agrégation seule. L'augmentation de la taille de particule par agrégation a défavorisé le dépôt hétérogène en augmentant la barrière énergétique. Dans cette situation, le taux de recouvrement  $f$  est faible, ce qui signifie que le dépôt homogène est négligeable. En revanche, à partir d'un certain temps ( $t = 4000$  s), nous observons que le dépôt total en présence des trois mécanismes (en noir) augmente rapidement avec un point de virage entre  $t=80$  min (5000 s) et  $t=100$  min (6000 s). Ce changement n'est pas dû à l'effet du dépôt hétérogène ou du dépôt homogène qui sont

faibles. Pour expliquer ce changement brusque (test 4), nous avons tracé le profil de dépôt dans les pores et les jonctions porales en présence des trois mécanismes (Figure IV-27-b).

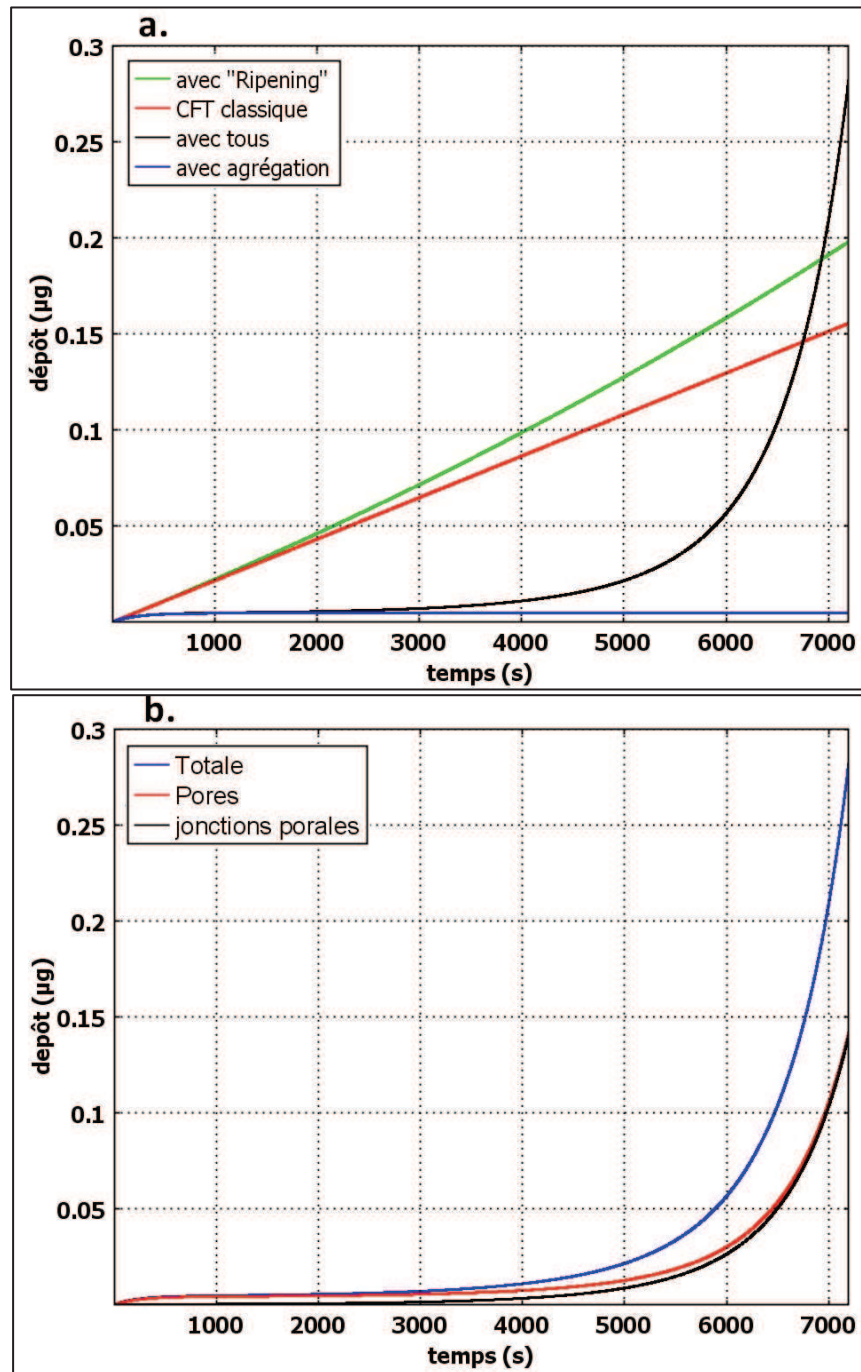


Figure IV-27: Les effets cooperatifs et compétitifs des processus de ripening et d'agrégation à  $pH=6.3$  et  $IS=10^{-1} M$  (a) et le dépôt total, dans les pores et les jonctions en présence de ces deux processus (b) avec un temps de 120 min.



La Figure IV-27-b montre que le dépôt dans les jonctions porales augmente rapidement à partir de l'instant  $t=50$  min (3000 s). Ce dépôt est de même ordre que celui dans les pores bien que la porosité dans les jonctions porales (0.03) soit très faible devant celle représentée par les pores (0.19). Le dépôt rapide dans les jonctions porales n'a pas été observé dans le cas de l'agrégation ou du dépôt homogène seul (test 2 et 3). Ainsi, ce comportement n'est pas dû à l'effet d'augmentation de la taille par agrégation (colmatage), ou par le dépôt homogène qui devient important après un certain temps. Ce profil est dû à l'effet coopératif entre l'agrégation et le dépôt homogène. Les effets additifs et soustractifs sont plus simples pour expliquer le mode de couplage entre ces deux effets. Le changement de la taille avec l'agrégation affecte l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ . Ainsi, le dépôt homogène est lié au processus d'agrégation à travers le changement de l'intensité de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ . D'un autre côté, l'augmentation de la taille de particule conduit au colmatage des jonctions porales. Le colmatage des jonctions de diamètres moyen  $19\ \mu\text{m}$  est dû à l'effet coopératif entre l'agrégation et le dépôt homogène. Le colmatage des jonctions de rayon moyen  $19\ \mu\text{m}$  est le résultat des dépôts d'agrégats de grosse taille ( $>1\ \mu\text{m}$ ) suivi par un dépôt homogène. Cela est accompagné d'une chute importante de la porosité dans les jonctions porales. Nous devons introduire l'effet de dépôt sur les paramètres hydrodynamiques transport (porosité, perméabilité et diffusivité) pour mieux comprendre ce qui se passe vraiment.

L'augmentation du dépôt dans les jonctions porales peut être liée au rayon des jonctions qui est très petit par rapport à celui des pores, sans oublier l'effet de la chute de la porosité dans les jonctions qui commence à prendre de l'ampleur après 120 min de lancement (Figure 27-b). Cet effet n'a pas été observé pour les quatre tests à un temps de 60 min ou les trois premiers tests (1, 2, 3) à un temps de 120 min. Donc, la conclusion faite dans la partie IV-6.1, qui suppose l'effet de dépôt sur les paramètres hydrodynamiques (transport) négligeable, n'est pas valide avec un temps plus lent et en présence d'autres processus (l'agrégation et le ripening).

Le profil de dépôt après  $t=80$  min (5000 s) est difficile à expliquer par une simple relation additive ou soustractive. Le dépôt n'est pas seulement dû à l'effet de dépôt homogène qui s'accélère avec l'augmentation du taux de recouvrement mais est aussi dû à l'effet du transport. Cette observation nécessite plus de tests avec d'autres scénarios (le pH et la force ionique) pour comprendre le mode de couplage entre les trois processus principaux, le transport, l'agrégation et le dépôt (homogène et hétérogène).

L'effet de paramètres comme la taille des agrégats ou la vitesse du fluide est très compliqué à comprendre car ils affectent simultanément plusieurs mécanismes qui sont en compétition ou en coopération. Ce problème devient encore plus compliqué si l'étude est faite à l'échelle

macroscopique ou en présence d'autres facteurs comme l'hétérogénéité physicochimique ou la remobilisation.

Malgré les difficultés présentées ci-dessus, l'étude du mode de couplage entre les différents processus reste beaucoup plus simple qu'en se plaçant à l'échelle macroscopique. La compréhension de ces effets de coopération et de compétition entre les différents processus permet d'apporter des éclairages qualitatifs sur les essais en colonne à l'échelle macroscopique.

### **C - Echelle macroscopique, les essais en colonne**

Dans cette partie, nous avons considéré le profil de percolation des NPs de titane dans une colonne de sable. Nous avons des données sur des tests en colonne qui ont été faits au BRGM. D'un autre côté, nous avons choisi les travaux de Solovitch et al. (2010), car dans cet article, il y a tous les éléments nécessaires pour tester les résultats obtenus avec notre modèle PPNT1.0. Parmi ces éléments, le choix des matériaux (le titane et la silice), et la présence de données sur l'agrégation et les domaines chimiques favorables et défavorables pour les interactions  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Les essais ont été effectués dans une colonne de longueur 7 cm et de diamètre 4.7 cm. La colonne a été remplie avec un sable ( $\text{SiO}_2$ ) de diamètre 300  $\mu\text{m}$ . Les pores ont une taille de 1-50  $\mu\text{m}$ . Les NPs de titane (anatase) ont été injectées avec un débit de 129 ml/h et une concentration de 50 mg/l. La taille moyenne des NPs est d'environ 150 nm. Les NPs ont été injectées avec un traceur de bromure (Br) et avec différentes concentrations de sel NaCl.

Dans les travaux de Solovitch et al. (2010), l'effet de ripening n'a pas été pris en compte. Nous avons montré que le mécanisme de ripening ou le changement de coefficient de filtration en général a un effet important dans le cas des interactions  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  favorables. Dans notre étude, l'agrégation affecte le dépôt à travers la variation de la taille des agrégats. La taille effective utilisée dans l'estimation de l'énergie d'interaction ne correspond pas à la taille réelle de l'agrégat, mais dépend de la portée de la force (épaisseur de la double couche). Ainsi, elle correspond à la taille équivalente de l'ensemble des NPs primaire qui se trouvent dans le champ de la force d'interaction. De plus, le dépôt homogène et l'agrégation sont deux processus qui coexistent dans les mêmes domaines chimiques favorables pour l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ .



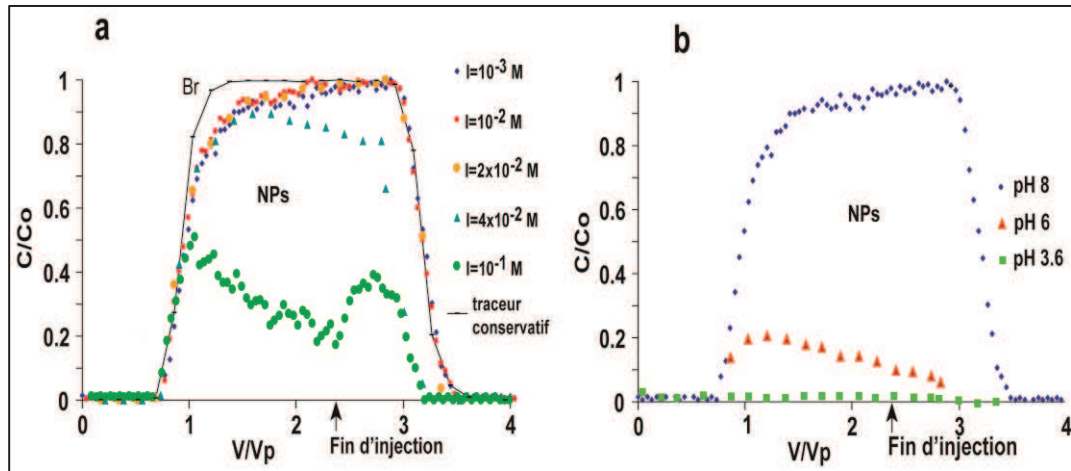


Figure IV-28: Les courbes de percolation des NPs de titane dans une colonne de sable à différentes forces ioniques (a) et à différents pHs (b), obtenues par Solovitch et al. (2010).

Dans la Figure IV-28-a, à une force ionique située entre  $10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  M, le dépôt diminue avec le temps. Ce profil correspond au mécanisme de blocking où le dépôt homogène est défavorable. A partir d'une force ionique de  $4 \cdot 10^{-2}$  M, le profil de dépôt change et augmente avec le temps à partir d'un volume injecté  $V$  de  $1.5 V_p$  ( $V$  est le volume d'eau injecté et  $V_p$  est le volume de pores). Solovitch et al. (2010) expliquent ce changement par un effet d'agrégation.

Selon nos travaux, ce profil correspond à un effet double d'agrégation et de dépôt homogène (ripening). Le changement progressif de profil du dépôt, à  $I = 4 \cdot 10^{-2}$  M, correspond plus à l'effet de dépôt homogène dans laquelle le coefficient de filtration devient plus important à cause de l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  favorable. Ainsi, la déposition des premières NPs injectées offrent des sites de dépôt, pour les NPs qui arrivent après, plus attractifs que la surface de la silice. La compétition entre les sites en silice et ceux en titane est représenté par deux coefficients d'attachement  $\alpha$  différents pour l'énergie d'interaction  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$ . Cette différence se traduit par deux coefficients de filtration différents  $\lambda_{\text{TS}}$  et  $\lambda_{\text{TT}}$ , le coefficient de filtration globale  $\lambda_{ft}$ , qui est la combinaison linéaire de ces deux coefficients de filtration, permet de représenter l'évolution (l'histoire) de dépôt sans l'introduction d'une fonction de rétention spécifique pour le ripening ou le blocking.

A une force ionique de  $10^{-1}$  M, l'évolution rapide de la taille de particule conduit à un changement brusque sur le profil de dépôt après l'injection d'un volume de  $1V_p$  (Figure IV-28-a). Nos résultats ont montré que l'effet de l'agrégation baisse légèrement la quantité déposée dans une première étape. A partir de certain taille, l'effet d'agrégation devient très important ce qui conduit au changement brusque observé dans la Figure IV-28-a. Dans le cas des conditions favorables pour l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , l'augmentation de la taille de particule

favorise le dépôt hétérogène. D'autre côté, lorsque la taille des NPs dépasse le  $1\mu\text{m}$ , le colmatage des petits pores ( $\geq 1\mu\text{m}$ ) est possible comme nous avons montré dans la partie IV-7.

Dans la Figure IV-28-b, les trois pH représentent les zones de pH inférieures, proches et supérieures du point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}}=5.5$ ). Au pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  ( $\text{pH} = 3.6$ ), le potentiel électrique de surface de  $\text{SiO}_2$  est négatif ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$  de  $\text{SiO}_2 \approx 2.2$ ) alors que le potentiel électrique de surface de  $\text{TiO}_2$  est positif. Ainsi, Le dépôt est rapide car la force électrostatique entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  est attractive.

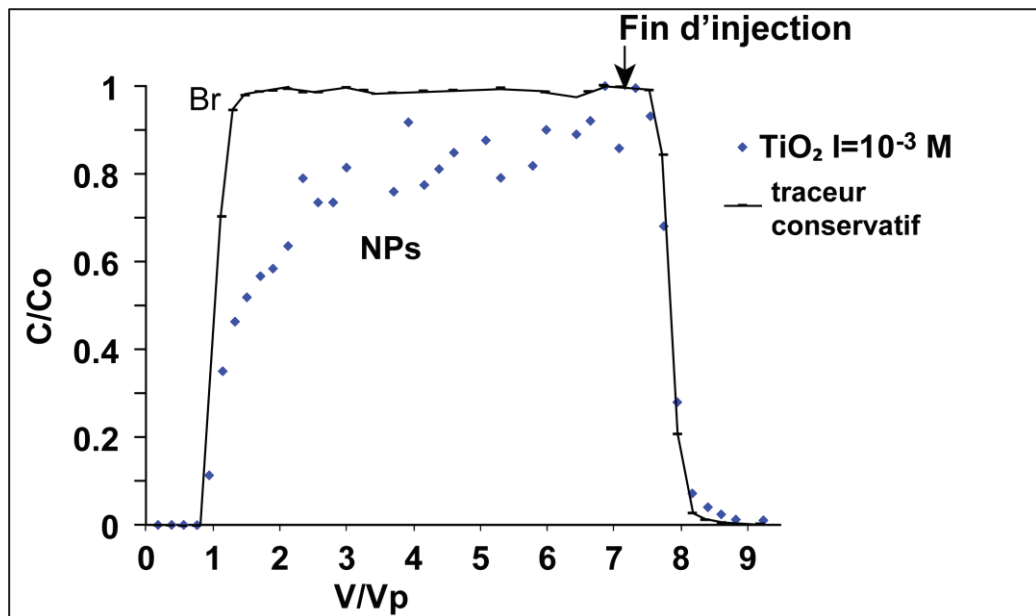
A  $\text{pH}=6.3$ , le potentiel zêta du titane est faible, mais cela ne justifie pas la présence d'un dépôt fort à une force ionique de  $10^{-3}$  M. Pour des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  du dioxyde de titane ( $\text{pH}_{\text{IEP}}=5.5$ ), l'interaction  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  est toujours favorisée par rapport à l'interaction  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Ce dépôt est dû à un effet coopératif de l'agrégation et du ripening. Le taux de dépôt s'accélère avec l'augmentation de la taille de la particule et du coefficient de recouvrement de la surface  $f$ . La contribution des mécanismes physicochimiques (agrégation et ripening) est accompagnée avec le colmatage (mécanisme physique) des petits pores quand la taille des agrégats formés dépasse le  $1\mu\text{m}$ .

Le dépôt devient plus faible lorsque le pH ( $\text{pH}=8$ ) s'éloigne du point isoélectrique du dioxyde de titane ( $\text{pH}>\text{pH}_{\text{IEP}} = 5.5$ ). Le profil observé correspond au mécanisme de blocking car la force ionique est inférieure à la CCC (égale  $4.10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) à  $\text{pH}=8$ . A une fraction de volume  $V/V_p$  proche de 3, le dépôt s'annule ( $C/C_0 = 1$ ). La première couche de dépôt a atteint la saturation. Cela montre que le dépôt à pH égal 3.6 et 6 est dû au ripening (dépôt homogène) ou à l'hétérogénéité des sites de surface. Dans le cas de l'hétérogénéité, les sites de surface n'ont pas tous la même intensité, donc, il y a une partie de ces sites qui devient accessible dans les conditions favorables au dépôt hétérogène.

Nous observons également que la chute de la concentration en NPs à une force ionique de  $4.10^{-2}$  et  $10^{-1}$  s'effectue avant celle du rtaceur inerte et des NPs dans les autres cas (force ionique  $< 4.10^{-2}$  M). Cet effet de décalage a été observé pour des essais à différent flux d'injection à forte force ionique (Shen et al., 2014). Dans ce dernier article, le décalage est observé aussi au début de la courbe de percolation ce qui n'est pas le cas dans la Figure IV-28 car dans les travaux de Solovitch et al. (2010), ils ont utilisé les mêmes vitesses d'injection (flux). Nous pensons que ce décalage des vitesses est lié à l'agrégation qui est favorable pour une force ionique  $I \geq 4.10^{-2}$  M. L'effet de la taille de NPs n'affecte pas la forme de la courbe de percolation (Zhuang et al., 2005). Dans des conditions favorables à l'agrégation, la cinétique d'agrégation suit le mécanisme DLCA (Diffusion-Limited Clusters Aggregation) avec une dimension fractale  $D_f$  de 1.7. La formation des agrégats fractals (moins denses) affecte la vitesse avec laquelle les NPs traversent la colonne. Nous pensons que la formation des

agrégats fractals a accéléré la percolation en augmentant la vitesse de déplacement des NPs par advection (Li et Logan, 2001).

Nous avons également pu profiter des résultats d'essais, faits au BRGM par Ollivier et al dans le cadre de projet TRANSNANO, sur une colonne de longueur 14.5 cm et de diamètre 2.5 cm. La colonne a été remplie avec un sable possédant les mêmes propriétés que celui utilisé pour les expériences rapportées dans l'article de Solovitch et al. (2010). Les NPs d'anatase ont été injectées avec un débit moyen de 20 ml/h et une concentration de NPs de  $6 \text{ mg l}^{-1}$ . Un traceur de bromure a été injecté en même temps que les NPs de dioxyde de titane. Les propriétés du dioxyde de titane (anatase) sont les mêmes que celles du  $\text{TiO}_2$  dans l'article de Solovitch et al. Les conditions chimiques ont été fixées à  $\text{pH}=8$  et  $\text{IS}=10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{CaCl}_2$ ). L'injection des NPs de titane et du bromure (traceur) a été commencée à  $t=0 \text{ min}$  et a été arrêtée à  $t=470 \text{ min}$  (7h50 min) comme montre la Figure IV-29.



D'après la Figure IV-29, la quantité déposée diminue avec le temps jusqu'à la saturation du filtre pour une masse déposée de  $182 \mu\text{g}$  (18.7 %). Ce profil montre que le dépôt homogène est défavorable.

Dans ces essais, la taille des agrégats de NPs à la sortie de la colonne n'a pas été mesurée. A des pHs supérieurs au  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  de  $\text{TiO}_2$ , les interactions  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  sont plus favorables que les interactions  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Le profil de dépôt (Figure IV-29) montre qu'il n'y a pas de dépôt

homogène. Cela est dû à la faible force ionique du milieu, inférieure à la CCC. De plus, cela peut être dû aussi à la faible concentration des NPs injectées ( $C_{NP} = 6$  mg/l). L'effet de la concentration initiale de NPs sur l'agrégation est montré par Allouni et al. (2009). Dans cet article, ils ont comparé les courbes d'agrégation du dioxyde de titane avec trois concentrations initiales de NPs (5, 30 et 50 mg/l). Ces auteurs ont trouvé que l'agrégation est négligeable, dans des conditions favorables, à une concentration de 5 mg/l contrairement au cas avec 30 ou 50 mg/l.

La modélisation de la charge et le potentiel de surface en présence d'un électrolyte asymétrique ( $\text{CaCl}_2$ ) avec notre modèle de complexation nécessite d'introduire quelques modifications (Ohshima, 2010). La comparaison de ces essais avec ceux de Solovitch ne permet pas d'obtenir plus d'information sur les processus impliqués malgré qu'ils aient été faits avec le même type des NPs et de la roche. Dans ces essais, il y a deux paramètres important qui ont été changés : la concentration en NPs et le type de l'électrolyte.

#### IV-8 PERSPECTIVES

Dans le futur, l'amélioration du modèle PPNT1.0 s'effectuera selon plusieurs axes. Parmi eux nous citons :

- l'amélioration de notre approche d'agrégation,
- l'introduction du minimum secondaire et de la remobilisation,
- l'amélioration du couplage avec le code géochimique PhreeqC,
- l'introduction de l'effet électrocinétique,
- la spatialisation du modèle PPNT1.0 à l'échelle macroscopique qui est le but final le plus important.

Ces différents axes sont présentés ci-dessous. Dans le modèle PPNT1.0, l'agrégation est introduite par une approche empirique d'évolution de la taille des NPs en fonction du temps. Cette expression (III-90) a été combinée avec notre modélisation de la phase de réaction avec la théorie DLVO. Dans l'avenir, nous chercherons à quantifier la phase de transfert des NPs dans le fluide à l'échelle mésoscopique en utilisant les expressions des chapitres II (II-3, 7, 8 et 9). Dans ce cadre, nous utilisons les approches de Peukert et al. (2005) et Schwarzer et Peukert (2005). Dans les conditions défavorables à l'agrégation des NPs, le temps de réaction n'est pas négligeable devant le temps de transfert. Le temps d'agrégation est la somme du temps nécessaires à ces deux phases. La complexité d'estimer ce temps peut être évitée en utilisant des relations empiriques comme nous l'avons fait dans cette thèse. Dans le cas du dépôt, cette simplification n'est pas accessible à cause de la complexité et de l'interférence entre les différents mécanismes. Donc, nous sommes obligés de quantifier théoriquement le temps de la phase de réactivité qui a été négligé dans le modèle PPNT1.0.

Le deuxième axe d'amélioration du modèle PPNT1.0 est l'introduction du dépôt dans le minimum secondaire. Dans les conditions défavorables, ce mode de dépôt ne doit pas être négligé. Parmi les travaux choisis pour cette étape, il y a ceux de Shen et al. (2007, 2010) et de Qiu et al. (2012). Ces travaux sont cohérents avec notre modèle car ils ont été développés à l'échelle macroscopique. De plus, la remobilisation due au minimum secondaire sera introduite par les travaux de Ryan et Elimelech (1996) et Torkzaban et al. (2007).

Ensuite, le couplage indirect entre le modèle PNM de transport réactif et le code PhreeqC, conduit à une perte importante d'information dans le modèle final PPNT1.0, car nous ne prenons que les données sur le potentiel zêta et nous perdons toutes les données sur la charge de surface et l'interaction de différents ions avec la surface. La récupération de ces informations dans la prochaine version de modèle PPNT1.0 permettra d'améliorer nos prévisions sur l'hétérogénéité physicochimique.

L'introduction de l'effet électrocinétique se fera à travers le code géochimique PhreeqC. A l'échelle microscopique, le traitement de la charge électrique avec une approche discontinue est plus proche de la réalité et plus facile à réaliser, comme nous avons déjà couplé notre modèle de transport avec un modèle de complexation de surface. Cette approche peut être faite automatiquement avec l'axe précédent dans le cadre général de l'hétérogénéité physicochimique. Nous pensons que cette approche est meilleure que l'approche continue basée sur la théorie de Nernst-Planck qui considère le flux de masse (NPs) comme un flux électrique qui change la charge de surface du filtre. Cette approche est macroscopique (Eulerienne) en comparaison avec notre approche microscopique (Lagrangienne) qui considère l'interaction individuelle d'un site chargé (charge discontinue) avec un ion de la solution. Par contre, les NPs n'interagissent pas avec un site mais elles couvrent une surface de  $d_{NP}^2$  ( $d_{NP}$  est le diamètre de la NP). Cette interaction de la surface avec la NP est faite suivant la théorie DLVO. A l'échelle microscopique, la considération des NPs comme des ions est loin de la réalité car les NPs sont souvent sous forme d'agrégats nanostructures de grosse taille par rapport aux ions.

Finalement, le modèle PPNT1.0 est valable à une échelle de quelque  $mm^3$ . Dans notre modèle, les approches de dépôt et le transport sont fortement liées, car nous utilisons les vitesses locales dans le calcul du dépôt. La spatialisation du dépôt se fait conjointement avec le transport pour éviter de perdre de l'information sur hétérogénéité géométrique (ou d'écoulement). Notre modèle est valable pour des réseaux de  $20^3$  ou  $30^3$  mailles. Si le milieu possède un VER dans cet intervalle de taille, nous pouvons spatialiser les équations de transport par homogénéisation et trouver ainsi les paramètres macroscopiques de transport (coefficient de diffusion, perméabilité, porosité...etc.). Dans ce cadre, les travaux de Raouf

(2010), Skouras et al. (2011), Long et Hilpert (2009), Johnson et al. (2010) et Johnson et Hilpert (2013) sont de grande importance.

## D - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats de modélisation qui ont été partagés en deux parties, la partie microscopique et la partie mésoscopique. Dans la première partie, nous avons présenté les résultats de la modélisation des propriétés électrostatique de surface avec le modèle de complexation de surface. Ce modèle sert à calculer le potentiel zêta et la charge de surface. Le potentiel calculé avec ce modèle est deux fois supérieur au potentiel calculé à partir de la mobilité électrostatique à l'échelle macroscopique. Cela est dû à l'effet de la conductivité de surface qui s'accroît à des tailles nanométriques. Ainsi, les énergies électrostatiques estimées à partir de ces données de potentiel sont plus élevées.

Nous avons montré que la théorie DLVO peut prédire la cinétique d'agrégation des NPs de  $\text{TiO}_2$  si nous lui fournissons les bonnes valeurs de potentiel zêta et la taille effective d'interaction. Dans ce sens, nous avons prouvé que le processus d'agrégation est contrôlé par la taille effective qui dépend de la portée des forces d'interaction DLVO. La même démarche a été suivie pour modéliser la phase de réaction pour le dépôt.

A l'échelle mésoscopique, nous avons étudié les flux de fluide dans le réseau de pores. La résolution de l'équation de Stokes, nous a permis de déterminer le champ de vitesses dans notre réseau. Le calcul du coefficient de filtration avec ces vitesses locales a montré que les approches basées sur l'homogénéisation surestiment le taux de dépôt. En plus, le calcul de coefficient de filtration local, à l'échelle du pore, permet de traiter le problème d'hétérogénéité. D'autre côté, nous avons modélisé la compétition entre les différents modes de dépôt (homogène et hétérogène) ce qui permet de prédire les différentes cinétiques de dépôt (Blocking et Ripening) suivant la compétition entre les interactions DLVO et la fonction de recouvrement de la surface.

L'étude de l'interaction entre le dépôt et le transport est d'un intérêt capital dans le cas d'hétérogénéité géométrique du réseau. Bien que le dépôt dans les jonctions porales représente une faible portion du dépôt total, son effet sur la perméabilité représente la totalité de l'interaction transport-dépôt.

Dans cette étude, nous avons montré que l'augmentation de la taille de NP, par agrégation, conduit à la baisse du taux de dépôt jusqu'à ce que la taille dépasse le point critique CPZ ( $\approx 0.6$

$\mu\text{m}$ ), et à partir de cette taille l'effet d'agrégation s'inverse. Cela est dû au changement de mécanismes dominants dans la phase de transfert. A partir de cette taille, l'effet de la diffusion devient négligeable devant les mécanismes de sédimentation et d'interception. D'un autre côté, l'effet de l'agrégation sur la phase de la réaction reste mal connu. Lin et Wiesner, (2012) considèrent que l'agrégation n'affecte pas l'énergie d'interaction qui est contrôlée par la taille de NP primaire. Nous considérons, dans ce travail, que l'énergie d'interaction est contrôlée par la taille effective qui correspond à la taille équivalente des NPs primaires dans l'agrégat soumis au champ des forces DLVO. La portée de ces forces correspond à l'épaisseur de la double couche. Ainsi, nous considérons que la taille effective est variable en fonction des conditions physicochimique de milieu (le pH et la force ionique) d'un côté, et d'autre côté de la position d'approchement entre les deux agrégats i.e. la structure d'agrégation (ouvert avec  $D_f=1.7$  ou fermé avec  $D_f=2.1$ ).

En présence de tous les processus, le système est contrôlé par les modes de couplage coopératifs et compétitifs, plus compliqués que de simples effets additifs et soustractifs. La compréhension de ces modes de couplage permet d'interpréter les résultats sur les colonnes d'élution à l'échelle macroscopique avec l'effet de certains paramètres tels que la taille de particules ou la vitesse de fluide à l'échelle macroscopique.

## Chapitre V : Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est focalisé sur la compréhension des mécanismes de transport réactif des nanoparticules dans un milieu poreux saturé en eau. L'objectif général était de répondre à certaines questions autour de la possibilité d'extrapolation des théories classiques (ex. théorie DLVO, CFT), développées pour l'étude de transport-réactif des particules colloïdales, sur la gamme des particules nanométriques. Ces deux théories sont basées sur plusieurs hypothèses et approches théoriques et leur mode de couplage diffère d'un auteur à autre. Pour réduire l'écart entre les résultats de la prédiction faite à l'aide de ces théories et les résultats de l'expérimentation, la majorité des études faites dans ce domaine propose des versions améliorées de ces théories comme la théorie XDLVO ou des cinétiques non-linéaires pour la CFT. D'autres études proposent de remplacer complètement ces théories par d'autres comme la théorie Brønsted ou celle de Maxwell notamment pour les interactions. Nous pensons que l'affinage des hypothèses faites dans ces théories, peut améliorer notre compréhension de ces processus même si ces améliorations ne permettront sans doute pas de réduire l'écart ou le désaccord entre la théorie et l'expérimentation. En effet, la question fondamentale ne concerne pas la capacité de ces théories à décrire le transfert réactif des nanoparticules (NPs) mais la manière de procéder pour assurer la cohérence globale des couplages entre les différents processus. Le cœur du problème est ainsi lié la prise en compte des actions combinées (coopératifs ou concurrents) de plusieurs processus (agrégation – dépôt – transport) qui possèdent différentes échelles propres d'espace et de temps, et qui se manifestent à l'échelle macroscopique. Pour simplifier l'étude et la modélisation de ce problème, nous avons décrit chaque processus séparément à son échelle propre, ensuite, nous avons tenté le couplage de ces processus. Il est à noter que notre étude est faite sur deux échelles de taille (microscopique et mésoscopique).

A l'échelle *microscopique* ou d'interface, nous avons analysé l'interaction électrochimique entre la phase solide chargée à sa surface et la solution électrolytique avec le modèle de complexation de surface. La caractérisation de la charge de surface et du potentiel zêta nous permet de quantifier les interactions électrostatiques entre les surfaces chargées de la phase solide (NP ou roche). La dynamique de cette interaction est étudiée à l'aide de trois approches : i) à potentiel électrique constant (CPA), à charge constante (CCA) et avec la supposition linéaire (LSA). Comme ces trois approches ne prennent pas en compte le problème de recouvrement des interfaces à une très petite distance d'approche, nous avons introduit une distance d'exclusion qui représente la distance minimale d'approche de notre modèle. Les interactions électrostatiques (EDL) couplées aux interactions de Van der Waals (VDW) génèrent l'énergie totale d'interaction suivant la théorie DLVO. Cette théorie a été testée avec deux approches de conversion, l'approche de Derjaguin (DA) et l'approche d'intégration



élémentaire de la surface (SEI). La différence entre ces deux approches peut être compensée lors du couplage avec les approches d'interaction électrostatique (CPA, CCA et LSA).

A l'échelle mésoscopique, nous avons travaillé sur l'écoulement de fluide à l'échelle du pore. Nous avons utilisé un modèle de réseau de pores (PNM) pour suivre l'évolution des paramètres hydrodynamiques (porosité, perméabilité, diffusivité, etc.) à l'échelle des pores. La détermination de la vitesse locale dans les pores et dans les jonctions porales nous permet d'estimer les dépôts locaux dans ces derniers. Le calcul des paramètres locaux comme la vitesse et le taux de dépôt permet de traiter le problème d'hétérogénéité à l'échelle porale. Ensuite, nous avons démontré que le calcul des dépôts des NPs à l'aide de l'approche d'homogénéisation à une échelle supérieure surestime la quantité de ces dépôts. Nous avons traité également le problème de compétition entre les deux types de dépôt (hétérogène et homogène). Notre approche permet de reproduire les scénarios de « *blocking* » et de « *ripening* » en fonction des conditions physicochimiques (pH et force ionique) du milieu. Le modèle PhreeqC Pore Network Transport (PPNT1.0) permet de prédire ces scénarios en se basant sur le calcul des énergies d'interaction NPs-NPs et NPs-Roche [ $\text{TiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ] et en intégrant les données estimées par le modèle de complexation de surface développé. Les résultats de ces modélisations montrent que cette approche permet de simuler l'évolution spatio-temporelle des dépôts et le taux de couverture de la surface de filtre.

Finalement, nous avons intégré les différentes interactions entre les trois processus (agrégation – dépôt – transport) couplés. L'interaction mutuelle entre ces processus ne peut pas être négligée, elle peut justifier le changement drastique des propriétés de transport du système après un certain temps. Ce changement est dû à la présence des relations non linéaires en fonction de la taille de la NP, et ainsi la présence d'une taille critique à partir de laquelle l'effet d'agrégation peut s'inverser après un certain temps. Ces observations montrent que l'étude de la dynamique ou de l'histoire du système de transfert réactif ne peut être réalisée sans l'introduction de trois phénomènes :

- i) la compétition entre les modes de dépôt,
- ii) l'hétérogénéité,
- iii) l'interaction entre les trois processus fondamentaux (agrégation – dépôt – transport) contrôlant le devenir des nanoparticules dans les environnements aqueux.

L'utilisation du modèle de réseau de pores permet de spatialiser les processus de transport et de dépôt de l'échelle des pores (quelques micromètres) à l'échelle de quelques millimètres.

La connaissance acquise sur les différents processus aux échelles précédentes est utilisée pour essayer d'interpréter certains résultats expérimentaux obtenus par d'autres chercheurs à l'échelle d'une colonne d'élution. A cette échelle, les effets d'interactions coopératives et

compétitives entre les différents processus, présentés à l'échelle mésoscopique, contrôlent le comportement du milieu poreux. Les modes de couplage sont plus compliqués qu'un simple effet additif ou soustractif. La compréhension du mode de couplage à l'échelle d'une colonne nécessite le passage par l'échelle mésoscopique. L'effet de ce couplage dépend de l'échelle de temps choisi pour l'étude. Le système présente plusieurs scénarios selon les intersections entre les zones favorables ou défavorables à l'agrégation et le dépôt homogène d'un côté et ceux de dépôt hétérogène de l'autre côté.

Ce travail a permis d'améliorer notre compréhension des mécanismes impliqués dans le transport réactif des NPs en milieu poreux saturé. Grâce à l'analyse théorique et les tentatives de couplage entre processus entamées lors des travaux de cette thèse, nous avons réussi à reformuler les questions fondamentales posées au début de cette thèse. En effet, les principaux verrous ne se limitent pas à l'étude des processus séparément en validant des théories à des échelles propres et adéquates mais ils sont étendus à la maîtrise de la cohérence globale entre les différentes approches lors des couplages entre processus. Cette cohérence nécessite la maîtrise des changements d'échelles (étude multi-échelles) qui permet la simplification du problème du point de vue théorique et numérique tout en gardant l'intégrité des mécanismes fondamentaux de « grande portée ». La comparaison des résultats de la modélisation avec les données expérimentales permet de vérifier la pertinence des couplages, des changements d'échelles et des hypothèses adoptées. Elle permet également d'ajuster, le cas échéant, certains paramètres spécifiques (surface d'échange, ...).

Comme perspective à ce travail, il est suggéré de poursuivre l'amélioration du couplage avec le code géochimique et l'introduction des aspects d'hétérogénéité et de la remobilisation des nanoparticules à court terme. A long terme, la spatialisation du modèle à l'échelle macroscopique fournira sans doute une meilleure appréciation des modes de couplage entre les différents processus. Côté expérimentation, nous proposons des essais qui permettront de mettre en évidence l'effet de la concentration des NPs sur les différents processus. Dans ces essais, le choix des conditions physiques et physico-chimiques (nature des solutés, conditions de pH, force ionique, teneurs en composés organiques, taille des nanoparticules, etc.) permettra la compréhension des différents processus et facilitera par la suite les modes de couplage entre processus à l'échelle d'une colonne réactive. Enfin, c'est seulement après ces efforts qu'il sera possible d'envisager l'application de ce genre d'approches et des environnements naturels et/ou industriels saturés et non saturés en eau.

« Je ne sais ce que j'ai pu paraître aux yeux du monde, mais à mes yeux il me semble que je n'ai été qu'un enfant jouant sur le rivage, heureux de trouver de temps à autre, un galet plus lisse ou un coquillage plus beau que les autres, alors que le grand océan de la vérité s'étendait devant moi, encore inexploré. »

Isaac Newton

## Bibliographie



- Abdussamie N. (2010) Navier-Stokes solutions for flow and transport in realistic porous media. COMSOL, Conference 2010 Boston.
- Adachi Y. (1995) Dynamic aspects of coagulation and flocculation. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 56, 1-31.
- Aiken III J. D., Finke R. G. (1999) A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Catalysis. A: Chem.* 145, 1-44.
- Aiken III J. D., Lin Y., Finke R. G. (1996) A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  stabilized Ir(0)  $\sim_{300}$  nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Chemical.* 114, 29-51.
- Alain O. M. (2008) *Les Nanoparticules*. Avis du Conseil économique et social.
- Alivisatos A. P. (1996a) Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100, 13226-13239.
- Alivisatos A. P. (1996b) Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science, New Series.* 271(5251), 933-937.
- Almquist C. B. and Biswas P. (2002) Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO<sub>2</sub> on its photoactivity. *J. Catalysis.* 212, 145-156.
- Allouni Z. E., Cimpan M. R., Høi P.J., Skodvin T. and Gjerdet N. R. (2009) Agglomeration and sedimentation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in cell culture medium. *Colloid. Surf. B: Biointerfaces* 68, 83-87.
- Al-Raoush R., Thompson K. and Willson C. S. (2003) Comparison of network generation techniques for unconsolidated porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 1687-1700.
- Auffan M. (2007) *Nanoparticules d'oxydes métalliques : relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques*. PhD. Université Paul Cézanne.

Auffan M., Rose J., Proux O., Borschneck D., Masion A., Chaurand P., Hazemann J. L., Chaneac C, Jolivet J. P., Wiesner M. R., Geen A. V., and Bottero J. Y. (2008) Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity. *Langmuir*. 24, 3215-3222.

Auffan M., Rose J., Bottero J. Y., Lowry G. V., Jolivet J. P. and Wiesner M. R. (2009) towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *nature nanotechnology*. 4, 634-641.

Auset M. and Keller A. A. (2006) Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels. *Water Resour. Res.* 42, 1-9.

## B

Baalousha M. (2009) Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci. Env.* 407, 2093-2101.

Bartlett P. and Pusey P. N. (1993) Freezing of binary mixtures of hard-sphere colloids. *Physica A*. 194, 415-423.

Bedrikovetsky P., Marchesin D., Shecaira F., Souza A.L., Milanez P.V. and Rezende E. (2001) Characterisation of deep bed filtration system from laboratory pressure drop measurements. *J. Petrol. Sci. & Eng.* 32. 167-177.

Behrens S. H. and Borkovec M. (1999)a Exact Poisson-Boltzmann solution for the interaction of dissimilar charge-regulating surfaces. *Phy. Review. E.* 60:6, 7040-7048.

Behrens S. H. and Borkovec M. (1999)b Electrostatic Interaction of Colloidal Surfaces with Variable Charge. *J. Phys. Chem. B*, 103, 2918-2928.

Behrens S. H., Christl D. I., Emmerzael R., Schurtenberger P. and Borkovec M. (2000) Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles: Experiments versus DLVO theory. *Langmuir*. 16, 2566-2575.

Bell G. M. and Peterson G. C. (1972) Calculation of the Electric Double-Layer Force Between Unlike Spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 41(3), 542-566.

- Bell G. M., Levine S. and McCartney L. N. (1970) Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 33(3), 335-359.
- Beller M., Fischer H., Kihlein K., Reisinger C. P. and Herrmann W.A. (1996) First palladium-catalyzed Heck reactions with efficient colloidal catalyst Systems. *J. Organometallic Chem.* 520, 257-259.
- Benchabane A. (2006) Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. PhD. Université Louis Pasteur - Strasbourg I.
- Benedicto A., Missana T. and Degueldre C. (2013) Predictions of TiO<sub>2</sub>-driven migration of Se(IV) based on an integrated study of TiO<sub>2</sub> colloid stability and Se(IV) surface adsorption. *Sci. Total Env.* 449, 214-222.
- Bhatt I. and Tripathi B. N. (2011) Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere.* 82, 308-317.
- Bhattacharjee S. and Elimelech M. (1997) Surface Element Integration: A novel technique for evaluation of DLVO interaction between a particle and a flat plate. *J. Colloid Interf. Sci.* 193, 273–285.
- Bhattacharjee S., Elimelech M. and Borkovec M. (1998a) DLVO Interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguin's approximation. *Croatica Chemica Acta.* 71(4), 883-903.
- Bhattacharjee S., Ko C. H. and Elimelech M. (1998b) DLVO Interaction between Rough Surfaces. *Langmuir.* 14, 3365-3375.
- Billaud P. (2006) Propriétés Optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles. PhD. Université Lyon 1.
- Borghi F., Vyas V., Podesta A. and Milani P. (2013) Nanoscale Roughness and Morphology Affect the IsoElectric Point of Titania Surfaces. *PLoS One*, 8, e68655.
- Bottero J. Y., Arnaud M., Villéras F., Michot L. J., De Donato P. and François M. (1993) Surface and Textural Heterogeneity of Fresh Hydrous Ferric Oxides in Water and in the Dry State. *J. Colloid Interface Sci.* 159, 45-52.

- Bourikas K., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (2001) Ion Pair Formation and Primary Charging Behavior of Titanium Oxide (Anatase and Rutile). *Langmuir*. 17, 749-756.
- Bourikas K., Kordulis C. and Lycourghiotis A. (2006) How metal (hydr)oxides are protonated in aqueous media: The (n + 1) rule and the role of the interfacial potential. *J. Colloid Interf Sci.* 296, 389-395.
- Bradford S. A. and Bettahar M. (2006) Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media. *J. cont. Hydrol.* 82, 99-117.
- Bradford S. A., Simunek J., Bettahar M., Van Genuchten M. Th. and Yates S. (2003) Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2242-2250.
- Bradford S. A., Yates S. R., Bettahar M. and Simunek J. (2002) Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resour. Res.* 38(12), 1327.
- Brant J., Labille J., Bottero J. Y. and Wiesner M. R. (2007) Nanoparticle transport, aggregation, and deposition. p231-294.
- Bronikowski M. J., Willis P. A., Colbert D. T., Smith K. A. and Smalley R. E. (2001) Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 19(4), 1800-1805.
- Bruchez M. Jr., Moronne M., Gin P. and Weiss S., Alivisatos, A. P. (1998) Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*. 281, 2013-2016.
- Brunner T. J., Wick P, Manser P, Spohn P, Grass R., Limbach L., Brunink A. and Stark W. J. (2006) In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: Comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4374-4381.
- Buettner K. M., Rinciog C. I., Mylon S. E. (2010) Aggregation kinetics of cerium oxide nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 366, 74-79.
- Buffat Ph. and Borel J. P. (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A.* 13(6), 2287-2298.

Burda C., Chen X., Narayanan R. and El-Sayed M. A. (2005) Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. Chem. R. 105, 1025-1102.

Byrd T. L. and Walz J. Y. (2005) Interaction force profiles between cryptosporidium parvum Oocysts and Silica Surfaces. Environ. Sci. Technol. 39, 9574-9582.

## C

Carnie S.L., Chan D.Y.C., Stankovich J. (1994) Computation of forces between spheroidal colloid particles: Nonlinear Poisson-boltzmann theory. J. Colloid Interf Sci. 165, 116-128.

ChemE (2009) Intermolecular and Surface Forces. ChemE 554/ove. 1-18.

Chen Z., Huan G. and Ma Y. (2006) Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media. p10-21.

Ciuculescu E. D. (2007) Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquillé. PhD. Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Combaret N. (2012) Construction d'un modèle de réseau de pores à partir d'une image 3D pour l'estimation de la perméabilité. PhD. Université Bordeaux 1.

Cremel S. (2007) Contribution à l'étude des interactions ions6surfaces : Application aux systèmes Se (IV), Se(VI), U(VI) sur TiO<sub>2</sub> rutile et Eu(III) sur dickite. PhD, Université Henri Poincaré, Nancy-I.

## D

Davis J. A., James R. O. and Leckie J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. J. Colloid Interface Sci. 63(3), 488-499.

Devi L. G. and Kavitha R. (2013) A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. App. Catalysis B: Env. 140-141, 559-587.

De Marsily G. (2004) cours d'hydrogéologie. PhD. Université Paris VI. 11-17.

Di Marco M., Guilbert I., Port M., Robic C., Couvreur P. and Dubernet C. (2007) Colloidal stability of ultrasmall superparamagnetic iron oxide (USPIO) particles with different coatings. Int J Pharm. 331, 197-203.



Dos Santos Nicolau Esteves A. A. (2007) Etude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium. PhD. Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Dukhin S. S. and Lyklema J. (1987) Dynamics of Colloid Particle Interaction. *Langmuir*. 3, 94-98.

Durin B. (2006) transfert et transport colloïdal de polluantes métalliques. PhD. Université de Nante.

## E

Elimelech M. (1994) Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulation, numerical solution, and simulations. *Sep. Technol.* 4, 186-212.

Elimelech M. and O'Melia C. R. (1990) Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers. *Langmuir*. 6(6), 1153-1163.

Elimelech M., Gregory J., Jia X. and Williams R. A. (1995) Particle deposition & aggregation: Measurement, Modelling and Simulation. Elsevier.

Elimelech M., Nagai M., Ko C. H. and Ryan J. (2000) Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2143-2148.

Emerich D. F. and Thanos C. G. (2006) The pinpoint promise of nanoparticle-based drug delivery and molecular diagnosis. *Bio Eng.* 23, 171-184.

## F

Fanny d'Orlyé (2008) Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques: distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif. PhD, Université Pierre et Marie Curie.

Feigenbaum D., Nsamirizi A. and Sinclair-Desgagné B. (2004) Les nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels. CIRANO-Montréal. s-44.

Fekete D. L., Prabhu, J. Adin Mann, Jr., and J. Adin Mann, I11 (1984) A Formulation of the Short-Range Repulsion between Spherical Colloidal Particles. *J. Phys. Chem.* 88, 5735-5739.

Frens G. and Overbeek J. TH. G. (1972) Repeptization and the theory of electrostatic colloids. *J. Colloid Interf Sci.* 38(2), 376-387.

Frimmel F. H., Kammer F. and Flemming H. C. (2007) Colloidal transport in porous media. Springer. p119-141.

## G

Gennes P.G. (1987) Polymers at an interface; A simplified view. *Adv Colloid Interf Sci.* 27, 189-209.

Gilbert B., Zhang H., Huang F. and Banfield J. F. (2004) Analysis and simulation of the structure of nanoparticles that undergo a surface-driven structural transformation. *J. chem phys.* 120(24), 11785-11795.

Geremew T. T. (2012) Physicochemical fate of engineered metallic nanoparticles in aquatic environments. PhD Ghent university.

Goren S. L. (1979) The Hydrodynamic Force Resisting the Approach of a Sphere to a Plane Permeable Wall. *J. Colloid Interf Sci.* 69(1), 78-85.

Goutayer M. (2008) Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo. PhD. Université Pierre et Marie Curie.

Gregory J. (1975) Interaction of unequal double layers at constant charge. *J. Colloid Interf Sci.* 51(1), 44-51.

Gregory J. (1981) Approximate expressions for retarded van der waals interaction. *J. Colloid Interf Sci.* 83(1), 138-145.

Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K. and Sticher H. (1996) Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A Laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3118-3123.

Grolimund D., Elimelech M. and Borkovec M. (2001) Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 191, 179-188.

Grover I. S., Singh S. and Pal B. (2013) The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures of different shapes. *App. Surf. Sci.* 280, 366-372.

Gupta A. K. and Gupta M. (2005) Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *R. Biomat.* 26, 3995-4021.

Guzman K. A. D., Finnegan M. P. and Banfield J. F. (2006) Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7688-7693.

## H

Hahn M. W. and O' Melia C. R. (2004) Deposition and reentrainment of brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: Some concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.* 38, 210-220.

Hahn M. W., Abadzic D. and O'Melia C. R. (2004) Aquasols: On the Role of Secondary Minima. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5915-5924.

Hamaker H. C. (1937) The London--Van Der Waals attraction between spherical particles. *Phys* IV. 10, 1058-1072.

Hayes K. F., Papelis C. and Leckie J. O. (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interf Sci.* 125(2), 717-726.

Helmig R. Flemisch B., Wolff M., Ebigbo A. and Class H. (2013) Model coupling for multiphase flow in porous media. *Adv. Wat. Res.* 51, 52-66.

Henry C. R. (2000) Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. *App Surf Sci.* 164, 252-259.

Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (1996) A Surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interf Sci.* 179, 488-508.

Hiemstra T. and Van Riemsdijk W.H. (1991) Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr ) oxides. *colloids Surf.* 59, 7-25.

Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H. and Bolt G. H. (1989) Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution Interface of (hydr)oxides: A new approach : model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interf Sci.* 133(1), 91-104.

Hochella M F. (2002) There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry. *GCA*, Vol. 66(5), 735-743.

Hoek E. M.V. and Agarwal G. K. (2006) Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *J. Colloid Interf Sci.* 298, 50-58.

Hogg R., Healy T. W. and Fuerstenau D. W. (1966) Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.* 62, 1638-1651.

Holmberg J. P., Ahlberg E., Bergenholtz J., Hassellöv M. and Abbas Z. (2013) Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. *J. Colloid Interf. Sci.* 407, 168-176.

Honig E. P., Roeberson G. J. and Wiersema P. H. (1971) Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids. *J. Colloid Interf Sci.* 36(1), 97-109.

Horgue P. (2012) Modélisation multi-échelle d'un écoulement gaz-liquide dans un lit fixe de particules. PhD. INP Toulouse.

Hotze E. M., Phenrat T, and Lowry G. V. (2010) Nanoparticle aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *J. Environ. Qual.* 39, 1909–1924.

Hristozov D. and Malsch I. (2009) Hazards and risks of engineered nanoparticles for the environment and human health. *Sustainability.* 1, 1161-1194.

Hu J. D., Zevi Y., Kou X. M., Xiao J., Wang X. J. and Jin Y. (2010) Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Sci Total Env.* 408, 3477-3489.

Hullmann A. (2006) The economic development of nanotechnology - An indicators based analysis. *Nano S&T - Conv Sci & Tech.*

Hunter R. J. (1981) *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications.* Academic Press, New York. 33, 386 p.

## I

Inturi S. N. R., Boningari T., Suidan M. and Smirniotis P. G. (2014) Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>. *App. Catalysis B: Env.* 144, 333-342.

Israelachvili J. (1992) *Intermolecular and surface forces.* second edition, Academic Press London.

Israelachvili J. N. and Ninham B. W. (1977) Intermolecular Forces, the long and short of it. *J. Colloid Interf Sci.* 58(1), 14-25.

## J

Jegatheesan V. and Vigneswaran S. (2007) Mathematical modelling of deep bed filtration.

Johnson P. R., Sun N. and Elimelech M. (1996) Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3284-3293.

Johnson W. P. and Hilpert M. (2013) Upscaling colloid transport and retention under unfavorable conditions: Linking mass transfer to pore and grain topology. *Water Resour. Res.* 49, 5328-5341.

Johnson W. P., Li X. and Yal G. (2007b) Colloid retention in porous media: Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1279-1287.

Johnson W. P., Li X. and Yal G. (2007SI) Supporting information for: Colloid retention in porous media: mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation.

Johnson W. P., Pazmino E., and Ma H. (2010) Direct observations of colloid retention in granular media in the presence of energy barriers and pitfalls of inferring mechanisms from indirect observations, *Water Res.*, 44(4), 1158-1169.

Johnson W. P., Tong M. and Li X. (2007a) On colloid retention in saturated porous media in the presence of energy barriers: The failure of  $\alpha$ , and opportunities to predict  $\eta$ . *Water Resour. Res.* 43, 1-10.

Josko I. and Oleszczuk P. (2013) Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO<sub>2</sub> and Ni nanoparticles phytotoxicity. *Chemosphere.* 92, 91-99.

Ju-Nam Y. and Lead J. R. (2008) Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci. Total Environ.* 400, 396-414.

## K

Karanikolos G. N., Alexandridis P., Itskos G., Petrou A. and Mountziaris T. J. (2004) Synthesis and size control of luminescent ZnSe nanocrystals by a microemulsion-gas contacting technique. *Langmuir.* 20, 550-553.

- Karlsson H. L., Cronholm P., Gustafsson J. and Moller L. (2008) Copper oxide nanoparticles are highly toxic: A Comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chem. Res. Toxicol.* 21, 1726-1732.
- Keller A. A., Wang H., Zhou D., Lenihan H. S., Cherr G., Cardinale B. J., Miller R. and Ji Z. (2010) Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1962-1967.
- Kihira H. and Matijevic E. (1992) An Assessment of heterocoagulation theories. *Advances in Colloid Interf Sci.* 42, 1-31.
- Kinsinger N. M., Dudchenko A., Wong A. and Kisailus D. (2013) Synergistic effect of pH and phase in a nanocrystalline titania photocatalyst. *Appl. Mater. Interf.* 5, 6247-6254.
- Krahne R., Morello G., Figuerola A., George C., Deka S. and Manna L. (2011) Physical properties of elongated inorganic nanoparticles. *Phys. Rep.* 501, 75-221.
- Kruis F. E., Fissan H. and Peled A. (1998) Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications A Review. *J. Aerosol Sci.* 29(5/6), 511-535.
- Kwok K. S. and Ellenbogen J. C. (2002) Moletronics: future electronics. *Defense Advanced Research Projects Agency.* 28-37.

## L

- Landkamer L. L., Harvey R. W., Scheibe T. D. and Ryan J. N. (2013) Colloid transport in saturated porous media: Elimination of attachment efficiency in a new colloid transport model. *Water Resour. Res.* 49, 2952-2965.
- Lanone S., Boczkowski J. (2010) Les sources de nanoparticules. *Revue française d'allergologie.* 50, 211-213.
- Larson I., Drummond C.J., Chan D.Y.C. and Grieser F. (1993) Direct Force Measurements between TiO<sub>2</sub> Surfaces *J. Am. Chem. Soc.* 115, 11885-11890.
- Lattuada M. and Morbidelli M. (2011) Effect of repulsive interactions on the rate of doublet formation of colloidal nanoparticles in the presence of convective transport. *J. Colloid. Interf. Sci.* 355, 42-53.
- Leckband B. and Israelachvili J. (2001) Intermolecular forces in biology. *Quarterly R. Biophys.* 34(2), 105-267.

- Leij F. J., Toride N. and van Genuchten M. Th. (1993) Analytical solutions for non-equilibrium solute transport in three-dimensional porous media. *J. Hydrol.*, 151, 193-228.
- Leroy P., Tournassat C. and Bizi M. (2011) Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Colloid Interf Sci.* 356, 442-453.
- Leroy P., Devau N., Revil A. and Bizi M. (2013) Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. *J. Colloid. Interf. Sci.* 410, 81-93.
- Li L., Peters C. A. and Celia M. A. (2007) Applicability of averaged concentrations in determining geochemical reaction rates in heterogeneous porous media. *Am. J. Sci.* 307, 1146-1166.
- Li X. Y. and Logan B. E. (2001) Permeability of fractal aggregates. *Wat. Res.* 35, 14, 3373-3380.
- Lin S and Wiesner M. R. (2012) Deposition of aggregated nanoparticles - A theoretical and experimental study on the effect of aggregation state on the affinity between nanoparticles and a collector surface. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13270-13277.
- Lin W., Huang Y. W., Zhou X. D. and Ma Y. (2006) Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *Inter J. Tox.* 25, 451-457.
- Lin X. M. and Samia A. C.S. (2006) Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *J. Magnetism & Magnetic Mat.* 305, 100-109.
- Lindquist W. B., Venkatarangan A., Dunsmuir J. and Wong T. F. (2000) Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones, *J. Geophys. Res.*, 105(B9), 21,509-21,527.
- Link S. and El-Sayed M. A. (2000) Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *R. PhysChem.* 19(3), 409-453.
- Liu H. H., Surawanvijit S., Rallo R., Orkoulas G. and Cohen Y. (2011) Analysis of nanoparticle agglomeration in aqueous suspensions via constant-number monte carlo simulation. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9284-9292.

- Liu X., Wazne M., Christodoulatos C. and Jasinkiewicz K. L. (2009) Aggregation and deposition behavior of boron nanoparticles in porous media. *J. Colloid. Interf. Sci.* 330, 90-96.
- Logan B. E., Jewett D. G., Arnold R. G., Bouwer E. J. and O'Melias C. R. (1995) Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.* 121, 869-873.
- Long W. and Hilpert M. (2009) A correlation for the collector efficiency of brownian particles in clean-bed filtration in sphere packings by a lattice-boltzmann method. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4419-4424.
- Loosli F., Le Coustumer P. and Stoll S. (2014) Effect of natural organic matter on the disagglomeration of manufactured TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environ. Sci. Nano.* DOI: 10.1039/c3en00061c.
- Lopez-Leon T., Jodar-Reyes A. B., Bastos-Gonzalez D. and Ortega-Vinuesa J. L. (2003) Hofmeister Effects in the Stability and Electrophoretic Mobility of Polystyrene Latex Particles. *J. Phys. Chem. B.* 107, 5696-5708.
- Lopez-Serrano A., Olivas R. M., Landaluze J. S. and Camara C. (2014) Nanoparticles: A global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Anal. Methods.* 6, 38-56.
- Lucas I. (2007) Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées : Phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique Transfert électronique en milieu colloïdal. PhD.Université Paris VI.
- Lyklema J. (1991) *Fundamentals of Interface and Colloid Science.* Academic Press, New. York, vol. 1.
- Lyklema J. (2003) Electrokinetics after Smoluchowski. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 222, 5-14.
- Lyklema J. and Minor M. (1998) On surface conduction and its role in electrokinetics. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 140, 33-41.

## M

- Ma H., Pedel J., Fife P., and Johnson W. P. (2009) Supporting information for: Hemispheres-in-cell geometry to predict colloid deposition in porous media. *Environ. Sci. Technol.*



Marhaba S. (2006) Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques. PhD. Université Lyon I.

Marmur A. (1979) A kinetic theory approach to primary and secondary minimum coagulations and their combination. *J. Colloid. Interf. Sci.* 72(1), 41-48.

Messina F., Icardi M., Marchisio D. and Sethi R. (2012) Microscale simulation of nanoparticles transport in porous media for groundwater remediation. The 2012 COMSOL Conference in Milan.

Molina-Bolivar J. A. and Ortega-Vinuesa J. L. (1999) How proteins stabilize colloidal particles by means of hydration forces. *Langmuir*. 15, 2644-2653.

Molina-Bolivar J.A., Galisteo-Gonzalez F. and Hidalgo-Alvarez R. (2001) Specific cation adsorption on protein-covered particles and its influence on colloidal stability. *Colloids & Surf B: Biointerf.* 21, 125-135.

Molina-Bolivar J.A., Galisteo-Gonzalez F. and Hidalgo-Alvarez R. (1999) The role played by hydration forces in the stability of protein-coated particles: non-classical DLVO behavior. *Colloids & Surf B: Biointerf.* 14, 3-17.

Moreno M. (2006) Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre. PhD. Ecole des Mines de Paris.

Mori K. (2005) Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis. *KONA*. 23, 205-214.

Mudunkotuwa I. A. (2013) Engineered metal based nanomaterials in aqueous environments: interactions, transformations and implications. PhD diss., University of Iowa, 2013.

Murray C. B. and Kagan C. R. (2000) Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545-610.

Myers D. (1999) Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications. (Second Edition), John Wiley & Sons.

## N

Nelson K. E. and 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.

Nelson K. E. and Ginn T. R. (2011) New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions. *Wat. Resour. Res.* 47, 1-17.

Nicolas M. (2003) *Ecoulements dans les milieux poreux*. Université de Provence, Marseille. DEA. Rapport. 1-34.

Nielsen D. R., Van Genuchten M. Th. and Biggar J. W. (1986) Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.* 22(9), 89-108.

Nomikos G. N., Panagiotopoulou P., Kondarides D. I. and Verykios X. E. (2014) Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. *App. Catalysis B: Env.* 146, 249-257.

Nowack B. and Bucheli T. D. (2007) Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Env pol.* 150, 5-22.

## O

Oberdörster G., Oberdörster E. and Oberdörster J (2005) Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. 113(7), 823-839.

Ohshima H. (2010) *Biophysical chemistry of biointerfaces*, Wiley, Hoboken, NJ, USA.

Ohshima H., Chain D. Y. C., Healy T. W. and White L. R. (1983) Improvement on the Hogg-Healy-Fuerstenau Formulas for the Interaction of Dissimilar Double Layers. *J. Colloid Interf Sci.* 92(1), 232-242.

Ojha C. S. P. and Graham N. J. D. (2000) Numerical assessment filtration equations. *Environ. Eng. Res.* 5, 11-21.

Ostiguy C., Lapointe G., Ménard L., Cloutier Y., Trottier M., Michel Boutin M., Antoun M. and Normand C. (2006) *Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail*. IRSST.

Overbeek J. T. G. (1990) The role of energy and entropy in the electrical double layer. *Colloid Surf.* 51, 61-75.

## P

Panagiotou G. D., Petsi T., Bourikas K., Garoufalidis C. S., Tsevis A., Spanos N., Kordulis C. and Lycourghiotis A. (2008) Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its

- interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *A. Colloid and Interf Sci.* 142, 20-42.
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep.* P 312.
- Parsegian A. (2006) Van der Waals forces for geeks, geckos, and grad students. *Laboratory of Physical and Structural Biology*. <http://online.itp.ucsb.edu/online/collog/parsegian1>
- Pauling L. (1992) The Principles determining the structure of complex ionic crystals. *California Institut of Technology*. 51(192), 1010-1026.
- Pelley A. J. and Tufenkji N. (2008) Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nanoand microscale latex particles in saturated porous media. *J. Colloid Interf Sci.* 321, 74-83.
- Pereira de Abreu D.A., Losada P. P., Angulo I. and Cruz J.M. (2007) Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. *European Polymer J.* 43, 2229-2243.
- Petosa A. R., Jaisi D. P., Quevedo I. R., Elimelech M. and Tufenkji N. (2010) Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6532-6549.
- Peukert W, Schwarzer H. C. and Stenger F. (2005) Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. *Chem. Eng. Proc.* 44, 245-252.
- Phenrat T., Kim H. J., Fagerlund F., Illangasekare T. and Lowry G. V. (2010) Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticle at high particle concentration in saturated sand. *J. Cont. Hydrol.* 118, 152-164.
- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R. D., and Lowry G. V. (2007) Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 284-290.
- Pinchuk A. O., (2012) Size-dependent hamaker constant for silver nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 116, 20099-20102

Prakash S., Karacor M.B. and Banerjee S. (2009) Surface modification in microsystems and nanosystems. *Surf Sci R.* 64, 233-254.

Puertas A. M. and Nieves F. J. (1999) Colloidal stability of polymer colloids with variable surface charge. *J. Colloid Interf Sci.* 216, 221-229.

## Q

Qafoku N. P. (2010) Terrestrial nanoparticles and their controls on soil-/geo-processes and reactions. *Advances in Agronomy.* 107, 33-91.

Qiu C. Q., Han J., Gao H., Wang L. P. and Jin Y. (2012) Pore-scale numerical and experimental investigation of colloid retention at the secondary energy minimum. *Vadose Zone J.*, 11(1), doi:10.2136/vzj2011.0071.

Quintard M. and Whitaker S. (1994) Transport in ordered and disordered porous media I: The cellular average and the use of weighting functions. *Transp. Porous Media* 14, 163-177.

## R

Raouf A., Hassanizadeh S. M. and Leijnse A. (2010) Upscaling transport of adsorbing solutes in porous media: Pore-network modeling. *Vadose Zone J.* 9, 624-636.

Raouf A. (2010) Reactive/adsorptive transport in (partially) saturated porous media: from pore scale to core scale. PhD. Utrecht University.

Rapport-CCP. (2006) Nanotechnologies Nanoparticules. Ministère de l'écologie et du développement durable Paris.

Raychoudhury T. (2011) Transport of surface-modified iron nanoparticles through model subsurface porous media. PhD, MCGILL UNIV.

Reetz M. T., Breinbauer R. and Wanninger K. (1996) Suzuki and fleck reactions catalyzed by preformed Palladium clusters and Palladium/Nickel bimetallic clusters. *Tetrahedron Letters.* 37(26), 4499-4502.

Rege, S. D. and Fogler H. S. (1988) A network model for deep bed filtration of solid particles and emulsion drops. *AIChE J.* 34(11), 1761-1772.

Rojas M. P. R. (2007) Emulsification en cuve agitée : Rôle du protocole opératoire sur l'inversion de phase catastrophique. PhD. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Rottman J., Platt L. C., Sierra-Alvarez R. and Shadman F. (2013) Removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by porous media: Effect of filtration media and water chemistry. *Chem. Eng. J.* 217, 212-220.

Rozenberg B. A. and Tenne R. (2008) Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 33, 40-112.

Ruiz V. C. (2009) Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale. PhD, Université Bordeaux I.

Ryan J. N. and Elimelech M. (1996) Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 107, 1-56.

## S

Saleh N., Kim H. J., Phenrat T., Matyjaszewski M., Tilton R., and Lowry G. V. (2008) Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3349-3355.

Sameut Bouhaik I., Leroy P., Ollivier P., Azaroual M. and Mercury L. (2013) Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics. *J. Colloid Interf. Sci.* 406, 75-85.

Sanhes D. (2008) Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux. PhD. Université de Toulouse.

Santander-Ortega M.J., Jódar-Reyes A.B., Csaba N., Bastos-González D., Ortega-Vinuesa J.L. (2006) Colloidal stability of Pluronic F68-coated PLGA nanoparticles: A variety of stabilisation mechanisms. *J. Colloid Interf. Sci.* 302, 522-529.

Sbai M. A. and Azaroual M. (2011) Numerical modeling of formation damage by two-phase particulate transport processes during CO<sub>2</sub> injection in deep heterogeneous porous media. *Adv. Water Resources.* 34, 62-82.

Schijven J. F. and Hassanizadeh S. M. (2000) Removal of Viruses by Soil Passage: Overview of Modeling, Processes, and Parameters. *Environ. Sci. Tech.* 30(1), 49-127.

Schwarzer H. C. and Peukert W. (2005) Prediction of aggregation kinetics based on surface properties of nanoparticles. *Chem Eng Sci.* 60, 11-25.

- Sellers K., Mackay C., Bergeson L. L., Clough S. R., Hoyt M., Chen J., Henry K. and Hamblen J. (2009) Nanotechnology and the environment. CRC Press. 16-17.
- Sen T. K., Nalwaya N., and Khilar K. C. (2002) Colloid-associated contaminant transport in porous media: 2. Mathematical modeling. *Alche J.* 48 (10) 2375-2385.
- Senturia S. D. (1994) Feynman revisited. Massachusetts Institute of Technology. 309-312.
- Shapiro A. A., Bedrikovetsky P. G., Santos A. and Medvedev O. O. (2007) A stochastic model for filtration of particulate suspensions with incomplete pore plugging. *Transp Porous Med.* 67, 135-164.
- Shen C., Jin Y., Li B., Zheng W. and Huang Y. (2014) Facilitated attachment of nanoparticles at primary minima by nanoscale roughness is susceptible to hydrodynamic drag under unfavorable chemical conditions. *Sci. Total Environ.* 466-467, 1094-1102.
- Shen C., Li B., Huang Y. and Jin Y. (2007) Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6976-6982.
- Shen C., Li B., Huang Y. and Jin Y. (2010) Predicting attachment efficiency of colloid deposition under unfavorable attachment conditions. *Water Resour. Res.* 46, 1-12.
- Shen C., Wang L. P., Li B., Huang Y., Jin Y. (2011) Role of surface roughness in chemical detachment of colloids deposited at primary energy minima. *Vadose Zone J.* 10, 2136.
- Shulepov S. Y. and Frens G (1996) Surface roughness and particle size effect on the rate of perikinetic coagulation: experimental. *J. Colloid Interf Sci.* 182, 388-394.
- Simon-Deckers A. (2008) Effets biologiques de nanoparticules manufacturées: Influence de leurs caractéristiques. PhD. Agro Paris Tech.
- Šimůnek J., van Genuchten M Th. and Šejna M. (2008) Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. *Vadose Zone J.* 7, 587-600.
- Singh S., Shi T., Duffin R., Albrecht C., Van Berlo D., Höhr D., Fubini B., Martra G., Fenoglio I., Borm P. J. A. and Schins R. P.F. (2007) Endocytosis, oxidative stress and IL-8 expression in human lung epithelial cells upon treatment with fine and ultrafine TiO<sub>2</sub>: Role of the specific surface area and of surface methylation of the particles. *Tox. App. Pharm.* 222, 141-151.

- Skouras E. D., Burganos V. N., Paraskeva C. A. and Payatakes A. C. (2011) Phenomenological description and network simulation of horizontal filtration dynamics. *Separat. Purif. Technol.* 80, 105-118.
- Snoswell D. R. E., Duan J. M., Fornasiero D. and Ralston J. (2005) Colloid stability of synthetic titania and the influence of surface roughness. *J. Colloid Interf. Sci.* 286, 526-535.
- Solovitch N., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D. Wiesner M.R. and Bottero J.Y. (2010) Concurrent aggregation and deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a sandy porous media. *environ. Sci. Technol.* 44, 4897-4902.
- Sonnefeld J., Lobbus M. and Vogelsberger W. (2001) Determination of electric double layer parameters for spherical silica particles under application of the triple layer model using surface charge density data and results of electrokinetic sonic amplitude measurements. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 195, 215-225.
- Suttiponparnit K., Jiang J., Sahu M., Suvachittanont S., Charinpanitkul T. and Biswas P. (2011) Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res. Lett.* 6, 27.
- Sverjensky D. A. (2005) Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M<sup>+</sup>L) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 225-257.
- Swanton S. W. (1995) Modeling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behavior. *A. Colloid Interf Sci.* 54, 129-208.
- Szenknect S. (2003) Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl. 11-40.
- T**
- Tang W. W., Zeng G. M., Gong J. L., Liang J., Xu P., Zhang C. and Huang B. B. (2014) Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavymetals fromaqueous solutions using nanomaterials: A review. *Sci.Total Env.* 468-469, 1014-1027.
- Tong M. and Johnson W. P. (2006) Excess colloid retention in porous media as a function of colloid size, fluid velocity, and grain angularity. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7725-7731.
- Tong M. and Johnson W. P. (2007) Colloid population heterogeneity drives hyperexponential deviation from classic filtration theory. *Environ. Sci. Technol.* 41, 493-499.

Toride N., Leij F. J., and Van Genuchten M. Th. (1999) The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Res. Report. 137. U. S. Dep Agriculture.

Torkzaban S., Bradford S. A. and Walker S. L. (2007) Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media. *Langmuir* 2007, 23, 9652-9660.

Torkzaban, S., Kim Y., Mulvihill M., Wan J. and Tokunaga T. K. (2010) Transport and deposition of functionalized CdTe nanoparticles in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 118, 208-217.

Tosco T. and Sethi R. (2010) Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: A modeling approach. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9062-9068.

Tosco T., Tiraferri A. and Sethi R. (2009) Ionic strength dependent transport of microparticles in saturated porous media: Modeling mobilization and immobilization phenomena under transient chemical conditions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4425-4431.

Tourbin M. (2006) Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture. PhD. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Tsuruta L. R., Lessa M. M., Carmona-Ribeiro A. M. (1995) Effect of particle-size on colloid stability of bilayer-covered poly- styrene microspheres. *J. Colloid. Interf. Sci.* 175, 470-475.

Tufenkji N. and Elimelech M. (2004) Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38, 529-536.

Tufenkji N. and Elimelech M. (2005) Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir* 21, 841-852.

## U

Urrea J. A. G. (2013) On the exposure assessment of engineered nanoparticles in aquatic environments. PhD Göteborgs University.

## V



Van Oss C. J., Good R. J. and Chaudhury M. K. (1986) The Role of van der Waals Forces and Hydrogen Bonds in "Hydrophobic Interactions" between Biopolymers and Low Energy Surfaces. *J. Colloid Interf Sci.* 111(2), 378-390.

Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolarov I. P., Moiseev I. I., Kochubey D. I., Likholobov V. A., Chuvilin A. L. and Zamaraev K. I. (1989) Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols. *J. Molecular Catalysis.* 53, 315-348.

Vayssieres L. (2009) On the Effect of Nanoparticle Size on Water-Oxide Interfacial Chemistry. *J. Phys. Chem.* 113, 4733-4736.

Venema P., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (1996a) Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange. *J. Colloid Interf Sci.* 181, 45-59.

Venema P., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (1996b) Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interf Sci.* 183, 515-527.

Vitorge E. (2010) Developpement et utilisation de nanotraceurs pour l'étude du transport de colloïdes en milieu poreux : expérimentations et modélisations. PhD. Université de Grenoble.

## W

Wang C., Bobba A. D., Attinti R., Shen C., Lazouskaya V., Wang L. P. and Jin Y. (2012) Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: Effect of Concentration and Particle Size. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7151-7158.

Wang N., Hsu C., Zhu L., Tseng S. and Hsu J. P. (2013) Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. *J. Colloid Interf Sci.* 407, 22-28.

Whitaker S. (1986) Flow in porous media I: A theoretical derivation of darcy's law. *Transp. Porous. Med.* 1, 3-25.

Wiesner M. and Bottero J. Y. (2007) Environmental nanotechnology: Applications and impacts of nanomaterials. 16-17.

Wiesner M. R., Lowry G. V., Alvarez P., Dionysiou D. and Biswas P. (2006) Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Env Sci & Tech.* 4336-4345.

Wu W., Giese R.F. and Van Oss C.J. (1999) Stability versus flocculation of particle suspensions in water-correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory. *Colloids & Surf B: Biointerfaces*. 14, 47-55.

## X

Xu S. and Saiers J. E. (2009) Colloid straining within water-saturated porous media: Effects of colloid size nonuniformity. *Water Resour. Res.* 48, 1-8.

## Y

Yean S., Cong L., Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Kan A.T., Colvin V.L. and Tomson M.B. (2005) Effect of magnetic particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater Res.* 20, 3255-3264.

Youssef S., Rosenberg E., Gland N., Bekri S., Vizika O. (2007) Quantitative 3D characterization of the pore space of real rocks: Improved  $\mu$ -ct resolution and pore extraction methodology. the International Symposium of the Society of Core Analysts Calgary.

## Z

Zhang H, Gilbert B., Huang F. and Banfield J. F. (2003a) Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. *Nature*. 424, 1025-1029.

Zhang H. and Banfield J. F. (2000) Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B.* 104, 3481-3487.

Zhang H., Huang F., Gilbert B. and Banfield J. F. (2003b) Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 107, 13051-13060.

Zhang L., Hou L., Wang L., Kan A. T., Chen W., and Tomson M. B. (2012b) Transport of Fullerene Nanoparticles (nC60) in Saturated Sand and Sandy Soil: Controlling Factors and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7230-7238.

Zhang W., Crittenden J., Li K., and Chen Y. (2012a) Attachment efficiency of nanoparticle aggregation in aqueous dispersions: modeling and experimental validation. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7054-7062.

Zhou J., Ralston J., Sedev R. and Beattie D. A. (2009) Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. *J. Colloid Interf Sci.* 331, 251-262.

Zhuang J., Qi J. and Jin Y. (2005) Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: Effect of particle size and surface property. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7853-7859.

## Les Annexes

ANNEXE I : CLASSIFICATION ET APPLICATION DES NPS .....	180
ANNEXE II : LES FORCES D'INTERACTION INTERFACIALES .....	181
AII.1 LES FORCE DLVO .....	181
<i>AII.1.1 La force de Van der Waals</i> .....	181
AII.1.1.1 Interaction entre les atomes .....	181
AII.1.1.1.1 Les forces d'orientation ou force de Keesom-van der Waals .....	181
AII.1.1.1.2 Les forces d'induction ou forces de Debye-van der Waals .....	181
AII.1.1.1.3. Les forces de dispersion ou force de London-van der Waals .....	182
AII.1.1.2 Effet de retard .....	183
AII.1.1.3 Interaction entre les particules et les surfaces .....	183
II.1.1.3.1 Approche de Hamaker-De Boer .....	184
AII.1.1.3.1.1 Interaction plan-plan .....	184
AII.1.1.3.1.2 Interaction sphère-plan .....	185
AII.1.1.3.1.3. Interaction sphère-sphère .....	185
AII.1.1.3.1.4 Interaction dans un autre milieu (non vide) .....	186
AII.1.1.3.2 Approche de Lifshitz .....	187
<i>AII.1.2 Force électrostatique</i> .....	188
AII.1.2.1 Interaction entre des particules et des surfaces .....	191
AII.1.2.1.1 Interaction plan-plan .....	191
AII.1.2.1.2 Interaction sphère-sphère .....	192
AII.1.2.1.3 Interaction sphère-plan .....	193
AII.1.2.2 Interactions en utilisant l'approche SEI .....	195
AII.2 LES FORCES NON-DLVO .....	197
<i>AII.2.1 Forces de Born</i> .....	197
AII.2.1.1 Potentiel de sphère dure .....	198
AII.2.1.2 Potentiel à décroissance exponentielle .....	198
AII.2.1.3 Potentiel à loi inverse d'une puissance entière .....	198
AII.2.1.4 Potentiel de Lennard-Jones $m-n$ .....	198
AII.2.1.5 Interaction entre les particules et les surfaces .....	199
<i>AII.2.2 Interaction polaire</i> .....	200
AII.2.2.1 Les forces hydrophiles .....	201
AII.2.2.2 Les forces hydrophobes .....	201
<i>AII.2.3 Les forces liées à la présence de la matière organique</i> .....	203
AII.2.3.1 Force stérique répulsive .....	203
AII.2.3.2 Les forces d'approximation .....	203
ANNEXE III : ARTICLE .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>

## ANNEXE I : CLASSIFICATION ET APPLICATION DES NPS

Classe	Nanoparticules	Applications
Métaux	Fe	Enregistrement magnétique de données analogiques et digitales, décontamination des nappes phréatiques
	Al	Agent antimicrobien, circuits électroniques, cellules solaires,..... Capaciteur céramique
	Ni	Biocide (USA), encre conductrice transparente
	Ag	Applications catalytiques (production propylène, oxydation CO,....), applications électriques et optiques (détecteur, appareil optique)
	Au	
Oxydes-métallique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polissage des puces électroniques, composant de céramique, agent retardant les flammes, enduit de papier d'impression,.....
	ZrO <sub>2</sub>	Céramique (capteur d'oxygène, composant pompe), spray thermique, prothèses orthopédiques et dentaires, vecteur de médicaments
	TiO <sub>2</sub>	Crème solaire, catalyseur, carrelage et vitre autonettoyante
	ZnO	Crème solaire, antifongique, nanolaser, céramique
	SiO <sub>2</sub>	Polissage des puces semiconductrices
Carbones	Fullerène C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub>	Cellules solaires, batterie lithium, membrane proton conductrice, médicaments.
	Nanotubes SWCNT	Matériaux résistants aux radiations
	Nanotubes MWCNT	Peinture automobile, batteries

*Tableau AI-1: Les différentes familles chimiques des NPs et leurs applications.*

## ANNEXE II : LES FORCES D'INTERACTION INTERFACIALES

### AII.1 LES FORCE DLVO

#### AII.1.1 La force de Van der Waals

##### AII.1.1.1 Interaction entre les atomes

Les interactions attractives sont connues depuis longtemps mais l'origine de ces forces reste mal comprise. Ces forces appelées interactions de Van Der Waals (VDW) viennent de la polarisation électrique et magnétique spontanée qui génère un champ électromagnétique fluctuant (Elimelech et al., 1995).

La force de Van Der Waals est une force d'attraction à courte portée par rapport à la force électrostatique. Elle regroupe trois différentes forces de nature dipolaire :

##### AII.1.1.1.1 Les forces d'orientation ou force de Keesom-van der Waals

L'effet d'orientation est une attraction entre deux molécules polaires. Le potentiel d'interaction dipolaire moyen de toutes les orientations du dipôle suit la statistique de Boltzmann pour deux dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , et s'écrit :

$$U(r)_{orient} = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T r^6}, \quad (\text{AII-1})$$

avec  $r$  la distance entre les molécules,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  la permittivité absolue ( $\text{F m}^{-1}$ ) et relative du milieu environnant, respectivement,  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

##### AII.1.1.1.2 Les forces d'induction ou forces de Debye-van der Waals

En présence d'un champ externe engendré par un dipôle permanent, la particule est polarisée. Le moment dipolaire induit d'une particule de polarisation  $\alpha$  est proportionnel au champ d'excitation selon la relation :

$$\mu_{ind} = \alpha E. \quad (\text{AII-2})$$

Dans le cas général, le potentiel d'interaction entre deux particules différentes qui possèdent un moment dipolaire permanent ( $\mu_1$  et  $\mu_2$ ) et une polarisabilité ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ) s'écrit :

$$U(r)_{ind} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_1 + \mu_2^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 r^6} \quad (\text{AII-3})$$

#### All.1.1.1.3. Les forces de dispersion ou force de London-van der Waals

Toute molécule possède un dipôle instantané. Cela est dû à la fluctuation relativement instantanée de la densité de charge. Ce dipôle induit génère un champ électrique qui va générer un dipôle dans les molécules voisines. Le potentiel d'interaction s'écrit :

$$U(r)_{dis} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 r^6} \frac{\Delta\mu_1 \Delta\mu_2}{\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2} \quad (\text{AII-4})$$

où  $\Delta\mu_1$  et  $\Delta\mu_2$  sont les énergies d'ionisation pour les deux molécules.

L'expression de la force de London ne peut pas être extraite de manière classique comme les forces de Keesom ou de Debye. Cette force est purement quantique contrairement aux deux autres forces où au moins l'une des deux molécules est polaire, ce qui fait que l'interaction est au moins en partie de nature électrostatique. La portée de la force de London est relativement grande (>10nm) (Benchabane, 2006).

L'énergie d'interaction globale de VDW (en J) entre deux atomes ou molécules dans le vide s'écrit :

$$w_{vdw}(r) = \frac{-C_{vdw}}{r^6} \quad (\text{AII-5})$$

où  $C_{vdw}$  est la constante globale de van der Waals, soit :

$$C_{vdw} = (C_{dis} + C_{ind} + C_{orient}), \quad (\text{AII-6})$$

$$w_{vdw}(r) = -\left[ (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right] / (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 r^6, \quad (\text{AII-7})$$

avec  $h$  la constante de Planck ( $\text{J s}^{-1}$ ) et  $\nu$  la fréquence (Hz).

L'énergie d'interaction de ces trois forces décroît en puissance -6 de  $r$ , distance entre les deux atomes ou molécules. En réalité, nous nous intéressons qu'à la force de dispersion car elle est générale (c.-à-d. ne dépend pas de la présence d'un dipôle permanent) et elle est la plus

intense. La force globale de VDW peut donc être estimée en écrivant la relation suivante (Myers, 1999; Lyklema, 1991) :

$$w_{vdw}(r) = \frac{-C_{dis}}{r^6}. \quad (\text{AII-8})$$

#### AII.1.1.2 Effet de retard

A cause de sa nature électromagnétique, la force de London-VDW est soumise au phénomène de retard. Comme rien ne peut dépasser la vitesse de la lumière, l'onde d'interaction prend un temps fini pour atteindre la deuxième particule. A partir d'une certaine distance, ce temps sera comparable à la période de la fluctuation du dipôle instantané. Cette distance est de l'ordre de  $c/f$ , avec  $c$  et  $f$  la vitesse de la lumière et la fréquence de fluctuation, respectivement. Cet effet affaiblit l'énergie d'interaction qui va passer d'une loi de  $r^{-6}$  à  $r^{-7}$ . Cette transition entre ces deux régimes se passe progressivement selon Casimir-Polder suivant un facteur de correction  $f(p)$  qui est fonction de la distance de réduction  $p$  (Lyklema, 1991; Gregory, 1981) :

$$w_{vdw}(r) = \frac{-C_{dis}}{r^6} f(p), \quad (\text{AII-9})$$

avec  $p = 2\pi r/\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde caractéristique de l'interaction souvent égale à 100 nm.

Selon Overbeek (1990), ce facteur a deux formules empiriques en fonction de  $p$  :

$$\begin{cases} 0 < p < 3 & \rightarrow f(p) = 1.10 - 0.14 p \\ 3 < p < +\infty & \rightarrow f(p) = 2.45/p - 2.04/p^2 \end{cases} \quad (\text{AII-10})$$

Schenkel et Kitchener proposent une seule formule pour  $f(p)$  :

$$0.5 < p < +\infty \rightarrow f(p) = 2.45/p - 2.17/p^2 + 0.59/p^3. \quad (\text{AII-11})$$

Nous pouvons négliger cet effet de retard lorsque  $r \ll \lambda$ , donc pour des distances de séparation inférieures à 10 nm.

#### AII.1.1.3 Interaction entre les particules et les surfaces

Le plus intéressant pour nous est d'évaluer la force de Van Der Waals entre deux objets comportant de nombreuses molécules. C'est le cas des interactions entre les NPs (agrégation) ou entre une NP et une surface (dépôt). Donc, nous devons chercher la relation entre l'interaction entre deux atomes ou molécules et les objets relativement macroscopiques.



Il y a deux approches théoriques pour formuler l'énergie d'interaction de Van Der Waals. L'approche classique (microscopique) développée par Hamaker (1937). Et l'approche de sommation complète (macroscopique) de Lifshitz (1956).

#### II.1.1.3.1 Approche de Hamaker-De Boer

L'interaction entre deux objets macroscopiques est la somme deux à deux de toute l'interaction de London-van der Waals de chaque paire moléculaire constituant les particules. Cette approche contient plusieurs simplifications :

- 1- la force moléculaire est additive deux à deux,
- 2- l'effet de la permittivité diélectrique du milieu est négligeable (le vide),
- 3- elle ne tient pas compte de l'effet de retard de la force de London (instantané),
- 4- la somme discrète des paires peut être remplacée par une intégrale.

Nous pouvons corriger certaines de ces simplifications, par exemple, en introduisant l'effet de la constante diélectrique du milieu dans le calcul de la constante de Hamaker, tandis que pour l'effet de retard, nous pouvons multiplier la formule générale par un facteur de correction (comme dans le cas des interactions entre deux atomes).

La première hypothèse d'additivité des interactions permet de ramener l'interaction entre un atome et une surface à la somme deux à deux des interactions de cet atome avec chaque atome de la surface. La quatrième hypothèse permet de remplacer cette somme par une intégrale. Ainsi, l'énergie d'interaction atome-surface (séparés par une distance  $d$ ) s'écrit :

$$V_a = -\frac{\pi C \rho}{6d}, \quad (\text{AII-12})$$

avec  $\rho$  la densité volumique des atomes dans le solide et  $C$  le coefficient d'interaction atome-atome.

Avec l'intégrale de Hamaker (1937), nous pouvons calculer l'énergie d'interaction quel que soit la forme des particules :

##### AII.1.1.3.1.1 Interaction plan-plan

L'énergie d'interaction entre deux surfaces (séparées par une distance  $d$ ) s'écrit :

$$V_a = -\frac{A}{12\pi d^2}, \quad (\text{AII-13})$$

avec  $A$  la constante de Hamaker.

Nous introduisons l'effet de retard pour  $\lambda/d \ll 1$  ( $\approx 10$  nm). Il nous suffit pour cela de simplement multiplier la formule précédente par un facteur de correction dû au retard, comme dans le cas de l'interaction atome-atome (Gregory, 1981). Nous obtenons ainsi :

$$V_a = -\frac{A}{12\pi d^2} \left( \frac{1}{1+5.32d/\lambda} \right). \quad (\text{AII-14})$$

#### All.1.1.3.1.2 Interaction sphère-plan

Pour une particule sphérique de rayon  $a$  située à une distance  $d$  d'une surface plane, l'équation générale est :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left[ \frac{a}{d} + \frac{2a^2}{d+2a} + \ln\left(\frac{d}{d+2a}\right) \right]. \quad (\text{AII-15})$$

Pour  $d \ll a$  (approximation de Derjaguin DA), l'énergie d'interaction s'écrit :

$$V_a = -\frac{Aa}{6d}. \quad (\text{AII-16})$$

Pour  $d > 10$  nm (une valeur relative), nous introduisons l'effet de retard pour la dernière formule, juste pour simplifier les équations, et nous obtenons :

$$V_a = -\frac{Aa}{6d} \left( \frac{1}{1+14d/\lambda} \right). \quad (\text{AII-17})$$

#### All.1.1.3.1.3. Interaction sphère-sphère

Dans le cas de deux particules sphériques de rayon  $a_1$  et  $a_2$  séparés par une distance  $d$ , l'équation générale de Hamaker pour l'énergie d'attraction  $V_a$  s'écrit :

$$V_a = -\frac{A_{12}}{6} \left[ \frac{2a_1a_2}{d^2+2d(a_1+a_2)} + \frac{2a_1a_2}{d^2+2d(a_1+a_2)+4a_1a_2} + \ln\left(\frac{d^2+2d(a_1+a_2)}{d^2+2d(a_1+a_2)+4a_1a_2}\right) \right], \quad (\text{AII-18})$$

$$A_{12} = \pi^2 C \rho_1 \rho_2,$$

avec  $A_{12}$  la constante de Hamaker d'interaction de deux particules, de nature différente, avec une densité volumique des atomes  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .

Pour  $a_1$  et  $a_2 \gg d$  (approximation de Derjaguin, DA), l'énergie d'interaction est calculée par la relation suivante :

$$V_a = -\frac{A_{12}a_1a_2}{6d(a_1+a_2)}. \quad (\text{AII-19})$$

Dans le cas de particules similaires de même taille et de même nature chimique (agrégation homogène), nous avons  $a_1 = a_2$  donc  $A_{12} = A_{11} = A$ .

La formule (All-18) se réduit à :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{d(4a+d)} + \frac{2a^2}{(2a+d)^2} + \ln\left(\frac{d(4a+d)}{(2a+d)^2}\right) \right], \quad (\text{All-20})$$

et, pour  $d \ll a$

$$V_a = -\frac{Aa}{12d}. \quad (\text{All-21})$$

En prenant en compte l'effet de retard, l'équation (All-19) devient (Gregory, 1981) :

$$V_a = -\frac{A_{12}a_1a_2}{6d(a_1+a_2)} \left[ 1 - \frac{5.32d}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{\lambda}{5.32d}\right) \right]. \quad (\text{All-22})$$

Pour le cas de deux sphères similaires, nous pouvons utiliser une équation similaire à l'équation sphère-plan avec le facteur  $1 / (1+14d/\lambda)$  (Elimelech et al., 1995) :

$$V_a = -\frac{Aa}{12d} \left( \frac{1}{1+14d/\lambda} \right). \quad (\text{All-23})$$

#### All.1.1.3.1.4 Interaction dans un autre milieu (non vide)

Dans le cas général de deux objets 1 et 2 de constantes de Hamaker  $A_{11}$  et  $A_{22}$  dans un milieu 3 de constante de Hamaker  $A_{33}$ , l'effet du milieu sur les équations développées précédemment pour le cas du vide est introduit par la correction de la constante de Hamaker par la formule suivante (Elimelech et al., 1995) :

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}, \quad (\text{All-24})$$

avec la constante  $A_{12}$  (ou  $A_{13}, A_{23}$ ) qui s'écrit comme :

$$A_{12} = (A_{11}A_{22})^{1/2}. \quad (\text{All-25})$$

Pour des particules similaires :

$$A_{132} = \left( A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2} \right)^2. \quad (\text{All-26})$$

À partir de l'expression de la constante de Hamaker, nous pouvons conclure que l'interaction de Van Der Waals entre deux particules similaires est toujours attractive (constante de Hamaker positive). Par contre, pour des matériaux différents, il est possible que nous obtenions une constante de Hamaker négative, donc, une interaction de VDW répulsive. En

réalité, la répulsion n'est pas due à la force de London mais provient de la différence d'affinité entre les molécules du solvant entre les deux particules (Elimelech et al., 1995).

#### All.1.1.3.2 Approche de Lifshitz

Contrairement à l'approche de Hamaker, la théorie de Lifshitz (1956), qui a été généralisée ensuite dans la théorie DLP (Dzyaloshinskii, Lifshitz, et Pitaevskii), est dérivée à partir des propriétés électromagnétiques macroscopiques du milieu, essentiellement de la permittivité diélectrique. Cette méthode est assez rigoureuse car elle se base sur l'application de la notion de la fluctuation de la densité électronique dans un objet macroscopique qui contient plusieurs électrons. Cette notion est similaire à la définition de la force de London pour deux atomes. De plus, l'effet de retard est intégré dans la théorie et l'hypothèse d'additivité des interactions est contournée car elle ignore la structure moléculaire des milieux. Malgré ses avantages, cette approche reste limitée (Israelachvili et Ninham, 1977; Elimelech et al., 1995) du fait de:

- la difficulté d'obtenir des résultats expérimentaux adéquats qui dépendent de la permittivité diélectrique des particules et de la solution du milieu,
- la difficulté des formules pour des géométries autres que le cas plan-plan.

La constante de Hamaker entre deux phases macroscopiques 1 et 2 séparées par une phase 3 est quantifiée par la théorie de Lifshitz en fonction de la constante diélectrique  $\varepsilon$  et de l'indice de réfraction  $n$  par la formule suivante :

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3I}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)} \sqrt{(n_2^2 + n_3^2)} \left[ \sqrt{(n_1^2 + n_3^2)} + \sqrt{(n_2^2 + n_3^2)} \right]}, \quad (\text{All-27})$$

avec  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  et  $n_1, n_2, n_3$  les constantes diélectriques et les indices de réfraction des phases 1, 2 et 3 respectivement,  $I$  le potentiel d'ionisation ( $I \approx 2 \times 10^{-18}$  J pour la plupart des matériaux) (ChemE, 2009).

Pour deux particules similaires 1 séparées par un milieu différent 2, la constante de Hamaker s'écrit :

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left[ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]^2 + \frac{3I}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (\text{All-28})$$

Cet effet des propriétés optiques du milieu réduit la valeur de la constante de Hamaker  $A$  de  $(5-10) \times 10^{-20}$  J dans le vide ou l'air ( $\varepsilon_2 = n_2 = 1$ ) à une valeur de  $(0.5-0.8) \times 10^{-20}$  J dans l'eau (Leckband et Israelachvili, 2001).

La remarque la plus importante dans notre étude de la force de London (VDW) est que cette force est de courte portée à l'échelle atomique où elle est proportionnelle à la distance de séparation en puissance (-7). Par contre, pour des particules, elle est proportionnelle à la distance en puissance (-2), Donc, elle est de longue portée (Israelachvili et Ninham, 1977).

### All.1.2 Force électrostatique

Le déséquilibre qui accompagne la formation de la couche diffuse autour d'une surface chargée est contrebalancé par deux forces, la pression osmotique  $P_0$  (en Pa) et la tension coulombienne  $P_E$ . La force de Langmuir entre deux surfaces est la somme de ces deux forces :

$$P = P_0 + P_E, \quad (\text{All-29})$$

$$P = 2ck_B T \left[ \cosh \left( \frac{e\psi_{min}}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (\text{All-30})$$

avec  $c$  la concentration ionique en solution ( $\text{m}^{-3}$ ),  $e$  la charge de l'électron (C) et  $\psi_{min}$  le potentiel électrostatique en début de couche diffuse (V).

Le comportement de la force électrostatique est contrôlé par l'équilibre entre la force attractive et répulsive à différentes distances de séparation (Kihira et Matijevic, 1992). Il y a d'autres études qui expliquent l'intervention des différents phénomènes dans l'énergie électrostatique globale en termes d'énergie libre (Overbeek, 1990). Overbeek a résumé dans un seul tableau tous les cas possibles d'interactions entre deux surfaces.

Lorsque deux particules de même charge s'approchent l'une de l'autre, un effet répulsif apparait avec l'interférence des doubles couches des deux particules. La caractérisation de cette zone d'interférence par la théorie de la stabilité de Verwey et Overbeek en (1948) fait la distinction entre deux cas : l'interaction à une charge de surface constante (Constant Charge Approche, CCA) et l'interaction à un potentiel de surface constant (Constant potential approche, CPA) (Elimelech et al., 1995).

Dans l'approche CCA, les sites de surface sont considérés totalement ionisés. Ainsi, lors de l'approche des deux surfaces, la densité de charge en surface reste constante car aucune interaction avec les ions en solution n'est supposée. Par contre, l'approche CPA suppose que les sites de surface sont partiellement ionisés et qu'il y a un équilibre entre le nombre de sites ionisés en surface et la concentration des contre-ions dans la solution suivant l'équation ci-dessous :

$$\Delta\mu_i + e_i\psi = 0, \quad (\text{AII-31})$$

avec  $e_i$  la charge des ions ( $e_i = \pm ez_i$  avec  $z_i$  la valence des ions) et  $\Delta\mu_i$  la différence de potentiel chimique entre les ions à la surface et en solution.

Ainsi, lors du rapprochement des deux surfaces, les contre-ions réagissent avec les sites de surface pour maintenir l'équilibre de sorte que leur concentration reste presque constante dans la solution tandis que la densité de charge de surface chute (Bell and Peterson, 1972; Leckband et Israelachvili, 2001).

La force électrostatique peut être exprimée par la force de Langmuir comme il a été montré ci-dessus ou par l'approche de l'énergie libre comme nous le montrerons par la suite (Hogg et al, 1966; Overbeek, 1990; Kihira et Matijevic, 1992). Selon le modèle de Gouy-Chapman de double couche électrique, la distribution du potentiel électrique au voisinage d'une surface chargée s'écrit suivant l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann (NLPB équation) :

$$\nabla^2\psi = \frac{8\pi ce z_i}{\varepsilon} \sinh \frac{z_i e \psi}{k_B T}, \quad (\text{AII-32})$$

avec  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ . Il n'y a pas de solution analytique à cette équation différentielle non-linéaire. Nous avons deux choix, soit nous résolvons cette équation numériquement soit nous l'assimilons à une équation linéaire pour faciliter sa résolution. Pour un électrolyte symétrique 1-1 où  $z=1$  (comme NaCl ou KCl, par exemple), nous pouvons faire les approximations suivantes:

$\sinh(e\psi / k_B T) \sim e\psi / k_B T$ , lorsque  $e\psi / k_B T \sim 0$  donc pour  $e\psi < k_B T$ .

A  $T=298$  K, nous avons  $k_B T / e = 25.7$  mV, donc pour un faible potentiel électrique de surface ( $\psi < 25.7$  mV), nous pouvons appliquer l'approche de Debye-Hückel ( $\sinh(x) \sim x$ ) pour trouver l'équation linéaire de Poisson-Boltzmann (LPB équation) :

$$\nabla^2\psi = \kappa^2\psi, \quad (\text{AII-33})$$

avec  $\kappa$  l'inverse de la longueur de Debye ( $\text{m}^{-1}$ ) définie par:

$$\kappa^2 = \frac{2ce^2 z^2}{\varepsilon k_B T}. \quad (\text{AII-34})$$

La solution de cette équation pour le cas de deux surfaces chargées séparées par une distance  $2d$  s'écrit :

$$\psi = \psi_{0_1} \cosh \kappa x + \left( \frac{\psi_{0_2} - \psi_{0_1} \cosh 2\kappa d}{\sinh 2\kappa d} \right) \sinh \kappa x, \quad (\text{AII-35})$$

où  $\psi_{01}$  et  $\psi_{02}$  soit les potentiels électriques des deux surfaces et  $x$  la distance à partir de la surface 1 où est déterminée le potentiel électrique.

Le vrai problème dans la formulation du potentiel entre les deux surfaces est que nous ne pouvons pas définir avec certitude les potentiels électriques aux surfaces  $\psi_{01}$  et  $\psi_{02}$ . Ainsi, nous les assimilons au potentiel zéta (défini dans le plan de cisaillement) qui peut être déterminé par la combinaison des mesures de mobilité électrophorétique, titration potentiométrique, couplées avec un modèle de complexation de surface électrostatique et un modèle de transport électrocinétique (transport des particules chargées en suspension sous l'effet du champ électrique appliqué), comme nous le faisons dans cette étude (Sameut et al., 2013, Annexe III).

Le deuxième problème est la dynamique de la double couche électrique. Pour en tenir compte, nous utilisons l'une ou l'autre des deux approches développées (CCA ou CPA) pour étudier le potentiel électrique dans la zone de recouvrement (overlapping) de la double couche.

Il existe une autre approche intermédiaire nommée LSA (Linear Superposition Approximation) qui suppose que le potentiel est faible dans la zone intermédiaire. Ce qui permet d'appliquer l'équation LPB. Cela est valable lorsque  $\kappa d \gg 1$  (l'épaisseur de double couche  $\kappa^{-1}$  est négligeable devant la distance de séparation  $d$ ), donc pour une large distance de séparation. Nous pouvons combiner cette méthode pour une large distance de séparation et l'approche CCA (avec DA) à des petites distances de séparation (Bell et al., 1970; Bell et Peterson, 1972).

Dans l'approximation LSA, le potentiel électrique est la somme des deux potentiels dans la zone intermédiaire (zone III, Figure AII-1) et est égal au potentiel électrique de chaque surface seule  $\psi_1$  et  $\psi_2$  dans les deux zones de la double couche I et II respectivement. La formule de ce potentiel dans la zone intermédiaire (III) est donnée par :

$$\nabla^2 \psi = \nabla^2 \psi_1 + \nabla^2 \psi_2 = \kappa^2 \psi_1 + \kappa^2 \psi_2 = \kappa^2 \psi. \quad (\text{AII-36})$$

Le potentiel dans la zone intermédiaire s'écrit :

$$\psi_{LSA} = 4 \left[ \tanh \left( \frac{1}{4} \psi_{01} \right) e^{-\kappa(d_1-x)} + \tanh \left( \frac{1}{4} \psi_{02} \right) e^{-\kappa(d_2-x)} \right], \quad (\text{AII-37})$$

avec  $d_1$  et  $d_2$  la distance entre les surfaces de particule S1 et S2 et le plan  $\Sigma$  respectivement ;

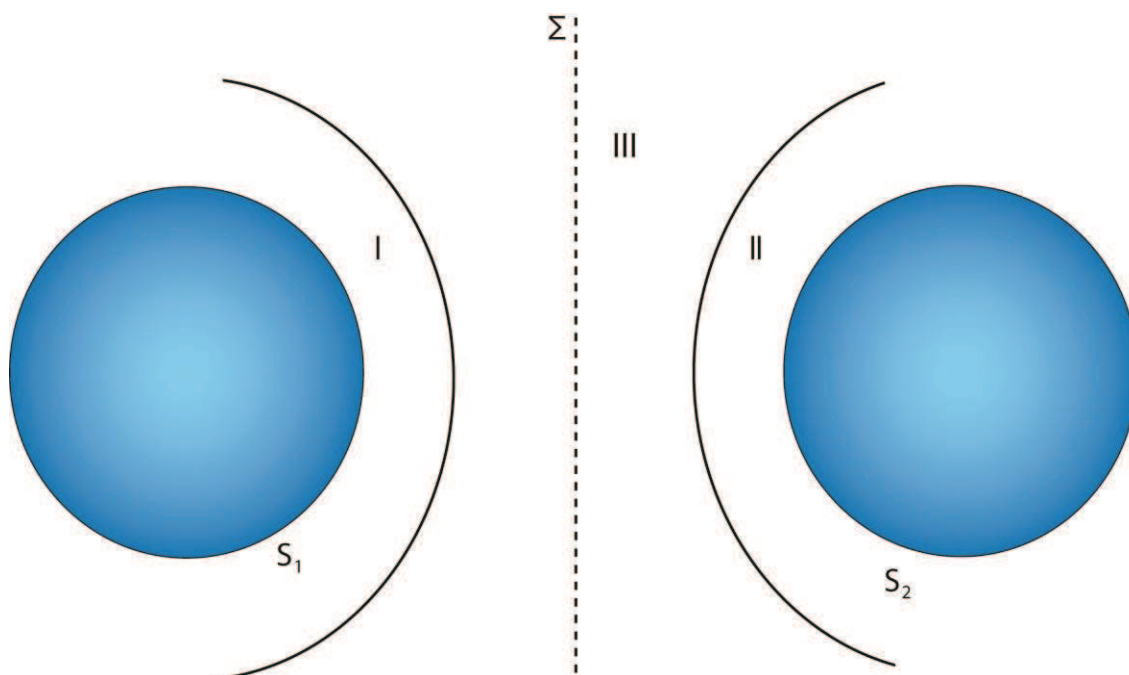


Figure All-1: Schéma représentative des trois zones selon l'approche LSA (Bell et al., 1970).

#### All.1.2.1 Interaction entre des particules et des surfaces

Il y a deux manières possibles pour calculer l'énergie d'interaction entre deux particules sphériques ou entre une sphère et une surface, soit en résolvant directement l'équation de Poisson-Boltzmann du système (très difficile), soit en utilisant une formule simple pour chaque surface séparément, et en traitant ensuite l'interaction entre deux surfaces planes. Dans ce cas, nous devons choisir entre les approches CCA, CPA ou LSA. Dans la suite, je développe les formules avec l'approche CPA selon les travaux de Hogg et al. (1966) car ils sont largement utilisés par rapport aux deux autres approches (Elimelech et O'Melia, 1990). Par contre, les formules de l'approche LSA sont plus faciles et donnent des résultats intermédiaires entre les deux cas extrêmes (CCA, CPA) (Petosa et al., 2010; Elimelech et al., 1995).

Le calcul de l'énergie d'interaction pour les deux cas sphère-sphère et sphère-plan sera possible avec l'approximation de Derjaguin (DA) ou avec une autre méthode plus rigoureuse (SEI), appliquée spécialement pour le cas des NPs (des colloïdes de faible taille).

##### All.1.2.1.1 Interaction plan-plan

L'énergie potentielle  $V_{pp}$  entre deux surfaces planes est égale à l'enthalpie libre nécessaire pour ramener ces deux surfaces de l'infini à une distance de séparation  $2d$  :



$$V_{pp} = \Delta G = G_{2d} - G_{\infty}, \quad (\text{AII-38})$$

où  $G_{2d}$  et  $G_{\infty}$  est l'enthalpie libre du système pour une distance de séparation  $2d$  et  $\infty$  respectivement.

La formule de Verwey et Overbeek (1948) pour l'enthalpie libre, si nous supposons que le potentiel de surface est constant (CPA) avec l'approximation de Debye ( $\psi < 25.7$  mV à  $T=298$  K), est :

$$G = -\frac{1}{2} \sigma \psi_0, \quad (\text{AII-39})$$

avec  $\sigma$  la densité surfacique de charge ( $\text{C m}^{-2}$ ).

Donc l'enthalpie libre sera la somme de l'énergie des deux doubles couches calculées séparément :

$$G_{2d} = -\frac{1}{2} (\sigma_1 \psi_{0_1} + \sigma_2 \psi_{0_2}). \quad (\text{AII-40})$$

Nous calculons les deux densités surfaciques de charge  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  par la formule suivante :

$$\sigma = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}, \quad (\text{AII-41})$$

En combinant les équations (AII-40), (AII-41), et d'après l'équation de Poisson-Boltzmann, nous trouvons :

$$G_{2d} = \frac{\varepsilon \kappa}{8\pi} [2\psi_{0_1} \psi_{0_2} \text{csch } 2\kappa d - (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2) \coth 2\kappa d], \quad (\text{AII-42})$$

Nous remplaçons dans l'équation (AII-42)  $2d$  par l'infini ( $\infty$ ), et nous obtenons :

$$G_{\infty} = \frac{\varepsilon \kappa}{8\pi} (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2), \quad (\text{AII-43})$$

Ainsi, en combinant les équations (AII-38), (AII-42), et (AII-43), la formule générale de l'interaction plan-plan est :

$$V_{pp} = \frac{\varepsilon \kappa}{8\pi} [(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)(1 - \coth(2\kappa d)) + 2\psi_{0_1} \psi_{0_2} \text{csch}(2\kappa d)], \quad (\text{AII-44})$$

en rappelant que les fonctions  $\text{csch}(x)$  [ou  $\text{cosech}(x)$ ] =  $1/\sinh(x)$  et  $\coth = 1/\tanh(x)$ .

#### AII.1.2.1.2 Interaction sphère-sphère

L'interaction électrostatique entre deux sphères de rayon  $a_1$  et  $a_2$  séparées par une distance  $d$ , en appliquant l'approximation de Derjaguin (DA) sur la formule plan-plan pour  $a_1$  et  $a_2 \gg d$ , est :

$$V_{ss} = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_d^{\infty} V_{pp}(x) dx. \quad (\text{AII-45})$$

Nous remarquons que  $x$  remplace  $2d$  et non pas  $d$  dans la formule  $V_{pp}(x)$  car les deux surfaces sont séparées par une distance de  $2d$ . Nous trouvons la formule générale d'interaction électrostatique sphère-sphère en unité cgm ( $\times 4\pi$  pour les unités SI) :

$$V_{ss} = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)} \ln \left( \frac{1+e^{-\kappa d}}{1-e^{-\kappa d}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]. \quad (\text{AII-46})$$

Cette équation est strictement correcte pour  $\psi_{01}$  et  $\psi_{02}$  inférieurs à 25.7 mV (à  $T=298$  K, LPB) et pour  $\kappa a_1$  et  $\kappa a_2 > 10$ .

Dans le cas de deux particules similaires de rayon  $a$  et avec un potentiel de surface  $\psi_0$  (agrégation homogène), l'énergie potentielle s'écrit :

$$V_s = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2} \ln[1 + e^{-\kappa d}]. \quad (\text{AII-47})$$

#### AII.1.2.1.3 Interaction sphère-plan

Dans ce cas, il suffit de supposer que le rayon de l'une des deux particules tend vers l'infini pour calculer l'énergie potentielle sphère-plan à partir de l'énergie potentielle entre deux sphères, et nous obtenons :

$$V_{sp} = \pi \varepsilon a (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \left[ \frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)} \ln \left( \frac{1+e^{-\kappa d}}{1-e^{-\kappa d}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]. \quad (\text{AII-48})$$

Nous pouvons trouver la formule de l'énergie d'interaction à charge constante (CCA) à partir de la formule de l'approche CPA. Pour le cas plan-plan, il y a l'équation 1 citée par Frens et Overbeek (1972) pour faire la conversion. Dans le cas sphère-sphère, nous utilisons l'équation suivante (Swanton, 1995) :

$$V_s^\sigma = V_s^\psi - \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)}{2(a_1 + a_2)} [\ln(1 - e^{-2\kappa d})]. \quad (\text{AII-49})$$

Dans le tableau (AII-1) ci-dessous, nous avons regroupé les équations pour les trois approximations (CCA, CPA, LSA) avec les trois cas possibles (p-p, s-s et s-p) en utilisant des solutions analytiques de l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire LPB en unité SI.

D'après cette étude de la force électrostatique dans la double couche électrique (Electrical Double Layer, EDL), nous remarquons, que contrairement à la force de VDW, il n'y a pas de formule générale pour la force de l'EDL. Donc, nos résultats dépendent des hypothèses et des approches prises en compte (CCA, CPA, LSA) pour calculer l'enthalpie libre de la double couche électrique ou de l'interaction électrostatique dans la zone d'interférence entre deux surfaces chargées à partir de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann PB qui apporte de

nouvelles conditions (linéaire LPB, non-linéaire NLPB) (Israelachvili et Ninham, 1977; Bell et Peterson, 1972).

Méthode	cas	équation	référence
CCA	p-p	$V_{pp} = \frac{\varepsilon\kappa}{2} [(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)(\coth(2\kappa d) - 1) + 2\psi_{0_1}\psi_{0_2} \operatorname{csch}(2\kappa d)]$	(Gregory, 1975)
	s-s	$V_{ss} = \frac{\varepsilon\pi a_1 a_2 (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)}{(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\psi_{0_1}\psi_{0_2}}{(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa d}}{1 - e^{-\kappa d}} \right) - \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]$	(Gregory, 1975)
	s-p	$V_{sp} = \pi\varepsilon a (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2) \left[ \frac{2\psi_{0_1}\psi_{0_2}}{(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa d}}{1 - e^{-\kappa d}} \right) - \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]$	(Elimelech et O'Melia, 1990)
CPA	p-p	$V_{pp} = \frac{\varepsilon\kappa}{2} [(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)(1 - \coth(2\kappa d)) + 2\psi_{0_1}\psi_{0_2} \operatorname{csch}(2\kappa d)]$	(Hogg et al., 1966)
	s-s	$V_{ss} = \frac{\varepsilon\pi a_1 a_2 (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)}{(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\psi_{0_1}\psi_{0_2}}{(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa d}}{1 - e^{-\kappa d}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]$	(Hogg et al., 1966)
	s-p	$V_{sp} = \pi\varepsilon a (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2) \left[ \frac{2\psi_{0_1}\psi_{0_2}}{(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa d}}{1 - e^{-\kappa d}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right]$	(Elimelech et O'Melia, 1990)
LSA	p-p	$V_{pp} = 32\varepsilon\kappa \left( \frac{k_B T}{e} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d}$ $\gamma_{1,2} = \tanh \left( \frac{ze\psi_{0_{1,2}}}{4k_B T} \right)$	(Elimelech et al., 1995)
	s-s	$V_{ss} = \frac{64\pi\varepsilon a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left( \frac{k_B T}{e} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d}$	(Elimelech et al., 1995)
	s-p	$V_{sp} = 64\pi\varepsilon a \left( \frac{k_B T}{e} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d}$	(Bhattacharjee et Elimelech, 1997)

Tableau All-1: Les formules de l'énergie d'interaction dans les différents cas possibles.

### All.1.2.2 Interactions en utilisant l'approche SEI

L'approche de Derjaguin n'est pas mathématiquement correcte pour des NPs de taille inférieure à 50 nm (Bhattacharjee et al., 1998b), comme nous en avons discuté précédemment. À cette échelle, il est préférable d'utiliser la méthode d'intégration SEI. Mais les équations SEI sont plus compliquées que les équations classiques largement utilisées qui utilisent l'approche DA.

Nous supposons que les particules sont sphériques et de rayon  $a_1$  et  $a_2$ , comme le montre la Figure All-2 (Bhattacharjee et al., 1998a).

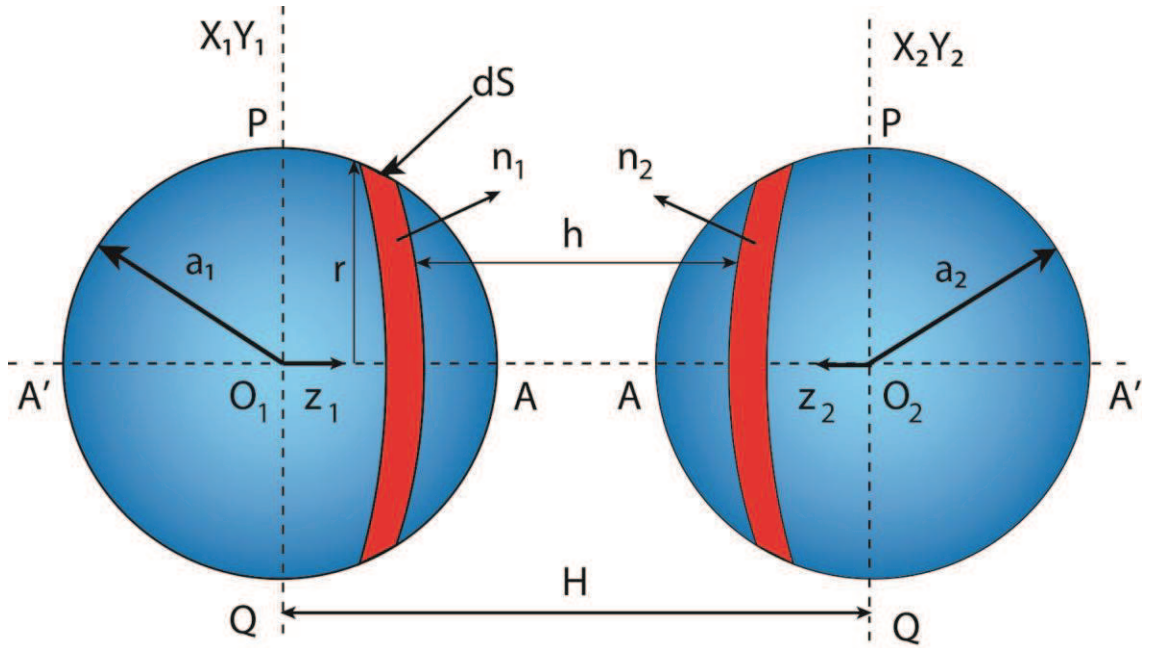


Figure All-2: Schéma de l'interaction sphère-sphère selon l'approche SEI (Sameut et al., 2013).

Nous avons:

$$h = H \pm a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} \pm a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2}. \quad (\text{All-50})$$

Selon les signes, il y a 4 cas possibles d'interaction pour une distance  $h$  entre deux surfaces. Ces cas représentent les interactions entre les hémisphères deux à deux : le cas convexe PAQ ou simplement A (positif), et le cas concave PA'Q ou A' (négatif).

L'énergie totale de Van Der Waals est la somme des interactions pour les 4 cas possibles entre les hémisphères A et A' :

$$V(H) = V_{12}^{AA} - V_{12}^{A'A} - V_{12}^{AA'} + V_{12}^{A'A'}, \quad (\text{AII-51})$$

où :

$$V_{12}^{AA} = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( H - a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} - a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (\text{AII-52})$$

$$V_{12}^{A'A} = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( H + a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} - a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (\text{AII-53})$$

$$V_{12}^{AA'} = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( H - a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} + a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (\text{AII-54})$$

$$V_{12}^{A'A'} = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( H + a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} + a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (\text{AII-55})$$

où l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux surfaces planes est :

$$E(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}. \quad (\text{AII-56})$$

Nous pouvons remplacer la distance  $H$  (centre-centre) dans l'équation  $V(H)$  par la distance  $d$  (surface-surface) suivant la relation :

$$d = H - a_1 - a_2. \quad (\text{AII-57})$$

Pour l'interaction électrostatique EDL, nous introduisons la relation d'interaction EDL plan-plan  $E(h)$  dans les équations ci-dessus. L'énergie par unité de surface s'écrit par conséquent :

$$E(h) = \frac{\varepsilon\kappa}{2} [(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)(1 - \coth(\kappa h)) + 2\psi_{0_1}\psi_{0_2} \operatorname{csch}(\kappa h)]. \quad (\text{AII-58})$$

Guzman et al. (2006) a utilisé une équation SEI pour des NPs de taille de l'ordre de 10 nm. L'énergie d'interaction électrostatique sphère-plan, selon l'approche SEI, s'écrit (Guzman et al., 2006) :

$$V_{EDL} = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa (\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2) \int_0^a \left( -\coth \left[ \kappa \left( D + a - a \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} \right) \right] + \coth \left[ \kappa \left( D + a + a \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} \right) \right] + \frac{2\psi_{0_1}\psi_{0_2}}{(\psi_{0_1}^2 + \psi_{0_2}^2)} \left[ \operatorname{csch} \left( \kappa \left( D + a - a \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} \right) \right) - \operatorname{csch} \left( \kappa \left( D + a + a \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} \right) \right) \right] \right) r dr. \quad (\text{AII-59})$$

Les équations basées sur l'approche SEI sont très compliquées. L'utilisation de telles équations n'est pas justifiable si la marge d'erreur entre les deux approches (DA, SEI) n'est pas très importante. Pour des formes simples (sphère, plan), la majorité des auteurs utilisent l'approche DA dans leur calcul. La méthode SEI est utile pour des surfaces avec une rugosité importante (Bhattacharjee et al., 1998b).

## AII.2 LES FORCES NON-DLVO

Outre les forces de Van der Waals et électrostatiques, il existe d'autres forces qui ont un effet important sur la stabilité des NPs et qui sont liées aux propriétés du milieu. Parmi ces forces, il y a les forces de Born ou de proximité, les forces polaires ou de solvation liées à la propriété polaire du solvant comme dans un milieu aqueux, et les forces liées à la présence de la matière organique dans le milieu. L'effet de ces polymères dépend de la capacité d'adsorption en surface et de leur concentration initiale dans le milieu. Ainsi, ils peuvent générer des forces attractives d'approximation, stériques répulsives, ou la formation de ponts entre les NPs par le mécanisme de floculation, et finalement des forces hydrodynamiques (Elimelech et al., 1995; Adachi, 1995; Goren, 1979).

### AII.2.1 Forces de Born

Les forces répulsives de proximité sont appelées avec différents noms comme la répulsion de sphère dure ou la répulsion stérique. Elles sont dues à la non-pénétration des nuages électroniques de deux molécules adjacentes. Il n'y a pas une équation générale exacte qui décrit ces forces en fonction de la distance de séparation. Mais, il existe plusieurs modèles empiriques qui ont été proposés. Les trois modèles de potentiel les plus utilisés sont le potentiel de sphère dure, le potentiel à décroissance exponentielle et le potentiel à puissance inverse (Israelachvili, 1992).

#### All.2.1.1 Potentiel de sphère dure

Il signifie que les molécules sont considérées comme des sphères incompressibles. Ainsi, le potentiel est nul jusqu'à une certaine distance de séparation au-delà de laquelle il passera directement à l'infini. Ce comportement de potentiel définit le rayon atomique ou moléculaire caractéristique de la matière.

$$\begin{cases} U(r) = +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ U(r) = 0 & \text{pour } r > \sigma \end{cases} \quad (\text{All-60})$$

avec  $r$  la distance entre les deux atomes et  $\sigma$  le diamètre de la sphère dure.

#### All.2.1.2 Potentiel à décroissance exponentielle

Le potentiel suit une loi exponentielle en fonction de la distance de séparation  $r$ .

$$U(r) = ce^{\frac{-r}{\sigma_0}}, \quad (\text{All-61})$$

avec  $c$  et  $\sigma_0$  les paramètres d'ajustement.  $\sigma_0$  est de l'ordre de 0.02 nm.

#### All.2.1.3 Potentiel à loi inverse d'une puissance entière

Le potentiel suit une loi de puissance inverse  $n$ .

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad (\text{All-62})$$

avec  $n$  situé entre 9 et 16. Cette expression a été dérivée à partir de l'équation générale de Lennard-Jones.

#### All.2.1.4 Potentiel de Lennard-Jones $m$ - $n$

Le potentiel de Lennard-Jones est une expression générale des interactions interatomiques à courte portée. L'équation est la somme des forces de Van Der Waals qui suivent une loi de puissance  $m$  et de la force de Born répulsive qui suit une loi de puissance  $n$ . Le potentiel d'interaction entre deux atomes est :

$$U(r)_{tot}^{LJ} = \frac{n\varepsilon}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{m/n-m} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right], \quad (\text{All-63})$$

avec  $\varepsilon$  la profondeur du minimum primaire ( $U(r) = -\varepsilon$ ) et  $\sigma$  la distance caractéristique entre deux atomes pour que le potentiel total soit nul (lors de la collision). Les valeurs typiques de  $\sigma$

et  $\varepsilon$  sont de l'ordre de 5 Å et  $10^{-21}$  J respectivement (Feke et al., 1984). Les valeurs optimales de  $m$  et  $n$  sont 6 et 12 respectivement. L'expression ci-dessus s'écrit :

$$U(r)_{LJ}^{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{C}{r^{12}} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{AII-64})$$

$$\text{avec } \sigma = \left( \frac{C}{A} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{C^2}{4B}.$$

Le potentiel LJ 6-12 est la formule la plus utilisée. Mais, il y a d'autres modèles empiriques plus efficaces que le potentiel LJ. Parmi eux, il y a le potentiel de Rydberg qui possède plus de paramètres d'ajustement ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , et  $e$ ). Le potentiel total est (Parsegian, 2006) :

$$U_{Rydberg} = U(r) = ae^{-br}(1 - cr) - \frac{d}{r^6 + er^{-6}}. \quad (\text{AII-65})$$

#### All.2.1.5 Interaction entre les particules et les surfaces

Nous pouvons obtenir le potentiel d'interaction entre deux particules en intégrant toutes les interactions entre les atomes qui constituent chaque particule. Pour simplifier l'intégrale, nous utilisons la sommation deux à deux du potentiel d'interaction atomique (entre deux atomes). Cette méthode, appelée approche de Hamaker, sera détaillée plus bas dans la formulation de la force de Van Der Waals.

Une simple formule a été dérivée de la partie répulsive du potentiel de LJ 6-12 pour le cas de l'interaction d'une particule sphérique de rayon  $a$  et d'un plan à une distance  $d$ . Cette formule s'écrit :

$$V_B^{sp} = \frac{A\sigma_B^6}{75600} \left[ \frac{8a+d}{(2a+d)^7} + \frac{6a-d}{d^7} \right], \quad (\text{AII-66})$$

avec  $\sigma_B$  le diamètre de collision de Born,  $\sigma_B \approx 0.5$  nm (Hahn et al., 2004; Elimelech et al., 1995). Il existe aussi une autre expression plus générale dérivée de l'expression  $m$ - $n$  de Feke et al. (1984) pour le cas de l'interaction sphère-sphère :

$$V_B^{ss} = 4A \left( \frac{\sigma}{a_1} \right)^{n-6} \frac{(n-8)!}{(n-2)!} \frac{1}{r} \left[ \frac{-r^2 - (n-5)(y-1)r - (n-6)[y^2 - (n-5)y + 1]}{(r-1+y)^{n-5}} + \frac{-r^2 + (n-5)(y-1)r - (n-6)[y^2 - (n-5)y + 1]}{(r+1-y)^{n-5}} + \frac{r^2 + (n-5)(y+1)r + (n-6)[y^2 + (n-5)y + 1]}{(r+1+y)^{n-5}} + \frac{r^2 - (n-5)(y+1)r + (n-6)[y^2 + (n-5)y + 1]}{(r-1-y)^{n-5}} \right], \quad (\text{AII-67})$$

avec  $y = a_1/a_2$  et  $r$  la distance de séparation centre-centre.

Pour  $n=12$ , nous avons:



$$V_B^{SS} = 2A \left( \frac{\sigma}{a_1} \right)^6 \frac{1}{75600r} \left[ \frac{-r^2 - 7(y-1)r - 6[y^2 - 7y + 1]}{(r-1+y)^7} + \frac{-r^2 + 7(y-1)r - 6[y^2 - 7y + 1]}{(r+1-y)^7} + \frac{r^2 + 7(y+1)r + 6[y^2 + 7y + 1]}{(r+1+y)^7} + \frac{r^2 - 7(y+1)r + 6[y^2 + 7y + 1]}{(r-1-y)^7} \right]. \quad (\text{AII-68})$$

Pour deux sphères similaires de rayon  $a$  :

$$V_B = \frac{2A}{75600r} \left( \frac{\sigma}{a} \right)^6 \left[ \frac{r^2 - 14r + 54}{(r-2)^7} + \frac{-2r^2 + 60}{r^7} + \frac{r^2 + 14r + 54}{(r+2)^7} \right]. \quad (\text{AII-69})$$

Nous remarquons que le potentiel en fonction de la distance de séparation est passé d'une puissance 12 entre des atomes à une puissance 7 entre des particules. Mais il faut remarquer aussi que nous utilisons  $r$  comme la distance de séparation centre-centre entre deux atomes et  $d$  comme la distance de séparation surface-surface. Dans ce manuscrit de thèse, nous utilisons des expressions en fonction de  $d$  avec  $d = r - a_1 - a_2$  (Feke et al., 1984).

### AII.2.2 Interaction polaire

Les interactions polaires ou de solvation sont dues à des interactions entre le milieu polaire comme le milieu aqueux et les particules. Ces interactions sont liées à la capacité de l'eau à former des liaisons hydrogène avec la surface solide.

La force d'hydratation est due à la structure de l'eau entre les surfaces qui dépend du caractère hydrophile/hydrophobe de la surface de la NP, de l'hydratation des contre-ions adsorbés (Figure AII-3) et des groupes ioniques fonctionnels en surface (Molina-Bolivar et al., 2001).

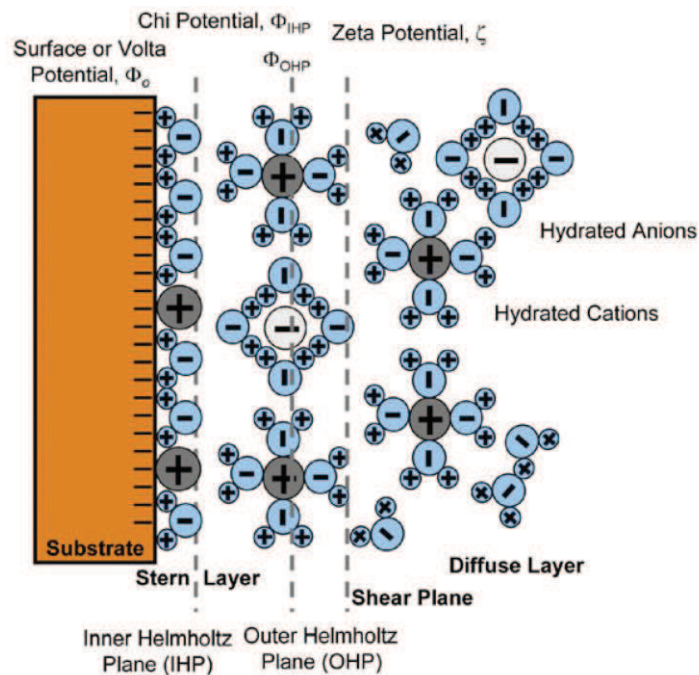


Figure AII-3: Les différentes structures de la couche d'eau dans l'hydratation des surfaces et des ions (Prakash et al., 2009).

Il a été montré que la force répulsive entre deux surfaces de mica par des électrolytes monovalents dépend de l'hydratation de ces derniers, c'est-à-dire, du nombre moyen de molécules d'eau dans la première couche de solvation. Ainsi, l'amplitude et la portée de cette force suit le classement du rayon hydraté  $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ . Selon Molina-Bolivar et al. (2001), les cations adsorbés sur une surface hydrophile conservent une partie de leur sphère d'hydratation.

#### AII.2.2.1 Les forces hydrophiles

Dans le cas des surfaces polaires ou chargées, leur affinité pour l'eau permet l'hydratation de la surface. Lorsque deux particules hydratées s'approchent, cela crée une forte répulsion, car la déshydratation des deux surfaces augmente l'énergie du système en libérant de la surface, ce qui est défavorable en thermodynamique. La portée de ces forces est de 3 à 5 nm.

#### AII.2.2.2 Les forces hydrophobes

Dans le cas des surfaces neutres qui n'ont pas d'affinité pour l'eau, ces forces sont attractives. La portée de ces forces est de l'ordre de 10 nm. Ces forces sont présentes entre tous types de

particules car l'énergie de cohésion de l'eau est toujours présente. Leur énergie est de l'ordre de  $102 \text{ mJ m}^{-2}$  à  $20^\circ\text{C}$ . (Wu et al., 1999).

Ces forces de solvation varient en fonction de la distance selon une loi exponentielle. Nous pouvons distinguer les forces de Lewis décrites par Van Oss et al. (1986) et qui sont présentes pour des surfaces avec des propriétés acides ou basiques. C'est-à-dire pour des surfaces accepteuses ou donneuses d'électron respectivement.

La force d'hydratation par unité de surface  $P$  varie suivant une loi exponentielle en fonction de la distance de séparation  $d$  :

$$P(x) = P_0 e^{-d/\lambda}, \quad (\text{AII-70})$$

où  $\lambda$  est de l'ordre de 0.2 - 1.1 nm. La constante de la force d'hydratation  $P_0$  est de l'ordre de  $10^6 - 5 \times 10^8$  (Molina-Bolivar et al., 1999). Celle-ci peut être attractive ou répulsive :

- la force hydrophobe attractive ( $P_0 < 0$ ) peut être 10-100 fois plus forte que la force de dispersion et elle a une portée de 0 à 10 nm (longue portée).
- la force hydrophile répulsive ( $P_0 > 0$ ) est de courte portée 0.2 à 1 nm et ne varie pas significativement avec la force ionique.

La force d'hydratation augmente avec l'augmentation de la force ionique pour le rutile et mica par contre elle diminue pour le silicate. La force d'hydratation répulsive est fortement liée à la nature du sel et augmente avec l'augmentation de l'énergie d'hydratation du cation impliqué.

Pour deux particules sphériques, l'énergie d'hydratation est calculée par l'approximation de Derjaguin DA (Molina-Bolivar et Ortega-Vinuesa, 1999) :

$$V_h(d) = \int_d^\infty \pi a P_0 \lambda e^{-x/\lambda} dx = \pi a P_0 \lambda^2 e^{-d/\lambda}. \quad (\text{AII-71})$$

Cette interaction dépend de la concentration en sel  $c_e$  :

$$V_h = \pi a (N_A C_h c_e) \lambda^2 e^{-d/\lambda}, \quad (\text{AII-72})$$

où la concentration  $c_e$  est en mM,  $C_h$  est une constante et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

## All.2.3 Les forces liées à la présence de la matière organique

### All.2.3.1 Force stérique répulsive

Les forces stériques sont liées à la nature des molécules adsorbées. La surface possède des sites d'adsorption qui peuvent attirer différentes molécules. Les propriétés de ces molécules influent sur l'épaisseur de la couche diffuse de la surface. La présence de ces molécules sur la surface génère différentes forces qui peuvent être attractives ou répulsives. Dans le cas de l'adsorption de polymères, cela augmente la stabilité des particules en suspension. L'interaction de deux surfaces couvertes par des polymères adsorbés est répulsive. Le potentiel d'interaction en fonction de la distance de séparation  $x$  est :

$$V(x)_{ST} = - \int_{\infty}^x F(x)_{ST} dx, \quad (\text{All-73})$$

avec  $F(x)_{ST}$  la force d'interaction (Petosa et al., 2010; Hotze et al., 2010) :

$$\left\{ \begin{array}{l} F(x)_{ST} = 2\pi a \left( \frac{k_B T}{s^3} \right) \left[ \frac{8l}{5} \left( \left( \frac{2L}{d} \right)^{5/4} - 1 \right) + \frac{8l}{7} \left( \left( \frac{d}{2L} \right)^{7/4} - 1 \right) \right] \quad \text{sphère - plan} \\ F(x)_{ST} = 2\pi \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \left( \frac{k_B T}{s^3} \right) \left[ \frac{8l}{5} \left( \left( \frac{2L}{d} \right)^{5/4} - 1 \right) + \frac{8l}{7} \left( \left( \frac{d}{2L} \right)^{7/4} - 1 \right) \right] \quad \text{sphère - sphère} \end{array} \right. , \quad (\text{All-74})$$

avec  $s$  la distance entre les extrémités des chaînes polymères,  $d$  la distance entre les surfaces de particules et  $L$  l'épaisseur de la couche polymère adsorbée en surface. Dans le cas de l'interaction sphère-plan, il n'y a que la particule qui est couverte par les polymères, et nous remplaçons  $2L$  par  $L$  (Byrd et Walz, 2005).

### All.2.3.2 Les forces d'approximation

Lorsquedes polymères non-adsorbants de rayon  $r_g$  (appelé rayon de giration) sont ajoutés à une suspension colloïdale de rayon  $a$ , il y a une séparation de phase avec la formation d'une zone d'approximation d'épaisseur  $r_g$  autour des particules que les polymères ne peuvent pas franchir. Lorsque deux particules s'approchent suffisamment, l'interférence entre les deux couches d'approximation crée une force d'attraction due à la pression osmotique générée par l'exclusion des polymères de la zone intermédiaire, comme le montre la Figure All-4 :

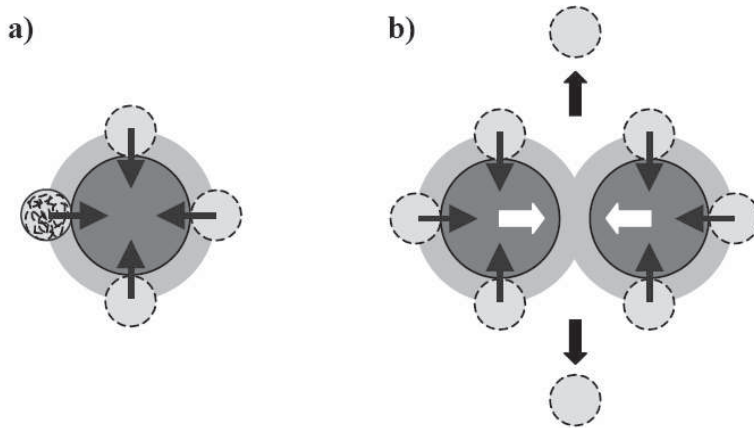


Figure AII-4: Le processus d'approximation chez les nanoparticules.

L'énergie d'interaction s'écrit :

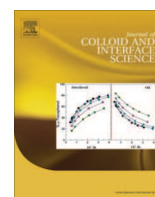
$$\begin{cases} V_{app}(r) = P_{pol}v_{app} & 2a < d \leq 2a + 2r_g \\ V_{app}(r) = 0 & d > 2a + 2r_g \end{cases} \quad (\text{AII-75})$$

où  $P_{pol}$  est la pression osmotique exercée par les polymères sur les colloïdes, et  $v_{app}$  est le volume de recouvrement des zones appauvries avec :

$$P_{pol} = n_{pol}k_B T, \quad (\text{AII-76})$$

où  $n_{pol}$  est la densité volumique des polymères. Le volume de recouvrement est décrit par :

$$v(r)_{app} = \frac{4}{3}\pi(a + r_g)^2 \left[ 1 - \frac{3d}{4(a+r_g)} + \frac{1}{2} \left( \frac{d}{2(a+r_g)} \right)^3 \right]. \quad (\text{AII-77})$$



# Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics

Izzeddine Sameut Bouhaik<sup>a,b</sup>, Philippe Leroy<sup>a,\*</sup>, Patrick Ollivier<sup>a</sup>, Mohamed Azaroual<sup>a</sup>, Lionel Mercury<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> BRGM, ISTO UMR 7327, 45060 Orléans, France

<sup>b</sup> Université d'Orléans, ISTO UMR 7327, 45071 Orléans, France

<sup>c</sup> CNRS/INSU, ISTO UMR 7327, 45071 Orléans, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 March 2013

Accepted 15 May 2013

Available online 5 June 2013

### Keywords:

Stability ratio

TiO<sub>2</sub>

Nanoparticle

Zeta potential

Surface conductivity

Extended Stern model

Linear superposition approximation

Derjaguin approximation

Surface element integration

## ABSTRACT

Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) are extensively used in consumer products. The release of these NPs into aquatic environments raises the question of their possible risks to the environment and human health. The magnitude of the threat may depend on whether TiO<sub>2</sub> NPs are aggregated or dispersed. Currently, limited information is available on this subject. A new approach based on DLVO theory is proposed to describe aggregation kinetics of TiO<sub>2</sub> NPs in aqueous dispersions. It has the advantage of using zeta potentials directly calculated by an electrostatic surface complexation model whose parameters are calibrated by ab initio calculations, crystallographic studies, potentiometric titration and electrophoretic mobility experiments. Indeed, the conversion of electrophoretic mobility measurements into zeta potentials is very complex for metal oxide nanoparticles. This is due to their very high surface electrical conductivity associated with the electromigration of counter and co-ions in their electrical double layer. Our model has only three adjustable parameters (the minimum separation distance between NPs, the Hamaker constant, and the effective interaction radius of the particle), and predicts very well the stability ratios of TiO<sub>2</sub> NPs measured at different pH values and over a broad range of ionic strengths (KCl aqueous solution). We found an effective interaction radius that is significantly smaller than the radius of the aggregate and corresponds to the radius of surface crystallites or small clusters of surface crystallites formed during synthesis of primary particles. Our results confirm that DLVO theory is relevant to predict aggregation kinetics of TiO<sub>2</sub> NPs if the double layer interaction energy is estimated accurately.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

A number of studies have recently focused on the transport and fate of nanoparticles (NPs) in porous media and their potential risk for the environment and human health [1–5]. However, their transport is very difficult to predict due to their very high surface reactivity and, notably, to their versatility between their aggregated and dispersed states. Modeling their reactivity and mobility in an aqueous environment is, therefore, challenging [3,6,7].

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) NPs are used in many consumer products (e.g. catalysts, paints, coatings, soaps, cosmetics, and sunscreens [7–9]) because they have a very high specific surface area and a sorption capacity for ionic and nonionic species [10,11]. Their application for soil remediation and water treatment shows great potential [12–14]. Their increasing use inevitably leads to their entering various environmental compartments and questions

now arise concerning their mobility, fate and toxicity for humans and the environment.

Aggregation and deposition in porous media are the major processes controlling TiO<sub>2</sub> NPs transport [15]. Both processes are highly dependent on interaction energies between particles (aggregation), and between particles and the surrounding aquifer rock (deposition on the collector) [2,16,17]. The interaction forces between NPs and between the NPs and the collector are controlled by the intrinsic properties of NPs (chemical composition, size, and shape [2]) and by the intrinsic properties of the rock (chemical composition and surface roughness [16]). When immersed in an aqueous electrolyte, NPs and rock develop a surface charge (associated with the hydroxylation of their surface and specific ion adsorption) and an electrical double layer (EDL) to cancel it. EDLs around particles having similar chemical composition and crystal structure have the same polarity and strength. As a result, when two particles draw near each other, the overlapping double layers create a repulsive double layer force. This double layer force between NPs (of similar chemical composition and crystal structure) and rock can be repulsive if the EDLs of both materials have the same polarity (which fosters aggrega-

\* Corresponding author. Address: BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2, France.

E-mail address: p.leroy@brgm.fr (P. Leroy).

tion), or attractive if the EDLs have opposite polarity (which fosters deposition) [6,7,17].

When NPs are repulsed from the rock surface, interaction energies between NPs greatly influence their aggregation [17]. TiO<sub>2</sub> NPs aggregate under specific chemical conditions (pH, ionic strength, the chemical nature of aqueous dissolved species) that reduce the repulsive double layer interaction energy between particles [10,11]. Aggregation of TiO<sub>2</sub> NPs decreases their mobility in porous media and may even clog the porosity if their concentration in water is high. It may therefore enhance their deposition [7,17]. However, their deposition can be reversible. Large quantities of TiO<sub>2</sub> NPs can be released into the environment if the pH of the pore water changes and moves away from the pHPZC of TiO<sub>2</sub> NPs (PZC is the point of zero charge) or if the ionic strength of the pore water decreases to values below the critical coagulation concentration (CCC) [7,16,17]. It is, therefore, important to understand the aggregation of titanium dioxide NPs in water as a function of pH and ionic strength.

The double layer interaction energy is usually estimated using zeta potential data inferred from electrophoretic mobility measurements [10,18]. However, because of their excess of electrical charges at the solid/water interface and very high surface-to-volume ratio, metal oxide NPs can have a very high surface electrical conductivity. This is associated with the electromigration of electrical charges in the double layer around the particle and is inversely proportional to the size of the particle [18–21]. Surface conductivity significantly decreases the magnitude of the electrophoretic mobility of suspended particles when it is similar to or higher than the electrical conductivity of bulk water [18,19], i.e. at low ionic strengths (typically lower than 10<sup>-1</sup> M), and for pH values distant from the pHPZC of the particle [18]. Under these physicochemical conditions, the intrinsic or true zeta potential of the NPs can be significantly underestimated if the zeta potential is not corrected for the retardation effect due to surface conductivity. Both the resulting repulsive interaction energy between double layers of particles and their stability ratios can therefore be underestimated.

Leroy et al. [18] recently developed a surface conductivity model for TiO<sub>2</sub> NPs immersed in a 1:1 aqueous electrolyte (KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl). In their work, surface conductivity of the Stern and diffuse layers are calculated by an electrostatic surface complexation model. Their electrokinetic transport model takes into account the retardation effect due to surface conductivity of elementary NPs on the electrophoretic mobility of the aggregate. Leroy et al. [18] adjusted the parameters of their extended Stern layer model (ESM) using both potentiometric titration and electrophoretic mobility experiments. Their corrected zeta potentials appear to be at least double the apparent zeta potentials estimated using the Smoluchowski equation. These authors also showed that potentiometric titration and electrophoretic mobility measurements of TiO<sub>2</sub> NPs can be predicted without the use of the unrealistic assumption of the presence of a stagnant diffuse layer at the TiO<sub>2</sub>/water interface [8,9].

Snowswell et al. [22] and Liu et al. [10] used the DLVO theory (constant charge approximation and linear superposition approximation, respectively) to correctly predict measured stability ratios of TiO<sub>2</sub> NPs immersed in a 1:1 aqueous electrolyte solution (KCl and NaCl, respectively). However, they used low apparent zeta potentials (not corrected for surface conductivity) and therefore predict low repulsive double layer interaction energy between particles. Snowswell et al. [22] found an unrealistically low value of  $2 \times 10^{-20}$  J for the Hamaker constant of the TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> interface compared to values reported in the literature, which are between  $4 \times 10^{-20}$  J [23] and  $9.4 \times 10^{-20}$  J [24]. The predictions of Liu et al. [10] were only in quantitative agreement with the measured stability ratios of anatase NPs, which have two different sizes

(mean radius of either 5 or 50 nm). The aggregation kinetics model of Liu et al. [10] underestimated stability ratios at low ionic strengths ( $2 \times 10^{-3}$  M and  $7 \times 10^{-3}$  M NaCl for particles with a mean radius of 5 and 50 nm, respectively). Moreover, their measured stability ratios of anatase particles with a mean radius of 50 nm were not representative of stability ratios of pure TiO<sub>2</sub> NPs because their particles contained large quantities of impurities (silicon and phosphorous).

We provide here an aggregation kinetics model based on the DLVO theory and combined with a precise description of the electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub> NPs/water interface (using an extended Stern model) that is valid regardless of the size of the NPs [18,25]. The aggregation kinetics model uses true zeta potentials calculated directly by our electrostatic surface complexation model. The combined model is presented and tested against the stability ratios of pure TiO<sub>2</sub> NPs reported by Snowswell et al. [22] at different pH values and in a KCl solution.

## 2. Theoretical background

### 2.1. Aggregation kinetics models

In aggregating systems, the coagulation rate is usually expressed by the stability ratio,  $W$ , which is the ratio of the fast kinetic constant,  $k_f$ , to the slow kinetic constant,  $k_s$  [26]. The aggregation rate is rapid when all collisions result in aggregation in the absence of energy barriers, and slow in the presence of any repulsive energy barrier (unfavorable conditions) that restricts aggregation to the primary minimum. The stability ratio of suspended particles in aqueous environments can be predicted using various DLVO and non-DLVO theories. The classic DLVO theory applies to smooth and spherical colloidal particles immersed in water [27,28] through two types of interaction energies. The first is generally repulsive, due to the overlapping of the particles' EDLs and the second is attractive, due to London-van der Waals (VDW) interactions. However, NP aggregates have a more complex stability ratio than that of perfectly spherical and smooth colloidal particles, notably because of the discreteness of the surface charge [29,30], the arising of relaxation processes [31–33], the presence of additional non-DLVO forces [34,35], and the surface roughness of the particles [22,36]. The classic DLVO theory frequently overestimates the experimental NP aggregation and deposition rates, probably by overlooking this complexity related to these well-known characteristics [22,29,37,38].

Kallay et al. [39] combined an electrostatic surface complexation model (basic Stern model, BSM) and an aggregation model based on the DLVO theory to predict the stability ratios of anisotropic rutile particles (length of  $170 \pm 70$  nm and width of  $45 \pm 10$  nm) immersed in a 1:1 aqueous electrolyte (LiCl, KCl, CsCl). The parameters of their BSM were calibrated by crystallographic studies, potentiometric titration and electrophoretic mobility measurements. Their approach [39] allows direct estimation of the electrical potential at the outer Helmholtz plane (OHP). However, these authors used the constant potential assumption [40] to estimate interaction energies between particles and a too-simple equation to predict stability ratios. Indeed, this equation assumes that the stability ratio is approximately proportional to the exponential of the scaled maximum interaction energy. Additionally, Kallay et al. [39] did not compare their predictions to measured stability ratios.

Non-DLVO theories have recently been proposed to explain the weaker-than-expected stability of NP aggregates [41,42]. Kallay and Zalac [41] consider that small NPs (radius <5 nm) surrounded by a diffuse layer are similar to ions surrounded by their ion clouds because their size is small compared to the thickness of the electric



double layer. In their aggregation kinetics model, therefore, NPs interact like two interacting ions sharing a common ion cloud. However, their model is only valid for NPs whose size is a few nanometers. Furthermore, their model, which assumes that NPs are like hydrated ions, is not realistic because NPs are an assemblage of atoms and molecules. For example, to explain rapid aggregation of NPs at high ionic strengths (typically  $>10^{-2}$  M), their aggregation kinetics model assumes that the magnitude of the repulsive surface charge density of the diffuse layer decreases with the ionic strength. In fact, this is not the case for  $\text{TiO}_2$  NPs immersed in an 1:1 aqueous solution (like NaCl or KCl) because the magnitude of their surface charge density (at the surface of the mineral) increases with salinity and therefore the magnitude of the surface charge density of the diffuse layer also increases with salinity to cancel it [8,9]. Zhang et al. [42] developed an aggregation kinetics model based on the Maxwell approach. These authors assume that NP aggregation is controlled mainly by their random kinetic motion because of their nanometric size. They consider that aggregation could occur exclusively among the fraction of NPs with the minimum kinetic energy that exceeds the interaction energy barrier. In their model, the dispersed NPs are assumed to be Brownian particles in dilute systems. That may be true for elementary NPs with a low surface charge density, but NPs are often present in the form of aggregates in environmental media and the metal oxide NP like  $\text{TiO}_2$  NP has a large energy barrier due to its high surface charge density [8,9,18]. Moreover, this aggregation kinetics model [42], as opposed to aggregation kinetics models based on the DLVO theory, needs an additional fitting parameter to account for the hydrodynamic damping effect.

According to the DLVO theory and for perikinetic aggregation (by diffusion), the stability ratio is defined by the following equation [43]:

$$W = \frac{k_f}{k_s} = \frac{\int_{\min(u_a)}^{\infty} \beta(u_a) \frac{e^{V_{TOT}(u_a)/k_b T}}{(u_a+2)^2} du_a}{\int_{\min(u_a)}^{\infty} \beta(u_a) \frac{e^{V_{VDW}(u_a)/k_b T}}{(u_a+2)^2} du_a}, \quad (1)$$

where  $\beta(u_a)$  is the correction factor for the hydrodynamic resistance between two approaching particles having radii  $a_1$  (m) and  $a_2$ ,  $u_a = 2d/(a_1 + a_2)$ ,  $d$  is the surface-to-surface separation distance between the two particles (m),  $k_b$  is the Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23}$  J K $^{-1}$ ), and  $T$  is the absolute temperature (K). The parameters  $V_{TOT}$  and  $V_{VDW}$  (in J) represent total and van der Waals interaction energies between the two particles, respectively.  $V_{TOT}$  is the sum of the attractive van der Waals interaction energy and the (generally) repulsive electrical double layer interaction energy,  $V_{EDL}$ . The sign and the strength of this double layer interaction energy are given by the surface electrical potential, commonly assumed to be the zeta potential ( $\zeta$ ) [19,44]. The latter is therefore a key parameter for the estimation of NP aggregation kinetics and must be accurately calculated. This is the reason why, in Section 3, the zeta potential is calculated by an electrostatic surface complexation model. The correction factor for hydrodynamic resistance is described by the following approximation [43]:

$$\beta(u_a) = \frac{6u_a^2 + 13u_a + 2}{6u_a^2 + 4u_a}. \quad (2)$$

According to the DLVO theory, Eq. (1) shows that the stability ratio of electrically charged and suspended particles is strongly controlled by interaction energies due to VDW and EDL forces. Two different approaches can be used to estimate the interaction energies between two spherical particles from interaction energies per unit area between two infinite flat plates: the Derjaguin approximation (DA) and the surface element integration (SEI).

## 2.2. Interaction energies

### 2.2.1. Interaction energies between two infinite flat plates

The non-retarded van der Waals interaction energy per unit area ( $E_{VDW}$ ; J m $^{-2}$ ) between two infinite flat plates separated by a distance  $h$  is calculated according to the Hamaker approach [45] by:

$$E_{VDW}(h) = -\frac{A_H}{12\pi h^2}, \quad (3)$$

where  $A_H$  is the Hamaker constant (J) which includes the dielectric information for the particles and the surrounding medium. The attractive London–van der Waals force arises from the bulk material properties of the particles and is caused by dipolar fluctuation of the atoms. The strength of this force is independent of the chemical composition of water surrounding the particles, and it decreases very rapidly with the surface–surface separation distance [27].

There is, as yet, no universal theory describing double layer interaction energy when two particles collide because, in that case, there is an overlapping of the diffuse layers and the double layer is not in thermodynamic equilibrium [32,33,36]. Three different approaches can be used to analytically estimate EDL interaction energy per unit area: constant charge approximation (CCA) [46], constant potential approximation (CPA) [40] and linear superposition approximation (LSA) [47].

CCA considers that the surface charge density is, therefore, constant, as is the total number of counter-ions between the surfaces as the particles draw closer [46,48]. The counter-ions concentration and the repulsive double layer pressure increase accordingly. CPA, on the other hand, assumes that the concentration of counter-ions between the two surfaces remains approximately constant and the surface charge density diminishes as the surfaces come together [40,48]. Therefore, repulsive double layer interaction energies predicted by CCA are higher than those predicted by CPA. CCA and CPA are based on the linear Poisson–Boltzmann equation. These two methods consider a Debye–Hückel ionic atmosphere, i.e. that the electrical potential in the diffuse layer follows a Debye–Hückel distribution. Consequently, the analytical equations used by these two models (to estimate the double layer interaction energy per unit area) are accurate only for low surface electrical potentials (magnitude  $< k_b T/ze$ , where  $e$  is the elementary charge of  $1.602 \times 10^{-19}$  C and  $z$  is the valence of a binary symmetric electrolyte) [19,44]. Furthermore, these two approximations may be regarded as extremes, with the “true” situation lying somewhere in between [2,37,49].

LSA is a useful compromise between CCA and CPA [2,16,47] that gives intermediate values for the double layer interaction energy per unit area [47,49]. This theory is based on the calculation of the electrical potentials of isolated spheres, which can be done numerically. This means that LSA can be used for higher surface electrical potentials than CCA and CPA. This also means that LSA is particularly relevant when particles are far apart, i.e. in cases where  $\kappa h \gg 1$  [50],  $\kappa$  being the inverse of the Debye length, which corresponds to approximately half the total thickness of the diffuse layer of isolated particles [44]. According to LSA, the double layer interaction energy per unit area can be written as [51]:

$$E_{EDL}(h) = 32\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa\left(\frac{k_b T}{ze}\right)^2 y_{1,2} y_2 e^{-\kappa h}, \quad (4)$$

with

$$y_{1,2} = \tanh\left(\frac{ze\psi_{d1,2}}{4k_b T}\right), \quad (5)$$

where  $\varepsilon_0$  is the dielectric permittivity of vacuum ( $8.85 \times 10^{-12}$  F m $^{-1}$ ),  $\varepsilon_r$  is the relative dielectric permittivity of water ( $\varepsilon_r \cong 78.3$



for bulk water at a pressure = 1 bar and a temperature  $T = 298$  K), and  $\psi_d$  is the electrostatic potential at the head-end of the diffuse layer (in V), which corresponds to the outer Helmholtz plane (OHP). This electrostatic potential is called the surface electrical potential, commonly assumed to be equal to the zeta potential ( $\zeta$ ) [19,44].

The inverse of the Debye length,  $\kappa$ , is calculated by:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000e^2 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r k_b T}}, \quad (6)$$

$$I = 0.5 \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i^b, \quad (7)$$

where  $N_A$  is the Avogadro number ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $I$  is the ionic strength of the solution ( $\text{mol dm}^{-3}$ ),  $N$  is the number of types of ions in the bulk electrolyte (superscript “b”) of valence  $z_i$ , and concentration  $c_i$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ).

### 2.2.2. Derjaguin approximation and surface element integration

The Derjaguin approximation (DA) enables us to calculate the interaction energy,  $V$ , between two spherical surfaces from the interaction energy per unit area between two plane surfaces,  $E$ , according to [28]:

$$V_{DA}(d) \approx \int_A E(h) dA \approx \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_d^\infty E(h) dh, \quad (8)$$

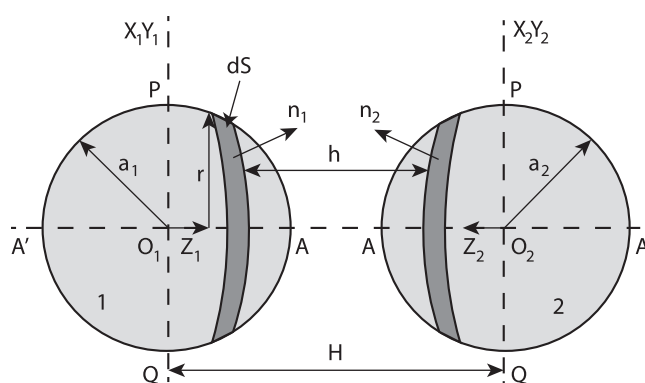
where  $d$  is the distance of closest approach between the two curved surfaces and  $A$  is the area of the facing surfaces. Equations for the calculation of the interaction energies are written in Appendix A.

The main assumption in the Derjaguin approximation is that the range of the interaction energy is much shorter than the radii of curvature of the particles. The function outside of the integral in Eq. (8) represents curvature effects that are valid only near the distance of closest approach,  $d$ . This means that DA is accurate if the distance between the two surfaces is much smaller than the shortest radius of the two particles, i.e. when  $d \ll a_{\min}$  [52]. This also implies that DA is accurate for thin double layers relative to the smallest radius, i.e. when  $\kappa a_{\min} > 10$  [51]. Furthermore, Derjaguin's technique considers that a surface element interacts with another element directly facing it with an intensity  $E(h)$ . This assumption becomes progressively inaccurate as the separation distance between particles increases. DA overestimates the interaction energy between two particles when the condition  $d \ll a_{\min}$  is not satisfied [51–53]. To avoid the main assumptions of DA, we use a specific computing method, surface element integration (SEI), which discretizes the area over which the two surfaces interact.

The surface element integration method calculates the total interaction energy between two particles by numerically integrating the interaction energy per unit area between opposing differential planar elements over the entire surfaces. For two spherical particles and according to the SEI method, the interaction energy can be written as:

$$V_{SEI}(d) = \int_{S_1} dV = \int_{A_1} \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{k}_2 \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{k}_1}{|\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{k}_1|} E(h) dA_1. \quad (9)$$

In Eq. (9), the centers of particles 1 and 2 are origins of two body-fixed coordinate systems, with their  $z$  axes directly facing each other (Fig. 1). The  $xy$  planes of these coordinate systems are parallel to each other (see Bhattacharjee et al. [51] for more details relative to SEI). The parameter  $S_1$  in Eq. (9) is the surface of particle 1,  $A_1$  is the projected area of particle 1 on the  $xy$  plane, vectors  $\mathbf{n}_1$  and  $\mathbf{n}_2$  are the outward unit normal to the surfaces of the two particles, and vectors  $\mathbf{k}_1$  and  $\mathbf{k}_2$  are the unit vectors directed towards the positive  $z$  axes of each body-fixed coordinate system. The scalar products



**Fig. 1.** Two interacting spherical particles with radii  $a_1$  and  $a_2$ . The centers of the spheres are origins of two body-fixed coordinate systems, with their  $z$  axes directly facing each other. The  $xy$  planes of these coordinate systems are parallel to each other (from Bhattacharjee et al. [51]).

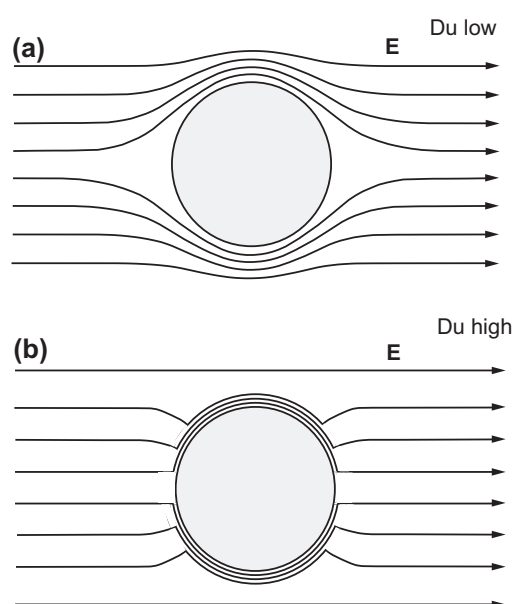
$\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{k}_1$  and  $\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{k}_2$  can have both positive and negative values. Equations for the calculation of the interaction energies are written in Appendix A.

According to Bhattacharjee et al. [51], SEI, on the contrary to DA, does not grossly overestimate the repulsive double layer interaction energy between particles (with the same radius  $a$ ) when  $\kappa a < 10$ . This can be the case for NPs immersed in a dilute aqueous solution. Furthermore, Eqs. (8) and (9) are based on the assumption of pairwise interaction between two facing surface elements. The error involved in this assumption will be small only when the interaction energy is very short-ranged. These two equations assume that the interaction force per unit area acts normal to the particle surface, which is rigorous only for a constant surface potential [51].

### 2.3. Zeta potential

Snoswell et al. [22] used Henry equation [54] to convert electrophoretic mobility measurements of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles into apparent zeta potentials. However, this equation only considers the retardation effect associated with the size of the particle. The conversion of electrophoretic mobility measurements of metal oxide NPs is very difficult because these particles have an electrical double layer which affects the applied electrical field around the particle [18] (Fig. 2). Surface conductivity is associated with the electromigration of electrical charges in the double layer around the particle and is inversely proportional to the size of the particle [18–21]. It creates a retardation force that decreases the magnitude of the electrophoretic mobility of the particle if surface conductivity is similar to or higher than the bulk electrical conductivity [18,55]. Therefore, apparent zeta potentials (not corrected of surface conductivity) can be significantly lower than true or intrinsic zeta potentials. Furthermore, Snoswell et al. [22] made not a complete set of electrophoretic mobility measurements. These authors therefore used an empirical interpolation formula to obtain zeta potentials at any pH and ionic strength.

As shown by Eq. (5), the electrostatic potential at the OHP,  $\psi_d$ , is a key physicochemical parameter for describing the repulsive double layer interaction energy between  $\text{TiO}_2$  NPs. In the double layer theory, the electrostatic potential at the OHP is usually assumed to be equal to the zeta potential ( $\zeta$ ) which can be inferred from electrophoretic mobility measurements, for example [19,44]. Under the applied electrical field, hydrated counter-ions in the diffuse layer drag water molecules and therefore create a solvent flow at the surface of the particles. This solvent flow is therefore assumed



**Fig. 2.** Effect of the electrical double layer around the particle on the applied electrical field. Non-conducting particles (a) and conducting particles (b) (from Lyklema and Minor [55]).  $Du$  is the Dukhin number, which is defined as half the ratio of surface electrical conductivity to bulk electrical conductivity.

to be zero at the onset of the diffuse layer which coincides with the shear plane where the zeta potential is located [19,44].

As opposed to what was done in previous studies [10,22], the electrostatic potential at the OHP,  $\psi_d$ , is calculated directly by the extended Stern model of Leroy et al. [18] (Fig. 3) and is therefore not derived directly from the electrophoretic mobility measurements. The parameters of this electrostatic surface complexation model were calibrated using ab initio calculations (done with the Density Functional Theory, DFT), crystallographic studies, electrophoretic mobility and potentiometric titration mea-

surements of pure  $\text{TiO}_2$  NPs (Degussa P25) [8,18]. Ridley et al. [25] emphasized that the size and shape of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles have little influence on their measured surface charge densities. In our approach, the electrochemical properties of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles used by Snoswell et al. [22] are therefore assumed to be very close to the electrochemical properties of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles used by Leroy et al. [18]. This justifies the use of the extended Stern model of Leroy et al. [18].

To confirm this assumption, we also use the approach of Leroy et al. [18] to convert electrophoretic mobilities of Snoswell et al. [22] into zeta potentials using Henry's electrokinetic transport model [56]. Therefore, experimental zeta potentials can be compared to zeta potentials predicted by our electrostatic surface complexation model. Because the two materials have slightly different  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  (IEP is the isoelectric point, a  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  equal to 6.3 was reported in the work of Leroy et al. [18] and a  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  equal to 6.1 was reported in the work of Snoswell et al. [22]), the value of the equilibrium constant ( $K$ ) for the sorption of protons at the  $>\text{TiO}^{-0.57}$  surface sites is modified (the initial value of  $\log K = 7.55$  [18] is replaced by  $\log K = 7.1$ ).

According to Henry [56], the surface conductivity and the internal conductivity of an electrically charged particle alter the shape of the potential distribution of the applied field in the liquid, modify the fluid motion within the electrical double layer, and therefore change the fluid stresses exerted on the particle. For spherical particles, Henry [56] proposed:

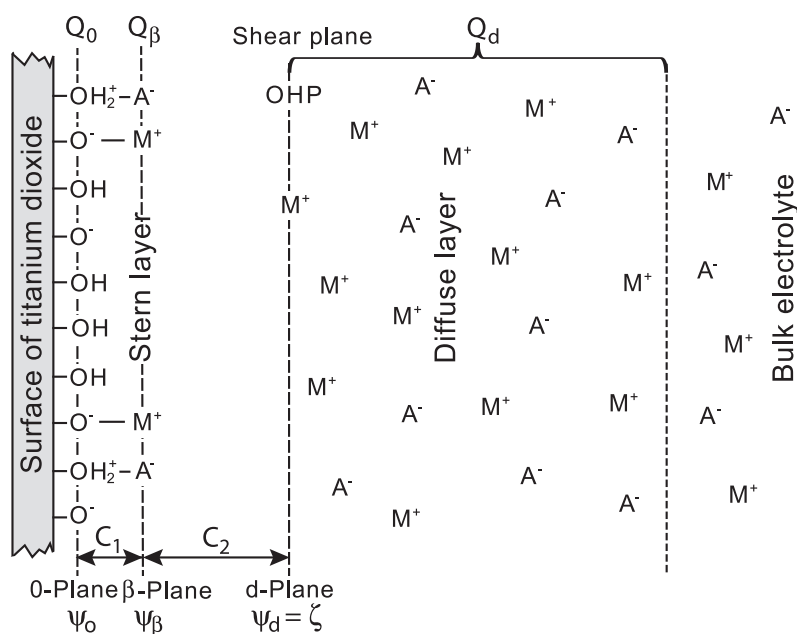
$$\zeta = \frac{3\eta}{2\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{\{1 + 2\lambda[f(\kappa a) - 1]\}} \mu, \quad (10)$$

$$\lambda = \frac{1 - K' - 2Du}{2 + K' + 2Du}, \quad (11)$$

$$K' = \frac{\sigma_p}{\sigma_b}, \quad (12)$$

$$Du = \frac{\sigma_s}{2\sigma_b} = \frac{\Sigma_s}{a\sigma_b}, \quad (13)$$

where  $\eta$  is the dynamic viscosity of water (in Pa s;  $\eta = 0.895 \times 10^{-3}$  Pa s at  $T = 298$  K),  $\lambda$  is the dipolar coefficient of



**Fig. 3.** The simplified sketch of the extended Stern model (ESM) of Leroy et al. [18].  $M^+$  are metal cations (e.g.,  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ) and  $A^-$  are anions (e.g.,  $\text{Cl}^-$ ). OHP is the outer Helmholtz plane, which corresponds here to the shear plane where the zeta potential ( $\zeta$ ) is defined.  $Q$  is the surface charge density of the three different layers (mineral surface,  $Q_0$ , Stern,  $Q_\beta$ , and diffuse layer,  $Q_d$ ).  $C$  is the capacitance between the "0-plane" and the " $\beta$ -plane" ( $C_1$ ), and between the " $\beta$ -plane" and the " $d$ -plane" ( $C_2$ ).

the particle, and  $f(\kappa a)$  is a correction factor taking into account the retardation effect due to the size of the particle ([57], comprised between 1, Hückel theory [58], and 1.5, Smoluchowski theory [59]).  $\Sigma$  is the electrical conductivity (in  $\text{S m}^{-1}$ ),  $\Sigma_s$  is the specific surface electrical conductivity of the electrical double layer (in  $\text{S}$ ), subscripts “p”, “s”, “b” correspond, respectively, to the particle’s “interior” (aggregates of elementary NPs), the particle’s surface and the surrounding medium (the bulk aqueous electrolyte). The specific surface conductivity expresses the excess of electrical conductivity at the solid’s surface compared to that of the bulk aqueous electrolyte [60–63].  $Du$  corresponds to the Dukhin number (see Dukhin and Shilov [64] for more details concerning this parameter). Equations used for the calculation of the parameters  $f(\kappa a)$ ,  $\Sigma_p$ ,  $\Sigma_b$ , and  $\Sigma_s$  are written in Appendix B.

Electrophoretic mobilities are converted into true zeta potentials using Eqs. (10)–(13) and (B1)–(B8), in order to compare them with the  $\psi_d$  values calculated by our ESM. The fitting parameters for the conversion procedure are the radius of the aggregate (which varies with pH and salinity),  $a$ , the radius of elementary nanoparticles (which does not vary with pH and salinity),  $a_e$  and the intra-aggregate porosity  $\phi$ , (the surface mobility of adsorbed counter-ions at the Stern layer is considered to be equal to their mobility in bulk electrolyte). Specific surface conductivities of the Stern and diffuse layers are estimated directly by our electrostatic surface complexation model.

### 3. Comparison with experimental data

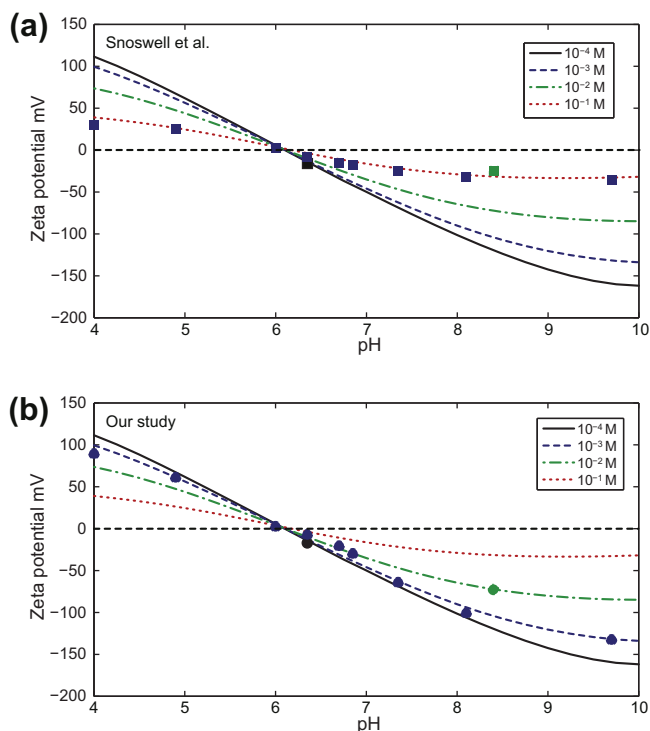
We test our approach combining an electrostatic surface complexation and an aggregation kinetics model, to see if it could predict measured stability ratios of pure synthetic  $\text{TiO}_2$  NPs (immersed in a KCl solution at different pH values (6.3, 6.7 and 8.4) [22]). The parameters required are the minimum separation distance between NPs,  $d_{\min}$ , the (non-retarded) Hamaker constant,  $A_H$ , and the effective interaction radius,  $a_i$ . The electrostatic potential  $\psi_d$ , which is directly calculated by the ESM, is compared to the zeta potential inferred from the electrophoretic mobility measurements of Snoswell et al. [22] using the approach of Leroy et al. [18]. Stability ratios predicted by LSA–DA, and LSA–SEI are compared to the measured stability ratios of Snoswell et al. [22].

#### 3.1. Zeta potential

The  $\text{TiO}_2$  NPs zeta potentials reported by Snoswell et al. [22] and calculated with the approach of Leroy et al. [18] are shown in Fig. 4a and b, respectively. Snoswell et al. [22] used Henry’s equation without surface conductivity correction (Eq. (10) with  $\lambda = 0.5$ ) to estimate the zeta potentials from the measured electrophoretic mobilities. These “observed” zeta potentials can be compared to the zeta potentials directly predicted by the ESM (assuming  $\psi_d = \zeta$ ). ESM calculations are done with PHREEQC [65].

Because of the strong influence of surface conductivity on the electrophoretic mobilities of  $\text{TiO}_2$  NPs, zeta potentials estimated by Snoswell et al. [22] are significantly underestimated compared to the zeta potentials predicted by the surface complexation model (ESM), especially at low ionic strengths and pH values distant from the  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  ( $\text{pH}_{\text{IEP}} = 6.1$ ) (Fig. 4a).  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  is the pH of isoelectric point. It is the pH value where the zeta potential is equal to zero.

This is not the case if the approach of Leroy et al. [18] is used to convert electrophoretic mobilities into zeta potentials taking into account surface conductivity (Fig. 4b). Underestimation of the true zeta potentials by Snoswell et al. [22] can be explained by the very high Dukhin number of the elementary NPs and their aggregated forms. This high value of the surface conductivity of NPs compared

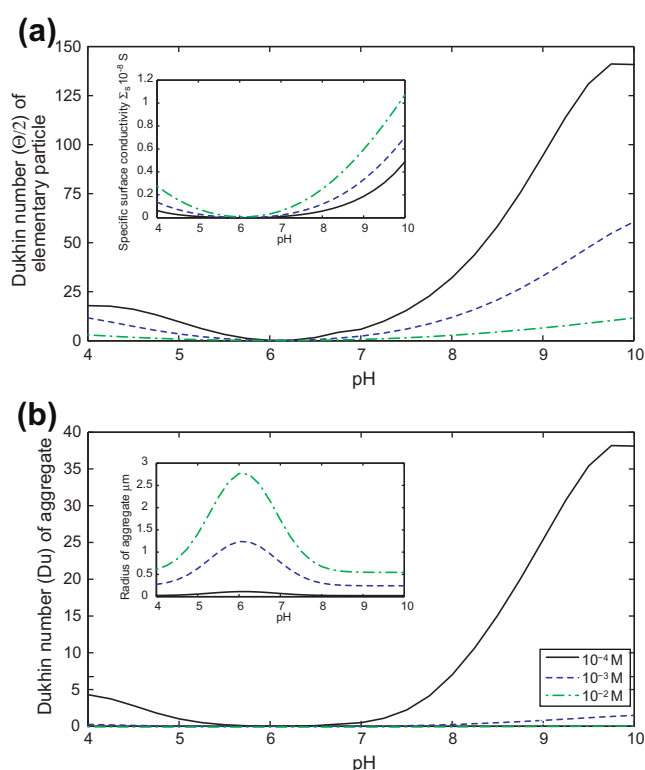


**Fig. 4.** “Observed” zeta potentials of pure  $\text{TiO}_2$  NPs versus pH at  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , and  $10^{-2}$  M KCl from Snoswell et al. [22] (a; squares) and calculated using the approach of Leroy et al. [18] (b; circles). The curves are the ESM predictions assuming  $\psi_d = \zeta$  [18].

to that of colloids and larger particles is readily justified because this phenomenon is inversely proportional to particle size [55] (Eqs. (13) and (B4)) (Fig. 5).

The Dukhin number increases as the ionic strength of the aqueous solution decreases because the ratio of surface to bulk electrolyte conductivity increases with the dilution of the aqueous electrolyte (Eq. (13)). Furthermore, when pH moves away from  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ , the Dukhin number increases because the specific surface conductivity increases (Fig. 4a). This can be explained by the increasing concentration of counter-ions in the Stern and diffuse layers (Eq. (B7);  $\Gamma_i^{\text{St}}$  and  $\psi_d$  increase when pH moves away from  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ).

Snoswell et al. [22] significantly underestimated the true zeta potentials and therefore the repulsive double layer energy between particles. This implies that, in their aggregation kinetics modeling, they adjusted the Hamaker constant  $A_H$  with an unrealistic value ( $A_H = 2 \times 10^{-20}$  J for the  $\text{TiO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  interface, see also Section 1). Their Hamaker constant is significantly lower than typical estimates. For instance, Larson et al. [23] found  $A_H = 6 \pm 2 \times 10^{-20}$  J for the  $\text{TiO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  interface using the DLVO theory and successfully predicted the interaction force between a rutile  $\text{TiO}_2$  colloid (diameter of approximately 9  $\mu\text{m}$ ) and a single macroscopic rutile crystal in an aqueous solution. This force was measured at the isoelectric point of the  $\text{TiO}_2$ /water interface (where no double layer interaction should occur) by Atomic Force Microscopy (AFM). To date and to our knowledge, no study has shown that there is a correlation between the Hamaker constant and particle size for metal oxide NPs. The calculations done by Larson et al. [23] seriously question the value of the Hamaker constant deduced by Snoswell et al. [22]. The  $A_H$  value found by Snoswell et al. [22] is also significantly lower than the Hamaker constant estimated using spectroscopy data ( $A_H = 7 \pm 1 \times 10^{-20}$  J [23]) and the full Lifshitz theory ( $A_H = 7.7 \pm 1.7 \times 10^{-20}$  J [24];  $A_H = 5.5 \pm 0.5 \times 10^{-20}$  J [67]).



**Fig. 5.** The predicted Dukhin numbers of (a) an elementary NP and (b) an aggregate versus pH at 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, and 10<sup>-2</sup> M KCl. The mean radius of elementary NPs is equal to 6 nm [22], and the radius of the aggregate is optimized by decreasing the cost function  $R^2 = \sum_{i=1}^L [\zeta_{obs}(i) - \psi_d(i)]^2$  using the Simplex algorithm [66] (where  $L$  is the number of experimental values). The intra-aggregate porosity is equal to 10%.

### 3.2. Aggregation kinetics

The evolution of the hydrodynamic radius of the aggregate with time (for a given chemical composition of the aqueous solution) can be expressed by the stability ratio  $W$ . This was determined experimentally by Snoswell et al. [22], who measured the ratio of the fast kinetic constant,  $k_f$ , to the slow kinetic constant,  $k_s$ . The two kinetic constants are proportional to the slope of the hydrodynamic radius  $a_h$  versus time  $t$  as  $t \rightarrow 0$  s for each electrolyte concentration. Measured stability ratios enable the estimation of the critical coagulation concentration (CCC) [16]. The critical coagulation concentration is one of the most significant properties of NPs in suspension. It is defined as the minimum electrolyte concentration needed to induce fast aggregation of NPs, i.e. at CCC, the stability ratio is 1 ( $\log(W) = 0$ ).

#### 3.2.1. A priori parameters

Our aggregation kinetics model involves four parameters: electrostatic potential at the OHP,  $\psi_d$ , minimum separation distance between NPs,  $d_{min}$ , (non-retarded) Hamaker constant,  $A_H$ , and the particle's effective interaction radius,  $a_i$ . The electrostatic potential  $\psi_d$  is calculated by the ESM, whereas  $d_{min}$ ,  $A_H$  and  $a_i$  need to be optimized. As suggested by Frens and Overbeek [33], the minimum separation distance between NPs must be superior to twice the distance  $\delta$  between the center of the surface atoms of the particle and the outer Helmholtz plane, i.e.  $d_{min} > 2\delta$ . For  $d \leq 2\delta$ , counter-ions would be squeezed between the particles' surfaces. Such a violation of the electroneutrality of the double layer systems would give rise to a strong repulsion, which could not be overcome by the relatively weak van der Waals attraction between the particles.  $\delta$  can be estimated using the following equation [68]:

$$\delta = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r1}}{C_1} + \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r2}}{C_2}, \quad (14)$$

where  $C_1$  and  $C_2$  are capacitances (in F m<sup>-2</sup>) of the two molecular capacitors of the ESM (Fig. 3). The first molecular capacitor corresponds to the interfacial region located between the "0-plane" and the " $\beta$ -plane" with a relative dielectric permittivity  $\epsilon_{r1}$  (in F m<sup>-1</sup>) while the second molecular capacitor corresponds to the region located between the " $\beta$ -plane" and the " $d$ -plane" with a relative dielectric permittivity  $\epsilon_{r2}$ . In accordance with Bourikas et al. [9], and Hiemstra and Van Riemsdijk [68], we choose  $\epsilon_{r1} = 39.15$  and  $\epsilon_{r2} = 78.3$ . The value of  $\epsilon_{r1}$  is half the value of  $\epsilon_{r2}$  because of the presence of a strong electrical field between the "0-plane" and the " $\beta$ -plane". The capacitance values are  $C_1 = 2.5$  F m<sup>-2</sup> and  $C_2 = 1$  F m<sup>-2</sup> [18]. Using Eq. (14) and the  $C$  and  $\epsilon_r$  values given above, we obtain  $\delta = 0.83$  nm. This means that  $d_{min} > 1.66$  nm.

The optimized values of the three parameters are determined using a MatLab routine and the Simplex algorithm [66] for which starting values are  $d_{min} = 1.66$  nm,  $A_H = 6 \times 10^{-20}$  J [23] and  $a_i = 150$  nm. The a priori value of  $a_i$  is given according to dynamic light scattering measurements of TiO<sub>2</sub> primary particles in dilute water and for a pH value (not given by the authors) close to pH<sub>IEP</sub> (pH<sub>IEP} = 6.1) [22].</sub>

#### 3.2.2. Stability ratios

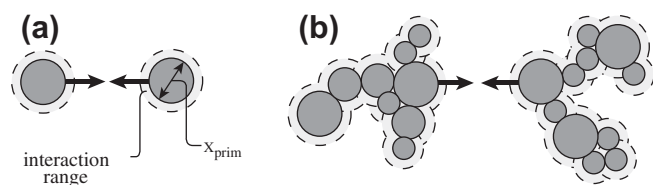
The Hamaker approach [45] and LSA [47] are used to calculate the interaction energies per unit area between two infinite flat plates due to van der Waals and double layer interactions (Eqs. (3) and (4), respectively). Interaction energies between two spherical particles with the same radius  $a_i$  were calculated accordingly using DA [28]; Eqs. (A10) and (A11)) and SEI (51); Eqs. (A12)–(A16)). Stability ratios were determined with Eqs. (1) and (2). The algorithm of optimization minimizes a cost function  $R^2$  defined in a least square sense:

$$R^2 = \sum_{i=1}^M \{\log[W_{obs}(i)] - \log[W_{cal}(i)]\}^2, \quad (15)$$

where  $M$  is the number of experimental values.

In the optimization procedure, two cases are considered. In the first case, the effective interaction radius is constant with pH. In the second case, the effective interaction radius varies with pH. As already stated by Snoswell et al. [22] and Schwarzer and Peukert [69], we suggest that the aggregation behavior of TiO<sub>2</sub> NPs can be controlled by NPs or small clusters of NPs with an effective interaction radius that can be shorter (low electrolyte concentration) or longer (high electrolyte concentration) than the Debye length. This implies that TiO<sub>2</sub> NPs aggregation kinetics can be controlled by nanoparticles or small clusters of nanoparticles rather than aggregates [22,69]. Schwarzer and Peukert [69] stated that, if the range of interaction (determined by at least two times the Debye length,  $\kappa^{-1}$ ) is smaller than the size of the nanoparticle (this can be the case for an ionic strength greater than approximately 10<sup>-3</sup> M where  $\kappa^{-1} \cong 9.8$  nm), the interaction energy of aggregates is determined only by the two nanoparticles involved (Fig. 6). Furthermore, Schwarzer and Peukert [69] emphasized that, if the range of interaction is similar to or longer than the size of the nanoparticle (this can be the case for an ionic strength lower than approximately 10<sup>-3</sup> M because the Debye length increases with the dilution of the aqueous solution, see Eq. (6)), the interaction energy depends not only on the nanoparticles in contact but also on neighboring particles and their distance to contact, i.e. the local structure of the aggregate. This implies that the effective interaction radius can vary with ionic strength. Because stability ratios were recorded by Snoswell et al. [22] at different pH values with different salinity ranges, we assume, like Snoswell et al. [22], that

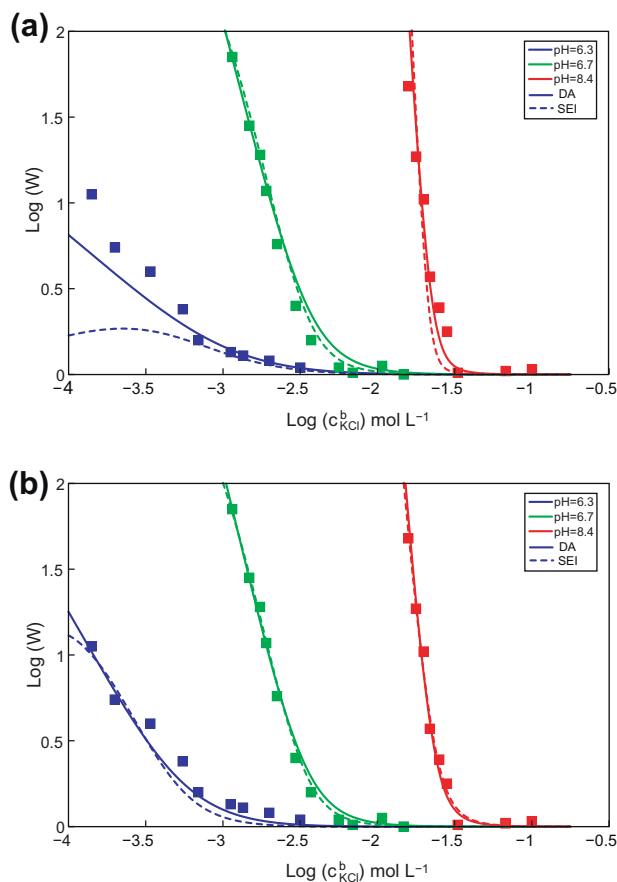




**Fig. 6.** The aggregation behavior of two nanoparticles (a) and of two aggregates (b) showing that stability is determined by the two nanoparticles involved if the range of interaction (defined by the thickness of the diffuse layer) is largely inferior to their size (from Schwarzer and Peukert [69]).

the effective interaction radius can vary with pH rather than with ionic strength (in order to limit the number of adjusted radii).

Stability ratios predicted using both approaches (DA and SEI) are in very good agreement with the experimental data of Snoswell et al. [22], except for the pH value very close to the  $pH_{IEP}$  ( $pH = 6.3$ ) (Fig. 7). When the effective interaction radius is considered to vary with pH, our stability ratio predictions improve significantly, particularly at  $pH = 6.3$  and for ionic strengths lower than approximately  $10^{-3}$  M. According to Schwarzer and Peukert [69], at low ionic strengths, the local structure of the aggregate can control its aggregation behavior. Therefore, under these physicochemical conditions, a larger effective interaction radius is needed to reproduce the trend of the experimental data (according to the DLVO theory, predicted stability ratios increase with the radius of the particle [16]).



**Fig. 7.** Stability ratios versus salinity (KCl) (in log scale) at three different pH values ( $pH = 6.3, 6.7$ , and  $8.4$ ). Experimental data from Snoswell et al. [22] (squares) and model predictions with DA (solid lines) and SEI (dotted lines). Two cases are considered: the effective interaction radius is constant with pH (a) and the effective interaction radius varies with pH (b).

At  $pH = 6.3$ , a combination of LSA and DA gives better predictions of stability ratios than a combination of LSA and SEI. LSA is very good for large separation distances and less efficient for small separation distances while DA overestimates the interaction energy for large separation distances but is efficient for small separation distances. Consequently, the LSA-DA combination is a good compromise that covers all of the separating distances between particles [47,50]. The present approach can also accurately predict CCC, which increases with pH. This can be explained by the increasing magnitude of the surface electrical potential and repulsive double layer force when pH moves away from  $pH_{IEP}$  (Fig. 4).

During slow aggregation, also called reaction limited clusters aggregation (RLCA) [16], there is a strong electrostatic barrier between particles,  $\log(W) > 0$ , and the aggregation rate depends strongly on the salt concentration (Fig. 7). In that case, not all collisions lead to sticking events, and individual particles have time to find a pathway into the core of a compact aggregate [16,70] (mass fractal dimension  $D = 2.1-2.2$  [70]). During fast aggregation, also called diffusion limited clusters aggregation (DLCA), the interaction energy between particles is purely attractive (due to van der Waals interactions),  $\log(W) = 0$ , and the aggregation rate no longer depends on the salt concentration (Fig. 7). In that case, diffusion of clusters controls the aggregation process [16], leading to larger and less compact aggregates (compared to RLCA; mass fractal dimension  $D = 1.7-1.8$  [70]). In the intermediate phase between slow and fast aggregation, there is a gradual transition between RLCA and DLCA [16,70].

The quality of the stability ratio predictions decreases when the pH of the solution is close to  $pH_{IEP}$  (at  $pH = 6.3$ ) and when the salinity is close to the CCC. It is very difficult to reproduce the evolution of stability ratios when the pH of the aqueous solution is close to  $pH_{IEP}$  and in the transition phase between the slow and fast aggregation [10,16,70]. This is because, under these physicochemical conditions, repulsive double layer forces are relatively weak compared to attractive van der Waals forces and, therefore,  $TiO_2$  NPs aggregation kinetics may be controlled by the collision of more than two isolated particles [40,71].

### 3.2.3. Optimized parameters and interaction energy profiles

Values of adjusted parameters are given in Table 1 (constant effective interaction radius) and Table 2 (variable effective interaction radius). In all cases, the minimum separation distance is significantly greater than the a priori value (1.66 nm). This might be due to the uncertainty associated with the estimation of  $\delta$ . Indeed, in Eq. (14), the dielectric permittivities  $\epsilon_{r1}$ ,  $\epsilon_{r2}$ , and the capacitance  $C_2$  are not precisely known [68]. The capacitance  $C_2$  remains relatively unknown because the dielectric permittivity  $\epsilon_{r2}$  and the location of the shear plane (where the zeta potential is located) are still uncertain [55] ( $C_2 = \epsilon_{r2}/(x_d - x_\beta)$  where  $x_\beta$  and  $x_d$  are the locations of the “ $\beta$ -plane” and the “ $d$ -plane”, which corresponds to the shear plane, from the  $TiO_2$ 's surface). A second reason for the large  $d_{min}$  value might be an overestimation of the electrostatic potential  $\psi_d$  by our ESM. The capacitance  $C_2$  of our ESM is the parameter most subject to some uncertainty because, as cited above, the location of the shear plane remains relatively unknown. A lower capacitance  $C_2$  value would lead to a lower magnitude of the

**Table 1**  
Optimized parameters of our aggregation kinetics model (constant effective interaction radius).

Parameters	DA	SEI
$d_{min}$ (nm)	$3.4 \pm 1$	$4 \pm 1$
$A_H$ ( $10^{-20}$ J)	$5.89 \pm 0.2$	$7.68 \pm 0.2$
$a_s$ (nm)	$16.12 \pm 1$	$28.68 \pm 1$
$R^2$	0.63	1.48

**Table 2**

Optimized parameters of our aggregation kinetics model (variable effective interaction radius; distances are expressed in nm).

Parameters	DA	SEI	DA	SEI
$d_{\min}$	$2.4 \pm 1$	$2.7 \pm 1$	1.66	1.66
$A_H$ ( $10^{-20}$ J)	$6.81 \pm 0.2$	$8.32 \pm 0.2$	$7.13 \pm 0.2$	$8.71 \pm 0.2$
$a_i$ (pH = 6.3)	$31.80 \pm 1$	$65.44 \pm 1$	$33.71 \pm 1$	$67.87 \pm 1$
$a_i$ (pH = 6.7)	$17.82 \pm 1$	$29.36 \pm 1$	$19.08 \pm 1$	$30.91 \pm 1$
$a_i$ (pH = 8.4)	$8.99 \pm 1$	$12.35 \pm 1$	$5.76 \pm 1$	$7.97 \pm 1$
$R^2$	0.11	0.13	0.17	0.23

electrostatic potential  $\psi_d$ . A third reason might be due to the DLVO theory, which overestimates interaction energies between NPs [22,29,37], in particular for small separation distances. Indeed, it has been observed that the DLVO theory overestimates interaction energies between TiO<sub>2</sub> particles for small separation distances [23]. For example, Larson et al. [23] found a good agreement between surface force measurements and predictions (with the DLVO theory) at a minimum separation distance of only 10 nm.

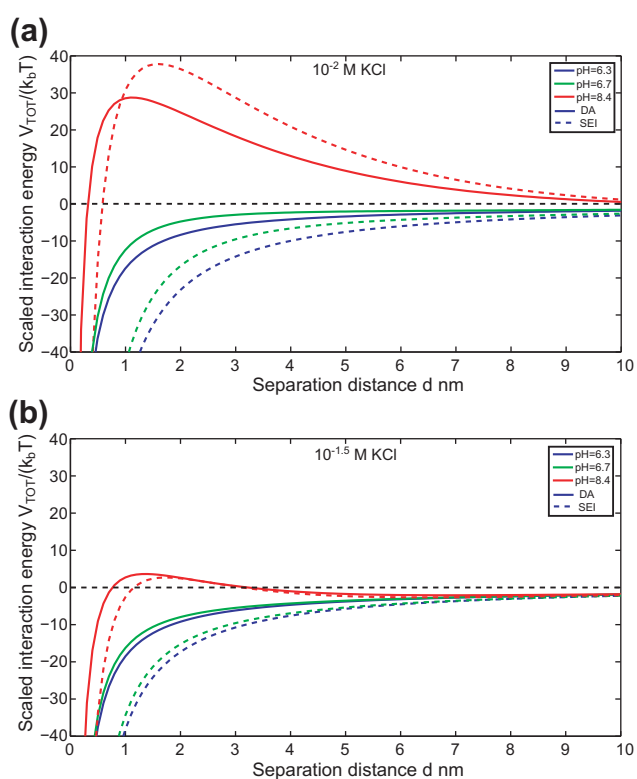
When the effective interaction radius is assumed to vary with pH,  $d_{\min}$  decreases compared to the case when the effective interaction radius is assumed to be constant with pH (Table 2). Furthermore, when  $a_i$  varies with pH, our stability ratio predictions are almost entirely independent of the value of  $d_{\min}$  chosen (Table 2; the cost function  $R^2$  increases slightly as the  $d_{\min}$  value decreases). This implies that considering an effective interaction radius that varies with pH not only increases the accuracy of our stability ratio predictions, but it also decreases significantly the dependence of our stability ratio predictions on the value of  $d_{\min}$ .

The optimized Hamaker constant and radius given by SEI are greater than those given by DA. This is because DA overestimates the van der Waals and double layer interaction energies of small particles (relative to the Debye length) compared to SEI [51]. Aside from this disagreement between DA and SEI in the estimation of the parameters, on the contrary to Snoswell et al. [22], the optimized Hamaker constants are similar to values found in the literature [23,24,67].

When the effective interaction radius is assumed to be constant with pH (Fig. 7a), its optimized values are close to the mean radius of the surface crystallites that constitute the aggregate ( $a_e$  is between 6 and 20 nm according to Snoswell et al. [22]; Table 1). This implies that TiO<sub>2</sub> NPs aggregation kinetics are controlled by surface crystallites or small clusters of surface crystallites rather than by aggregates, as reported by Schwarzer and Peukert [69]. When the effective interaction radius is assumed to vary with pH (Fig. 7b), its optimized values increase with the dilution of the aqueous solution (Table 2). These results agree with the statements of Schwarzer and Peukert [69] who emphasized that, if the range of interaction is similar to or longer than the size of the nanoparticle, the interaction energy will depend on the local structure of the aggregate.

Interaction energy profiles calculated using the two approaches (DA and SEI) for the three pH values and for a salinity of  $10^{-2}$  M KCl, are shown in Fig. 8a. This salinity corresponds approximately to CCC at pH = 6.7 (Fig. 7). For low pH values (pH = 6.3, 6.7), the interaction energies between particles are only attractive because repulsive double layer forces are weak compared to van der Waals forces. At a higher ionic strength,  $10^{-1.5}$  M KCl (which corresponds approximately to CCC at pH = 8.4), the repulsive energy barrier at pH = 8.4 disappears almost entirely (Fig. 8b).

Our results show that the DA method is easily adjustable with three parameters (minimum separation distance, Hamaker constant, and effective interaction radius) while the SEI method is theoretically more suitable for NPs due to their nanometric size [51]. Moreover, considering an effective interaction radius that de-



**Fig. 8.** Interaction energy profiles calculated by DA (solid lines) and SEI (dotted lines) at three different pH values (pH = 6.3, 6.7, and 8.4) and in the case of a constant effective interaction radius. (a) Salinity of  $10^{-2}$  M KCl. (b) Salinity of  $10^{-1.5}$  M KCl.

creases with pH increases significantly the accuracy of our stability ratio predictions. Our results do not agree with the effective interaction radii obtained by Snoswell et al. [22], whose optimized effective interaction radius increases with the pH of the aqueous solution (they found  $a_i$  values of 6, 12, and 20 nm at pH levels of 6.3, 6.7, and 8.4, respectively). In our approach, the introduction of true zeta potentials predicted by our extended Stern model reversed this trend because the retardation effect of surface conductivity is more pronounced when the ionic strength of the aqueous solution is low and the pH is distant from  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ . We also find realistic values of Hamaker constants for the TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> interface. The approach proposed here appears, therefore, to be a real improvement, reaching a quantitative agreement with experimental results while using realistic parameterization.

#### 4. Conclusions

We have developed a new approach based on DLVO theory to describe aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles (NPs) in aqueous solutions. It has the advantage of using zeta potentials directly calculated by an extended Stern model (ESM) because metal oxide NPs have a very high surface electrical conductivity which slows down their electrophoretic motion. Linear superposition approximation (LSA) is combined with Derjaguin approximation (DA) or surface element integration (SEI) to calculate interaction energies of spherical particles.

Zeta potentials calculated by our ESM and inferred from electrophoretic mobilities taking into account surface conductivity are found to be significantly higher in amplitude than apparent zeta potentials (not corrected for surface conductivity). Our work shows that the repulsive electrostatic force between NPs and their stability ratios can be significantly underestimated if apparent zeta potentials are used instead of true zeta potentials.

Our two aggregation kinetics models (DA and SEI) are validated against measured stability ratios of pure synthetic TiO<sub>2</sub> NPs made at different pH values (pH = 6.3, 6.7, and 8.4) over a broad salinity range (between 10<sup>-4</sup> and 10<sup>-1</sup> M KCl). Optimized Hamaker constants, comprised between 5.89 and 8.71 × 10<sup>-20</sup> J, are in agreement with those reported in the literature. This confirms that DLVO theory is relevant to predict aggregation kinetics of TiO<sub>2</sub> NPs if the zeta potential is estimated accurately. Our model can also be used to predict stability ratios of TiO<sub>2</sub> NPs at other pH values because it doesn't need electrophoretic mobility measurements.

The DA and SEI methods predict similar stability ratios, except at the lowest ionic strengths (lower to 10<sup>-3</sup> M KCl) because DA overestimates significantly interaction energies when the interaction range can be similar to or longer than the size of nanoparticles. We also find that, in these physicochemical conditions, TiO<sub>2</sub> NPs aggregation kinetics are controlled by the local structure of the aggregate, whereas, at high ionic strengths, when the interaction range is shorter than the size of the nanoparticles, TiO<sub>2</sub> NPs aggregation kinetics are controlled by nanoparticles.

In the future, our approach can be used to predict the stability ratios of TiO<sub>2</sub> NPs immersed in other aqueous electrolytes and to predict the stability ratios of other metal oxides NPs. It can also be used to better understand the contribution of each process (aggregation, deposition) that affects the mobility of NPs in a flow-through column experiment. It can also contribute to quantitatively estimating the effect of the chemical composition of pore water (pH, ionic strength, the chemical nature of dissolved species) on the NPs reactive transport processes in porous media.

## Acknowledgments

This paper is a part of the PhD thesis of Izzeddine Sameut Bouhaik, which is co-funded by the Carnot Institute – BRGM and the Region Centre. We would like to thank the editor and the anonymous reviewers for their efforts and constructive comments that contributed to improving our manuscript.

## Appendix A

According to Derjaguin approximation, interaction energy  $V$  between two spherical particles can be expressed as a function of the interaction energy per unit area between two infinite flat plates  $E$  by:

$$V_{DA}(d) \approx \int_d^\infty 2\pi r E(h) dr, \quad (A1)$$

where  $d$  is the separation distance between the two spherical particles of radii  $a_1$  and  $a_2$  (see Fig. 1). The distance between two elements of surface,  $h$ , can be written by:

$$h = H \pm z_1 \pm z_2, \quad (A2)$$

where  $H$  is the distance between the centers of the two spherical particles of coordinates  $z_1$  and  $z_2$ . Eq. (A2) can be written again by:

$$h = H \pm a_1 \left( \sqrt{1 - r^2/a_1^2} \right) \pm a_2 \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right). \quad (A3)$$

Eq. (A3) can be simplified if the two closest surfaces (PAQ–PAQ) are only taken into account. This leads to:

$$h = H - a_1 \left( \sqrt{1 - r^2/a_1^2} \right) - a_2 \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right). \quad (A4)$$

Derivative of Eq. (A4) gives:

$$dh = \left\{ \frac{1}{a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2}} + \frac{1}{a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2}} \right\} r dr. \quad (A5)$$

In the DA approach, radii are significantly larger than interaction distance. This implies:

$$\min(a_1, a_2) \gg r. \quad (A6)$$

Therefore, by considering approximation (A6) in Eq. (A5), it follows:

$$dh \approx \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) r dr, \quad (A7)$$

$$r dr \approx \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) dh. \quad (A8)$$

Finally, by combining Eqs. (A1) and (A8), the final DA equation is obtained:

$$V_{DA}(d) \approx \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_d^\infty E(h) dh. \quad (A9)$$

By combining Eqs. (3) and (A9), the attractive van der Waals interaction energy between two spherical particles can be calculated by [28]:

$$V_{VDW}^{DA} = - \frac{A_H a_1 a_2}{6d(a_1 + a_2)}. \quad (A10)$$

The repulsive interaction energy due to the overlapping of the diffuse layers of the two spherical particles is estimated by combining Eqs. (4) and (A9):

$$V_{EDL}^{DA} = 64\pi\epsilon_0\epsilon_r\gamma_1\gamma_2 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left( \frac{kT}{ze} \right)^2 e^{-\kappa d}. \quad (A11)$$

In the case of the surface element integration method, we can separate the surface of each particle ( $S_1$  and  $S_2$ ) into two hemispherical surfaces (PAQ and PA'Q) (Fig. 1). Four interaction energy terms are needed to calculate the total interaction energy between the two surfaces ( $S_1$  and  $S_2$ ). The signs of these terms depend on the different combinations of the signs of  $\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{k}_1$  and  $\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{k}_2$ . The total interaction energy is the sum of all four interaction energy terms. The total interaction energy between two spherical particles,  $V_{SEI}$ , can be calculated by [51]:

$$V_{SEI} = V_1 - V_2 - V_3 + V_4, \quad (A12)$$

where  $V_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) is the surface–surface interaction energy. It can be written as:

$$V_1 = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( d + a_1 + a_2 - a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} - a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (A13)$$

$$V_2 = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( d + a_1 + a_2 + a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} - a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (A14)$$

$$V_3 = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( d + a_1 + a_2 - a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} + a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (A15)$$

$$V_4 = 2\pi \int_0^{a_1} \left( \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) E \left( d + a_1 + a_2 + a_1 \sqrt{1 - r^2/a_1^2} + a_2 \sqrt{1 - r^2/a_2^2} \right) r dr, \quad (A16)$$

where  $E$  is the interaction energy per unit area between two infinite flat plates separated by a distance  $h$  and is expressed by Eqs. (3) and (4) for VDW and EDL interactions, respectively.

## Appendix B

Ohshima [57] developed a very useful analytical equation to accurately estimate  $f(\kappa a)$  as a function of the particle size and Debye length:

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2(1 + \delta/\kappa a)^3}, \quad (\text{B1})$$

where  $\delta$  can be described by:

$$\delta = \frac{2.5}{1 + 2e^{-\kappa a}}. \quad (\text{B2})$$

The internal conductivity of the particle,  $\sigma_p$ , can be estimated using the so-called differential self-consistent model applied for disk-shaped particles [61,63]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_b}{F} \left[ F\Theta + \frac{1}{2}(1 - \Theta)(1 - \Theta + \sqrt{(1 - \Theta)^2 + 4F\Theta}) \right], \quad (\text{B3})$$

$$\Theta = \frac{\sigma_e}{\sigma_b} = \frac{2\Sigma_s}{a_e\sigma_b}, \quad (\text{B4})$$

$$F = \phi^{-2}, \quad (\text{B5})$$

where  $a_e$  is the radius of elementary NP and  $\phi$  is the intra-aggregate porosity. Eq. (B3) has the advantage of not being restricted to any  $\kappa a_e$  values.

The electrical conductivity of bulk water,  $\sigma_b$ , is calculated by:

$$\sigma_b = \sum_{i=1}^N e1000N_{AZ_i}\beta_i^b c_i^b, \quad (\text{B6})$$

where  $N$  is the number of types of ions and  $\beta_i^b$  is the ionic mobility in bulk water (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ).

The specific surface conductivity,  $\Sigma_s$ , due to the electromigration of counter-ions in the Stern layer and to the electromigration of hydrated counter-ions and co-ions in the diffuse layer, can be calculated as a function of pH and salinity using Revil and Glover's electrokinetic transport model [60]:

$$\begin{aligned} \Sigma_s = & \sum_i z_i e \beta_i^{St} \Gamma_i^{St} + 2\kappa^{-1} e1000N_{AZ} \\ & \times \left\{ (c_{(+)}^b B_{(+)} + c_{\text{H}^+}^b B_{\text{H}^+}) \left[ \exp\left(\frac{-eZ\psi_d}{2k_b T}\right) - 1 \right], \right. \\ & \left. + (c_{(-)}^b B_{(-)} + c_{\text{OH}^-}^b B_{\text{OH}^-}) \left[ \exp\left(\frac{eZ\psi_d}{2k_b T}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (\text{B7}) \end{aligned}$$

$$B_i = \beta_i^b + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r k_b T}{\eta e z_i}, \quad (\text{B8})$$

where  $\beta_i^{St}$  is the ionic mobility of adsorbed counter-ions at the Stern layer (in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ),  $\Gamma_i^{St}$  is their surface site density (in sites  $\text{m}^{-2}$ ), and “+” and “-” stand for cations and anions, respectively. As shown in Eq. (B7), the specific surface conductivity,  $\Sigma_s$ , depends on the surface site density of adsorbed counter-ions at the Stern layer,  $\Gamma_i^{St}$ , and on the electrostatic potential at the OHP,  $\psi_d$ .  $\Gamma_i^{St}$  and  $\psi_d$  can be calculated using an extended Stern model (ESM, Fig. 3), which describes the electrochemical properties of the  $\text{TiO}_2/\text{water}$  interface [8,18].

## References

- [1] M.R. Wiesner, G.V. Lowry, P. Alvarez, D. Dionysiou, P. Biswas, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4336.
- [2] A.R. Petosa, D.P. Jaisi, I.R. Quevedo, M. Elimelech, N. Tufenkji, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6532.
- [3] H.F. Lecoanet, J.Y. Bottero, M.R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5164.
- [4] B. Nowack, T.D. Bucheli, *Environ. Pollut.* 150 (2007) 5.
- [5] P. Biswas, C.Y. Wu, *J. Air Waste Manage.* 55 (2005) 708.
- [6] H.F. Lecoanet, M.R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4377.
- [7] K.A.D. Guzman, M.P. Finnegan, J.F. Banfield, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7688.
- [8] G.D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C.S. Garoufalas, A. Tsevis, N. Spanos, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 142 (2008) 20.
- [9] K. Bourikas, T. Hiemstra, W. Van Riemsdijk, *Langmuir* (2001) 749.
- [10] X.Y. Liu, G.X. Chen, C.M. Su, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 84.
- [11] R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R.L. Penn, P.C. Baveye, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1354.
- [12] Y. Zhang, Y.S. Chen, P. Westerhoff, J. Crittenden, *Water. Res.* 43 (2009) 4249.
- [13] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [14] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [15] E.M. Hotze, T. Phenrat, G.V. Lowry, *J. Environ. Qual.* 39 (2010) 1909.
- [16] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1995. 448 p.
- [17] N. Solovitch, J. Labille, J. Rose, P. Chaurand, D. Borschneck, M.R. Wiesner, J.Y. Bottero, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4897.
- [18] P. Leroy, C. Tournassat, M. Bizi, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 442.
- [19] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, London, 1991. 736 p.
- [20] J.J. Bikerman, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1940) 154.
- [21] A. Crespy, A. Boleve, A. Revil, *J. Colloid Interface Sci.* (2007) 188.
- [22] D.R.E. Snoswell, J.M. Duan, D. Fornasiero, J. Ralston, *Int. J. Miner. Process.* 78 (2005) 1.
- [23] I. Larson, C.J. Drummond, D.Y.C. Chan, F. Grieser, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11885.
- [24] H.D. Ackler, R.H. French, Y.M. Chiang, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 460.
- [25] M.K. Ridley, V.A. Hackley, M.L. Machesky, *Langmuir* 22 (2006) 10972.
- [26] A.M. Puertas, *J. Colloid Interface Sci.* 216 (1999) 221.
- [27] J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948. 218 p.
- [28] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. USSR* 14 (1941) 633.
- [29] H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic, *Colloids Surf.* 64 (1992) 317.
- [30] N. Kallay, T. Preocanin, D. Kovacevic, *Croat. Chem. Acta* 82 (2009) 531.
- [31] S.Y. Shulepov, *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 199.
- [32] S.S. Dukhin, *J. Lyklema, Langmuir* 3 (1987) 94.
- [33] G. Frens, J.T.G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* 38 (1972) 376.
- [34] J. Israelachvili, H. Wennerstrom, *Nature* 379 (1996) 219.
- [35] P. Kekicheff, O. Spalla, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1851.
- [36] S.Y. Shulepov, G. Frens, *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 388.
- [37] S.H. Behrens, D.I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger, M. Borkovec, *Langmuir* 16 (2000) 2566.
- [38] M. Elimelech, C.R. O'Melia, *Langmuir* 6 (1990) 1153.
- [39] N. Kallay, M. Colic, D.W. Fuerstenau, H.M. Jang, E. Matijevic, *Colloid Polym. Sci.* 272 (1994) 554.
- [40] R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1638.
- [41] N. Kallay, S. Zalac, *J. Colloid Interface Sci.* 253 (2002) 70.
- [42] W. Zhang, J. Crittenden, K.G. Li, Y.S. Chen, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 7054.
- [43] E.P. Honig, G.J. Roeberson, P.H. Wiersema, *J. Colloid Interface Sci.* 36 (1971) 97.
- [44] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1981. 386 p.
- [45] H.C. Hamaker, *Physica* 4 (1937) 1058.
- [46] G. Frens, *Dissertation, Utrecht*, 1968, 88 p.
- [47] G.M. Bell, S. Levine, L.N. McCartney, *J. Colloid Interface Sci.* 33 (1970) 335.
- [48] D. Leckband, J. Israelachvili, *Q. Rev. Biophys.* 34 (2001) 105.
- [49] J. Gregory, *J. Colloid Interface Sci.* 51 (1975) 44.
- [50] S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, J. Stankovich, *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 116.
- [51] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, M. Borkovec, *Croat. Chem. Acta* 71 (1998) 883.
- [52] S. Bhattacharjee, A. Sharma, *Langmuir* 12 (1996) 5498.
- [53] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 273.
- [54] D.C. Henry, *Proc. R. Soc. London, A* 133 (1931) 106.
- [55] J. Lyklema, M. Minor, *Colloids Surf., A* 140 (1998) 33.
- [56] D.C. Henry, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 1021.
- [57] H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.* 168 (1994) 269.
- [58] E. Hückel, *Phys. Z.* 25 (1924) 204.
- [59] M. Von Smoluchowski, L. Graetz, *Leipzig*, 1921, 385 p.
- [60] A. Revil, P. Glover, *Geophys. Res. Lett.* (1998) 691.
- [61] P.N. Sen, C. Scala, M.H. Cohen, *Geophysics* 46 (1981) 781.
- [62] A. Revil, P.W.J. Glover, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 1757.
- [63] A. Revil, *J. Geophys. Res. – Sol. Ea.* 105 (2000) 16749.
- [64] S.S. Dukhin, V.N. Shilov, *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley & Sons Incorporated John, New York, 1974. 192 p.
- [65] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 1999, 312 p.
- [66] M. Caceci, W.P. Cacheris, *Byte* 9 (1984) 340.
- [67] L. Bergstrom, *Adv. Colloid Interface Sci.* 70 (1997) 125.
- [68] T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 1.
- [69] H.C. Schwarzer, W. Peukert, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 11.
- [70] S. Biggs, *KONA* 24 (2006) 41.
- [71] B. Gilbert, G.P. Lu, C.S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 152.



Izzeddine SAMEUT BOUHAIK

## Modélisation multi-échelles du transport réactif des nanoparticules dans l'Environnement

Le transport réactif des NPs en milieu poreux regroupe trois principaux processus : l'agrégation, le dépôt et le transport des NPs. Le système réel est caractérisé par la complexité et l'interdépendance de ces trois processus. En plus, ces derniers ne possèdent pas forcément la même échelle propre d'étude ou de modélisation. Cela explique la difficulté majeure pour décrire simultanément tous ces processus couplés et interdépendants dans un seul modèle aisément utilisable. Au départ, nous avons simplifié ce système en séparant les différents processus. Ensuite, nous résolvons le problème d'échelle, par l'approche d'homogénéisation ou par l'approche multi-échelles. La séparation du problème, en plusieurs processus et sur plusieurs échelles d'espace, facilite la résolution numérique et la compréhension des processus élémentaires. Dans cette étude, une approche multi-échelles a été développée pour modéliser ces trois processus (l'agrégation, le dépôt et le transport des NPs), chacun dans sa propre échelle. Nous avons considéré deux échelles de taille, l'échelle microscopique ou d'interface (nanométrique), et l'échelle mésoscopique correspondant à la taille des pores (micrométrique). A l'échelle microscopique, les processus d'agrégation et de dépôt ont été modélisés, de manière similaire, avec la théorie DLVO. Les propriétés électrostatiques de surface des NPs ou de la roche sont décrites par un modèle de complexation de surface développé sous PhreeqC. Ce modèle d'interface est testé pour deux types de matériaux, le titane pour les NPs et la silice pour la roche. A l'échelle mésoscopique, le dépôt est quantifié par la théorie classique de la filtration (CFT : *Classical Filtration Theory*) dans la phase initiale où le filtre est propre. Le processus de transport a été simulé par un modèle de réseau de pores (PNM : *Pore Network Model*) à l'échelle mésoscopique. Ce modèle de transport est couplé avec le modèle d'agrégation-dépôt et indirectement avec le modèle de complexation de surface en un seul modèle appelé **PhreeqC Pore Network Transport** (PPNT1.0).

Mots clés : Nanoparticules, agrégation, dépôt, transport, réseau de pores

## Multi-scale reactive transport modeling of nanoparticles in the environment

Reactive transport of NPs in porous media involves three main processes: aggregation, deposition and transport of NPs. The natural system is characterized by the complexity and interdependence of these three processes. In addition, these processes do not necessarily have the same study or modeling scale. This explains the extreme difficulty to describe simultaneously all these interdependent processes in one easy-to-handle numerical model. We have simplified the system by separating the different processes. Then, we solve the problem of scale by the homogenization or the multi-scale approach. Dividing the initial problem into different processes on different scales facilitates the numerical solution and the understanding of each process separately. In this study, a multi-scale approach has been developed to model, each mechanism at its own scale. We considered two modeling scales, the microscopic or interfacial scale (nanometric scale), and the mesoscopic scale (micrometric scale). At the microscopic scale, the processes of aggregation and deposition have been modeled in a similar manner with the DLVO theory. Surface electrostatic properties of NPs and rocks are described by a surface complexation model implemented in geochemical modeling program (PHREEQC). This surface complexation model was tested for two types of materials, titanium and silica. At the mesoscopic scale, the deposition is quantified by the classic filtration theory (CFT) in the initial phase when the filter is clean. The transport of NPs in porous media was simulated by a pore network model (PNM) at the mesoscopic scale. This transport model was coupled with the deposition-aggregation model and also indirectly with the surface complexation model. These three models are coupled in a single model called: PhreeqC Pore Network Transport (PPNT1.0).

Keywords : Nanoparticles, aggregation, deposition, transport, pore-network

