



HAL
open science

Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène

Jérôme Raimbault

► **To cite this version:**

Jérôme Raimbault. Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène. Biodiversité et Ecologie. Université de Nantes, 2021. Français. NNT: . tel-03666862

HAL Id: tel-03666862

<https://hal.science/tel-03666862v1>

Submitted on 12 May 2022

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 600

Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation

Spécialité : « *Sciences de la Terre et de l'Environnement* »

Par

Jérôme RAIMBAULT

Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène

Thèse présentée et soutenue à l'Université Gustave Eiffel – Campus de Nantes, le 8 juillet 2021

Unité de recherche : GERS - Laboratoire Eau Environnement

Rapporteurs avant soutenance :

Marie-Odile SIMONNOT
Laurent OXARANGO

Professeure des Universités, Université Lorraine
Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Composition du Jury :

Président :

Thierry LEBEAU

Professeur des Universités, Université de Nantes

Examineurs :

Annette HOFMANN

Maître de conférences, Université de Lille

Lorenzo SPADINI

Maître de conférences, Université de Grenoble Alpes

Dir. de thèse :

Laurent LASSABATERE

Ingénieur en Chef des Travaux Publics de l'Etat, ENTPE

Co-dir. de thèse :

Béatrice BECHET

Directrice de Recherche, Université Gustave Eiffel

Co-enc. de thèse :

Denis COURTIER-MURIAS

Chargé de Recherche, Université Gustave Eiffel

Invité(s)

Pierre-Emmanuel PEYNEAU Ingénieur des Ponts Eaux et Forêts, Université Gustave Eiffel



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Nantes

Spécialité : Environnement

par

Jérôme RAIMBAULT

Ecole Doctorale : EGAAL

Au laboratoire : Université Gustave Eiffel - département GERS - Laboratoire Eau Environnement

Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène

Thierry Lebeau	<i>Président du Jury</i>
Marie-Odile Simonnot	<i>Rapporteur</i>
Laurent Oxarango	<i>Rapporteur</i>
Annette Hofmann	<i>Examineur</i>
Lorenzo Spadini	<i>Examineur</i>
Laurent Lassabatere	<i>Directeur de thèse</i>
Béatrice Béchet	<i>Co-directrice de thèse</i>
Denis Courtier-Murias	<i>Encadrant de thèse</i>
Pierre-Emmanuel Peyneau	<i>Membre invité</i>



**MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Table des matières

TABLE DES FIGURES	III
NOMENCLATURE DES PRINCIPAUX PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET DES CONSTANTES	VII
REMERCIEMENTS.....	1
AVANT-PROPOS.....	3
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1. ASSAINISSEMENT PLUVIAL ET POLLUTIONS PARTICULAIRES	9
1.1. LA POLLUTION PARTICULAIRE EN ASSAINISSEMENT PLUVIAL	11
1.1.1. <i>Pollution urbaine et gestion alternative des eaux pluviales</i>	11
1.1.2. <i>Qualité des eaux de ruissellement et spéciation physique des polluants métalliques</i>	12
1.2. PRESENCE EN MILIEU URBAIN, PRODUCTION ET PROPRIETES DES NPS METALLIQUES MANUFACTUREES.....	15
1.2.1. <i>Atouts et défauts de la réactivité des NPs manufacturées</i>	15
1.2.2. <i>Sources de NPs métalliques et d'oxydes métalliques dans l'environnement urbain.....</i>	17
1.2.3. <i>Voies de transfert des NPs métalliques dans l'environnement urbain.....</i>	19
1.2.4. <i>Détection et quantifications des NPs métalliques dans les eaux de ruissellement urbaines</i>	19
1.2.5. <i>Productions des NPs métalliques et d'oxydes métalliques</i>	23
1.2.6. <i>Propriétés physico-chimiques des NPs métalliques</i>	28
1.3. DEVENIR DES NPS DANS LES OUVRAGES D'INFILTRATION	33
1.3.1. <i>Influence des propriétés physico-chimiques sur la rétention des NPS dans les sols.....</i>	34
1.3.2. <i>Influence des hétérogénéités sur l'efficacité épuratoire : écoulement préférentiel.....</i>	41
1.4. LOIS PHYSIQUES ET MODELES DE TRANSFERTS DES NPS	49
1.4.1. <i>Lois physiques descriptives des écoulements dans un milieu homogène</i>	49
1.4.2. <i>Modèles prédictifs de la rétention des NPs : loi de transport</i>	53
1.4.3. <i>Modèles d'écoulement en milieu à double perméabilité</i>	58
1.5. OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE ET CHOIX METHODOLOGIQUES.....	62
1.5.1. <i>Synthèse et questionnement scientifique</i>	62
1.5.2. <i>Axes de travail et méthodes générales</i>	63
CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES.....	65
2.1. NANOPARTICULES MODELES ET MILIEUX POREUX	66
2.1.1. <i>Sélection des NPs : Ag-NPs@citrate.....</i>	66
2.1.2. <i>Choix des traceurs des écoulements</i>	70
2.1.3. <i>Choix du milieu poreux.....</i>	71
2.2. PREPARATION DES COLONNES HOMOGENES ET HETEROGENES MACROPOREUX.....	75
2.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES DES TRAÇAGES ET DES INJECTIONS DE NPS	76
2.3.1. <i>Dispositif d'injection et courbes de percée</i>	76
2.3.2. <i>Protocole de traçage des écoulements</i>	78
2.4. CARTOGRAPHIE DES CHAMPS DE CONCENTRATION PAR IRM	81
2.4.1. <i>Principe de la RMN.....</i>	81
2.4.2. <i>Mesure des temps de relaxation : notion d'écho</i>	82
2.4.3. <i>Influence de l'environnement sur les temps de relaxation : choix du traceur GdCl₃.....</i>	84
2.4.4. <i>Dispositif d'analyse pour l'IRM et séquence d'acquisition des images</i>	85
2.5. MODELISATION NUMERIQUE 2D/3D	86
2.5.1. <i>Géométrie du système</i>	87
2.5.2. <i>Lois physiques appliquées dans les différents compartiments</i>	88
2.5.3. <i>Paramètres à renseigner.....</i>	89
CHAPITRE 3. EFFET DE LA MACROPOROSITE SUR LE COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE	93
3.1. TRAÇAGE DES ECOULEMENTS EN COLONNE HOMOGENE	95
3.1.1. <i>Modélisation analytique des courbes de percée non-réactive et paramètres hydrodispersifs</i>	95

3.1.2.	<i>Percées avec KNO₃</i>	96
3.1.3.	<i>Percées avec GdCl₃ : suivi de l'éluion par IRM</i>	100
3.2.	TRAÇAGE DES ECOULEMENTS EN COLONNE HETEROGENE	102
3.2.1.	<i>Percée avec KNO₃</i>	102
3.2.2.	<i>Percée avec GdCl₃ : mise en défaut des hypothèses sur les écoulements</i>	111
3.2.3.	<i>Effet de sortie sur le transport de soluté dans les colonnes macroporeuses</i>	115
3.3.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....	130
CHAPITRE 4. REACTIVITE DES AG-NPS@CITRATE AVEC LE SABLE D'HOSTUN ET TRANSFERT EN COLONNES HOMOGENE ET HETEROGENE		131
4.1.	EVALUATION DE LA REACTIVITE DANS LE SYSTEME AG-NPS@CITRATE – SABLE D'HOSTUN EN CONDITIONS STATIQUES 133	
4.1.1.	<i>Modèle conceptuel réactif multicomposant</i>	133
4.1.2.	<i>Description des interactions entre NPs et entre NPs et sable à l'aide de la théorie DLVO.</i> 134	
4.1.3.	<i>Etude de l'adsorption du citrate sur le sable et l'argile</i>	139
4.1.4.	<i>Hypothèses relatives aux processus de transfert des Ag-NPs@citrate en condition dynamique</i> 148	
4.2.	ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE AG-NPS@CITRATE EN COLONNE HOMOGENE DE SABLE D'HOSTUN ...	149
4.2.1.	<i>Effet du citrate seul sur le milieu poreux</i>	149
4.2.2.	<i>Injection créneau de Ag-NPs@citrate en milieu poreux homogène</i>	150
4.2.3.	<i>Influence de la modification de la réactivité du sable d'Hostun sur la rétention des Ag-NPs@citrate</i> 156	
4.2.4.	<i>Conclusion sur le transfert des Ag-NPs@citrate dans le milieu poreux homogène</i>	159
4.3.	ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE AG-NPS@CITRATE EN COLONNE HETEROGENE DE SABLE D'HOSTUN ..	160
4.4.	MODELISATION DU TRANSFERT REACTIF DES AG-NPS@CITRATE A L'AIDE D'UNE CINETIQUE DE 1ER ORDRE	163
4.5.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....	164
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		165
ANNEXE A. QUELQUES EXEMPLES DE SYNTHESSES DE NPS.....		169
ANNEXE B. EXEMPLE DE MISE EN EQUATION DE L'ADVECTION DIFFUSION PAR LA METHODE DES VOLUMES FINIS		171
ANNEXE C. METHODE D'ANALYSE GRANULOMETRIQUE : DLS ET SP-ICP-MS.....		175
ANNEXE D. DETECTION ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT DU PONT DE CHEVIRE LIEU D'ETUDE : LE BASSIN DE CHEVIRE		181
ANNEXE E. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DU SABLE D'HOSTUN HN 0,6/1,6		195
ANNEXE F. CONDUCTIVITE IONIQUE D'ANIONS ET CATIONS EN SOLUTION		199
ANNEXE G. ESTIMATION DES VOLUMES MORTS		201
ANNEXE H. DETAILS RESULTATS CHAPITRE 3		203
ANNEXE I. PRINCIPE DE LA ZETAMETRIE SUR DES COLLOÏDES		207
ANNEXE J. SCRIPT PHREEQC : CALCUL DU POTENTIEL DE SURFACE		209
BIBLIOGRAPHIE.....		213

Table des figures

Figure 1 : a/ bassin d'infiltration dit " Django Rheinart " de la zone industrielle de la commune de Chassieu, b/ bassin d'infiltration routier de l'A10 (https://a10-veigne-ste-maure.fr/les-bassins) et c/ noue en milieu urbain dans un éco-quartier nantais (Delamain et al. 2016).....	11
Figure 2 : classification des particules selon leur taille	14
Figure 3 : distribution des éléments majeurs et des éléments traces dans les eaux de ruissellement d'après (Bechet et al. 2010).....	15
Figure 4 : Schéma du corps humain présentant les différentes voies d'expositions aux nanoparticules et les maladies associées – document issu de (Buzea et al. 2007) et repris par Wikipedia.....	16
Figure 5 : Exemple d'agrégat de TiO ₂ -NPs en poudre observé au MEB (Hitachi)	17
Figure 6 : Illustration des sources et des chemins suivis par les nanomatériaux dans l'environnement (Baalousha et al. 2016).....	19
Figure 7 : méthodologie de fractionnement et de caractérisation des NPs dans les eaux (Weinberg et al. 2011).....	20
Figure 8 : synthèse des Ag-NPs (Tri Handok et al. 2019)	25
Figure 9 : a/ type de stabilisation des NPs, b/ principaux ligands utilisés dans la synthèse des NPs colloïdaux (Rossi et al. 2018)	26
Figure 10 : conformation du citrate adsorbée à la surface de Au-NPs (atome représenté en orange) (Park, Shumaker-Parry 2014)	27
Figure 11 : mise en évidence de l'effet du citrate sur les interactions à la surface d'un matériau illustration de (Wagener et al. 2012)	27
Figure 12 : échange de ligands à la surface d'une Ag-NP@citrate (Afshinnia, Baalousha 2017).....	28
Figure 13 : modèle de triple couche (Bukackova et al. 2018)	30
Figure 14 : titration de NPs dans l'eau ultra pure de NPs avec mise en évidence du point isoélectrique (pointillé noir) (Berg et al. 2009) ...	32
Figure 15 : mécanismes de transfert de polluants dans des noues (Sage 2018).....	34
Figure 16 : Hétéro-agrégation de NPs en fonction de leur charge sur des particules d'argile (Zhou et al. 2012).....	36
Figure 17 : percée de Ag-NPs@citrate et Ag-NPs@PVP pour des colonnes de sable quartzieux (QS), enrobé de ferrihydrite (FeS) ou de kaolin (KeS) – emprunté de (El Badawy et al. 2013)	37
Figure 18 : réactivité du silanol dans le cas d'une silice déshydratée (silanol libre ou lié, et formation de pont siloxane à 400°C) et hydratée	38
Figure 19 : diagramme de prédominance des sites silanol (A=Si) de surface en fonction du pH (réalisé avec HySS2008)	38
Figure 20 : structure en feuillet des argiles.....	39
Figure 21 : Influence du pH sur les fonctions du silanol (Si-OH) et de l'aluminol (Al-OH) aux bords interrompus d'une kaolinite (Hubert 2008)	40
Figure 22 : Diagramme de prédominance des espèces chimiques de surface selon (Huertas et al. 1998).....	40
Figure 23 : données d'adsorption du citrate sur la montmorillonite à 25 °C (Ramos, Huertas 2014)	41
Figure 24 : exemple d'expérimentation d'infiltrométrie de terrain montrant l'influence des macropores sur les écoulements (Cey, Rudolph 2009).....	42
Figure 25 : Visualisation tridimensionnelle des macroporosités d'un sol argileux (Naveed et al. 2013)	43
Figure 26 : Coupe transversale à 0,30 m de profondeur montrant l'interaction limitée entre les macropores et la matrice constituée d'un limon argileux (Alaoui, Goetz 2008).....	43
Figure 27 : Deux profils de concentration d'ions bromure sur deux parcelles distantes de 1 m, mise en évidence de transport préférentiel dans le profil 1 (illustration et étude de P. Vachier rapportée dans (Calvet 2003))	44
Figure 28 : différence entre la réponse donnée par un échelon de soluté (courbe F) et une impulsion (courbe E) pour un écoulement arbitraire, en coordonnées adimensionnées (issu de (Levenspiel 1999)).....	45
Figure 29 : Exemple de réponse à une injection impulsion en cas de remplissage correct (I), et de mauvais remplissage de colonne : (II) court-circuit, (III) zone stagnante et (IV) zone morte (d'après M. Sardin illustration issue de (Harmand 1996))	46
Figure 30 : percée de CeO ₂ -NPs pour différentes configurations de colonne : homogène, avec macropore traversant o-o et non traversant o-c (Fang et al. 2016)	47
Figure 31 : élution d'un colorant dans une colonne macroporeuse hémicylindrique et mise en évidence de la bimodalité des courbes de percée (Li, Ghodrati 1997)	48
Figure 32 : étude de la diffusion d'un traceur par tomographie aux rayons X sur une section transversale d'un poreux traversé par une fracture (Polak et al. 2003)	48
Figure 33 : élution de traceur Gd-DTPA suivi par IRM en colonne macroporeuse (Batany 2016)	49
Figure 34 : milieu poreux simplifié à un réseau capillaire – illustration de (Guyon et al. 2012)	51
Figure 35 : Données expérimentales sur le coefficient de dispersion longitudinale dans un lit poreux en fonction du nombre de Péclet (Woods 2015).....	55
Figure 36 : contributions aux piégeages des particules (Yao et al. 1971)	57
Figure 37 : Etude du transport d'une grandeur scalaire par OpenFoam® - illustration issue du cours de Sylvain Soulaire	61
Figure 38 : a/ représentation du milieu poreux par une répartition aléatoire de billes de verre, b/ champ de vitesse (norme) à l'échelle des pores dans le milieu poreux et c/ représentation du profil de vitesse modélisée par écoulement en milieu poreux en deux dimensions avec la méthode de Lattice Boltzmann (Batany, 2016).....	62
Figure 39 : Couplage des techniques utilisées pour caractériser les écoulements	64
Figure 40 : évolution des quantités utilisées d'Ag-NPs en Amérique du Nord.....	67
Figure 41 : potentiel zêta en fonction du pH (à gauche) et taille moyenne correspondante (à droite) des Ag-NPs@citrate 20 nm diluée au 5 ^{ème} , dans KNO ₃ à 10 ⁻⁴ M pour deux lots différents (en rouge le lot 1 et en bleu le lot 2).....	67

Figure 42 : formule topologique de l'ion citrate et valeur des constantes d'acidité (pKa) et diagramme de prédominance des formes protonnées du citrate en solution en fonction du pH (illustration de (Mudunkotuwa, Grassian 2010)).....	68
Figure 43 : absorption à 435 nm de Ag-NPs@citrate 60 nm pour 5 dilutions de la solution mère (c ₀ de 20 mg/L) mesurée par spectrométrie d'absorption UV-Visible (Varian Cary100).....	70
Figure 44 : carrière de sable kaolinique de la commune d'Hostun (Charles et al. 2018).....	71
Figure 45 : a/ sable d'Hostun lavé observé au MEB, b/ mise en évidence de feuillettes d'argile de type kaolinite sur un des grains de sable .	72
Figure 46 : courbe granulométrique du sable HNO ₆ /1,6 obtenu après lavage	73
Figure 47 : à gauche, répartition des diamètres poraux par la méthode des boules maximales, en rouge, proportion par diamètre moyen, en bleu, cumul des proportions par diamètres moyens ; à droite vue en trois dimensions des pores reconstruits par la méthode des boules maximales.....	73
Figure 48 : Mesure de potentiel zêta (Surpass 3 Anton Paar) en bleu – sable HN 0,6/1,6 lavé en fonction du pH à différentes forces ioniques (KNO ₃), en rouge – sable de Fontainebleau (NaCl = 10 ⁻³ M) données issues de (Jada 2006) et en vert – Kaolinite dans de l'eau distillée données issues de (Moayed et al. 2011).....	74
Figure 49 : schéma de la colonne macroporeuse et colonne hétérogène en fin de pluviation avec le macropore en son centre.....	76
Figure 50 : dispositif d'injection ÄKTAprius Plus© avec deux colonnes montées (une de sable et l'autre de billes de verre).....	77
Figure 51 : Concentration en fonction de la conductivité pour les différentes fractions recueillies. La concentration en nitrate est obtenue par chromatographie ionique (DIONEX ICS-2100, Thermo Fisher) – erreur R ² = 0,9929.....	79
Figure 52 : conductivité de la solution de GdCl ₃ pour différentes concentrations (les solutions sont préparées par dilution de la solution mère de plus forte concentration) – erreur R ² = 0,9993	79
Figure 53 : vue "classique" et énergétique du comportement des moments magnétiques nucléaires sans (a) et avec champ B ₀ (b) (illustration empruntée du cours d'introduction à l'IRM de Serge AKOKA – Université de Nantes).	81
Figure 54 : (a) précession de l'aimantation autour de l'axe z au cours du temps et représentation de sa composante selon z (b) et selon le plan perpendiculaire (c) avec les temps de relaxation correspondant (illustration modifiée issue de (Kastler, Vetter 2011)).....	82
Figure 55 : principe d'un écho dans une expérience IRM avec la mise en évidence du repassage de spin au bout du temps TE (illustration modifiée issue de (Kastler, Vetter 2011)).....	83
Figure 56 : linéarité entre la concentration en GdCl ₃ et 1/T ₂ - 1/T _{2,libre} , avec R ² = 0,997.....	84
Figure 57 : schéma du dispositif d'analyse utilisé pour réaliser les profils de concentration avec l'IRM.....	85
Figure 58 : schéma de la tranche d'une colonne macroporeuse observée.....	85
Figure 59 : mise en évidence de la non linéarité entre le signal et la concentration.....	86
Figure 60 : cotes internes (en mm) d'un piston en entrée de colonne (axe de symétrie représenté en rouge)	87
Figure 61 : à gauche, extraction de la géométrie des colonnes sous COMSOL, à droite, mise en évidence de l'adaptation du maillage (zoom sur la partie basse de la colonne, en bleu, les zones d'écoulement libre de l'eau dans la colonne hétérogène).....	88
Figure 62 : lois appliquées pour les différents compartiments de la colonne sous COMSOL, exemple de la colonne macroporeuse.....	89
Figure 63 : motif dessiné sous COMSOL pour l'obtention du débit.	90
Figure 64 : a/ Percées avec KNO ₃ pour la colonne Ho4, à différents débits, chaque courbe représente la moyenne des 3 réplicats effectués pour un débit donné, b/ Percées avec KNO ₃ pour les colonnes Ho1 à Ho8 chaque courbe représente la moyenne des percées quels que soient les débits	97
Figure 65 : exemple pour la colonne Ho4 de la forme du créneau injectée, de la réponse de la colonne et de la déconvolution numérique	99
Figure 66 : « boîtes à moustache » des dispersivités pour chacune des colonnes.....	100
Figure 67 : a/ Courbe de percée de GdCl ₃ , les repères P _{v,i} correspondent aux différents moments d'acquisition des images IRM b/ acquisition d'environ 5 minutes c/ représente les profils extraits P _{v,1} à P _{v,6} après nettoyage du fond	101
Figure 68 : a/ Percées avec KNO ₃ pour la colonne He1, à différents débits b/ Percées avec KNO ₃ pour les colonnes He1, He2, He3 et He4, à débit unique de 1 mL/min	102
Figure 69 : injection d'un créneau dans le macropore, comportement du front avant et après l'élution	105
Figure 70 : modèle à double compartiment sans échange	106
Figure 71 : réponse de la colonne He3 à un échelon de traceur non réactif	107
Figure 72 : a/ application du modèle du réacteur tubulaire à la percée Q=3,0 mL/min pour la colonne He1 et b/ calcul de l'exposant de la loi de puissance supposée modéliser la décroissance temporelle du premier pic, pour cette même colonne à différents débits.....	108
Figure 73 : modélisation par hydrus1D des percées de la colonne hétérogène He1	110
Figure 74 : image obtenue à P _{v3}	112
Figure 75 : Percée avec GdCl ₃ dans la colonne He4.....	113
Figure 76 : Percée avec GdCl ₃ dans la colonne He4 sans filtre de sortie	114
Figure 77 : ajustement entre le modèle numérique avec les percées expérimentales par concordance des maxima des seconds pics	129
Figure 78 : influence de la perméabilité des filtres sur les percées numériques.....	129
Figure 79 : schématisation du système réactif et des interactions potentielles entre composants représentées par les doubles flèches....	133
Figure 80 : courbe de potentiel obtenue par la théorie DLVO (Guinard 1996).....	135
Figure 81 : spécificités des interactions prises en compte dans les théories XDLVO pour les NPs (Hotze et al. 2010).....	135
Figure 82 : potentiel d'interaction calculé par la théorie DLVO, pour un pH = 5,5 (ψ _{AgNPs} = -30 mV pris pour potentiel zêta quelle que soit la force ionique), a/interaction entre les Ag-NPs@citrate et l'argile (kaolinite) pour différentes forces ioniques (les valeurs prises par le potentiel zêta de l'argile sont associées à celles mesurées pour le sable d'Hostun, soit ψ _{sable Hostun} = -11,3 mV ; -8,5 et -4,7 mV) et b/ celle avec le quartz (ψ _{quartz} = -40 mV) pour une force ionique de 0,0001 M	137
Figure 83 : potentiel d'interaction calculé par la théorie DLVO, pour un pH = 5,5 (ψ _{Ag-NPs} = -30 mV) pour une force ionique de 0,0001 M.	138
Figure 84 : observation des batchs d'argile après 24 heures de décantation du mélange argile citrate (A) et argile avec EUP (B).....	141

Figure 85 : potentiel zêta en fonction du pH (graphiques de droite) et taille moyenne correspondante des colloïdes en solution (graphiques de gauche) – en bleu les colloïdes sont mis en suspension dans l'eau et en rouge dans du citrate 2 mM. Les courbes continues représentent les ajustements polynomiaux permettant de marquer la tendance générale des courbes.....	143
Figure 86 : couche ionique, potentiels, charges et capacitances pour le modèle DDL (a) et pour le modèle de la triple couche (b) – (Goldberg 2013).....	145
Figure 87 : comparaison entre le modèle de potentiel de surface et le potentiel zêta mesuré.....	147
Figure 88 : schéma conceptuel du transfert des Ag-NPs@citrate dans le sable d'Hostun comportant des argiles résiduelles.....	148
Figure 89 : mise en évidence de la remise en suspension des argiles par le citrate sur les fractions 6 à 10 (volume de pore moyen correspondant respectif : 0,9 ; 1 ; 1,1 ; 1,2 ; 1,3).....	149
Figure 90 : évolution des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité) et de l'absorbance (UV) s lors de l'injection de 5 mL de citrate de sodium (2 mM) dans la colonne Ho1 de sable d'Hostun.....	150
Figure 91 : évolution des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité) et de l'absorbance (UV) pour les colonnes a/ Ho2, b/ Ho3 et c/ Ho4.....	151
Figure 92 : observation au MEB (Hitachi) du dépôt argileux.....	152
Figure 93 : analyse chimique de l'argile par spectrométrie à dispersion d'énergie, sonde EDX (Bruker).....	152
Figure 94 : concentration des éléments Al, Fe, K, Mg et Na au cours de l'élution des Ag-NPs@citrate dans la colonne Ho3 (les concentrations des éléments Fe, Mg et Na sont à lire avec l'échelle de droite).....	153
Figure 95 : comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO ₃ et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag à Q = 1mL/min pour les colonnes (a) Ho2, (b) Ho3 et (c) Ho4.....	154
Figure 96 : distribution de taille des particules en sortie de colonne à différents volumes de pore pour la colonne Ho3.....	155
Figure 97 : comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO ₃ et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag (et suivi de l'absorbance UV) à Q = 1mL/min pour les deux colonnes (a) Ho6 avec « stop flow » à 82 mL (environ 0,70 VP) et (b) Ho7.....	157
Figure 98 : (a) comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO ₃ et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag à Q = 1mL/min et (b) suivi de l'absorbance UV lors des phases de conditionnement en citrate pendant toute la durée de l'élution pour la colonne Ho8.....	158
Figure 99 : comparaison entre le traçage au KNO ₃ , et les percées en Al et Ag après injection d'Ag-NPs@citrate avec suivi du signal d'absorbance pour les colonnes He2 (a) et He3 (b).....	161
Figure 100 : (a) évaluation de la puissance inverse de la décroissance du premier pic et (b) comparaison entre le modèle de réacteur tubulaire et le premier pic en Ag-NPs@citrate pour la colonne He2.....	162
Figure 101 : Modélisation des percées avec Ag-NPs@citrate sous COMSOL.....	164
Figure 102 : exemple de lithographie de nanosphères (Colson et al. 2013).....	169
Figure 103 : Formation de Ag-NPs sur un substrat BN : imagerie TEM (Toudert et al. 2005).....	170
Figure 104 : Représentation d'un volume de contrôle en coordonnée cylindrique.....	171
Figure 105 : principe de fonctionnement de l'ICP-MS en mode SP.....	177
Figure 106 : traitement statistique du signal TRA pour obtenir la distribution en taille des NPs.....	177
Figure 107 : Traitement de données lors d'une analyse sp-ICP-MS (Pace et al, 2011).....	179
Figure 108 : Zone d'entrée du bassin de rétention-infiltration des eaux de ruissellement du pont de Cheviré.....	182
Figure 109 : images MEB transversales des filtres utilisés lors du fractionnement (a) filtre en ester de cellulose, (b) membrane d'ultra-filtration.....	183
Figure 110 : Traitement et fractionnement particulière des échantillons d'eau de ruissellement.....	184
Figure 111 : distribution des (a) éléments majeurs et (b) éléments trace dans les eaux de ruissellement après décantation et cascade de filtration-ultrafiltration.....	188
Figure 112 : analyse des NPs d'argent dans l'eau de Cheviré (EC1) Distribution du signal TRA.....	191
Figure 113 : Distribution des signaux TRA pour l'eau de cheviré des filtrats à 450 nm du a/ prélèvement 1 et du b/ prélèvement 2 réplikat 1 et c/ pour le surnageant du prélèvement 2 réplikat 1, d/ prélèvement 2 réplikat 2.....	192
Figure 114 : distribution granulométrique des TiO ₂ du prélèvement 2 a/ pour le filtrat 450 réplikat 1 et b/ pour l'ultrafiltrat réplikat 1 ...	192
Figure 115 : Fiche produit du sable par SIBELCO.....	195
Figure 116 : Courbe granulométrique, mesurée avec le Mastersizer3000 (Malvern), du sable d'Hostun HN 0,6/1,6. Pour le sable d'Hostun lavé, on obtient les quantiles suivants : D(10) = 652 µm, D(50)= 995µm et D(90)=1660 µm.....	196
Figure 117 : Schéma du dispositif expérimental.....	201
Figure 118 : percée optenues pour l'ensemble des capillaires connectés (injection de 500µL de KNO ₃ à Q = 3mL/min).....	202
Figure 119 : comparaison pour chaque colonne et à débit donné des courbes expérimentales en bleu et du modèle ajusté en rouge (volume en mL en abscisse et concentration normalisée en ordonnée).....	204
Figure 120 : comparaison pour chaque colonne et à débit donné des courbes expérimentales en bleu et du modèle ajusté en rouge (volume en mL en abscisse et concentration normalisée en ordonnée).....	206
Figure 121 : illustration du mouvement de particules chargée emprunté du manuel du Zetasizer ultra (Malvern Panalytical).....	207
Figure 122 : concentration des espèces en surface des argiles.....	212

Nomenclature des principaux paramètres physico-chimiques et des constantes

Lettres romaines

C	Concentration d'un soluté (ions ou nanoparticules)	$mol.l^{-1}$
C_s	Concentration de nanoparticules sorbées sur un substrat solide	$mol.g^{-1}$
D_0	Diffusion moléculaire d'une espèce	$m^2.s^{-1}$
D_{grain}	Diamètre des grains collecteurs (milieu poreux)	m
D_L	Dispersion longitudinale	$m^2.s^{-1}$
D_T	Dispersion transversale	$m^2.s^{-1}$
e	Charge élémentaire	$1,602.10^{-19}C$
$E(t)$	Distribution des temps de séjour	s
F	Constante de Faraday $F = eN_A$	$96\ 485\ C$
F_I	Force ionique de la solution	$mol.m^{-3}$
g	Accélération de la pesanteur	$9,81\ m.s^{-2}$
h	Charge hydraulique	Pa
K	Conductivité hydraulique avec $K = \frac{k\rho g}{\mu}$	$m.s^{-1}$
k	Perméabilité hydraulique	m^2
k_B	Constante de Boltzman	$1,38.10^{-23}J.K^{-1}$
k_d	Constante d'adsorption	s^{-1}
k_r	Constante de détachement	s^{-1}
M_0	Moment d'ordre 0	
m_1	Moment d'ordre 1 centré réduit	
m_2	Moment d'ordre 2 centré réduit	
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,022.10^{23}\ mol^{-1}$
p	Pression	Pa
Pe	Nombre de Péclet	
Q	Débit	$m^3.s^{-1}$
q	Vitesse darcéenne	$m.s^{-1}$
T	Température absolue	K
$T_{1\ ou\ 2}$	Temps de relaxation	s
t	Temps	s
u	Mobilité électrophorétique	$m.s^{-1}.V^{-1}$
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
v_m	Vitesse moyenne	$m.s^{-1}$
v_p	Vitesse de pore	$m.s^{-1}$
V_m	Volume mort	mL
V_p	Volume de pore	mL

Lettres grecques

α	Efficacité de collision	
δ	Diamètre moyen d'un pore (microporosité)	m
ε	Permittivité diélectrique du milieu	$C.V^{-1}.m^{-1}$
ε_0	Permittivité du vide :	$8,854.10^{-12}F.m^{-1}$
ε_m	Constante diélectrique de l'eau	
ζ	Potentiel zêta	V
η	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
θ	Teneur en eau du milieu poreux	
κ	Paramètre de Debye-Hückel	m^{-1}
λ	Dispersivité	m
λ_0	Conductivité ionique	$S.m^2$
μ	Viscosité dynamique $\eta = \frac{\mu}{\rho}$	$Pa.s$ ou $kg.s^{-1}.m^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_s	Masse volumique apparente d'un milieu poreux	$kg.m^{-3}$
σ	Conductivité	$S.m^{-1}$
ϕ	Porosité	
ψ	Potentiel de surface	V
ψ_d	Potentiel de surface à la couche Stern	V
τ	Tortuosité	
ζ	Potentiel zêta	V

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier mon conjoint, Benjamin, qui m'a accompagné jusqu'à Nantes pour cette aventure et m'a soutenu tout au long de cette épreuve. Quand je m'interrogeais sur mes capacités à me lancer dans une thèse, il a su, en retour, me faire comprendre que je n'avais pas à douter ! Je remercie également ma famille proche, et mes parents en particulier. Je remercie « ma Maman » pour avoir toujours cru en mes projets et m'avoir soutenu en toutes circonstances, et « mon Papa », pour m'avoir transmis le goût des sciences et m'avoir appris à être curieux de tout.

J'ai eu la chance d'avoir deux directeurs de thèse extraordinaires qui ont été des piliers et des motivateurs perpétuels. Leur présence et prestance ont été déterminantes lors des jurys choisissant les candidats de l'ENTPE pouvant poursuivre en thèse.

Alors je tiens à exprimer toute ma gratitude à Béatrice Béchet. Ses apports scientifiques et son recul sur les expérimentations en laboratoire ont été primordiaux. Je la remercie pour ses corrections si précises dans le manuscrit de thèse et son expression écrite que je jalouse ! Sa volonté, de ne pas aller trop vite, pour mieux comprendre est une sagesse un peu perdue dans ce monde où il importe davantage de publier n'importe quoi rapidement, plutôt que de publier juste ! Je la remercie également pour ses grandes valeurs où le sens du collectif est plus important que l'avancée individuelle.

Je veux exprimer mes profonds remerciements à Laurent Lassabatere. Il a su être un soutien tout au long de cette thèse où la remise en question nous fait facilement perdre pieds. Sa grande humanité et sa bonne humeur auront été essentielles. Je le remercie également pour toutes ses contributions, son aide à la modélisation sous Hydrus, l'apport de ses programmes scilab, et le partage de toutes ses connaissances et outils pour m'aider à avancer rapidement. Ses relectures attentives du manuscrit (parfois demandées à la dernière minute...) ont été déterminantes.

Je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à Pierre-Emmanuel Peyneau, qui a su partager son savoir. Il a toujours su me transmettre avec une grande pédagogie les outils mathématiques nécessaires pour comprendre les fondamentaux du transfert en milieu poreux. Même si notre parcours a été jalonné d'une grosse opposition, je le remercie pour ses apports précieux et ses contributions à l'article qui, sans lui, n'aurait peut-être pas vu le jour.

Je remercie énormément, Nadège Caubrière et Martin Guillon. En leur absence, il n'y aurait tout simplement pas eu d'expériences au laboratoire. Leur aide immense et leur expertise en chimie analytique ont été précieuses tout au long de la thèse. Nous avons partagé également de sacrés fous rires et j'espère que Martin me pardonnera pour les tendinites causées lors du remplissage des colonnes. Je remercie également Dominique Demare, l'homme qui sait trouver une solution à tout en chimie et qui a toujours été de bons conseils et David Mabilais pour son tutoring en analyse granulométrique ou ses mesures en COTmétrie.

Je remercie Denis Courtier-Murias qui a permis de donner la dimension IRM à cette thèse, dimension essentielle à la compréhension du transfert en milieu poreux. Je remercie à ce titre toute l'équipe du Laboratoire Navier de Paris, et plus précisément Jaime Gil et Benjamin Maillet qui m'ont permis de réaliser des images de qualité à l'IRM et David Hautemayou pour la réalisation d'impressions en 3 dimensions.

Je remercie également Marie-Odile Simonnot, Laurent Oxarango, Annette Hofmann, Lorenzo Spadini et Thierry Lebeau d'avoir accepté d'être membres du Jury. Je les remercie pour leurs appréciations, conseils et échanges pendant la soutenance de thèse.

Je remercie également, Véronique Ruban qui, en tant que Directrice du Laboratoire Eau et Environnement, a toujours su trouver une écoute attentive.

Je tiens à remercier Jérôme Labille et Patrice Cannavo, pour leurs conseils lors des comités de suivi individuel de thèse.

Je remercie, les quatre stagiaires que j'ai eu la chance de tutorer. Pour commencer, je remercie Thomas Bigot qui a apporté toutes ses compétences en modélisation numérique. Il a été une personne clé pour avancer dans la thèse et a travaillé avec une grande efficacité ! Je remercie Morgane Hames pour son aide en toute fin de thèse pour boucler la réalisation d'expériences dans le contexte de la pandémie du coronavirus. Je remercie Barbara Yvard et Amine Bourouai pour leur aide sur le volet caractérisation des nanoparticules dans les eaux de ruissellement. Ils ont contribué à des avancées méthodologiques sur ce sujet si passionnant.

Enfin, je remercie chaleureusement Katia Chancibault pour sa gentillesse et son accueil, Bernard Flahaut pour ses dépannages informatiques tout en fredonnant un air des Beatles, Pierre Augris pour m'avoir fait découvrir la Prairie de Mauves et les joies des piézomètres servant de WC, Lionel Martinet pour m'avoir accompagné au bassin de Cheviré à de nombreuses reprises et les sorties au « Guet à Pinte », Laetitia Pineau, pour m'avoir généreusement prêté une bobine de fil qui m'a sauvé la vie lors de la réalisation de mes colonnes (comme quoi tout ne tient qu'à un fil), Jean-Pierre David pour les essais BET et sa gentillesse, Sabrina Miralikan pour nous assister dans nos démarches comme une mère un peu raleuse mais indispensable, Dimitri Deneele qui était le premier à soupçonner la présence d'argile dans mes colonnes, Erwann Rayssac pour l'imagerie MEB, Alexandra Mosset, pour bien me rappeler que le cahier de laboratoire est indispensable, Liliane Jean Soro, pour m'avoir expliqué le principe d'un dosage de sites de surface de minéraux, Olivier Payrastre qui m'a donné l'idée d'écrire l'article sous Overleaf, Mathieu Goriaux, pour m'avoir dépanné en scotch carbone, je remercie tous mes anciens collègues, Laurent Lebouc, Marie-Laure Mosini, Pierre Nicolle, Fabrice Rodriguez, Johnny Gasperi et Pauline Radigois, pour m'avoir supporté ces jours où je venais frapper à leur porte pour m'imposer dans leur bureau et les forcer à tailler la bavette ! Je remercie infiniment tous les doctorants, pour les moments de convivialité, de partage et de franches rigolades qui resteront gravés dans ma mémoire : un grand merci donc à Alice Kohli, Azine Omrani, Maryse Charpentier-Noyer, Tho Dang, Emmanuel Kouadio, Nabil Hocini et Alexandre Fardel.

Avant-propos

L'étude des nanoparticules (NPs) métalliques ou métalloïdiques et le transfert dans les milieux poreux entrent en résonance avec l'expertise développée par l'équipe du Laboratoire Eau et Environnement sur l'investigation des éléments traces métalliques (ETM) dans les matrices environnementales urbaines. Ce travail est le fruit d'une collaboration étroite avec l'équipe du laboratoire Navier (UGE - Campus de Marne la Vallée) et l'équipe du LEHNA (ENTPE - université de Lyon). Des collaborations locales avec Mme Hélène Terrisse (équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures - Institut des Matériaux Jean Rouxel) et M. Anthony Szymczyk (Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés - Institut des Sciences Chimiques de Rennes) sont également à souligner pour l'acquisition de données ou l'accès à du matériel de laboratoire. Ce travail a également profité de l'appui scientifique de MM. Patrice Canavo (Département Milieu physique, paysage, territoire - Agro-campus Angers avec laquelle le LEE a construit l'ERC VESPA) et Jérôme Labille (CEREGE).

Ce sujet de thèse répond également à des attentes concrètes. Les résultats de la thèse sont des supports pour le projet ANR INFILTRON (2018-2021) qui a participé au financement. Celui-ci vise le développement d'un infiltromètre de grande taille pour le suivi des flux d'eau et de solutés en surface et de leurs cheminements préférentiels dans le sol. En effet, les techniques infiltrométriques classiques (techniques d'infiltration d'eau et de colorants dans le sol) utilisent des dispositifs de taille réduite (typiquement < 10 cm) et ne sont pas forcément adéquates pour caractériser les écoulements préférentiels dans les sols hétérogènes. Ce projet vise donc le développement d'un outil infiltrométrique de terrain pour l'évaluation simultanée des capacités d'infiltration et de filtration des polluants des bassins d'infiltration avec prise en compte des écoulements préférentiels. L'apport de cette thèse au projet concerne le volet « la validation en colonnes de laboratoire de nontraceurs de polluants émergents (solubles et nano-particulaires) » pour la détection des écoulements et transferts préférentiels par des techniques non-intrusives (notamment IRM et radar géologique). Il s'agit plus précisément de mettre au point des NPs se comportant comme des polluants émergents issus des eaux pluviales et pouvant servir d'agent contrastant facilitant ainsi leur détection dans les milieux poreux. La mise au point de ces nanoparticules manufacturées se fait en lien avec l'entreprise Nano-H et l'Institut Lumière Matière (UCBL - CNRS) pour la conception. Les tests en colonne de laboratoire pour des milieux poreux modèles macroporeux seront réalisés dans le cadre de cette thèse. Cette validation en vue de leur application sur le terrain complètera ainsi l'autre volet du projet INFILTRON qui porte sur les développements de l'infiltromètre pilote.

Via l'OSUNA, cette thèse a également profité du soutien financier du projet Pollusols, initié en 2015 et financé par la Région des Pays de la Loire. Les objectifs de ce programme sont : d'améliorer la compréhension de l'ensemble du cycle de pollution, de proposer des outils pertinents pour la gestion des sols et sédiments pollués, tout en structurant les activités de recherche sur les pollutions diffuses et en profitant de l'originalité de l'approche scientifique qui traite l'ensemble du continuum terre-mer.

Enfin, cette thèse a également été permise par le soutien du Ministère de la Transition Ecologique accordant aux Ingénieurs des Travaux Publics de l'Etat sélectionnés des mises à disposition en sortie d'Ecole Nationale des Travaux Publics pour effectuer des doctorats. Cette initiative permet notamment aux services déconcentrés de l'Etat comme les Directions Départementales des Territoires (DDT) ou les Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) de bénéficier dans les futurs recrues d'ITPE-docteur de personnels aux compétences scientifiques renforcées sur certains sujets et faisant le lien plus direct entre les experts académiques et les services opérationnels de l'Etat.

Introduction générale

L'augmentation des surfaces artificialisées urbaines induit des problèmes environnementaux importants. De nouveaux aménagements sont à considérer en matière de gestion des eaux pluviales urbaines afin de répondre à différents enjeux à la fois environnementaux, économiques, juridiques et sociaux. En effet, les réseaux d'assainissement existants sont proches de leur niveau de saturation et des techniques alternatives doivent être mises en œuvre pour diminuer l'apport d'eau lié à l'extension urbaine. Il s'agit de limiter l'imperméabilisation des sols et son effet sur les volumes d'eau collectés en réseau pour écrêter les apports d'eaux de ruissellement dans les réseaux classiques. Ceci permet notamment des économies sur leur dimensionnement en réduisant leur taille et de maintenir les réseaux existants en dessous de leur seuil de saturation. Les chaussées à structure réservoir et les bassins d'infiltration sont des exemples de techniques alternatives classiquement utilisées (Gromaire 1998). Les bassins d'infiltration nous concernent particulièrement : situés bien souvent à l'exutoire du réseau pluvial d'un lotissement ou d'infrastructure routières, ils filtrent de grands volumes d'eau générés par l'imperméabilisation des sols et les infiltrent dans le sol, concentrant ainsi flux d'eau et de matières sur une faible surface (Mikkelsen et al. 1997).

L'infiltration des eaux pluviales suscite cependant de fréquentes interrogations sur les conséquences d'une accumulation des polluants dans les sols. La question du rôle filtrant des sols urbains vis-à-vis des substances polluantes émises par les activités anthropiques (transport, chauffage, industrie...) se pose également avec acuité. Certains travaux portent notamment sur le transfert des contaminants dissous des dispositifs d'infiltration des eaux pluviales vers les nappes. Mais ces travaux se heurtent à la difficulté de l'évaluation sur le long terme des flux pénétrant dans les ouvrages et ceux dirigés vers les eaux souterraines (Tedoldi et al. 2016). Pour les Eléments Traces Métalliques (ETM) ou les hydrocarbures, des études sur des dispositifs d'infiltration dont la distance à la nappe n'excède pas quelques dizaines de centimètres (Barraud et al. 1999) concluent le plus souvent que leur impact est négligeable sur la qualité des eaux renforçant l'hypothèse d'une rétention importante des contaminants usuels par le sol. Cependant d'autres travaux visant l'étude de la rétention des ETM dans le sol peuvent être plus préoccupants. Des concentrations métalliques importantes ont en effet été mesurées jusqu'à des profondeurs de l'ordre du mètre pour des dispositifs d'infiltration présentant des vitesses d'infiltration importante (Mikkelsen et al. 1997 ; Winiarski et al. 2006).

La pollution présente se caractérise aussi par son caractère particulière (la fraction particulaire peut représenter de 50 à 90% de la charge polluante selon les substances chimiques), les particules les plus mobiles étant les nanoparticules, classées comme polluants émergents.

D'ailleurs, la Commission européenne a estimé que le marché mondial des nanotechnologies en 2001 était légèrement supérieur à 40 milliards d'euros. En 2008, le marché global des produits issus des nanotechnologies devait atteindre plus de 700 milliards d'euros. L'engouement pour les nanotechnologies est important, car elles sont porteuses de développements technologiques dans de

nombreux domaines scientifiques. Par exemple, les nanobiotechnologies permettent désormais de concevoir des traitements très originaux comme des vaccins ou des thérapies ciblées contre le cancer. Les nano-objets sont produits en masse pour l'industrie agro-alimentaire, cosmétiques ou encore le BTP. Cependant cette production interroge sur leur devenir dans l'environnement. Les conséquences que peuvent produire un déversement massif de nanoparticules dans l'anthroposphère peuvent inquiéter, d'autant plus que leur taille suggère une grande mobilité dans le sol et les organismes vivants et sont de potentiels contaminants de la chaîne trophique. De manière générale les NPs sont amenées à s'accumuler dans l'hydrosphère et la biosphère, ce qui représente un risque pour la biocénose tant leur toxicité est avérée. Ainsi, l'étude du devenir des nanoparticules est nécessaire pour prévoir leur interaction avec le vivant et l'environnement.

C'est d'ailleurs en réponse à un cadre législatif européen et national qu'une attention particulière est portée aux suivis des polluants comme les NPs dans les systèmes d'infiltration. La gestion des eaux pluviales relève à la fois d'enjeux de maîtrise du ruissellement et de préservation des milieux récepteurs. Elle est encadrée par des directives européennes comme la Directive Cadre sur l'Eau et les Plans Micropolluants 2015-2021 qui imposent un retour à un bon état écologique des cours d'eau, et par le code de l'environnement. Ces instructions imposent de connaître et de réduire les émissions de substances dangereuses vers les milieux récepteurs pour préserver la qualité des milieux aquatiques et la santé des personnes. Ainsi, une veille spécifique sur les polluants émergents comme les NPs est rendue obligatoire et nécessite un développement scientifique et de l'expertise dans ce domaine.

Le devenir dans les sols des polluants nanoparticulaires, notamment ceux constitués de métaux ou métalloïdes, reste incertain et soulève de réelles interrogations quant au risque de dégradation de la qualité des milieux et notamment des nappes souterraines. L'éventualité d'une altération progressive du sol peut interroger sur une contamination de la ressource en eau. Ainsi, la connaissance des mécanismes de transfert et de piégeage des nanoparticules dans les sols est nécessaire en vue de l'établissement du champ de connaissances nécessaire à la gestion des ressources en eaux souterraines et des sols. Ainsi l'étude du transfert des polluants dans le sol revêt un rôle important pour estimer les conséquences d'une pollution nanoparticulaire sur la ressource en eau.

Les milieux aqueux poreux naturels tels que les aquifères, les sédiments, les sols ou les biofilms sont des réservoirs qui peuvent contraindre le devenir des nanoparticules dans l'environnement. Leur tortuosité et leur capacité de piégeage des NPs constituent une barrière naturelle sélective à leur migration. Les mécanismes d'adsorption physique ou physico-chimique qui sont à l'origine de ce piégeage sont de différentes natures : piégeage mécanique dans les pores, adsorption physique par interaction électrostatique ou adsorption chimique par réaction avec le substrat. Tous ces mécanismes doivent donc être identifiés clairement en vue de la compréhension de leur transfert.

Afin de comprendre quels sont les mécanismes prévalents, la plupart des travaux réalisés utilise des milieux poreux synthétiques et homogènes. Seulement ces milieux sont peu représentatifs des sols réels qui sont souvent hétérogènes. Les sols et les remblais urbains, servant de support aux bassins d'infiltration, sont souvent constitués de divers matériaux hétérogènes. En outre, la bioturbation du fait des plantes et des organismes du sol modifie la structure des sols en rajoutant des hétérogénéités

supplémentaires. On trouve parmi ces hétérogénéités des macropores d'origines multiples : fentes de dessiccation, galeries des vers de terre, racines... Ces macropores peuvent modifier l'écoulement et le transfert des NPs dans les ouvrages d'infiltration et influencer de manière significative le transfert des contaminants vers des horizons (au sens pédologique) plus profonds par l'établissement d'écoulements préférentiels. Par exemple, des expériences d'infiltration ont montré que les macropores constituaient une voie de transport préférentielle pour les solutés et les colloïdes dans les sols partiellement saturés (Cey et al. 2009). Le degré d'hétérogénéité de l'écoulement et l'importance relative du transport dans les macropores montrent l'atteinte de couches profondes du sol. Cela implique une vulnérabilité des ouvrages d'infiltration et la nécessité de mieux comprendre et de caractériser les propriétés des macropores (quels sont les mécanismes d'adsorption prépondérants à la périphérie du macropore notamment ?) et de les relier aux transferts.

L'étude du transfert des nanoparticules en milieu poreux hétérogène est une question compliquée et pose quelques challenges sur les plans méthodologiques et expérimentaux. Au final, les travaux scientifiques actuels et les résultats issus de ces travaux se confrontent à deux problèmes de fond. Le premier est posé par l'absence de modèle dédié à l'influence de la macroporosité dans les milieux hétérogènes. La problématique principale de la thèse est donc de comprendre comment s'effectue le transfert des nanoparticules dans les milieux macroporeux, par combinaison d'approches expérimentales et numériques.

Le travail de thèse s'inscrit dans une démarche de recherche positionnée par rapport à une question opérationnelle : l'évaluation de la performance des ouvrages de gestion des eaux urbaines, notamment au regard des polluants émergents (nanoparticules) et de l'hétérogénéité pédologique des sols (présence de macropores). L'abattement de la pollution aux NPs doit être considéré en fonction de la sédimentation dans les bassins d'infiltration, mais aussi en fonction de la capacité de filtration des sols sous-jacents vis-à-vis des NPs. Au regard des propriétés de ces particules, l'hétérogénéité pédologique et plus particulièrement la macroporosité du sol sont clairement identifiées comme un facteur déterminant sur le processus de transfert global des NPs.

Au final, ce mémoire se décompose en quatre chapitres. Dans le chapitre 1, sont introduites les motivations à ce travail de thèse en exposant le problème de l'assainissement des eaux pluviales et de la pollution nanoparticulaire dans les ouvrages dédiés à l'infiltration. Il évoque également les propriétés physico-chimiques des nanoparticules et les différents modèles de transport dans les milieux poreux. La méthodologie globale employée pour la thèse est présentée dans le chapitre 2. Les chapitres 3 à 4 sont consacrés à la présentation des résultats. Le chapitre 3 introduit et intègre l'article rédigé dans le cadre de cette thèse et qui a pour sujet la mise en évidence de la compréhension des écoulements en milieux macroporeux en utilisant des essais en colonne de laboratoire. La démarche scientifique qui a permis d'interroger la réalisation des colonnes macroporeuses introduit l'article qui est suivi également par un travail sur la modélisation des percées. Le chapitre 4 produit des réponses à l'interrogation des mécanismes de rétention de NPs dans le sol dans des essais en laboratoire par

une approche « colonne de sol ». Ce chapitre se termine par l'explication des résultats issus des essais d'infiltration de NPs en colonne de laboratoire possédant une hétérogénéité. Enfin, des travaux initiés lors de la thèse sur la caractérisation des NPs dans les eaux pluviales issues d'un bassin d'infiltration, celui de Cheviré, ont fait l'objet d'une annexe (Annexe D).

Chapitre 1. Assainissement pluvial et pollutions particulaires

1.1.	LA POLLUTION PARTICULAIRE EN ASSAINISSEMENT PLUVIAL	11
1.1.1.	<i>Pollution urbaine et gestion alternative des eaux pluviales</i>	11
1.1.2.	<i>Qualité des eaux de ruissellement et spéciation physique des polluants métalliques.....</i>	12
1.2.	PRESENCE EN MILIEU URBAIN, PRODUCTION ET PROPRIETES DES NPs METALLIQUES MANUFACTUREES	15
1.2.1.	<i>Atouts et défauts de la réactivité des NPs manufacturées.....</i>	15
1.2.2.	<i>Sources de NPs métalliques et d'oxydes métalliques dans l'environnement urbain.....</i>	17
1.2.3.	<i>Voies de transfert des NPs métalliques dans l'environnement urbain</i>	19
1.2.4.	<i>Détection et quantifications des NPs métalliques dans les eaux de ruissellement urbaines</i>	19
1.2.4.1.	<i>Méthodes de fractionnement et de caractérisation des NPs en phase aqueuse</i>	19
1.2.4.2.	<i>Concentrations en NPs métalliques dans les eaux naturelles et urbaines</i>	22
1.2.5.	<i>Productions des NPs métalliques et d'oxydes métalliques</i>	23
1.2.5.1.	<i>Voie de synthèse.....</i>	23
1.2.5.2.	<i>Rôle des ligands dans la suspension de NPs</i>	25
1.2.6.	<i>Propriétés physico-chimiques des NPs métalliques</i>	28
1.2.6.1.	<i>Solubilité des NPs</i>	28
1.2.6.2.	<i>Réactivité de surface des NPs et processus d'agrégation</i>	29
1.2.6.2.1.	<i>Charge électrique et potentiel zêta.....</i>	29
1.2.6.2.2.	<i>Homo- et hétéroagrégation</i>	32
1.3.	DEVENIR DES NPs DANS LES OUVRAGES D'INFILTRATION	33
1.3.1.	<i>Influence des propriétés physico-chimiques sur la rétention des NPS dans les sols</i>	34
1.3.1.1.	<i>Facteurs clés de la rétention des contaminants nanoparticulaires dans le sol.....</i>	34
1.3.1.2.	<i>Etude en laboratoire des processus d'hétéro-agrégation et de rétention en milieu poreux.....</i>	35
1.3.1.3.	<i>Réactivité de surface du quartz et des argiles</i>	38
1.3.1.3.1.	<i>Cas du quartz.....</i>	38
1.3.1.3.2.	<i>Cas des argiles</i>	39
1.3.2.	<i>Influence des hétérogénéités sur l'efficacité épuratoire : écoulement préférentiel</i>	41
1.3.2.1.	<i>Origine et conséquences d'un macropore</i>	41
1.3.2.2.	<i>Etude in situ : caractérisation de la macroporosité sur sol réel et influence sur le transport</i>	42
1.3.2.3.	<i>Etude des écoulements préférentiels en colonnes de laboratoire</i>	45
1.3.2.3.1.	<i>Caractérisation de l'écoulement par la méthode de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) et analyse de la rétention</i>	45
1.3.2.3.2.	<i>Cartographie des champs de concentration par colorimétrie et par IRM.....</i>	47
1.4.	LOIS PHYSIQUES ET MODELES DE TRANSFERTS DES NPS	49
1.4.1.	<i>Lois physiques descriptives des écoulements dans un milieu homogène</i>	49
1.4.1.1.	<i>Loi de Navier-Stokes</i>	50
1.4.1.2.	<i>Loi de Darcy et conductivité hydraulique.....</i>	51
1.4.1.3.	<i>Loi de Brinkman.....</i>	53
1.4.2.	<i>Modèles prédictifs de la rétention des NPs : loi de transport</i>	53
1.4.2.1.	<i>Equation d'advection diffusion et d'advection dispersion</i>	54
1.4.2.2.	<i>Description de l'adsorption des NPs à l'aide d'isothermes</i>	55
1.4.3.	<i>Modèles d'écoulement en milieu à double perméabilité</i>	58
1.4.3.1.	<i>Modèle eau mobile-immobile MIM</i>	58
1.4.3.2.	<i>Modèle à double perméabilité DPM.....</i>	59
1.4.3.3.	<i>Modèles à l'échelle des pores</i>	60
1.5.	OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE ET CHOIX METHODOLOGIQUES	62
1.5.1.	<i>Synthèse et questionnement scientifique</i>	62
1.5.2.	<i>Axes de travail et méthodes générales.....</i>	63
1.5.2.1.	<i>Etude du transfert des NPs en milieu hétérogène</i>	63

Ce premier chapitre a pour vocation de faire un état de l'art concernant la pollution nanoparticulaire dans le contexte de l'assainissement urbain. La première partie explicite les concentrations en nanoparticules dans les matrices environnementales aquatiques et leurs propriétés physico-chimiques parfois liées aux processus mis en œuvre pour leurs synthèses, tout en interrogeant les enjeux économiques et écologiques qu'ils représentent. La deuxième partie expose la réactivité des NPs dans les bassins d'infiltration (interaction avec le sol) et met en perspective dans la troisième partie l'influence d'hétérogénéité macroporale sur le transfert de polluant. Enfin la dernière partie présente la problématique de cette thèse issue de ce travail bibliographique.

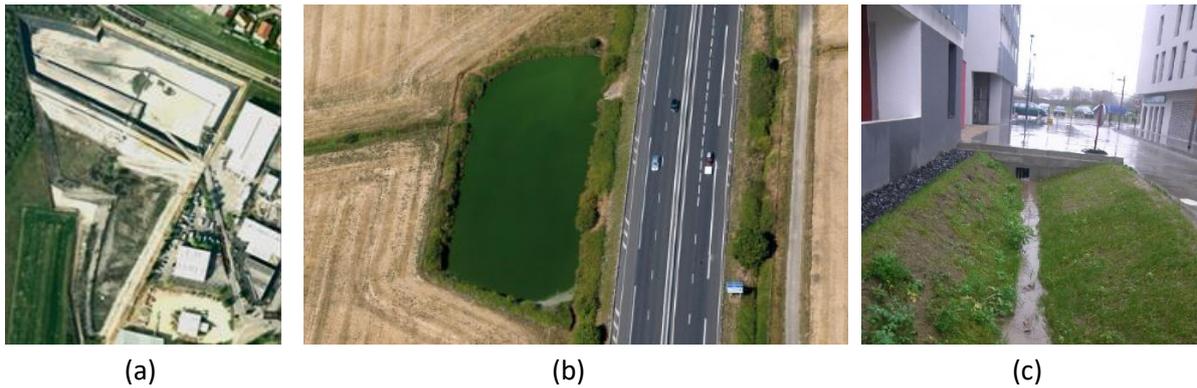


Figure 1 : a/ bassin d'infiltration dit " Django Rheinhart " de la zone industrielle de la commune de Chassieu, b/ bassin d'infiltration routier de l'A10 (<https://a10-veigne-ste-maure.fr/les-bassins>) et c/ noue en milieu urbain dans un éco-quartier nantais (Delamain et al. 2016)

1.1. La pollution particulaire en assainissement pluvial

1.1.1. Pollution urbaine et gestion alternative des eaux pluviales

En milieu urbain, les activités humaines sont source d'un grand nombre de polluants. Le trafic routier, les activités industrielles et artisanales, le chauffage, le traitement des matériaux de construction (toitures, façades, etc.), les réseaux d'assainissement, les activités domestiques (jardinage, entretien de véhicules...) et les animaux domestiques sont responsables de l'émission dans les milieux récepteurs de polluants de nature variée : substances inorganiques (nutriments, métaux, métalloïdes, platinoïdes, terres rares...), substances organiques (hydrocarbures, huiles, pesticides, et matière organique d'origine animale) et agents pathogènes (Valiron et al. 1992 ; Koop, Leeuwen 2015).

Les eaux de ruissellement pluvial lessivent les surfaces imperméabilisées et entraînent les substances contaminantes, soit vers les réseaux d'assainissement de type unitaire ou séparatif, soit vers des ouvrages de gestion alternative des eaux. La gestion des eaux pluviales en réseau, si elle permet de limiter le risque d'inondation en cas de fortes pluies, pose un problème de qualité des rejets par temps de pluie : la pollution en forte concentration parvenant en un temps très court dans le milieu récepteur a des effets délétères, que ce soit par by-pass des stations d'épuration, ou par rejet direct du réseau pluvial (Fletcher et al. 2013 ; 2014).

Afin de réduire l'apport de polluants au milieu naturel, plusieurs solutions existent pour recueillir, stocker et/ou infiltrer les eaux de ruissellement au plus près de la source dans les bassins versants urbains (cf. Figure 1). Des ouvrages traditionnels centralisés comme le bassin d'infiltration sont conçus pour recueillir des volumes d'eau importants : le bassin de Vénissieux près de Lyon (Bardin et al. 2001) conçu pour recevoir $80\,000\ m^3$ d'eau et dont l'emprise au sol fait 2 hectares en est un exemple. Aux plus petites échelles, on peut citer parmi les techniques alternatives, les noues consistant en de larges fossés enherbés, les chaussées à structure réservoir et les tranchées drainantes (Fletcher et al. 2014 ; Gerolin, Le Nouveau 2014).

Les techniques alternatives assurent une fonction hydrologique en écrêtant les débits de pointe lors de crues ou en contrôlant les volumes ruisselés (Fletcher et al. 2013). Elles ont aussi une fonction

épuratoire en réduisant les apports de contaminants dans les milieux naturels (Ahiablame et al. 2012). Ces ouvrages peuvent également constituer un élément structurant du paysage urbain.

La plupart de ces infrastructures sont capables d'assainir les eaux pluviales avec, pour les éléments traces métalliques, une efficacité bien souvent supérieure à 40 % (Fardel et al. 2019 ; BIRCH et al. 2005). L'efficacité épuratoire des systèmes dépend des caractéristiques du bassin versant et de son fonctionnement hydrologique, mais elle dépend en grande partie de la nature inorganique ou organique du polluant, et de sa spéciation physique (distribution du polluant entre la solution et les fractions particulaires en suspension). La nature, concentration et spéciation des substances vont contrôler leurs interactions avec les espèces chimiques et les particules présentes dans l'eau de ruissellement mais aussi avec les phases solides constitutives du sol des ouvrages de collecte des eaux (Badin et al. 2008).

1.1.2. Qualité des eaux de ruissellement et spéciation physique des polluants métalliques

Les eaux de ruissellement urbaines constituent une matrice complexe, vecteur d'une grande diversité de polluants. Les niveaux de contaminations dépendent des activités et des matériaux présents sur le bassin versant ce qui implique souvent une grande variabilité des concentrations mesurées. Dans la littérature, les principaux contaminants étudiés sont des substances chimiques organiques (comme les hydrocarbures, les solvants ou les phytosanitaires) ou des substances inorganiques comme les métaux¹ ou les produits anioniques (nitrates, sulfates, chlorures, cyanures...) (Lemière 2001). Les dégradations de la qualité des eaux ont conduit les législateurs européens à imposer le suivi de nombreux contaminants inorganiques (argent, zinc, cadmium, mercure, plomb...) et organiques dans les masses d'eau superficielles et souterraines (Directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale NQE dans le domaine de l'eau - Tableau 1).

Dans ce travail de thèse, une attention particulière est portée sur les polluants métalliques. Les métaux sont connus pour être des polluants persistants qui s'accumulent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer la chaîne alimentaire (Ali et al. 2019). Du trafic routier aux activités industrielles, l'origine de ces polluants est multiple. Les contaminants métalliques que l'on retrouve dans les eaux de ruissellement sont principalement le zinc, le cuivre et le plomb, avec, pour ce dernier élément, des concentrations souvent supérieures aux NQE de la DCE (Tableau 1). Au-delà des contaminants usuellement suivis, la communauté scientifique s'intéresse depuis une dizaine d'années à certains métaux et métalloïdes comme l'arsenic ou le titane (Bourdoiseau, Delolme 2016 ; Gasperi et al. 2014) et aux platinoïdes présents comme catalyseurs dans les pots d'échappement (Omrani 2018).

¹ Les métaux lourds représentent les métaux de numéro atomique élevé dont la densité est supérieure à 5 g/mL.

Tableau 1 : valeurs limites et de référence de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine pour certains métaux (Arrêté du 11 janvier 2007) et concentrations en éléments métalliques analysées dans les eaux de ruissellement, comptabilisation des valeurs moyennes uniquement.

Eléments	Limite de qualité des eaux	Référence de qualité
Al	--	200 µg/L
Fe	--	200 µg/L
Cd	5,0 µg/L	--
Cu	2000 µg/L	1000µg/L
Pb	10µg/L	--
Zn	--	5000 µg/L

Eléments	Type de bassin	Situation	Concentration dissoute en µg/L	Concentration particulaire en mg/g	Concentration totale µg/L	Références
Cd	Quartier	Paris	0.6	0.005		(Gromaire-Metz et al. 1999)
Cd	Routes	Munich	--	--	<0.5	(Helmreich et al. 2010)
Cd	Bassin infiltr.	Angleterre	--	--	0.3 à 9.6	(Scholes et al. 1998)
Cu	Quartier	Paris	61	0.5	--	(Gromaire-Metz et al. 1999)
Cu	Routes	Munich	--	--	191	(Helmreich et al. 2010)
Cu	Bassin infiltr.	Angleterre	--	--	2.6 à 44	(Scholes et al. 1998)
Pb	Quartier	Paris	133	1.8	--	(Gromaire-Metz et al. 1999)
Pb	Routes	Munich	--	--	56	(Helmreich et al. 2010)
Pb	Bassin infiltr.	Angleterre	--	--	1.5 à 92	(Scholes et al. 1998)
Pb	Bassin infiltr.	Ispahan (Iran)	--	--	278	(Taebi, Droste 2004)
Zn	Quartier	Paris	550	4.1	--	(Gromaire-Metz et al. 1999)
Zn	Routes	Munich	--	--	847	(Helmreich et al. 2010)
Zn	Bassin infiltr.	Angleterre	--	--	2.5 à 632	(Scholes et al. 1998)
Zn	Bassin infiltr.	Ispahan (Iran)	--	--	342	(Taebi, Droste 2004)
Ti	Eau de pluie	Gårdsjön (Suède)	--	--	0.44	(Eriksson et al. 2007)
Ce	Eau de pluie	Gårdsjön (Suède)	--	--	0,036	(Eriksson et al. 2007)
Pt	Eau de pluie	Gårdsjön (Suede)	--	--	0,022	(Eriksson et al. 2007)

D'un point de vue de la spéciation physique des polluants, les études se limitent très souvent à une quantification des substances dans deux fractions : la fraction dite dissoute et la fraction particulaire, obtenues suite à une filtration à 0,45 µm (NF EN ISO 11885-2009) des échantillons d'eau brute (Figure 2). Les éléments comme le titane ou le plomb sont retrouvés majoritairement dans la fraction particulaire (Tableau 2), alors que le zinc ou le cuivre sont souvent sous forme dissoute. Cette coupure normative à 0,45 µm tend à cacher la complexité des matrices aqueuses.

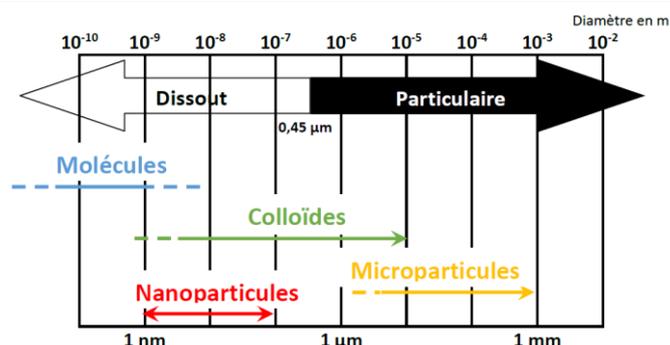


Figure 2 : classification des particules selon leur taille

La fraction dissoute contient l'ensemble des ions, molécules et complexes mais également une partie de la fraction colloïdale des eaux, contenant elle-même une partie des microparticules et la fraction nanoparticulaire.

Tableau 2 : distribution de polluants selon la fraction dissoute ou particulaire de quelques métaux selon (Gasperi et al. 2014)

Éléments	Proportion dans la fraction particulaire (>0,45 µm)
As	48 ± 18%
Cd	63 ± 30 %
Zn	60 ± 23 %
Pb	94 ± 4 %
Ti	94 ± 9 %

Les colloïdes sont des particules en suspension, naturelles ou synthétiques, d'une taille comprise entre 1 nm et 1 µm. Les nanoparticules (NPs) naturelles ou manufacturées entrent donc dans la catégorie des particules colloïdales. Les nanomatériaux ont été définis par la Commission européenne en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation (2011/696/UE) comme « un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ». Cette définition inclut différents nano-objets : nano-feuillets, nanofibres (ou nano-tubes) et nanoparticules, correspondant respectivement à des matériaux dont une, deux ou trois dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm. Dans le cadre de cette thèse nous nous limiterons aux nanoparticules qui désignent des nano-objets quasi-sphériques dont le diamètre est compris entre 1 et 100 nm.

Les fractions colloïdales et plus spécifiquement les fractions nanoparticulaires des métaux n'ont été que rarement étudiées dans les eaux de ruissellement (Grout et al. 1999 ; Tuccillo 2006 ; Baalousha, Lead 2007 ; Bechet et al. 2010).

Or les propriétés de forte réactivité et de mobilité des colloïdes interrogent sur le potentiel de migration des micro- et nanoparticules contenues dans les eaux de ruissellement, soit vers le milieu récepteur, soit vers les eaux souterraines. L'analyse récente de l'impact des NPs met en évidence un besoin de connaissances dans le cas des bassins d'infiltration. En effet, les sources de NPs

manufacturées (NPMs) dans l'environnement urbain sont nombreuses et leur introduction dans les eaux naturelles a été actée (Baalousha, Lead 2007). Les sources de NPMs, leur fabrication et les propriétés associées sont décrites dans les paragraphes suivants.

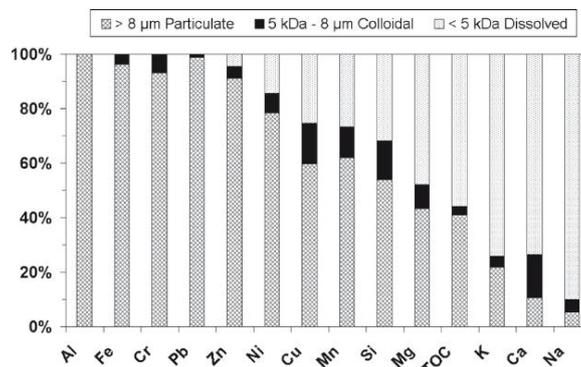


Figure 3 : distribution des éléments majeurs et des éléments traces dans les eaux de ruissellement d'après (Bechet et al. 2010)

1.2. Présence en milieu urbain, production et propriétés des NPs métalliques manufacturées

1.2.1. Atouts et défauts de la réactivité des NPs manufacturées

Les propriétés remarquables des NPs interrogent à la fois sur leur intérêt technologique et sur leur potentiel impact négatif sur l'environnement. Une des particularités des NPs est de posséder une très grande surface spécifique donc une très grande réactivité vis-à-vis de leur environnement chimique. En effet, si on considère 1 cm³ de particules de 5 nm de diamètre, la surface déployée est de 1200 m² comparé à 1,2 cm² pour les particules de 5 µm. C'est à l'interface liquide/solide que vont s'établir les réactions chimiques et électrochimiques. L'usage des NPs peut être un atout dans la remédiation à la pollution mais elle représente également un danger pour sa toxicité.

Cette réactivité des NPs est employée dans de nombreux domaines pour la dépollution des eaux ou des sols (Araújo et al. 2015). Par exemple les NPs de fer zéro-valent sont utilisées dans le traitement de sols pollués. Leur injection dans le sol permet la déchloration de la matière organique contenue dans certains pesticides (Huo et al. 2015). Les NPs des éléments de platinoïdes sont également utilisées dans les pots catalytiques afin d'accélérer la réduction des hydrocarbures imbrulés ou le monoxyde de carbone. Néanmoins le relargage des NPs des éléments platinoïdes issus du trafic routier interroge sur l'accumulation possible dans l'hydrosphère et la biosphère et le risque associé pour la biocénose.

En effet, le développement de l'industrie et du transport avec les moteurs à combustion a considérablement accru la pollution par les particules anthropiques. De plus, le progrès technologique a également changé le caractère de la pollution particulaire en augmentant la proportion de particules de taille nanométrique et le nombre de substances chimiques synthétisées.

Des études épidémiologiques récentes ont montré une forte corrélation entre les niveaux de pollution de l'air ou dans l'eau par les NPs, les maladies respiratoires et cardiovasculaires, divers cancers et la mortalité (Buzea et al. 2007). Les effets néfastes des nanoparticules sur la santé humaine

dépendent de facteurs individuels (génétique et maladie existante) et environnemental comme l'exposition. Les études animales et humaines montrent que les nanoparticules inhalées sont éliminées moins efficacement que les particules plus grosses (Ricaud, Witschger 2020). Ainsi, les nanoparticules peuvent circuler à travers les systèmes circulatoires, lymphatiques et nerveux vers de nombreux tissus et organes et peuvent être à l'origine de pathologies (cf. Figure 4).

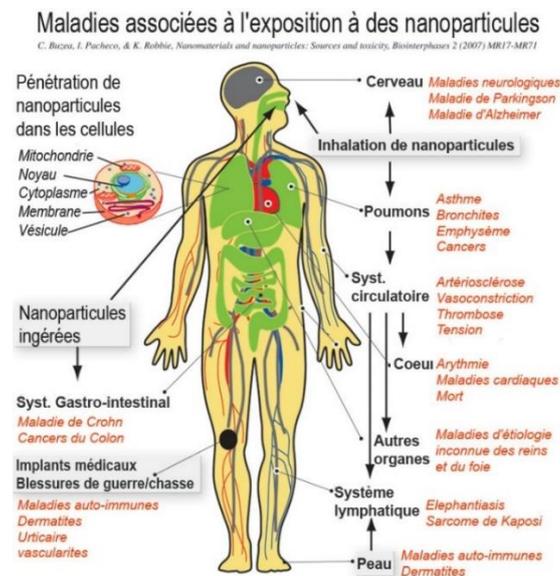


Figure 4 : Schéma du corps humain présentant les différentes voies d'expositions aux nanoparticules et les maladies associées – document issu de (Buzea et al. 2007) et repris par Wikipedia

De nombreux projets, comme Nano-Ecotoxicity, financés par la Commission européenne, ont apporté récemment plusieurs conclusions sur l'écotoxicité des nanoparticules métalliques sur les écosystèmes du sol. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'impact des NPs manufacturées comme le dioxyde de titane, ou les NPs d'argent. L'effet de TiO_2 -NPs et ZnO -NPs sur les vers de terre, qui représentent environ 50% de la biomasse animale du sol, se traduit par une bioaccumulation des éléments métalliques dans ces organismes avec une atteinte des membranes plasmiques et de l'ADN des cellules (Heggelund et al. 2013 ; Claus Svendsen 2013). Beaucoup d'articles de revue ont étudié l'effet bactéricide des NPs d'argent, de fer, d'oxyde de fer, de cérium, de titane, de zinc et de magnésium (Lahmani, Marano 2015). La toxicité des nanoparticules est dépendante de plusieurs facteurs comme leur taille, leur forme, leur composition et leur concentration. Il faut souligner que leur taille nanométrique, plus petite que les cellules et les organites cellulaires, leur confère des propriétés comme celle de pénétrer les structures biologiques de base, perturbant leur fonctionnement normal.

Si plusieurs travaux mettent en avant la toxicité des NPs, la dangerosité des NPs est aussi fortement dépendante de leur mobilité dans le milieu naturel récepteur et l'environnement. Le transfert et la biodisponibilité des NPs dans l'environnement est complexe car il dépend des interactions possibles entre le milieu et les NPs. La compréhension et la quantification du risque global associé aux nanoparticules, notamment associé à la gestion des eaux pluviales, requiert dans un

premier temps d'évaluer les sources de NPs manufacturées et leur concentration dans les eaux de ruissellement.

1.2.2. Sources de NPs métalliques et d'oxydes métalliques dans l'environnement urbain

L'intérêt technologique porté aux nanomatériaux manufacturés (ou ENMs pour Engineered NanoMaterials) s'accompagne d'une production grandissante, estimée à 1,8 millions de tonnes par an en France (ANSES 2010). Les ENMs sont utilisés dans de nombreux domaines (cf. Tableau 3) et ils appartiennent à plusieurs familles : le noir de carbone, les nano-argiles et concernant les NPs métalliques ou métalloïdiques, la silice et le dioxyde de titane qui sont les ENMs produits en plus grande quantité.

Tableau 3 : liste des NPs par famille établie par l'OCDE (Delay, Frimmel 2012)

NPs métalliques	NPs d'oxydes métalliques	NPs carbonées	Autres NPs
Au	Oxydes d'aluminium	Fullerènes (C ₆₀)	Dendrimères
Fe	Oxydes de cérium	Single-walled carbon nanotubes	Nanoargiles
Ag	SiO ₂	Multi-walled carbon nanotubes	
	TiO ₂		
	Oxydes de zinc		

Concernant la silice, la France est le deuxième producteur mondial de nanoparticules de silice synthétique (Honnert, Vincent 2007). La production annuelle française de silice synthétique nanoparticulaire est d'environ 100 000 tonnes et son utilisation est principalement fléchée sur le renforcement des caoutchoucs (pneumatiques, chaussures...). La silice nanoparticulaire est également utilisée dans l'industrie agroalimentaire.

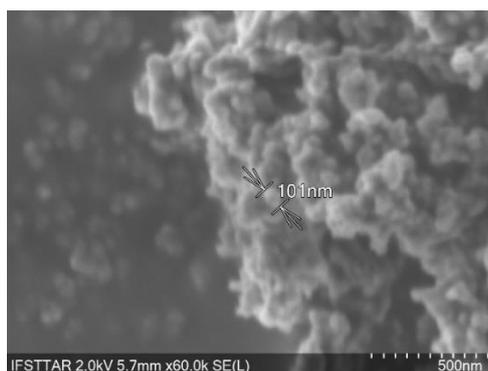


Figure 5 : Exemple d'agrégat de TiO₂-NPs en poudre observé au MEB (Hitachi)

La production française de TiO₂ pigmentaire avoisinait les 240 000 tonnes en 2007, tandis que la production de TiO₂ nanoparticulaire s'approchait des 10 000 tonnes (Honnert, Vincent 2007). Le TiO₂ pigmentaire ne peut être strictement considéré comme des nanoparticules. En effet cette filière qui élabore les particules à partir d'une attaque à chaud par de l'acide sulfurique sur du minerai de TiO₂ (procédé au sulfate), permet d'obtenir des tailles de particules variant entre 150 et 400 nm de

structure anatase et rutile. Cette production est utilisée comme pigment ou opacifiant dans l'industrie de la peinture et des plastiques. L'utilisation du TiO₂ nanoparticulaire découle surtout de sa capacité à absorber les UV quand il est sous forme anatase et on le retrouve dans trois applications qui concernent la construction de bâtiment et architecture, la cosmétique et l'épuration d'air.

Ainsi, il n'est pas étonnant de retrouver l'ensemble des matériaux dans la liste des NPs référencées par l'OCDE (cf. Tableau 3) pour leur intérêt commercial et leur utilisation (cf. Tableau 4). Parmi ces nanoparticules, on retrouve en majorité les NPs métalliques (Ag, Au et Fe) ou d'oxydes métalliques (dont ZnO, CeO₂, oxydes d'aluminium, TiO₂). Les Ag-NPs sont utilisés dans l'industrie du textile ou en cosmétique pour leurs propriétés antibactériennes, les Au-NPs sont utilisés dans le domaine médical comme la recherche contre le cancer.

Tableau 4 : exemples de nanoparticules manufacturées et leurs usages

NPs	Usages	Propriétés	Références
Au	Synthèse de nanoparticules, utilisation dans les technologies de pointe (optique...)		(Pluchery, Carriere 2011)
Fe	Traitement des boues d'épuration, des eaux usées, traitement des sites pollués (Arsenic, Chrome)	Oxydo-réducteur Adsorbant	(Chambon et al. 2008)
Ag	Textile, cosmétique (déodorant), peinture, emballage alimentaire (plastique...)	Effet antimicrobien	(Blaser et al. 2008) (Chambon et al. 2008)
Oxydes de fer	Médical (traitement des cancers)	Ferromagnétisme	
Oxydes de cérium	Pot catalytique des véhicules diesel, industrie électronique (semi-conducteurs)	Agent abrasif	(Montini et al. 2016)
SiO ₂	Recherche bio-médicale, renforcement des caoutchoucs		(O'Farrell et al. 2006)
Oxydes de zinc	Cosmétique et crème à visée médicale, ciment/céramique, additif alimentaire	Antibactérien, antifongique, anticorrosif, protection UV	

Si la production de NPs est importante, il ne faut pas exclure celles formées accidentellement, comme les sous-produits de la combustion (nanoparticules carbonées). On peut également considérer les terres rares (Honnert, Vincent 2007) et les platinoïdes rencontrés sous forme nanoparticulaire dans l'environnement. Pour ces derniers, les pots catalytiques des véhicules diesel sont constitués de céramique sur lesquels sont pulvérisés des platinoïdes (Pt, Pd et Rh) que l'on retrouve dans les gaz d'échappement (Omrani et al. 2020) ou encore CeO₂-NPs. Des travaux ont mis en évidence la présence à l'état nanoparticulaire de ces éléments du groupe des platinoïdes dans les poussières de chaussées (Folens et al. 2018) et il en découle leur présence dans les eaux de ruissellement.

1.2.3. Voies de transfert des NPs métalliques dans l'environnement urbain

L'utilisation intensive des NPs manufacturées a pour conséquence leur introduction dans l'atmosphère et dans l'hydrosphère (Delay, Frimmel 2012). Les NPs manufacturées appartiennent à la liste des polluants émergents.

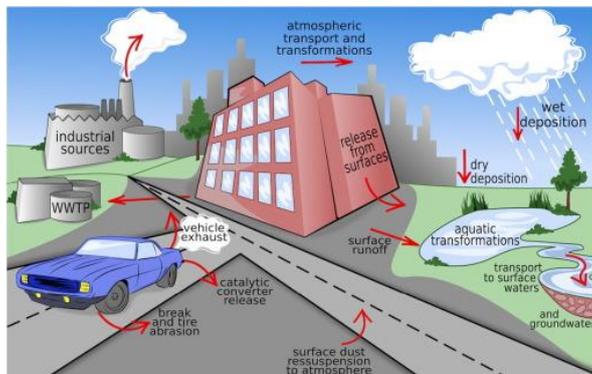


Figure 6 : Illustration des sources et des chemins suivis par les nanomatériaux dans l'environnement (Baalousha et al. 2016)

Le vecteur principal de la pollution vers la ressource en eau est l'eau en elle-même, le transport par l'atmosphère étant négligeable. Ainsi, le lessivage des surfaces urbaines par les eaux pluviales peut conduire à l'accumulation des NPs dans l'hydrosphère. Dans l'environnement urbain, les sources principales de NPs sont les revêtements de surface des bâtiments et des infrastructures et les véhicules (Baalousha et al. 2016). Les peintures ou ciments des façades des bâtiments relarguent des NPs de dioxyde de titane TiO_2 (Kaegi et al. 2008) et les pots catalytiques des véhicules émettent des CeO_2 -NPs dans l'atmosphère. Dans le cycle de traitement des eaux usées, les nanoparticules d'oxyde dans ces eaux ne sont pas totalement éliminées par les stations de traitement (Limbach et al. 2008). Une fraction importante de NPs manufacturées peut s'échapper du système de décantation de la station d'épuration, et jusqu'à 6 % de CeO_2 -NPs a été trouvé dans le flux de sortie de la station modèle.

A cause des diverses voies de transport les systèmes aquatiques sont grandement susceptibles de contamination par des NPs (Figure 6). L'évaluation de leur occurrence et leur concentration est donc un prérequis nécessaire à la compréhension du risque environnemental.

1.2.4. Détection et quantifications des NPs métalliques dans les eaux de ruissellement urbaines

1.2.4.1. Méthodes de fractionnement et de caractérisation des NPs en phase aqueuse

Les difficultés de quantification des NPs trouvent leurs origines dans les limitations techniques des instruments. Aujourd'hui, il n'y a pas de méthode ou protocole unique pour caractériser complètement les NPs : une combinaison de techniques est requise (cf. Figure 7). Les protocoles doivent ainsi comporter plusieurs étapes incluant des prétraitements avec des étapes de filtration (avec éventuellement une étape de concentration), des fractionnements physiques, suivis d'une analyse de la taille, de la forme et de la composition chimique des particules.

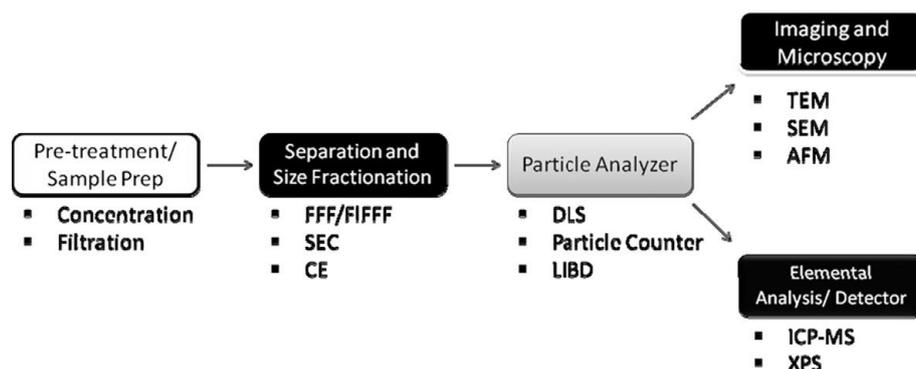


Figure 7 : méthodologie de fractionnement et de caractérisation des NPs dans les eaux (Weinberg et al. 2011)

La littérature évoque différentes méthodes de séparation particulaire (cf. Tableau 5). Les méthodes les plus simples et répandues dans la plupart des laboratoires restent basées sur la filtration sur membranes (micro- et ultrafiltrations (UF)) qui présentent l'avantage d'une mise en place rapide. L'efficacité de la filtration dépend de la nature des NPs et de leurs tailles, le taux de restitution après filtration est souvent faible. Plusieurs phénomènes en sont responsables comme le colmatage des pores ou l'adsorption sur les membranes (Kang, Shah 1997). L'UF permet la séparation des NPs du fond ionique et constitue une technique intéressante dans le prétraitement de l'échantillon et pour obtenir une concentration suffisante pour les analyses physico-chimiques. Cependant la filtration ne permet pas un fractionnement physique permettant des mesures de taille précises et nécessite l'utilisation d'autres méthodes.

La séparation par couplage flux-force (field flow fractionation ou FFF) est un exemple de fractionnement de haute résolution (Rinklebe et al. 2016). C'est une technique de séparation qui fait appel à l'application d'un champ externe (champ de gravitation par exemple) dans un canal d'écoulement sur une suspension liquide contenant l'échantillon. Ce champ est appliqué perpendiculairement à un écoulement laminaire.

Après avoir séparé la fraction nanoparticulaire, différentes techniques permettent de mesurer la taille, la forme et la composition chimique des nanoparticules.

Les différentes techniques d'analyse de la distribution en taille des NPs dépendent à la fois de la gamme de taille et de la complexité des matrices. Parmi ces techniques, celles les plus couramment utilisées (cf. Tableau 6) sont : la diffusion dynamique de la lumière (DLS - Dynamic Light Scattering), le suivi individuel de particules (NTA - Nanoparticle Tracking Analysis) (Gallego-Urrea et al. 2010), la microscopie électronique à transmission (TEM - Transmission Electron Microscopy) ou à balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy) et depuis quelques années la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-MS) en mode « single particle » (sp-ICP-MS cf. Annexe C). Dans le cas d'analyse d'eaux pluviales, l'évaluation systématique de la distribution en taille des NPs par TEM/SEM soulève des problèmes de représentativité de la caractérisation, mais également de préparation de l'échantillon (ex. étape de séchage) (Bootz et al. 2004). L'analyse des NPs par DLS présente l'avantage de donner un diamètre de particules moyen fiable mais le désavantage d'être une technique surtout employée pour l'analyse de suspensions de particules monodispersées. La DLS implique l'utilisation en amont d'un

appareil permettant le fractionnement de l'échantillon en classes granulométriques d'amplitude suffisamment faible (les échantillons ne doivent pas dépasser généralement un étalement de plus de deux ordres de grandeurs) pour ne pas se masquer entre elles.

Tableau 5 : Comparaison de quelques méthodes de fractionnement (Rinklebe et al. 2016)

Techniques		Gamme de taille	Avantages	Limitations
Membrane Filtration	Micro-filtration Ultra-filtration	100 nm à 1 µm 1 à 30 nm	Simple, peu coûteux, rapide, gros volume, préparation simple	Artéfact de filtration, colmatage, interaction avec la membrane et faible résolution en taille
Centrifugation		10 nm à 1 µm	Faible coût, préparation simple, peu de perturbation et gros volume	Faible résolution en taille, peut provoquer des agrégations
Chromatographie	HDC	5 nm à 1,2 µm	Robuste, simple, large gamme de séparation, indépendance à la densité des particules	Peu sélectif et faible résolution des pics
Field Flow Fractionation	FI-FFF Sd-FFF	1 nm à 50 µm 50 nm à 50 µm	Haute résolution, applicable à une large gamme de taille, peu de perturbation de l'échantillon	Nécessite une préconcentration de l'échantillon et des standards de calibration, erreurs liées à la forme ou la densité des particules, et nécessite un couplage avec un appareil de mesure (MALLS, ICP-MS ou UV-vis)

Les techniques optiques comme la DLS ou le NTA ne peuvent être directement couplées à l'analyse chimique contrairement au TEM ou SEM. Cette analyse chimique requiert des outils comme l'ICP-MS ou l'ICP-OES. Néanmoins l'information sur les concentrations des éléments majeurs ou des ETM est décorrélée de l'information en taille si un fractionnement n'est pas réalisé en amont.

L'ICP-MS peut être couplé avec un dispositif de chromatographie hydrodynamique, HDC, (Heithmar, Pergantis 2010) ou de fractionnement par FFF (Stolpe et al. 2005). En mode « single particle », l'ICP-MS est une technique d'analyse chimique, couplée à un calcul de la taille de la particule en présupposant sa forme. Un comptage de particules permet de calculer ensuite la distribution des tailles de particules. Cette technique semble aujourd'hui la technique la plus prometteuse. Elle demande peu de préparation des échantillons et permet d'avoir une information sur la concentration d'un élément chimique et sur sa répartition en taille de particules (Tiede et al. 2009 ; Peters et al. 2018 ; Hadioui et al. 2015) moyennant cependant plusieurs hypothèses simplificatrices :

- Les NPs sont supposées toutes sphériques
- La concentration en NPs doit être assez faible (une gouttelette de solution nébulisée dans le plasma de l'ICP-MS doit contenir au plus une NP).

- La concentration en fond ionique pour un élément chimique analysé doit être assez faible en comparaison avec la quantité de cet élément dans la NP. Il faut que le ratio entre la quantité de matière d'une NP et celle du fond ionique soit assez fort pour que la NP soit détectée.
- La spéciation chimique des NPs analysée est connue.

Tableau 6 : comparaison des techniques de distribution de taille de particules (National Measurement Institute Australia 2012 ; Bootz et al. 2004 ; Hassellöv et al. 2008)

Méthodes		Caractéristiques
DLS	Taille	0,1 nm à 6 µm
	Concentration	Limite de détection : ~ 1 ppm (1 mg/L)
	Avantages	Rapide et précis pour les suspensions monodispersées Bonne représentation statistique
	Limitations	Masquage
TEM/SEM	Taille	0,1 nm à 2 µm
	Concentration	NA
	Avantages	Donne des informations sur la forme, la taille et la structure des particules. Permet d'évaluer les phénomènes d'agrégation et d'agglomération et d'obtenir une analyse chimique si une microsonde est associée
	Limitations	Représentation statistique assez pauvre Chronophage Préparation de l'échantillon pouvant être difficile
NTA	Taille	20 nm à 1 µm
	Concentration	10 ⁷ à 10 ⁹ particules/mL
	Avantages	Mesure sur des particules uniques Différenciation possible de particules de compositions chimiques différentes basée sur l'intensité de la diffusion
	Limitations	Dépendance des résultats aux paramètres choisis pour l'imagerie. Pertinence statistique limitée liée aux nombres de particules analysées

1.2.4.2. Concentrations en NPs métalliques dans les eaux naturelles et urbaines

En terme de quantification des NPs métalliques, les eaux de ruissellement n'ont fait l'objet que de très peu d'études (Wang et al. 2020), en comparaison des eaux de surface (cf. Tableau 7) ou les eaux usées (Heithmar, Pergantis 2010). Globalement, les concentrations sont souvent de l'ordre du ng/L pour les NPs d'argent, d'oxyde de cérium ou d'oxyde de zinc. Ces concentrations dépassent rarement le µg/L sauf pour le dioxyde de titane. Ces résultats peuvent être mis en relation avec certains modèles statistiques qui tentent de les évaluer (cf. Tableau 7). Ces modèles utilisent comme données d'entrée la production de NPs (manufacturées ou produites accidentellement, comme dans le cas de la combustion...) et les observations faites sur leur comportement (agrégation, relargage). La variabilité des concentrations trouvées par ces méthodes reste néanmoins le point noir de ces modèles prédictifs (Caballero-Guzman, Nowack 2016 ; Gottschalk et al. 2013), mais permettent de retrouver un ordre de grandeur proche de celui obtenu par des mesures in situ.

Tableau 7 : Concentration et taille moyenne de quelques familles de NPs retrouvées dans les eaux de surface

Espèce	Matrice	Concentration	Rayon moyen (nm)	Méthode	Référence
Au-NPs	Rivière et lac	Moy $6,4 \times 10^7$ Particules/L	--	SP-ICP-MS	(Yang et al. 2016)
Ag-NPs	Rivière et lac	Moy $5,5 \times 10^7$ Particules/L	--	SP-ICP-MS	(Yang et al. 2016)
	Rivière	0,3 à 2,5 ng/L	≈ 15	SP-ICP-MS	(Peters et al. 2018)
	Eau de surface	1 $\mu\text{g/L}$ à 0,1 ng/L	--	Statistiques	(Gottschalk et al. 2013)
CeO ₂ -NPs	Rivière	0,4 à 5,2 ng/L	≈ 19	SP-ICP-MS	(Peters et al. 2018)
	Eau de surface	≈ 10 ng/L	--	Statistiques	(Gottschalk et al. 2013)
Ti-Colloïdal	Lac	0,37 $\mu\text{g/L}$	< 50	FIFFF-ICP-MS	(Stolpe et al. 2005)
TiO ₂ -NPs	Rivière	0,2 à 8,1 $\mu\text{g/L}$	≈ 300	SP-ICP-MS	(Peters et al. 2018)
	Eau de surface	≈ 10 à 10^{-2} $\mu\text{g/L}$	--	Statistiques	(Gottschalk et al. 2013)
ZnO	Rivière	Moy $10,9 \times 10^7$ Particules/L	≈ 150	SP-ICP-MS	(Hadioui et al. 2015)
	Eau de surface	≈ 100 à 0,1 ng/L	--	Statistiques	(Gottschalk et al. 2013)

Dans l'environnement, il ne faut pas omettre la présence des nanoparticules naturelles (natural aquatic nanoparticles) métalliques et organiques, ainsi que les nanoparticules de silice (Rinklebe et al. 2016). Ainsi, les oxydes métalliques comme ZnO , CeO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ou SiO_2 ont la particularité d'exister également à l'état naturel en abondances variables (Lahmani, Marano 2015). Cependant, à moins d'avoir accès à un traceur de l'activité anthropique, l'origine anthropique ou naturelle des NPs est difficile à évaluer dans les matrices environnementales complexes (Wang et al. 2020). Les facteurs d'enrichissement calculés à l'aide du fond géochimique du territoire d'étude orienteront la différenciation entre origine anthropique et naturelle. De plus, des différenciations selon la phase cristalline, la taille des cristallites ou le magnétisme permettent de donner des pistes d'identification sur leur origine (Lahmani, Marano 2015). Ainsi, les SiO_2 -NPs naturels sont plus grossiers, la phase cristalline des TiO_2 -NPs anthropique est le plus souvent rencontrée, alors qu'elles sont amorphes sous forme naturelle (Lahmani, Marano 2015).

La différenciation des NPs de synthèse et des NPs anthropiques reste difficile surtout dans l'analyse de matrice environnementale étant donné les concentrations rencontrées. Cependant certaines propriétés physico-chimiques peuvent dépendre de leur voie de synthèse ou de stabilisation.

1.2.5. Productions des NPs métalliques et d'oxydes métalliques

1.2.5.1. Voie de synthèse

Il ne s'agit pas de référencer l'ensemble des techniques de synthèse de NPs, car trop nombreuses, mais de présenter les familles de synthèse et ce qui est le plus utilisé dans le domaine industriel.

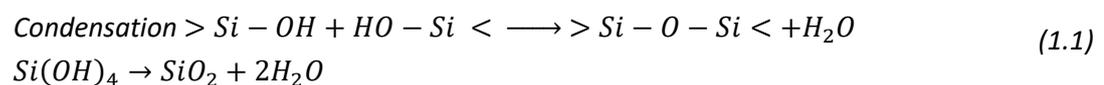
Il existe deux principales voies de synthèse des NPs manufacturées : la réduction en nanopoudre d'un solide (« top down »), ou l'agrégation d'éléments chimiques (« bottom up »). L'attrition ou le broyage est une méthode descendante typique dans la fabrication de nanoparticules, tandis que la dispersion colloïdale est un bon exemple d'approche ascendante dans la synthèse de nanoparticules. Ces deux synthèses jouent un rôle très important dans l'industrie moderne et dans les

nanotechnologies. Elles présentent des avantages et des inconvénients (Iqbal et al. 2012). Le plus grand problème de l'approche « Top-Down » est l'imperfection de la structure de la surface et les dommages cristallographiques importants. Ces imperfections entraînent à leur tour des défis supplémentaires dans la conception et la fabrication des dispositifs (cf. plusieurs exemples de synthèse de NPs dans l'Annexe A). Mais cette approche permet la production en masse de nanomatériaux. Indépendamment des défauts produits, elle continue donc à jouer un rôle important dans la synthèse des nanostructures dans le domaine industriel (Vajtai 2013). Bien que l'approche « bottom up » soit récente dans le domaine des nanotechnologies, il ne s'agit pas d'un concept nouveau. Elle est utilisée industriellement depuis plus d'un siècle comme pour la production de sel et de nitrate dans l'industrie chimique. Cette approche joue un rôle important dans la fabrication des nanostructures, la voie chimique souvent mise en œuvre dans la synthèse en laboratoire étant « la synthèse colloïdale ».

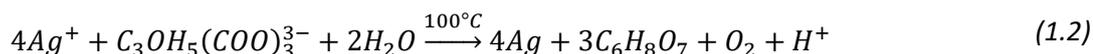
La synthèse chimique des NPs colloïdales a été initiée par Michael Faraday en 1857, lorsqu'il a observé la formation d'une forme pure d'or colloïdal de couleur rouge foncé en réduisant une solution aqueuse de chloraurate, $AuCl_4$ par le phosphore blanc en présence de sulfure de carbone CS_2 dans un système à deux phases (Faraday 1857). Ainsi, il fut également le premier à démontrer certaines propriétés optiques et électriques des NPs métalliques, propriétés différentes des matériaux massifs.

Les méthodes colloïdales permettent de préparer des NPs en grandes quantités, avec l'avantage d'être peu coûteuses. Elles nécessitent également moins d'énergie que d'autres procédés. Parmi elles, on distingue : les réductions d'ions ou de complexes métalliques (méthode la plus utilisée), les méthodes sol-gel et les décompositions thermiques de composés métalliques.

Les méthodes « sol-gel » - contraction des termes « solution – gélification » - impliquent la transition d'un système de l'état liquide à l'état solide. Ce procédé est surtout utilisé pour la formation de NPs d'oxydes comme SiO_2 ou TiO_2 . La transition entre l'état liquide et l'état solide met en jeu une succession de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation à partir de précurseurs souvent des alcoxydes métalliques comme $Ti(OC_2H_5)_4$ (Azouani 2009). Ces réactions sont des polymérisations minérales à l'origine de particules colloïdales. Un exemple que l'on retrouve dans le vivant est l'élaboration du squelette externe siliceux, nommé frustule, des diatomées à partir de la silice dissoute sous forme d'acide silicique $Si(OH)_4$ (Livage 2011). La construction d'un réseau de silice met en jeu des réactions de polycondensation au cours desquelles l'élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements hydroxyles conduit à la formation d'un oxygène pontant :



La synthèse de NPs de métaux nobles comme l'or, l'argent, ou les platinoïdes fait appel à la réduction de sel métallique. Ces métaux ayant un potentiel redox supérieur à 0,7 V, l'utilisation de réducteurs faibles permet la formation de nanocristaux. Des agents stabilisants ou surfactants sont nécessaires et évitent l'agrégation des NPs synthétisés mais également contrôlent la croissance des structures cristallines. La synthèse la plus connue est la méthode de Turkevich (Turkevich et al. 1951) faisant appel à du citrate ($E_0 = -0.180V$) et mise en place pour la synthèse de Au-NPs. Cette méthode est également utilisée dans la synthèse des Ag-NPs selon l'équation chimique (1.2).



Le citrate agit à la fois pour réduire le cation métallique et pour stabiliser les nanoparticules formées. Le citrate joue un rôle important dans la détermination de la croissance des nanoparticules (Pillai, Kamat 2004). La croissance des NPs se fait par étapes successives avec la nucléation des atomes d'argent par agitation thermique. Ensuite les nucléi croissent en consommant les monomères de la solution jusqu'à disparition de l'argent disponible. La poursuite de la croissance de ces particules se fait par le mûrissement d'Ostwald, au cours duquel les plus grosses particules se développent au détriment des plus petites. Lorsque les plus petites particules sont oxydées, les ions Ag^+ se réabsorbent sur les plus grosses cristallites d'argent et subissent une réduction à la surface du métal (Figure 8).

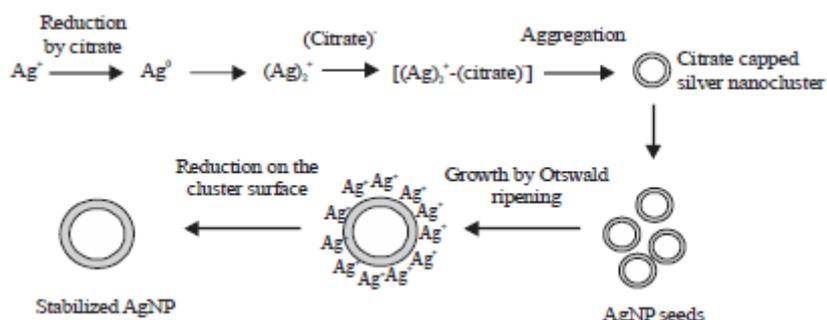


Figure 8 : synthèse des Ag-NPs (Tri Handok et al. 2019)

Dans le cas des Ag-NPs, le mécanisme de croissance est contrôlé par la présence du citrate qui a également un rôle de ligand. Les ligands stabilisent la suspension colloïdale et permettent de conserver les NPs synthétisées.

1.2.5.2. Rôle des ligands dans la suspension de NPs

En raison de leur petite taille, les nanoparticules ont une énergie d'agitation thermique suffisante pour éviter la sédimentation dans les solvants. Par conséquent, les suspensions de nanoparticules ressemblent à bien des égards à de véritables solutions. Cependant, une suspension colloïdale n'est pas un état d'équilibre thermodynamique stable. Comme la création de surfaces coûte de l'énergie de surface libre, une macroparticule d'argent a, par exemple, une énergie de surface libre inférieure à celle de tout un lot de Ag-NPs en solution (Hens et al. 2016). Cela signifie qu'un colloïde aura toujours tendance à s'agréger. Pour éviter ce phénomène, il faut créer un état métastable où des barrières d'énergie de surface libre empêchent l'agrégation.

Différentes techniques peuvent être mises en place pour stabiliser les NPs métalliques. La stabilisation des NPs lors de leur synthèse peut se faire par des moyens électrostatiques, stériques, électrostériques – une combinaison de stériques et d'électrostatiques – (cf. Figure 9). Plusieurs méthodes existent comme l'encapsulage de NPs par un matériau que l'on peut fonctionnaliser (par exemple des NPs au cœur d'or encapsulés dans une gangue de silice) ou les NPs peuvent être revêtues d'une couche protectrice de ligands organiques. Ce dernier procédé est le plus couramment utilisé et

représente une des étapes fondamentales lors des processus de synthèse de NPs métalliques par exemple.

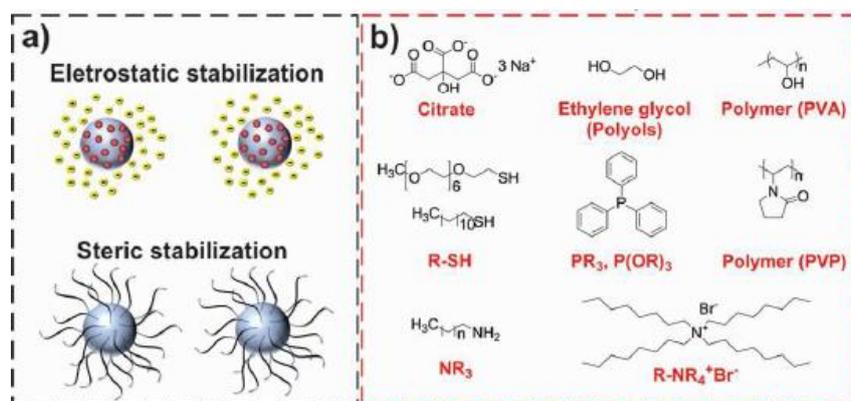


Figure 9 : a/ type de stabilisation des NPs, b/ principaux ligands utilisés dans la synthèse des NPs colloïdaux (Rossi et al. 2018)

Les ligands remplissent une fonction d'adsorbant et de stabilisateur. Ils possèdent des groupements fonctionnels dont le groupe d'atomes a une forte affinité pour le métal liés à la NP et une ou plusieurs chaînes d'hydrocarbures (Figure 9) qui fait souvent office de barrière électrosterique. Les interactions des atomes des ligands liés à la surface métallique peuvent aller d'une forte coordination, à une chimisorption – paire d'électrons d'un hétéroatome dans un polymère – ou à une interaction électrostatique – structure à double couche d'un agent tensioactif (Rossi et al. 2018 ; Astruc et al. 2005). L'énergie d'adsorption des ligands est déterminée par deux facteurs : la force de la liaison formée entre le groupe d'atomes des ligands adsorbés à la surface des NPs et l'interaction latérale de London entre les chaînes de ligands voisines (Hens et al. 2016). La saturation de la surface en ligands dépend de la nature de la NP et de sa morphologie.

Les nanoparticules d'or, qui sont très couramment utilisées en raison de la simplicité de leur préparation et de leur stabilité chimique élevée, forment des liaisons de forte énergie avec les ligands comme les thiols et les phosphines (Astruc et al. 2005). La liaison entre le soufre d'un thiol et un atome d'or à la surface des NPs est d'environ 188 kJ/mol (liaison Au-S), et pour un atome d'argent, d'environ 216 kJ/mol (liaison Ag-S), ce qui est l'ordre de grandeur d'une liaison covalente soit 100 à 200 kJ/mol (Nuzzo et al. 1987 ; Bürgi 2015) à opposer avec une liaison faible comme celle de Van Der Waals dont l'ordre de grandeur est plutôt de 1kJ/mol.

Le citrate est également l'une des molécules ionisées permettant de stabiliser les NPs d'argent ou d'or lors de leur synthèse dont les détails structuraux des anions citrates adsorbés à la surface de l'Au-NPs ont fait l'objet d'étude (Park, Shumaker-Parry 2014). Les anions citrates se coordonnent par complexation des groupes carboxylates à la surface des Au-NPs avec une forme $H_2Citrate^-$ prédominantes pour un pH inférieur à 11. La force des liaisons obtenues entre le citrate et un atome d'or en surface varie entre 71 et 125 kJ/mol (Al-Johani et al. 2017).

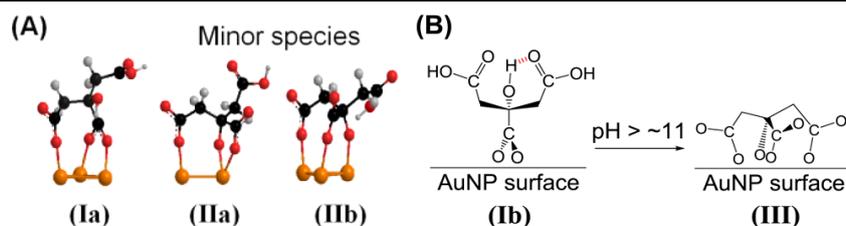


Figure 10 : conformation du citrate adsorbée à la surface de Au-NPs (atome représenté en orange) (Park, Shumaker-Parry 2014)

Le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) est le polymère le plus utilisé pour la stabilisation et la catalyse de NPs, car il permet un bon encombrement stérique. Il peut servir de régulateur de croissance comme le citrate et agent réducteur en fonction des conditions et des matériaux des NPs synthétiques (Koczkur et al. 2015). La molécule de PVP contient un groupement fortement hydrophile (la fonction pyrrolidone) et un groupement hydrophobe considérable (le groupe alkyle). L'eau et de nombreux liquides non aqueux sont d'excellents solvants pour le PVP, en raison du groupe amide hautement polaire dans le cycle pyrrolidone et méthylène et méthine apolaires. La puissante stabilisation fournie par le PVP provient des forces répulsives dues à ses chaînes de carbones hydrophobes qui s'étendent dans le solvant et interagissent entre elles (effet d'encombrement stérique), sans pour autant passiver complètement la surface des NPs.

Ces ligands ont un rôle dans les interactions possibles des NPs avec les surfaces solides :

- la fixation de ligands en surface des NPs modifie la charge des NPs ;
- l'adsorption de ligands sur une NP a pour effet de générer un encombrement stérique qui gênera l'approche et/ou l'adsorption d'autres espèces ;
- les ligands peuvent réagir avec les surfaces solides environnantes.

Par exemple les citrates contrôlent l'adsorption des Ag-NPs sur des microparticules supports en constituant une coquille de ligands provoquant une répulsion électrosterique qui empêche l'adsorption (Wagener et al. 2012).

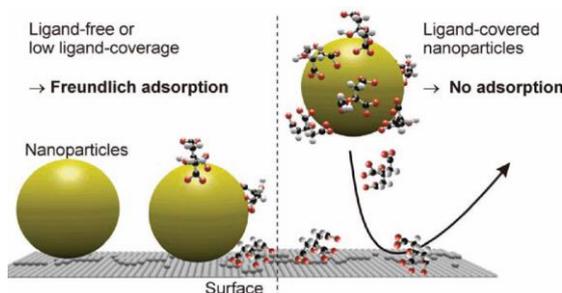


Figure 11 : mise en évidence de l'effet du citrate sur les interactions à la surface d'un matériau illustration de (Wagener et al. 2012)

Les conditions oxydo-réductrices, de pH et la présence d'autres molécules chélatrices peuvent impacter la liaison entre le ligand et la NP. Les ligands peuvent se désorber des NPs, par action du pH ou de la présence de ligands plus forts. A ce titre, la compétition dans l'adsorption de ligands fait l'objet de nombreuses recherches notamment dans la fonctionnalisation de NPs dans le domaine biomédical (Jaskólska et al. 2019). Dans le cas de Ag-NPs, les phosphates (tampon permettant de maintenir le pH

constant et présent dans les sols) peuvent remplacer les citrates (Afshinnia, Baalousha 2017). Ces phosphates interagissent avec la présence de contre-ions cationiques Ca^{2+} et Na^+ : plus la concentration en phosphate est importante, plus la concentration critique de coagulation des contre-ions diminue.

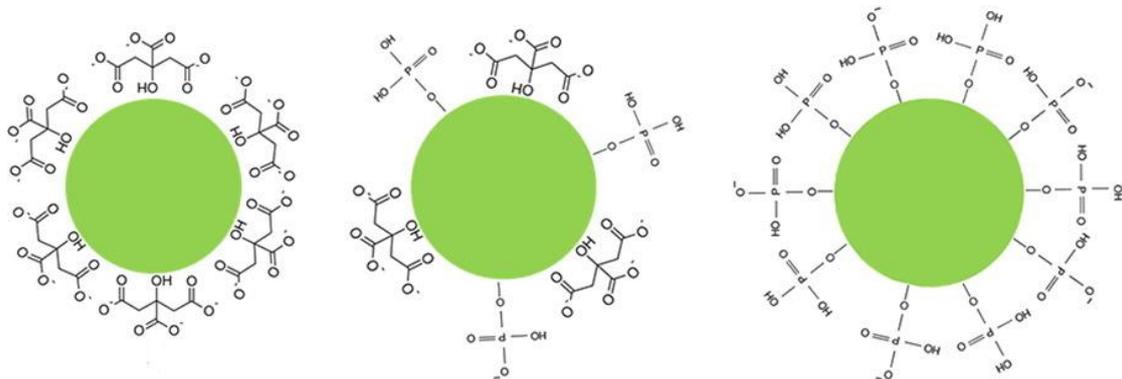


Figure 12 : échange de ligands à la surface d'une Ag-NP@citrates (Afshinnia, Baalousha 2017)

Les ligands impliquent aussi leur présence dans la solution synthétique (équilibre chimique) et ils peuvent interagir avec le milieu environnant.

L'étude des NPs ne peut échapper à la considération de l'ensemble du système chimique « NPs + ligands ». La présence de ces stabilisants aura un impact sur la réactivité et la mobilité des NPs dans le sol et dans les systèmes aquatiques. Les propriétés physico-chimiques des particules, telles que leur solubilité ou leur charge de surface seront aussi dépendantes de la présence de ces ligands surfaciques.

Le comportement en solution et les interactions entre les NPs et les surfaces solides sont régis par les propriétés physico-chimiques des particules. Si la stabilité, induite par les ligands, est un facteur clé qui contrôle le devenir des NPs dans les systèmes aquatiques et dans les sols, la solubilité et la réactivité de surface sont des propriétés qui ont aussi une forte incidence.

1.2.6. Propriétés physico-chimiques des NPs métalliques

1.2.6.1. Solubilité des NPs

La solubilité des NPs est un élément important pour comprendre notamment leur écotoxicité qui est généralement attribuée, plus à la mise en solution d'espèces ioniques qu'à la forme nanoparticulaire elle-même (Mudunkotuwa, Grassian 2011).

On peut différencier le comportement des NPs d'oxydes métalliques ou métalloïdes de celui des NPs métalliques. Les NPs d'oxydes métalliques sont caractérisées par leur faible solubilité en milieu aqueux aux pH proches de la neutralité tel que ceux rencontrés dans les eaux de ruissellement (cf. Tableau 8). La dissolution des CeO_2 est négligeable (Rogers et al. 2010) tandis qu'elle est plus importante pour ZnO-NPs dans les eaux de surface (Franklin et al. 2007).

Tableau 8 : constantes de solubilité de quelques oxydes à 25°C (forme cristalline non indiquée dans les références pour TiO₂, CeO₂ et ZnO)

Equilibre	pKs	références
TiO ₂ + 2H ₂ O = TiOH ₄	11,24	(Kramer et al. 2014)
CeO ₂ + H ₂ O = Ce ⁴⁺ + 4OH ⁻	60	(Plakhova et al. 2016)
SiO ₂ (amorphe) + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄	2,7*	(Gunnarsson, Arnórsson 2000)
SiO ₂ (quartz) + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄	3,74**	(Rimstidt 1997)
ZnO + H ₂ O = Zn ²⁺ + 2OH ⁻	16,66	(Scholz, Kahlert 2015)

* $\log K_{\text{am.silica}} = -8,476 - 485,24 T^{-1} - 2,268 \times 10 \times T^2 + 3,068 \log T$

** $s = 11,0 \text{ ppm} = \frac{11 \cdot 10^{-3}}{60,08} = 1,810^{-4} \text{ mol/L}$

La stabilité des NPs métalliques comme Ag, Au ou Fe, va dépendre surtout de l'évolution de leur spéciation de surface en milieu aqueux (Lahmani, Marano 2015). Plus le potentiel redox de l'élément métallique est inférieur à celui du milieu environnant (potentiel pouvant être dominé par le couple O₂/H₂O), plus le métal est sujet à oxydation. Ainsi, le fer et l'argent tendent à s'oxyder alors que l'or reste stable naturellement (cf. Tableau 9). L'activité biotique contribue à l'oxydation des métaux.

Tableau 9 : potentiels des couples oxydo-réducteurs (Lahmani, Marano 2015)

Oxydant/Réducteur	E ⁰ (V)
Au ³⁺ /Au	+1,5
O ₂ /H ₂ O	+1,23
Pt ²⁺ /Pt	+1.188
Pd ²⁺ /Pd	+0.915
Ag ⁺ /Au	+0.80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0.77
Fe ²⁺ /Fe	-0.44
Zn ²⁺ /Zn	-0.76
Al ³⁺ /Al	-1.66

1.2.6.2. Réactivité de surface des NPs et processus d'agrégation

1.2.6.2.1. Charge électrique et potentiel zêta

Les NPs d'oxydes métalliques présentent une charge électrique de surface, variable en fonction du pH et de la composition du milieu aqueux.

Pour les oxydes métalliques, les atomes en surface ont une coordination insuffisante qui va provoquer la chimisorption des molécules d'eau. L'eau chimisorbée se dissocie pour former des groupes hydroxyles :



M représente le site de surface (élément métallique). Le caractère amphotère des hydroxyles implique que la charge de surface va dépendre du pH selon les équilibres chimiques de protonation (Sverjensky, Sahai 1996):



Cette spéciation de surface des oxydes métalliques leur confère un caractère très hydrophile, et donc une dispersion facile en milieu aqueux.

La surface chargée des particules va entraîner une modification de la distribution des ions en solution à l'interface avec les NPs. Le modèle de la triple couche permet de décrire l'interface solide-liquide avec (Hunter 1981a) :

- La première couche est formée par les groupements chargés en surface de la particule, par exemple $M - OH_2^+$ ou $M - O^-$ pour les oxydes. Ils sont localisés dans une sphère moyenne qui porte la charge associée σ_0 à un potentiel électrostatique ψ_0 .
- à la deuxième couche, formée de contre-ions, est appelée couche de Stern. L'épaisseur de cette seconde couche correspond à l'ordre de grandeur des rayons atomiques des ions adsorbés. Cette couche est délimitée par deux surfaces appelées plans interne et externe d'Helmholtz.
- la dernière couche est la couche diffuse de Gouy-Chapman correspondant à une zone de transition entre la couche ordonnée de Stern et le cœur de la solution électrolytique. Cette couche est constituée d'une densité variable d'ions de charge opposée à celle de la particule pour assurer l'électroneutralité.

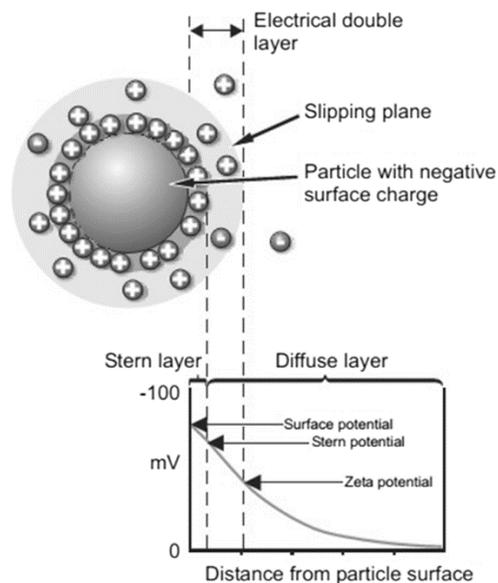


Figure 13 : modèle de triple couche (Bukackova et al. 2018)

Les interactions entre particules étant contrôlées par les charges de surface qu'il n'est pas possible de mesurer directement, une méthode indirecte a été développée. Elle consiste à calculer le potentiel ζ , valeur du potentiel électrique au niveau du plan de cisaillement, situant la limite interne de la partie mobile de la double couche électrique, Au niveau de ce plan, la vitesse du fluide peut être considérée

comme nulle. Bien que d'amplitudes légèrement différentes, il est d'usage d'identifier le potentiel ζ au potentiel de Stern (ψ_d), car l'erreur introduite par cette approximation reste faible. Le potentiel ζ est obtenu en mesurant la mobilité électrophorétique des particules par électrophorèse (Hunter 1981b).

Le champ électrostatique prend la forme :

$$\psi = \psi_d e^{-\kappa x} \text{ avec } \kappa = \sqrt{\frac{\sum_i Z_i^2 e^2 c_i}{\epsilon k_B T}} = \sqrt{\frac{2e^2}{\epsilon k_B T}} \sqrt{F_I} \quad (1.5)$$

$$\kappa = 3,288 \sqrt{F_I} \text{ pour } T = 298K$$

où ψ est le potentiel de surface (mV) à la distance x de la couche de Stern, ψ_d est le potentiel de surface (mV) sur le plan de Stern, κ est le paramètre de Debye-Hückel (m^{-1}). Il dépend de la force ionique de la solution $F_I = 1/2 \cdot \sum_i Z_i^2 c_i$ en $mol \cdot m^{-3}$ et de la permittivité diélectrique ϵ du milieu $C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$ (Z_i est la charge des ions et c_i leur concentration respective en $kg \cdot m^{-3}$). Ainsi la valeur du potentiel varie en fonction des conditions de pH et de la force ionique.

Lorsque le plan de glissement est assimilé au plan de Stern, $\psi_d \approx \zeta$, et l'équation (1.5) peut être modifiée en :

$$\psi = \zeta e^{-\kappa x} \quad (1.6)$$

La mesure du potentiel ζ permet de rendre compte des forces d'interaction entre des particules et ainsi d'évaluer la stabilité d'une suspension. Pour une suspension homogène, lorsque le potentiel ζ tend vers zéro, les forces inter-particulaires diminuent. Les forces attractives deviennent alors prépondérantes et les particules s'agrègent. Les suspensions ayant un potentiel supérieur à $\pm 30 mV$ sont considérées comme stables (Tableau 10).

La force ionique F_I est un paramètre important au regard de la stabilité colloïdale. Une augmentation de la force ionique entraîne une compression de la double couche ce qui décroît les forces de répulsion et peut provoquer une agrégation. En outre, la valence des contre-ions va avoir un impact sur cette stabilité, en accord avec la règle de Schulze-Hardy : la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée.

Tableau 10 : caractérisation de la stabilité d'une suspension colloïdale en fonction du potentiel ζ , en valeur absolue (Dusoulier 2007 ; Pate, Safier 2016)

Etat de la suspension	Valeur de $ \zeta $ (en mV)
Forte agglomération et précipitation	1-4
Agglomération modérée	5-10
Seuil d'agglomération	11-20
Seuil de dispersion	21-30
Stabilité modérée	31-40
Bonne stabilité	41-60
Très bonne stabilité	61-80

Le pH de la solution joue également un rôle crucial dans l'agrégation des NPs, en affectant la charge de surface des particules (en accord avec les équilibres (1.4)) donc le potentiel ζ . La variation du potentiel en fonction du pH passe par un point isoélectrique (PIE) et un point de charge nulle (PCN) (Sposito 2008). Le PIE et le PCN sont égaux en l'absence d'adsorption spécifique et leur valeur diffère entre les NPs (Figure 14 et Tableau 11). Lorsque le pH environnant est au PIE, le système colloïdal est au minimum de stabilité.

Tableau 11 : PCN pour différents oxydes métalliques (Lahmani, Marano 2015)

Oxyde métallique	PCN
TiO ₂	5,4 - 6,9
CeO ₂	8,1 - 8,6
SiO ₂	2 - 4
Fe ₃ O ₄	6,5 - 7
ZnO	9 - 10

L'usage du potentiel zêta n'est pas réservé uniquement à la prédiction de la stabilité des NPs d'oxydes métalliques mais s'étend à toutes les particules, y compris les NPs métalliques. Bien souvent la charge de surface des métaux est liée à des mécanismes oxydo-réducteurs, provoquant la présence d'ions métalliques adsorbés. De plus, bon nombre de métaux subissent des réactions de passivations impliquant la présence d'oxydes métalliques qui est alors responsable de la charge de surface de la particule et donc de sa stabilité. Enfin, les NPs manufacturées sont souvent enrobées de ligands synthétiques pour augmenter leur stabilité (cf. 1.2.5.2) ce qui entraîne alors une variation de leur charge de surface donc de leur potentiel zêta.

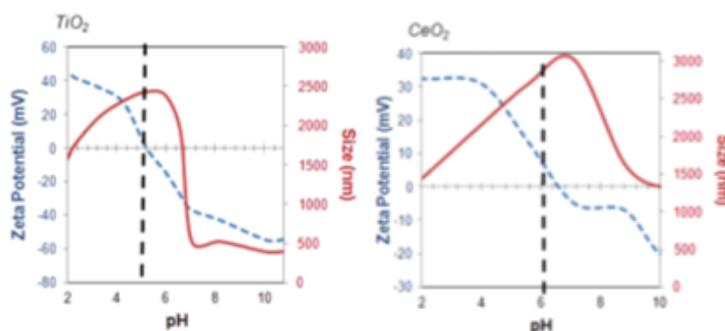


Figure 14 : titration de NPs dans l'eau ultra pure de NPs avec mise en évidence du point isoélectrique (pointillé noir) (Berg et al. 2009)

1.2.6.2.2. Homo- et hétéroagrégation

L'agrégation intervient suite à l'interaction entre deux particules. Les collisions qui en sont à l'origine font appel à trois mécanismes fondamentaux : la diffusion brownienne (agrégation péricinétique), les interactions hydrodynamiques où des particules sont transportées à des vitesses différentes (agrégation orthocinétique) et la sédimentation différentielle de particules de densité variable (Rinklebe et al. 2016). Pour les NPs, les collisions sont dominées par le mouvement brownien et les mécanismes d'attachement ou de répulsion sont contrôlés par des interactions à courte

distance. Ces interactions peuvent être décrites à l'aide de la théorie DLVO (développée dans le Chapitre 4), basée sur le potentiel de surface des particules dans un système aqueux.

L'agrégation restreint la mobilité et la biodisponibilité des NPs. L'agrégation limite aussi la réactivité de surface des NPs en réduisant leur surface spécifique et donc l'énergie libre à l'interface.

L'ensemble des propriétés – solubilité, charge de surface, potentiel zêta – est donc à considérer pour évaluer le devenir des NPs dans les ouvrages d'infiltration. Cette mobilité peut affecter les propriétés hydrauliques (colmatage) et épuratoires des bassins d'infiltration. De plus, la stabilité et la réactivité des NPs dépendent à la fois des propriétés géochimiques et physico-chimiques du sol et des caractéristiques des NPs.

1.3. Devenir des NPs dans les ouvrages d'infiltration

Les bassins d'infiltration et les SUDS représentent des moyens actifs dans la rétention des polluants (Fardel et al. 2019). Ce sont à la fois les processus physico-chimiques en milieu aqueux et les interactions avec le sol qui permettent une grande efficacité épuratoire. Ces polluants sont sous forme dissoutes et particulaires. La spéciation particulaire peut être originelle (source de nanoparticules) ou acquise lors des interactions physico-chimiques avec les autres espèces chimiques du bassin. Par exemple, les polluants métalliques dissouts peuvent former des nanoparticules issues de la précipitation des métaux avec les hydroxydes, sulfures et carbonates, en fonction du pH.

Le devenir des contaminants amène à considérer les processus physiques et physico-chimiques dans la lame d'eau et les processus de transfert réactif dans le sol en supplément de la connaissance de l'infiltration de l'eau en surface et des écoulements dans la zone non saturée.

La mobilité et la rétention des polluants dans le sol font appel à une multitude de mécanismes (Figure 15) : l'hydrodynamique, les interactions des polluants avec les autres espèces chimiques et les caractéristiques physiques du sol (Tedoldi et al. 2016 ; Sage 2018).

Plusieurs procédés naturels, précédents l'infiltration de l'eau dans le sol, sont à l'origine de la rétention des contaminants et sont à l'œuvre dans un système d'infiltration. La sédimentation, l'adsorption, la filtration et la précipitation sont les procédés prédominants pour l'ensemble des polluants métalliques ou métalloïdes qu'ils soient dissous ou sous forme particulaire (Wilson et al. 2004).

Dans le sol, plusieurs processus vont augmenter ou diminuer la mobilité des polluants. Parmi les facteurs qui peuvent augmenter cette mobilité, il y a la présence de voie préférentielles d'écoulement comme la présence de macropore (1.3.2) ou le transport colloïdal. Dans ce dernier cas, les polluants peuvent s'adsorber – par exemple, par complexation de surface – sur diverses particules naturelles ou anthropiques présentes dans la lame d'eau et dans les eaux porales pour former des hétéroagrégats. Lorsque ces particules sont des micro- ou nanoparticules, on parle de vectorisation colloïdale et leur transport en profondeur peut être facilité. Les travaux de (Ganaye et al. 2007) portant sur la migration des polluants des bassins d'infiltration, ont d'ailleurs mis en évidence la migration des éléments traces métalliques sous forme particulaire par vectorisation par des particules limoneuses ou des particules

organiques et métalliques. Les mécanismes de transfert réactif sont donc dépendants de la spéciation du polluant.

Les facteurs qui vont diminuer la mobilité de contaminants nanoparticulaires vont concerner tous les processus d'adsorption ou de piégeage mécanique dans la matrice poreuse.

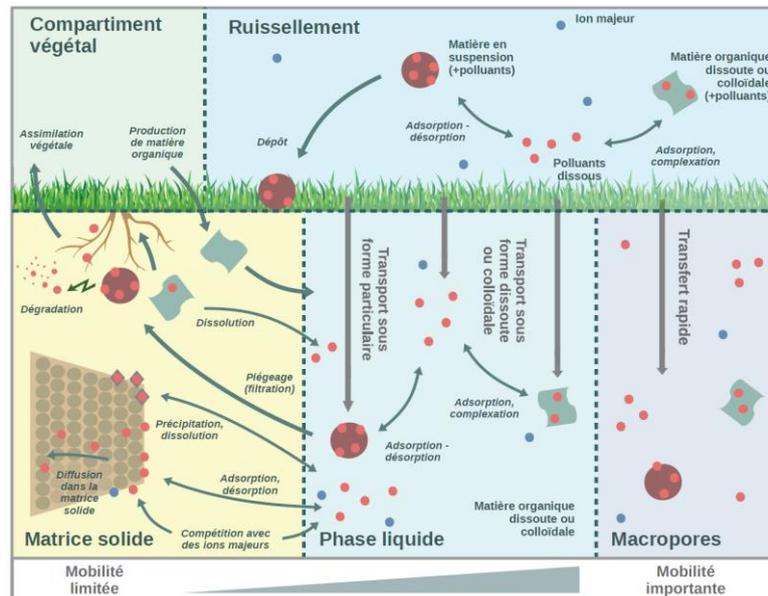


Figure 15 : mécanismes de transfert de polluants dans des noues (Sage 2018)

1.3.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur la rétention des NPS dans les sols

Au-delà des propriétés pédologiques et hydrodynamiques, les propriétés géochimiques du sol sont déterminantes quant à la capacité des sols à retenir les polluants transportés par les eaux pluviales. La modification des propriétés physico-chimiques des eaux de ruissellement et des eaux interstitielles, comme l'acidité ou la force ionique, peut soit augmenter, soit diminuer l'adsorption des polluants par le sol. Les études in situ ou en laboratoire agrègent l'ensemble de ces propriétés pour évaluer les interactions entre les NPs et le sol.

Etant donné la taille des NPs, leur comportement est spécifique et met en œuvre des mécanismes complexes à l'origine des interactions avec les matériaux du sol. La connaissance du comportement des polluants avec le sol est un élément majeur en termes d'évaluation des risques de la contamination de la ressource en eau.

1.3.1.1. Facteurs clés de la rétention des contaminants nanoparticulaires dans le sol

Les propriétés du sol influant le transfert des contaminants vers les nappes sont la structure (agencement de ses constituants dans l'espace), la texture (granulométrie) et la porosité (rapport entre le volume des vides sur le volume total du sol), mais également la composition chimique du sol, son acidité et son état redox.

Les caractéristiques chimiques vont jouer sur le comportement intrinsèque des contaminants (par exemple, leur hydrosolubilité ou leur agrégation) et leur capacité de piégeage par adsorption selon les interfaces solides, liquides et air (lorsque le sol est insaturé). Pour un milieu poreux homogène, le

piégeage mécanique est évidemment dominant pour des macroparticules dont la taille est de l'ordre de grandeur du diamètre moyens des microporosités du sol. Pour les polluants dissous (métaux lourds et dans une moindre mesure, substances organiques), renseignés par un nombre conséquent de travaux, les mécanismes dominants de piégeage sont l'adsorption et la précipitation. Dans le cas des NPs, le piégeage mécanique dans des pores coexiste avec les processus d'adsorption physico-chimique (interaction électrostatique, réactivité surfacique...) (Hotze et al. 2010). Il existe également des mécanismes de piégeage des nanoparticules aux interfaces eau – air dans les milieux sableux insaturés (Mitropoulou et al. 2013). Toutes ces interactions régissent le transfert des colloïdes et NPs dans les sols et doivent donc être identifiées clairement en vue de la compréhension générale de leur transfert.

Après leur rejet dans l'environnement, les NPs sont soumises à un nombre important d'interactions physico-chimiques ou éventuellement de transformations liées à l'activité biotique. Si l'on exclut du propos cette dernière option, les processus qui vont gouverner leur devenir incluent : l'agrégation, la sédimentation, la dissolution, les interactions avec les composés colloïdaux, les processus de sorption sur les particules ou surfaces solides du sol et les processus d'oxydo-réduction.

L'agrégation et la dissolution sont considérées comme les deux contributions les plus impactantes sur les NPs dans les systèmes aquatiques (Hotze et al. 2010 ; Caballero-Guzman, Nowack 2016). Deux types d'agrégation peuvent avoir lieu dans l'environnement : l'homo-agrégation et l'hétéro-agrégation. Dans le premier cas les particules similaires s'attachent entre elles, tandis que dans le second, elles s'attachent à d'autres particules.

L'agrégation des particules entre elles ou avec les particules du sol peut avoir lieu lors de la variation du pH ou de la force ionique. Néanmoins, le sol présente fréquemment de faibles concentrations en ions ou des pH variant souvent entre 5 et 9. Ces facteurs impliquent un faible taux d'homo-agrégation des NPs, excepté aux pH proches du point isoélectrique des NPs considérées (Cornelis et al. 2014). L'hétéro-agrégation des NPs avec des colloïdes du sol ou d'autres particules qui le composent est le processus physique majoritaire rencontré (Buffle et al. 1998). En effet, les colloïdes naturels comme les argiles, la matière organique solide, les hydroxydes de manganèse ou des hétéro-agrégats naturels sont omniprésents dans les sols. Leurs concentrations (souvent en mg/L) sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celle que l'on attend pour les NPs manufacturées (plutôt en ng/L voire µg/L). Cela implique donc des probabilités de rencontre (et donc de réaction) plus importantes (Buffle et al. 1998) entre NPs et colloïdes naturels.

Ces phénomènes restent difficiles à étudier par la complexité des sols et des substances rencontrées (diversité des argiles, composition de la matière organique variable).

1.3.1.2. Etude en laboratoire des processus d'hétéro-agrégation et de rétention en milieu poreux

L'étude sur sol réel étant complexe, les approches très communes consistent à étudier les facteurs clés du transfert des NPs dans un milieu poreux en colonne ou en « batch » en soumettant le système à des conditions physico-chimiques diverses. Ces approches simplifiées permettent néanmoins de

contrôler la physico-chimie du milieu et d'identifier les mécanismes prédominants de la rétention/remobilisation de NPs.

Quelques approches en « batch » ont mis en évidence des processus complexes d'hétéro-agrégation de NPs avec des argiles ou de formation de NPs stabilisées. Par exemple, la matière organique tend à stabiliser les NPs d'oxyde - ZnO, NiO, TiO₂, Fe₂O₃ et SiO₂ (Zhang et al. 2009). La matière organique dissoute peut s'adsorber à la surface des NPs comme le font des ligands dans des processus de synthèse pour les stabiliser. Ils ont également mis en évidence l'influence des cations divalents comme Ca²⁺ qui peut déstabiliser des NPs préalablement enrobées des molécules de matière organique. Ces cations peuvent en effet former des complexes avec les molécules organiques et faire varier le potentiel ζ de surface. Ainsi, la disparité des molécules organiques implique des systèmes complexes où entrent en compétition l'adsorption de molécules organiques sur les NPs, l'interaction des NPs avec les ions de la solution interstitielle pouvant se complexer et l'adsorption des NPs sur les argiles colloïdales par exemple. En outre, les NPs peuvent être alors responsables de la vectorisation de contaminants inorganiques ou organiques par adsorption.

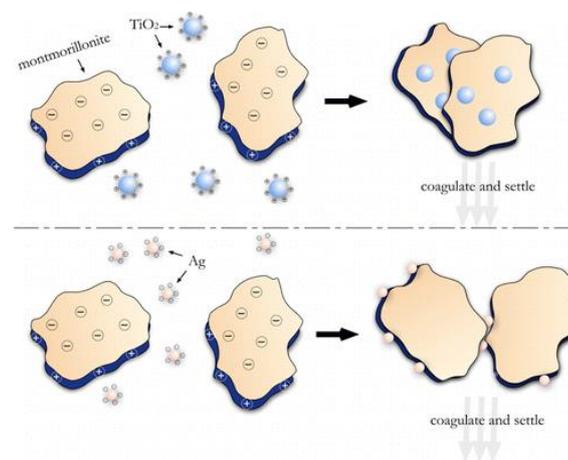


Figure 16 : Hétéro-agrégation de NPs en fonction de leur charge sur des particules d'argile (Zhou et al. 2012)

De plus, des transformations physiques et chimiques peuvent également affecter les NPs au cours de leur résidence dans les sols. En effet, les NPs peuvent se dissoudre ou réagir pour libérer des ions dans l'eau interstitielle (cf. 1.2.6.1).

La complexité des interactions amène souvent à simplifier les systèmes d'étude, notamment dans des expérimentations visant à comprendre la rétention des NPs dans le sol en conditions dynamiques. Une façon d'étudier le transfert de NPs métalliques est donc l'utilisation de colonnes de laboratoire. On réalise l'injection d'une suspension de NPs au sein d'une colonne remplie de sol et le suivi en sortie de colonne de la concentration de l'élément métallique constitutif des NPs. Les courbes obtenues, comparables aux chromatogrammes que l'on retrouve en chimie analytique, sont appelées courbes de percée ou percées.

Le transfert des polluants des NPs, dans l'environnement fait l'objet de recherches nombreuses et récentes et s'attache notamment à l'étude du transfert dans des milieux poreux homogènes

(Cornelis et al. 2013 ; El Badawy et al. 2013 ; Chan, Vikesland 2014 ; Fujita, Kobayashi 2016 ; Cai et al. 2014 ; Chen et al. 2008 ; Solovitch et al. 2010).

Ces études sont menées dans des conditions simplifiées en utilisant du sable lavé dans des colonnes. Des paramètres physico-chimiques comme la force ionique (F_I) et le pH, influent sur le transport et la rétention des NPs dans les milieux poreux saturés. Ils influencent la charge de surface des nanoparticules et, par conséquent, leurs interactions électrostatiques avec les milieux poreux. En effet, ces interactions sont inhérentes au potentiel zêta des NPs et du milieu poreux : par exemple, pour des TiO_2 -NPs, un pH acide ou neutre favorise leur rétention dans des colonnes de sables (Chowdhury et al. 2011 ; Fang et al. 2013 ; Solovitch et al. 2010).

D'autres paramètres, tels que la concentration, la taille des grains du milieu poreux ou la vitesse de pore affectent la rétention : en effet ces paramètres jouent sur la probabilité de choc réactif entre les NPs et les grains collecteurs du milieu poreux. Ainsi, la rétention de NPs augmente avec une diminution de la concentration de NPs en solution et la vitesse de pore (Chowdhury et al. 2011 ; Godinez, Darnault 2011).

Par l'approche colonne de laboratoire et modélisation associée, il a aussi été démontré (Labille et al. 2010 ; Ollivier, Labille 2016) que des agents hydrophiles enrobant des TiO_2 -NPs (que l'on retrouve dans les crèmes solaires) rendent plus mobiles les NPs traitées que des NPs non traitées, justifiant ainsi la dissémination possible de ces produits dans l'environnement.

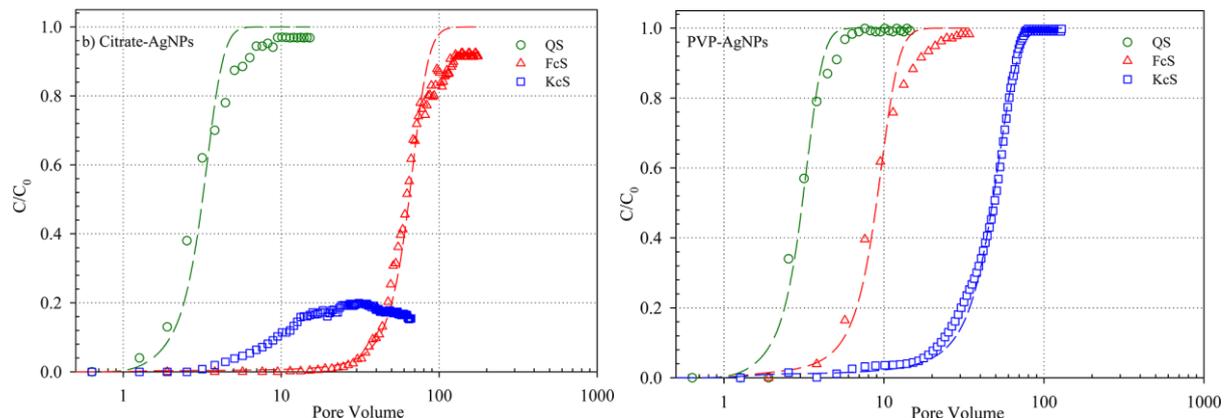


Figure 17 : percée de Ag-NPs@citrates et Ag-NPs@PVP pour des colonnes de sable quartzes (QS), enrobé de ferrihydrite (FeS) ou de kaolin (KeS) – emprunté de (El Badawy et al. 2013)

On peut, à ce titre, évoquer l'influence des ligands sur les rétentions. Par exemple l'injection des Ag-NPs avec un enrobage de citrate ou de PVP dans des milieux poreux de sable quartzes, de sable enrobé de ferrihydrite ou de sable enrobé de kaolin (Figure 17) montre une rétention plus importante des Ag-NPs@citrates avec les sables enrobés que pour les Ag-NPs@PVP (El Badawy et al. 2013). Les argiles ont également un impact sur la rétention (Cornelis et al. 2013). Les Au-NPs@citrates chargées négativement peuvent, par exemple, s'adsorber sur les sites de bordure chargés positivement de la kaolinite présente dans du sable d'Hostun (Motellier et al. 2019).

La dépendance du matériau sur la rétention amène à devoir identifier les groupements réactifs à la surface des minéraux.

1.3.1.3. Réactivité de surface du quartz et des argiles

1.3.1.3.1. Cas du quartz

Le quartz est un minéral du groupe des silicates, composé de silice, SiO_2 , avec des traces de différents éléments tels que l'aluminium, le fer ou le calcium. Contrairement au verre, de forme amorphe, le quartz est une forme cristalline de la silice dont la dissolution progressive dans l'eau donne la formation de silicate soluble $Si(OH)_4$ qui est un diacide faible ($pK_a = 9,8$ et $12,2$).

Toutes les formes de la silice possèdent une surface tapissée de groupes $-Si-O-H$, appelés silanol. Ces groupements peuvent former des liaisons hydrogènes avec les groupements voisins et avec des molécules d'eau lorsque celui-ci est plongé en milieu aqueux.

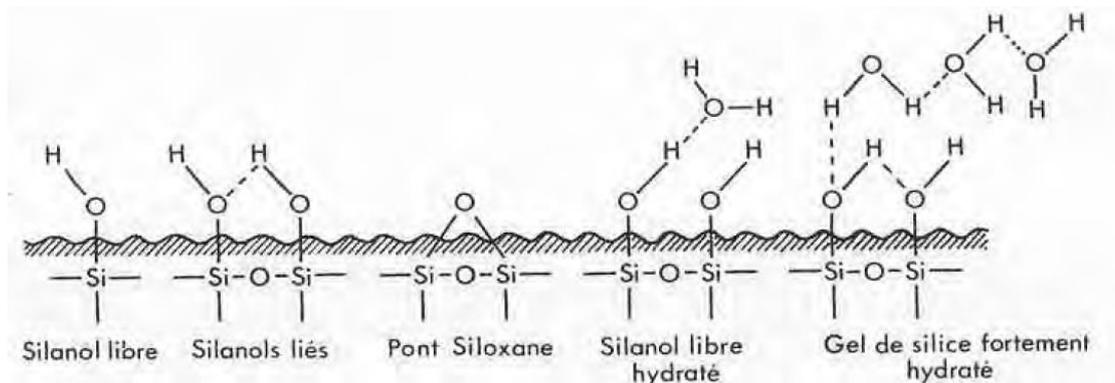


Figure 18 : réactivité du silanol dans le cas d'une silice déshydratée (silanol libre ou lié, et formation de pont siloxane à $400^\circ C$) et hydratée

En milieu saturé, les groupements silanol sont rendus peu actifs car fortement hydratés, mais des équilibres acido-basiques s'établissent et c'est le jeu des équilibres de dissociation des silanols qui prend le relais. Ces équilibres répondent aux équations chimiques suivantes :

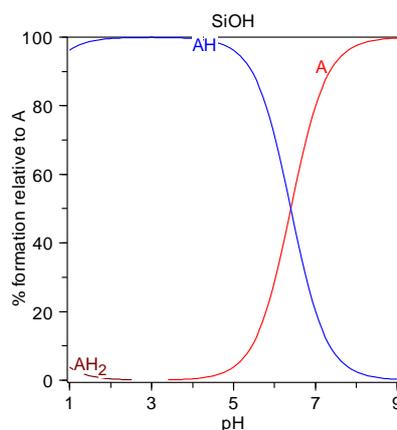
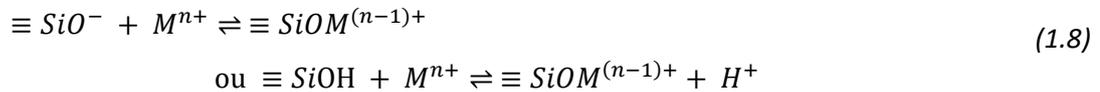


Figure 19 : diagramme de prédominance des sites silanol ($A=Si$) de surface en fonction du pH (réalisé avec HySS2008)

Les constantes d'acidité du sable sont estimées à $pK_{a1} = -1,2$ et $pK_{a2} = 7,2$ (Sahai, Sverjensky 1997). La surface occupée par un groupe $\equiv SiOH$ est estimée à environ $0,2 \text{ nm}^2$ ($4,6 \text{ sites/nm}^2$) mais

la disponibilité des sites dépend de l'encombrement stérique des molécules ou nanoparticules pouvant s'adsorber.

L'adsorption d'une espèce chimique à la surface du quartz, peut se faire par liaison complexe. Par exemple, l'équation chimique de complexation pour les cations métalliques avec les groupements silanol s'écrit :



On associe à cette équation chimique une constante de réaction K_M ou pK_M qui dépend du pH :

$$pK_M = pH - \log \left(\frac{[SiOM^{(n-1)+}]}{[M^{n+}] \cdot [SiOH]} \right) \quad (1.9)$$

Les constantes de complexation pour une même espèce dépendent de la forme de la silice (quartz, amorphe, gel de silice ou forme colloïdale) et les ordres de grandeur révèlent une réactivité faible des groupements silanols (cf. Tableau 12).

Tableau 12 : Valeurs de constante de réaction

Ions	Forme de la silice	pK_M	références
Li^+	Gel de silice	7,4	(Milonjić 1987)
Li^+	Silice colloïdale	6,5	(Milonjić 1987)
Na^+	Gel de silice	6,9	(Milonjić 1987)
Na^+	Silice colloïdale	7	(Milonjić 1987)
Ca^{2+}	Gel de silice	6,9	(Berka, Bányai 2001)

1.3.1.3.2. Cas des argiles

Les argiles minéralogiques ont une taille de l'ordre de 2 μm . Elles sont essentiellement composées de silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure en feuillets, qui proviennent de minéraux primaires ayant perdu divers éléments comme le fer, le magnésium, le calcium et le potassium. Parmi les argiles les plus fréquemment rencontrées dans les sols, on trouve la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite et les chlorites.

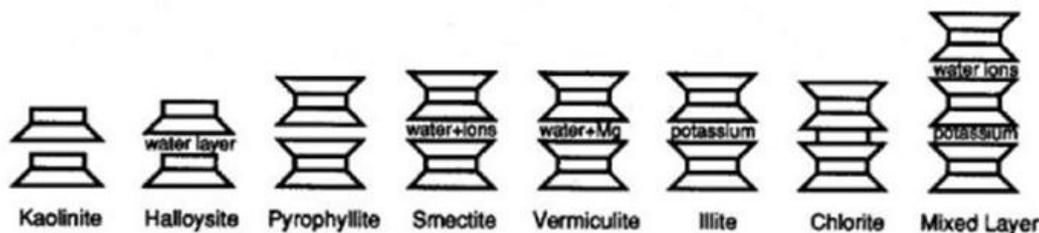


Figure 20 : structure en feuillet des argiles

Leurs propriétés physico-chimiques comme la présence de charges négatives sur les feuillets ou leur structure phylliteuse leur confère une grande capacité d'adsorption. Ils possèdent ainsi une

capacité d'échange cationique sur les sites basaux tandis que les sites de bordures présentant un déficit de charge leur permettent d'adsorber des composés chargés négativement. Ces propriétés s'expliquent notamment par la structure cristalline.

La structure argileuse la plus simple est la kaolinite, dont le feuillet élémentaire, de 7,2 Å d'épaisseur, est formé par une couche de tétraèdre de silice, et une couche d'octaèdre d'alumine (Girard et al. 2011). Les feuillets adjacents sont maintenus ensemble par de fortes liaisons hydrogène entre les oxygènes basaux de la feuille tétraédrique d'une couche et les hydroxyles octaédriques de la couche octaédrique. Cette liaison entre les feuillets élémentaires réduit la tendance de la couche à se séparer, produisant un matériau de faible surface spécifique, de faible capacité d'échange cationique et de faible potentiel de gonflement lorsque de l'eau est ajoutée. En effet ces liaisons empêchent l'hydratation de l'espace entre les couches. Ainsi, les cristaux de kaolinite se présentent souvent sous forme d'empilement de plusieurs feuillets (> 100 nm) hexagonaux.

Les sites de bordures de la kaolinite contiennent des groupes fonctionnels avec des atomes d'oxygène, qui sont coordonnés par un nombre différent de protons, de silicium et d'aluminium.

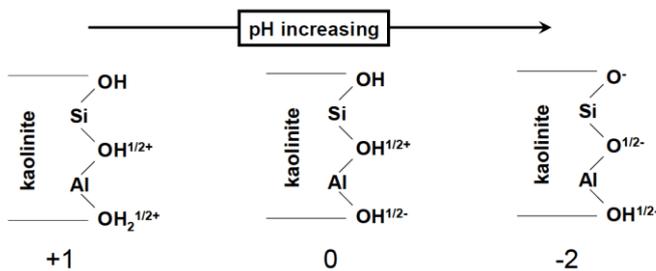


Figure 21 : Influence du pH sur les fonctions du silanol (Si-OH) et de l'aluminol (Al-OH) aux bords interrompus d'une kaolinite (Hubert 2008)

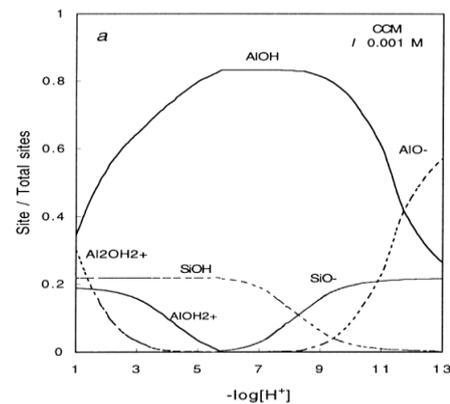


Figure 22 : Diagramme de prédominance des espèces chimiques de surface selon (Huertas et al. 1998)

Ces groupes peuvent accepter et libérer des protons et aussi participer à des réactions de complexation avec des ions et des ligands métalliques (Figure 21). En raison de la faible capacité de la silice à former des complexes en solution (Pokrovski, Schott 1998), les réactions de complexation des groupes silanol de surface peuvent ne pas être prises en compte dans un modèle conceptuel de réaction. En outre, les groupes silanol deviennent des sites neutres dans des conditions de pH variant entre 5 et 7, sachant qu'ils se protonent dans des conditions très acides uniquement (Figure 22).

La surface réactive au bord des particules d'argile peut être décrite comme une surface homogène avec un seul type de groupes hydroxyles réactifs, les aluminols, responsables de toutes les réactions de complexation. Ce modèle relativement simple de groupes de surface est souvent utilisé pour comprendre les adsorptions.



Les constantes d'acidité sont estimées à $pK_{a1} = -6,44$ et $pK_{a2} = 9,94$ (Huertas et al. 1998). Par exemple, pour les allophanes, un aluminosilicate hydraté $Al_2O_3(SiO_2)_{1.3-2}(H_2O)_{2.5-3}$, ses groupes aluminols réactifs jouent un rôle important dans la réaction avec les composés organiques (Hanudin et al. 2002). Cette adsorption, pour les composés organiques de faible poids moléculaire comme le citrate ou le lactate, sur les sites réactifs est dépendante du pH (Ramos, Huertas 2014).

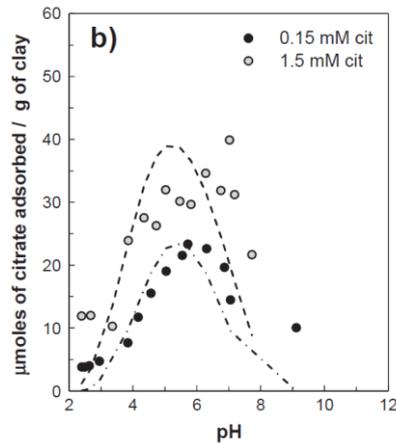


Figure 23 : données d'adsorption du citrate sur la montmorillonite à 25 °C (Ramos, Huertas 2014)

1.3.2. Influence des hétérogénéités sur l'efficacité épuratoire : écoulement préférentiel

Des voies préférentielles de transport peuvent être responsables du transport de contaminants dans les sols à des vitesses plus grandes que celles prédites sur la base d'un écoulement homogène associé à un écoulement darcéen – la vitesse de l'eau possède alors une valeur moyenne locale (Bear 1972).

La rétention globale des polluants dans le sol est alors affectée par ces hétérogénéités structurales qui peuvent être responsables de la migration des polluants vers des horizons profonds du sol. Parmi les hétérogénéités structurales responsables de ces chemins préférentiels, il y a des hétérogénéités de grande échelle, comme la présence de lits de gravier, ou de strates de calcaire fissuré. On peut alors parler d'hétérogénéité lithologiques dues à la géologie ou aux conditions pédologiques du site. A plus faible échelle, on rencontre les macropores dont les travaux précurseurs de Beven et Germann ont montré la nécessité de considérer le réseau macroporeux sur les modèles d'écoulement (Beven, Germann 1982). La présence d'un simple macropore continu de quelques mm de diamètre peut conduire plus d'eau qu'une carotte de sol fin matriciel de 10 cm de diamètre (Smettem 1986). Cette hétérogénéité macroporale se retrouve dans tous les sols, il est donc important de définir l'origine et les particularités de ces macropores.

1.3.2.1. Origine et conséquences d'un macropore

Les macropores résultent de l'activité biologique (canaux radiculaires, galeries de vers de terre, etc.), de processus géologiques (érosion souterraine, dessiccation, fissures et fractures), de pratiques agricoles (labours), et d'une variété de facteurs de formation du sol tels que l'écoulement à travers des fissures. Les canaux qui contournent la zone racinaire sont également responsables du transport rapide

de l'eau. Ces voies macroporeuses hautement conductrices se forment et persistent dans les sols structurés. Les zones de perméabilité relativement faible, comme les sols argileux et limoneux, sont criblées de canaux constitués de fissures partiellement remplies de sable et de petites pierres, ainsi que de passages formés par les racines et les vers de terre (Allaire et al. 2009 ; Köhne et al. 2009 ; Beven, Germann 2013a). Lorsqu'il pleut, l'eau qui s'infiltré dans le sol suit ces canaux préférentiellement à la matrice environnante. L'écoulement est souvent assez uniforme dans l'horizon pédologique supérieur (généralement la couche de labour pour les sols agricoles actuels ou anciens), qui fonctionne comme une "zone de distribution", répartissant l'écoulement vers les macropores du sous-sol (Cey, Rudolph 2009). Différents canaux se croisent parfois, ce qui entraîne un mélange de l'eau et des solutés.

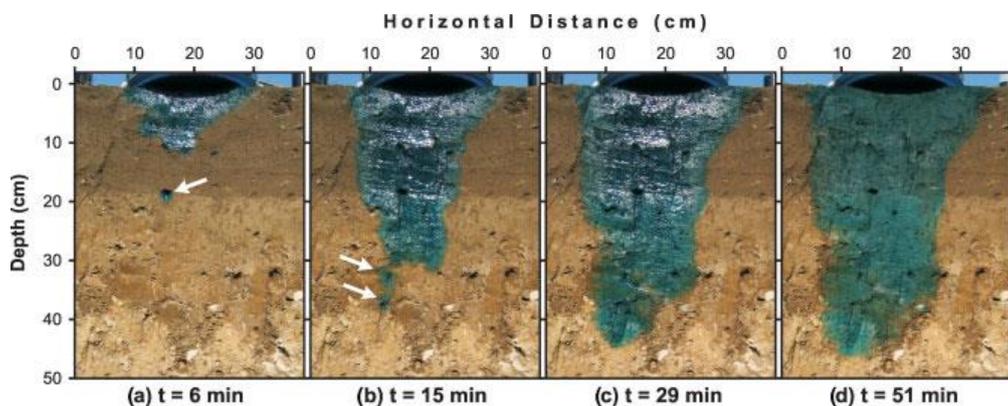


Figure 24 : exemple d'expérimentation d'infiltrométrie de terrain montrant l'influence des macropores sur les écoulements (Cey, Rudolph 2009)

Le sol étant un milieu poreux, il est important de différencier la macroporosité de la microporosité par des critères géométriques mais aussi par les phénomènes d'écoulement dominants (Luxmoore 1981). Dans les microporosités, le gradient de pression redistribue l'eau au sein de la matrice poreuse (loi de Darcy généralisée applicable), les pores sont souvent ainsi complètement saturés en eau. Les macropores sont en revanche responsables d'une canalisation du fluide où le transport par convection domine et où des écoulements de parois (ou en cascade) peuvent s'observer (Cey, Rudolph 2009). Ainsi, sont classés (Luxmoore 1981 ; Lipiec et al. 2006) parmi les macropores, les pores de diamètre supérieur à 0,5 ou 1 mm, et parmi les micropores ceux dont le diamètre est inférieur à 50 ou 10 μm . Les diamètres intermédiaires sont attribués aux mésopores.

Les macropores provoquent des écoulements préférentiels en contournant le flux d'eau (Beven, Germann 2013b). Dans les conditions de flux imposés, la vitesse de pore au sein de la matrice poreuse est fortement réduite comparée à un milieu de même nature sans macropore. Ce transport convectif au sein du macropore va permettre ainsi l'atteinte de couche profonde de sol par le soluté comparé à un milieu homogène.

1.3.2.2. Etude in situ : caractérisation de la macroporosité sur sol réel et influence sur le transport

Deux types d'études sont souvent menés dans la compréhension de la macroporosité dans les sols. D'un côté, on s'intéresse à la structure du sol, c'est alors la description de la complexité des

réseaux macroporeux qui importe et de l'autre, à l'effet de cette structure sur les écoulements et le transport de contaminants, on parle alors de transfert préférentiel.

La quantification des macropores fait l'objet de techniques comme la tomographie aux rayons X de carottes de sol prélevées in situ (Naveed et al. 2013 ; Hu et al. 2018 ; Yang et al. 2018) ou l'analyse de sections transversales de sol après injection de traceur comme le bleu brillant Blue Dye (Devitt, Smith 2002 ; Cey, Rudolph 2009 ; Alaoui, Goetz 2008). La complexité des réseaux macroporeux est souvent influencée par l'usage des sols. Par exemple, il a été mis en évidence (Alaoui, Goetz 2008) que dans la couche arable d'un site de prairie, les macropores sont très efficaces (ils conduisent rapidement le fluide vers les couches profondes) car les macropores les plus tortueux ont été détruits par la compaction. Par conséquent, seuls les macropores les plus grands et les moins tortueux subsistent. La quantité de macropores va également dépendre de la composition chimique des sols et de sa texture : un sol sableux, donc peu cohésif, possède moins de macropores qu'un sol argileux (Devitt, Smith 2002 ; Naveed et al. 2013 ; Hu et al. 2018 ; Alaoui, Goetz 2008).

La texture du sol et sa perméabilité interviennent sur les échanges entre les macropores et la matrice environnante : il sera faible lorsque le milieu est très argileux (cf. Figure 26).

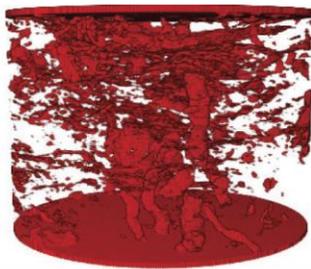


Figure 25 : Visualisation tridimensionnelle des macroporosités d'un sol argileux (Naveed et al. 2013)

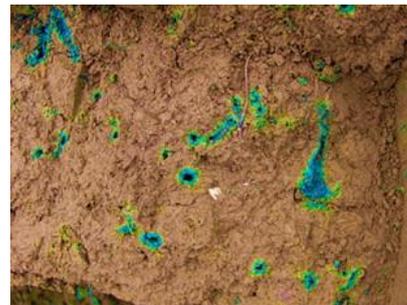


Figure 26 : Coupe transversale à 0,30 m de profondeur montrant l'interaction limitée entre les macropores et la matrice constituée d'un limon argileux (Alaoui, Goetz 2008)

Quelques travaux réalisés in situ mettent en évidence l'influence des chemins préférentiels sur le transport de polluants. Le transport de trois herbicides, l'atrazine, la napropamide et la prométyne a été étudié sur un dispositif de terrain avec différentes conditions d'irrigation (Ghodrati, Jury 1992). Les herbicides ont été transportés en quantités variables à des profondeurs bien supérieures (entre 30 et 150 cm) à celles prévues sur la base d'un transport en milieu homogène (sur les 20 premiers centimètres). Le transport de l'ion bromure a également été étudié in situ sur une même parcelle de terrain montrant la grande variabilité d'un sol et de la même façon la pénétration de l'ion dans des couches profondes de sol par transport préférentiel (cf. Figure 27).

Plusieurs facteurs limitent souvent les méthodes d'étude de terrain. L'échantillonnage de la phase liquide du milieu, l'accès aux quantités totales de soluté et la variabilité spatiale impliquent d'importantes difficultés expérimentales et théoriques.

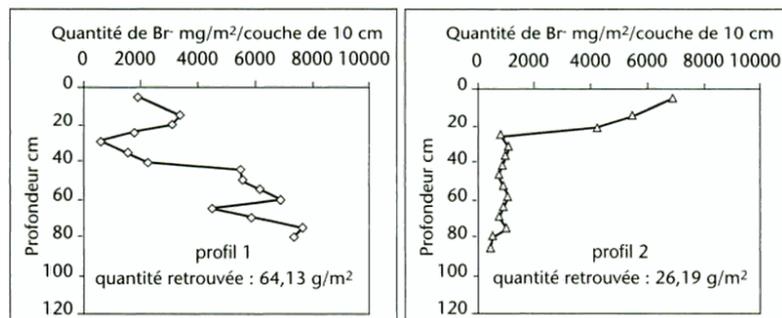


Figure 27 : Deux profils de concentration d'ions bromure sur deux parcelles distantes de 1 m, mise en évidence de transport préférentiel dans le profil 1 (illustration et étude de P. Vachier rapportée dans (Calvet 2003))

Plusieurs paramètres macroscopiques influent sur le transfert : la saturation du sol macroporeux, la tortuosité du macropore et sa continuité dans l'espace (connexion à la surface par exemple) (Allaire et al. 2002).

En condition non saturée, les macropores sont les premiers à se vider de leur eau lorsque le sol se désature. Ainsi, ils sont les premiers à être désactivés et perdre leur rôle dans les écoulements préférentiels et le transport de solutés (Allaire et al. 2002 ; Seyfried, Rao 1987). Lorsque le pourtour du macropore atteint un certain degré de saturation, les macropores deviennent de nouveau actifs et les écoulements préférentiels peuvent de nouveau avoir lieu (Li, Ghodrati 1997 ; Beven, Germann 1982). C'est en condition de saturation que les macropores sont les plus actifs : tous les pores sont alors activés et connectés entre eux, incluant la microporosité du milieu poreux adjacent.

La tortuosité et la continuité du macropore ont fait également l'objet de travaux (Allaire et al. 2002) couplant des modèles et des observations en colonne. Les macropores connectés en surface dans des conditions de pluie intense favorisent le transport rapide des solutés (Weiler, Naef 2003). Cependant, le transport des solutés est retardé si le soluté est initialement incorporé dans le sol même lorsque les macropores sont connectés à la surface du sol. La tortuosité des macropores a moins d'influence sur les courbes de percée que la continuité, mais elle redistribue davantage le soluté dans le profil.

La discontinuité d'un macropore va redistribuer les écoulements entre le macropore et le milieu poreux. (Lassabatere et al. 2005 ; Lamy et al. 2013) ont positionné un géotextile au milieu des colonnes et ont suspecté un effet d'homogénéisation de l'écoulement. Certains auteurs ont utilisé des milieux poreux avec des macropores partiels (Li, Ghodrati 1997) ou des macropores discontinus (Fang et al. 2016). Ils ont clairement montré l'impact sur la percée du soluté de l'ouverture du macropore, ou à l'inverse, de la fermeture par une couche de milieu poreux. Dans tous les cas, le soluté s'est transféré à un degré moindre et plus lentement à travers le macropore, lorsque celui-ci était fermé.

Ces expérimentations in situ, complexes dans leur mise en œuvre, sont indispensables pour avoir une vision des phénomènes de transport dans un milieu naturel, mais elles demandent souvent à être complétées par des études réalisées en laboratoire en conditions contrôlées.

1.3.2.3. Etude des écoulements préférentiels en colonnes de laboratoire

C'est par le biais d'expérimentations en colonne de laboratoire de sol remanié, non remanié ou modèle, que l'on peut travailler d'une façon plus précise sur le rôle du macropore sur le transfert. L'intérêt des essais en colonne est d'affiner la compréhension des échanges entre le macropore et le milieu poreux. Le suivi des écoulements et des transferts de solutés se fait par différentes méthodes. Une première approche consiste à étudier la distribution des temps de séjour (DTS) d'un soluté injecté dans une colonne de sol.

1.3.2.3.1. Caractérisation de l'écoulement par la méthode de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) et analyse de la rétention

La caractérisation hydrodynamique dans les colonnes de sol par DTS est une méthode empruntée au génie des procédés. Pour déterminer la DTS $E(t)$, un traceur est introduit dans le système sous forme d'impulsion qui est une fonction de Dirac correspondant à un créneau de très faible volume – (Figure 28). L'injection d'une impulsion permet d'obtenir ce que l'on appelle la distribution de temps de séjour de la colonne. En principe, la mesure de la concentration du traceur en sortie de la colonne au cours du temps $C(t)$ permet d'obtenir la DTS selon la relation mathématique :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_{t=0}^{t=\infty} QC(t) dt} \stackrel{\text{si } Q=\text{constante}}{\cong} \frac{C(t)}{V_{inj}C_0} \quad (1.11)$$

Avec V_{inj} le volume de traceur injecté et C_0 la concentration initiale du traceur.

On peut également obtenir la DTS en injectant un échelon ou fonction de Heaviside. La réponse $F(t)$ à cet échelon de soluté et relié à $E(t)$ par la relation (Figure 28):

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (1.12)$$

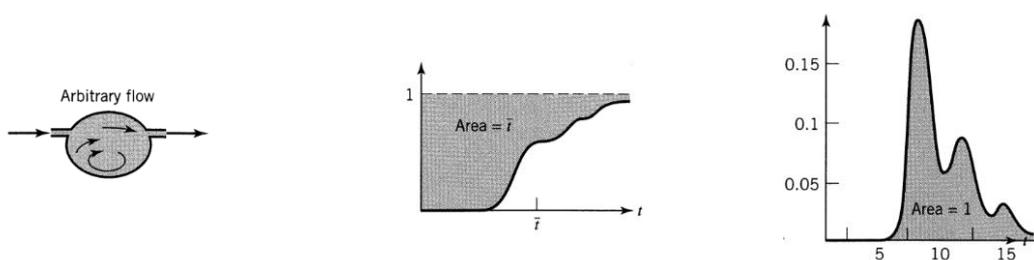


Figure 28 : différence entre la réponse donnée par un échelon de soluté (courbe F) et une impulsion (courbe E) pour un écoulement arbitraire, en coordonnées adimensionnées (issu de (Levenspiel 1999))

L'information recueillie en sortie permet d'évaluer le comportement global des écoulements au sein de la colonne (Figure 29). La forme de la DTS permet à partir de modèle, de mettre en évidence des écoulements préférentiels au sein d'un réacteur (Villiermaux 1993).

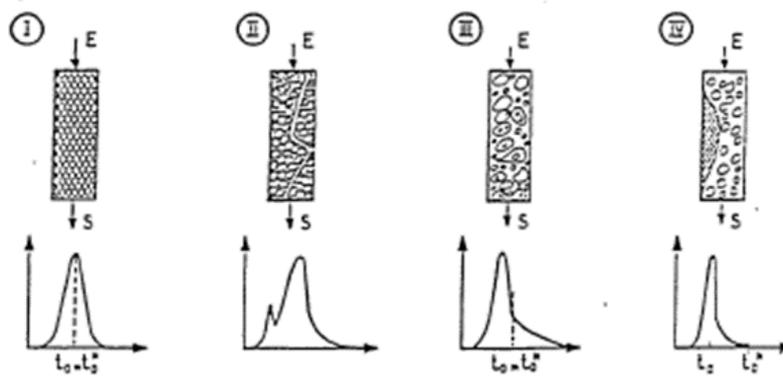


Figure 29 : Exemple de réponse à une injection impulsion en cas de remplissage correct (I), et de mauvais remplissage de colonne : (II) court-circuit, (III) zone stagnante et (IV) zone morte (d'après M. Sardin illustration issue de (Harmand 1996))

L'injection de traceur en colonne a deux principaux objectifs : caractériser les écoulements lorsque le traceur est non-réactif, étudier la rétention lorsque le traceur réagit avec le milieu poreux. Le traceur choisi pour caractériser les écoulements ne doit pas modifier les propriétés physiques du milieu (même densité, même viscosité) et l'introduction du traceur ne doit pas modifier les conditions hydrodynamiques.

En hydrogéologie, le suivi des écoulements dans les nappes est souvent réalisé à partir de traceur radioactif comme l'eau T_2O . Lorsque le milieu est contrôlé, comme en laboratoire, des traceurs plus simples, comme des colorants ou des traceurs ioniques sont utilisés. Pour l'étude d'écoulement en colonne de laboratoire, le choix d'un traceur conservatif et non réactif est le plus approprié pour réaliser des courbes de percée. Le traceur doit être stable, ne doit pas réagir avec les matériaux présents dans colonne et surtout avoir un comportement proche de celui des molécules d'eau. Parmi les traceurs anioniques, les chlorures et les bromures sont les plus utilisés car ils peuvent être mesurés par des méthodes simples comme la conductivité électrique lorsque la conductivité de la solution est linéaire à la concentration (Pauwels 1995). L'usage du nitrate est également possible, mais des réactions de dénitrification peuvent avoir lieu si le milieu présente de la matière organique ou des minéraux sulfurés. De façon rigoureuse, les anions ne suivent pas exactement le comportement des molécules d'eau dans un milieu poreux. En effet, les anions sont sujets à des répulsions électrostatiques de la part des surfaces minérales chargées négativement qui repoussent les ions au centre des pores où les vitesses de circulation sont plus élevées (Gvirtzman, Gorelick 1991). Cette exclusion anionique qui modifie le volume accessible des anions par le milieu poreux reste néanmoins négligeable en milieu saturé.

On retrouve ainsi l'usage du chlorure de sodium (Lamy et al. 2009) ou du bromure de potassium (Allaire-Leung et al. 2000 ; Batany et al. 2017) dans l'étude des écoulements au sein de colonne possédant un milieu poreux au milieu duquel est inséré un macropore (colonne macroporeuse).

Les courbes de percée obtenues dans le cas des colonnes macroporeuses après injection d'un créneau de soluté de faible volume peuvent avoir différentes allures : allant de courbes monomodales où seront observés uniquement un pic (Batany 2016) à des courbes bimodales (Figure 31). Dans ce

dernier cas, le premier pic observé est identifié au transfert préférentiel du soluté dans le macropore, et le second au transfert dans le milieu poreux.

Le défaut principal des courbes de percée reste l'absence d'informations spatiales. La colonne reste une boîte noire et les écoulements y sont décrits de façon hypothétique grâce à l'ajustement de modèles aux résultats des percées. Afin de parachever la description des écoulements, certaines études insèrent au sein de la colonne des tensiomètres pour suivre les écoulements non saturés (Buttle, Leigh 1997) ou des bougies poreuses afin de recueillir des profils transversaux de concentration au sein de la colonne. Ces méthodes demandent la réalisation de colonnes de grand diamètre pour éviter l'influence de ces insertions et donc l'injection de volume conséquent de traceur.

La rétention des polluants injectés est obtenue par la mesure de la quantité de matière (calcul du moment d'ordre 0 des courbes de percées, cf. 2.3.2.3). Ainsi, l'un des rares travaux référencés sur l'impact de l'hétérogénéité sur le transfert de NPs a été réalisée par Fang (Fang et al. 2016). Dans cette étude, les auteurs montrent notamment que la rétention des Ce_2O -NPs en colonne saturée soumise à un écoulement gravitaire, est plus forte dans un macropore discontinu que pour un macropore traversant. Ils mettent donc en évidence le transfert accru des nanoparticules du fait du macropore.

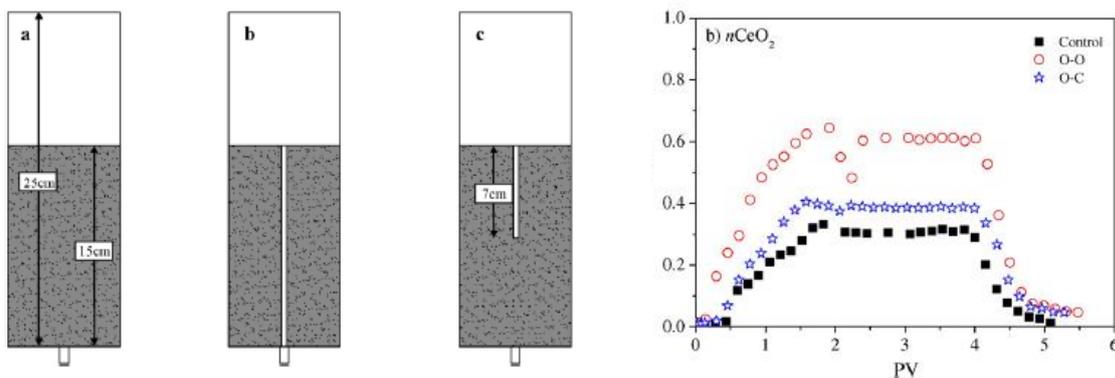


Figure 30 : percée de CeO_2 -NPs pour différentes configurations de colonne : homogène, avec macropore traversant o-o et non traversant o-c (Fang et al. 2016)

Le profil de rétention de contaminant dans des colonnes peut aussi être évalué en tranchant le milieu poreux homogène après congélation, mais là encore, ce sont des techniques difficilement transposables à des milieux hétérogènes où le macropore est consolidé. On préfère alors des techniques moins invasives.

1.3.2.3.2. Cartographie des champs de concentration par colorimétrie et par IRM

Un premier aperçu des écoulements a été réalisé par l'équipe de Ghodrati, en créant des colonnes hémicylindriques traversées par un macropore dans lequel fut injecté un créneau de colorant (Figure 31). Cette technique a mis en lumière la présence de trois zones à écoulement distinct dans un milieu macroporeux. Il y a, en premier lieu, l'écoulement rapide dans le macropore, ensuite, un écoulement lent dans le milieu poreux puis un écoulement renforcé autour du macropore dans les microporosités.

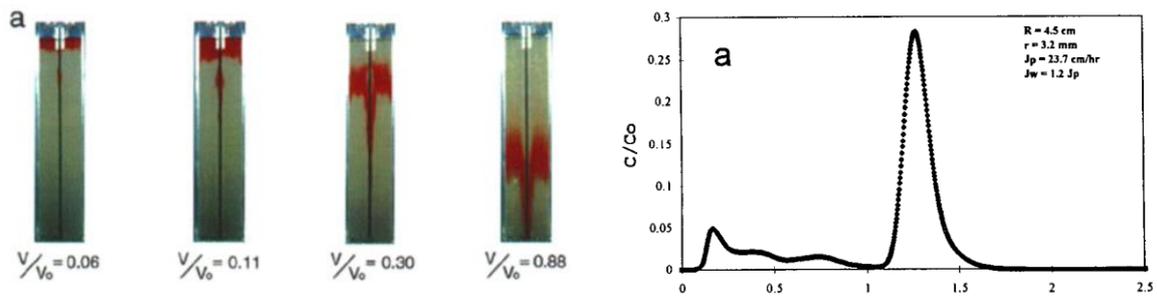


Figure 31 : élution d'un colorant dans une colonne macroporeuse hémicylindrique et mise en évidence de la bimodalité des courbes de percée (Li, Ghodrati 1997)

Les milieux étant opaques, il y a un intérêt à utiliser des techniques d'imagerie non destructive. Ces techniques sont souvent utilisées dans le domaine médical. On y retrouve par exemple la tomographie aux rayons X (Figure 32), méthode intéressante qui permet également de caractériser un milieu poreux (cf. 2.1.3.1).

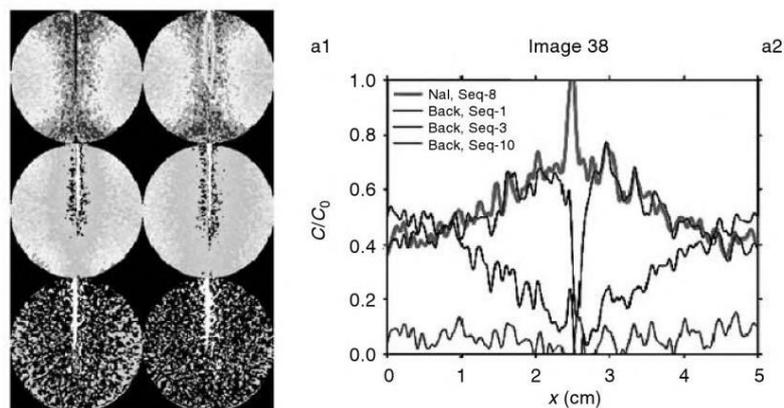


Figure 32 : étude de la diffusion d'un traceur par tomographie aux rayons X sur une section transverse d'un poreux traversé par une fracture (Polak et al. 2003)

L'imagerie par résonance magnétique du proton (IRM) est une technique très riche basée sur le suivi des signaux issus de la résonance magnétique des atomes d'hydrogène, par exemple. Le système d'étude est placé dans l'antenne de forme torrique de l'imageur où il est soumis à un champ magnétique intense. Les atomes d'hydrogène sont excités par une impulsion électromagnétique et restituent un champ magnétique mesurable par une antenne. En fonction de la résolution désirée, l'image peut prendre entre quelques secondes à plusieurs minutes. Pour un milieu amagnétique et siliceux parcouru par de l'eau, ce sont les hydrogènes des molécules d'eau qui sont suivis et permettent donc de tracer les écoulements (cf. 2.4). Pour que le signal soit plus contrasté, des solutions aqueuses contenant un élément paramagnétique peuvent être utilisées. Parmi les sels dit contrastants, les sels cuivreux (comme le sulfate de cuivre) ou contenant du gadolinium (Gd-DTPA utilisé dans le domaine médical) sont de bons candidats. L'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer permet également de contraster le signal (Lehoux 2016).

Il est donc possible de cartographier l'évolution d'un sel contrastant par IRM injecté dans des colonnes de matériau poreux (Haber-Pohlmeier et al. 2010 ; Lehoux 2016 ; Batany 2016). Les travaux

de (Batany 2016) s'intéressent à l'évolution du Gd-DTPA dans une colonne de billes de verre collées par une résine incluant en son centre un macropore. Les images IRM révèlent le passage rapide du traceur dans la colonne par le macropore et une légère pénétration du traceur dans la matrice poreuse environnante. Cette pénétration est visible en bas de la colonne où apparaît une zone de forme conique riche en traceur dans la matrice poreuse autour du macropore et qui s'atténue progressivement. Ces travaux mettent également en évidence le transfert latéral de soluté du macropore vers le milieu poreux à faible débit. Mais à la différence des travaux de Godhrati, le transfert lent du soluté dans le milieu poreux n'est pas apparent.

La mise en évidence des zones visitées par le traceur apporte une information importante qui permet de mieux comprendre la rétention d'un soluté dans un milieu macroporeux. De plus, ces observations sont utiles pour affiner les modèles d'écoulements dans les milieux à double perméabilité comme les systèmes macroporeux, pour un meilleur ajustement des résultats numériques obtenus aux percées expérimentales.

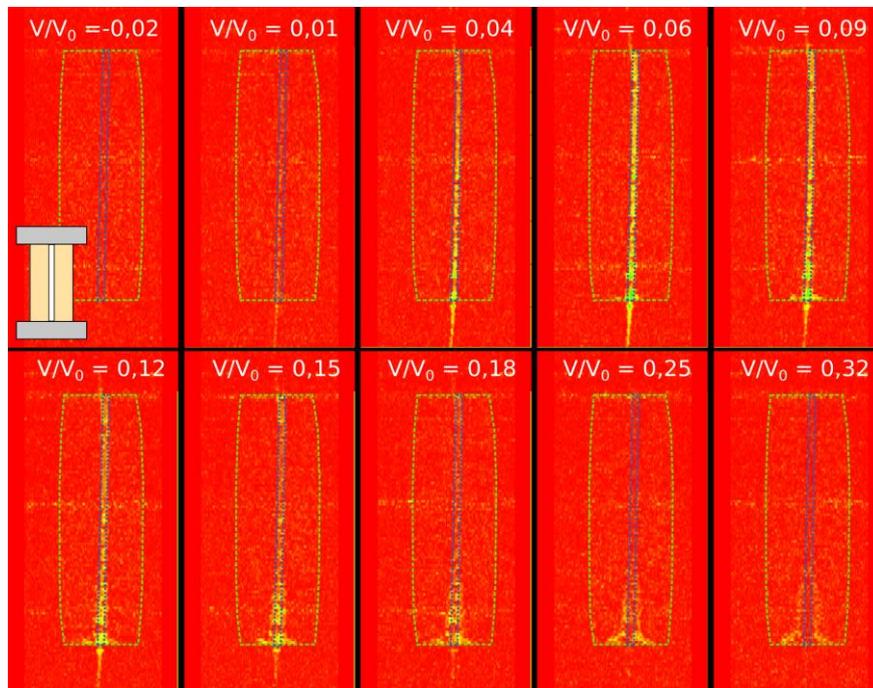


Figure 33 : élution de traceur Gd-DTPA suivie par IRM en colonne macroporeuse (Batany 2016)

1.4. Lois physiques et modèles de transferts des NPs

1.4.1. Lois physiques descriptives des écoulements dans un milieu homogène

Lorsqu'une masse d'eau atteint le sol, les interactions des polluants avec les constituants du sol vont alors prédominer. Le sol qui est par définition la couche la plus externe de la croûte terrestre est un milieu poreux situé à l'interface de la lithosphère et la biosphère. Le milieu poreux est caractérisé par sa porosité (rapport du volume des vides ou volume poreux V_{poreux} sur l'ensemble du volume du matériau V_m) et sa granulométrie.

$$\phi = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_m} \quad (1.13)$$

Le sol des ouvrages d'infiltration est le siège d'une circulation de l'eau qui peut s'infiltrer en s'écoulant dans l'espace poral formé par la connexion des vides. Elle peut ainsi s'infiltrer dans les couches superficielles du sol pour être utilisée par la végétation présente dans les ouvrages et peut également percoler vers les eaux souterraines. La percolation représente l'infiltration profonde dans le sol. Les caractéristiques physiques du sol - structure, porosité et texture - vont agir sur l'hydrodynamique de l'eau dans la matrice du sol (débit, vitesse de l'eau dans les pores, dispersion mécanique) et le piégeage possible des polluants particuliers.

Cette eau souterraine est tributaire de la qualité initiale des eaux brutes qui s'infiltrent et de la capacité du sol à l'épurer de sa charge en contaminants. Les caractéristiques physiques - structure, porosité et texture - vont agir sur l'hydrodynamique de l'eau dans la matrice du sol (débit, vitesse de l'eau dans les pores, dispersion mécanique) et le piégeage possible des polluants particuliers. Ainsi, la connaissance des écoulements est un prérequis nécessaire dans l'évaluation de ses capacités épuratoires. Cette eau s'écoule sous l'effet de la gravitation ou de la capillarité dans l'espace poral. En négligeant l'eau liée, adsorbée à la structure granulaire du milieu poreux, les mouvements de l'eau libre peuvent être décrits par les équations classiques d'écoulement.

1.4.1.1. Loi de Navier-Stokes

Les lois de la mécanique permettent de modéliser les écoulements des sols et ainsi de prédire leur fonctionnement hydrodynamique. La loi fondamentale de la dynamique appliquée au mouvement d'un fluide – connue sous le nom d'équation de Navier-Stokes – permet de décrire son champ des vitesses. Pour un fluide newtonien incompressible comme l'eau, en écoulement conservatif, elle prend la forme suivante :

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla} p + \mu \Delta \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (1.14)$$

Avec μ la viscosité dynamique (en Pa.s), \vec{v} la vitesse d'une particule de fluide, p la pression et \vec{g} le champs de pesanteur. Cette équation possédant un terme non linéaire en $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$, sa résolution est mathématiquement compliquée. Néanmoins, l'étude de systèmes à écoulements laminaires et stationnaires (nombre de Reynolds suffisamment petit), permettent par le biais d'approximations de négliger le terme non linéaire. Le nombre de Reynolds est défini par :

$$Re = \frac{\|(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}\|}{\mu \Delta \vec{v}} \quad (1.15)$$

L'équation de Navier-Stokes devient alors :

$$\vec{\nabla} \left(\rho \frac{v^2}{2} + p + \rho g z \right) = \mu \Delta \vec{v} \quad \text{ou} \quad \vec{\nabla} h = \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{v} = \eta \Delta \vec{v} \quad (1.16)$$

Avec z , l'altitude (en m), η , la viscosité cinématique du fluide (en m²/s) et h , la charge hydraulique, g la valeur de l'accélération de la pesanteur terrestre. La résolution de cette équation reste néanmoins

compliquée, surtout lorsque la géométrie du milieu est complexe, ce qui est le cas pour l'espace poral que représente un milieu poreux. Cependant, le milieu poreux peut être représenté en première approximation par un ensemble de capillaires de rayon individuel R non connectés contenus dans un volume de section S et de longueur L (Guyon et al. 2012).

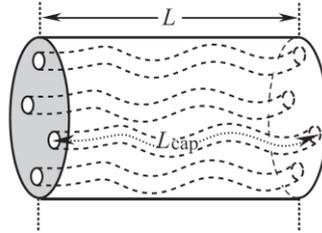


Figure 34 : milieu poreux simplifié à un réseau capillaire – illustration de (Guyon et al. 2012)

L'équation de Navier-Stokes a une solution analytique dans le cas de tube capillaire : c'est l'écoulement de Poiseuille. Le champ des vitesses est alors représenté selon :

$$\vec{v} = v(r)\vec{e}_z \text{ et } v(r) = 2v_m \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (1.17)$$

Avec \vec{e}_z , vecteur orienté selon l'axe de symétrie du capillaire dans le sens de l'écoulement, R son rayon, et r la distance à l'axe en coordonnées cylindriques. Ce profil est parabolique et constitue la loi de Poiseuille. v_m représente la vitesse moyenne dans le tube qui dépend de la viscosité dynamique et du gradient de pression :

$$v_m = \frac{Q_{cap}}{S_{cap}} = \frac{R^2 \Delta p}{8\mu L_{cap}} \quad (1.18)$$

Avec Q_{cap} , le débit en sortie du tube, L_{cap} et S_{cap} , respectivement la longueur et la section du tube. Dans ce cas, le débit total d'un ensemble de N capillaires sera :

$$Q = NS_{cap} \frac{R^2 \Delta p}{8\mu L_{cap}} \quad (1.19)$$

Si les capillaires sont droits et en tenant compte de la porosité du milieu, on a :

$$\phi = \frac{NS_{cap}}{S} \text{ et } \frac{Q}{S} = \phi \frac{R^2 \Delta p}{8\mu L} \quad (1.20)$$

Ce premier modèle d'écoulement de l'eau dans le milieu poreux s'approche fortement d'une loi phénoménologique : la loi de Darcy.

1.4.1.2. Loi de Darcy et conductivité hydraulique

L'approche précédente consiste en une description des écoulements d'un milieu poreux à l'échelle du pore, en simplifiant le réseau, par l'usage de l'équation de Navier-Stokes. D'autres niveaux de description des écoulements existent, la première étant donné par Darcy en 1856. Cette loi empirique s'applique pour les milieux homogènes saturés uniquement. De même, la loi de Darcy ne peut s'appliquer pour des débits suffisamment élevés, ou à un nombre de Reynolds, basé sur le diamètre

moyen du grain comme longueur caractéristique, de l'ordre de $Re = 1$ (Hubbert 1957). Pour un flux unidimensionnel, elle relie le débit, Q [m^3/s], au gradient hydraulique $\Delta p/L$ par la relation :

$$\frac{Q}{S} = \frac{k \Delta p}{\mu L} \text{ ou } q = -\frac{k}{\mu} \nabla p \quad (1.21)$$

S représente l'aire de la section perpendiculaire à l'écoulement, q est aussi appelé vitesse de Darcy. Cette vitesse est fictive puisqu'elle suppose que toute la surface, y compris la matrice, participe à l'écoulement. Ainsi, la vitesse réelle de l'écoulement entre les grains du milieu poreux v_p , appelée la vitesse de pore, est en moyenne :

$$v_p = \frac{q}{\phi} \quad (1.22)$$

k est la perméabilité intrinsèque à saturation, elle est caractéristique du milieu poreux (cf. Tableau 13) et homogène à une surface. Son ordre de grandeur correspond à la section d'un pore individuel. On préfère parfois à cette grandeur la conductivité hydraulique à saturation K qui s'exprime selon :

$$K = \frac{k}{\eta} g \quad (1.23)$$

Dans le cas des aquifères formés par des matériaux comme des graviers ou des sables, la perméabilité peut être très supérieure à $10^{-9} m^2$. Dans les matériaux consolidés, les roches les plus poreuses sont les grès. Certains grès peu ou pas cimentés ont des perméabilités de l'ordre de $10^{-12} m^2$ (Foucault, Raoult 1995). Les matériaux les moins perméables sont les argilites avec des perméabilités de 10^{-22} à $10^{-23} m^2$ (Foucault, Raoult 1995). La perméabilité dépend de plusieurs caractéristiques de la porosité comme sa forme ou sa connectivité. La perméabilité des sols des bassins d'infiltration doit permettre une bonne infiltration des eaux de ruissellement et a une influence sur son efficacité épuratoire. La gamme de conductivité hydraulique jugée favorables à l'infiltration des eaux pluviales, est supérieure ou égale généralement à $10^{-7} m/s$ correspondant à une infiltration d'une pluie de 8,6 mm/jour (Gerolin, Le Nouveau 2014).

Tableau 13 : ordre de grandeur de la perméabilité de quelques matériaux

Matériau	Ordre de grandeur de la perméabilité en m^2
Sable	10^{-10} à 10^{-12}
Grès	10^{-12} à 10^{-16}
Argile	10^{-18} à 10^{-22}

La mesure de la perméabilité peut se faire in situ par des essais de perméabilité, ou en laboratoire. Pour approximer la valeur de la perméabilité d'un milieu sableux, on peut également utiliser le modèle de Kozeny-Carman ou la relation d'Ergun qui donne pour un empilement de grains sphériques de diamètre D_{grain} une estimation de la perméabilité :

$$k = \frac{\phi^3 D_{grain}^2}{150 \cdot (1 - \phi)^2} \quad (1.24)$$

Dans le modèle de Darcy, on suppose que toutes les contraintes visqueuses sont négligeables devant la contrainte exercée par l'interface du milieu poreux solide liquide. Cette hypothèse ne peut être considérée comme physiquement réaliste que pour les milieux poreux à haute perméabilité où au moins une partie de la contrainte visqueuse est limitée dans le domaine fluide. Sinon, un autre modèle peut être alors utilisé, initié par Brinkman.

1.4.1.3. Loi de Brinkman

L'équation introduite par Brinkman (Brinkman 1949) fut établie, en tenant compte de l'équilibre entre les forces agissant sur un élément volumique de fluide y compris les forces de viscosité : le gradient de pression, la divergence du tenseur de contrainte visqueuse et la force d'amortissement provoquée par la masse poreuse.

$$\vec{\nabla} h = \frac{\mu}{k} q + \mu_e \Delta q \quad (1.25)$$

Où μ est la viscosité du fluide et μ_e un terme de viscosité effective du fluide dans le milieu poreux qui, lorsqu'il tend vers 0 fait tendre l'équation vers celle de Darcy. Ce terme prend donc en compte la contrainte au sein du fluide lorsqu'il traverse un milieu poreux. Toutefois la mesure expérimentale de μ_e n'est pas aisée (Valdes-Parada et al. 2007). Dans de nombreuses publications dans la littérature, μ_e est prise égale à la viscosité du fluide μ (Allan, Hamdan 2002 ; Parvazinia et al. 2006)

L'équation de Brinkman étend la loi de Darcy pour décrire la dissipation de l'énergie cinétique par cisaillement visqueux, comme les équations de Navier-Stokes. Ainsi, la loi de Brinkman s'attache à faire le lien entre l'équation du mouvement fluide, l'équation de Navier-Stokes, et la loi de Darcy. L'équation de Brinkman inclut à la fois le terme linéaire de Darcy et le terme visqueux de Navier-Stokes où μ_e est une viscosité équivalente de même ordre de grandeur que celle du fluide. Par conséquent, cette équation est bien adaptée pour modéliser les écoulements à l'interface entre deux régions : l'une où l'écoulement est rapide par exemple dans des canaux dont les écoulements peuvent être décrits par les équations de Navier-Stokes et l'autre où l'écoulement lent est régi par la loi de Darcy dans les milieux poreux (Caltagirone 2018 ; Formaggia et al. 2000). Cette loi présente donc un intérêt pour modéliser les écoulements en milieux hétérogènes comprenant des macropores tels que les sols.

1.4.2. Modèles prédictifs de la rétention des NPs : loi de transport

Les nanoparticules sont transportées par l'eau dans le réseau poreux au travers des pores actifs, en présentant une réactivité variable avec les phases solides constitutives du milieu poreux. La modélisation du transfert réactif des NPs en colonne résulte donc d'un couplage entre la description du transfert non réactif de soluté et celle des interactions entre les NPs et les surfaces solides. La réactivité des NPs en solution, essentiellement la dissolution et l'agrégation n'est généralement pas intégrée dans les modèles, car la modélisation en est difficile. En raison de la réalisation de notre

expérimentation en conditions saturées, on se limitera à la description de la modélisation des transferts dans ce cas.

1.4.2.1. Equation d'advection diffusion et d'advection dispersion

A l'échelle du pore, le transport d'un soluté non réactif dans un milieu aqueux homogène et isotrope répond à deux mécanismes physiques : la diffusion moléculaire décrite par la loi de Fick qui résulte du mouvement brownien et le transport par mouvement convectif lorsque le liquide est en mouvement (on parle alors d'advection). L'équation qui décrit alors le transport du soluté est appelée équation d'advection-diffusion et s'écrit (pour un écoulement uniforme et permanent):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C = D_0 \Delta C \quad (1.26)$$

Avec C le champ de concentration du soluté $C(x, y, z, t)$ dans la phase aqueuse, $\vec{v}(x, y, z, t)$ le champ de vitesse du milieu aqueux et D_0 la diffusion moléculaire du soluté (cf. 2.5.3.2). Cette équation permet de décrire le transport de soluté dans l'espace poral, et demande alors de connaître localement la valeur que prend le champ de vitesse.

Afin de simplifier l'étude dans les milieux poreux homogènes, le transport de particules est basé, le plus souvent sur une autre équation : l'équation de convection-dispersion (CDE). Cette équation permet de décrire à l'échelle macroscopique le transport. L'écoulement est considéré comme homogène et permanent. La vitesse est souvent déterminée par la loi de Darcy, et le transport de la matière est régulé par les phénomènes convectifs et dispersifs. Dans un tel milieu, la concentration C satisfait à l'équation aux dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v}_p \cdot \vec{\nabla} C = [D] \Delta C \quad (1.27)$$

Avec \vec{v}_p la vitesse de pore et $[D]$ le tenseur de dispersion hydrodynamique du milieu poreux. Ce tenseur regroupe à la fois les phénomènes de diffusion moléculaire et la dispersion mécanique liée à l'écoulement complexe dans le milieu poreux. Dans le cas d'un milieu homogène isotrope, le tenseur en coordonnées cartésiennes est décrit par :

$$[D] = \begin{bmatrix} D_T & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_L \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

Avec D_T la dispersion transversale et D_L la dispersion longitudinale à l'écoulement. Cette dispersion dépend de la structure et de la texture du milieu poreux. La dispersion transversale est plus faible que la dispersion longitudinale, d'environ un à deux ordres de grandeur. Elle est généralement prise une valeur fixe à 1/10 de la valeur de la dispersion longitudinale (Domenico, Schwartz 1998).

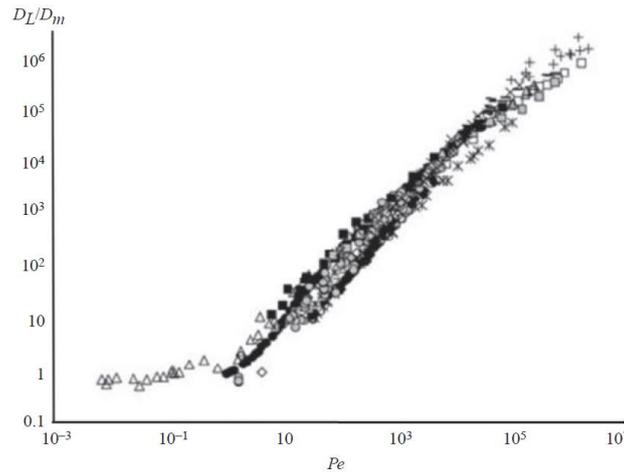


Figure 35 : Données expérimentales sur le coefficient de dispersion longitudinale dans un lit poreux en fonction du nombre de Péclet (Woods 2015)

Les valeurs expérimentales de la dispersion longitudinale suggèrent qu'elle est principalement fonction du nombre de Péclet, Pe (cf. Figure 35), un nombre sans dimension qui représente le rapport des effets advectifs et de la diffusion moléculaire pour le transport d'espèces en solution :

$$Pe = \frac{v_p \cdot \delta}{D_0} \quad (1.29)$$

où δ est la taille typique des pores. Pour une gamme donnée du nombre de Péclet, la dispersion est une fonction linéaire du nombre de Péclet. Une compilation assez complète de données permet d'obtenir quelques modèles empiriques détaillés de la dispersion (Delgado 2007).

$$\frac{D_L}{D_0} = \tau + (1,8 \pm 0,4) \cdot Pe \quad \text{pour } 300 < Pe < 10^5 \quad (1.30)$$

Ainsi, à fort nombre de Péclet, lorsque la diffusion moléculaire est souvent négligeable, la dispersion longitudinale du milieu est équivalente à :

$$D_L = \lambda \cdot v_p + \tau D_0 \approx \lambda \cdot v_p \quad (1.31)$$

Où λ est la dispersivité du milieu et d'après l'équation (1.30), elle est de l'ordre de grandeur de la taille des diamètres de pore. Le paramètre τ correspond à la tortuosité du milieu poreux.

1.4.2.2. Description de l'adsorption des NPs à l'aide d'isothermes

De nombreux modèles mathématiques de description du transport des colloïdes et NPs sont basés sur l'équation de convection-dispersion (CDE) en 1D, à laquelle s'ajoutent des termes pour expliciter les phénomènes d'attachement/détachement des particules. Lorsque les nanoparticules transportées peuvent s'adsorber sur la phase solide du poreux, la concentration totale s'écrit sous la forme :

$$C_{totale} = \theta C + \rho_d C_s \quad (1.32)$$

Avec C_s la concentration de nanoparticules sorbées sur les grains solides qui peut s'exprimer comme la quantité d'éléments par unité de masse solide, et ρ_d la densité apparente du milieu poreux. Alors l'équation d'advection dispersion transformée devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V}v_p \cdot C = [D]\Delta C - \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (1.33)$$

La relation entre la concentration en solution et la concentration en phase solide peut être décrite de façon simplifiée à l'aide d'isothermes d'adsorption (Tableau 14). Ces modèles d'adsorption instantanée induisent un retard à l'élution sur les courbes de percée. En effet, ce retard (R_t) s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v_p}{R_t} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_L}{R_t} \Delta C \text{ avec } R_t = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \quad (1.34)$$

Tableau 14 : isotherme instantanée réversible

Type	Relation
Isotherme linéaire	$C_s = K_d C$
Isotherme non linéaire de Freundlich	$C_s = K_{Fl} C^N$
Isotherme de Langmuir	$C_s = \frac{C_0 K_L C}{1 + K_L C}$

L'usage d'isothermes non-instantanées avec cinétique d'échange est souvent plus représentatif du phénomène d'attachement/détachement lors du transfert réactif de nanoparticules (Goldberg et al. 2014). Cette cinétique prise au premier ordre fait coexister de façon globale un équilibre où les deux mécanismes d'adsorption et de désorption subsistent :

$$\frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial C_s}{\partial t} = k_d C - k_r C_s \quad (1.35)$$

Avec k_d la constante de réaction d'adsorption du premier ordre des nanoparticules, et k_r la constante de réaction de remobilisation.

Dans la théorie de la filtration, k_d est dépendant de paramètres physico-chimiques comme la vitesse de pore ou le diamètre des grains du milieu poreux (Yao et al. 1971 ; Kretzschmar et al. 1997) :

$$k_d = \frac{3(1-\theta)}{2D_{grain}} \alpha v_p \eta_0 \quad (1.36)$$

Avec α l'efficacité de collision ou d'attachement (« single collector efficiency ») et η_0 l'efficacité de capture d'un collecteur isolé sphérique, également appelé efficacité de transport (« collision efficiency factor »). Le terme $\frac{3(1-\theta)}{2D_{grain}}$ représente le nombre effectif de grains collecteurs sphériques par unité de profondeur du milieu poreux. L'efficacité de collision varie de 0, pour des interactions entre NPs et grain collecteur totalement répulsives, à 1 lorsque celle-ci est attractive. Elle exprime la proportion de contacts qui induisent un attachement sur le nombre de collisions totales (cf. Tableau 15).

Tableau 15 : valeurs d'efficacité de collision α pour des Ag-NPs

NPs	Milieu poreux	α	Référence
Ag-NPs@citrate	Sable	0,0014	(El Badawy et al. 2013)
Ag-NPs@citrate	Sable enrobé de kaolin	0,056	(El Badawy et al. 2013)
Ag-NPs@PVP	Sable enrobé de kaolin	0,0004	(El Badawy et al. 2013)
Ag-NPs@PVP	Différents sols	0,03 à 0,08	(Cornelis et al. 2013)

η_0 est la vitesse à laquelle les particules frappent le collecteur divisée par la vitesse à laquelle les particules s'écoulent vers le collecteur. Il y a trois contributions à ce ratio : la diffusion, l'interception et la gravité ou sédimentation (Figure 36).

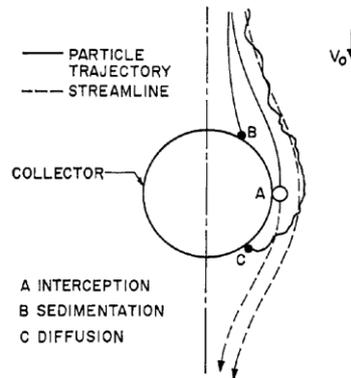


Figure 36 : contributions aux piégeages des particules (Yao et al. 1971)

Dans le cas des NPs, c'est essentiellement la contribution diffusive qui détermine l'efficacité de transport (Lahmani, Marano 2015). On retrouve dans la littérature plusieurs expressions de l'efficacité diffusive en fonction de paramètres physico-chimiques. Par exemple, cette contribution s'exprime en fonction du diamètre D_{NP} des NPs selon (Yao et al. 1971) :

$$\eta_0 \approx \eta_D = 0,9 \left(\frac{k_B T}{\mu D_{grain} D_{NP} v_p} \right)^{2/3} \quad (1.37)$$

De façon pratique, le facteur $\alpha \eta_0$ est obtenu expérimentalement par (Yao et al. 1971) :

$$\alpha \eta_0 = - \frac{2 D_{grain}}{3(1-\theta)L} \ln \left(\frac{c_{out}}{c_{in}} \right) \quad (1.38)$$

Avec c_{out} et c_{in} les concentrations des NPs en sortie et entrée du poreux, d'une longueur L . Afin de comprendre quels sont les mécanismes dominants de la rétention, la plupart des travaux utilisent des milieux poreux homogènes. Or les sols et les remblais urbains, sous-jacents aux bassins d'infiltration, sont souvent constitués de différents matériaux, de granulométrie et porosité hétérogènes.

Afin de comprendre quels sont les mécanismes dominants de la rétention, la plupart des travaux utilisent des milieux poreux homogènes. Or les sols et les remblais urbains, sous-jacents aux bassins d'infiltration, sont souvent constitués de différents matériaux, de granulométrie et porosité

hétérogènes. La suite de cette partie fait donc le point sur les modèles de transferts d'eau en milieu hétérogène.

1.4.3. Modèles d'écoulement en milieu à double perméabilité

La description des transferts préférentiels de soluté par des modèles mathématiques est compliquée puisque les écoulements ne peuvent être décrits par la loi de Darcy, applicable en grande partie à un milieu homogène constitués de VER (Volume Élémentaire Représentatif) de tailles comparables. En présence de macropore, on peut avoir des dimensions caractéristiques contrastées entre le VER de la matrice et les dimensions du macropore. En terme de transfert, les modèles CDE classiques ne sont pas satisfaisants, non plus. Il faut modéliser précisément de façon explicite les échanges de fluide et de solutés à l'interface entre la matrice poreuse et les fractures ou macropore. Les écoulements dans les fractures ou macroporosités ont été étudiés initialement pour l'exploitation des sous-sols non homogènes et les réservoirs de pétrole et ont ainsi donné naissance à plusieurs modèles. On peut distinguer des modèles numériques multi-régions où le sol (ou la colonne de sol) est considéré comme un milieu à deux compartiments décrits par des lois macroscopiques et des modèles numériques nécessitant la description du sol à l'échelle du pore afin d'y appliquer les lois physiques d'écoulement.

Les modèles multi-régions (modèles eau mobile-immobile ou à double perméabilité) simplifient le système d'études en subdivisant le milieu en sous-domaines avec des propriétés hydrodynamiques différentes et contrastées. Bien souvent, ces modèles incluent des termes d'échanges d'eau et de masse latéraux entre les sous-domaines, souvent modélisés par des lois du premier ordre. On se limitera ici à expliciter les modèles dans le cas d'un système totalement saturé. On retrouve l'usage intensif de modèles à double porosité lorsque les percées mesurées en sortie de colonne de laboratoire montrent un caractère asymétrique comme la présence de « tailing » (trainée longue lors des percées) et/ou, des percées plus rapides que prévues par la théorie CDE classique (Wallach et al. 2016). L'usage de la double perméabilité est réservé à l'étude des courbes de percées avec deux modes (Lamy et al. 2009).

1.4.3.1. Modèle eau mobile-immobile MIM

Dans un sol avec macroporosités, la matrice poreuse est considérée comme la région à faible perméabilité contrairement aux macropores qui forment la région siège de l'écoulement préférentiel. Dans ces conditions, l'advection dans la région poreuse est supposée quasi nulle (elle ne participe pas à l'écoulement), et forme alors un réservoir dans lequel le soluté est transporté par diffusion uniquement à l'interface avec le macropore selon une cinétique du premier ordre. Cette hypothèse est à la base du modèle mobile-immobile (MIM).

Le transfert non réactif de traceurs est régi par le système d'équations suivant en conditions d'écoulement uniforme et permanent (Gaudet et al. 1977) :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D \Delta C_m - \vec{q} \cdot \vec{\nabla} C_m ; \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (1.39)$$

avec θ_m , la teneur en eau mobile, θ_{im} la teneur en eau immobile, C_m la concentration dans la fraction d'eau mobile et C_{im} la concentration dans la fraction d'eau immobile, et α le coefficient d'échange de solutés entre zone mobile et immobile. L'ajustement des courbes de percée à la solution du modèle MIM permet la détermination de ces paramètres hydrodispersifs.

Dans ce modèle, les voies de transfert préférentiel ne sont pas physiquement déterminées mais sont supposées être distribuées de façon uniforme tout au long du profil de sol.

De plus, pour l'étude d'un tel système, l'utilisation du modèle peut être justifiée seulement lorsqu'une fraction importante de l'écoulement passe par le macropore (Brusseau, Rao 1990 ; Hu, Brusseau 1995). L'ajustement de courbes expérimentales d'élution non-réactive à ce modèle n'apporte pas toujours satisfaction, notamment lorsque les débits sont faibles (Batany et al. 2019). L'ajustement de courbes expérimentales d'élution non-réactive à ce modèle n'apporte pas toujours satisfaction, notamment lorsque les débits sont faibles (Batany et al. 2019).

1.4.3.2. Modèle à double perméabilité DPM

Les milieux macroporeux peuvent être réduits à la juxtaposition de deux milieux avec des perméabilités différentes. Les équations qui régissent le modèle à double perméabilité (« dual-permeability model ») avec échange sont les suivantes (Gerke, van Genuchten 1993b ; 1993a) :

$$\theta_f \frac{\partial C_f}{\partial t} = \theta_f D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} - q_f \frac{\partial C_f}{\partial z} - \frac{\Gamma_s}{w_f} \quad (1.40)$$

et

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - \frac{\Gamma_s}{1 - w_f} \quad (1.41)$$

avec θ la teneur en eau, C la concentration en soluté, q la vitesse darcéenne dans chaque compartiment, et D le coefficient de dispersion (les indices f et m dénotent les milieux à forte et à faible perméabilité respectivement). w_f est la part du volume du sous-domaine à forte perméabilité. Le terme de transfert Γ_s correspond au terme d'échange dont la relation est donnée par :

$$\Gamma_s = \Gamma_w C^* + \omega_{dp} (1 - w_f) \theta_m (C_f - C_m) \quad (1.42)$$

Γ_w correspond au terme d'échange hydraulique. Il est souvent considéré comme proportionnel au gradient de potentiel de pression entre les deux compartiments. Ce terme est nul lorsque l'on est en condition de saturation (teneurs en eau et potentiel de pression équivalents dans les deux compartiments impliquant un échange d'eau nul).

A noter que ces équations reposent également sur des conditions aux limites données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial z} C_f(L, t) = 0 \\ q_f C_f(0, t) - \theta_f D_f \frac{\partial}{\partial z} C_f(0, t) = q_f C_0^* \\ q_m C_m(0, t) - \theta_m D_m \frac{\partial}{\partial z} C_m(0, t) = q_m C_0^* \end{array} \right. \quad (1.43)$$

La résolution de ces équations peut se faire par éléments finis comme le propose le logiciel Hydrus 1D. On reconnaît, dans ce système, deux équations de convection-dispersion (CDE) avec pour chacun des compartiments - (1.40) la fracture ou le macropore et (1.41) le milieu poreux - un écoulement constant. Le champ des vitesses dans la fracture ou dans le milieu poreux est simplifié par un champ uniforme avec une vitesse constante.

(Lamy et al. 2009) ont utilisé un modèle DPM similaire pour ajuster les courbes de percée obtenue par l'élution de KBr dans une colonne de laboratoire (10 cm de diamètre interne et 27 cm de long) avec un macropore artificiel fait d'un écran en acier inoxydable de 0,5 cm de diamètre. L'usage d'un tel modèle a conduit les auteurs à suggérer que l'écoulement préférentiel s'étendait hors des bords du macropore, impliquant une partie importante de la matrice environnante (environ 7 fois plus importante que le diamètre du macropore).

Il faut également souligner, que nous pouvons très vite atteindre les limites des modèles à compartiments quand ils sont appliqués à l'aveugle : en effet deux modèles peuvent représenter la même courbe de percée.

Néanmoins, ces approches restent macroscopiques et donc approximatives. Notamment, le macropore ne correspond pas forcément à un milieu darcéen et cette critique a été souvent faite dans la communauté scientifique (Beven, Germann 2013a).

1.4.3.3. Modèles à l'échelle des pores

Une approche, plus gourmande en termes de ressources numériques, consiste à décrire les écoulements à l'échelle des pores afin de déterminer à la fois les écoulements et le transport de la matière au sein d'un système d'étude. La modélisation des écoulements (Computational Fluid Dynamics ou CFD) repose sur plusieurs approches développées par des logiciels comme OpenFoam® ou COMSOL Multiphysics© (Horgue et al. 2015).

Tableau 16 : exemples de logiciel et méthode de résolution

Logiciel ou programme	Méthode de résolution
OpenFoam	Volumes finis
COMSOL Multiphysics	Eléments finis
OpenLB	Lattice Boltzmann

La résolution des équations de Navier-Stokes et d'advection-diffusion se fait par éléments ou volumes finis dans une géométrie importée et maillée dans l'espace. Cette géométrie peut être obtenue en modélisant le poreux par répartition aléatoire de formes géométriques ou en important la géométrie obtenue par mesure tomographique. A chaque point du nœud du maillage, sont approximées les équations aux dérivées partielles écrites en formulation variationnelle pour les éléments finis ou en formulation forte pour les volumes finis (cf. Annexe B pour la mise en équations de l'équation d'advection-dispersion dans le cas des volumes finis).

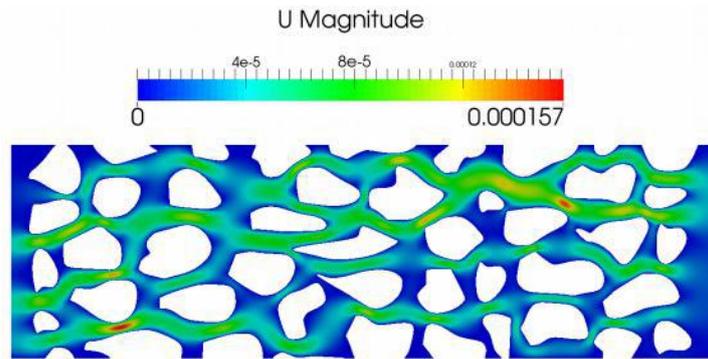


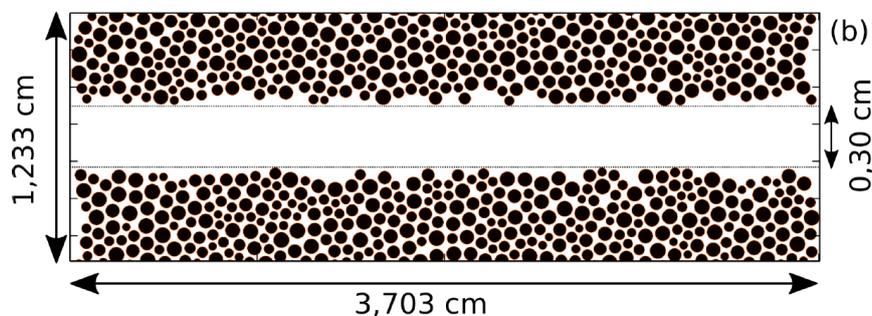
Figure 37 : Etude du transport d'une grandeur scalaire par OpenFoam® - illustration issue du cours de Sylvain Soulaine

La modélisation des écoulements peut également se faire par l'application de la méthode de Boltzmann sur réseau. Cette méthode repose sur la discrétisation de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_x(f\vec{c}) + \text{div}_c(f\vec{a}) = \Omega \quad (1.44)$$

avec Ω l'opérateur de collision. Le système est résolu pour simuler le comportement de particules fluides à l'aide d'un schéma de collision-propagation dans une grille régulière que l'on appelle un « lattice » virtuel en utilisant les modèles microscopiques des particules. L'état du fluide est représenté par une fonction f de densité de probabilité des particules. A la différence de la résolution par éléments ou volumes finis, ce sont les équations de distribution qui sont appliquées sur chacun des nœuds.

Cette méthode fut appliquée par (Batany 2016) pour décrire les écoulements dans un système poreux de billes de verre possédant un macropore. Le profil de vitesse extrait de ses modèles permet d'obtenir un comportement parabolique dans le macropore comparable à celui d'un écoulement de Poiseuille et une vitesse dans le milieu poreux quasi constante, sauf à proximité du macropore (cf. Figure 38). Il remarque également, que la composante longitudinale du vecteur vitesse domine dans le macropore et son voisinage immédiat. La composante transversale du vecteur vitesse est plus marquée à proximité des bords du macropore, du fait de la présence de grains et peut constituer une zone d'échange avec le milieu poreux, mais cet échange reste néanmoins modeste (avec un ordre de grandeur de la dimension d'un grain).



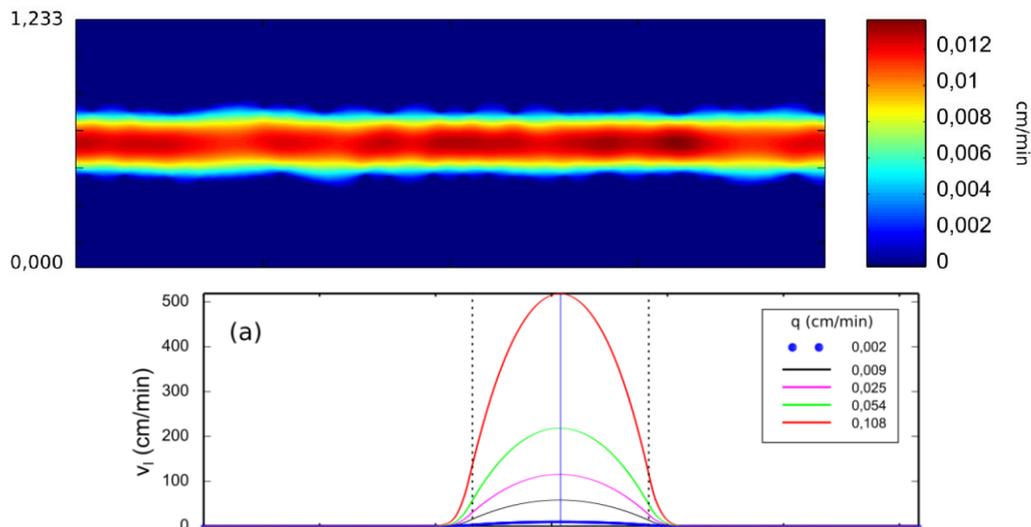


Figure 38 : a/ représentation du milieu poreux par une répartition aléatoire de billes de verre, b/ champ de vitesse (norme) à l'échelle des pores dans le milieu poreux et c/ représentation du profil de vitesse modélisée par écoulement en milieu poreux en deux dimensions avec la méthode de Lattice Boltzmann (Batany, 2016)

Si les études à l'échelle du pore sont séduisantes, elles n'en restent pas moins coûteuses en temps de calcul et d'apprentissage des outils. Il s'agit également d'évaluer si une forte précision de la description géométrique est appropriée pour évaluer les écoulements et les interactions entre le milieu poreux hétérogène et les solutés. La vérification des modèles par des mesures dans les systèmes d'étude est également nécessaire.

1.5. Objectifs du travail de thèse et choix méthodologiques

1.5.1. Synthèse et questionnement scientifique

L'impact des nanoparticules sur l'environnement est à évaluer à la fois par intérêt scientifique et par principe de précaution. L'étude des NPs dans la gestion des eaux pluviales représente un enjeu fort en terme de volumes d'eau contaminée potentiellement rejetés dans les milieux naturels et infiltrés dans les sols et consécutivement d'impact sur les écosystèmes.

Le contexte général de ce travail de thèse, centré sur les nanoparticules métalliques, est l'évaluation du rôle de « filtre » des sols des bassins d'infiltration vis-à-vis des nanoparticules contenues dans les eaux de ruissellement et la détermination des paramètres qui influent sur la fonction de rétention dans les milieux poreux, dans une optique de protection des ressources en eau. Si les concentrations en NPs dans les eaux ruisselées ne semblent pas atteindre les concentrations seuils de toxicité (souvent de l'ordre du mg/L), les pollutions sont concentrées dans les bassins d'infiltration (Mikkelsen et al. 1997) et il reste à évaluer l'impact de ces ouvrages sur la qualité des eaux souterraines.

En particulier, l'évaluation de la performance des ouvrages de gestion des eaux pluviales à la source implique de considérer l'abattement des NPs. Pour cela, il faut comprendre la mobilité et/ou l'accumulation des NPs dans les sols sous les bassins d'infiltration. De plus, les connaissances sur le

transfert des NPs sont insuffisantes, notamment dans les sols urbains caractérisés par une forte hétérogénéité physique comme l'hétérogénéité macroporale. Afin d'apporter une contribution sur cette large problématique, ce travail de thèse vise à enrichir les connaissances sur le transfert des NPs dans les milieux poreux macroporeux.

1.5.2. Axes de travail et méthodes générales

Le questionnement associé à ce constat s'est orienté alors selon deux axes :

- Quels sont les caractères granulométriques et chimiques dominants de la contamination aux NPs dans les eaux de ruissellement urbaines ? Quelle est l'importance de la pollution en NPs de l'eau de ruissellement alimentant un bassin d'infiltration ?
- Quelle est l'influence de l'hétérogénéité macroporale dans le transfert de NPs en milieu poreux ? Quels sont les mécanismes prépondérants de transferts des NPs dans une matrice présentant une hétérogénéité macroporale (cas fréquent dans les sols urbains) ?

L'objectif de la thèse a donc été double et s'est articulé autour de deux axes de recherche en lien avec l'ANR INFILTRON.

Le premier axe consistait en la caractérisation des NPs dans l'environnement urbain et péri-urbain tel que les eaux de ruissellement collectées dans des bassins d'infiltration. Cette première étude nécessite la mise en œuvre d'un travail de développement analytique dont le but est de détecter la présence de NPs et de mettre en place un protocole d'analyse pour les quantifier. On rappelle que la mesure des concentrations des NPs dans des matrices complexes est à l'état exploratoire tant, aujourd'hui, les méthodes ne sont pas abouties (cf. 1.2.4). Un travail initial a donc été réalisé au cours de ce travail de thèse, sans parvenir à la caractérisation voulue des NPs dans les eaux de ruissellement. Pour ces raisons, les résultats obtenus ont été regroupés dans l'Annexe D.

Le second axe s'est consacré au transfert des NPs dans des milieux poreux hétérogènes modèles. Il s'agit de tester en laboratoire les propriétés de transferts des nanoparticules mises au point pour le terrain. Cette première étape a servi de validation préalable à une étude plus vaste in situ qui ne concerne pas ce travail de thèse.

1.5.2.1. Etude du transfert des NPs en milieu hétérogène

La bibliographie nous a montré que l'étude du transfert des NPs dans les sols est basée de façon unanime sur une approche « colonne ». Cette approche à petite échelle (colonne de chromatographie linéaire), subit souvent la critique d'être peu représentative d'un sol réel et surtout elle interroge son extrapolation à l'étude du transport à l'échelle d'un bassin. Seulement, l'étude en colonne apporte une finesse permettant la quantification précise des rétentions, permet l'application de diverses conditions contrôlées et assure une certaine reproductibilité de l'expérience. De plus, il s'agit ici d'étudier les facteurs clés de la rétention des NPs dans un milieu poreux possédant une macroporosité, ce que ne permet pas une étude in situ, où le système n'est pas totalement maîtrisé. L'approche expérimentale de l'étude du transfert de NPs en milieux poreux hétérogènes (hétérogénéités structurales de type macropore) ou homogène se fera donc en colonne de sable, naturel très siliceux

avec une faible quantité d'argile (phase minéralogique secondaire) pour limiter les phénomènes d'hétéro-agrégation et simplifier le système, et un sable propice à l'infiltration.

L'étude de l'influence du macropore dans le transfert de NPs est rendue difficile par la méconnaissance des écoulements en milieux hétérogènes, notamment macroporeux. Ainsi, c'est un couplage de techniques mêlant l'imagerie et la modélisation qui permet de mieux appréhender le fonctionnement d'un tel système. Ainsi, cette étude se fera en deux temps.

Dans un premier temps, des essais en colonne, avec la réalisation de percée de traceurs non réactifs, ont permis d'obtenir des informations sur le comportement hydrodynamique global des colonnes. La démarche pour comprendre ce fonctionnement est basée sur une confrontation de résultats à différentes échelles (Figure 39). Nous avons utilisé l'IRM pour cartographier les écoulements en 2D, ce qui a permis de comprendre l'impact d'un macropore sur les écoulements dans la matrice poreuse. Enfin, les résultats des percées puis de l'IRM ont été confrontés aux résultats de modélisation numériques obtenus par résolutions des équations de transport effectif DPM et les modèles de transport à l'échelle de la taille des pores utilisant le calculateur en éléments finis COMSOL®. L'usage d'un tel logiciel a montré la nécessité de prendre en compte la géométrie des colonnes (incluant les réservoirs d'entrée et de sortie) pour mieux comprendre leur fonctionnement hydrodynamique. La multiplicité des analyses (IRM, utilisation des techniques chromatographiques en phase liquide) a impliqué également un challenge technique conséquent nécessitant d'adapter les colonnes.

Dans un second temps, la réactivité des NPs est évaluée par des approches colonne et batch (mesure de la rétention, du potentiel zêta et mesure en sp-ICP-MS). Les résultats sont confrontés à la théorie DLVO puis à la modélisation des percées afin de déterminer la constante d'adsorption des NPs sur le milieu poreux. Les verrous scientifiques associés à cette partie sont liés à la difficulté de prévoir les interactions d'un système à 4 espèces chimiques : la silice, les NPs, leurs ligands et les argiles. Ensuite, les percées de NPs dans le système macroporeux ont été réalisées puis confrontées à la modélisation des transferts réactifs des NPs en système homogène et en présence de macroporosité.

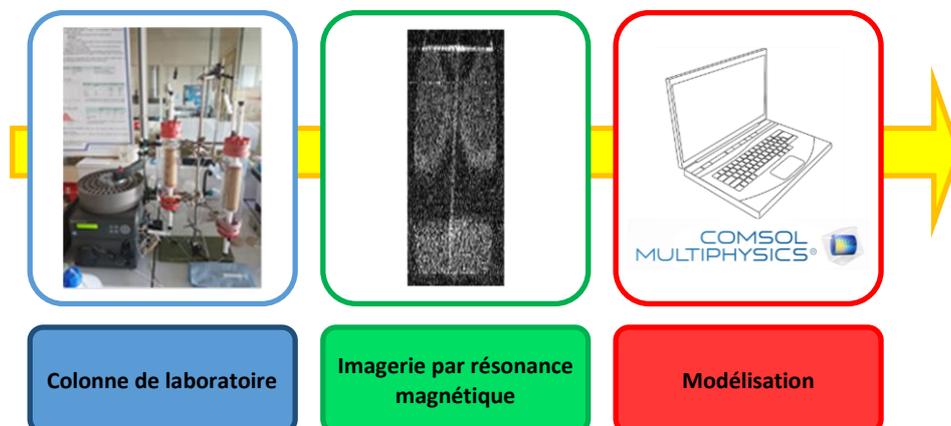


Figure 39 : Couplage des techniques utilisées pour caractériser les écoulements

Chapitre 2. Matériels et méthodes

2.1.	NANOPARTICULES MODELES ET MILIEUX POREUX	66
2.1.1.	<i>Sélection des NPs : Ag-NPs@citrate</i>	66
2.1.2.	<i>Choix des traceurs des écoulements</i>	70
2.1.2.1.	<i>Nitrate de potassium KNO₃</i>	70
2.1.2.2.	<i>Trichlorure de gadolinium GdCl₃</i>	70
2.1.3.	<i>Choix du milieu poreux</i>	71
2.1.3.1.	<i>Sable d'Hostun : préparation et caractérisation physico-chimique</i>	71
2.2.	PREPARATION DES COLONNES HOMOGENES ET HETEROGENES MACROPOREUX.....	75
2.3.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES DES TRAÇAGES ET DES INJECTIONS DE NPS	76
2.3.1.	<i>Dispositif d'injection et courbes de percée</i>	76
2.3.2.	<i>Protocole de traçage des écoulements</i>	78
2.3.2.1.	<i>Créneau d'injection pour l'obtention de la distribution des temps de séjour</i>	78
2.3.2.2.	<i>Mesures préliminaires pour le traçage non réactif</i>	78
2.3.2.2.1.	<i>Suivi de la concentration en KNO₃ et contrôle du relargage des colonnes</i>	78
2.3.2.2.2.	<i>Suivi de la concentration en GdCl₃</i>	79
2.3.2.3.	<i>Paramètres hydrodynamiques descriptifs des courbes de percées</i>	80
2.4.	CARTOGRAPHIE DES CHAMPS DE CONCENTRATION PAR IRM	81
2.4.1.	<i>Principe de la RMN</i>	81
2.4.2.	<i>Mesure des temps de relaxation : notion d'écho</i>	82
2.4.3.	<i>Influence de l'environnement sur les temps de relaxation : choix du traceur GdCl₃</i>	84
2.4.4.	<i>Dispositif d'analyse pour l'IRM et séquence d'acquisition des images</i>	85
2.5.	MODELISATION NUMERIQUE 2D/3D	86
2.5.1.	<i>Géométrie du système</i>	87
2.5.2.	<i>Lois physiques appliquées dans les différents compartiments</i>	88
2.5.3.	<i>Paramètres à renseigner</i>	89
2.5.3.1.	<i>Paramètres hydrodispersifs : perméabilité et dispersivité</i>	89
2.5.3.1.1.	<i>Perméabilité des filtres et du sable</i>	89
2.5.3.1.2.	<i>Dispersivité</i>	90
2.5.3.2.	<i>Diffusion moléculaire des traceurs</i>	90

L'étude du transfert des NPs en milieu hétérogène est réalisée dans ce travail de thèse sur des systèmes modèles (colonnes de sable). La comparaison entre colonne témoin homogène et colonne possédant un macropore permet de mettre en évidence l'effet de l'hétérogénéité. L'originalité de la thèse réside dans l'utilisation de la technique IRM pour observer de façon non intrusive les écoulements d'eau et les transferts de solutés dans le milieu poreux macroporeux, en complémentarité avec la réalisation de courbes de percée plus classiques. Les contraintes expérimentales et techniques pour la réalisation du milieu poreux macroporeux et l'expérimentation en RMN sont décrites de façon détaillée dans cette partie.

2.1. Nanoparticules modèles et milieux poreux

Le choix des matériaux et des contaminants modèles pour la réalisation de percée en colonne de laboratoire est primordial car, ce choix doit répondre à un ensemble de critères techniques et aux différentes interrogations scientifiques.

2.1.1. Sélection des NPs : Ag-NPs@citrate

La littérature scientifique étudiant le transfert de nanoparticules dans les sols est riche avec une focalisation sur les nanoparticules d'argent (El Badawy et al. 2013 ; Cornelis et al. 2013), de dioxyde de titane (Solovitch et al. 2010 ; Cai et al. 2016 ; Chen et al. 2011), de dioxyde de cérium (Lv et al. 2014) ou de silice (Fujita, Kobayashi 2016 ; Lenhart, Saiers 2002). Nous avons donc considéré ces nanoparticules comme polluants modèles dans cette thèse.

Le choix des NPs doit répondre à un cahier des charges précis. Il est nécessaire de disposer de NPs ayant une taille calibrée, avec un faible indice de polydispersité. Elles doivent être compatibles avec des quantifications sur de petits volumes, comme le permet l'ICP-MS et une analyse de la granulométrie par des méthodes précitées comme la sp-ICP-MS ou la DLS. Les suspensions de NPs doivent également être stables dans le temps. L'achat de plusieurs lots de NPs (TiO₂-NPs/CeO₂-NPs du fournisseur US-nano, et Ag-NPs/Au-NPs de Alfa Aesar) a pu montrer que les suspensions colloïdales d'argent, ainsi que les Au-NPs sont les plus stables et elles présentent la meilleure adéquation entre les données fournisseurs et celles contrôlées au laboratoire (notamment en termes de diamètre). Les Ag-NPs commerciales sont facilement accessibles, avec une granulométrie maîtrisée sur une gamme allant de 20 à 100 nm. Au contraire, nous avons rencontré des difficultés avec les suspensions d'oxydes métalliques et métalloïdiques dont les données de taille étaient malheureusement peu fiables. Ces NPs commerciales réservent souvent des surprises sur leur stabilité et finissent par s'agréger entre elles (homoagrégation).

L'utilisation de Ag-NPs s'est donc révélée être un choix intéressant pour des raisons de stabilité physico-chimique mais également parce qu'on suspecte leur présence dans les eaux urbaines en raison de leur utilisation de plus en plus fréquente (cf. Figure 40), leurs propriétés bactéricides étant un atout dans la fabrication des cosmétiques ou des vêtements. Les Ag-NPs n'ont pas été détectées dans les eaux de ruissellement du pont de Cheviré (cf. Annexe D), mais, leur étude garde un intérêt car elles peuvent mimer le comportement des NPs dont le potentiel de surface est proche.

Les Ag-NPs commerciales sont préparées avec un stabilisant citraté, parfois avec du polyvinylpyrrolidone (PVP). Les Ag-NPs (Alfa Aesar) que nous avons utilisées se présentent sous forme de suspensions de nanoparticules de 20 nm de diamètre et de 60 nm de diamètre à 20 mg/L, stabilisées dans du citrate de sodium à 2 mM. Le rôle du citrate a été décrit dans le paragraphe 1.2.5.2, avec ses effets électrostatiques.

Pour les injections avec Ag-NPs@citrate 20 nm, la solution mère est diluée au 5^{ème} dans une solution de KNO₃ 10⁻⁴ M, pour une concentration finale de 4 mg/L. Pour les nanoparticules de 20 nm

de diamètre, nous avons utilisé deux lots différents. Une seule injection a été réalisée avec la solution d'Ag-NPs@citrates 60 nm non diluée.

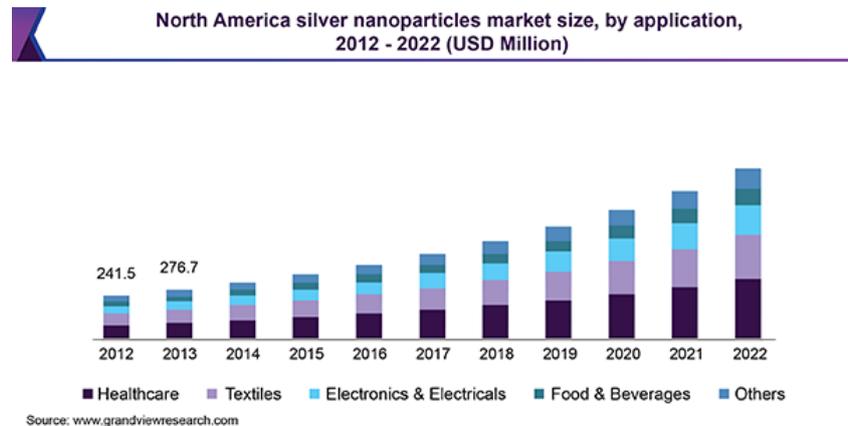


Figure 40 : évolution des quantités utilisées d'Ag-NPs en Amérique du Nord

Des mesures du potentiel zêta (Zetasizer Nano ZS pour le lot 1 d'Ag-NPs et Zetasizer Ultra pour le lot 2 de Malvern Panalytical) ont été réalisées par ajout de HNO_3 ou KOH de façon manuelle pour le lot 1 et par ajout automatique (titrateur MPT-3 autotitrator de Malvern Panalytical) pour le lot 3 pour notamment observer la variation des caractéristiques chimiques entre deux lots. Ces méthodes de titration ont varié en fonction des lots en raison de la disponibilité du matériel au moment des mesures effectuées. Les courbes de titrage indiquent une variation de la taille des nanoparticules et du potentiel zêta des Ag-NPs@citrates en fonction des lots.

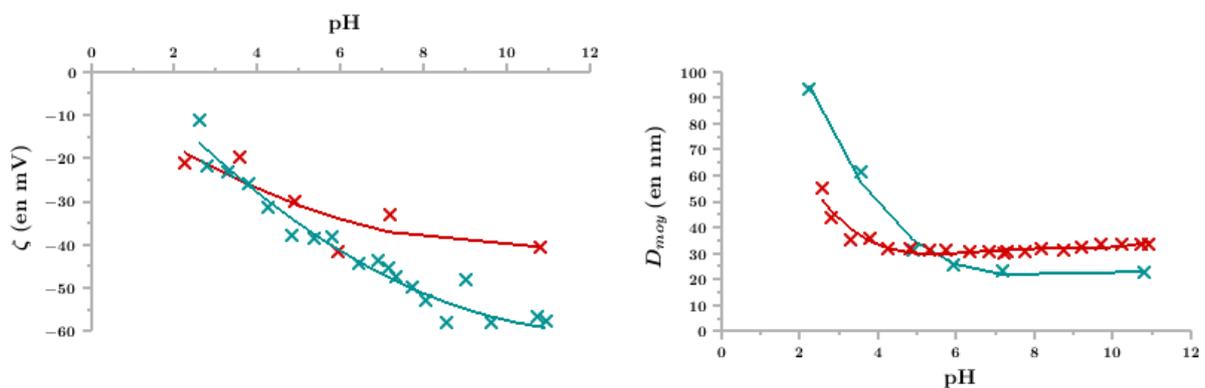


Figure 41 : potentiel zêta en fonction du pH (à gauche) et taille moyenne correspondante (à droite) des Ag-NPs@citrates 20 nm diluée au 5ème, dans KNO_3 à 10^{-4} M pour deux lots différents (en rouge le lot 1 et en bleu le lot 2)

La stabilité des Ag-NPs dépend du pH (Figure 41). Lorsque le pH est inférieur à 5, le citrate capture deux protons (Figure 42) et perd alors ses propriétés surfactantes. Le potentiel des Ag-NPs diminue en valeur absolue et l'agrégation est alors facilitée. En outre, lorsque le pH tend vers 2, la charge de surface des nanoparticules tend vers zéro (valeur de -10 mV pour $\text{pH} = 2$). Ainsi la répulsion électrostatique entre les nanoparticules est moins forte. Ces deux facteurs ont tendance à favoriser l'agrégation des particules, telle que révélée par la plus forte valeur de diamètre apparent D_{moy} pour $\text{pH} = 2$ (Figure 41, droite). Le pH d'une solution de KNO_3 à 10^{-4} M en présence du sable d'Hostun varie

entre 5,5 et 6. Pour cette gamme de pH, le potentiel de la suspension de Ag-NPs obtenu est environ de -40 mV quel que soit le lot. On note aussi un diamètre apparent identique avec une valeur de 20 nm. On peut donc considérer que la suspension est stable (avec probablement peu d'agrégation) dans nos conditions d'expérimentation.

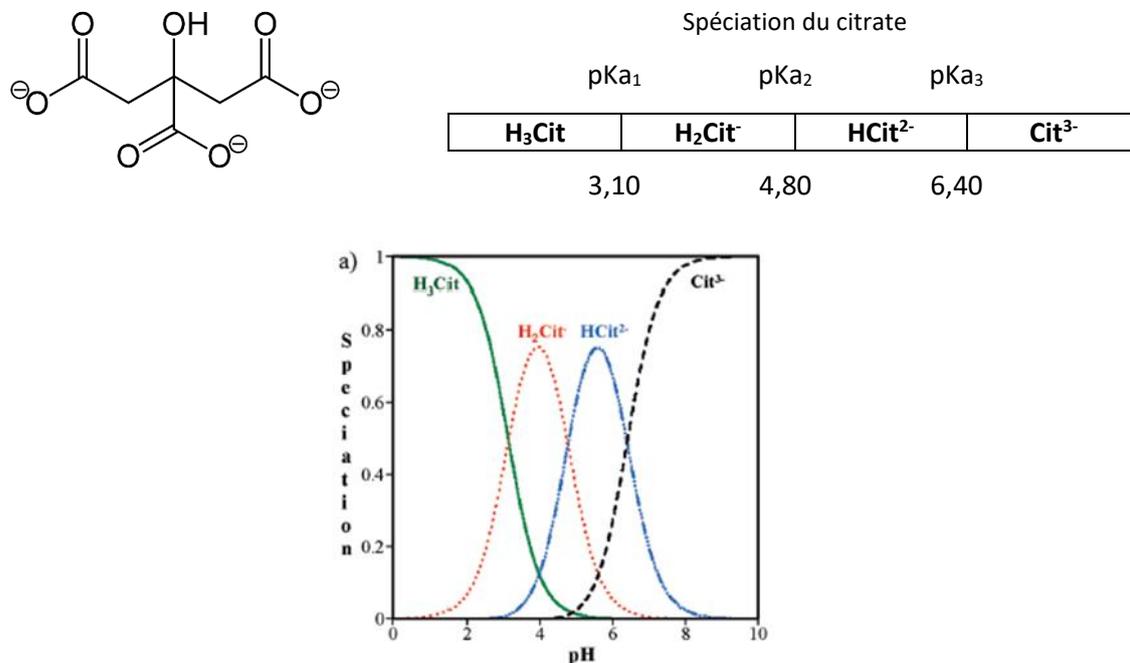


Figure 42 : formule topologique de l'ion citrate et valeur des constantes d'acidité (pKa) et diagramme de prédominance des formes protonnées du citrate en solution en fonction du pH (illustration de (Mudunkotuwa, Grassian 2010))

La détermination des concentrations en Ag-NPs nécessite une étape de « dissolution » afin d'obtenir une solution ionique homogène. La « dissolution » des Ag-NPs est permise par attaque oxydo-réductrice de l'acide nitrique HNO_3 , pour des concentrations inférieures à 3 M d'acide nitrique à froid, une réaction lente se produit du type (Martínez et al. 1993 ; Cengiz Özmetin et al. 1998) :



Comme pour toute réaction hétérogène, la digestion acide de l'argent est d'autant plus facilitée que la surface de contact est grande, ce qui est le cas pour une suspension de NPs. On observe une digestion des Ag-NPs dès une concentration de 50 mM en acide HNO_3 soit un pH inférieur à 2 environ (Martin et al. 2014). Les interactions avec les halogénures comme les ions chlorures sont les principales sources d'interférence lors de l'analyse de l'argent par ICP-MS, la précipitation de chlorure d'argent solide étant responsable notamment de taux de restitution faibles (Yang et al. 2002). La digestion acide est parfois assistée par micro-ondes – (El Badawy et al. 2013) utilise par exemple la méthode EPA 3015A (US EPA 2015) – mais celle-ci nécessite de disposer de volumes importants d'échantillon (45 mL) et demande des dilutions qui font que les concentrations se rapprochent des limites de quantification des appareils de mesures. Étant donné les faibles volumes collectés en sortie de colonne, il a donc été décidé de n'appliquer que des digestions acides à 1 % d'acide nitrique. L'analyse

à l'ICP-MS qui suit la digestion permet également une atomisation des particules restantes dans la flamme du plasma ce qui augmente également le pourcentage de restitution.

Nous avons réalisé un test préliminaire de digestion acide de Ag-NPs@citrate 20 nm en comparant les conséquences sur le taux de restitution d'une analyse avec et sans attaque à froid par HNO₃ préalable. Même sans attaque, l'analyse à l'ICP-MS se traduit par une atomisation de l'échantillon qui conduit à l'atomisation des nanoparticules. La mesure est donc possible. La solution de Ag-NPs@citrate mère a été diluée une première fois au 5^{ème}, puis diluée de nouveau au 20^{ème} (dilutions effectuées à la balance) pour que la concentration soit contenue dans la gamme d'étalonnage – entre 0,01 et 200 µg/L – de solution standard en argent utilisée à l'ICP-MS. Le taux de restitution (calculé à partir de la concentration donnée par le fournisseur) est de 99% après digestion acide ce qui montre qu'une telle attaque est suffisante. Par la suite, il est à noter qu'au cours des différentes expérimentations en colonne, nous n'avons pas toujours obtenu un taux de restitution si important, avec une variation de 80 à 99%. Ces résultats peuvent parfois remettre en défaut le choix de la digestion acide, mais cette erreur peut être attribuée à la dilution effectuée (erreur expérimentale de l'opérateur). Néanmoins, pour minimiser l'impact de cette source d'erreur, on travaille en concentration normalisée en divisant la concentration en sortie par la concentration en entrée mesurée par ICP-MS.

Tableau 17 : concentrations en argent avec et sans attaque d'une solution commerciale d'Ag-NPs@citrate 20 nm à 20 mg/L diluée au 5^{ème}, résultats obtenus par ICP-MS.

	Avec digestion acide	Sans digestion acide
Concentration pour chaque essai en µg/L	3900	2982
	3915	2534
	4051	3144
	4035	2968
Concentration moyenne c_{moy}	3975 ± 79	2907 ± 261
Taux de restitution moyen $c_{moy}/4000$	99%	73%

La concentration en Ag-NPs peut être aussi obtenue par leur propriété photo-absorbante. En effet, les colloïdes d'argent possèdent une fréquence de résonance plasmonique de surface que l'on retrouve notamment chez les conducteurs plongés dans un milieu diélectrique comme l'eau. Cette résonance a été mesurée dans le cas de Ag-NPs@citrate de 60 nm à 436 nm. Les limites de quantification d'une telle méthode sont assez importantes : dès une dilution au 50^{ème}, la courbe d'absorption est proche de la ligne de base. Il est très difficile de pouvoir apprécier une concentration sur plus de deux ordres de grandeur par cette méthode. Au final, nous n'avons pas retenu cette propriété pour la détermination des concentrations dans cette étude, car le signal d'absorbance est également intégrateur de l'ensemble des espèces chimiques absorbantes présentes en solution.

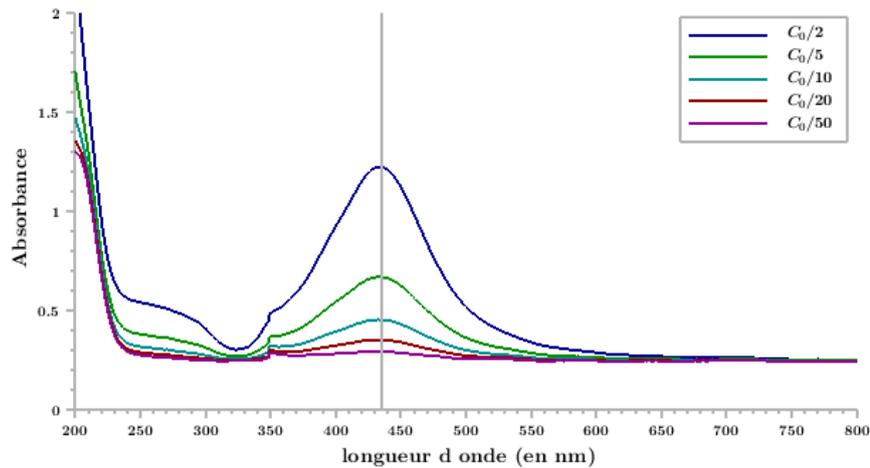


Figure 43 : absorption à 435 nm de Ag-NPs@citrate 60 nm pour 5 dilutions de la solution mère (c_0 de 20 mg/L) mesurée par spectrométrie d'absorption UV-Visible (Varian Cary100)

2.1.2. Choix des traceurs des écoulements

La solution de traçage des écoulements est également utilisée comme solution de conditionnement des colonnes pour saturer les sites de surface du milieu poreux. On utilise donc la même substance mais à des concentrations différentes pour effectuer le traçage (créneau de concentration 100 fois supérieure). Il est important de différencier les deux types de traceurs utilisés : le nitrate de potassium pour obtenir des courbes de percée analysées par la méthode des DTS et le trichlorure de gadolinium pour l'IRM, ce dernier ayant des propriétés contrastantes intéressantes.

2.1.2.1. Nitrate de potassium KNO_3

KNO_3 a été choisi à la fois comme traceur des écoulements, mais également comme fond ionique pour les percées avec les nanoparticules, sachant que ce choix n'est pas anodin. En effet, l'utilisation de Ag-NPs peut impliquer la présence d'ions argent libres qui peuvent précipiter avec l'ensemble des halogénures. L'introduction d'ions chlorure ou bromure, fréquemment utilisés comme traceur pourraient provoquer la précipitation solide (halogénures d'argent). Le suivi de KNO_3 est simple car sa concentration peut être à la fois déduite par mesure de conductivité électrique ou par mesure d'absorption des ions nitrate par spectrométrie UV. Les concentrations de la solution de conditionnement et de la solution de traçage sont respectivement de 10^{-4} M et 10^{-2} M.

2.1.2.2. Trichlorure de gadolinium $GdCl_3$

$GdCl_3$ est utilisé pour le suivi des traçages des écoulements en IRM (cf. 2.4.3 justifiant son emploi). Dans le domaine médical, il est utilisé dans les produits de contraste mais sous forme complexé comme le Gd-DTPA, car sa forme ionique libre Gd^{3+} est toxique. L'intérêt d'utiliser cette forme libre est de pouvoir le suivre également par conductivité comme pour KNO_3 . L'ion gadolinium trivalent dans l'eau est également fluorescent. Sa raie de plus forte émission à $\lambda_{em} = 312$ nm pour une excitation à $\lambda_{ex} = 273$ nm (Carnall 1979 ; Bünzli, Piguet 2005), fait que l'on peut également le suivre par fluorimétrie.

Les solutions préparées par dilution dans l'eau ultra-pure (EUP) ont des concentrations variant de 10^{-5} M et 10^{-2} M en fonction des expérimentations réalisées.

2.1.3. Choix du milieu poreux

Dans le cadre de cette thèse, le milieu poreux modèle doit répondre à plusieurs exigences expérimentales. En premier lieu, il doit contenir peu d'oxyde de fer pour éviter des artéfacts lors des mesures qui seront faites en IRM. En second lieu, la taille des plus petits grains doit avoir une dimension supérieure à 0,5mm, ce qui correspond aux microperforations du tube inséré dans le sable pour simuler le macropore dans la colonne hétérogène. Il faut également éviter le relargage d'espèces chimiques par le matériau pour éviter des interactions physico-chimiques trop complexes entre les NPs injectées et la matrice solide. Un matériau sableux a été choisi.

2.1.3.1. Sable d'Hostun : préparation et caractérisation physico-chimique

Pour l'ensemble des raisons précitées, nous avons fait le choix d'utiliser un sable de carrière très quartzeux. Le sable d'Hostun présente l'intérêt de répondre à l'ensemble des caractéristiques requises. Sa teneur en oxyde de fer est faible 0,043% (Tableau 18). C'est un sable naturel disponible auprès du fournisseur Sibelco dans différentes classes granulométriques. Le sable sélectionné est HN 0,6/1,6 (cf. Annexe E) en raison de la dispersion des tailles des grains entre 0,6 et 1,6 mm qui répond ainsi aux exigences granulométriques.



Figure 44 : carrière de sable kaolinique de la commune d'Hostun (Charles et al. 2018)

Préalablement à l'expérimentation en colonne, le sable est tamisé entre 0,5 mm et 2 mm sur des tamis en inox afin d'éliminer la fraction sableuse très fine (inférieure à 500 μ m) et celle trop grossière. Ensuite, il est lavé à l'acide nitrique 2M pendant 3 heures (1 L de sable pour 1 L de solution) sur plaque chauffante à 60°C et remué toutes les 20 à 30 minutes, pour éliminer la fraction carbonatée résiduelle et les traces d'oxydes métalliques adsorbés sur les grains de sable. L'acidité est ensuite neutralisée par des bains successifs d'EUP puis d'hydroxyde de potassium à 0,1 M, puis de nouveau d'EUP. Les fines sont éliminées également par choc de salinité en lavant avec une solution de KNO_3 0,1 M et en rinçant à l'eau ultra pure par deux fois. Enfin, le sable est de nouveau lavé 6 fois dans de l'EUP.

Tableau 18 : proportions d'oxydes dans le sable d'Hostun lavé

	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	K_2O
Fraction	0,043%	0,161%	0,007%	0,020%

Une attaque totale à l'acide fluorhydrique a été effectuée sur les échantillons avant et après lavage, pour en déterminer une concentration en éléments majeurs. Cette concentration est « convertie » en taux d'oxyde équivalent, en faisant l'hypothèse que les éléments sont présents sous la forme de leur oxyde (dont l'état d'oxydation est le plus fort). Les résultats (cf. Annexe E et Tableau 18) montrent que le lavage a permis d'éliminer les oxydes de calcium et la composition chimique totale montre une faible teneur en oxyde métallique (inférieure à 0,25%). Le pH du sable lavé à 5,6 (cf. Annexe E) est proche de celui de l'EUP contrairement à celui observé avant le lavage (pH > 8). Ce pH basique est lié à la présence de carbonate avant le lavage. La conductivité électrique après lavage est de 16,97 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valeur faible qui n'indique pas de dissolution du matériau.

L'observation au MEB (Hitachi SU5000) du sable d'Hostun lavé a révélé la présence d'argiles résiduelles sur les grains de sable (Figure 45). Ces argiles ont des tailles de plusieurs micromètres et les observations montrent leur présence dans les anfractuosités des grains de sable ou à leur surface. En effet, de la carrière d'Hostun exploitée par Sibelco France sont extraits des sables kaoliniques, le sable et le kaolin étant ensuite séparés par hydrocyclonage.

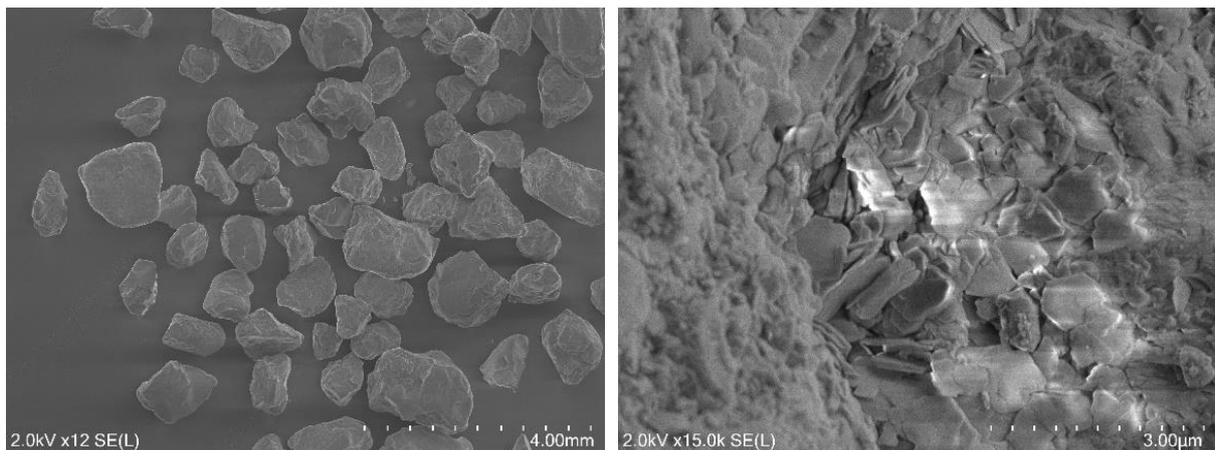


Figure 45 : a/ sable d'Hostun lavé observé au MEB, b/ mise en évidence de feuilletés d'argile de type kaolinite sur un des grains de sable

Cette méthode ne peut séparer complètement les argiles du sable, notamment celles fortement adsorbées sur les grains de quartz. Pour évaluer la quantité maximale d'argile restant dans le sable, on considère que l'aluminium présent dans l'échantillon est uniquement sous forme d'argile de type kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ comme le laisse supposer la forme hexagonale des feuilletés. On peut estimer la teneur maximale d'environ 0,4% en masse dans le sable d'Hostun :

$$\%m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = \frac{m_{\text{Al}}}{2M_{\text{Al}}} M_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = 4,07\text{g/kg} \quad (2.2)$$

Avec M_{Al} et $M_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}$ les masses molaires et m_{Al} la masse d'aluminium contenu dans 1 kg de sable.

La granulométrie du sable a été obtenue par diffraction laser (Mastersizer 3000 Malvern), le D_{50} est d'environ 1 mm. On peut déduire de cette valeur, une perméabilité théorique obtenue par la relation (1.24), estimée à $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

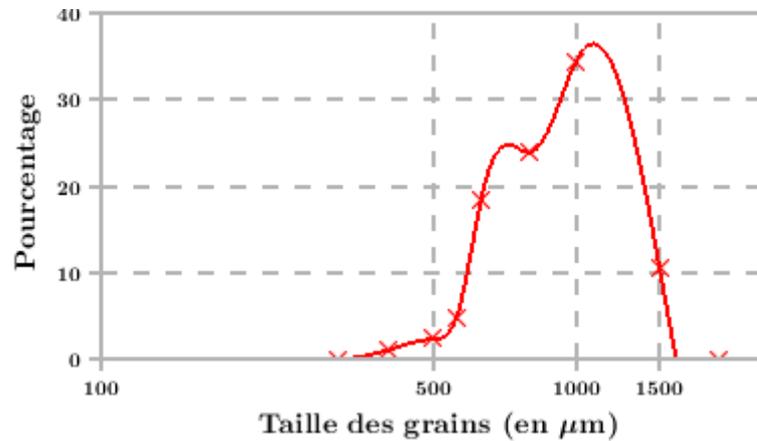


Figure 46 : courbe granulométrique du sable HNO,6/1,6 obtenu après lavage

Pour obtenir la dispersion des diamètres de pore, le sable mis en place dans les colonnes a été analysé par microtomographie aux rayons X (Skyscan 1275 microCT, Brücker). Le logiciel associé permet de calculer les diamètres poraux par la méthode des boules maximales. Pour l'ensemble du volume tomographié, 50% des pores ont une taille inférieure à environ 400 µm, on notera cette valeur δ_{50} .

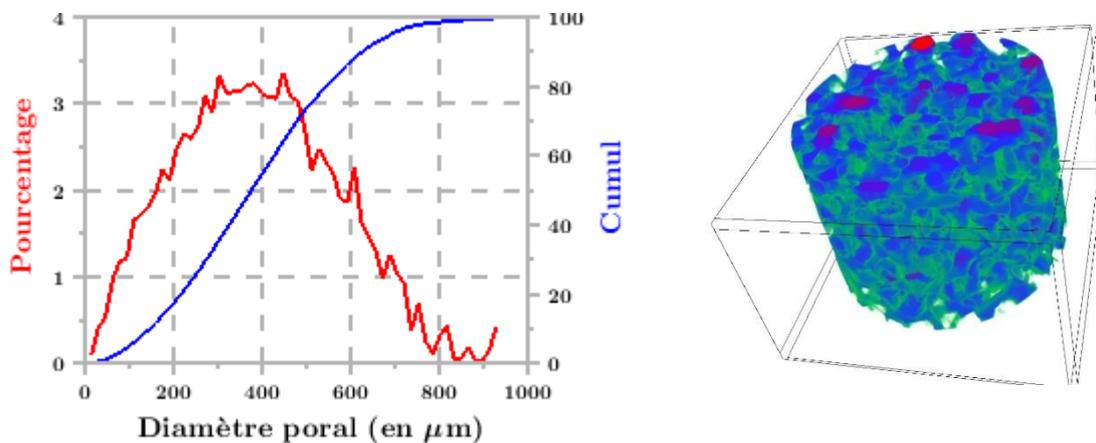


Figure 47 : à gauche, répartition des diamètres poraux par la méthode des boules maximales, en rouge, proportion par diamètre moyen, en bleu, cumul des proportions par diamètres moyens ; à droite vue en trois dimensions des pores reconstruits par la méthode des boules maximales.

La surface spécifique des grains peut être déduite des deux méthodes. La granulométrie laser et la microtomographie aux rayons X donnent respectivement des surfaces de $3,13 \pm 0,02$ et $2,78 \text{ m}^2/\text{kg}$. La surface calculée par tomographie est obtenue à partir d'un volume d'échantillon analysé de $96,4 \text{ mm}^3$, une densité spécifique de 2,65 et une surface calculée de $709,9 \text{ mm}^2$. Les surfaces obtenues sont dépendantes de la résolution de l'appareil (environ $10 \text{ }\mu\text{m}$ pour les deux méthodes). Des essais ont été réalisés par la méthode BET qui permet d'avoir une meilleure résolution (de l'ordre de l'angström).

Cependant les mesures n'ont pas abouti en raison de la faible surface spécifique de l'échantillon responsable d'un trop faible volume de gaz adsorbé pour l'appareil de mesure (adsorption d'argon).

Le potentiel zêta en fonction du pH (cf. Figure 48) a ensuite été mesuré par la méthode du potentiel d'écoulement (Surpass 3 Anton Paar). En comparant le titrage à celui obtenu pour un sable quartzueux et de la kaolinite (Figure 48), nous remarquons que le potentiel du sable d'Hostun se rapproche bien plus du potentiel de la kaolinite que celui du sable de Fontainebleau (typique du comportement d'un sable pur, sans argiles). Nous pouvons conclure que la fraction argileuse du sable d'Hostun impose donc son potentiel. Ceci corrobore les observations au MEB qui montrent que les argiles recouvrent partiellement la surface des grains de sable.

Le point iso-électrique (iso-electric point IEP) a été estimé par intersection des courbes avec l'abscisse. Les données sont synthétisées dans le Tableau 19. L'IEP est du même ordre de grandeur que ceux obtenus généralement pour un sable siliceux ou pour des argiles : $\text{pH}(\text{IEP}) < 3$ pour des forces ioniques inférieures à 0,01 M (Kosmulski 2004). Les valeurs de pH correspondant au point iso-électrique sont autour de 1,5 et 2,5, ce qui assure de la valeur négative du potentiel zêta du sable dans les conditions expérimentales d'investigation (pH autour de 5,5 à 6).

Tableau 19 : estimation de l'IEP par projection des points à $\text{pH} < 5$ (régression linéaire) pour différentes forces ioniques (F_i)

FI (en M)	0,0001	0,001	0,01
pH de IEP	2,31	1,61	2,06

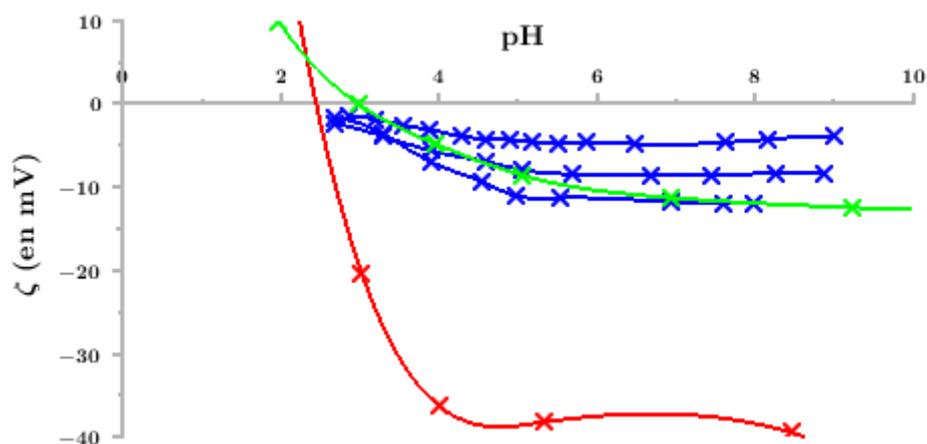


Figure 48 : Mesure de potentiel zêta (Surpass 3 Anton Paar) en bleu – sable HN 0,6/1,6 lavé en fonction du pH à différentes forces ioniques (KNO_3), en rouge – sable de Fontainebleau ($\text{NaCl} = 10^{-3}$ M) données issues de (Jada 2006) et en vert – Kaolinite dans de l'eau distillée données issues de (Moayedi et al. 2011)

Il est à remarquer que l'analyse du potentiel zêta est très dépendante de la méthode. Par exemple, dans (Prédélus et al. 2017), la mesure du potentiel zêta a été faite directement sur une suspension colloïdale obtenue par l'agitation d'un mélange sable - solution saline à force ionique donnée. Les résultats observés par cette méthode pour le sable d'Hostun, indiquent un potentiel d'environ -40mV

très différent de celui mesuré par potentiel d'écoulement. En effet, dans cette méthode, il y a une incertitude sur la nature des colloïdes : l'agitation du sable peut engendrer une mise en suspension de grains de sable plus petits de caractéristiques différentes des gros grains.

2.2. Préparation des colonnes homogènes et hétérogènes macroporeux

Pour étudier l'effet d'une macroporosité sur le transfert de NPs au laboratoire, les colonnes utilisées sont des colonnes de chromatographie XK50/30 (GE Healthcare) en verre borosilicaté de 5 cm de diamètre et pouvant accueillir un milieu poreux sur une hauteur allant jusqu'à 30 cm. Deux types de colonnes ont été réalisés : une colonne remplie de sable d'Hostun uniquement – nommée colonne homogène (homogénéité du remplissage) – une colonne possédant en son centre un macropore – nommée colonne hétérogène.

Les colonnes homogènes sont réalisées par remplissage lent du sable lavé et sec sur une hauteur de lit de 15 cm de façon à respecter un ratio longueur/diamètre de 3. Les pistons de la colonne sont fermés hermétiquement avant de la saturer en dioxyde de carbone pendant 2 heures, ce gaz étant très soluble dans l'eau. La colonne est ensuite saturée avec une solution de KNO_3 10^{-4} M préparée dans l'EUP, à un débit de 0,5 mL/min jusqu'au tiers de la colonne puis à 1 mL/min en vérifiant que le front de l'eau reste horizontal et qu'aucune bulle d'air ne se trouve piégée. Enfin, lors de la phase de conditionnement, l'équivalent de 15 volumes poreux de solution de KNO_3 10^{-4} M est injecté dans la colonne avec des cycles de débits lents et rapides (variant de 0,5 à 3 mL/min) pour mobiliser au maximum les fines restantes et les extraire de la colonne.

Pour réaliser la macroporosité dans une colonne hétérogène, la technique utilisée le plus souvent consiste en l'élaboration d'un macropore consolidé par un maillage métallique de grande porosité quand la matrice solide est constituée de sable ou de billes de verre (Allaire et al. 2002 ; Fang et al. 2016 ; Hu, Brusseau 1995 ; Li, Ghodrati 1997). Parfois, le maillage métallique est entouré d'un filtre pour éviter le passage de particules de la matrice solide dans le macropore (Hu, Brusseau 1995). Lorsque la matrice solide est un sol naturel, la cohésion qu'apporte la présence d'argile suffit bien souvent à ce que le macropore se tienne de lui-même sans avoir à le renforcer (Li, Ghodrati 1997). D'autres travaux (Hu, Brusseau 1995 ; Köhne, Mohanty 2005 ; Young, Ball 1998) ont étudié le transfert préférentiel en introduisant dans la colonne deux matériaux de conductivité hydraulique différente en jouant sur la granulométrie des matériaux utilisés par exemple.

Ici, afin de créer le macropore, nous avons conçu un tube présentant des micro-perforations uniformément réparties sur les parois du macropore avec FreeCAD, et commandé son impression en 3D au laboratoire Navier qui l'a réalisé par impression stéréolithographique (Figure 49). Cette technologie dite STL impose une résolution maximale d'environ 0,5 mm, taille moyenne des perforations. Le diamètre interne du tube est de 3 mm et celui externe de 5 mm (paroi de 1 mm). Le matériau utilisé a l'intérêt d'être amagnétique donc « transparent » à l'IRM. Un autre tube, mais celui-ci sans micro-perforation a été réalisé selon le même procédé STL. Les colonnes hétérogènes sont réalisées de la même façon que les colonnes homogènes, avec introduction, avant pluviation, du tube

microperforé ou d'un tube aux parois pleines (permettant de bloquer tout transfert entre le macropore et la matrice poreuse) au centre de la colonne.

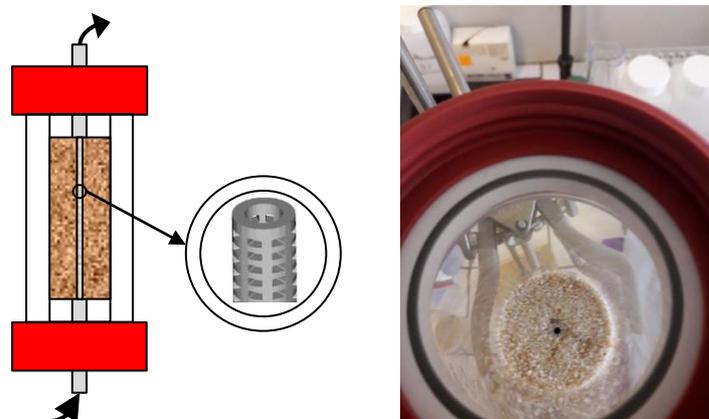


Figure 49 : schéma de la colonne macroporeuse et colonne hétérogène en fin de pluviation avec le macropore en son centre

Les caractéristiques des colonnes sont répertoriées dans le

Tableau 20. Le volume d'une colonne est d'environ 295 mL. La masse de sable et le volume poreux V_p obtenu par calcul du volume injecté lors de la saturation des colonnes sont aussi détaillés dans le même tableau. La valeur de la porosité montre peu de variations avec une valeur moyenne de 0,38.

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + m_{sable}/\rho_{sable}} \quad (2.3)$$

Tableau 20 : colonnes réalisées et leurs caractéristiques

Label colonne	Type de colonne	Milieu poreux utilisé	masse (g)	volume poreux (mL)	porosité
Ho1	Homogène	HN0.6/1.6	513,6	116,0	0,374
Ho2	Homogène	HN0.6/1.6	518,7	123,2	0,386
Ho3	Homogène	HN0.6/1.6	513,2	117,4	0,377
Ho4	Homogène	HN0.6/1.6	514,3	118,0	0,378
Ho5	Homogène	HN0.6/1.6	512,7	119,5	0,381
Ho6	Homogène	HN0.6/1.6 lavé citrate	511,2	116,9	0,377
Ho7	Homogène	HN0.6/1.6 lavé citrate	511,8	118,1	0,379
Ho8	Homogène	HN0.6/1.6	514,0	122,6	0,387
He1	Hétérogène	HN0.6/1.6	506,6	120,1	0,382
He2	Hétérogène	HN0.6/1.6	522,3	117,6	0,371
He3	Hétérogène	HN0.6/1.6	509,7	129,1	0,402
He4	Hétérogène	HN0.6/1.6	512,9	121,5	0,386

2.3. Dispositif expérimental et protocoles des traçages et des injections de NPs

2.3.1. Dispositif d'injection et courbes de percée

Les colonnes homogènes et hétérogènes sont insérées dans un système de chromatographie basse pression (système ÄKTAprime Plus©, GE Healthcare). Ce dispositif permet l'injection de

solutions ou de suspensions dans des colonnes par voie liquide. L'appareil comprend : une pompe à piston délivrant des débits compris entre 0,1 et 50 mL/min, une valve d'injection et des cellules de mesure en continu de l'absorbance UV, de la conductivité et du pH. Un logiciel de programmation de séquences d'injection de solutions permet de contrôler la vanne d'injection (reliée à une boucle d'injection dont le volume est variable entre 100 μ L et 50 mL) et de mesurer les paramètres physico-chimiques comme l'absorbance selon deux longueurs d'onde (254 et 280 nm), la conductivité et le pH. Un collecteur de fractions permet de réaliser des analyses externes, en ICP-MS par exemple. Le volume mort V_m , correspondant au volume parcouru par l'éluant à l'extérieur de la colonne depuis la valve d'injection, jusqu'aux différents détecteurs, est estimé à 2 mL (les volumes parcourus entre chaque détecteur étant très faibles, ceux-ci sont négligés cf. Annexe G).



Figure 50 : dispositif d'injection ÄKTAprime Plus© avec deux colonnes montées (une de sable et l'autre de billes de verre)

Avant l'expérimentation de traçage, les conductivités et absorbances des solutions injectées sont contrôlées par mesure directe avec le système de chromatographie (Tableau 21). On compare les conductivités mesurées aux conductivités théoriques calculées à partir des concentrations nominales des cations et anions (Annexe F).

Tableau 21 : concentration et conductivité des solutions injectées, valeurs mesurées avec les cellules de l'ÄKTAprime

Matrice	Concentration	Conductivité théorique (en mS/cm)	Conductivité mesurée (en mS/cm)	Signal UV (en unité d'adsorbance)
KNO_3	10^{-4} M	0,012	0,008 à 0,014	0,025 à 0,032
	10^{-2} M	1,182	1,195	7,615
$GdCl_3$	10^{-4} M	0,043	0,031	0
	10^{-2} M	4,308	2,835	0,639
Citrate de sodium	0,4 mM	0,146	0,128	14,98
	2 mM	0,733	0,523	
Ag-NPs@citrate 20 nm	0,40 mg/L	0,146	0,128	15,35

2.3.2. Protocole de traçage des écoulements

2.3.2.1. Créneau d'injection pour l'obtention de la distribution des temps de séjour

Afin de réduire les quantités de NPs injectées dans les colonnes, nous avons fait le choix de s'approcher d'une injection type impulsion (Dirac) ce qui permet aussi d'obtenir une courbe de percée proche de la distribution de temps de séjour $E(t)$ de la colonne (Sardin et al. 1991). Pour atteindre cet objectif, le volume injecté V_{inj} doit être normalement inférieur à 1% du volume poreux (Baldauf, Knapp 1983). Néanmoins, lorsque les volumes injectés sont de l'ordre de 1 mL pour des concentrations en KNO_3 de 10^{-2} M, le signal conductimétrique est très bruité en raison des faibles quantités. Nous aurions pu alors augmenter la concentration par rapport à celle du fond ionique, cependant des effets de densité sont à craindre, ce qui est pénalisant pour des expériences de traçage des écoulements. Ainsi, le protocole des traçages non réactifs retenu a consisté alors en l'injection principalement de créneaux de 5 mL de soluté correspondant environ à 4% du volume poreux des colonnes.

On travaille pour les percées à des débits variant de 0,1 à 3,0 mL/min, ce qui correspond à des flux darcéens de 0.0051 à 0.15 cm/min (Tableau 22).

Tableau 22 : Correspondance entre débits volumiques et vitesse de Darcy calculés pour la section de la colonne de $19,6 \text{ cm}^2$

Q (mL/min)	q (cm/min)
0,1	0,0051
0,5	0,025
1,0	0,051
3,0	0,15

2.3.2.2. Mesures préliminaires pour le traçage non réactif

2.3.2.2.1. Suivi de la concentration en KNO_3 et contrôle du relargage des colonnes

La colonne Ho2 est conditionnée par injection de KNO_3 à 10^{-4} M pendant $2,5 V_p$ environ. La conductivité de cette solution, mesurée avec la cellule conductimétrique de l'ÄKTAprime en l'injectant dans un court-circuit, varie de 0,009 à 0,014 mS/cm. La variation observée est imputée à la variation de la température de la pièce, même si l'expérimentation est installée dans une salle climatisée (température variant entre 20 et 23 °C) et l'appareil de mesure corrige la conductivité pour être ramené à la température de 25°C. En sortie de colonne, la conductivité est celle observée pour la solution de conditionnement.

Le traceur KNO_3 peut être suivi par conductimétrie ou absorbance dans l'UV. Cependant, c'est l'information conductimétrique issue de la cellule de l'ÄKTAprime qui a été privilégiée pour son signal peu bruité. Un premier traçage a été effectué afin de contrôler la linéarité entre la concentration et la conductivité de la solution. Pour ce faire, un créneau de 5 mL de KNO_3 à 10^{-2} M dans un fond ionique KNO_3 à 10^{-4} M (Figure 51) a été injecté dans la colonne homogène Ho2. Les résultats issus de la mesure de la conductivité de la solution par la cellule de l'ÄKTAprime et de la concentration en nitrate des

fractions en sortie par chromatographie ionique (Dionex, Thermofischer©) assure un bon suivi de l'élution de KNO_3 avec la cellule conductimétrique.

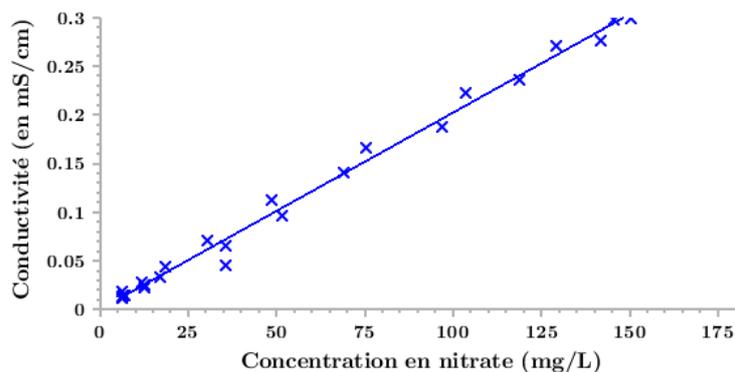


Figure 51 : Concentration en fonction de la conductivité pour les différentes fractions recueillies. La concentration en nitrate est obtenue par chromatographie ionique (DIONEX ICS-2100, Thermo Fisher) – erreur $R^2 = 0,9929$

Le même traçage que précédemment a été effectué afin de contrôler le relargage éventuel d'espèces chimiques par la colonne, permettant de mettre en évidence l'absence de majeurs relargués autres que le potassium issu du traceur et de la solution de conditionnement.

2.3.2.2.2. Suivi de la concentration en $GdCl_3$

Contrairement à l'analyse faite précédemment, pour vérifier le suivi de la concentration par la conductivité de $GdCl_3$, nous avons fait le choix d'injecter dans le court-circuit du système de chromatographie différentes solutions de concentrations connues en $GdCl_3$ dans la gamme de 0,1 M à 10^{-4} M. La conductivité mesurée pour chacune des solutions montre une relation linéaire qui permet ainsi de justifier le suivi des ions uniquement en solution (Figure 52).

Contrairement à KNO_3 , les valeurs théoriques de la conductivité par application de la relation (2.4) pour $GdCl_3$, implique certainement un défaut de l'hypothèse d'un solide ionique totalement dissocié dans le calcul de la conductivité de la solution.

$$\sigma_{GdCl_3} = \lambda_{Gd^{3+}} \cdot [Gd^{3+}] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] \quad (2.4)$$

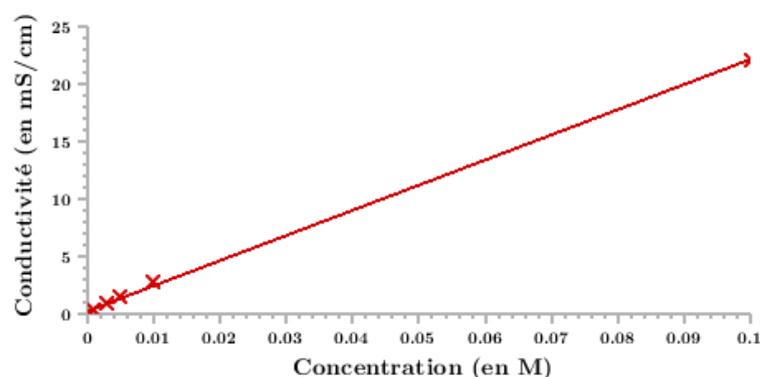


Figure 52 : conductivité de la solution de $GdCl_3$ pour différentes concentrations (les solutions sont préparées par dilution de la solution mère de plus forte concentration) – erreur $R^2 = 0,9993$

2.3.2.3. Paramètres hydrodynamiques descriptifs des courbes de percées

L'analyse des courbes de percée nécessite en amont plusieurs traitements, le premier étant de soustraire le volume mort à l'ensemble des courbes. Pour comparer les percées, celles-ci sont adimensionnées : la concentration en traceur n'est plus exprimée en fonction du temps ou du volume, mais en fonction du nombre de volume de pore P_v en introduisant le temps de séjour théorique moyen $\overline{t_{s,th}}$ dans les colonnes.

$$P_v = \frac{V(t)}{V_p} = \frac{t}{\overline{t_{s,th}}} \quad \text{avec} \quad \overline{t_{s,th}} = \frac{V_p}{Q} \quad \text{et} \quad t = \frac{V}{Q} \quad (2.5)$$

Avec V_p le volume poreux dans la colonne. De même, la concentration en sortie est représentée en rapport de la concentration initiale pour laquelle on retranche la valeur de la concentration du fond ionique C_{min} correspondant à la ligne de base des percées. Pour une espèce X, on a donc :

$$\Delta C_X = \frac{C_X - C_{X,min}}{C_{X,0} - C_{X,min}} \quad (2.6)$$

Pour l'injection des Ag-NPs, on a $C_{X,min} = 0$. Pour le nitrate de potassium, $C_{KNO_3,min} = 10^{-4}$ mol/L. Dans le cas d'espèce ionique suivie par conductivité, on a alors :

$$\Delta C_X = \frac{\sigma_X - \sigma_{X,min}}{\sigma_{X,0} - \sigma_{X,min}} \quad (2.7)$$

Avec σ_X la conductivité électrique de l'espèce X.

Plusieurs descripteurs (moment d'ordre 0 à 2) permettent de caractériser les courbes de percée. Le bilan de masse BM est obtenu en calculant le moment d'ordre 0, M_0 et en le comparant à la quantité de matière injectée dans la colonne :

$$M_0 = \int_0^\infty C(t)dt \quad \text{et} \quad BM = \frac{M_0}{C_0 \cdot t_{inj}} \quad (2.8)$$

Le temps d'injection t_{inj} correspond au volume d'injection V_{inj} . Le temps de séjour moyen \bar{t} correspond mathématiquement au moment réduit d'ordre 1, m_1 , on peut lui associer, le volume de pore moyen $P_{v,\bar{t}}$, visité par les solutés.

$$\bar{t} = m_1 = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty C(t)t dt \quad \text{ou} \quad P_{v,\bar{t}} = \frac{\bar{t}}{t_{th}} \quad (2.9)$$

Le moment centré d'ordre 2, m_2 indique la dispersion autour de la moyenne, soit la variance σ :

$$\sigma^2 = m_2 = \frac{1}{M_0} \int_0^\infty C(t)(t - m_1)^2 dt \quad (2.10)$$

D'autres descripteurs peuvent être utilisés comme le temps au maximum du pic t_{max} et l'étalement des pics correspondant à la taille de pic à mi-hauteur.

2.4. Cartographie des champs de concentration par IRM

Les courbes de percée représentent la réponse à l'injection des solutés dans les colonnes. Le système reste alors une boîte noire que l'IRM permet d'ouvrir. Afin de connaître les possibilités qu'offrent la méthode, il est nécessaire de connaître les principes de base de la mesure.

2.4.1. Principe de la RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) exploite la levée de la dégénérescence des états quantiques des spins nucléaires (lorsqu'ils sont non nuls) se trouvant au même niveau d'énergie. Comme le noyau de l'hydrogène ^1H possède un moment magnétique de spin $\frac{1}{2}$, la RMN est possible sur cet élément et permet donc que l'eau soit repérée à l'IRM par exemple.

La levée de dégénérescence du niveau d'énergie du noyau est réalisée par l'application d'un champs magnétique homogène et constant \vec{B}_0 . Cette perturbation magnétique implique une séparation des niveaux d'énergie et permet au noyau d'adopter deux états d'énergie. Ces deux niveaux sont dits parallèles et antiparallèles au champ magnétique appliqué. L'agitation thermique permet l'accès de certains noyaux à un état antiparallèle (cf. Figure 53).

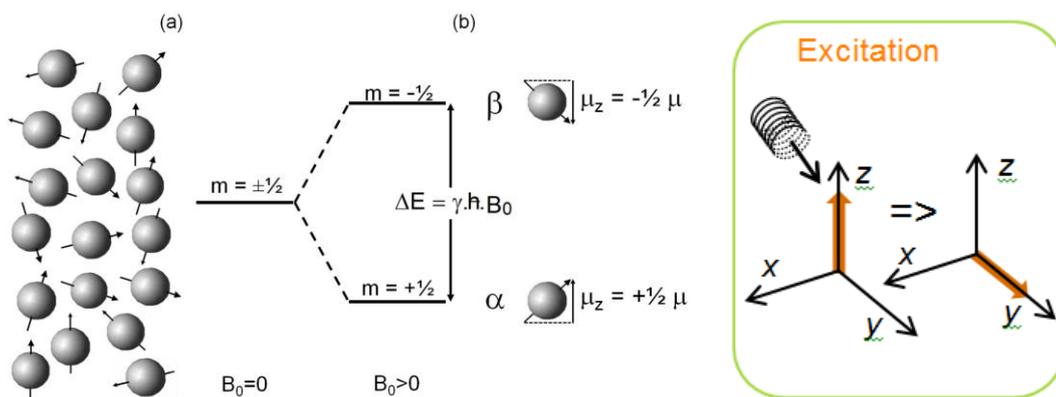


Figure 53 : vue "classique" et énergétique du comportement des moments magnétiques nucléaires sans (a) et avec champ B_0 (b) (illustration empruntée du cours d'introduction à l'IRM de Serge AKOKA – Université de Nantes).

Néanmoins, le nombre de noyaux parallèles étant légèrement supérieur à celui des noyaux antiparallèles, la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires est alors non nulle et dirigée dans la direction du champ \vec{B}_0 . Une excitation magnétique \vec{B}_1 , à 90° ou 180° au champ \vec{B}_0 et dont l'énergie correspond à la différence de celle des états, permet l'accès des noyaux parallèles à l'état antiparallèle : c'est le principe de la résonance entre deux états quantiques. Si le temps de l'impulsion est assez long, l'ensemble des spins nucléaires est à l'état antiparallèle et le moment magnétique nucléaire global \vec{M} est alors opposé au sens du champ \vec{B}_0 (Kastler, Vetter 2011).

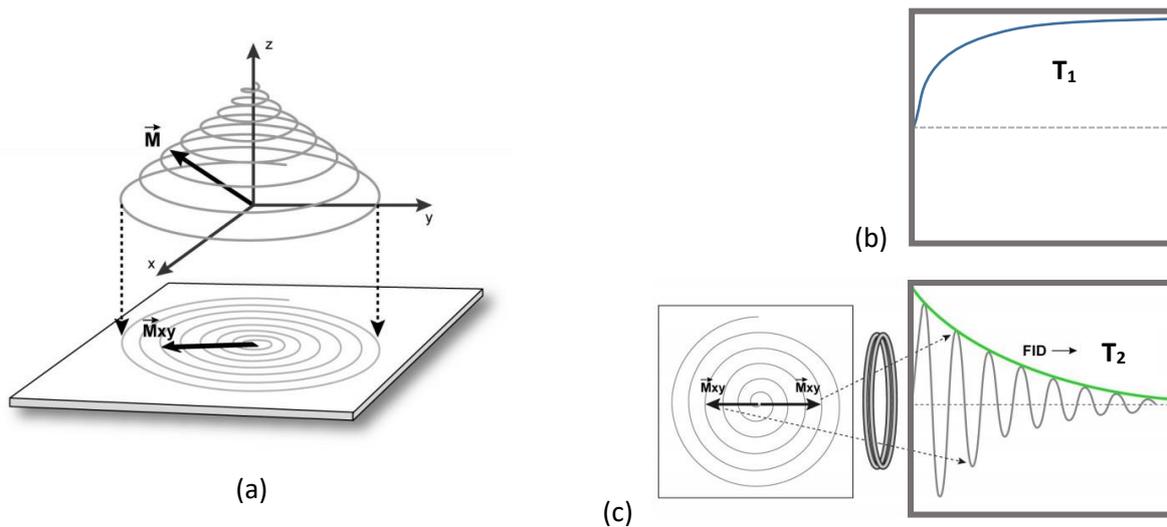


Figure 54 : (a) précession de l'aimantation autour de l'axe z au cours du temps et représentation de sa composante selon z (b) et selon le plan perpendiculaire (c) avec les temps de relaxation correspondant (illustration modifiée issue de (Kastler, Vetter 2011))

Après l'excitation, le moment magnétique retrouve sa position d'équilibre par un mouvement de précession autour de l'axe du champ. Ce retour à l'aimantation initiale est caractérisé par la baisse rapide de la composante transversale et la repousse de la composante longitudinale. La relaxation longitudinale correspond à la repousse de \vec{M} sur un axe parallèle à \vec{B}_0 suite au retour des spins à l'équilibre. Le temps caractéristique de la repousse est appelé temps de relaxation T_1 . La relaxation transversale correspond au déphasage des spins suite à l'arrêt de l'impulsion et à la disparition de l'aimantation dans le plan (xOy). Ce phénomène est rapide et le temps caractéristique est appelé temps de relaxation T_2 .

Le retour à la position d'équilibre du vecteur d'aimantation est appelé signal de précession libre (Free Induction Decay, FID). Si le champ magnétique \vec{B}_0 de l'aimant était parfaitement homogène nous observerions comme signal FID, une sinusoïde amortie par une exponentielle décroissante de temps caractéristique T_2 . En raison des inhomogénéités d'origine moléculaire du champ magnétique responsable de la relaxation T_2 , et des inhomogénéités d'origine instrumentale propres à \vec{B}_0 , le déphasage des spins est plus rapide et le signal FID décroît plus rapidement selon une exponentielle associée à un temps caractéristique T_2^* . Ce signal associé au FID est mesuré par la bobine réceptrice fixe placée dans l'axe (xOy) et transformé en signal électrique mesurable.

2.4.2. Mesure des temps de relaxation : notion d'écho

Dans une expérience de RMN, la procédure pour mesurer les temps de relaxation des moments magnétiques est dépendante des instruments expérimentaux. Cependant, dans chaque expérimentation, l'échantillon est placé dans un champ magnétique homogène \vec{B}_0 pour lever la dégénérescence des niveaux énergétiques des spins magnétiques nucléaires étudiés. Une autre bobine (ou résonateur), placée dans le plan perpendiculaire au champ \vec{B}_0 permet à la fois de produire les impulsions radio-fréquence, et de détecter le signal de réponse du système à la perturbation.

Selon Oz, le champ \vec{B}_0 est très élevé de façon à masquer les faibles variations de champ magnétique lié à l'aimantation M_z , on ne peut alors obtenir directement le temps de repousse T_1 . Au contraire, le signal ne peut être mesuré que dans le plan (xOy), perpendiculaire à \vec{B}_0 , où se trouve l'antenne réceptrice. Comme indiqué précédemment, on accède alors à la mesure de la décroissance rapide de l'aimantation transversale M_{xy} en T_2^* . Le vrai temps de relaxation T_2 est lié à l'interaction des spins entre eux. Pour mesurer ce temps, on utilise le principe de l'écho de spins.

Les inhomogénéités propres du champ \vec{B}_0 sont constantes. Par l'application d'une impulsion de 180° il est possible de s'affranchir des déphasages induits par \vec{B}_0 . La procédure se décompose alors en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, une impulsion excitatrice à 90° du champ \vec{B}_0 est appliquée à l'échantillon. Les spins sont en phase et l'aimantation transversale est maximale. Puis il y a précession avec décroissance de l'aimantation transversale M_{xy} selon une décroissance en T_2^* (FID).

Dans un second temps, une impulsion à 180° est appliquée au bout d'un temps $t=TE/2$. Elle inverse les déphasages (image en miroir) sans modifier le sens de rotation. Au bout d'un nouveau temps $TE/2$ depuis cette nouvelle impulsion, les spins sont rephasés, le signal apparait sous forme d'écho et il peut être mesuré. Ce vecteur M_{xy} est plus petit que le précédent : on a supprimé les déphasages constants, propres aux inhomogénéités de \vec{B}_0 , mais pas ceux liés à la relaxation spin-spin. On accède ainsi au vrai du temps de relaxation T_2 (Figure 55).

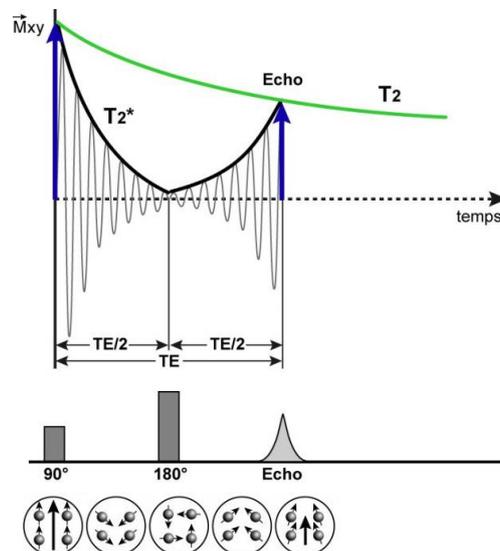


Figure 55 : principe d'un écho dans une expérience IRM avec la mise en évidence du rephasage de spin au bout du temps TE (illustration modifiée issue de (Kastler, Vetter 2011))

Enfin, les spins se déphasent de nouveau et il y a décroissance de l'aimantation M_{xy} . On répète le cycle d'impulsion 90° puis 180° autant de fois que l'on désire de points de mesure. TE correspond au temps de mesure et le T_R au temps séparant 2 impulsions de 90° . Ce paramètre "temps de répétition" ou "temps de repousse" T_R détermine le temps d'attente entre les séquences.

Le mode multi-écho est mis à profit dans les appareils comme le Minispec MQ20 ND-Series de Bruker afin de mesurer le temps de relaxation T_2 de l'eau dans différentes conditions.

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) utilise les principes de la RMN couplée à l'application de différents gradients de champ magnétique pour le codage de l'espace afin d'obtenir une information spatialisée. En IRM, la mesure des temps de relaxation peut être ainsi réalisée dans les 3 dimensions de l'échantillon. Le contraste de l'image est alors donné par la différence des valeurs des temps de relaxation (ce contraste peut aussi être accentué par des différences locales d'intensité du signal).

2.4.3. Influence de l'environnement sur les temps de relaxation : choix du traceur $GdCl_3$

Les temps de relaxation T_1 et T_2 respectifs de la composante longitudinale et transversale sont tous les deux représentatifs de l'environnement du proton. L'environnement physique (eau en contact avec une surface d'un autre matériau) et l'environnement chimique peuvent être tous deux responsables de la variabilité de la valeur des temps de relaxation (Tableau 26).

Tableau 23 : temps de relaxation du proton mesuré au minispec® (Bruker) à 20 MHz

Condition	T_2 en ms
Eau	2213
Eau avec du sable	1819

A l'IRM, un environnement paramagnétique aura un effet sur la relaxation des protons en entraînant une diminution des temps de relaxation. On appelle, les agents paramagnétiques, des "agents de contraste". La perturbation du signal est reliée à la notion de relaxivité R_x , représentant l'importance de la perturbation en fonction de la concentration d'espèces paramagnétiques C :

$$\frac{1}{T_{1 \text{ ou } 2}(C)} = \frac{1}{T_{1 \text{ ou } 2, \text{ libre}}} + R_x \cdot C \quad (2.11)$$

Où $T_{2, \text{ libre}} = 2,2$ s correspondant au temps de relaxation du proton de l'eau pure. Une relation linéaire existe donc entre $1/T_2 - 1/T_{2, \text{ libre}}$ (Figure 56).

On a orienté ainsi le choix du traceur vers $GdCl_3$ pour les expérimentations en IRM. En effet, l'ion Gd^{3+} paramagnétique, avec ses 7 électrons célibataires, est un agent de contraste efficace car il modifie les temps de relaxation T_1 et T_2 du proton de l'eau et donc améliore les contrastes des images.

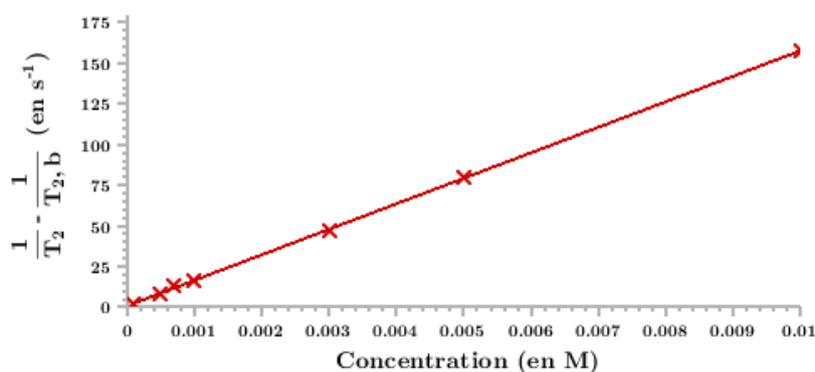


Figure 56 : linéarité entre la concentration en $GdCl_3$ et $1/T_2 - 1/T_{2, \text{ libre}}$, avec $R^2 = 0,997$

2.4.4. Dispositif d'analyse pour l'IRM et séquence d'acquisition des images

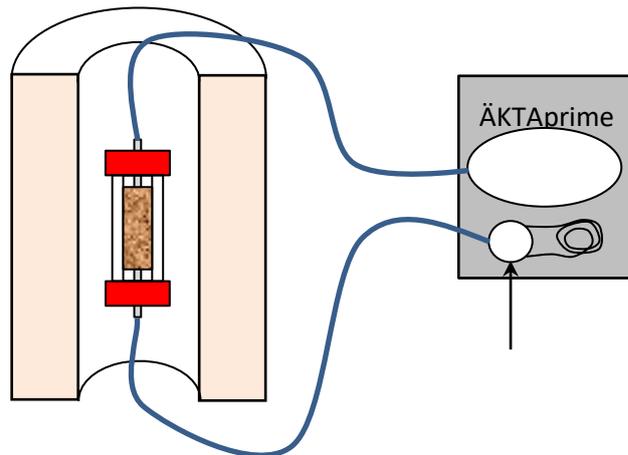


Figure 57 : schéma du dispositif d'analyse utilisé pour réaliser les profils de concentration avec l'IRM

Des colonnes spécifiques ont donc été réalisées pour l'imagerie IRM. Les colonnes ont été placées au centre du dispositif (Figure 57). Afin de permettre une certaine distance entre le dispositif d'injection (ÄKTAprime ayant des éléments en métal), les tubes capillaires en entrée et sortie de colonne ont été ajustés et rallongés. 10 m de « peek tubing » en entrée et 10 m en sortie ont été nécessaires impliquant un volume mort V_m , estimé à 8 mL. L'appareil de chromatographie utilisé est un ÄKTAprime de première génération dont la pompe a été remplacée par une pompe péristaltique calibrée avant l'expérimentation, mais permettant les mêmes programmes d'injection que l'ÄKTAprime plus.

Les images sont acquises lors de l'élution du traceur paramagnétique, par une séquence Multi-Slide Multi-Echo (MSME). Elle consiste en la réalisation d'écho de spin et d'un gradient de phase. Dans tous les cas, les observations ont été réalisées en mode 2D impliquant l'intégration du signal selon l'épaisseur de la tranche d'observation. Les premiers essais, en colonne homogène ont consisté en l'intégration du signal selon toute l'épaisseur de la colonne afin d'obtenir des images faiblement bruitées. Pour les essais en colonne hétérogène, l'acquisition du signal est réalisée selon une tranche de 6 mm contenant le macropore et la matrice poreuse de la colonne (cf. Figure 58).

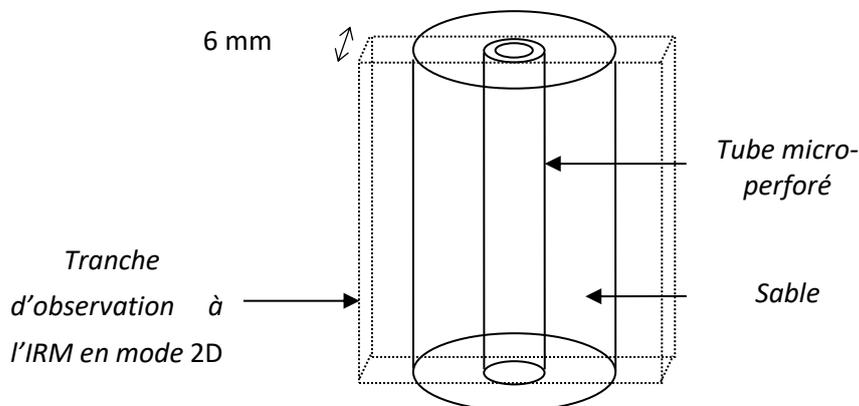


Figure 58 : schéma de la tranche d'une colonne macroporeuse observée

Pour chaque pixel de l'image et pour un écho, le signal est pondéré en T_2 . Si T_R est plus petit que $5xT_1$, le signal est également pondéré en T_1 . Nous avons fait ce choix pour diminuer le temps d'acquisition permettant d'obtenir plusieurs images IRM pour chaque injection. L'intensité du signal s'exprime sous la forme de l'équation :

$$S_{echo} = S_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right] \exp\left(-\frac{T_E}{T_2}\right) \quad (2.12)$$

Avec S_0 le maximum d'intensité du signal. Pour un pixel de l'image définitive, le signal correspond à la somme des signaux de chaque écho et l'on a :

$$S = \frac{1}{n_e} \sum_{n=1}^{n_e} S_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right] \exp\left(-\frac{n \cdot T_E}{T_2}\right) \quad (2.13)$$

Le temps très court de la relaxation du proton de l'eau en présence du Gd^{3+} a une conséquence importante sur le contraste. Comme le montre la Figure 59, il n'y a pas de relation linéaire entre la concentration et le signal, les images issues des séquences IRM réalisées fournissent alors une information qualitative. De plus, on peut prévoir une extinction du signal pour des concentrations autour de $10^{-2}M$ en Gd : cela se traduit par des pixels noirs sur les images obtenues en contraste noir et blanc.

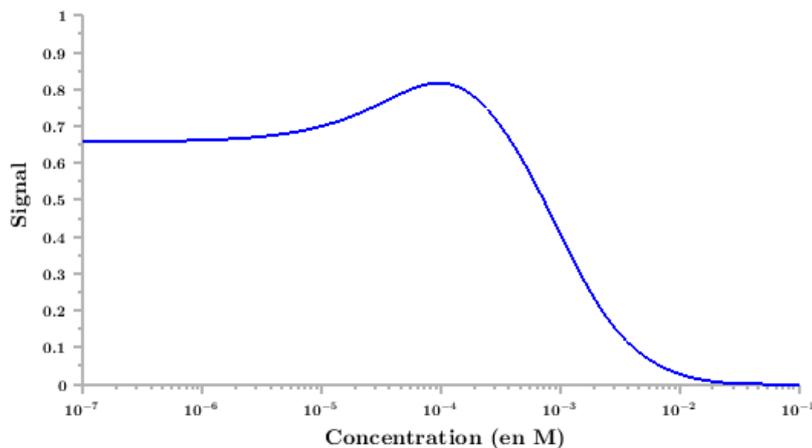


Figure 59 : mise en évidence de la non linéarité entre le signal et la concentration

2.5. Modélisation numérique 2D/3D

La modélisation numérique des écoulements et des transferts de matière nous a interrogé sur l'emploi d'outils plus ou moins complexes à mettre en œuvre. Nous avons confronté trois modèles physiques :

- un modèle analytique (explicité dans le chapitre 3) ;
- un modèle 1D : le modèle à double perméabilité explicité dans 1.4.3.2 et dont les calculs sont réalisés grâce à Hydrus 1D ;
- un modèle 2D/3D aux éléments finis.

Au final, c'est le dernier modèle qui a donné le plus de satisfaction car il permet de reprendre en détail la géométrie du système. Dans ce modèle, la physique des écoulements et celle du transport de la matière dans les colonnes ont été modélisées en utilisant le logiciel COMSOL multiphysics®.

2.5.1. Géométrie du système

Les colonnes étant cylindriques, nous avons fait le choix de travailler sur un modèle axisymétrique permettant de réduire considérablement les temps de calculs. Nous avons représenté en détail les dispositifs d'entrée et de sortie des colonnes, car comme nous le verrons dans le Chapitre 3, les conditions aux extrémités de la colonne influencent grandement la réponse du système. Les pistons que possèdent les colonnes XK50 ont une forme légèrement en entonnoir comme le montre la Figure 60. Ainsi la section d'entrée du liquide ne couvre pas toute la section du poreux, avec un diamètre interne total de l'entonnoir de 44,5 mm contre les 50 mm de diamètre interne de la colonne.

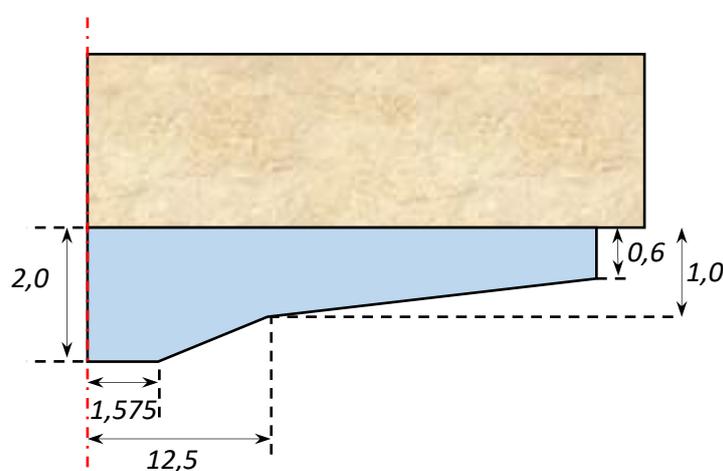


Figure 60 : cotes internes (en mm) d'un piston en entrée de colonne (axe de symétrie représenté en rouge)

Sur ce piston repose un filtre d'entrée en nylon avec une porosité de 10 μm . Dans le cas des colonnes macroporeuses, le macropore a été représenté comme un vide présent dans le système, permettant un écoulement laminaire en conditions saturées. Les parois du macropore, correspondant au tube microperforé, n'ont pas été représentées dans le modèle par souci de temps de calcul mais également car une représentation axisymétrique ne permettrait pas de représenter les perforations périodiques du tube (on ne pourrait avoir au mieux qu'un ensemble de tores). On a associé donc au tube (parois du macropore) les mêmes propriétés que le sable ce qui nous semble suffisant en première approximation (cf. Chapitre 3).

La hauteur du lit du matériau poreux est la même que celle du modèle physique, c'est-à-dire 15 cm. Le logiciel effectue un maillage en fonction de la géométrie du système (Figure 61) avec 6 niveaux de finesse du maillage, de grossier à extra fin. L'option choisie n'est pas anodine car la réponse simulée est fonction du nombre de mailles. Il faut alors choisir le niveau de finesse à partir duquel la solution numérique reste quasiment invariante. La solution correspondant au maillage très fin correspond à la solution de référence et on note l'écart de chaque simulation à cette solution. Cela permet de déterminer une valeur requise en terme de finesse de maillage. On choisit alors le niveau de finesse à

partir duquel la solution numérique reste quasiment invariante. Le niveau retenu du maillage est très fin. Il possède, dans ces conditions, 66406 points (ou nœuds) avec 123961 triangles et 764 quadrilatères (Figure 61). On conserve la même géométrie et le même maillage quel que soit le type de colonne, homogène ou hétérogène. La variation entre les deux se fera par une adaptation des propriétés des compartiments dans la géométrie : la géométrie centrale (Figure 62, ②) prend soit les caractéristiques du milieu poreux, soit celui d'un vide parcouru par le solvant aqueux.

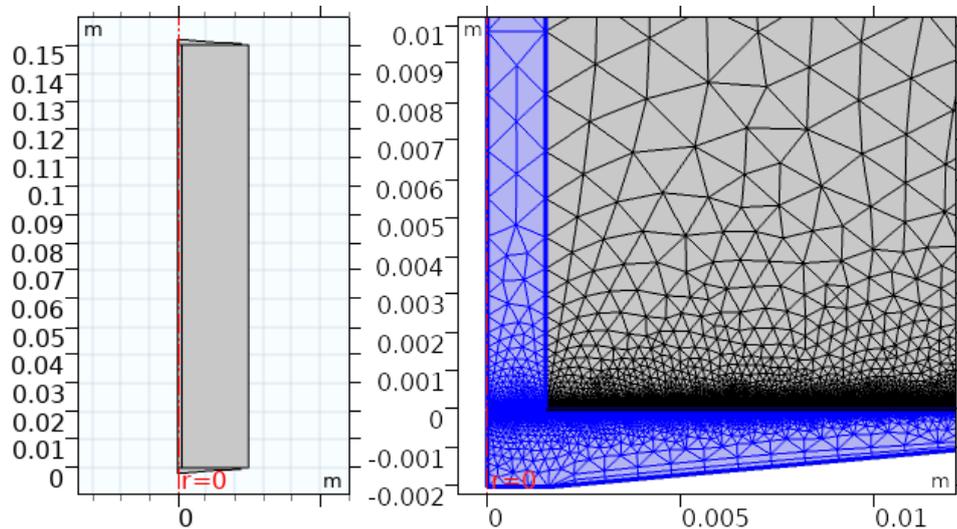


Figure 61 : à gauche, extraction de la géométrie des colonnes sous COMSOL, à droite, mise en évidence de l'adaptation du maillage (zoom sur la partie basse de la colonne, en bleu, les zones d'écoulement libre de l'eau dans la colonne hétérogène)

2.5.2. Lois physiques appliquées dans les différents compartiments

La perméabilité des filtres utilisés en entrée et sortie de colonnes n'est pas négligeable et l'on peut prédire qu'elle aura une action sur les écoulements en régulant potentiellement les échanges entre le compartiment « macropore » et la matrice poreuse. On veillera donc à la prise en compte et à l'estimation correcte de cette perméabilité.

La modélisation des systèmes hétérogènes comporte aussi la complexité suivante. Il faut considérer des équations propres aux deux compartiments : macropore avec écoulement laminaire et saturé et milieux sableux autour avec un écoulement en milieux poreux. Les deux équations doivent être compatibles à l'interface macropore / matrice sableuse. Cependant, l'utilisation d'un modèle mathématique impliquant la présence de ces deux compartiments rend impossible la formulation de conditions aux limites, l'équation de Darcy étant du premier ordre, et celle de Navier-Stokes du second ordre. Ainsi, le modèle de Darcy sera insuffisant et nécessite l'utilisation d'un modèle plus complexe qu'est celui de Brinkman.

Les écoulements au sein des milieux en écoulements laminaires et saturés sont calculés à l'aide des équations de Stokes. Ceux dans le milieu poreux sont obtenus par la résolution de l'équation de Brinkman. Le champ de concentration est calculé par l'équation d'advection diffusion pour le soluté transporté dans le macropore, et par l'équation d'advection-dispersion dans le milieu poreux.

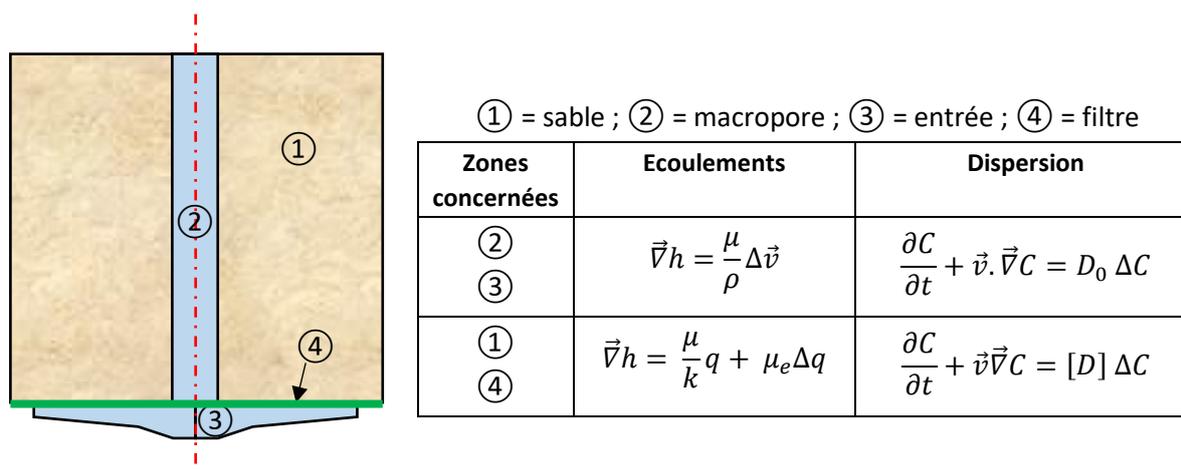


Figure 62 : lois appliquées pour les différents compartiments de la colonne sous COMSOL, exemple de la colonne macroporeuse

Pour le sable, lorsqu'il y a transport réactif de matière, l'équation de dispersion est remplacée par l'équation suivante, permettant la prise en compte de la réactivité par ajout d'une cinétique du premier ordre en $-k_d C$ associé à la disparition du polluant (cf. 1.4.2.2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C = [D] \Delta C - k_d C \quad (2.14)$$

Les conditions aux limites imposées à l'entrée et à la sortie du système sont :

- Pour l'entrée, une condition de débit pour les écoulements,
- Pour la sortie, on impose une condition de pression (la pression atmosphérique)

Sur les parois de la colonne et sur la partie externe, on impose une condition d'écoulement nulle. Pour les solutés, on considère une condition de flux (flux imposé) en entrée et une condition de "gradient nul" en sortie.

2.5.3. Paramètres à renseigner

L'ensemble des paramètres physico-chimiques du système à fixer sont la porosité, la dispersivité, la perméabilité des milieux poreux (sable et filtre) et enfin la diffusion moléculaire des espèces injectées.

2.5.3.1. Paramètres hydrodispersifs : perméabilité et dispersivité

2.5.3.1.1. Perméabilité des filtres et du sable

Les filtres en entrée et en sortie sont composés d'un maillage de fibre en nylon. Dans le modèle numérique, nous avons fait le choix de modéliser ces filtres par un matériau possédant une perméabilité. Pour un ensemble de capillaires cylindriques, la perméabilité équivalente est donnée par (cf. 1.4.1.1) :

$$k = \phi \frac{R^2}{8} \quad (2.15)$$

Où R représente le rayon des capillaires. On peut considérer en première approximation que le filtre est un réseau de trous carrés. Une relation empirique de la perméabilité est calculée en réalisant un protocole numérique, sous COMSOL. Un gradient de pression est appliqué entre l'entrée et la sortie d'un motif. Le logiciel permet de calculer le débit volumique sortant, puis grâce à la relation de Darcy, on en déduit une relation entre la taille de l'arête d'un carré et la perméabilité :

$$k_{\text{filtre}} = \phi \frac{a^2}{28.9} \quad (2.16)$$

Avec a en m. La porosité du filtre est théoriquement de 25% dans le cas d'un motif cubique répété de façon périodique de translation a .

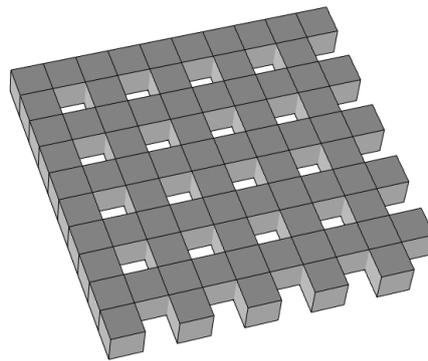


Figure 63 : motif dessiné sous COMSOL pour l'obtention du débit.

En appliquant ce modèle pour approcher la valeur de la perméabilité des filtres de nylons de 10 μm présents dans les pistons des colonnes on trouve une perméabilité d'environ $8,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$.

La perméabilité du sable est quant à elle déterminée en utilisant en premier lieu la relation de Kozeny-Carman (cf. équation (1.24)). Pour un rayon moyen des grains de sable de 1 mm et une porosité de 0,38, la perméabilité est alors de $8,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

2.5.3.1.2. Dispersivité

La dispersivité longitudinale du sable d'Hostun est obtenue grâce à la relation (1.30) qui donne :

$$\lambda = (1,8 \pm 0,4) \cdot \phi \cdot \delta \quad (2.17)$$

Dans le cas d'un diamètre poral moyen d'environ 400 μm on trouve alors une dispersivité d'environ 0,32 à 0,20 mm. La dispersivité transversale est prise à $1/10^{\text{ème}}$ de la valeur de la dispersivité longitudinale. Les valeurs sont ensuite calées avec les données issues des expérimentations.

2.5.3.2. Diffusion moléculaire des traceurs

Le coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce est un paramètre issu de la loi de Fick. Il permet d'estimer l'influence des phénomènes diffusif sur les phénomènes convectifs, et l'évaluation de sa valeur est nécessaire, car il représente également un des paramètres à renseigner dans le modélisateur.

Les valeurs des coefficients de diffusion d'une espèce chimique sont obtenues dans la littérature ou par application de formule théorique. Dans les milieux liquides, l'approche la plus simple est celle mise en évidence par Einstein. C'est en combinant la théorie cinétique moléculaire de la chaleur et celle du mouvement brownien, qu'il a pu mettre en évidence un lien entre le coefficient de diffusion moléculaire et des paramètres physiques telle que le rayon de l'espèce du soluté diffusant et la viscosité du milieu, c'est la loi de Stokes-Einstein (Einstein 1905) :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (\text{A.1})$$

avec k_B la constante de Boltzmann, égale à $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température absolue (K), η la viscosité dynamique et r_h le rayon hydrodynamique de la molécule ou de la particule, encore appelé rayon hydrodynamique. La viscosité dynamique de l'eau à 25°C est de 0,89 mPa.s (IAPWS 2008).

On peut utiliser directement la relation précédente pour déterminer le coefficient de diffusion des nanoparticules, en considérant en première approximation que le rayon hydrodynamique est équivalent au rayon réel moyen annoncé par le constructeur, ce qui donne lieu aux valeurs ci-dessous (Tableau 24).

Tableau 24 : coefficient de diffusion des nanoparticules utilisées

	Coefficient de diffusion (en m^2/s)
Ag-NPs 20 nm	$1,45 \cdot 10^{-11}$
Ag-NPs 60 nm	$8,18 \cdot 10^{-12}$

En revanche dans le cas des ions, une approche électrochimique avec les mobilités ioniques est plus appropriée. La diffusion est donnée par la relation de Nernst-Einstein :

$$u = \frac{D_0 Z e}{k_B T} = \frac{D_0 Z F}{RT} \text{ ou } \lambda_0 = u \cdot F = \frac{D_0 Z e F}{k_B T} \quad (\text{A.2})$$

Avec Z la charge de l'ion, e la charge élémentaire, F la constante de Faraday, u la mobilité ionique mesurée en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, la mesure de la mobilité d'un ion ou de sa conductivité ionique λ_0 permet d'estimer son coefficient de diffusion. Pour plusieurs ions en solution, il faut considérer le coefficient de diffusion global de l'électrolyte qui permet de rendre compte de la diffusion collective des anions et cations présents. En effet, lors de sa diffusion, les deux ions doivent diffuser ensemble à la même vitesse pour ne pas créer de déséquilibre d'électroneutralité. Si l'on envisage le cas d'un soluté ionique complètement dissocié, on a :



Dans le cas d'un électrolyte, à dilution infinie, on a (Clunie et al. 1992):

$$D_{\text{electrolyte}} = \frac{n+m}{n \cdot m} \frac{u_A u_B}{u_A + u_B} \frac{k_B T}{e} = (n+m) \cdot \frac{D_A \cdot D_B}{m \cdot D_A + n \cdot D_B} \quad (\text{A.4})$$

C'est l'équation de Nernst-Hartley. Il est à noter que les coefficients de diffusion sont donnés à dilution infinie. Néanmoins, en première approximation, les conductivités ioniques sont pratiquement indépendantes de la concentration lorsque celle-ci est peu différente de 10^{-2} M (Robinson, Stokes 1965). Dans ces conditions les activités chimiques des espèces peuvent en effet être assimilables à leur concentration.

Tableau 25 : calcul du coefficient de diffusion mutuel pour les espèces ioniques rencontrées

Espèces	Solvant	D_0 ($m^2 \cdot s^{-1}$)	Références	D mutuelle ($m^2 \cdot s^{-1}$)
K ⁺	eau à 25°C	$1,96 \cdot 10^{-9}$	(Yuan-Hui, Gregory 1974)	$D_{KNO_3} = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} = 1,93 \cdot 10^{-9}$
NO ₃ ⁻	eau à 25°C	$1,90 \cdot 10^{-9}$	(Yuan-Hui, Gregory 1974)	
Cl ⁻	eau à 25°C	$2,03 \cdot 10^{-9}$	(Yuan-Hui, Gregory 1974)	$D_{GdCl_3} = \frac{4D_+D_-}{3D_+ + D_-} = 1,24 \cdot 10^{-9}$
Gd ³⁺	eau	$0,57 \cdot 10^{-9}$	(Rafik et al. 2010)	

Chapitre 3. Effet de la macroporosité sur le comportement hydrodynamique

3.1.	TRAÇAGE DES ECOULEMENTS EN COLONNE HOMOGENE	95
3.1.1.	<i>Modélisation analytique des courbes de percée non-réactive et paramètres hydrodispersifs</i>	95
3.1.2.	<i>Percées avec KNO₃</i>	96
3.1.2.1.	<i>Déconvolution et DTS</i>	98
3.1.2.2.	<i>Distribution de la dispersivité intrinsèque</i>	99
3.1.3.	<i>Percées avec GdCl₃ : suivi de l'éluion par IRM</i>	100
3.2.	TRAÇAGE DES ECOULEMENTS EN COLONNE HETEROGENE.....	102
3.2.1.	<i>Percée avec KNO₃</i>	102
3.2.1.1.	<i>Mise en évidence de la bimodalité : injection de créneau</i>	102
3.2.1.2.	<i>Modélisation analytique sans échange et ajustement</i>	104
3.2.1.2.1.	Répartition du flux dans les deux compartiments : réponse de la colonne à un échelon de soluté	106
3.2.1.2.2.	Etude du second pic	107
3.2.1.2.3.	Etude du premier pic.....	107
3.2.1.3.	<i>Modèle à double perméabilité</i>	109
3.2.2.	<i>Percée avec GdCl₃ : mise en défaut des hypothèses sur les écoulements</i>	111
3.2.2.1.	<i>Influence des filtres</i>	111
3.2.2.2.	<i>Injection avec modification des conditions de sortie de colonne</i>	112
3.2.3.	<i>Effet de sortie sur le transport de soluté dans les colonnes macroporeuses</i>	115
3.2.3.1.	<i>Préambule : modélisation sous COMSOL Multiphysics®</i>	115
3.2.3.2.	<i>Article publié</i>	115
3.2.3.3.	<i>Sensibilité des perméabilités sur la modélisation numérique</i>	129
3.3.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	130

La caractérisation du comportement hydrodynamique des systèmes d'étude est un prérequis nécessaire pour comprendre le transport des NPs au sein du milieu poreux. En effet, l'étude des flux et des lignes de courant est nécessaire pour comprendre par la suite quelles sont les zones visitées et à quelle vitesse dans les colonnes macroporées. Ainsi, dans ce chapitre, on étudie le comportement hydrodynamique des colonnes, en réalisant des percées de traceur non réactif et des observations par IRM. L'étude en milieu homogène est nécessaire afin de déterminer plusieurs paramètres hydrodispersifs du sable. Enfin, l'étude en milieu hétérogène, avec la comparaison entre les modèles classiques et les résultats expérimentaux, a permis de rendre compte de l'influence des conditions aux extrémités sur les écoulements dans une colonne macroporeuse. Ce chapitre a fait l'objet d'un article dans le journal Hydrology and Earth System Sciences, article inclus dans le corps du chapitre.

3.1. Traçage des écoulements en colonne homogène

Comme indiqué en introduction, le taux de rétention des nanoparticules dans un milieu poreux peut être déterminé par des expériences d'injection en colonne de matériau poreux, compacté de façon homogène. Ces expérimentations répondent à un certain nombre de règles pour que la colonne se comporte « comme » un sol d'extension semi-infinie. Ainsi, on veut éviter « des effets de bords » comme le transfert préférentiel le long des parois de la colonne, et favoriser une injection sur l'ensemble de la section. Un remplissage soigné de la colonne avec le milieu poreux est souvent un gage de réussite, mais une façon simple de pouvoir apprécier cette réalisation, consiste en l'analyse des courbes de percée de traceurs non réactifs. L'ajustement des courbes à des modèles simples permet de contrôler si les écoulements dans la colonne sont homogènes.

3.1.1. Modélisation analytique des courbes de percée non-réactive et paramètres hydrodispersifs

Dans le cas des colonnes de sol homogène, on peut appliquer le modèle CDE, en supposant négligeable le fractionnement de l'eau en eau mobile et immobile. On peut obtenir une solution analytique de cette équation, moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Dans un premier temps, il faut négliger les effets de bords de la colonne sur l'écoulement. En considérant, un écoulement axial, on peut alors simplifier, en première approximation, l'équation de transport tridimensionnelle par une équation de transport unidimensionnelle. L'équation devient :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + v_p \cdot \frac{\partial C_m}{\partial x} = D_{HD} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad \text{ou} \quad D_{HD} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_2^2} = \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad \text{avec} \quad x_2 = x - v_p t \quad (3.1)$$

La solution analytique la plus connue à cette équation correspond au cas d'un milieu infini soumis à un champ de vitesse constante v_p selon l'axe des x , sur lequel on dépose une quantité de soluté n_0 sur une section S perpendiculaire à cet axe à l'instant $t = 0$, en $x = 0$ (Villiermaux 1993). Alors la solution sera du type :

$$C_{poreux}(t) = \frac{n_0}{S\sqrt{4\pi D_{HD}t}} \exp\left[-\frac{(L - v_p t)^2}{4D_{HD}t}\right] \quad (3.2)$$

Cette solution s'approche de la solution réelle du modèle CDE dans les colonnes homogènes, dans la mesure où le volume d'injection V_{inj} représente moins de 5% du volume poreux de la colonne (on peut considérer l'injection quasi instantannée) et que le transport est avant tout réalisé selon l'axe de la colonne.

On peut obtenir les paramètres hydro-dispersifs de deux façons.

La première s'obtient en calculant les moments d'ordre 0, 1 et 2 (2.3.2.3) en réalisant une intégration numérique des courbes de percée. Le calcul analytique des moments sur la solution (3.2) permet un accès direct à la vitesse de pore ou la dispersivité du milieu (Bello et al. 1994 ; Molytaner, Wills 1987) :

$$M_0 = \frac{n_0}{Sv_p} ; m_1 = \frac{L}{v_p} + \frac{2D_{HD}}{v_p^2} ; m_2 = \frac{2D_{HD}}{v_p^3}L + \frac{8D_{HD}^2}{v_p^4} \quad (3.3)$$

Les expressions précédentes permettent d'en déduire la vitesse de pore et le coefficient de dispersion du milieu :

$$\frac{L}{v_p} = \frac{m_1}{2} \left(3 - \sqrt{1 + \frac{4 \cdot m_2}{m_1^2}} \right) \text{ et } D_{HD} = \frac{1}{2} v_p^2 \left(m_1 - \frac{L}{v_p} \right) \quad (3.4)$$

Il faut souligner que le calcul des paramètres D_{HD} ou v_p par la méthode des moments est fonction du choix des bornes d'intégration de l'intégrale de temps.

Pour s'affranchir de l'importance de ces bornes, une seconde façon d'obtenir les paramètres consiste donc à modifier ceux obtenues par la méthode des moments – équations (3.3) et (3.4) – en approchant la solution (3.2) à la courbes expérimentales par la méthode des moindres carrés. On cherche donc à minimiser la somme des résidus $S(D_{HD}, v_p)$ par variation des paramètres autour de la valeur donnée par la méthode des moments. Cette somme de résidus est donnée par :

$$S(D_{HD}, v_p) = \sum_{i=1}^N \left(C_{exp,i} - C_{poreux}(t_i; D_{HD}, v_p) \right)^2 \quad (3.5)$$

Avec N le nombre de points acquis de la concentration expérimentale C_{exp} . Afin de limiter les combinaisons (D_{HD}, v_p) , on calcule la vitesse de pore v_p à partir du maximum de la courbe de percée sachant que le maximum de la dérivée de la solution (3.2) est donnée par :

$$V(t_{max}) = Q \frac{D_{HD}}{v_p^2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{v_p L}{D_{HD}} \right)^2} - 1 \right] \begin{matrix} \left(\frac{v_p L}{D_{HD}} \right)^2 \gg 1 \\ \approx \end{matrix} Q \frac{L}{v_p} \quad (3.6)$$

La valeur de la dispersivité expérimentale est alors obtenue en calculant le rapport D_{HD}/v_p obtenu par ajustement du modèle sur les données observées. On peut comparer la valeur v_p obtenue par la méthode des moindres carrés avec la valeur théorique issue de l'expression suivante :

$$v_{p,th} = \frac{Q}{\phi S} \quad (3.7)$$

Où ϕ est la porosité du milieu et S la section de la colonne.

3.1.2. Percées avec KNO_3

Afin d'évaluer la reproductibilité et la répétabilité des expérimentations, pour chacune des colonnes homogènes Ho1 à Ho8, des créneaux de 5 mL de KNO_3 à 10^{-2} M ont été réalisés à trois débits : 0,5 ; 1 et 3 mL/min.

Les bilans de matière et le calcul des paramètres hydrodispersifs de l'ensemble des courbes de percée (Figure 64) sont référencés dans l'Annexe H. Les bilans de matière (Annexe H) indiquent qu'il n'y a pas de perte de KNO_3 par adsorption dans la colonne. Les résultats de ces bilans – souvent

supérieurs à 100% – sont liés aux erreurs de linéarité entre la concentration et la conductivité ou du moins à une variation de la pente en cours d'expérience, liés aux conditions de température, notamment.

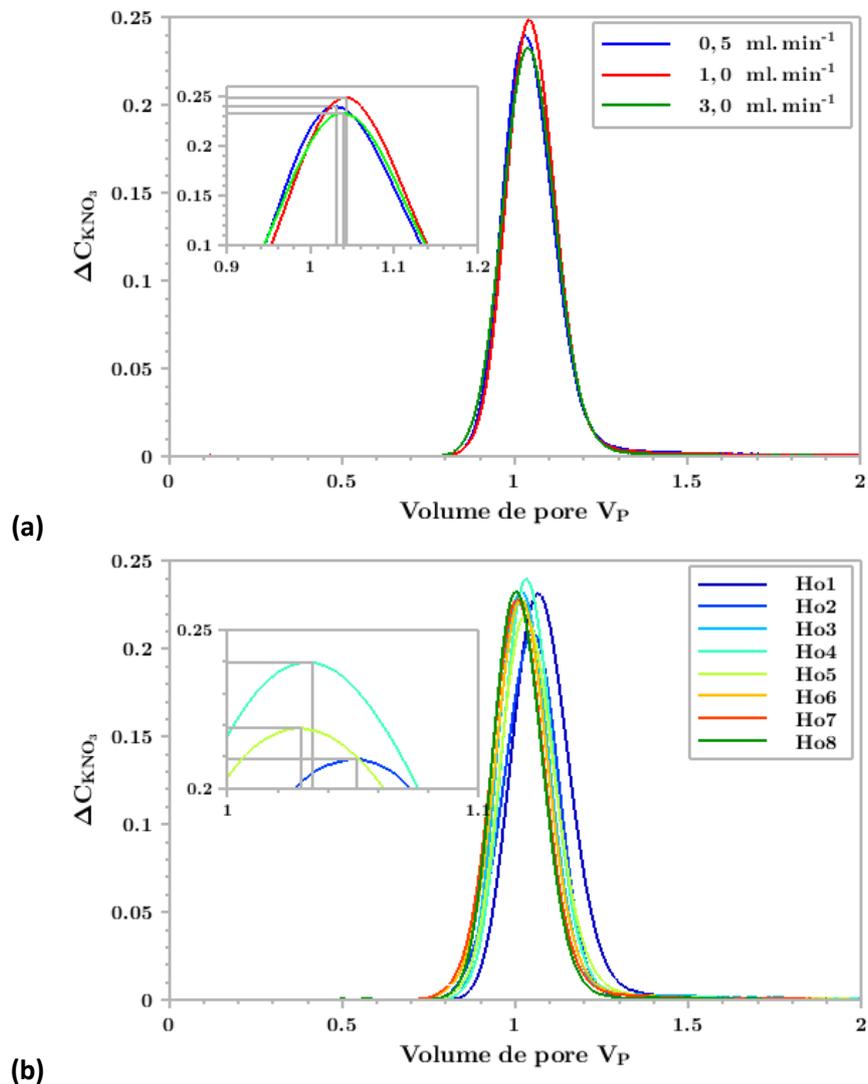


Figure 64 : a/ Percées avec KNO_3 pour la colonne Ho4, à différents débits, chaque courbe représente la moyenne des 3 réplicats effectués pour un débit donné, b/ Percées avec KNO_3 pour les colonnes Ho1 à Ho8 chaque courbe représente la moyenne des percées quels que soient les débits

Les vitesses de pore (Annexe H) sont cohérentes tout en remarquant que l'erreur relative à la vitesse théorique augmente avec la valeur du débit. Le maximum du pic des courbes de percée montre en revanche toujours du retard (Figure 64) : le volume d'eau exploré par le traceur V_0 est donc plus grand que le volume poreux V_P (Tableau 26). Pour la colonne Ho2, correspondant chronologiquement au premier essai effectué, la différence entre V_0 et V_P est la plus forte. Lors de la mise en charge de cette colonne, la cellule de contre-pression installée après la cellule UV a été responsable du déplacement du piston supérieur laissant un film d'eau se former au-dessus du lit de sable, ce qui explique le décalage en volume et donc le retard plus important. Cette cellule a été retirée par la suite pour éviter ce phénomène.

Tableau 26 : comparaison entre les volumes calculés pour chaque colonne et le volume moyen visité par le traceur, V_0

Label	Ho1	Ho2	Ho3	Ho4	Ho5	Ho6	Ho7	Ho8
V_p	116,0	123,2	117,4	118,0	119,5	116,9	118,1	122,6
V_0	119,8	129,5	119,7	121,9	123	118,9	118,9	123

Pour les autres colonnes, ces différences peuvent être imputées à une mauvaise évaluation du volume mort, mais il faut aussi considérer l'épaisseur du créneau de 5mL qui ajoute une incertitude, l'origine étant prise au début de l'injection du créneau (Figure 65) : on atteint ainsi les limites du rapprochement du créneau d'impulsion de Dirac.

3.1.2.1. Déconvolution et DTS

Afin d'évaluer l'erreur liée à une injection de type créneau, on a réalisé la déconvolution du signal de sortie par le signal d'entrée afin d'obtenir la réponse intrinsèque de la colonne homogène. On rappelle que cette réponse correspond à la fonction « densité de temps de séjour » DTS, $E(t)$.

En effet, le signal de sortie est donnée par la convolution du signal d'entrée par la DTS de la colonne homogène (Villiermaux 1993) :

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t') \cdot E(t - t') dt' \quad (3.8)$$

Avec $C_{out}(t)$ est la concentration en sortie et $C_{in}(t)$, celle mesurée en entrée. Ce qui donne dans l'espace de Laplace :

$$\hat{C}_{out}(p) = \hat{C}_{in}(p) * \hat{E}(p) \quad (3.9)$$

On obtient alors la DTS par déconvolution du signal de sortie par le signal d'entrée. La déconvolution numérique permet d'obtenir dans le cas de la colonne Ho4, la DTS fortement bruitée (Figure 65). La dispersivité de la DTS, calculée par la méthode du paragraphe 3.1.1 pour l'essai avec un débit de 1 mL/min sur un seul des trois réplicats est de 0,333 mm à comparer avec la valeur de 0,340 mm calculé sur la concentration de sortie. Le maximum de la DTS est obtenu à 119 mL contrairement au 121,9 mL obtenu pour la concentration de sortie. Pour la colonne Ho4, la réalisation des calculs des paramètres hydrodispersifs sur la concentration de sortie génère alors une erreur de 2 à 3 % par rapport à un calcul réalisé sur la DTS, ce qui est donc acceptable.

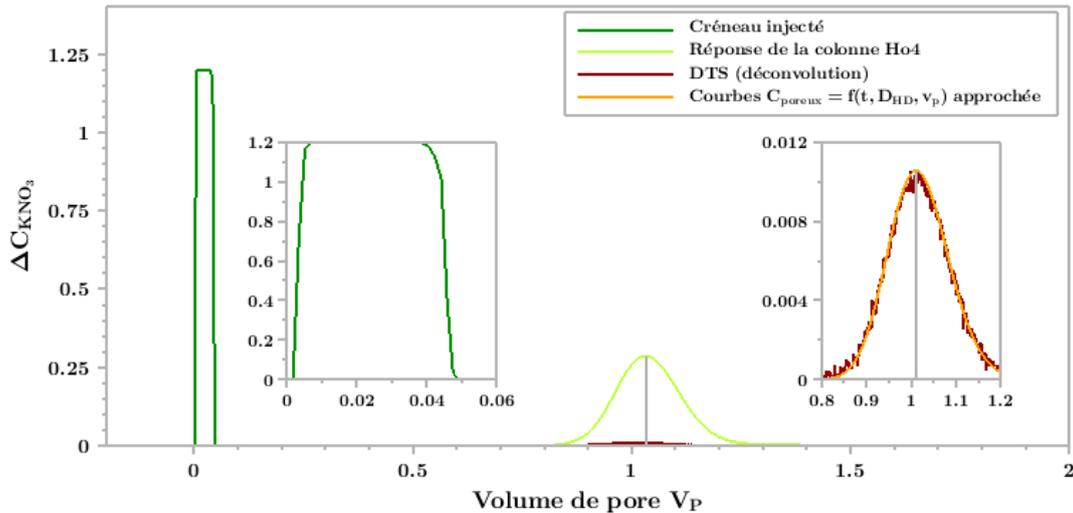


Figure 65 : exemple pour la colonne Ho4 de la forme du créneau injectée, de la réponse de la colonne et de la déconvolution numérique

En raison de la différence entre le volume poreux et le volume visité par le traceur, pour les injections de traceurs réactifs en colonne homogène (cf. Chapitre 4), on définit un nouveau volume de pore P'_v :

$$P'_v = \frac{V(t)}{V_0} \quad (3.10)$$

3.1.2.2. Distribution de la dispersivité intrinsèque

Pour la colonne Ho4, les percées montrent que la dispersivité est indépendante du débit – variant de 0,33 à 0,39 mm – tout comme le temps de séjour. Les percées sont répétables pour une même colonne à un même débit sans modification majeure.

Les valeurs obtenues de la dispersivité sont comprises entre 0,33 et 0,46 mm (cf. Figure 66). On peut considérer que l'expérience est répétable et on peut associer au milieu poreux une dispersivité intrinsèque moyenne de $0,387 \pm 0,036$ mm qui est d'un ordre de grandeur assez proche de celui de la taille moyenne des diamètres poraux, soit $\delta_{50} = 400 \mu\text{m}$, ce qui corrobore les éléments théoriques (1.4.2.1).

En conclusion, les percées (Figure 64) montrent une bonne répétabilité à colonne identique avec très peu de différence sur les courbes pour des débits différents. Elles montrent également une bonne répétabilité, ayant des résultats équivalents pour des colonnes différentes, la variabilité des paramètres hydrodispersifs calculés étant négligeable.

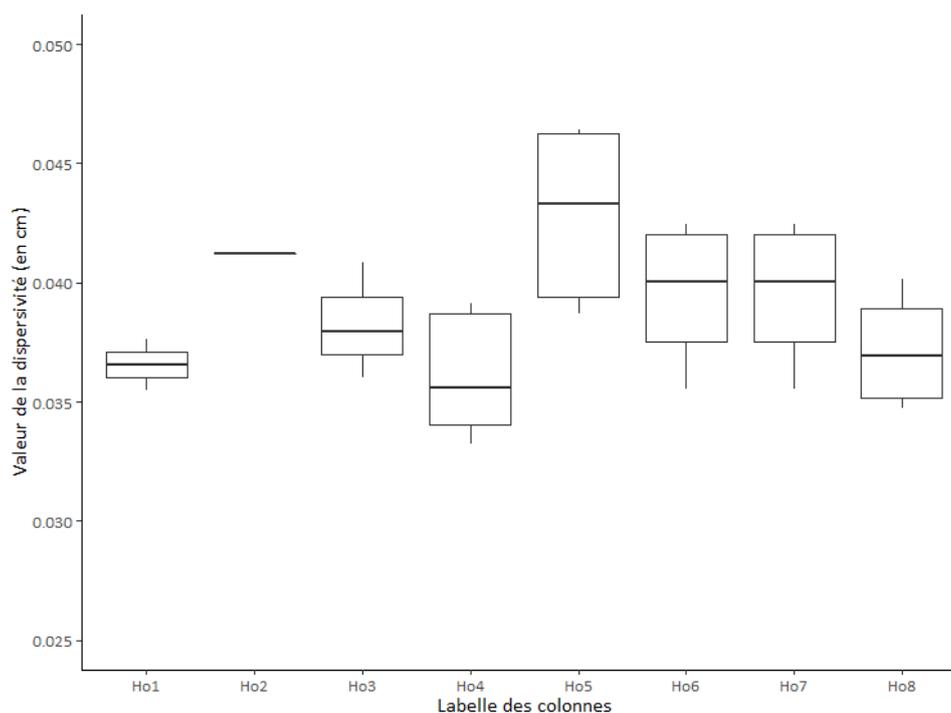


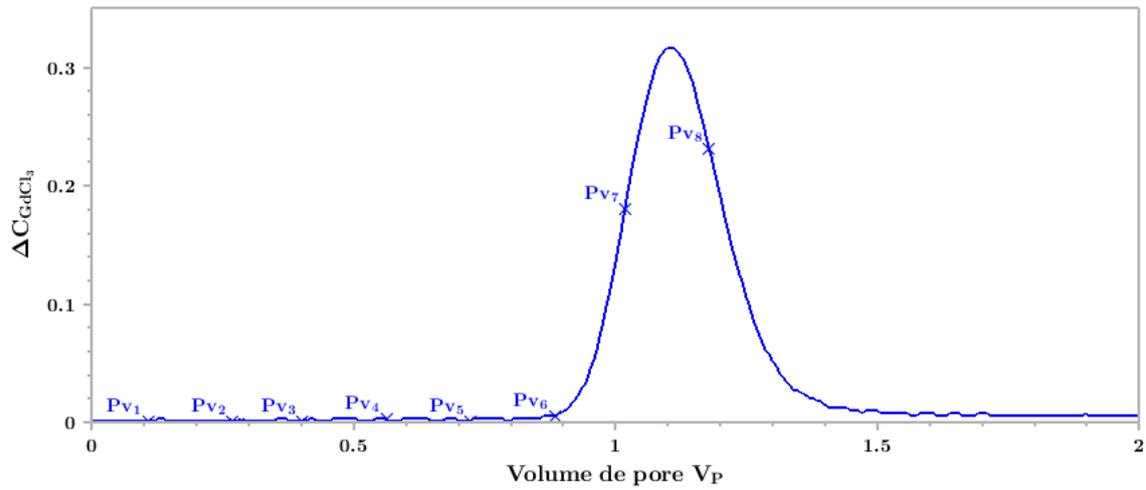
Figure 66 : « boîtes à moustache » des dispersivités pour chacune des colonnes

3.1.3. Percées avec $GdCl_3$: suivi de l'élution par IRM

Afin de contrôler les mécanismes d'injection en entrée de colonne et l'évolution du front de l'éluant dans le milieu poreux, un traçage a été réalisé par IRM. Un volume de 5 mL de $GdCl_3$ 10^{-3} M a été injecté sur un fond de $GdCl_3$ à 10^{-5} M dans la colonne homogène Ho1. Les images IRM sont obtenues en intégrant l'information selon un plan frontal. D'après les images IRM, le traceur pénètre le milieu poreux sur l'ensemble de la section et le front de pénétration a une légère convexité pouvant être expliquée par le dispositif d'injection (l'éluant entre au centre de la colonne et est redistribué sur l'ensemble de la section par l'ensemble d'un filtre grossier et d'un filtre fin de 10 μ m de diamètre). Le front évolue avec une légère déformation en sortie pouvant être expliquée par un léger transport préférentiel le long des parois de la colonne. La vitesse moyenne de l'élution est de 0,35 cm/min à comparer avec la vitesse de pore théorique qui est de 0,41 cm/min pour une porosité de 0,37 (Tableau 27). Cette différence peut s'expliquer par l'emploi de la pompe péristaltique lors des expériences IRM dont le débit délivré peut avoir tendance à dévier lors de l'expérimentation (pompe calibrée une seule fois en amont de l'expérimentation, le débit n'a pas été vérifié lors de l'expérimentation à l'IRM pour des raisons matérielles - absence de balance de précision).

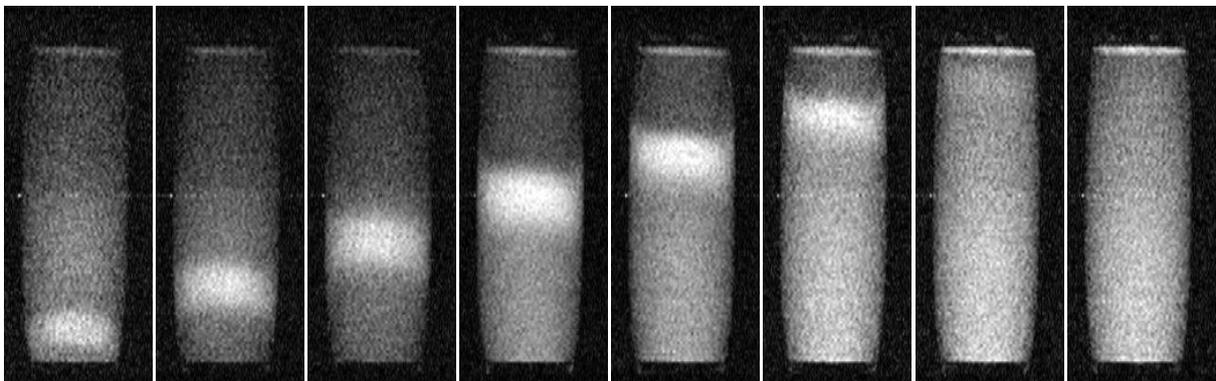
Tableau 27 : extraction des données moyennes des positions des pics issus du profil de contraste. La moyenne est calculée à partir des moments d'ordre 0 et 1 en position.

Profils	$P_{v,1}$	$P_{v,2}$	$P_{v,3}$	$P_{v,4}$	$P_{v,5}$	$P_{v,6}$
Position moyenne du pic (en cm)	2,47	4,37	6,69	8,79	10,68	12,57
Temps (en min)	7,3	13,3	18,3	24,3	30,3	36,3

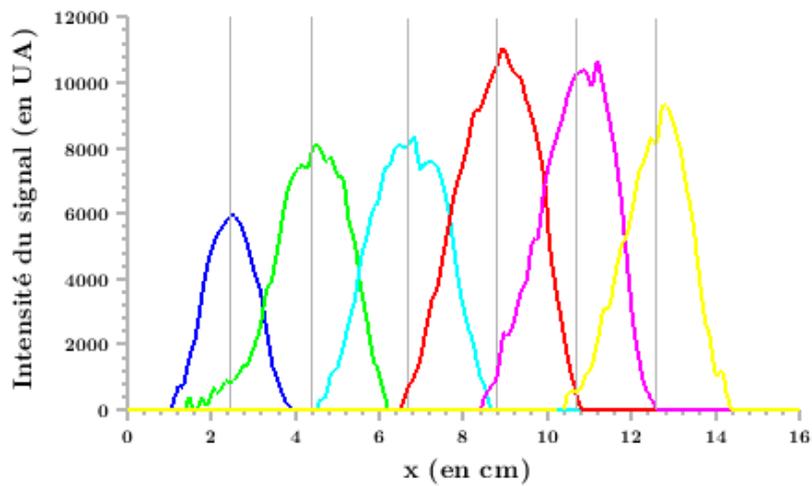


(a)

$P_{v,1}$ $P_{v,2}$ $P_{v,3}$ $P_{v,4}$ $P_{v,5}$ $P_{v,6}$ $P_{v,7}$ $P_{v,8}$



(b)



(c)

Figure 67 : a/ Courbe de percée de $GdCl_3$, les repères $P_{v,i}$ correspondent aux différents moments d'acquisition des images IRM b/ acquisition d'environ 5 minutes c/ représente les profils extraits $P_{v,1}$ à $P_{v,6}$ après nettoyage du fond

3.2. Traçage des écoulements en colonne hétérogène

La caractérisation des écoulements est cette fois-ci réalisée sur les colonnes hétérogènes. Le protocole d'injection de KNO_3 est le même que dans le cas des colonnes homogènes, cependant, chaque injection est précédée d'une stabilisation sur environ $3 V_P$.

A la différence de la colonne homogène, on a étudié les injections selon deux types d'injections : l'injection d'un échelon et celui d'un créneau.

3.2.1. Percée avec KNO_3

3.2.1.1. Mise en évidence de la bimodalité : injection de créneau

Dans un premier temps, des créneaux de 5 mL de KNO_3 10^{-2} M sont injectés dans les colonnes He1 à He4, pour différents débits : 0,1 ; 0,5 ; 1 et 3 mL/min. Les courbes de percée (Figure 68) montrent deux pics : le premier correspond à l'élution du soluté dans le macropore lié à l'écoulement préférentiel et le second à l'élution dans la matrice poreuse.

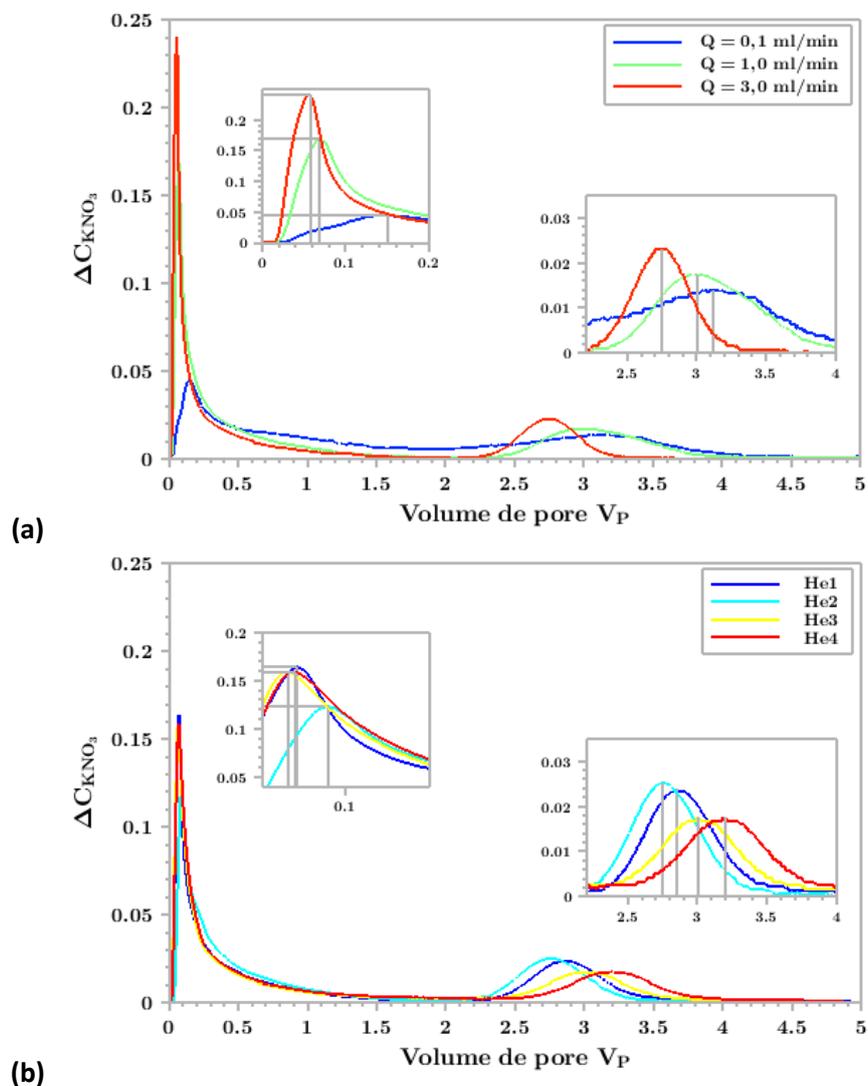


Figure 68 : a/ Percées avec KNO_3 pour la colonne He1, à différents débits b/ Percées avec KNO_3 pour les colonnes He1, He2, He3 et He4, à débit unique de 1 mL/min

Les percées montrent une bonne répétabilité pour une colonne et un même débit donné. Cependant, contrairement à la colonne homogène, pour des débits différents, les percées ne sont pas superposables (Figure 68a), et à débit très faible, la distinction entre les deux pics est plus faible, faisant penser à un échange potentiel entre les deux zones correspondant aux deux pics. Le transfert de masse du soluté entre le macropore et le milieu poreux est conditionné par le processus de diffusion moléculaire à l'interface entre les deux zones macropores et matrices (en cas d'écoulement tangentiel dans le macropore) et de convection en cas d'écoulement transversal à l'interface entre le macropore et la matrice. La nature des écoulements et les lignes de courant sont discutées ci-après.

Les expérimentations ne semblent pas reproductibles dans la mesure où l'intensité des pics est variable et les temps de résidence moyens des seconds pics ne sont pas toujours superposables (Figure 68b). On peut imputer ce défaut à la construction de la colonne avec l'utilisation et le positionnement des tubes microperforés différents entre les manipulations. De plus, les conditions initiales d'injection peuvent varier par l'emplacement du tube, même si un effort est fait pour que celui-ci soit positionné au centre.

Les bilans de masse (Tableau 28) montrent que l'ensemble du soluté a été récupéré lors des percées avec 68% en moyenne de la masse globale pour le premier pic.

Cette étude peut être complétée par la modélisation du premier pic et la détermination des paramètres hydrodispersifs du second pic comparable à des courbes typiques de percées homogènes sauf à très faible débit (Figure 68a).

Tableau 28 : calcul des bilans de matière de solution injectées à C_0 et des paramètres hydrodispersifs

Colonne hétérogène	Q (ml/min)	% relatif Pic 1	Bilan de masse (en %)	Vitesse de pore 2 nd pic (en cm/min)	Dispersivité 2 nd pic (en mm)
Ho1	0,1	59	109	0,004	3,494
Ho1	1	65	112	0,044	0,585
Ho1	1	67	106	0,044	0,549
Ho1	3	70	106	0,127	0,413
Ho2	0,5	64	106	0,023	0,728
Ho2	0,5	66	104	0,023	0,683
Ho2	0,5	63	108	0,023	0,746
Ho2	1	66	114	0,046	0,559
Ho2	1	66	111	0,046	0,603
Ho2	1	66	110	0,046	0,597
Ho2	3	70	105	0,138	0,51
Ho2	3	68	107	0,139	0,505
Ho2	3	69	104	0,139	0,548
Ho3	1	69	115	0,039	0,766
Ho3	3	76	101	0,113	0,492
Ho4	0,5	71	105	0,02	0,662
Ho4	1	71	115	0,04	0,573
Ho4	1	72	107	0,042	0,529
Ho4	3	74	107	0,121	0,463
Ho4	3	72	110	0,125	0,509
Moyenne		68 %	108		0,580

Afin d'affiner cette étude, on va appliquer deux modèles sachant que l'on peut réduire en première approximation le système par l'association de deux compartiments : l'un dans lequel l'eau s'écoule librement, le macropore et le second soumis à un écoulement en milieu poreux. Le choix initial fut alors de travailler sur deux modèles, l'un simplifié sans échange et le second avec échange.

3.2.1.2. Modélisation analytique sans échange et ajustement

Le modèle sans échange repose sur les travaux de modélisation réalisés par Stéphane Batany (Batany 2016). D'après ces travaux, les échanges entre le milieu poreux et le macropore peuvent être négligés en première approximation. L'écoulement dans la colonne macroporeuse est donc la juxtaposition de deux écoulements de deux compartiments non communicants :

- un écoulement capillaire pour le macropore où les lois d'écoulement sont celle d'un écoulement de Poiseuille ;
- un écoulement « darcéen » dans le milieu poreux.

Si l'on néglige également les processus de transfert par diffusion moléculaire, on peut considérer que la concentration en sortie de la colonne sera la somme pondérée par la participation au débit total de la concentration en sortie du capillaire C_{cap} et celle en sortie du milieu poreux C_{poreux} :

$$C_m(t) = \frac{Q_{cap}}{Q_0} C_{cap}(t) + \frac{Q_{poreux}}{Q_0} C_{poreux}(t) \quad (3.11)$$

Avec Q_{cap} , le débit dans le macropore (ou capillaire), Q_{poreux} , le débit dans le milieu poreux, Q_0 le débit total de l'éluant, C_{cap} la concentration de flux en sortie du capillaire et C_{poreux} celui en sortie du milieu poreux. La concentration de flux en sortie du milieu poreux peut être approximée par la relation (3.2). Sachant que dans ce cas, la quantité de matière qui transite dans le poreux est :

$$n_{poreux} = C_0 Q_{poreux} t_{inj} \quad (3.12)$$

Pour estimer la valeur de C_{cap} on peut résoudre l'équation d'advection-diffusion dans le cas d'un capillaire moyennant plusieurs hypothèses simplificatrices. Dans un premier temps, on peut négliger les termes diffusifs par comparaison des temps caractéristiques de la diffusion et de la convection si $\tau_{convec} \ll \tau_{diff}$ qui peut encore s'écrire :

$$\frac{L}{v_m} \ll \frac{a^2}{D_0} \quad (3.13)$$

Dans le cas du tube utilisé dans les expériences on a en effet, $\frac{L}{v_m}$ de l'ordre de 40 à 100s (dans la gamme de débit de 3 à 1 mL/min) et $\frac{a^2}{D_0}$ de l'ordre de 10^3 à 10^6 s (en fonction du choix du type d'espèce choisi, ionique – 10^{-9} m²/s – ou colloïdes – 10^{-12} m²/s)

Si l'on néglige les processus diffusifs (le temps caractéristique de la diffusion D au sein du macropore et les échanges entre ce compartiment et le milieu poreux, le macropore est alors réduit à un tube siège d'un écoulement Poiseuille), l'équation d'advection est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + 2v_m \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.14)$$

L'indépendance en x de la vitesse (champ de vecteur constant) implique que la solution d'une telle équation aux dérivées partielles est déterminée uniquement par les conditions initiales et l'on a :

$$C(x, r, t) = C(x - v(r)t, r, t = 0) \quad (3.15)$$

Si on injecte un créneau dans un tube, on obtient alors une déformation paraboloidale de ce créneau (cf. Figure 69).

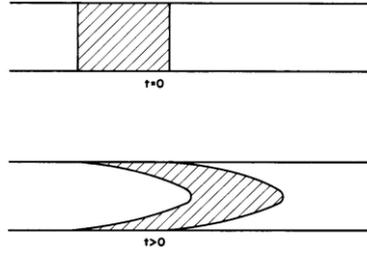


Figure 69 : injection d'un créneau dans le macropore, comportement du front avant et après l'élution

Afin de déterminer la courbe de percée, plutôt que de traiter la forme paraboloidale que prend le créneau, il est utile d'emprunter la notion de distribution de temps de séjour (DTS) d'un réacteur tubulaire soumis à un écoulement laminaire (Villermux 1993) :

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < t_{min} \\ \frac{2 \cdot t_{min}^2}{t^3} & t \geq t_{min} \end{cases} \quad \text{avec } t_{min} = \frac{L}{2v_m} \quad (3.16)$$

La réponse de ce réacteur à un créneau d'injection de concentration C_0 ayant lieu pour $t \in [0 ; t_{inj}]$, avec t_{inj} le temps d'injection, est donnée par la convolution du signal d'entrée par la DTS précédente (Villermux 1993) :

$$C_{cap}(t) = \int_0^t C_0(t') \cdot E(t - t') dt' \quad (3.17)$$

On obtient :

$$C_{cap}(t) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < t_{min} \\ C_0 t_{min}^2 \left[\frac{1}{t_{min}^2} - \frac{1}{t^2} \right] & t_{min} \leq t < t_{min} + t_{inj} \\ C_0 t_{min}^2 \left[\frac{1}{(t - t_{inj})^2} - \frac{1}{t^2} \right] & t \geq t_{min} + t_{inj} \end{cases} \quad (3.18)$$

Après avoir déterminé la concentration dans le macropore, on regarde maintenant le flux d'eau passant par ce dernier. La répartition des débits dans les compartiments peut être estimée grâce aux perméabilités du milieu poreux et du macropore. En considérant que le gradient de pression est identique entre le macropore et le milieu poreux, on obtient :

$$\frac{(P_{entrée} - P_{sortie})}{L} = \frac{Q_{cap} 8\mu}{S_{cap} R^2} = \frac{Q_{poreux} \mu}{S_{poreux} k} \quad \text{soit} \quad \frac{Q_{poreux}}{Q_{cap}} = \frac{S_{poreux} 8k}{S_{cap} R^2} \quad (3.19)$$

Sachant que le débit total est conservé, le rapport du débit dans le capillaire sur le débit total peut s'exprimer selon :

$$\frac{Q_{cap}}{Q_0} = \frac{1}{\frac{S_{poreux}}{S_{cap}} \frac{8k}{R^2} + 1} \quad (3.20)$$

Pour une perméabilité théorique de $8,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$, on trouve alors un rapport de 0,54. La représentation de la courbe modélisée (Figure 70) est éloignée de la courbe expérimentale :

- la décroissance du premier pic est beaucoup plus accentuée sur le modèle ;
- le second pic est en avance par rapport à ceux constatées expérimentalement.

Cette différence annonce notamment une mauvaise évaluation de la perméabilité par la formule de Kozeny-Carman.

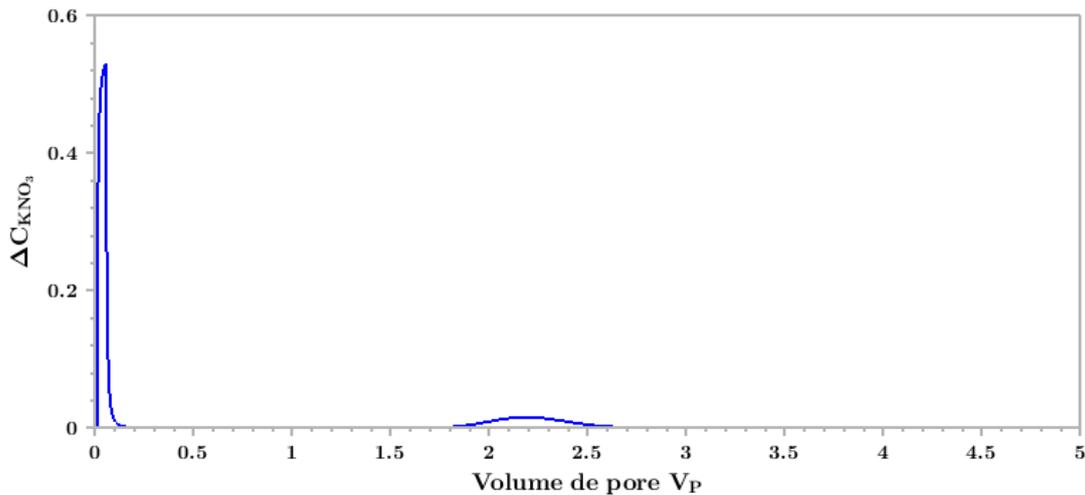


Figure 70 : modèle à double compartiment sans échange

3.2.1.2.1. Répartition du flux dans les deux compartiments : réponse de la colonne à un échelon de soluté

D'après le modèle précédent, on peut estimer le rapport des débits des compartiments macroporeux et milieu poreux par le rapport des masses transportées par chacun des pics.

$$\begin{aligned} n_0 &= C_0 \cdot V_{inj} = C_0 \cdot Q_0 \cdot t_{inj} \\ \frac{n_1}{n_2} &= \frac{\%pic_1}{\%pic_2} = \frac{C_0 \cdot Q_{cap} \cdot t_{inj}}{C_0 \cdot Q_{poreux} \cdot t_{inj}} = \frac{Q_{cap}}{Q_{poreux}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Avec V_{inj} et t_{inj} le volume et le temps d'injection.

Pour s'affranchir des bornes d'intégration des pics, on peut obtenir un résultat plus direct en analysant la réponse de la colonne macroporeuse à un échelon de traceur non réactif.

Dans cet essai, un échelon de $KNO_3 \ 10^{-2} \text{ M}$ a été injecté dans la colonne macroporeuse pour un débit $Q = 3 \text{ mL/min}$. La forme de la percée fait apparaître un premier plateau pour une concentration normalisée d'environ 0,72 et ensuite un second plateau à 1 (Figure 71). Ce plateau est légèrement croissant, cet indice contribue une nouvelle fois à invalider l'hypothèse de l'absence d'échange entre le milieu poreux et le macropore. Sans cela, le plateau serait horizontal.

On peut évaluer la répartition du débit dans le macropore grâce à la concentration normalisée en appliquant le modèle à deux compartiments. En effet, à la saturation du macropore le premier plateau est atteint alors la concentration du soluté est diluée par l'apport du flux de la matrice poreuse, l'équation (3.11) devient :

$$\frac{C_{cap}(t)}{C_0} = \frac{Q_{cap}}{Q_0} \quad (3.22)$$

La valeur du premier plateau de la concentration normalisée fournit une estimation du rapport $\frac{Q_{cap}}{Q_0}$ qui est donc ici d'environ 0,72. Cette valeur est éloignée de celle estimée dans le modèle – 0,54 – les raisons de cette différence pouvant être une sur-évaluation de la perméabilité du milieu poreux.

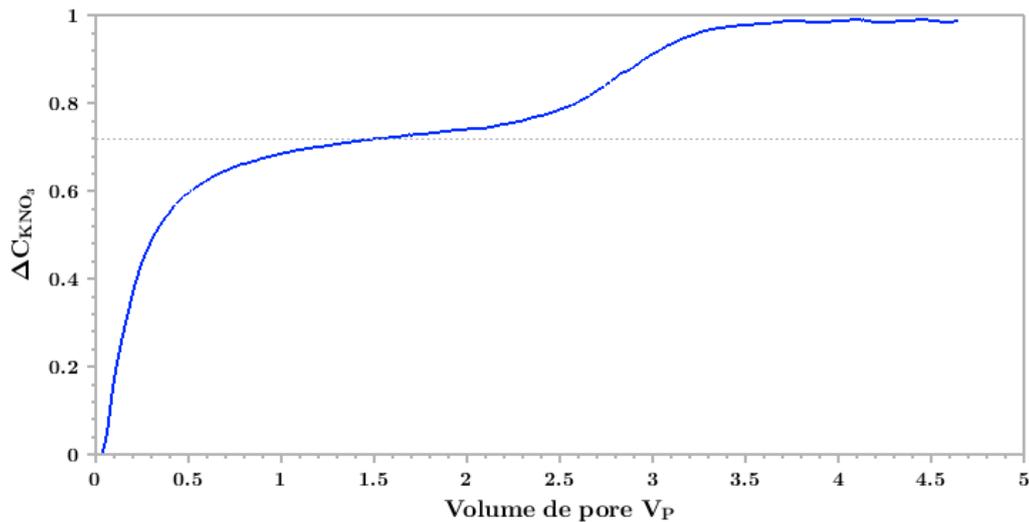


Figure 71 : réponse de la colonne He3 à un échelon de traceur non réactif

3.2.1.2.2. Etude du second pic

On étudie les paramètres hydrodispersifs du pic lié à la partie poreuse, en appliquant la même méthode que dans le paragraphe 3.1.1. Les ajustements des concentrations données par l'équation (3.2) aux courbes expérimentales sont référencés dans l'Annexe H et les paramètres sont répertoriés dans le Tableau 28. La dispersivité moyenne de ce second pic est de $0,581 \pm 0,099$ mm (le résultat à très faible débit a été exclu de la moyenne), à comparer avec la dispersivité obtenue de $0,387 \pm 0,036$ mm pour la colonne homogène. Il y a donc une différence entre les résultats qui interrogent de nouveau sur le modèle utilisé.

3.2.1.2.3. Etude du premier pic

L'application du modèle du réacteur tubulaire, montre une décroissance du pic expérimental plus lente que la décroissance du pic modélisé (Figure 72a). Cette décroissance a été calculée en échelle logarithmique pour la colonne He1, dans la gamme $V_p = [0,17; 0,83]$, à différents débits par régression linéaire. En moyenne, on obtient une décroissance en $\frac{1}{V_p}$ alors que la décroissance du modèle $C_{cap}(t)$ et en $\frac{1}{V_p^2}$, en remarquant que plus le débit augmente, et plus la décroissance est forte

(Figure 72b). Cette différence annonce des échanges plus importants entre le macropore et le milieu poreux et met en défaut le modèle utilisé.

Cependant, par extrapolation on pourrait s'attendre à ce que ce modèle du réacteur tubulaire puisse s'appliquer à des débits forts. En effet, plus le débit est rapide, plus on s'attend à ce que la décroissance soit forte et plus les échanges seraient alors réduits.

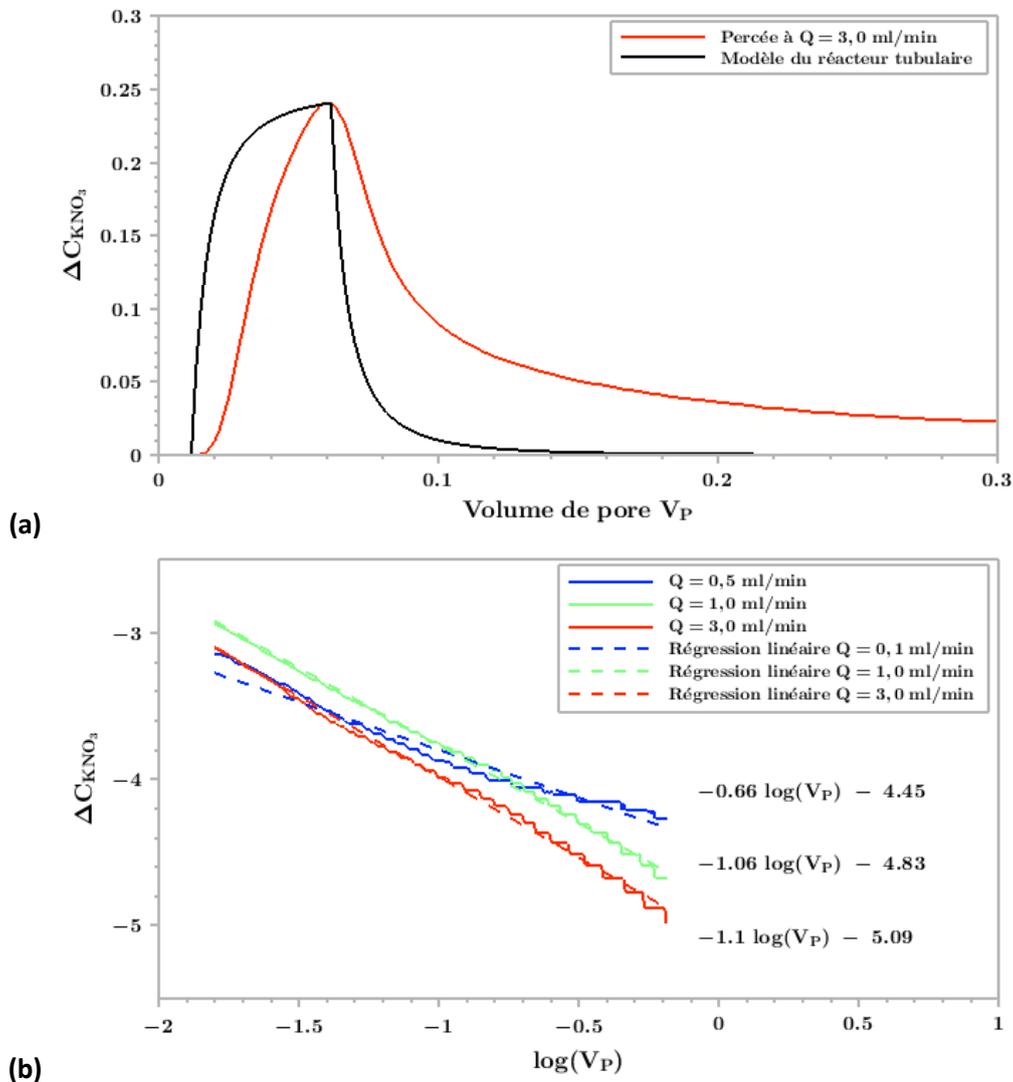


Figure 72 : a/ application du modèle du réacteur tubulaire à la percée $Q=3,0$ mL/min pour la colonne He1 et b/ calcul de l'exposant de la loi de puissance supposée modéliser la décroissance temporelle du premier pic, pour cette même colonne à différents débits

Les hypothèses initiales issues de la thèse de S. Batany (2016) ne peuvent être appliquées dans notre système. Cette différence vient de la réalisation des colonnes qui impose dans notre cas de remettre en cause le profil d'écoulement.

En conclusion, l'échange entre le milieu poreux et le macropore étant non négligeable, le modèle doit être modifié et nécessite l'utilisation d'un modèle plus complexe : pour ces raisons nous avons appliqué un modèle à double perméabilité.

3.2.1.3. Modèle à double perméabilité

Les équations qui régissent ce modèle avec échange (Gerke, van Genuchten 1993b ; 1993a) ont été présentées précédemment. Ce modèle repose sur différents paramètres qui caractérisent la fracture, le poreux et l'échange entre la fracture et la matrice (milieu poreux).

Le terme de transfert Γ_s est apprécié au regard de l'équation (1.42) dans lequel Γ_w correspond au terme d'échange hydraulique, terme nul en raison de la condition de saturation. Au lieu d'avoir un profil en « Poiseuille », comme dans le modèle « analytique », le champ des vitesses dans la fracture est simplifié par un champ uniforme. Au final, seule des valeurs moyennes des vitesses darcéennes, q_m et q_f , sont considérés dans chacun des milieux, ces vitesses peuvent être estimées en appliquant la méthode des moments et en rappelant que :

$$q_m = \frac{Q_m}{S_m} = \theta_m v_{p,m} \text{ et } q_f = \frac{Q_f}{S_f} = \theta_f v_f \quad (3.23)$$

On rappelle que dans le cas d'un milieu saturé, la porosité correspond à la teneur en eau. Normalement dans le cas de la fracture, cette teneur vaut 1 (le vide de la fracture est entièrement occupé par l'eau). Seulement pour des soucis de stabilité numérique, on fait correspondre à la fracture une teneur égale à la porosité globale : $\theta_m = \theta_f = 0,37$

Cette approche est souvent proposée quand on ne connaît pas le milieu poreux (Gerke, van Genuchten 1993a). A chaque milieu est associé une dispersivité longitudinale, la dispersion hydrodynamique étant :

$$D_m = \lambda_m \cdot v_{p,m} + \tau D_0 \quad (3.24)$$

D_0 correspond à la diffusion moléculaire et τ à la tortuosité du milieu. Le terme τD_0 peut être négligé face au terme $\lambda_m \cdot v_{p,m}$ qui représente la dispersion mécanique résultant de la variabilité spatiale de la vitesse. La dispersivité a pu être estimée dans le cas du milieu poreux. De la même façon, on peut associer au macropore une dispersivité liée à l'écoulement de Poiseuille.

La résolution de ces équations se fait par éléments finis au sein du logiciel Hydrus 1D. Le calcul est réalisé pour les conditions numériques suivantes. Le lit poreux de 15 cm a été discrétisé en 200 éléments. La procédure adaptative de Hydrus pour le temps requiert une valeur minimale et une valeur maximale qui ont été fixées à 0,01 et 5 minutes, respectivement. L'écoulement au sein du système modélisé en considérant un écoulement gravitaire (potentiel de pression nul le long de la colonne). Les valeurs des conductivités hydrauliques correspondent donc aux valeurs des vitesses de Darcy, $K_{sf} = q_f$ et $K_{sm} = q_m$. Comme indiqué ci-dessus, les deux porosités des domaines macropore et matrice ont été fixées à la porosité du milieu. Les perméabilités associées au macropore k_{sf} et à la matrice k_{sm} ainsi que le pourcentage d'occupation correspondant au macropore w_f ont été optimisés par ajustement aux données expérimentales. Concernant les solutés, une injection créneau est considérée, avec une condition de flux en amont et une condition de gradient nul en sortie de colonne, comme souvent considéré pour la modélisation des colonnes de laboratoire (Simunek et al., 2003). La dispersivité, λ_m , ainsi que le coefficient d'échange de soluté entre le macropore et la matrice, ω_{dp} sont estimés par ajustement sur les données expérimentales.

La modélisation a été réalisée dans trois situations, correspondant à la colonne hétérogène He1 (Figure 73). L'ensemble des paramètres est également ajusté, par tâtonnement pour faire correspondre les deux courbes. Les paramètres correspondant aux modélisations sont présentés dans le Tableau 29.

La modélisation rend toujours difficilement compte de la décroissance du premier pic. Ainsi, la dispersivité de la fracture ne compense pas totalement la constance du champ des vitesses imposées par le logiciel dans le compartiment macroporeux. Le transfert de masse est négligé pour les forts débits ($\omega_{dp} = 0$), mais devient nécessaire à faible débit. Ce facteur est très faible devant la diffusion moléculaire ($\omega_{dp} = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$).

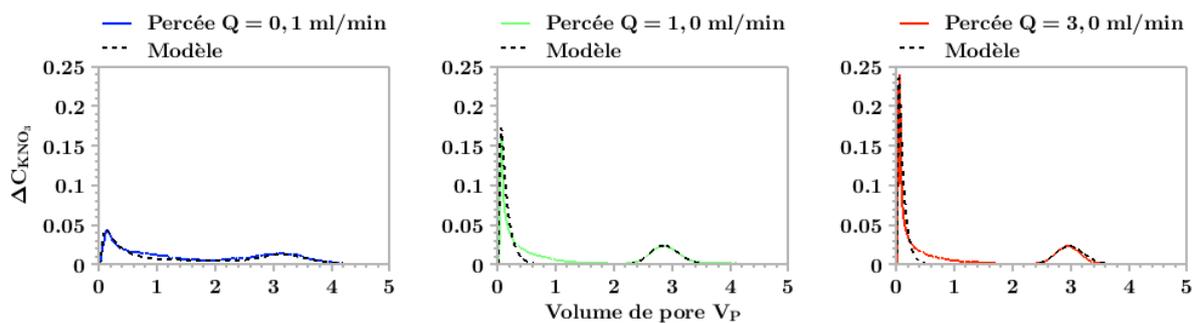


Figure 73 : modélisation par hydrus1D des percées de la colonne hétérogène He1

De plus, le calage des paramètres, pousse à faire varier le paramètre w_f qui représente normalement le rapport des sections d'entrée du compartiment macroporeux sur la section totale. Ce rapport de section est normalement de 0,0036 dans le cas des colonnes hétérogènes expérimentales. Ce rapport trouvé par ajustement du modèle est toujours supérieur comme dans les travaux de E. Lamy qui conclut à une influence du macropore plus importante que pour sa seule section (Lamy et al. 2009).

Tableau 29 : paramètres retenus pour la modélisation des percées sous Hydrus 1D

	Q = 0,1 mL/min	Q = 1 mL/min	Q = 3 mL/min
q_m en cm/min	0,00135	0,018	0,052
v_p en cm/min	0,0033	0,044	0,13
λ_m en cm	0,1	0,05	0,05
q_f en cm/min	0,01	0,33	1,6
λ_f en cm	20	15	20
w_f	0,155	0,09	0,06
ω_{dp} en cm ² /min	1,25E-07	0	0

Pour l'ensemble de ces raisons, ce modèle est mis en échec dans le cas des colonnes utilisées en laboratoire. Ces paramètres non réalistes imposent de reconsidérer les écoulements dans les deux régions de la colonne.

Dans la chronologie des expérimentations, il a fallu attendre les premiers résultats issus des expérimentations en IRM pour comprendre que les hypothèses sur les écoulements étaient inapplicables pour ceux constatés dans la colonne.

3.2.2. Percée avec $GdCl_3$: mise en défaut des hypothèses sur les écoulements

3.2.2.1. Influence des filtres

Dans cet essai, un créneau de $V_{inj}=20$ mL de $GdCl_3$ 10^{-2} M (des injections à plus faibles volumes sont présentés dans l'article qui suit) a été injecté dans la colonne He4 pour un débit de 3mL/min avec suivi par IRM de l'éluion (image formée toutes les 4 minutes environ). Le signal est obtenu sur une tranche de 5 mm contenant le macropore, ce qui explique des images plus bruitées que dans le cas des colonnes homogène. Afin d'exacerber le contraste, nous avons travaillé à concentration plus forte contrairement à la colonne homogène. Ceci implique une gymnastique mentale sur la compréhension des images. En effet, un contraste nul, peut :

- correspondre à une extinction du signal liée à une trop forte concentration en $GdCl_3$, car comme le montre la Figure 59, à concentration autour de 10^{-2} M, l'intensité du signal est faible ;

- ou correspondre à l'absence d'eau.

Les images obtenues sont présentées Figure 75.

① Le macropore au centre est sombre pour les premières images ($GdCl_3$ proche de 10^{-2} M) et puis blanchit rapidement du fait de l'injection en entrée de l'éluant ($GdCl_3$ à 10^{-4} M) faisant suite à l'injection du traceur.

② Sur toute les images, une bande sombre évolue dans le milieu poreux du bas vers le haut. Elle correspond au transport de $GdCl_3$ au sein du milieu poreux. A l'endroit du front montant dans le poreux, on remarque une légère extinction du signal au bord du macropore (flèche blanche sur la Figure 74). Cette extinction doit être du fait d'un transfert de $GdCl_3$ du front du milieu poreux vers le

macropore mais également d'écoulement de plus grande vitesse dans le poreux à proximité de la paroi du macropore (flèche orange sur la Figure 74)

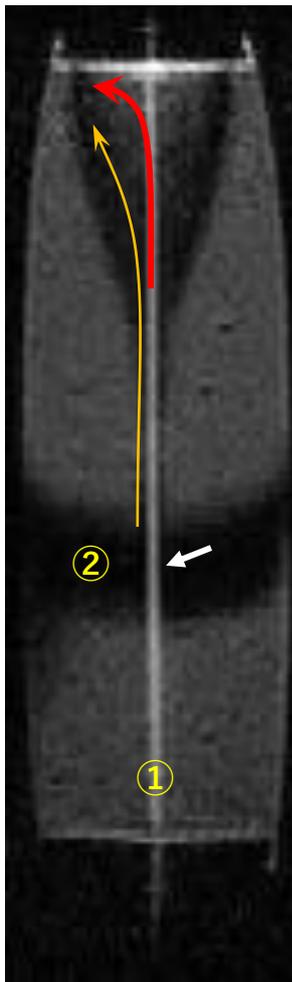


Figure 74 : image obtenue à Pv_3

③ Il y a formation d'un cône sombre à la sortie de la colonne, correspondant à la partie supérieure de l'image (écoulement ascendant). Cette zone est donc fortement concentrée en $GdCl_3$. Le traceur n'a pu provenir que du macropore et implique un transfert du macropore vers le milieu poreux (flèche rouge Figure 74). Cette zone commence à blanchir au centre, au fur et à mesure de l'élution, indiquant alors une diminution de la concentration en $GdCl_3$. Il y a donc une dilution plus rapide sur la zone centrale. Ceci doit s'expliquer par la formation d'un gradient de vitesse, allant de forte à faible vitesse à mesure que l'on s'éloigne du macropore.

Les écoulements étaient supposés homogènes dans le milieu poreux (vitesse constante) et quasi Poiseuille dans le macropore, avec pour chaque compartiment, des vitesses radiales nulles. En raison des résultats observés à l'IRM, ces hypothèses sont invalidées, la composante radiale de la vitesse en sortie de colonne dans le poreux étant vraisemblablement non négligeable. Nous avons donc reconsidéré le fonctionnement hydrodynamique du système, en prenant en compte toute la géométrie et la constitution des colonnes de chromatographie.

Ce sont notamment les effets des filtres en entrée et en sortie de colonne qui nous ont permis de mettre en évidence leur effet manifeste sur les percées.

3.2.2.2. Injection avec modification des conditions de sortie de colonne

L'essai d'injection d'un créneau de $V_{inj} = 20$ mL de $GdCl_3$ 10^{-2} M a été alors répété pour la colonne He4 avec un débit de 3mL/min sans filtre de sortie.

Contrairement aux images obtenues pour le poreux avec les deux filtres, il n'y a pas de mise en évidence de transfert advectif du milieu poreux vers le macropore en sortie de colonne (Figure 76). Une zone sombre autour du macropore à l'aval du front du traceur dans le poreux, est révélateur d'écoulement rapide autour du macropore. Ces écoulements rapides de moindre envergure que dans le cas de la colonne avec deux filtre est responsable de la déformation du front montant dans le poreux. On peut aussi voir un écoulement préférentiel le long des parois de la colonne, phénomène mis en évidence dans la colonne homogène notamment.

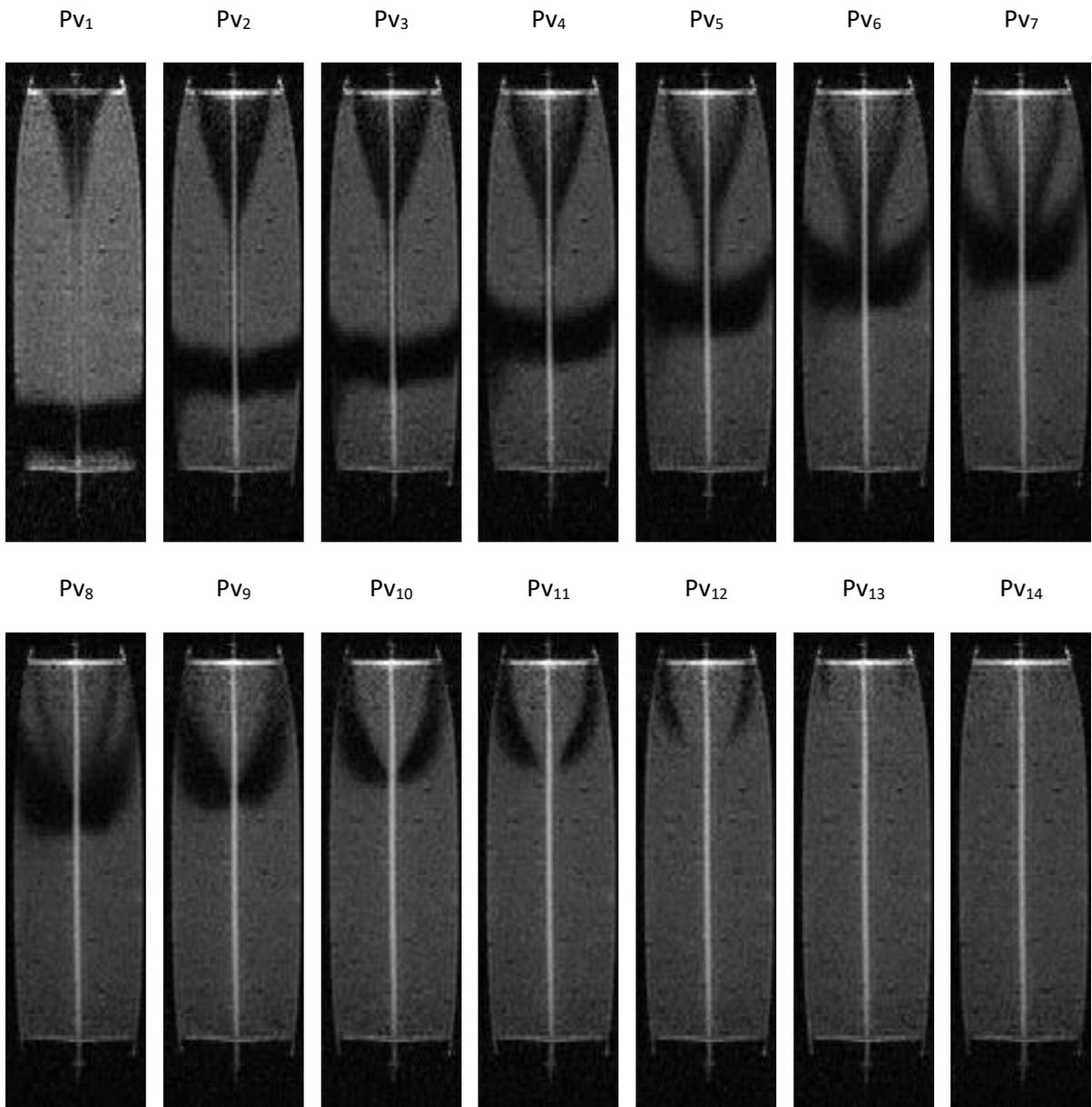
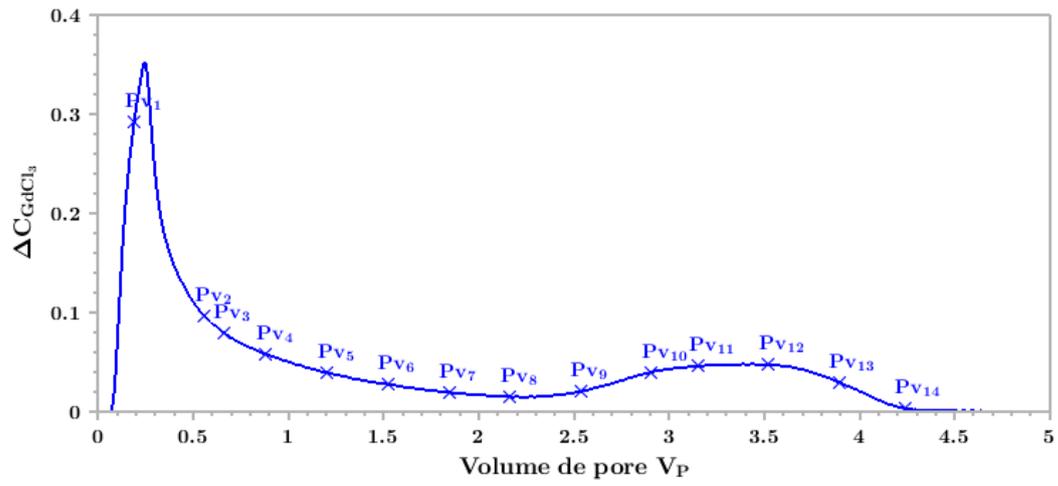


Figure 75 : Percée avec $GdCl_3$ dans la colonne He4

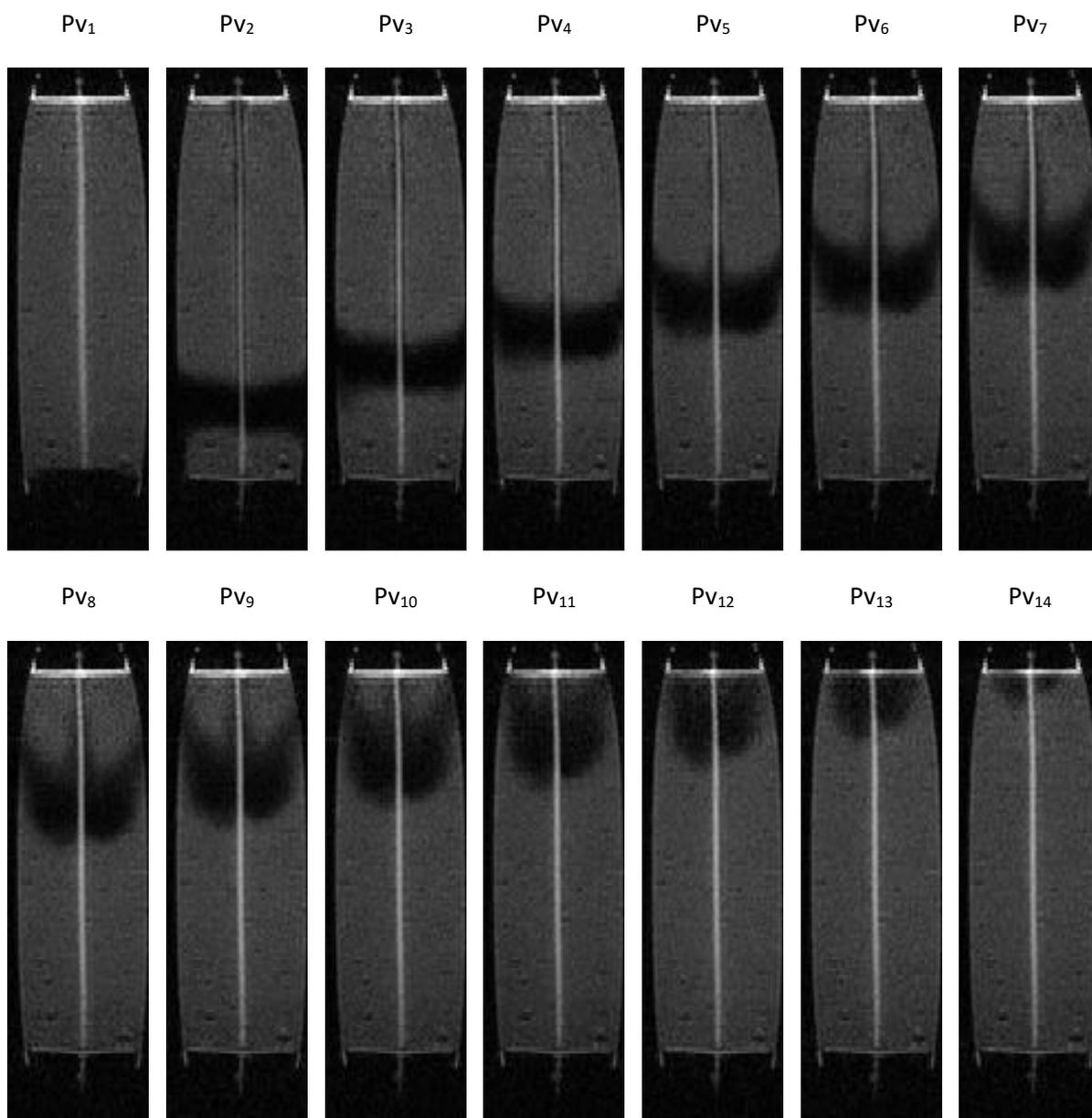
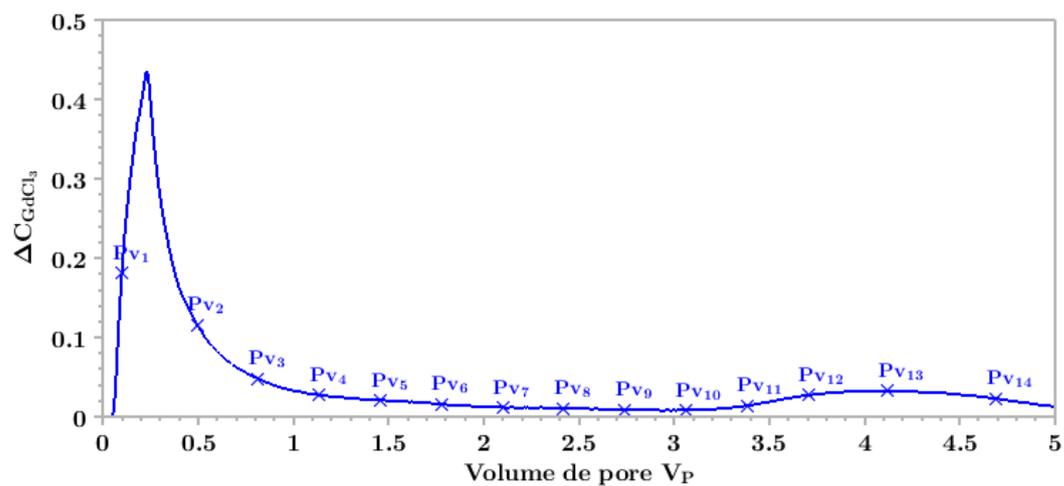


Figure 76 : Percée avec $GdCl_3$ dans la colonne He4 sans filtre de sortie

3.2.3. Effet de sortie sur le transport de soluté dans les colonnes macroporeuses

3.2.3.1. Préambule : modélisation sous COMSOL Multiphysics©

Il a fallu, modifier l'approche modélisatrice – trop simpliste dans le cas des colonnes hétérogène – et choisir un outil de modélisation plus fin comme les calculateurs aux éléments finis en 3 dimensions. Le modèle géométrique s'est construit par complexité croissante sous COMSOL afin de retrouver les résultats expérimentaux : création uniquement de deux compartiments, ajout des pistons, puis considération des filtres d'entrée et de sortie. Nous avons pensé la présence de ces filtres négligeable (filtres dont l'usage est d'éviter de boucher les tubes internes aux pistons des colonnes), étant donné leur faible épaisseur. Cependant ils se sont révélés majeurs dans l'explication des écoulements. Afin de montrer l'effet des filtres, nous avons travaillé uniquement sur la sortie de la colonne en comparant des résultats expérimentaux de situations avec et sans filtre. Nous avons fait une étude comparative avec des colonnes homogènes et des colonnes « mixtes » dont le macropore imperméable, ne permet pas de transfert entre les compartiments. Ce travail a donné lieu à la publication d'un article dans le journal *Hydrology and Earth System Sciences* présenté dans le paragraphe suivant.

3.2.3.2. Article publié



Investigating the impact of exit effects on solute transport in macroporous media

Jérôme Raimbault¹, Pierre-Emmanuel Peyneau¹, Denis Courtier-Murias¹, Thomas Bigot¹, Jaime Gil Roca², Béatrice Béchet¹, and Laurent Lassabatère³

¹GERS-LEE, Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, 44344 Bouguenais, France

²Laboratoire Navier, Ecole des Ponts ParisTech, CNRS, Université Gustave Eiffel, 6–8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne-la-Vallée, France

³Université Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023 LEHNA, 69518 Vaulx-en-Velin, France

Correspondence: Pierre-Emmanuel Peyneau (pierre-emmanuel.peyneau@univ-eiffel.fr)

Received: 28 September 2020 – Discussion started: 6 October 2020

Revised: 14 December 2020 – Accepted: 14 December 2020 – Published: 12 February 2021

Abstract. The effect of macropore flow on solute transport has spurred much research over the last forty years. In this study, non-reactive solute transport in water-saturated columns filled with porous media crossed by a macropore was experimentally and numerically investigated. The emphasis was put on the study of exit effects, whose very existence is inherent to the finite size of any experimental column. We specifically investigated the impact of a filter at the column outlet on water flow and solute transport in macroporous systems. Experiments involving breakthrough measurements and magnetic resonance imaging (MRI) showed that solute transport displayed some significant non-unidirectional features, with a strong mass exchange at the interface between the macropore and the matrix. Fluid dynamics and transport simulations indicated that this was due to the non-unidirectional nature of the flow field close to the outlet filter. The flow near the exit of the column was shown to be strongly impacted by the presence of the outlet filter, which acts as a barrier and redistributes water from the macropore to the matrix. This impact was apparent on the breakthrough curves and the MRI images. It was also confirmed by computer simulations and could, if not properly taken into account, impede the accurate inference of the transport properties of macroporous media from breakthrough experiments.

1 Introduction

Column experiments are frequently performed to study the transport of various contaminants in soils (De Matos et al., 2001; Pang et al., 2002; Banzhaf and Hebig, 2016; Jin et al., 2000) or to fit experimental data with a transport model (Nielsen and Biggar, 1961; De Smedt and Wierenga, 1984; Cortis and Berkowitz, 2004). The general motivation shared by all these experiments is to study and to understand the transport processes occurring in the bulk of a porous medium in a simple and reproducible setting by imposing a stationary flow along the axis of the column.

Experimentally, this task is more challenging than it might appear at first sight. The finite size of the column can impact water flow and solute transport with, for instance, the existence of entrance–exit effects affecting the uniformity of the flow near the extremities of a column (Koestel and Larsbo, 2014; Flury et al., 1999; Starr and Parlange, 1977; Bromly et al., 2007). Similar issues have been underlined in chromatography (Guiochon, 2006; Farkas et al., 1994; Baur et al., 1988; Farkas et al., 1997; Shalliker et al., 2000; Broyles et al., 1999; Gritti and Gilar, 2019) and in some fundamental studies of transport in porous media (Lehoux et al., 2016; Deurer et al., 2004; Greiner et al., 1997). The perturbations induced by the entrance and the exit ends of the column can have a concrete incidence (e.g. flow disturbance and recirculation in the system reservoirs, additional solute dispersion). Consequently, the breakthrough curves (BTCs) may be affected by entrance–

exit effects and may no longer reflect the intrinsic transport properties of the porous medium, but the transport properties of the whole experimental system (Lehoux et al., 2016; Schwartz et al., 1999; Starr and Parlange, 1977; James and Rubin, 1972). Several parts of the column device can impact the solute breakthrough (Giddings, 2002): upstream and downstream reservoirs, restrictions between the reservoirs and the tubes, and frits or filters positioned at the inlet and outlet. These inert physical filtration devices are often employed to diffuse the incoming water flow evenly on the entrance face of the porous medium and to prevent porous medium particles from exiting and clogging the tubes downstream.

All these parts, located right before and/or right after the porous medium, may trigger water flow and solute transport disturbances, especially when the porous medium under scrutiny is heterogeneous (Barry, 2009). Heterogeneous columns have in particular been employed in transport studies motivated by questions raised by the complexity of water infiltration and mass transport in soils. Soils frequently contain macropores (Beven and Germann, 2013), which are large and continuous openings known to be involved in the rapid displacement of water and chemical substances. Various breakthrough experiments have been performed to study the role played by single macropores embedded in a porous medium (Allaire et al., 2009). However, unsaturated conditions are difficult to sustain in a well-controlled fashion and the effect of macropores on transport culminates when they are water saturated. Thus, many results have been obtained from macroporous columns operated in the saturated regime, with different artificial systems: packed soils containing constructed macropores, macroporous sandy media, glass bead packings crossed by a macropore, etc. (Allaire et al., 2009; Li and Ghodrati, 1997; Ghodrati et al., 1999; Lamy et al., 2009; Batany et al., 2019). The impact of entrance–exit effects has been noticed in a few studies (Flury et al., 1999; Kreft and Zuber, 1978), but to our knowledge, the underlying mechanisms responsible for these effects have never been thoroughly investigated.

This paper aims to demonstrate the significant influence of an outlet filter on water flow and non-reactive solute transport within an artificial macroporous system (the inlet filter was always set in place to prevent any clogging of the macropore). Using a combination of breakthrough experiments, MRI monitoring and computer simulations, we show that water flow and non-reactive solute transport in water-saturated macroporous media are strongly affected by the presence of a filter at the end of the column. This filter influences the velocity field in a sizable fraction of the macroporous medium and strongly impacts the transport of solute in the system and its elution at the outlet.

2 Materials and methods

2.1 Porous media and columns

Several experimental columns filled with Hostun sand (HN 0.6/1.6, Sibelco, France) were constructed. Before any experiment, the sand was sieved at 0.5 mm with a stainless mesh sieve. The sand was first washed with a 2 mol L^{-1} nitric acid solution obtained by diluting nitric acid 65 % (Emsure, Millipore) in ultrapure water (Milli-Q Integral 3 Water Purification System, Millipore). The sand was then rinsed twice with ultrapure water and neutralized with a 0.1 mol L^{-1} potassium hydroxide solution obtained by diluting 1 mol L^{-1} potassium hydroxide (Titripur, Millipore) in ultrapure water. Afterward, the sand was rinsed several times with ultrapure water until the pH of the solution reached the pH of the rinsing solution. Finally, the sand was dried at 105°C for 24 h and then stored in a plastic container. The particle size distribution of the sand was measured by laser diffraction (Mastersizer 3000, Malvern). It ranged between 0.30 and 1.10 mm, with a median particle diameter equal to 1.0 mm.

Two hollow cylinders were used as macropores. They were 3D printed (Form 1+, Formlabs) using a photoreactive resin (Clear Resin, Formlabs), with a 0.1 mm spatial resolution. The hollow cylinders had an inner diameter $id_m = 3.0 \text{ mm}$, an outer diameter $od_m = 5.0 \text{ mm}$ and a height of 15.0 cm. The first hollow cylinder was plain (no holes), whereas the second one was perforated with 0.5 mm diameter holes resulting in a 25 % surface porosity. These two hollow cylinders were used to model impermeable and permeable macropores, respectively. Water could flow and solute could cross the boundaries of the perforated hollow cylinder, whereas the plain one was impermeable to water flow and solute transfer.

We used XK 50/30 (Cytiva) columns to pack the porous media. The inner diameter of each column was equal to $d_{col} = 5.0 \text{ cm}$ and their height was equal to $L = 15.0 \text{ cm}$. The macroporous columns were set up by inserting the hollow cylinders along the axis of the columns. Then, the Hostun sand was slowly poured around and dry packed using gentle manual vibrations. Once filled with sand, each column was saturated over 2 h with carbon dioxide, a gas much more soluble in water than air. The column was then slowly water saturated with a conditioning solution. Then, it was rinsed with 12 pore volumes of the same conditioning solution at different flow rates (from 0.5 to 3.0 mL min^{-1}) to stabilize the pH and the electrical conductivity.

Mesh filters (Net Rings, Cytiva) adapted to the XK 50/30 columns with $10 \mu\text{m}$ pores were positioned just before and right after the porous medium. The exit effect, which is the focus of this study, was studied by removing the outlet filter for some experiments.

Three experimental columns (denoted A, B and C) were prepared according to the aforementioned methodology: column A is a homogeneous control column without any

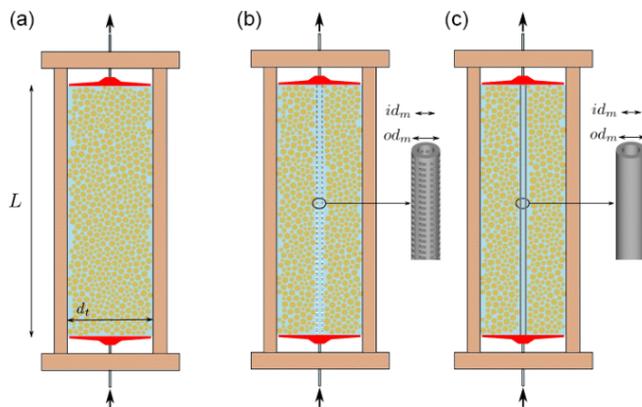


Figure 1. Columns used for the injection of solutes: homogeneous control column A (a), macroporous columns with the perforated hollow cylinder B (b) and the plain hollow cylinder C (c). The liquid distribution and collection systems are drawn in red.

macropore, column B contains a perforated hollow cylinder along its axis acting as a permeable macropore and column C contains a plain hollow cylinder along its axis acting as an impermeable macropore. The columns are depicted in Fig. 1. The pore volume of each column was estimated by weighing the column before and after saturation. The values were 119.5, 116.6 and 120.2 mL for columns A, B and C, respectively.

2.2 Aqueous solutions

We used two conditioning solutions and two tracer solutions. A $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ potassium nitrate (KNO_3) solution was used as the first conditioning solution. The first tracer solution was a $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ potassium nitrate solution. Both solutions were prepared by dissolving solid potassium nitrate (Emsure, Millipore) in ultrapure water. The conditioning and tracer solutions had an electrical conductivity of $\sigma_0 = 0.01 \text{ mS cm}^{-1}$ and $\sigma_1 = 1.19 \text{ mS cm}^{-1}$, respectively. These solutions were used for the determination of the BTCs.

The second conditioning and tracer solutions were prepared by dissolving gadolinium(III) chloride hexahydrate (Sigma-Aldrich) in ultrapure water. The second conditioning solution was a $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ GdCl_3 solution (electrical conductivity $\sigma_0 = 0.03 \text{ mS cm}^{-1}$) and the second tracer solution was a $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ GdCl_3 solution ($\sigma_1 = 2.86 \text{ mS cm}^{-1}$). We used these solutions for visualizing Gd^{3+} transport within the column by MRI (see Sect. 2.4). Complementary BTCs were also measured with this second set of solutions.

All solutes were considered to behave as conservative tracers, i.e. non-reactive chemical species following the water flow without any sorption, neither to the particles of the porous media nor to the walls of the hollow cylinder.

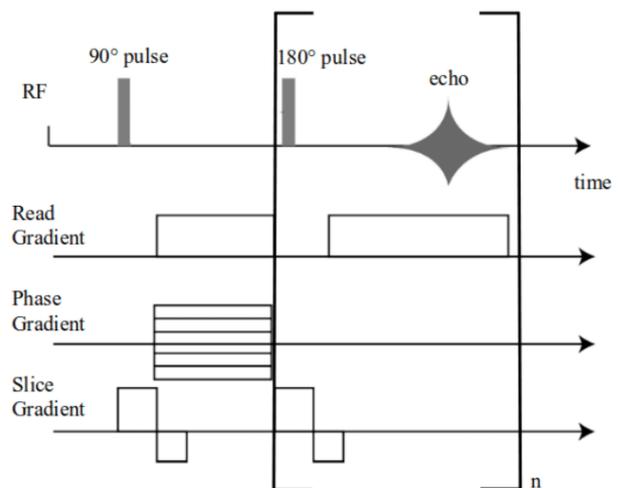


Figure 2. MRI sequence employed for image acquisition.

2.3 Breakthrough experiments

Columns were arranged in an upright position and solutions were injected from the bottom to the top using a peristaltic pump (Ismatec ISM834A) connected to the injection system of a ÄKTAprime device (Cytiva) with polyether ether ketone (PEEK) tubing having a 0.75 mm inner diameter (Cytiva) and capillary tubing with an inner diameter of 1.55 mm included in the adapters of the XK 50/30 column. This low-pressure liquid chromatography system was used to continuously monitor electrical conductivity, pH, UV absorbance and temperature at the outlet of the column.

Each breakthrough experiment began with the injection of more than two pore volumes of conditioning solution to stabilize the pH and the electrical conductivity measured at the outlet of the column. Then, 5 mL of tracer solution was injected. The flow rate was set to $Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$, corresponding to a mean Darcy velocity $q = 4Q/(\pi d_{\text{col}}^2)$ equal to 0.15 cm min^{-1} . Each breakthrough experiment was triplicated. The relative concentration was determined from the measurement of the electrical conductivity σ at the outlet as follows:

$$C = \frac{\sigma - \sigma_{\min}}{\sigma_1 - \sigma_{\min}}, \quad (1)$$

where σ_{\min} stands for the minimum electrical conductivity obtained when the conditioning solution is injected and σ_1 is the electrical conductivity of the tracer solution.

2.4 Magnetic resonance imaging

The transport of Gd^{3+} within a column, which is an opaque three-dimensional system, was monitored with a vertical nuclear magnetic resonance spectrometer (DBX 24/80 Bruker), operating with a 0.5 T static magnetic field (20 MHz ^1H frequency) and equipped with a birdcage radio-frequency

coil delimiting a measurement zone of 20 cm in diameter and 20 cm in height. Due to its paramagnetic properties, Gd^{3+} is an excellent MRI contrasting agent (Pyykkö, 2015) and has already been used to study solute transport in soils (Haber-Pohlmeier et al., 2017).

As for the breakthrough experiments, the Gd^{3+} solution was injected at 3.0 mL min^{-1} in the column from the bottom with a peristaltic pump connected to the ÄKTAprime device. The sole difference between the classical and the MRI-monitored breakthrough experiments was that in the latter case, the connecting tubes were longer (10 m before the entrance and 10 m after the exit of the column), so that the injection system was outside the MRI setup.

Two-dimensional MRI vertical slices of 6 mm thickness encompassing the axis of the column were taken at different times during the injection of the solute. Each image had 128×64 pixels and was acquired in 3 min 55 s. The field of view was $19 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$, providing a spatial resolution of $1.48 \text{ mm pixel}^{-1} \times 0.85 \text{ mm pixel}^{-1}$. A multi-spin multi-echo (MSME) sequence, schematized in Fig. 2, based on a succession of 16 echoes was used with an echo time $T_E = 7.4 \text{ ms}$ and a recycle delay $T_R = 1.2 \text{ s}$. To produce a two-dimensional image, the measured 16 echoes were added in order to improve the signal-to-noise ratio without increasing the measurement time (Zhou et al., 2019), thus preventing direct concentration quantification. Moreover, due to the short recycle delay used to keep the measurement time below 4 min, the resulting signal depends simultaneously on the spin–lattice relaxation time T_1 and the spin–spin relaxation time T_2 , thus complicating quantification. The MRI images can nevertheless be used to evaluate where Gd^{3+} is present within the column.

2.5 Computer simulations

Numerical simulations were performed with COMSOL Multiphysics (version 5.4), a commercial finite element software. COMSOL Multiphysics was used to define the geometry of the problem, to generate the computational mesh and to solve the partial differential equations governing the fluid flow and the non-reactive transport of the solute, with the specified initial and boundary conditions.

To simulate column B, we developed a two-dimensional axisymmetric geometric model (15.0 cm length and 2.5 cm radius) with two regions: one for the sandy matrix and another for the macropore. The filters were represented as $10 \mu\text{m}$ thick porous media. The geometry of the inlet and outlet reservoirs was also taken into account in the numerical model.

The mesh was automatically built by COMSOL Multiphysics. It was adapted to the geometry previously defined with an increase in node density at the interfaces between subdomains and in small subdomains (like the filters and the reservoirs). We checked that the numerical results remained unaffected when the mesh was refined.

The stationary flow of the carrier liquid within the column was described by the Stokes equations in the macropore (free region) and by the Brinkman equations in the surrounding porous medium (Guyon et al., 2015). The Stokes equations read

$$\begin{cases} -\nabla(p - \rho g z) + \mu \Delta u = 0 \\ \nabla \cdot u = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

where p stands for the liquid pressure, μ for the dynamic viscosity of the liquid, g for the gravitational acceleration, ρ for the liquid density, z for the vertical coordinate and u for the velocity field of the liquid.

In the surrounding porous medium and the filters, the Brinkman equations were used to model the liquid flow since momentum transport induced by shear stresses is of importance at the interface between the macropore and the porous matrix (Ochoa-Tapia and Whitaker, 1995). These equations extend Darcy's law to describe the dissipation of kinetic energy by viscous shear and read

$$\begin{cases} -\nabla(p - \rho g z) + \mu \phi^{-1} \Delta u - \mu \kappa^{-1} u = 0 \\ \nabla \cdot u = 0 \end{cases}, \quad (3)$$

where ϕ is the porosity and κ the permeability of the porous matrix.

The non-reactive solute transport was modelled by the advection–diffusion equation in the macropore and the advection–dispersion equation in the porous medium. Both equations can be written as

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \cdot \nabla c) - u \cdot \nabla c. \quad (4)$$

In the macropore, \underline{D} denotes the isotropic tensor $D_0 \underline{I}$, D_0 being the molecular diffusion coefficient of the solute and \underline{I} the second-order identity tensor. In the porous matrix and the filters, \underline{D} denotes the transversely isotropic tensor $D_L \hat{u} \otimes \hat{u} + D_T (\underline{I} - \hat{u} \otimes \hat{u})$, where D_L is the longitudinal coefficient of dispersion, D_T the transverse coefficient of dispersion and $\hat{u} \equiv u/|u|$ the normalized vector parallel to the water flux. The symbol \otimes denotes the tensor product. In the porous matrix, D_L and D_T combine the effects of both molecular diffusion and mechanical dispersion and can be written as follows (Bear, 1988):

$$\begin{cases} D_L = \lambda_L |u| + \tau D_0 \\ D_T = \lambda_T |u| + \tau D_0 \end{cases}, \quad (5)$$

where τ is the tortuosity of the porous medium, λ_L the longitudinal dispersivity and λ_T the transverse dispersivity. Moreover, we assumed for the sake of simplicity that the transverse dispersivity was equal to one-tenth of the longitudinal dispersivity, $\lambda_T = \frac{1}{10} \lambda_L$ (Zech et al., 2018).

Solving Eqs. (2), (3) and (4) requires knowledge of the hydraulic and transport properties of the porous medium and

the filters. Regarding hydraulic properties, by considering sand grains as spheres, the permeability of the sand was evaluated with the Kozeny–Carman equation (Guyon et al., 2015),

$$\kappa = \frac{\phi^3 d_g^2}{180(1-\phi)^2}, \quad (6)$$

with d_g being the mean diameter of the grains. In order to fit the experimental BTCs, d_g was taken to be equal to 0.57 mm, yielding for the sand a permeability of $2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. The filter was modelled as a thin porous slab periodically perforated by square holes of side length $a = 10 \mu\text{m}$. The surface porosity of the slab has been taken to be equal to $\phi_{\text{filter}} = 25\%$. According to Bruus (2007), for a laminar flow, the permeability of a single channel with a square cross section of side length a is equal to

$$\kappa_{\text{sq}} = \frac{a^2}{12} \left[1 - \frac{192}{\pi^5} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^5} \tanh\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi\right) \right]. \quad (7)$$

Numerically, this yields $\kappa_{\text{sq}} \simeq 3.5 \times 10^{-2} a^2$. The permeability of the filter was taken to be equal to $\kappa_{\text{filter}} = 3.5 \times 10^{-2} a^2 \phi_{\text{filter}} = 8.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2$. The longitudinal dispersivity of the porous matrix was taken to be equal to 0.4 mm, the value obtained by fitting the experimental BTC of column A (homogeneous control column). The dispersivity of the filters was set to $10 \mu\text{m}$, which is the characteristic length of the pores of the filters, and the tortuosity was set equal to 1 for all porous domains of the system. It can be noted that the precise values of these last two parameters do not really matter since they do not affect the output of the computer simulations. For the dispersivity of the filter this is due to the thinness of the filter, and for the tortuosity it is related to the smallness of the diffusion term τD_0 in the righthand side of Eq. (5) for the flow rate we investigated.

As for the boundary conditions, a given flow rate was imposed at the inlet of the column and a uniform pressure was imposed at the outlet. For the solute, we considered a concentration flux condition at the entry of the system. To model the injection of a 5 mL volume of tracer solution, we set the concentration flux to 1 during the first 5 mL of injected solution and 0 afterward. Since Eq. (4) is linear in c , the concentration calculated this way is equal to the normalized concentration, whatever the genuine value of the physical concentration of the tracer solution at the inlet of the column.

The flow field within the columns, the temporal evolution of solute concentration maps and numerical BTCs were then computed by solving numerically Eqs. (2), (3) and (4).

3 Results and discussion

3.1 Breakthrough curves

The normalized concentrations measured at the outlet of columns A, B and C, plotted as a function of the number

of pore volumes (PV), are depicted in Fig. 3. For the experiments reported in the present section, KNO_3 solutions have been used as conditioning and tracer solutions. Recall that PV is equal to Qt/V_0 , where V_0 denotes the pore volume of the column and t the elapsed time since the beginning of the injection of the tracer solution. We conducted three identical breakthrough experiments for each column, and the corresponding error bars are shown in Fig. 3.

The BTCs of the homogeneous column (column A) are displayed in Fig. 3a. They have been measured in the presence and the absence of the outlet filter and are both slightly asymmetric bell-shaped curves, a standard shape for columns filled with homogeneous porous media. The two BTCs are nearly indiscernible, which implies that the outlet filter has no impact on solute transport in the homogeneous case.

The results are very different for the two macroporous columns B and C. The BTCs measured at the outlet of column B (perforated macropore) are depicted in Fig. 3b in the presence (blue curve) and the absence (red curve) of an outlet filter. The two BTCs share some features, such as the existence of two distinct peaks. The first peak is very asymmetric, with a short ascent followed by a long tail. Breakthrough starts for small values of the number of pore volumes ($\text{PV} \leq 0.02$) and the maximum of the first peak is reached for $\text{PV} \simeq 0.05$. The second peak is much more symmetric and reaches its maximum after more than three pore volumes. However, the two BTCs differ with respect to the position of the maximum of the second peak. It is located at $\text{PV} \simeq 3.2$ when the outlet filter is present and at $\text{PV} \simeq 3.6$ without any outlet filter. This discrepancy entails that the mean residence time associated with the second peak is affected by the outlet filter. Besides, this mean residence time is directly related to the mean longitudinal pore velocity of the solute giving rise to the second peak of the BTCs. Consequently, the difference in PV means that the flow within the column is affected by the outlet filter.

The analysis of the BTCs of column B gives further insight into the characteristics of the flow field within this column. The decrease of the first peak is surprisingly slow. The normalized concentration remains above zero at least up to $\text{PV} = 1.5$, whereas the volume of the macropore is only 1% of the total pore volume of the system. The slow decrease of the normalized concentration measured at the outlet of column B thus hints at the existence of a substantial solute transfer between the porous matrix and the macropore.

We performed the same kind of experiments by replacing the perforated hollow cylinder used in column B with a plain one to investigate the possible occurrence of such a transfer. The BTCs measured at the outlet of column C are depicted in Fig. 3c in the presence (blue curve) and the absence (red curve) of the outlet filter. The shape of the BTCs is less affected by the outlet filter than for column B. The comparison of Fig. 3b and c shows that the decrease of the first peak is much more pronounced for column C.

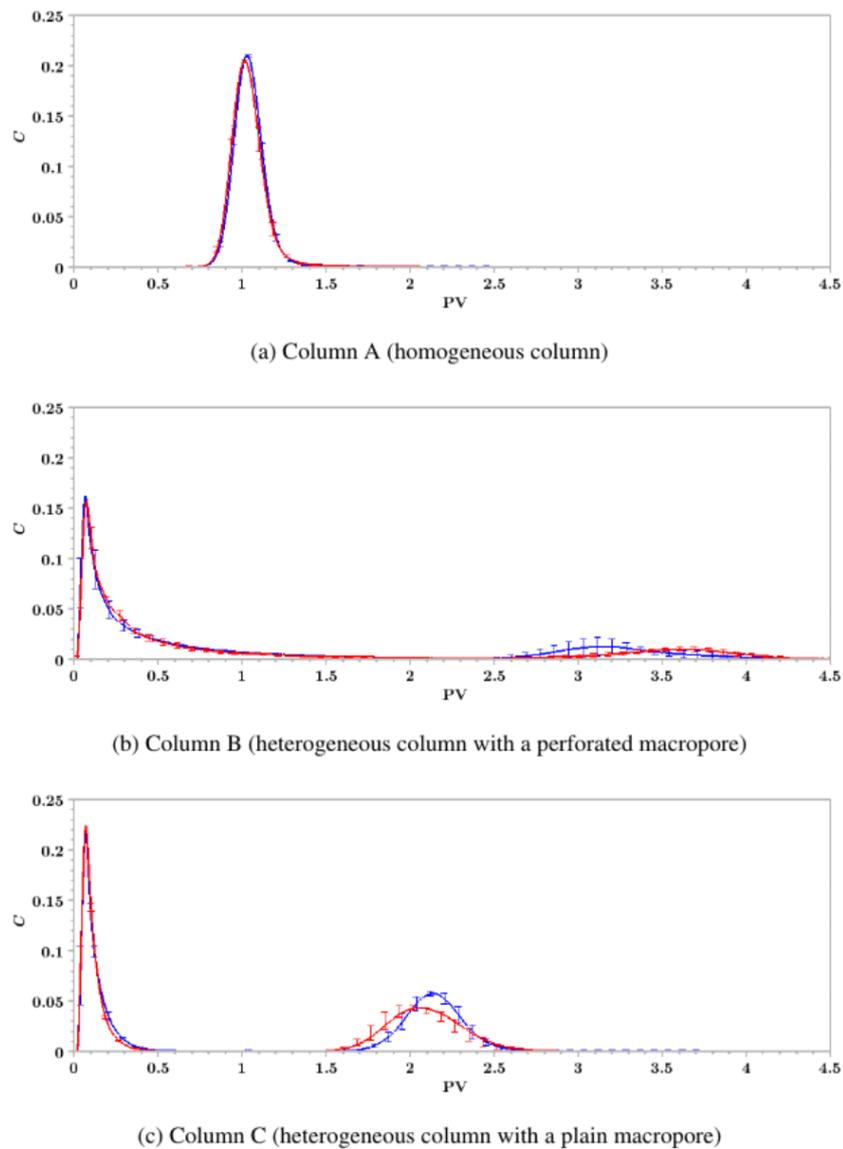


Figure 3. Breakthrough curves showing the normalized concentration, C , as a function of the number of pore volumes, PV , measured at the outlet of columns A, B and C in the presence (blue curve) and the absence (red curve) of an outlet filter. Each breakthrough experiment was conducted three times.

In this column, by construction, water and solute exchange is prohibited between the macropore and the porous matrix. Thus, the solute entering the column through the macropore (respectively, through the porous matrix) remains in the macropore (respectively, in the porous matrix) throughout its transport within the column. Accordingly, the mass balances corresponding to both peaks are directly related to the fractions of water flowing through the macropore and through the matrix. This is not the case for column B, whose macropore is perforated. Thus, it can experience some solute transfer between the macropore and the surrounding matrix. The difference between the BTCs of columns B and C shows that such solute transfer does occur and explains the long

tail associated with the first peak measured at the outlet of column B. Moreover, in contrast with column B, the area below the first peak of column C is less than half of the total area below the BTC, providing further information on the extent of solute transfer between the macropore and the porous matrix in column B.

Finally, for column C, the second peaks reach their maxima for rather similar values of PV ($PV \simeq 2.1$ in the presence of the outlet filter and $PV \simeq 2.0$ in its absence). These values are smaller than those observed for column B, which means that the mean longitudinal pore velocity of the solute associated with the second peak is significantly greater in column C than in column B. It shows that besides

the alteration of water and solute exchange at the interface between the macropore and the porous matrix, the presence of a plain macropore also modifies the flow field within the column.

3.2 MRI monitoring of Gd^{3+} transport

A set of successive two-dimensional MRI images illustrating the time evolution of Gd^{3+} presence within column B is shown in Fig. 4b and c. These images were taken throughout the injection of the GdCl_3 tracer solution. Due to magnetic field heterogeneity, the images are deformed near the entrance and the exit of the column, leading to the distortion of the column lateral boundary on the images. However, this imperfection does not hinder their qualitative exploitation. Moreover, we also carried out additional breakthrough experiments, this time with GdCl_3 conditioning and tracer solutions (see Fig. 4a). The general features of the GdCl_3 BTCs are similar to those of the KNO_3 BTCs (displayed in Fig. 3b) discussed in the previous section.

In the successive two-dimensional images displayed in Fig. 4b and c, the grey level of each pixel is sensitive to two parameters, the local porosity (since the column is saturated, the higher the local porosity, the higher the quantity of water in a given small volume and the higher the MRI signal) and the Gd^{3+} local concentration (the higher the concentration of Gd^{3+} , the lower the MRI signal) (Haber-Pohlmeier et al., 2017). In the first image of Fig. 4b, before the beginning of the injection, the macropore, where the local porosity is equal to 1, appears in light grey, whereas the surrounding porous matrix, where local porosity $\simeq 0.4$, appears in medium grey. In the following images (PV₁–PV₈), some solute is present in the column and its local concentration is positively correlated with the pixel level of darkness.

The transport of Gd^{3+} within the porous matrix can easily be observed, both in the presence (Fig. 4b) and the absence of the outlet filter (Fig. 4c). We start the discussion with the case where the outlet filter is present (Fig. 4b). At PV₁, a dark cone appears just before the outlet filter. Meanwhile, a Gd^{3+} front appears in the porous matrix surrounding the macropore at the bottom of the column. Then, as can be seen at PV₂, the cone extends downwards and laterally towards the lateral boundary of the column. Moreover, the front visible in the porous matrix moves upwards. Subsequently, a brighter zone appears at the centre of the cone (at PV₃), then invading the whole conical region, except along the boundaries of the cone, which remain slightly dark (see PV₄ image). Meanwhile, the Gd^{3+} front continues its ascent into the porous matrix. When the Gd^{3+} front approaches the column outlet and reaches the tip of the cone, it starts to distort (at PV₅ and PV₆) before disappearing (at PV₇ and PV₈). During this last stage, the front is made of two very distorted parts that move away from the macropore and the central part of the column.

In the absence of the outlet filter (Fig. 4c), the situation differs. The MRI images displayed in Fig. 4c show that, in the matrix, the elution front moves upwards with a nearly horizontal shape, except for a small distortion close to the lateral boundary of the columns. This small deformation of the front is probably due to the existence of a slight preferential flow along the lateral boundary of the column (also visible when a filter is present, cf. Fig. 4b). Moreover, the horizontal shape of the front is altered when it approaches the exit of the column (see PV₅–PV₈ images), but to a lesser extent than when the outlet filter is present. We can also notice that the macropore region appears slightly darker at the beginning of the injection (PV₁ and PV₂ images): this change of colour is likely related to the transfer of Gd^{3+} in the macropore. Furthermore, in the absence of the outlet filter, no conical shape appears close to the outlet of the column.

Thus, the strong impact related to the presence of a filter at the outlet of column B, visible on the BTCs and already discussed in the previous section, is also clearly visible in the MRI experiments. When such a filter is present, the time evolution of the solute concentration map within the column is rather complex and displays some marked two-dimensional features. The computer simulations presented in the following section will be helpful to gain a better understanding of the flow processes and their impact on non-reactive solute transport occurring in column B, both in the presence and in the absence of the outlet filter.

3.3 Finite element computations

We solved numerically Eqs. (2), (3) and (4) in a two-dimensional axisymmetric domain representing column B with and without an outlet filter. The modelled BTCs (Fig. 5a) and resident normalized concentration (Figs. 5b and c) are in good agreement with the experimental data presented in Fig. 4. Moreover, the most eye-catching feature related to the influence of the outlet filter on the experimental BTCs, which is its influence on the second peak position, is well reproduced by the numerical BTCs displayed in Fig. 5a. As in the breakthrough experiments (see Fig. 3b), the second peak shifts leftwards, its maximal value increases and its width decreases when the outlet filter is added. On the downside, the modelling of the first peak appears to be challenging and we failed to reproduce quantitatively this portion of the experimental BTCs. Small geometrical details close to the entrance of the column have a sizable effect on the first peak of the numerical BTCs and make it difficult to go beyond the qualitative agreement that we nevertheless highlighted.

The numerical concentration maps are in good qualitative agreement with the MRI images. In the presence of the outlet filter (see Fig. 5b), a conical shape rich in solute appears right after the beginning of the injection close to the exit of the column, as observed in the MRI experiments (cf. Fig. 4b).

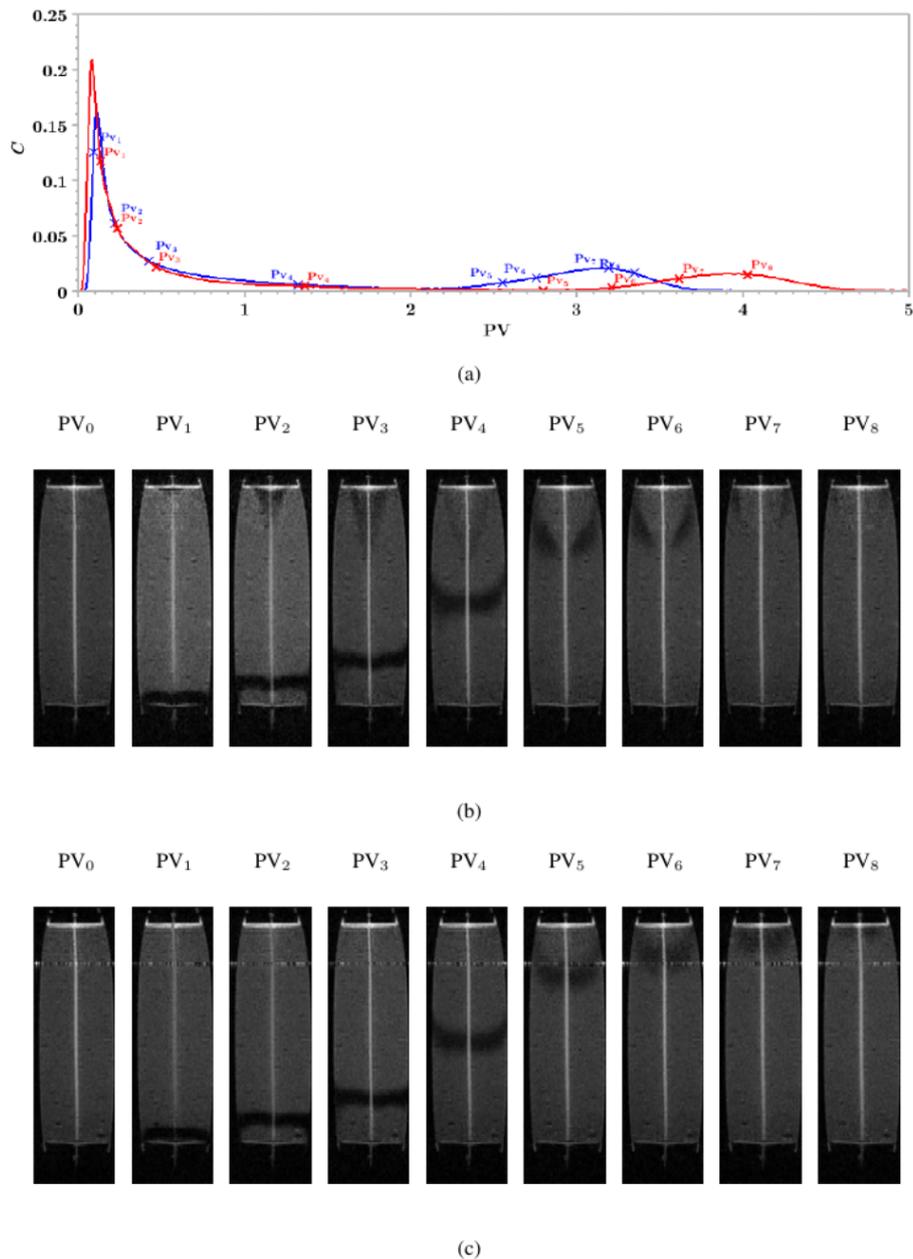


Figure 4. (a) GdCl_3 experimental BTCs measured at the outlet of column B (macroporous column with a permeable macropore) with (blue curve) and without (red curve) an outlet filter. MRI images taken throughout the elution as a function of the number of pore volumes, PV, for column B, with the outlet filter (b) and without the outlet filter (c). Pores volumes corresponding to the time average at which each image has been acquired are reported in (a). The GdCl_3 tracer solution was injected at the bottom of the column and appears dark within the column in the MRI images.

In addition, the model predicts the progressive fading of this conical shape with the temporary persistence of a solute-rich region along its boundaries (see PV₃ image of Fig. 5b). It also reproduces the upward transport of the solute front within the porous matrix. The front is nearly horizontal during the initial stage of the transport (images PV₁–PV₄ of Fig. 5b) before being strongly distorted while approaching the exit of

the column (images PV₅–PV₈ of Fig. 5b), in good qualitative agreement with the images acquired by MRI (cf. Fig. 4b).

The numerically computed concentration maps change significantly when the outlet filter is removed, but the agreement between the calculated maps and the MRI images is still good. In the absence of the outlet filter, the solute remains more concentrated within the macropore at the

beginning of the injection, with only a slight diffusion in its surroundings (see images PV₁–PV₃ of Fig. 5c). Moreover, no conical region appears in the vicinity of the exit of the column. Afterward, the model predicts the upward movement of the solute front within the porous matrix, without any distortion and with a progressive exit through the column outlet (images PV₄–PV₈ of Fig. 5c). This pattern is similar to that observed by MRI (Fig. 4c). The sole perceptible difference is that after PV₄, the front is curved upward in Fig. 4c, whereas it remains almost flat in the computer simulations. We believe that this may be due to the existence of a small preferential flow along the lateral boundary of the experimental column.

The good overall agreement between the numerical results and the observed data allows us to conclude how the solute is transferred through column B and to explain the effect of the outlet filter. Without the outlet filter, the solute enters the macropore and the matrix. It is then transported through these subdomains with a very moderate solute exchange between them. Only a slight solute spread is visible in the upper part of the macropore (images PV₁–PV₃ of Fig. 5c). Solute concentration maps are similar in the lower half of the column, regardless of the presence of an outlet filter, but drastic changes occur in the upper half of the column depending on the presence of such a filter. The outlet filter triggers a significant solute exchange between the macropore and the matrix, resulting in the appearance of a conical region rich in solute (images PV₁–PV₃ of Fig. 5b). Meanwhile, a fraction of the solute is transported through the matrix, and the corresponding front remains nearly horizontal until it gets sufficiently close to the column outlet. Then, this front experiences a distortion and moves towards the column lateral boundary.

To summarize, the outlet filter routes a fraction of the solute transiting through the macropore to the matrix before the exit of the column. The transport patterns in the presence of a filter also show that the solute transported through the matrix avoids the macropore and the central part of the column when approaching the column outlet.

The effect of the outlet filter on solute transport results from its effect on the flow. We analysed the water flow field to better understand how the presence of the outlet filter modifies the flow and thus impacts solute transport. Various features of the flow field are depicted in Fig. 6. From the analysis of the streamlines (Fig. 6a and d), the velocity magnitude maps (Fig. 6b and e) and the radial component of the velocity field at the interface between the macropore and the matrix (Fig. 6c and f), it is clear that the flow fields, with and without the outlet filter, are similar in the lower half of the column and strongly differ in the upper half. The outlet filter triggers a divergence of streamlines from the macropore to the matrix close to the column outlet (Fig. 6a) and thus a water flux along this direction, as revealed by the positive radial component of the velocity vector at the macropore–matrix interface in the upper half of

the column (Fig. 6c). This divergence and the related water flux across the macropore–matrix interface are responsible for the main features visible both in the MRI images (Fig. 4b) and the numerical solute concentration maps (Fig. 5b). Indeed, water routes the solute from the macropore to the surrounding matrix by advection. This flow pattern explains the conical shape associated with solute transport through the macropore (images PV₁–PV₃ of Fig. 5b). The same divergence routes the solute transported through the matrix far away from the centre of the column and thus closer to the column lateral boundary. It explains the strong distortion experienced by the matrix front when it approaches the exit of the column (images PV₄–PV₈ of Fig. 5b). In the absence of the outlet filter, there is no longer any streamline divergence near the exit of the column (Fig. 6d), as the water flux at the macropore–matrix interface vanishes in the upper half of the column (Fig. 6f), yielding the solute to remain in either the matrix or the macropore (images PV₁–PV₈ of Fig. 5c), except for the possible occurrence of transport by molecular diffusion (Batany et al., 2019).

With its very low permeability, the outlet filter acts as a thin layer impeding flow. The effects of embedded layers in macroporous media were already discussed by many authors. For instance, Lassabatere et al. (2004) and Lamy et al. (2013) showed that the amendment of geotextiles in soil columns is an efficient way to homogenize flow and then foster pollutant removal by the matrix. These authors hypothesized that the geotextiles acted as impeding layers and redistributed flow from high permeability conducting zones to lower permeability matrix zones. Even if, in our study, the filter was positioned at the end of the column, the same kind of behaviour seems to occur. The low permeability of the filter acts as a barrier to the preferential flow in the macropore and routes parts of the water and the solute to the matrix.

The analysis of the flow field shows that the same homogenizing effect also occurs at the inlet. Indeed, when filters are present at both extremities, symmetrical streamline distortion and flow field were obtained at the inlet and the outlet of the column. Figure 6a shows the convergence to the macropore of some streamlines having entered the column through the porous matrix after the inlet filter and the divergence to the porous matrix of some streamlines coming from the macropore before the outlet filter, an effect already observed in other MRI studies (Deurer et al., 2004; Greiner et al., 1997). The presence of the inlet filter tends to homogenize the magnitude of the fluid velocity right after the filter. Farther from the inlet filter, when its influence on the flow is no longer felt, the streamlines become almost parallel to the axis of the column. Because of the symmetry of the streamlines in the presence of the outlet filter, this is only visible in the middle of the column in this case (see Fig. 6a), whereas it is apparent in the upper half of the column in the absence of any outlet filter (see Fig. 6d). In the region where streamlines are straight and parallel

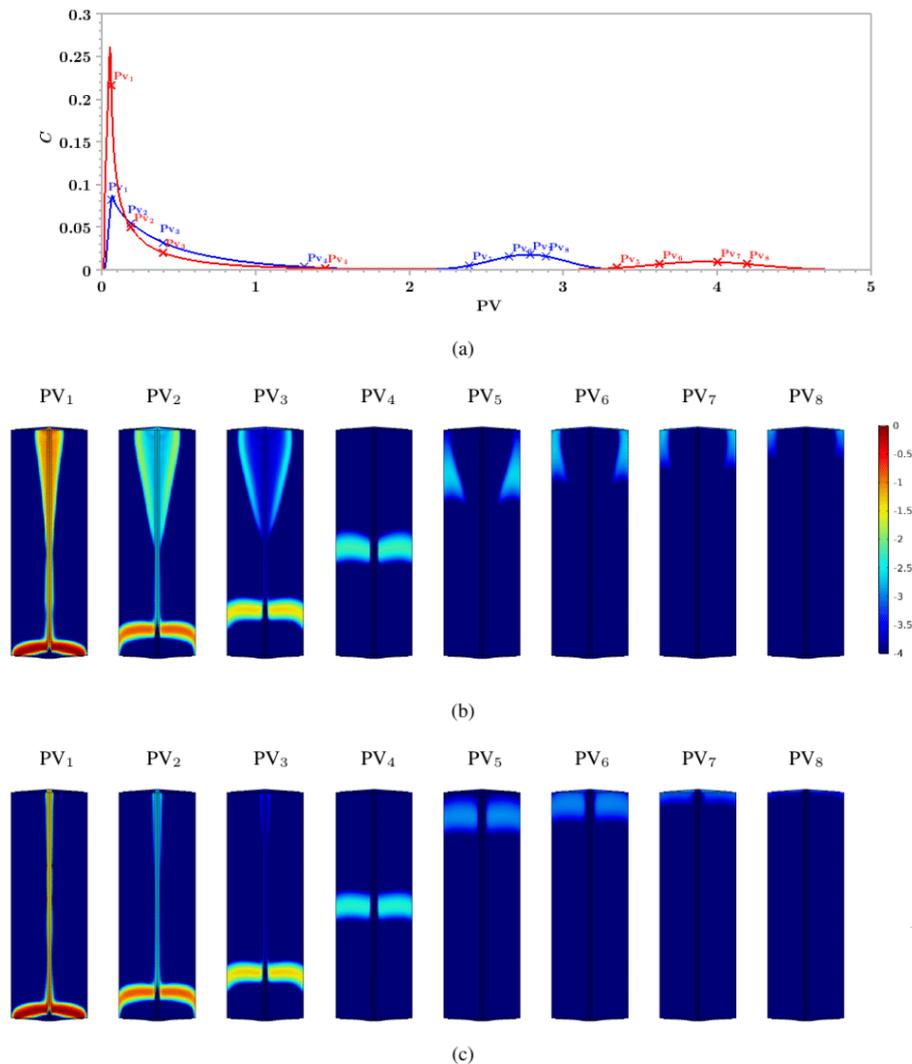


Figure 5. (a) Numerical BTCs calculated for a column with a permeable macropore in the presence (blue curve) and the absence (red curve) of an outlet filter. Solute normalized concentration maps calculated throughout the elution of the solute with the outlet filter (b) and without the outlet filter (c). The scale of the colour bar is logarithmic. The number of pore volumes PV at which the maps have been computed are reported in (a). The solute is transported from the bottom to the top of the domain.

to each other, the flow is fully developed and the velocity field is similar to the one that one would get in the entire column if the water flow was unidirectional and pressure driven. In the vicinity of the inlet filter, where the flow is not yet fully developed, the carrier liquid velocity increases within the macropore as one goes from the bottom to the middle of the column and simultaneously decreases in the porous matrix because of the incompressibility of the liquid flow (see Fig. 6e and d). However, despite the symmetry of the streamlines between the inlet and the outlet of the column when filters are present at both extremities, solute transport seems to be visually rather unaffected by the presence of an inlet filter. Images acquired by MRI (Figs. 4b and c) and computer simulations (Figs. 5b and c) show that

the solute front is nearly horizontal in the lower half of a macroporous column containing a perforated macropore. The presence of the inlet filter probably alters the mass partition between the macropore and the surrounding matrix, but it does not give rise to a distortion of the solute front like the one generated by the diverging flow pattern induced by the presence of the outlet filter. However, these observations do not rule out the possible existence of inlet effects, which could be not straightforward to discern in the MRI images or the calculated concentration maps.

3.4 Limitations

The magnitude of the exit effect highlighted in Sect. 3.1, 3.2 and 3.3 is necessarily dependent on the geometry of the

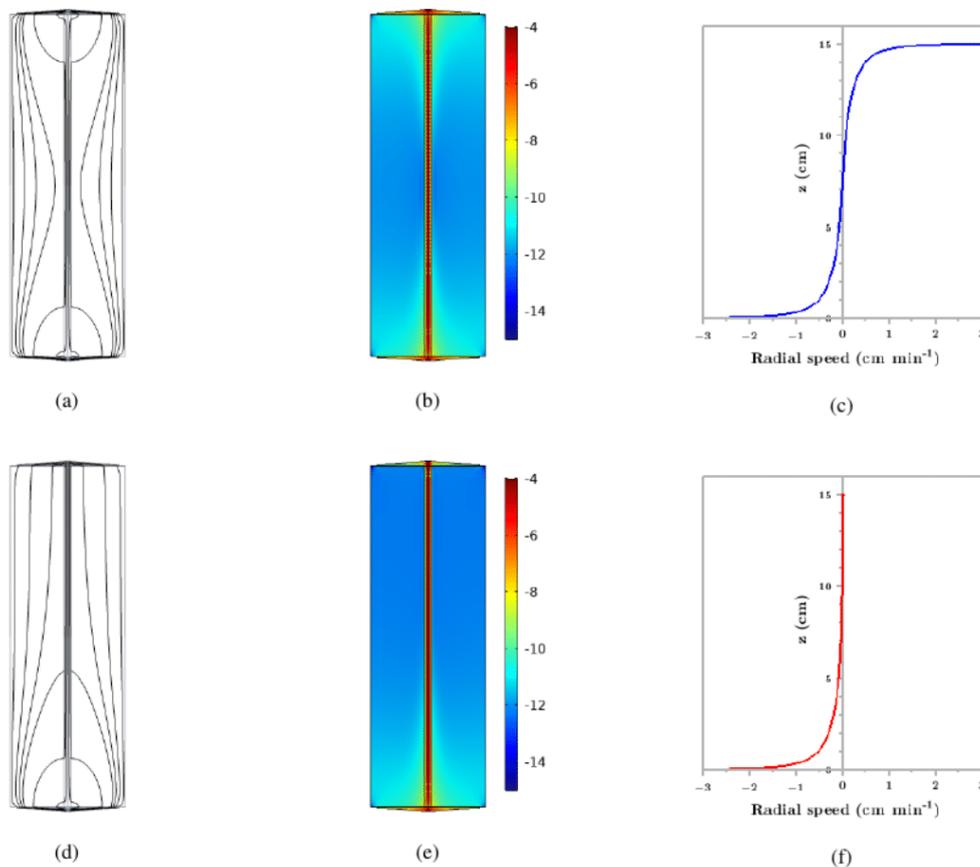


Figure 6. Various features of the flow field within a macroporous column with a permeable macropore in the presence (first row) and the absence (second row) of an outlet filter. Panels (a) and (d): velocity field streamlines. Panels (b) and (e): logarithmic map of the velocity magnitude of the carrier liquid expressed in m s^{-1} . Panels (c) and (f): radial component of the velocity vector on the matrix–macropore interface (< 0 when water flows from the matrix to the macropore and > 0 otherwise). The carrier liquid flows from the bottom to the top of the domain.

column (e.g. the ratio of the diameter of the macropore to the diameter of the column and the ratio of the macropore to the column lengths) and on the permeability of the surrounding porous medium. For instance, the importance of the flow in the porous matrix is related to the matrix permeability and to the surface area ratios between the macropore and the matrix (Batany et al., 2019; Lamy et al., 2009). If a macropore with a smaller diameter had been used, the two peaks visible on the BTCs would have been closer to each other and would have eventually merged had the diameter of the macropore been small enough. Indeed, in the limit where the diameter of the macropore tends to zero, the system becomes homogeneous and its BTC then displays a single peak. In this limit case, previous MRI studies do not show any discernible exit effect at the level of the images (Lehoux et al., 2016); nevertheless, some conflicting results about the dispersion coefficient suggest that boundary effects are still present within homogeneous columns.

If a macropore with a wider diameter or a less permeable matrix had been used, the magnitude of the exit effect

may have been larger than the one we observed. However, because of the symmetry of the streamlines when filters are present both at the inlet and the outlet of the column (see Fig. 6a), the possible level of enhancement of the exit effect in this case is not clear. Moreover, measuring BTCs at the outlet of a heterogeneous system with a greater velocity contrast between the macropore and the matrix than in our study could quickly be very time consuming, since the smaller the pore velocity in the matrix, the longer it takes for the solute transported within the matrix to exit the column (and the lesser the fraction of the solute transported within this domain). The geometry of the heterogeneous columns studied in this work was precisely tuned to avoid this potential experimental pitfall.

4 Conclusions

In this study, we investigated the effect of an outlet filter on solute elution and on the time evolution of

concentration maps in homogeneous and macroporous columns, considering both perforated (i.e. permeable) and plain (i.e. impermeable) macropores. For this purpose, we combined (i) column breakthrough experiments with tracer solutions (KNO_3 and GdCl_3), (ii) MRI experiments to monitor Gd^{3+} transport within columns and (iii) computer simulations of water flow and non-reactive solute transport.

While the breakthrough curve is unaffected by the presence of an outlet filter when the column is homogeneous, this is no longer true for macroporous columns, especially when the macropore is permeable to water and solute fluxes. The numerical results show that the presence of filters (at the outlet, but also at the inlet) can impact the flow of the carrier liquid over a significant part of the column. The flow can display some substantial non-unidirectional features associated with entrance–exit effects. Such finite length effects are expected to be less pronounced as the ratio between the length of the column and its diameter increases, but increasing this ratio is not always an option (e.g. because it entails the use of a greater amount of material and of stock solutions, or because the columns may have to be small due to experimental constraints).

A simple one-dimensional transport model will not necessarily be appropriate, even when $L/d_{\text{col}} = 3$ (the ratio we have worked with in this study). Indeed, when it comes to fitting the experimental data accurately, good knowledge is required regarding (i) the stationary flow within the system and (ii) the effect of the various elements of the experimental apparatus on solute transfer between domains differing in their hydraulic properties. For different experiments to be reliably exploited and compared, there is a need to report the geometric features of the column and the boundary devices employed when performing transport experiments with heterogeneous media (frits or filters, reservoirs, incoming tubes, etc.). It might only be possible to relate transport parameters to porous medium properties by taking into account the whole experimental apparatus employed. This issue is generic, but it should be kept in mind that the magnitude of the exit effect probably depends on the specifics of the system used. The transport properties of experimental systems, such as the one reported in this study, can be strongly impacted by this effect. In such cases, careful consideration of the potential impact of the geometry of the column and the additional boundary devices is required to be able to draw some quantitative estimates from a one-dimensional transport model based on experimental data obtained with macroporous columns, where water flow can display some non-unidirectional features. In any case, more in-depth studies devoted to this subject are certainly needed.

Code availability. The COMSOL Multiphysics code is available from the corresponding author upon reasonable request.

J. Raimbault et al.: Testing the impact of exit effects

Data availability. The data that support the plots displayed in this article are available from the corresponding author.

Author contributions. JR conducted the breakthrough experiments, contributed to the acquisition of MRI data and to the numerical modelling, and wrote the manuscript. PEP contributed to the research design and wrote the manuscript. DCM contributed to the acquisition of MRI data and the research design, and edited the manuscript. TB carried out the preliminary computer simulations. JGR performed the MRI experiments. BB designed the research and edited the manuscript. LL designed the research and wrote the manuscript.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. We thank Pascal Moucheront and Benjamin Maillet for MRI assistance, David Hautemayou for 3D printing, and Martin Guillon and Nadège Caubrière for technical assistance with the experimental columns.

Financial support. This research was supported by the French National Research Agency (ANR-17-CE04-010) (grant no. ANR-17-CE04-010).

Review statement. This paper was edited by Loes van Schaik and reviewed by two anonymous referees.

References

- Allaire, S. E., Roulier, S., and Cessna, A. J.: Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques, *J. Hydrol.*, 378, 179–204, 2009.
- Banzhaf, S. and Hebig, K. H.: Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants – a review, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 20, 3719–3737, <https://doi.org/10.5194/hess-20-3719-2016>, 2016.
- Barry, D.: Effect of nonuniform boundary conditions on steady flow in saturated homogeneous cylindrical soil columns, *Adv. Water Resour.*, 32, 522–531, 2009.
- Batany, S., Peyneau, P.-E., Lassabatère, L., Béchet, B., Faure, P., and Dangla, P.: Interplay between Molecular Diffusion and Advection during Solute Transport in Macroporous Media, *Vadose Zone J.*, 18, 1–15, 2019.
- Baur, J. E., Kristensen, E. W., and Wightman, R. M.: Radial dispersion from commercial high-performance liquid chromatography columns investigated with microvoltammetric electrodes, *Anal. Chem.*, 60, 2334–2338, 1988.
- Bear, J.: *Dynamics of fluids in porous media*, Dover Publications, Inc., New York, 784 pp., 1988.
- Beven, K. and Germann, P.: Macropores and water flow in soils revisited, *Water Resour. Res.*, 49, 3071–3092, 2013.

- Bromly, M., Hinz, C., and Aylmore, L.: Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns, *Eur. J. Soil Sci.*, 58, 293–301, 2007.
- Broyles, B. S., Shalliker, R. A., and Guiochon, G.: Visualization of sample introduction in liquid chromatography columns: the effect of the frit diameter, *J. Chromatogr. A*, 855, 367–382, 1999.
- Bruus, H.: *Theoretical Microfluidics*, Oxford University Press, Oxford, UK, 368 pp., 2007.
- Cortis, A. and Berkowitz, B.: Anomalous transport in “classical” soil and sand columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 1539–1548, 2004.
- De Matos, A., Fontes, M., Da Costa, L., and Martinez, M.: Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, *Environ. Pollut.*, 111, 429–435, 2001.
- De Smedt, F. and Wierenga, P.: Solute transfer through columns of glass beads, *Water Resour. Res.*, 20, 225–232, 1984.
- Deurer, M., Vogeler, I., Clothier, B., and Scotter, D.: Magnetic resonance imaging of hydrodynamic dispersion in a saturated porous medium, *Transport in Porous Media*, 54, 145–166, 2004.
- Farkas, T., Chambers, J. Q., and Guiochon, G.: Column efficiency and radial homogeneity in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 679, 231–245, 1994.
- Farkas, T., Sepaniak, M. J., and Guiochon, G.: Radial distribution of the flow velocity, efficiency and concentration in a wide HPLC column, *AIChE J.*, 43, 1964–1974, 1997.
- Flury, M., Yates, M. V., and Jury, W. A.: Numerical analysis of the effect of the lower boundary condition on solute transport in lysimeters, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1493–1499, 1999.
- Ghodrati, M., Chendorain, M., and Chang, Y. J.: Characterization of macropore flow mechanisms in soil by means of a split macropore column, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1093–1101, 1999.
- Giddings, J.: *Dynamics of chromatography: Principles and theory*, CRC Press, New York, 340 pp., 2002.
- Greiner, A., Schreiber, W., Brix, G., and Kinzelbach, W.: Magnetic resonance imaging of paramagnetic tracers in porous media: Quantification of flow and transport parameters, *Water Resour. Res.*, 33, 1461–1473, 1997.
- Gritti, F. and Gilar, M.: Impact of frit dispersion on gradient performance in high-throughput liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1591, 110–119, 2019.
- Guiochon, G.: The limits of the separation power of unidimensional column liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1126, 6–49, 2006.
- Guyon, E., Hulin, J.-P., Petit, L., and Mitescu, C. D.: *Physical hydrodynamics*, Oxford University Press, Oxford, UK, 536 pp., 2015.
- Haber-Pohlmeier, S., Vanderborght, J., and Pohlmeier, A.: Quantitative mapping of solute accumulation in a soil-root system by magnetic resonance imaging, *Water Resour. Res.*, 53, 7469–7480, 2017.
- James, R. and Rubin, J.: Accounting for apparatus-induced dispersion in analyses of miscible displacement experiments, *Water Resour. Res.*, 8, 717–721, 1972.
- Jin, Y., Chu, Y., and Li, Y.: Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns, *J. Contam. Hydrol.*, 43, 111–128, 2000.
- Koestel, J. and Larsbo, M.: Imaging and quantification of preferential solute transport in soil macropores, *Water Resour. Res.*, 50, 4357–4378, 2014.
- Kreft, A. and Zuber, A.: On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions, *Chem. Engin. Sci.*, 33, 1471–1480, 1978.
- Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., and Andrieu, H.: Modeling the influence of an artificial macropore in sandy columns on flow and solute transfer, *J. Hydrol.*, 376, 392–402, 2009.
- Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., and Andrieu, H.: Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions, *Geotext. Geomembranes*, 36, 55–65, 2013.
- Lassabatere, L., Winiarski, T., and Galvez-Cloutier, R.: Retention of three heavy metals (Zn, Pb, and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4215–4221, 2004.
- Lehoux, A. P., Rodts, S., Faure, P., Michel, E., Courtier-Murias, D., and Coussot, P.: Magnetic resonance imaging measurements evidence weak dispersion in homogeneous porous media, *Phys. Rev. E*, 94, 053107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.053107>, 2016.
- Li, Y. and Ghodrati, M.: Preferential transport of solute through soil columns containing constructed macropores, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 1308–1317, 1997.
- Nielsen, D. R. and Biggar, J. W.: Miscible displacement in soils: I. Experimental information, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 25, 1–5, 1961.
- Ochoa-Tapia, J. A. and Whitaker, S.: Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid – I. Theoretical development, *Int. J. Heat Mass Tran.*, 38, 2635–2646, 1995.
- Pang, L., Close, M., Schneider, D., and Stanton, G.: Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn, and Pb in alluvial gravel columns, *J. Contam. Hydrol.*, 57, 241–258, 2002.
- Pyykkö, P.: Magically magnetic gadolinium, *Nat. Chem.*, 7, 680–680, 2015.
- Schwartz, R., McInnes, K., Juo, A., Wilding, L., and Reddell, D.: Boundary effects on solute transport in finite soil columns, *Water Resour. Res.*, 35, 671–681, 1999.
- Shalliker, R. A., Broyles, B. S., and Guiochon, G.: On-column visualization of sample migration in liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 72, 323–332, 2000.
- Starr, J. and Parlange, J.-Y.: Plate-induced Tailing in Miscible Displacement Experiments, *Soil Sci.*, 124, 56–60, 1977.
- Zech, A., Attinger, S., Bellin, A., Cvetkovic, V., Dietrich, P., Fiori, A., Teutsch, G., and Dagan, G.: A Critical Analysis of Transverse Dispersivity Field Data, *Groundwater*, 57, 632–639, 2018.
- Zhou, M., Caré, S., King, A., Courtier-Murias, D., Rodts, S., Gerber, G., Aïmedieu, P., Bonnet, M., Bornert, M., and Coussot, P.: Wetting enhanced by water adsorption in hygroscopic plantlike materials, *Phys. Rev. Res.*, 1, 033190, <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.1.033190>, 2019.

3.2.3.3. Sensibilité des perméabilités sur la modélisation numérique

L'ajustement de la perméabilité du milieu poreux avec la modélisation numérique sous COMSOL pour les deux colonnes hétérogènes He2 et He4, permet d'obtenir la gamme des perméabilités rencontrées pour le sable (Figure 77). He2 et He4 représentent respectivement les colonnes où la réponse du milieu poreux est la plus rapide et la plus lente : on obtient une perméabilité du sable ajustée de $2,59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ pour He2 et $1,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ pour He4. Par application de la formule de Kozeny Carman, ces deux perméabilités correspondent à des diamètres moyens de grains de sable de 0,57 et 0,46 mm. Les percées sont donc sensibles à une variation de la perméabilité du sable pour un même ordre de grandeur. Cette sensibilité peut également expliquer la difficulté à reproduire l'expérience.

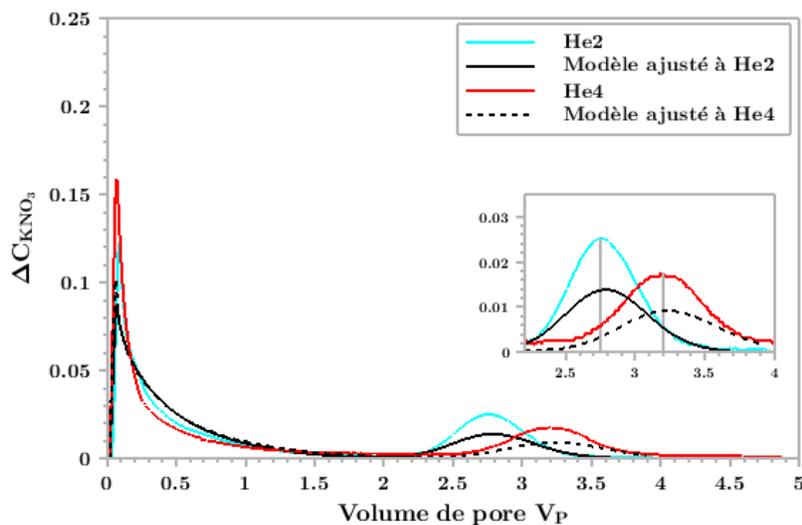


Figure 77 : ajustement entre le modèle numérique avec les percées expérimentales par concordance des maxima des seconds pics

A l'opposé, la modélisation numérique montre que le déplacement du second pic des percées sont peu sensibles à la perméabilité des filtres : il faut une variation sur plusieurs ordres de grandeurs de ce paramètre pour voir son influence (Figure 78).

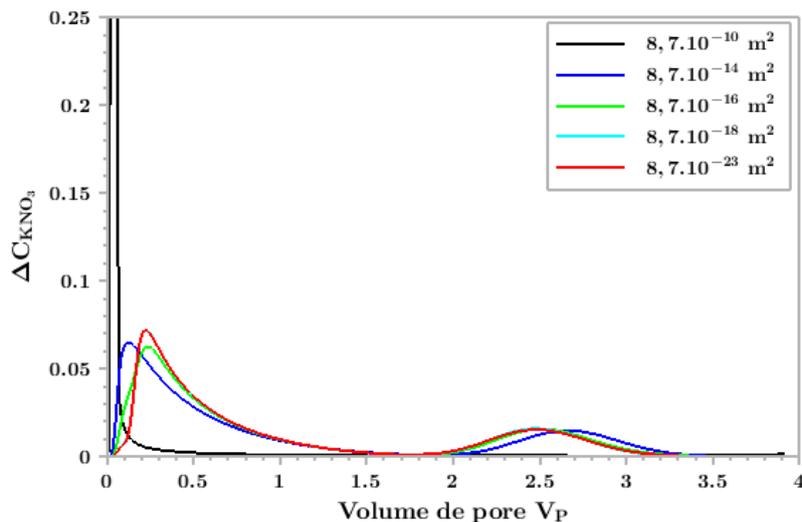


Figure 78 : influence de la perméabilité des filtres sur les percées numériques

En revanche, la variation de ce paramètre se répercute sur le premier pic. On peut remarquer que plus la perméabilité des filtres augmente et plus les pics se rapprochent : ce paramètre tend donc à une homogénéisation du milieu. Néanmoins la plus faible perméabilité testée de $8,7 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$, est une valeur peu réaliste pour un filtre car correspondrait à des pores avec un diamètre inférieur au nanomètre. Pour une perméabilité du filtre s'approchant de celle du sable $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$, on s'approche de la situation d'une colonne sans filtre avec la disparition de la bimodalité des courbes de percées.

3.3. Conclusion intermédiaire

Les résultats issus de l'étude des écoulements des colonnes hétérogènes montrent que ces systèmes sont très sensibles aux conditions d'entrée et sortie. La rupture de perméabilité liée à la présence de filtres implique un report des flux du macropore vers la matrice. On suppose que cette sensibilité est également à la base de la non-reproductibilité du système. En effet, l'étude de paramètres sous comsol montre qu'une légère variation sur la perméabilité du sable est responsable d'une variation notable du temps de résidence du soluté dans le milieu poreux.

On peut s'interroger également sur la longueur nécessaire qu'une colonne devrait faire pour que la rupture de perméabilité ait peu d'influence sur le transfert global. En effet ; pour un lit poreux de 15 cm de hauteur, quasiment tout le volume de la colonne subit l'influence du macropore comme on peut le remarquer sur les lignes de courant simulées sous comsol (cf. article). Le système peut ainsi être approximé comme étant la juxtaposition de trois milieux :

- Une zone macroporeuse à écoulement rapide qui se comporte comme un réacteur tubulaire stricte. Dans la mesure où seule la portion de flux face à la section du macropore contribue au transfert, l'influence global sur le transport de cette zone est donc a priori négligeable ;
- Une zone à écoulement très lent de type darcéen dont on suppose peu d'échange avec le reste de la colonne. Les écoulements sont situés dans le milieu poreux dans la partie périphérique de la colonne
- Et une zone d'écoulement mixte. Ce milieu est le siège d'écoulement plus lent, et forme une zone tampon entre les deux zones décrites précédemment.

Il serait ainsi intéressant de voir dans quelle mesure on pourrait simplifier l'étude d'un tel système avec un modèle à triple perméabilités et calculer les volumes relatifs de chacun des compartiments à partir du modèle 2D axysymétrique.

Cette étude apporte des avancées méthodologiques sur l'étude des écoulements, et surtout sur l'influence de détails techniques sur le comportement de colonnes macroporées. Dans les milieux naturels, les macropores des sols réels débouchent rarement dans une zone d'écoulement libre. Ainsi cette étude d'un macropore borné par des filtres de plus faible perméabilité donne donc des clés de compréhension sur les interactions hydrodynamiques entre un macropore et le sol environnant.

Chapitre 4. Réactivité des Ag-NPs@citrates avec le sable d'Hostun et transfert en colonnes homogène et hétérogène

4.1.	EVALUATION DE LA REACTIVITE DANS LE SYSTEME AG-NPs@CITRATE – SABLE D’HOSTUN EN CONDITIONS STATIQUES	133
4.1.1.	<i>Modèle conceptuel réactif multicomposant</i>	133
4.1.2.	<i>Description des interactions entre NPs et entre NPs et sable à l’aide de la théorie DLVO</i>	134
4.1.2.1.	<i>Théorie DLVO appliquée aux NPs</i>	134
4.1.2.2.	<i>Capacité d’hétéro-agrégation entre les Ag-NPs@citrates et le sable</i>	136
4.1.2.3.	<i>Evaluation de l’homo-agrégation entre les Ag-NPs@citrates</i>	138
4.1.3.	<i>Etude de l’adsorption du citrate sur le sable et l’argile</i>	139
4.1.3.1.	<i>Protocoles expérimentaux</i>	140
4.1.3.1.1.	<i>Préparation des matériaux</i>	140
4.1.3.1.2.	<i>Conditions opératoires des expériences en batch</i>	140
4.1.3.2.	<i>Analyse des résultats</i>	141
4.1.3.2.1.	<i>Observation du comportement des suspensions dans les batchs</i>	141
4.1.3.2.2.	<i>Dosage de Al, Fe et Si en solution</i>	141
4.1.3.2.3.	<i>Mesure du potentiel zêta et du diamètre moyen des particules au cours du titrage acide-base.</i>	142
4.1.3.3.	<i>Modélisation de l’adsorption du citrate sur la kaolinite</i>	144
4.1.3.3.1.	<i>Calcul théorique du potentiel zêta à partir des modèles de complexation de surface</i>	144
4.1.3.3.2.	<i>Modèle de complexation de surface simplifié et valeurs des paramètres</i>	145
4.1.3.3.3.	<i>Résultat de la simulation de la courbe de potentiel zêta en fonction du pH</i>	147
4.1.4.	<i>Hypothèses relatives aux processus de transfert des Ag-NPs@citrates en condition dynamique</i>	148
4.2.	ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE AG-NPs@CITRATE EN COLONNE HOMOGENE DE SABLE D’HOSTUN	149
4.2.1.	<i>Effet du citrate seul sur le milieu poreux</i>	149
4.2.2.	<i>Injection créneau de Ag-NPs@citrates en milieu poreux homogène</i>	150
4.2.2.1.	<i>Analyse des signaux et des fines en sortie de colonnes : mobilité de la phase argileuse secondaire.</i>	150
4.2.2.2.	<i>Confirmation de la mobilisation des argiles par analyse chimique.</i>	153
4.2.2.3.	<i>Mise en évidence de l’élution des Ag-NPs@citrates par analyse de l’argent et de la distribution de taille de particules</i>	153
4.2.3.	<i>Influence de la modification de la réactivité du sable d’Hostun sur la rétention des Ag-NPs@citrates</i>	156
4.2.3.1.	<i>Injection de Ag-NPs@citrates dans des colonnes de sable d’Hostun lavé au citrate</i>	156
4.2.3.2.	<i>Injection de Ag-NPs@citrates dans des colonnes de sable d’Hostun conditionnées au citrate.</i>	158
4.2.4.	<i>Conclusion sur le transfert des Ag-NPs@citrates dans le milieu poreux homogène</i>	159
4.3.	ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSFERT DE AG-NPs@CITRATE EN COLONNE HETEROGENE DE SABLE D’HOSTUN	160
4.4.	MODELISATION DU TRANSFERT REACTIF DES AG-NPs@CITRATE A L’AIDE D’UNE CINETIQUE DE 1ER ORDRE	163
4.5.	CONCLUSION INTERMEDIAIRE	164

Le chapitre 3 a permis de caractériser les écoulements d'eau dans les colonnes de sable homogènes et macroporées. Dans ce dernier chapitre, nous allons étudier le transfert d'une suspension d'Ag-NPs@citrates en milieu poreux sableux (sable d'Hostun), dans les conditions d'écoulement homogènes et hétérogènes définies au chapitre 3. Le système réactif à considérer dans

notre étude présente un niveau de complexité supérieur à celui attendu d'un simple transfert de NPs dans un milieu poreux modèle. En effet, la présence d'argiles résiduelles sur le sable (cf. paragraphe 2.1.3) et la présence de citrate en solution dans la suspension de Ag-NPs nous a conduits à définir un modèle conceptuel réactif multicomposants, fondé sur les interactions potentielles entre Ag-NPs-citrate, citrate en solution, argiles et quartz. Dans un premier temps, les forces physico-chimiques d'interaction entre les différentes composantes du système réactif sont calculées théoriquement (modèle DLVO). Ensuite, des expériences de transfert des Ag-NPs en milieu homogène ont été réalisées pour tester les hypothèses d'interaction. Le transfert est également étudié dans le cas des colonnes macroporées afin de comprendre les conséquences de cette complexité structurale sur les interactions entre le milieu poreux et les nanoparticules. Et enfin, les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'un modèle d'advection-dispersion avec cinétique d'adsorption de premier ordre sous COMSOL afin de pouvoir comparer les ordres de grandeur de la cinétique d'adsorption avec d'autres travaux issus de la littérature.

4.1. Evaluation de la réactivité dans le système Ag-NPs@citrate – sable d'Hostun en conditions statiques

4.1.1. Modèle conceptuel réactif multicomposant

Le système réactif proposé fait intervenir les argiles résiduelles et les grains de quartz du sable d'Hostun constituant des macro-objets, les Ag-NPs@citrate et les citrates libres en solution. Ce système, composé de 4 entités, donne lieu à des réactions d'adsorption. On peut simplifier leur étude en considérant les interactions deux à deux (Figure 79).

Dans la littérature, les interactions entre phases solides chargées et NPs ou entre NPs elles-mêmes sont généralement décrites par un modèle physique électrostatique basé sur la théorie DLVO. Elle permet de prévoir le comportement d'homo-agrégation des NPs, c'est-à-dire, dans notre étude, l'agrégation des Ag-NPs@citrate entre elles, ou d'hétéroagrégation des Ag-NPs@citrate sur des « grains récepteurs » que sont les argiles ou les grains de quartz. Dans les matrices environnementales, l'ensemble de ces interactions ont lieu. Au laboratoire, l'étude du système se fera en simplifiant, c'est-à-dire en n'étudiant les interactions qu'entre deux composants du système à la fois. De plus, dans le système chimique, interviennent également les ions Na^+ , et éventuellement K^+ et NO_3^- . Toujours pour des raisons de simplification ces ions n'ont pas été considérés malgré leur possible influence sur les mécanismes d'adsorption.

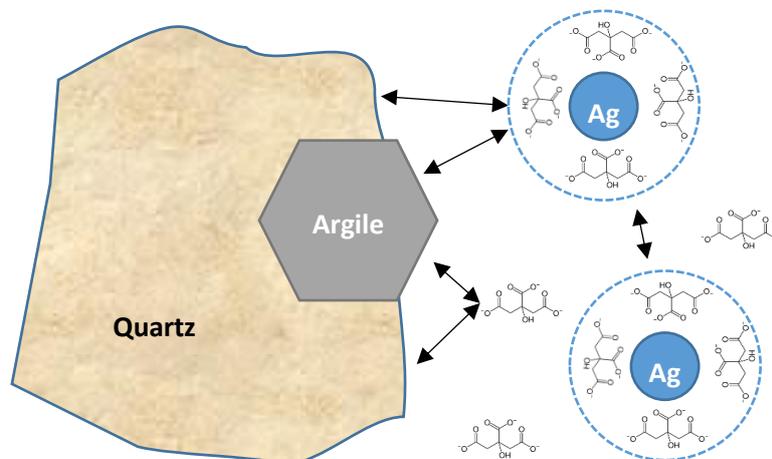


Figure 79 : schématisation du système réactif et des interactions potentielles entre composants représentées par les doubles flèches.

Il est également à remarquer, que lorsque l'on parle du citrate, il faut considérer implicitement les formes protonnées de cette espèce en fonction du pH.

4.1.2. Description des interactions entre NPs et entre NPs et sable à l'aide de la théorie DLVO

4.1.2.1. Théorie DLVO appliquée aux NPs

La théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek ou théorie DLVO reste la théorie classiquement utilisée, support de la compréhension de l'agrégation ou l'adsorption des nanoparticules (Hotze et al. 2010). Il s'agit d'un modèle électrostatique qui propose d'étudier la stabilité des particules colloïdales à partir de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui s'exercent sur les colloïdes. Dans cette théorie, seules les forces attractives de Van der Waals (actives sur 10 nm) V_{vdw} et répulsives électrostatiques de la double couche diffuse (electrostatic double layer EDL actives sur 100 nm) V_{el} sont prises en compte. Le jeu de ces interactions permet de comprendre l'agrégation des nanoparticules. A très faible distance (0,1 à 0,2 nm), on doit considérer également les forces de répulsion de Born V_B . La répulsion de Born est issue des forces d'interaction des nuages électroniques (principe d'exclusion de Pauli) des atomes à la surface des colloïdes. Cependant en première approximation on peut négliger cette interaction :

$$V_{tot} = V_{vdw} + V_{el} \quad (4.1)$$

La force attractive de Van der Waals correspond à la somme de trois types d'interaction dipolaire : l'interaction entre des dipôles électriques permanents comme des molécules polaires - l'interaction de Keesom ; l'interaction entre dipôle induit et dipôle permanent, il s'agit de la force de Debye et enfin l'interaction entre deux dipôles induits - l'interaction de London. Entre deux atomes, la somme de ces interactions donne lieu à une énergie de la forme :

$$E_{vdw} = \frac{-C}{r^6} \quad (4.2)$$

Avec C , constante et r , distance depuis la surface de l'atome.

La répulsion électrostatique de la double couche est de la forme $e^{-\kappa h}$ (avec κ , inverse de l'épaisseur de la double couche et h , distance d'interaction). Cette loi de variation exponentielle obtenue après différentes approximations est celle que l'on retrouve dans le cas d'un potentiel de surface explicitée dans la section 1.2.6.2.1.

L'expression globale du potentiel d'interaction peut faire apparaître une barrière de potentiel, avec la présence de minimum primaire (coagulation) ou secondaire (Figure 80). Lorsque les charges de surface diminuent ou que la concentration de l'électrolyte augmente (ce qui écranter les charges de surface) - courbe de (a) à (e) - le minimum secondaire est de plus en plus prononcé, et la barrière de potentiel diminue jusqu'à favoriser l'agrégation des entités.

La théorie DLVO permet de cerner les domaines d'instabilité des suspensions colloïdales et d'expliquer les phénomènes d'agrégation par exemple. Cependant elle ne décrit pas l'ensemble des interactions. Elle est établie selon plusieurs hypothèses simplificatrices et avec l'usage de paramètres connus souvent de façon imprécise, comme la constante de Hamaker. Ce modèle n'apportera donc

qu'une description approximative des interactions dans notre système, mais il est utilisé en première approche pour en déduire les tendances concernant la stabilité.

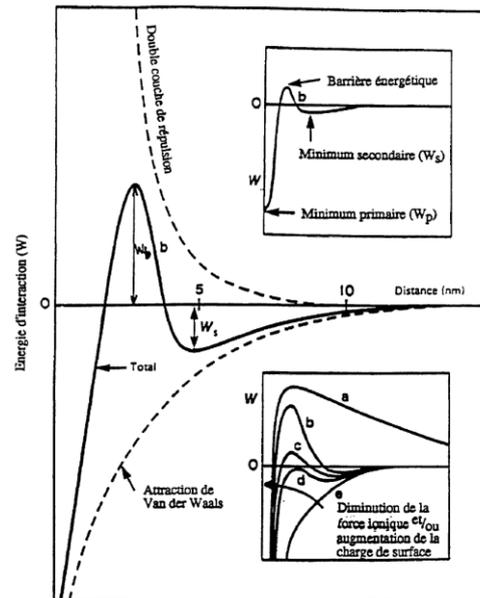


Figure 80 : courbe de potentiel obtenue par la théorie DLVO (Guinard 1996)

Lorsque la théorie DLVO est trop simplificatrice pour expliquer les mécanismes mis en jeu dans le système, elle peut alors être supplantée par des théories étendues (eXtended DLVO ou XDLVO). Les théories XDLVO plus abouties peuvent notamment tenir compte des spécificités des NPs (Figure 81), comme les effets de structure (variétés allotropiques), d'encombrement stérique, de composition ou encore de taille (Hotze et al. 2010). A ce titre, certains travaux considèrent des processus complémentaires comme la répulsion osmotique et les interactions élasto-stériques (cf. le matériel supplémentaire de (Lv et al. 2014)).

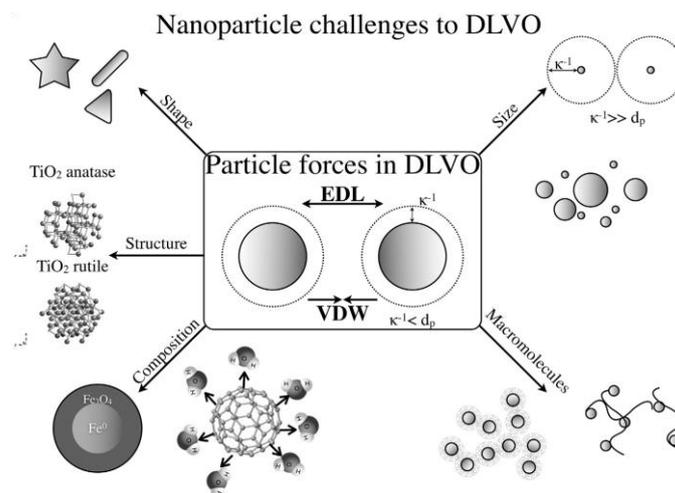


Figure 81 : spécificités des interactions prises en compte dans les théories XDLVO pour les NPs (Hotze et al. 2010)

Afin d'estimer les processus d'interactions dans notre système NPs - milieu poreux, la théorie DLVO a été utilisée dans un souci de simplification, pour déterminer les tendances intra-système.

4.1.2.2. Capacité d'hétéro-agrégation entre les Ag-NPs@citrates et le sable

L'interaction entre une nanoparticule et un grain de sable ou une argile (« grain collecteur »), peut être vue comme une interaction de type plan-sphère dans la mesure où le rayon des grains collecteurs est très grand devant le rayon des NPs. Dans ce cas, les forces d'interaction de Van der Waals s'écrivent (Gregory 1981) :

$$V_{vdw}(h) = -\frac{A_{132} r_p}{6 h} \left[1 + \frac{14h}{\lambda} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

h est la distance entre une particule et le grain collecteur supposé plan, r_p est le rayon de la particule et λ la longueur d'onde caractéristique d'interaction sphère-plan. Sa valeur est couramment fixée à 100 nm (Mitropoulou et al. 2013 ; Gregory 1981).

A_{132} est la constante de Hamaker relative à l'interaction entre la nanoparticule (substance 1) et les grains collecteurs (substance 2) dans l'eau (milieu 3). La valeur de cette constante peut être estimée selon (Bergendahl, Grasso 1999) :

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (4.4)$$

Dans le contexte de notre étude, A_{11} est la constante de Hamaker des Ag-NPs soit environ $2,33 \cdot 10^{-19}$ J (Pinchuk 2012). Cette constante est obtenue pour une surface d'argent non citraté. A_{22} est celle des grains collecteurs : pour les grains de sable (quartz) elle est de $6,35 \cdot 10^{-20}$ J (Bergström 1997), pour la kaolinite, on trouve $1,5 \cdot 10^{-19}$ J (Novich 1984) à $6,8 \cdot 10^{-20}$ J (Médout-Marère 2000). A_{33} est la constante de Hamaker de l'eau : $3,7 \cdot 10^{-20}$ J (Israelachvili 2011). Ainsi on a dans notre cas :

$$\begin{aligned} A_{Ag-eau-quartz} &= 1,7 \cdot 10^{-20} J \\ A_{Ag-eau-kaolinite} &= 5,7 \cdot 10^{-20} J \end{aligned} \quad (4.5)$$

L'interaction entre les doubles couches d'une sphère et d'un plan est donnée par (Hogg et al. 1966):

$$V_{el}(h) = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 r_p \left(2\psi_p \psi_c \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] \right) + (\psi_p^2 + \psi_c^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa h)) \quad (4.6)$$

Cette expression est valable lorsque l'épaisseur de la double couche est petite devant le rayon de la particule en interaction (soit $\kappa \cdot r_p > 10$).

$\varepsilon_r = 78,5$ est la permittivité relative de l'eau, et $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ C² J⁻¹ m⁻¹ celle du vide. ψ_p et ψ_c (en V) sont les potentiels de surface des Ag-NPs et des grains collecteurs dans l'eau à une force ionique donnée. On prendra, ici, la valeur mesurée du potentiel zêta correspondant. Si nous faisons l'hypothèse que le potentiel zêta mesuré pour le sable d'Hostun est contrôlé par celui des argiles résiduelles, on peut assimiler l'interaction entre les nanoparticules et le sable à celle entre des nanoparticules et l'argile. Enfin, $1/\kappa$ est la longueur de Debye-Huckel (Ruckenstein, Prieve 1976) :

$$\kappa = \left[\frac{2I_s N_A 1000 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

I_s est la force ionique (mol L^{-1}), N_A la constante d'Avogadro, e la charge élémentaire, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, et T la température absolue du fluide (la pièce dans laquelle sont effectuées les expérimentations est climatisée à environ 293 K).

La répulsion de Born correspondant à l'interaction des nuages électroniques des atomes n'est pas considérée ici (Mitropoulou et al. 2013). En effet, elle ne contribue pas de façon significative à la valeur de la barrière de potentiel w_b (Figure 80).

L'énergie d'interaction calculée (Figure 82) montre une faible barrière de potentiel dans le cas d'une interaction entre les Ag-NPs et les argiles à faible force ionique et cette barrière tend à disparaître avec l'augmentation de la force ionique. L'existence d'une barrière de potentiel d'interaction entre les Ag-NPs et le quartz laisse supposer qu'il n'y aura pas de rétention des Ag-NPs à la surface des grains de quartz. Par contre, la probabilité d'adsorption des Ag-NPs sur les argiles résiduelles est plus importante. Il convient de rappeler que le modèle classique de filtration ne permet pas de simuler les taux de rétention des colloïdes sur des collecteurs lorsqu'une barrière répulsive existe - ce qui est généralement le cas dans les milieux naturels où les surfaces minérales et les particules sont chargées de la même façon, sauf lorsqu'il y a un recouvrement par des oxydes de fer. Tufenkji et Elimelech indiquent la possibilité de piégeage des particules dans les minimums secondaires et primaires d'énergie de surface (Tufenkji, Elimelech 2004). La présence d'hétérogénéités chimiques de surface contribuerait aussi à ce phénomène de rétention.

Il faut remarquer également que les valeurs de la constante de Hamaker, n'ont pas de véritable impact sur la forme de la barrière de potentiel, tant que l'ordre de grandeur reste de 10^{-20} J .

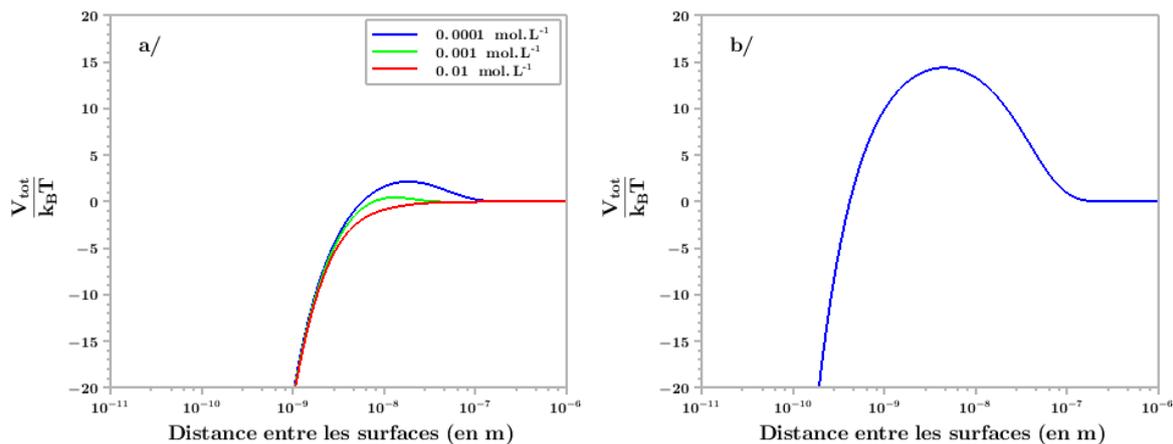


Figure 82 : potentiel d'interaction calculé par la théorie DLVO, pour un $\text{pH} = 5,5$ ($\psi_{\text{AgNPs}} = -30 \text{ mV}$ pris pour potentiel zêta quelle que soit la force ionique), a/interaction entre les Ag-NPs@citrates et l'argile (kaolinite) pour différentes forces ioniques (les valeurs prises par le potentiel zêta de l'argile sont associées à celles mesurées pour le sable d'Hostun, soit $\psi_{\text{sable Hostun}} = -11,3 \text{ mV}$; $-8,5 \text{ mV}$ et $-4,7 \text{ mV}$) et b/ celle avec le quartz ($\psi_{\text{quartz}} = -40 \text{ mV}$) pour une force ionique de $0,0001 \text{ M}$

4.1.2.3. Evaluation de l'homo-agrégation entre les Ag-NPs@citrate

L'interaction entre les Ag-NPs@citrate est une interaction entre des sphères. Dans ce cas, l'intégrale de l'équation (4.8) sur les deux surfaces donne la relation suivante (Ruckenstein, Prieve 1976):

$$V_{vdw}(h) = -\frac{A_{131}}{6} \left[\frac{2(L+1)}{L(L+1)} + \ln\left(\frac{L}{L+2}\right) \right] \text{ avec } L = \frac{h}{r_p} \quad (4.8)$$

où A_{131} est la constante de Hamaker calculée de la même façon que pour les Ag-NPs avec les grains collecteurs. On obtient alors :

$$A_{Ag-eau-Ag} = 8,43 \cdot 10^{-20} J \quad (4.9)$$

Concernant l'interaction entre les doubles couches, selon l'approximation de Derjaguin (les formes sphériques sont considérées comme une collection de surfaces planes en interaction), l'interaction entre deux sphères identiques est alors donnée par (Hiemenz, Rajagopalan 1997) :

$$V_{el}(h) = \frac{64\pi r_p}{\kappa^2} k_B T \cdot \rho_0 \left(\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_p}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_p}{2k_B T}\right) + 1} \right)^2 \exp(-\kappa h) \quad (4.10)$$

Avec z la charge de l'électrolyte, $\rho_0 = 2I_s N_A$ 1000 la densité de nombre d'ions dans la solution.

La somme des interactions dans le cas des Ag-NPs@citrate montre que la suspension n'est pas propice à l'homoagrégation au cours de l'élution au sein du milieu poreux. La barrière de potentiel à franchir est de plus de $40k_B T$. On s'attend donc à des interactions uniquement liées à la présence d'argile dans le milieu poreux. Comme mentionné ci-dessus, on suppose aussi que les interactions avec les grains de quartz sont moins importantes.

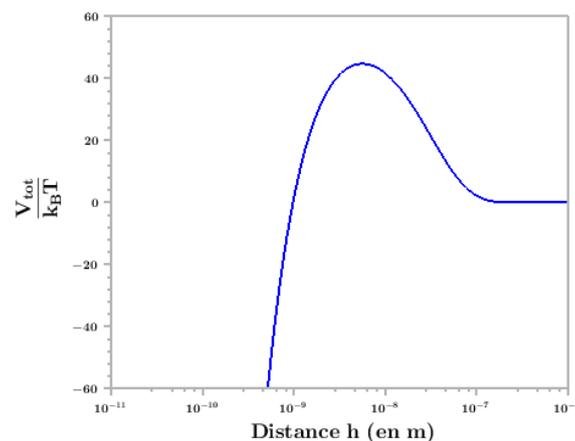


Figure 83 : potentiel d'interaction calculé par la théorie DLVO, pour un pH = 5,5 ($\psi_{Ag-NPs} = -30$ mV) pour une force ionique de 0,0001 M

Le potentiel d'interaction calculé à l'aide de la théorie DLVO est un indicateur des interactions entre les solides, mais elle souffre de limitations liées aux hypothèses simplificatrices. Par exemple, la

contribution électrostatique est calculée en faisant l'hypothèse que les potentiels zêta des corps en interaction demeurent constants lors du processus d'adsorption des particules.

D'autre part, la présence des citrates à la surface des Ag-NPs impose de considérer leur réactivité vis-à-vis des particules elles-mêmes (par exemple suppression des liaisons entre les carboxylates des citrates et la surface des Ag-NPs lors de variation du pH) et vis-à-vis des phases minérales du système.

Pour prendre en compte cette interaction avec le citrate, il faut adjoindre aux résultats de la théorie DLVO, les résultats que peut apporter l'approche complémentaire de la réactivité chimique du citrate.

4.1.3. Etude de l'adsorption du citrate sur le sable et l'argile

Avec l'approche DLVO, nous avons étudié les interactions entre Ag-NPs et la matrice solide sans considérer les effets possibles du citrate. Le citrate constitue la coquille de protection entre le cœur en argent des Ag-NPs et le milieu, mais il est aussi présent en solution dans la suspension de NPs.

L'adsorption du citrate sur des surfaces minérales, telles que des argiles et des oxydes métalliques est décrite dans la littérature (Lackovic et al. 2003 ; Ramos, Huertas 2014) et modélisé par complexation de surface en utilisant des données de titration acide-base. La spéciation du citrate en solution est introduite dans les modèles (Figure 42). Plusieurs articles ou applications industrielles du citrate mentionnent son rôle de dispersant en présence d'argile (Hidber et al. 1996). D'autre part, l'écart entre expérience et modélisation généralement observé est explicité par la dissolution de la kaolinite qui conduit à une augmentation de la teneur en aluminium en solution. Le système Al(III)–citrate se caractérise alors par un ensemble de réactions chimiques lentes et complexes (Lackovic et al. 2003).

Il n'y a pas d'étude spécifique au sable d'Hostun comportant des argiles résiduelles, en présence de citrate de sodium, les ions Na⁺ contribuant également à l'équilibre global de la suspension. Nous avons donc réalisé des expériences en « batch » pour confirmer l'effet du citrate, mis en évidence dans la littérature, sur les constituants du milieu poreux étudié, en utilisant plusieurs phases minérales à des fins de comparaison :

- un sable sans argile résiduelle : le sable de Fontainebleau ;
- de la kaolinite : l'argile Speswhite ;
- et enfin la matrice utilisée dans l'étude en colonne : le sable d'Hostun lavé comportant des argiles résiduelles.

L'adsorption du citrate a été étudiée indirectement en suivant, par zétamétrie, la modification du potentiel zêta, induite par la présence de citrate. En effet, toute adsorption spécifique de molécules chargées modifie le potentiel de surface du milieu poreux (Hunter 1981c). Les résultats ont été confrontés à ceux obtenus par le calcul du potentiel de surface, avec un modèle de complexation de surface.

4.1.3.1. Protocoles expérimentaux

4.1.3.1.1. Préparation des matériaux

a/ Sable de Fontainebleau

La sable de Fontainebleau (sibelco, France) utilisé est un sable très fin dont le D_{50} est de 220 μm avec un taux de SiO_2 à 99,6 % (MARCOS 2001). Un protocole similaire au lavage du sable d'Hostun est employé pour préparer le sable de Fontainebleau. Celui-ci est donc lavé à l'acide nitrique 2M (200g de sable pour 500 mL d' HNO_3), chauffé à 80°C pendant 3 heures et agité toutes les 20 minutes environ. Après chauffage, il est lavé par 10 fois par ajout d'EUP pour baisser la conductivité ($\sigma < 50\mu\text{S}/\text{cm}$ si possible). Enfin, il est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

b/ Speswhite

Le lavage de la kaolinite (Speswhite Clay) pose plus de problème étant donné la granulométrie de l'argile et la sédimentation difficile en phase aqueuse. Pour la réalisation du lavage, nous nous sommes inspiré des travaux de Y. Chemedda (Chemedda et al. 2015).

Le lavage a été réalisé par ajout de 100 mL d'acide HNO_3 1M à 30g de speswhite et agitation magnétique sur plaque chauffante à 80°C pendant 3 heures. L'argile et l'acide sont neutralisés par ajout d'EUP. Le lait d'argile est centrifugé une première fois pendant 15 à 20 minutes à 4000 rpm pour récupérer le surnageant. Puis, le lait d'argile est complété avec de l'eau ultra-pure et centrifugé de nouveau. Ce processus de lavage à l'EUP et centrifugation a été répété jusqu'à obtenir un pH proche de celui de l'EUP (entre 5 et 6) et pour baisser la conductivité de la solution, soit environ 10 lavages. Contrairement au sable de Fontainebleau, l'argile est laissée en suspension dans l'EUP (environ 25 mL).

4.1.3.1.2. Conditions opératoires des expériences en batch

Les batchs sont réalisés dans des tubes gradués de 50 mL. Chaque tube est rempli avec environ 5 mL de matrice (sable ou suspension d'argile) à laquelle est ajoutée 25 mL d'EUP ou 25 mL de citrate 2mM préparé dans l'EUP (3 réplicats).

Chaque tube est agité pendant une heure (agitation par barreau aimanté sur agitateur magnétique) pour mettre en suspension les colloïdes contenues dans le solide. Enfin, les suspensions colloïdales sont mises au repos pendant environ 24 heures pour obtenir une décantation des particules dont le diamètre moyen est supérieur à 1 μm .

Le surnageant est prélevé puis analysé par ICP-OES pour déterminer les concentrations en aluminium, fer et silice, sans filtration préalable. Pour l'analyse en aluminium et fer, chaque prélèvement est acidifié à 1% avec de l'acide nitrique. Les lots de speswhite avec du citrate ont été dilués au 50^{ème} pour éviter une obstruction du nébuliseur de l'ICP.

Deux des réplicats pour le sable d'Hostun et un seul pour les autres matrices sont soumis à un titrage acide-base avec des solutions de HNO_3 et KOH 0,01 M pour une gamme de pH variant de 2,5 à 11 environ. L'évolution du potentiel zêta de la suspension au cours du titrage est suivi par zétamétrie (Malvern Zetasizer et MPT-3 autotitrator). Le principe de la mesure de potentiel zêta de colloïdes est précisé dans l'Annexe I.

4.1.3.2. Analyse des résultats

4.1.3.2.1. Observation du comportement des suspensions dans les batchs

Pour les batchs, contenant les sables, après 24h00, le surnageant paraît quasiment limpide. Par contre pour les batchs réalisés avec l'argile speswhite, on observe après décantation de 24 heures, une différence très nette entre les deux conditions : ajout de citrate ou d'EUP. Le surnageant de l'argile mélangée au citrate garde un aspect laiteux comparé à celui de l'argile mélangé à l'EUP (Figure 84). Ainsi, les colloïdes d'argile en présence du citrate ne sédimentent pas à la même vitesse que ceux en solution aqueuse ce qui conforte le caractère stabilisant du citrate. L'effet dispersant du citrate, utilisé pour stabiliser la solution de nanoparticules d'argent, est donc ici observé, comme explicité par (Hidber et al. 1996). Les ions citrate peuvent agir également comme complexant d'ions en solution tel que le calcium ou le fer, ce qui pourrait avoir un effet sur la force ionique de la solution, mais cette complexation semble limitée (Di Palma et al, 2007).

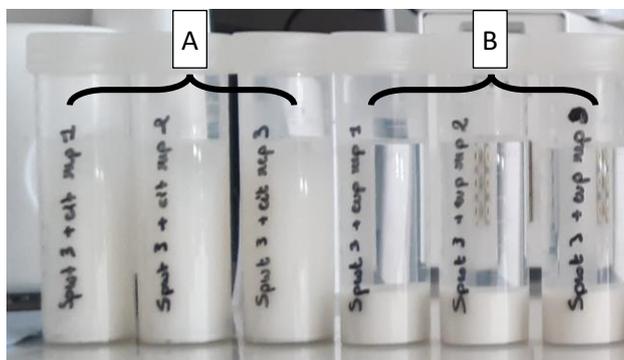


Figure 84 : observation des batchs d'argile après 24 heures de décantation du mélange argile citrate (A) et argile avec EUP (B)

4.1.3.2.2. Dosage de Al, Fe et Si en solution

Afin de conforter l'hypothèse de l'action dispersante du citrate sur les argiles, des analyses chimiques des surnageants obtenus après décantation sont réalisées. La mesure de la concentration en silicium, n'est pas concomitante à celle du fer et de l'aluminium. Le mode utilisé pour le nébuliseur (paramètre comme le débit ou la vitesse du gaz) est différent lors de l'analyse du silicium et impose des conditions expérimentales différentes lors de la mesure.

Tableau 30 : composition de la suspension colloïdale en aluminium, silice et fer mesurée par ICP-OES

	dispersant	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Si (mg/L)	Rapport Al/Si (mol/mol)
Sable d'Hostun	EUP	0,44 ± 0,03	0,10 ± 0,04	5,41 ± 2,08	0,18
	citrate	0,63 ± 0,07	0,10 ± 0,01	11,90 ± 0,85	0,12
Sable de Fontainebleau	EUP	0,38 ± 0,04	0,21 ± 0,05	2,78 ± 0,63	0,31
	citrate	0,66 ± 0,04	0,27 ± 0,02	9,52 ± 0,37	0,15
Speswhite	EUP	1,16 ± 0,02	0,02 ± 0,00	10,09 ± 0,23	0,26
	citrate	9,71 ± 0,06	0,29 ± 0,06	12,16 ± 2,12	1,78

Les concentrations en Al et Si en solution sont plus importantes avec le citrate qu'avec l'eau quelle que soit la matrice. En conséquence, le citrate aurait donc bien tendance à mobiliser davantage les colloïdes alumino-siliceux.

Les rapports molaires ont été calculés pour identifier la nature chimique des colloïdes. Les résultats de l'analyse montrent que globalement le rapport molaire Al/Si est le plus faible lorsque le dispersant utilisé est le citrate pour les colloïdes issus du sable, ce qui n'étaient pas attendu.

A dispersant identique, le rapport molaire pour le speswhite est le plus important, ce qui est ici logique pour une matrice argileuse de type kaolinite, cependant ce rapport devrait être de 1 pour $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Seulement, il faut interroger ces rapports avec la méthodologie employée pour l'analyse du silicium à l'ICP-OES (mode différent d'analyse entre Si et Al). De plus, la restitution en silicium peut être moins importante, car seul le plasma va atomiser les colloïdes sans attaque préalable de la silice par acide fluorhydrique par exemple.

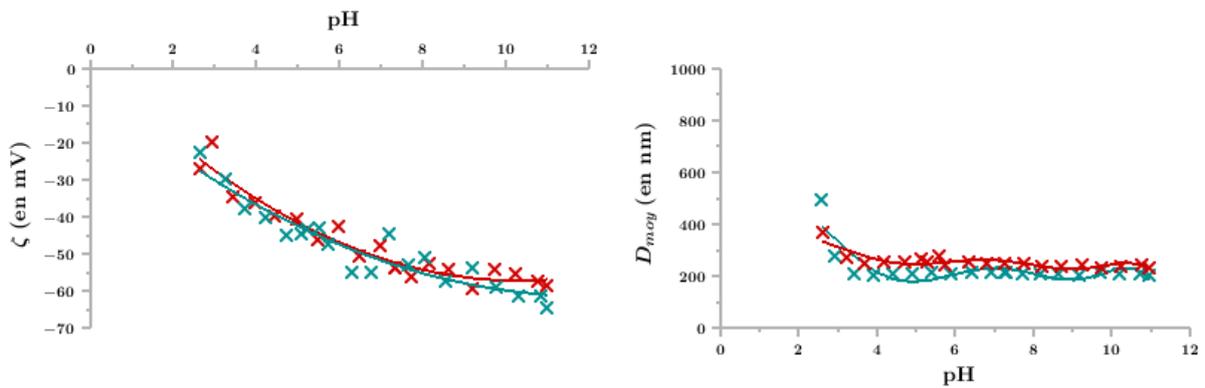
4.1.3.2.3. Mesure du potentiel zêta et du diamètre moyen des particules au cours du titrage acide-base.

L'évolution du potentiel zêta, ainsi que celle du diamètre des particules en suspension sont suivies au cours de la titration des suspensions de sable et d'argile (Figure 85).

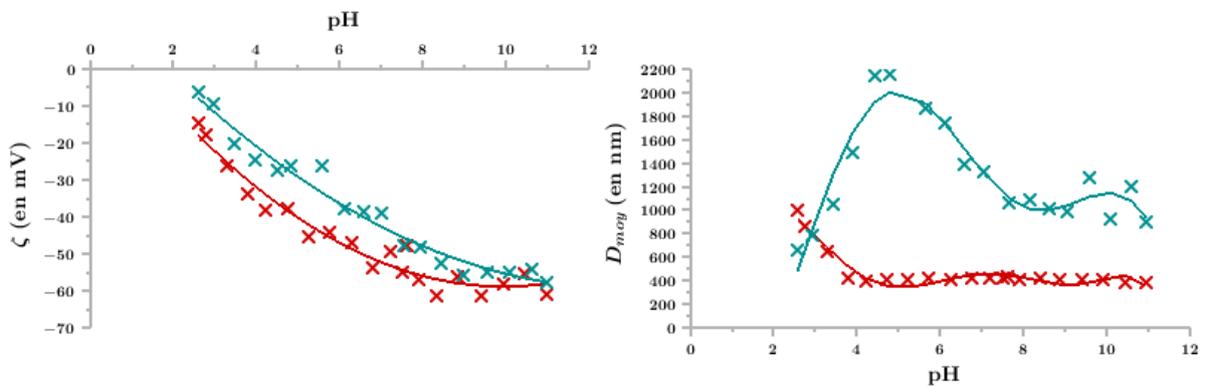
Pour le **sable de Fontainebleau**, l'évolution du potentiel zêta, au cours du titrage, est identique avec et sans citrate. Il ne semble donc pas y avoir d'adsorption spécifique du citrate sur le quartz. Le potentiel mesuré variant de -25 à -65 mV implique une bonne stabilité des suspensions pour un pH supérieur à 5. L'analyse DLS montre par ailleurs une constance de la taille des colloïdes pour la gamme de pH et un début d'agglomération à $pH < 3$. Le sable de Fontainebleau est un sable très quartzueux, les colloïdes qui en sont issus sont en majorité constitués de silice très peu réactive avec le citrate (Ramos, Huertas 2014). L'évolution du potentiel peut s'interpréter par la déprotonation des groupements silanol à pH basique et une augmentation de la densité de charge de surface négative au fur et à mesure de l'augmentation du pH.

En ce qui concerne la **kaolinite speswhite**, les courbes de titrage, montrent un comportement différent. Le potentiel zêta est plus négatif en présence de citrate qu'en présence d'eau pour un pH compris entre 3 et 8. Au-dessus de $pH = 8$, les 2 courbes sont proches. Ce résultat témoigne de l'adsorption spécifique du citrate sur la kaolinite et on observe que la pente de la courbe de potentiel zêta est plus faible entre 4 et 8, qu'en dehors de cette gamme de pH. En l'absence de courbes de potentiel zêta, la comparaison avec la littérature n'est pas directe mais des expériences d'adsorption d'acide citrique sur de la kaolinite (Lackovic et al. 2003) ou de la montmorillonite (Ramos, Huertas 2014) montrent un taux de rétention maximum entre 4,5 et 7, qui serait favorisé par une valeur de zêta moins négatif et plus stable, que pour un $pH > 7$. Les processus d'adsorption sont mis en regard de la spéciation du citrate en solution et de la réactivité des phases solides. A pH basique – dans les deux conditions avec et sans citrate – la diminution du potentiel zêta est liée à la déprotonation des groupements silanol et aluminol, qui augmente la stabilité des colloïdes argileux par répulsion due aux charges négatives de surface.

(a) Sable de Fontainebleau



(b) Kaolinite specewhite



(c) Sable d'Hostun

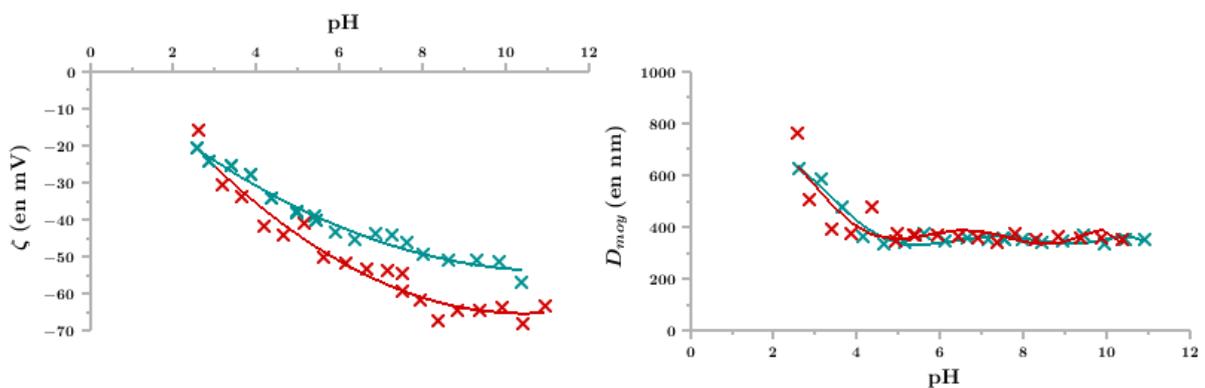


Figure 85 : potentiel zêta en fonction du pH (graphiques de droite) et taille moyenne correspondante des colloïdes en solution (graphiques de gauche) – en bleu les colloïdes sont mis en suspension dans l'eau et en rouge dans du citrate 2 mM. Les courbes continues représentent les ajustements polynomiaux permettant de marquer la tendance générale des courbes.

Dans le cas des colloïdes argileux en présence de citrate, pour un pH compris entre 3 et 8, intervient alors l'adsorption des citrates par formation d'une liaison entre les groupements carboxylates des citrates et les aluminols. Cette adsorption abaisse la charge de surface et donc stabilise les colloïdes. La taille des colloïdes des deux titrages informe également sur la stabilité des

suspensions des colloïdes argileux citratés. Ceux présents dans l'eau ont en moyenne un rayon plus grand – de 0,8 μm à 2,2 μm maximum – que les colloïdes citratés – entre 400 et 450 nm. Si l'on considère que la kaolinite est une suspension polydispersée s'étalant du nanomètre au micromètre, on peut expliquer ces différences de taille par l'inhomogénéité de l'adsorption. Le citrate s'adsorbe sur tous les feuillettes mais l'adsorption n'est pas uniforme à la surface. Si l'on a par exemple une adsorption sur les sites de bordures uniquement, la densité totale de la charge de surface variera beaucoup plus pour des argiles de faible taille. Cette différence expliquerait alors la stabilité importante des argiles nanométriques citratés face à celles micrométriques.

Dans le cas du **sable d'Hostun**, on retrouve pour le potentiel zêta la même différence que pour les colloïdes argileux de la kaolinite speswhite : les colloïdes citratés ont un potentiel zêta inférieur à celui des colloïdes dans l'EUP pour un pH supérieur à 5. Cependant cet écart augmente lorsque le pH devient de plus en plus basique. Le citrate à un pH > 8 est uniquement sous forme totalement déprotonée, des mécanismes complémentaires d'adsorption de cette forme du citrate doivent entrer en jeu avec des colloïdes de minéraux non identifiés dans le sable. De plus, dans les deux situations, avec et sans citrate, les colloïdes présents gardent une taille quasiment identique entre les deux expériences, proches de celle des colloïdes issus du sable de Fontainebleau et des colloïdes argileux en présence de citrate.

Le titrage des suspensions colloïdales issus des matrices sableuses et argileuses montre donc une adsorption spécifique du citrate dans le cas de l'argile, et une capacité du citrate à disperser l'argile. Un diamètre moyen entre 300 et 400 nm est noté pour les particules d'argile résiduelle dispersées par le citrate dans le sable d'Hostun.

La modélisation par des équilibres chimiques en surface peut permettre de comprendre les processus mis en œuvre à la surface des particules argileuses.

4.1.3.3. Modélisation de l'adsorption du citrate sur la kaolinite

Afin de valider les hypothèses de dissociation des sites de surface de la kaolinite et d'adsorption du citrate sur ces sites, un calcul du potentiel zêta en fonction du pH est réalisé dans le cas du sable d'Hostun, sur la base d'un modèle de complexation de surface simplifié. Nous nous sommes basés pour cela sur les modèles proposés par Lackovic et al. (2003) et Ramos et al. (2014).

4.1.3.3.1. Calcul théorique du potentiel zêta à partir des modèles de complexation de surface

Le modèle de complexation de surface est un modèle qui permet de décrire les phénomènes d'adsorption à l'aide d'équilibres chimiques (Goldberg 2013 ; Hunter 1981a). Dans ce modèle, y sont décrits les espèces chimiques à la surface des minéraux et les réactions chimiques avec leur constante d'équilibre. L'intérêt d'un tel modèle est alors de considérer à la fois la charge des espèces chimiques adsorbées et celle des sites réactifs de surface. A partir de la charge, on peut calculer le potentiel de surface (que l'on peut associer au potentiel zêta), à partir du modèle de la double (ou « Diffuse Double Layer » DDL) ou triple couche (Figure 86). Des modèles de de complexation multi-sites, comme CD-

MUSIC (Charge distribution multi-site complexation) ont aussi été développés pour mieux représenter la réactivité des matières organiques par exemple.

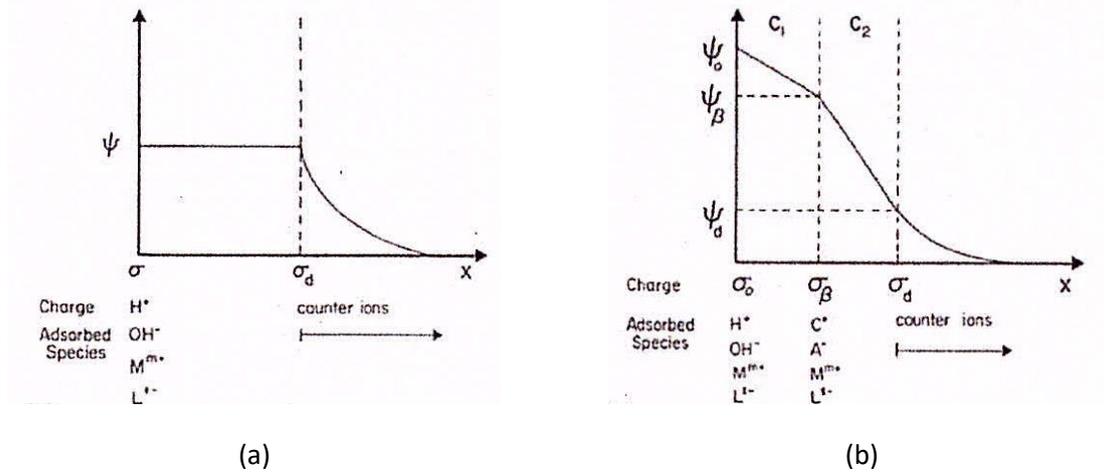


Figure 86 : couche ionique, potentiels, charges et capacitances pour le modèle DDL (a) et pour le modèle de la triple couche (b) – (Goldberg 2013)

Le code de calcul PhreeqC est utilisé pour simuler le système géochimique argile-citrate (Parkhurst, Appelo 1999). Le modèle de complexation proposé est celui de Dzombak et Morel (Dzombak, Morel 1990 ; Parkhurst, Appelo 2013). Nous allons l'adapter à la complexation des espèces à la surface des argiles par le citrate. Dans ce modèle, le potentiel de surface est calculé à partir du modèle de Gouy-Chapman (modèle à double couche) qui le relie à la charge de surface par la relation (Goldberg 2013) :

$$\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_mRTF_I} \sinh \frac{F\psi_d}{2RT} = -\sigma_0 \quad (4.11)$$

Avec T , la température en Kelvin, F_I la force ionique, ε_0 la perméabilité du vide et ε_m la constante diélectrique de l'eau, R , la constante des gaz parfaits et F , la constante de Faraday.

Le calcul des concentrations des espèces en solution et des espèces/sites de surface, associé au bilan de masse permet d'accéder à la valeur de la charge de surface σ_0 , et à l'aide de l'équation (4.11), à la valeur du potentiel zêta pour chaque valeur de pH.

4.1.3.3.2. Modèle de complexation de surface simplifié et valeurs des paramètres

Comme indiqué précédemment (1.3.1.3.2), les argiles sont des espèces ayant une grande facilité de complexation avec différents cations métalliques et ligands organiques. On peut, a contrario, considérer le quartz comme quasiment inerte (Ramos, Huertas 2014). Ainsi, les réactions chimiques ayant lieu dans la sphère interne de complexation sont les équilibres acido-basiques de l'espèce amphotérique aluminol (on parle de modèle 2-pKa, cf. équation (1.10)).

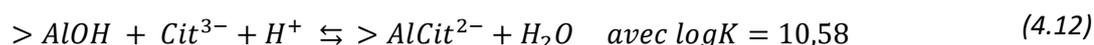
L'exemple de complexation proposé dans le guide d'utilisation de PhreeqC est celui la sorption du zinc sur l'oxyde ferrique hydraté, simulée en supposant que deux types de sites, faibles et forts, sont disponibles à la surface de l'oxyde. Dans ce modèle les protons et les ions zinc sont en compétition pour les deux types de sites de liaison, et l'équilibre est décrit par des équilibre chimiques (Dzombak,

Morel 1990 ; Parkhurst, Appelo 2013). Cependant, dans un souci de simplification et de limitation du nombre de paramètres à ajuster sur les courbes expérimentales, au lieu de considérer deux sites de complexation fort et faible, nous nous sommes limités à un seul type de site. En effet, un parcours de la littérature permet de rendre compte de la diversité de la valeur des pKa et de la densité de sites pour les aluminols de la kaolinite (Tableau 31).

Tableau 31 : paramètres pour l'aluminol dans la kaolinite (issu de <https://www.hzdr.de/db/RES3T.queryData>)

pKa ₁	pKa ₂	Densité (sites/nm ²)	Remarques	Référence
5,1	6,6	0,4998		(Tertre et al. 2006)
8,33	9,73	2,31		(Turner, Sassman 1996)
2,1	8,1	9,9966		(Latifi, Jalali 2020)
3,4	8,4	0,7226	Sites basaux	(Wieland, Stumm 1992)
6,5	8,5	0,4215	Sites de bordure	(Wieland, Stumm 1992)

Dans le cas des interactions entre le citrate et l'argile, la réaction prépondérante d'adsorption de citrate sur les aluminols répond à l'équilibre suivant (Ramos, Huertas 2014) :



Dans notre modèle, la charge de surface sera calculée par l'équation (4.13) intégrant le complexe aluminol-citrate.

$$\sigma_0 = -[> AlO^-] + [> AlOH_2^+] - 2 [> AlCit^{2-}] \quad (4.13)$$

Le script sous Phreeqc est décrit dans l'Annexe J. Dans les conditions de l'expérience, on peut considérer que la quantité de matière de citrate introduite de 2 mM est en excès. La surface spécifique est fixée à 7 m²/g, valeur moyenne que l'on retrouve dans les différentes publications citées dans le Tableau 31, et la quantité totale d'argile est fixée de façon arbitraire à 1 g.

Tableau 32 : Paramètres retenus du modèle de complexation de surface

	Log K
Protonation des citrates	
$Cit^{3-} + H^+ = HCit^{2-}$	6,4
$Cit^{3-} + H^+ = H_2Cit^-$	11,2
$Cit^{3-} + H^+ = H_3Cit$	14,3
Réactions de surface	
$> AlOH + Cit^{3-} + H^+ \rightleftharpoons > AlCit^{2-} + H_2O$	11,5
$AlOH_2^+ \rightleftharpoons AlOH + H^+$	3
$AlOH \rightleftharpoons AlO^- + H^+$	-5,5
Autres paramètres	
Densité des sites $AlOH$ (sites/nm ²)	0,27
Surface spécifique (m ² /g)	7

4.1.3.3.3. Résultat de la simulation de la courbe de potentiel zêta en fonction du pH

Les paramètres, pKa et densité de sites, sont ajustés « à la main » de façon à obtenir une courbe théorique proche de la courbe expérimentale (Tableau 32).

L'ajustement de la valeur de la densité des sites est réalisé de façon à ce qu'à pH = 11, les courbes expérimentales et théoriques coïncident : la valeur obtenue est de 0,27 sites/nm² (on obtient pour cette valeur une charge de surface de -4,005. 10⁻² C/m² au pH de contrôle, liée à la seule présence des espèces > AlO⁻).

Les pKa sont fixés respectivement à 3 et 5,5 et la constante d'équilibre d'adsorption du citrate sur les aluminols devient logK = 11,5.

Le modèle utilisé est difficilement ajustable aux valeurs expérimentales (Figure 87), en raison notamment de la simplification effectuée par rapport aux modèles proposés dans la littérature. Par rapport à ces modèles, il est noté par ailleurs la difficulté de représenter la dissolution de la kaolinite et la réactivité de l'aluminium en solution avec le citrate. La littérature met aussi en avant la variabilité des pKa avec la force ionique de la solution (Hidber et al. 1996). L'accès aux valeurs de force ionique nécessite des analyses chimiques complémentaires sur les cations et anions en solution.

Tableau 33 : valeurs des pKa pour l'acide citrique à différentes force ionique en mol/L (Hidber et al. 1996)

Equilibrium	pK _a		
	I = 0	I = 0.1	I = 1.0
HCit ²⁻ ⇌ Cit ³⁻ + H ⁺	6.396	5.83	5.34
H ₂ Cit ⁻ ⇌ HCit ²⁻ + H ⁺	4.761	4.34	4.11
H ₃ Cit ⇌ H ₂ Cit ⁻ + H ⁺	3.128	2.90	2.80

En tout état de cause, le modèle que nous avons proposé permet de simuler correctement les effets du citrate sur le potentiel de surface (associé au potentiel zêta) : le citrate en complexant les sites de surface de l'argile, abaisse le potentiel de surface et rend alors la suspension colloïdale plus stable. On démontre ainsi l'effet du citrate sur les particules d'argiles et sur leur potentielle remobilisation.

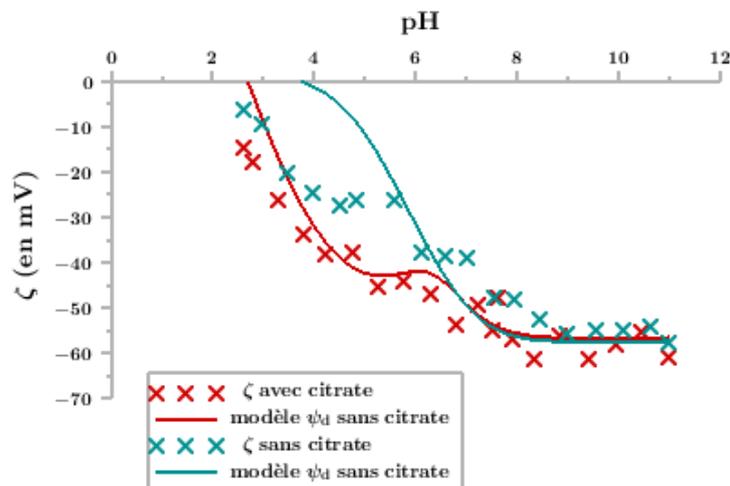


Figure 87 : comparaison entre le modèle de potentiel de surface et le potentiel zêta mesuré

4.1.4. Hypothèses relatives aux processus de transfert des Ag-NPs@citrate en condition dynamique

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude du transfert de Ag-NPs@citrate dans les colonnes de sable d'Hostun homogènes et hétérogènes décrites dans le chapitre 3 d'un point de vue hydrodynamique. A l'issue de l'approche théorique et expérimentale des interactions en état statique au sein du système multicomposant Ag-NPs – sable d'Hostun, le schéma conceptuel initial est complété (Figure 88). D'après les modèles d'interaction issus des théories et mesures précédentes, on peut s'attendre à une rétention des Ag-NPs@citrate par les argiles. La présence de citrate peut aussi contribuer à la mobilité des argiles présentes à la surface des grains de sable, et du fait de l'interaction entre NPs et argile, un transport colloïdal des Ag-NPs@citrate par les argiles pourrait être observé.

Avant de réaliser les injections des Ag-NPs@citrate, les colonnes homogènes et hétérogènes sont soumises à des essais de traçages des écoulements avec le traceur non réactif KNO_3 dont les résultats ont été commentés dans le chapitre 3. Par la suite, les courbes de percée des Ag-NPs@citrate sont analysées, en considérant les spécificités des écoulements en milieu hétérogène, et d'un point de vue de la réactivité, en partant des deux hypothèses fortes à confirmer en conditions dynamiques :

- le citrate et les Ag-NPs@citrate vont mobiliser les argiles résiduelles du sable d'Hostun et une partie du transfert des NPs va être associée aux argiles ;
- la rétention des Ag-NPs@citrate dans le milieu poreux va s'effectuer en partie sur les argiles résiduelles (interactions physico-chimiques).

Une rétention de type « piégeage mécanique » devra aussi être considérée. Un modèle simple de rétention des NPs (adsorption associée à une cinétique d'ordre 1) conclut la partie pour ouvrir les perspectives sur le champ de la modélisation.

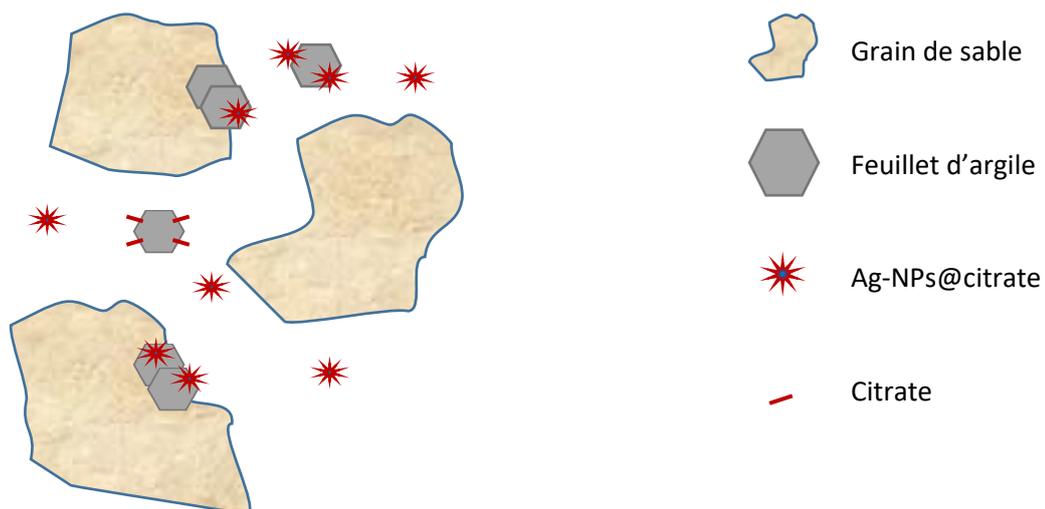


Figure 88 : schéma conceptuel du transfert des Ag-NPs@citrate dans le sable d'Hostun comportant des argiles résiduelles

4.2. Etude expérimentale du transfert de Ag-NPs@citrates en colonne homogène de sable d'Hostun

4.2.1. Effet du citrate seul sur le milieu poreux

Afin de comprendre le comportement du sable d'Hostun en présence de citrate de sodium, nous avons réalisé, une première injection dans la colonne Ho1, avec l'injection de 5 mL de citrate à 2 mM sur un fond ionique de KNO_3 10^{-4} M (conductivité variant 0,009 à 0,014 mS/cm), à un débit de 1 mL/min. Le citrate a une absorbance très faible (cf. Tableau 21) à la longueur d'onde 280 nm utilisée lors de l'élution et sa conductivité est de 530 μ S/cm. Des fractions de 10 mL d'éluat sont récupérées en sortie de colonne.

Entre 0,9 et 1,3 V_p , les fractions présentent un trouble blanchâtre qui sédimente (Figure 89). Ce trouble est responsable du signal UV (Figure 90) lors de l'élution dont on observe un décalage temporel du maximum du pic avec celui de la conductivité. Le pic de conductivité est associé à l'élution des citrates en solution. Le pic d'absorbance, en décalage traduit le temps de réaction nécessaire à la déstabilisation des particules en présence de citrate, comme cela est observé pour les réactions d'échange ionique par exemple. Le processus de dispersion de la kaolinite ou d'oxydes d'aluminium par le citrate est explicité dans plusieurs travaux (Durgin, Chaney 1984 ; Hidber et al. 1996). Le citrate, dans nos conditions expérimentales, se présente sous une forme majoritairement déprotonée (groupes carboxyliques et hydroxyles). Les groupements du citrate vont se complexer avec l'aluminium de l'argile, augmentant la charge négative globale de l'argile et favorisant la mobilisation des particules. L'effet de barrière stérique des molécules de citrate est mentionné également comme contribuant à la dispersion des oxydes.

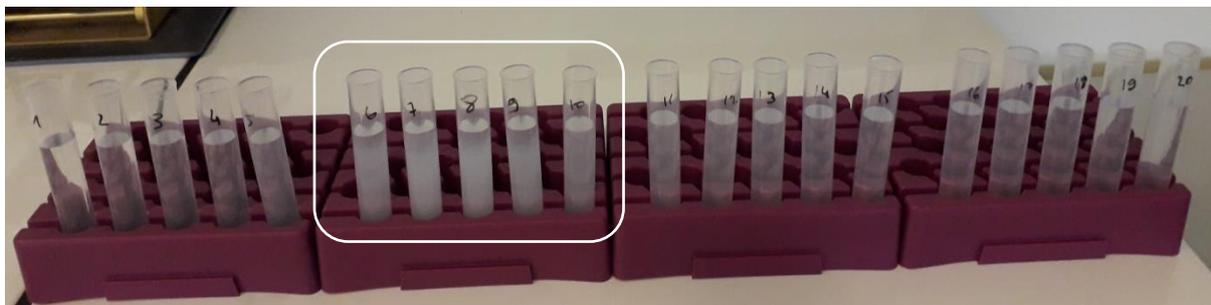


Figure 89 : mise en évidence de la remise en suspension des argiles par le citrate sur les fractions 6 à 10 (volume de pore moyen correspondant respectif : 0,9 ; 1 ; 1,1 ; 1,2 ; 1,3)

L'analyse des fractions par DLS indique que les colloïdes ont des diamètres moyens entre 350 et 450 nm environ. La taille des argiles observées au MEB sur le sable étant majoritairement de taille micrométrique, on conclut que le citrate permet uniquement la mobilisation des colloïdes argileux pour une gamme de taille nanométrique, constatation faite également dans le cas des expériences en « batch ».

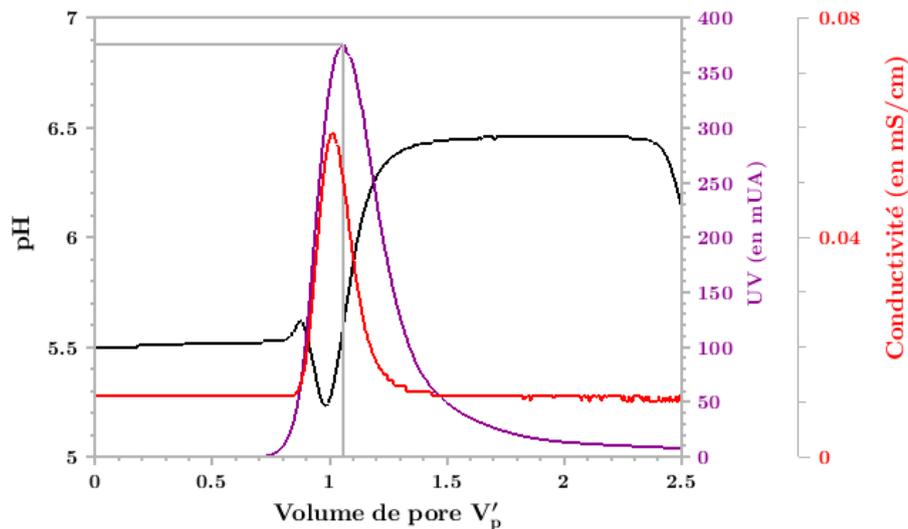


Figure 90 : évolution des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité) et de l'absorbance (UV) s lors de l'injection de 5 mL de citrate de sodium (2 mM) dans la colonne Ho1 de sable d'Hostun

On en conclut donc, comme lors des expériences en batch, que le citrate provoque la dispersion des argiles résiduelles fixées sur les grains de sable. La percée d'argile se caractérise par un pic d'absorbance, d'une amplitude de l'ordre de 375 mAU, avec un maximum à $1,05 V/V_p$ correspondant à des particules d'une taille moyenne de $0,4 \mu\text{m}$.

4.2.2. Injection créneau de Ag-NPs@citrate en milieu poreux homogène

4.2.2.1. Analyse des signaux et des fines en sortie de colonnes : mobilité de la phase argileuse secondaire

Toutes les injections sont précédés d'un conditionnement des colonnes par une injection de KNO_3 10^{-4} M pendant $2,5 V_p$ environ. Les colonnes sont alimentées avec une solution éluante de KNO_3 à 10^{-4} M. Dans les colonnes Ho2 et Ho3, a été injecté un créneau de 5 mL de Ag-NPs@citrate 20 nm à 4,0 mg/L et 0,4 mM de citrate de sodium obtenue par dilution au 5^{ème} dans KNO_3 10^{-4} M préparée dans l'EUP de la suspension Ag-NPs mère (20 mg/L en argent). Le débit est de 1 mL/min. Dans la colonne Ho4 a été injecté selon les mêmes conditions, Ag-NPs@citrate 60 nm à 20 mg/L (stabilisé dans 2 mM de citrate de sodium), concentration de la solution mère. Les fractions en sortie de l'appareil ont été récupérées puis analysées par ICP-MS pour obtenir la concentration en argent.

Les suivis de la conductivité et de l'adsorbance UV sont présentés Figure 91.

Lors de l'éluion on observe à $1 V_p$ une variation du pH et une augmentation de la conductivité qui atteint un maximum de 0,023 mS/cm pour les deux colonnes Ho2 et Ho3. Ce maximum est de 0,043 mS/cm pour la colonne Ho4, pour les nanoparticules de plus grande taille. Ces variations de pH et de conductivité sont imputables à l'éluion du citrate.

On observe également une brusque augmentation du signal UV avec une valeur maximale d'environ 73 mUA pour la colonne Ho2, 102 UA pour la colonne Ho3 et 374 mUA pour la colonne Ho4. Sachant que l'adsorbance de la suspension Ag-NPs@citrate injectée est de 15,35 mUA (cf. Tableau 21),

les valeurs des maxima obtenus sont donc révélatrices de la migration de fines issues du milieu poreux autres que les NPs.

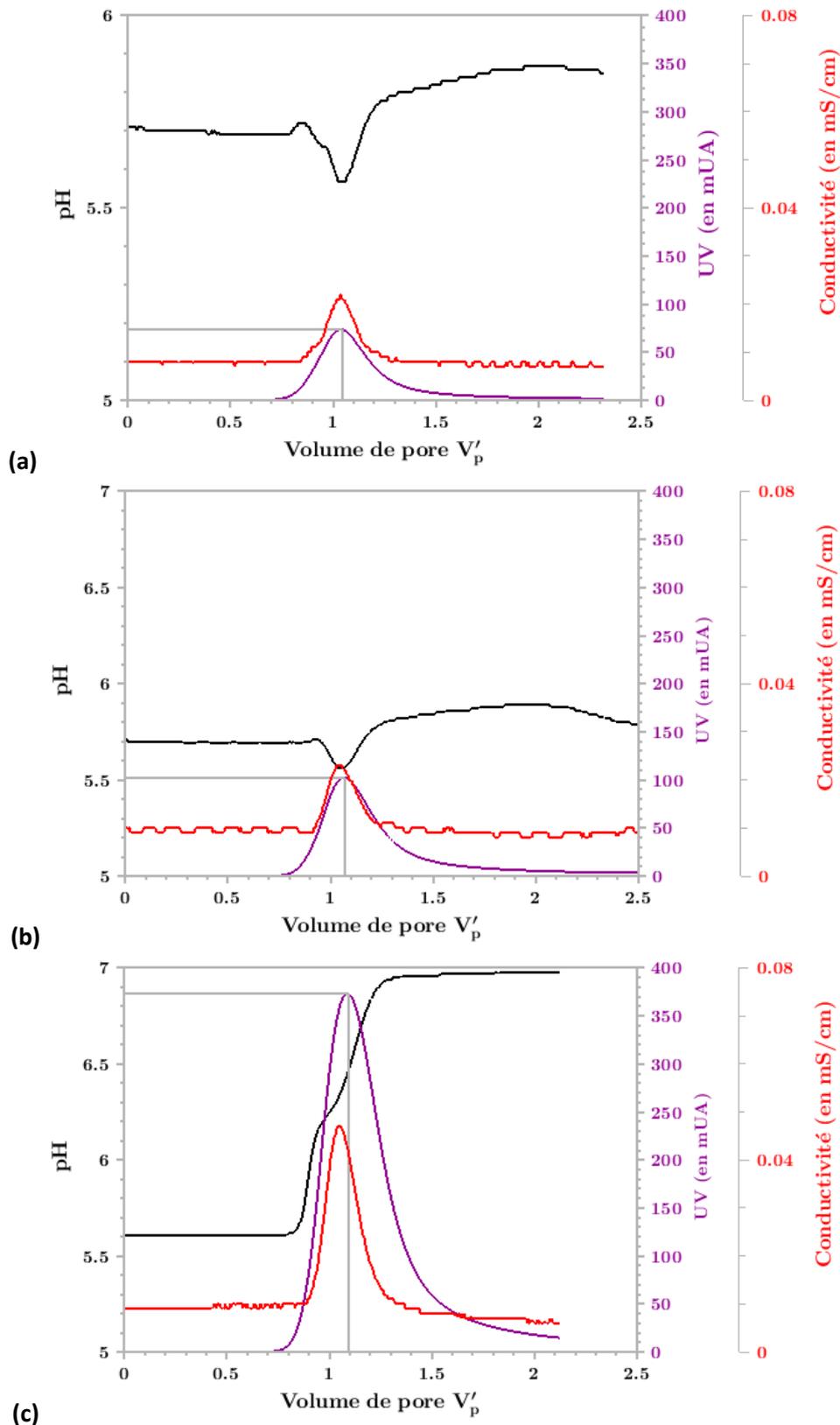


Figure 91 : évolution des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité) et de l'absorbance (UV) pour les colonnes a/ Ho2, b/ Ho3 et c/ Ho4.

Dans les fractions issues des colonnes, seules celles issues de l'injection d'Ag-NPs@citrate 60 nm de plus forte concentration présentent un trouble blanchâtre dont la sédimentation a permis la récupération des « fines » issues du sable par séchage. Une goutte issue de ces fractions a été déposée sur scotch carbone puis analysée par MEB (Figure 92). Les images MEB montrent un ensemble de feuillets de petites tailles tandis que l'analyse chimique révèle une proportion en équivalent silice de 64,6 % et d'alumine de 35,4 % (Figure 93). Ces proportions sont proches de ceux constatés pour la kaolinite pure qui sont de 46,6 % de silice et 39,5 % d'alumine.

A remarquer que dans l'analyse des fines au MEB, on ne retrouve pas dans le spectre, le signal de l'argent qui doit être en trop faible concentration pour pouvoir être décelable par sonde EDX.

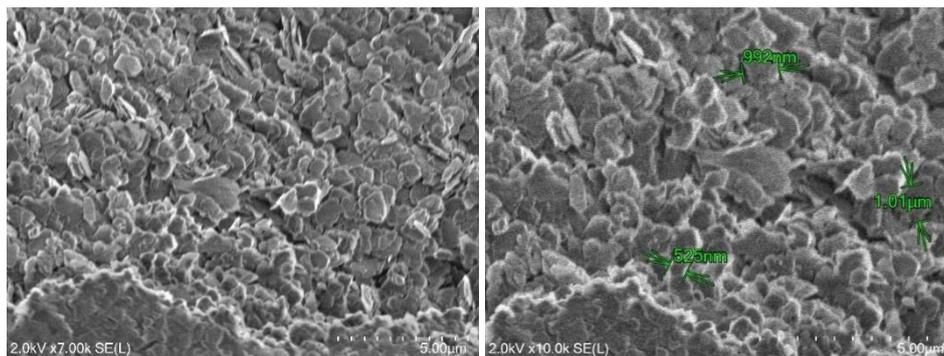


Figure 92 : observation au MEB (Hitachi) du dépôt argileux

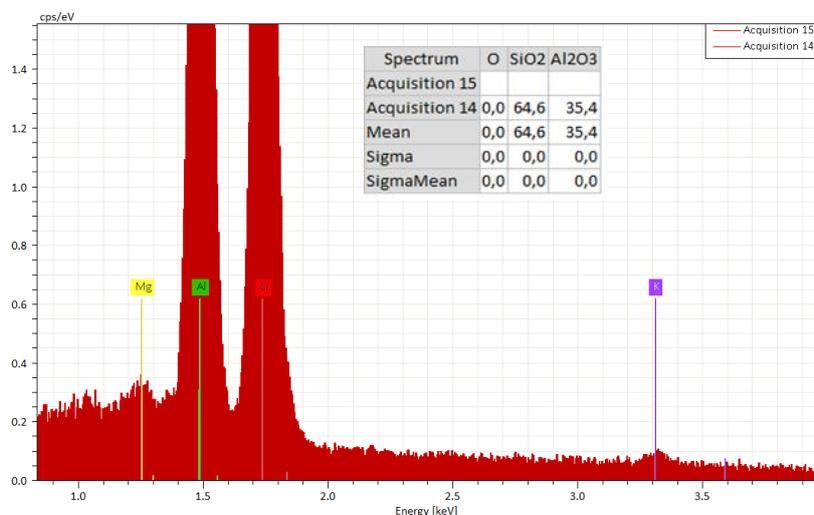


Figure 93 : analyse chimique de l'argile par spectrométrie à dispersion d'énergie, sonde EDX (Bruker)

Le maximum du pic UV est en léger retard par rapport au maximum du pic de conductivité, impliquant une phase transitoire à la mobilisation des fines comme pour l'essai avec injection de citrate seul. Ce décalage interroge sur le comportement des Ag-NPs@citrate lors de leur transport dans les colonnes. On retrouve cette mobilité de la phase minérale secondaire argileuse du sable dans les travaux de Motellier (Motellier et al. 2019). Dans ces travaux, ce sont des NPs d'or citratées qui sont injectés, et les auteurs concluent à une mobilité des argiles vectorisées par les Au-NPs. Ici, nous pouvons mettre en doute cette vectorisation qui serait davantage du fait des citrates libres que des nanoparticules. D'ailleurs, pour la colonne Ho3, on retrouve une valeur comparable à l'absorbance UV que pour la colonne Ho1 soumis à une injection de citrate uniquement. On peut aussi se poser la

question de l'hétéro-agrégation des nanoparticules avec les particules d'argile mobilisées. Qu'il s'agisse d'une mobilisation des Ag-NPs@citrates par les argiles ou vice et versa, les deux peuvent contribuer au signal UV détecté ?

Ainsi, l'indication globale issue du signal UV et l'analyse au MEB nécessitent d'être précisées par l'analyse chimique en argent et en éléments majeurs des fractions récupérées en sortie de colonne, de sorte à évaluer les contributions de l'argile et des nanoparticules au signal UV.

4.2.2.2. Confirmation de la mobilisation des argiles par analyse chimique

Afin d'appuyer le lien entre le pic d'absorbance UV autour de 1,05 et 1,1 V_p et les particules d'argile, les cations majeurs ont été analysés par ICP-OES. Les analyses sont menées pour la colonne Ho3, sur les fractions récupérées après l'analyse de l'argent par ICP-MS. Certaines fractions ont été réunies si nécessaire quand la quantité restante était insuffisante pour l'analyse. Le pic de concentration en aluminium et fer présente un retard par rapport au traceur et un maximum compris entre 1 et 1,2 V_p comme pour le pic d'absorbance. Sachant que l'argile contient de l'aluminium, on peut donc associer à ces pics la présence d'argile. La présence d'oxydes de fer est également fréquente dans les argiles et quantifiée lors des expériences batch.

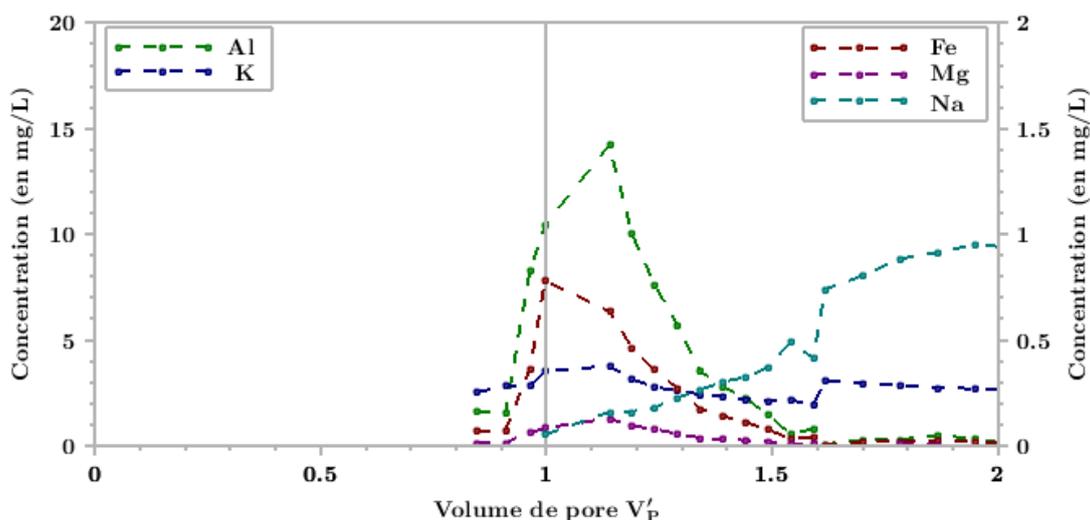


Figure 94 : concentration des éléments Al, Fe, K, Mg et Na au cours de l'élution des Ag-NPs@citrates dans la colonne Ho3 (les concentrations des éléments Fe, Mg et Na sont à lire avec l'échelle de droite)

4.2.2.3. Mise en évidence de l'élution des Ag-NPs@citrates par analyse de l'argent et de la distribution de taille de particules

La Figure 95 illustre les courbes d'élutions du traceur KNO_3 et de l'argent provenant des nanoparticules (Ag-NPs@citrates). Pour les deux colonnes, les maxima des pics d'argent sont concomitants à ceux du traceur, indiquant une absence de retard comparée à l'élution du traceur non réactif KNO_3 .

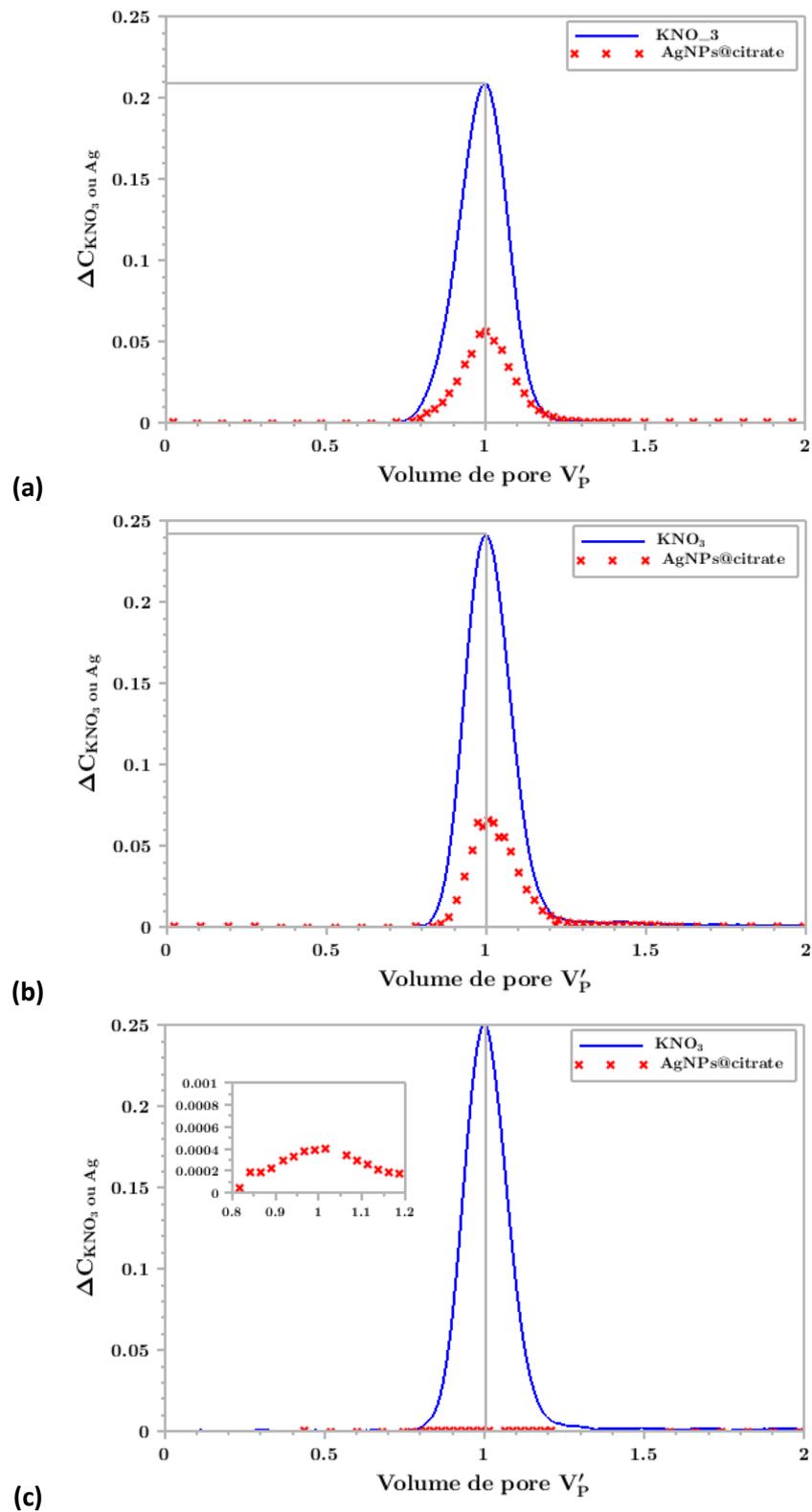


Figure 95 : comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO_3 et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag à $Q = 1\text{mL/min}$ pour les colonnes (a) Ho2, (b) Ho3 et (c) Ho4

Le bilan de masse pour chacune des colonnes est pour Ho2 et Ho3 d'environ 30%, alors que pour Ho4, la rétention est quasi-totale avec un bilan d'à peine 0,3% (Tableau 34).

Tableau 34 : Bilan de masse en argent pour les colonnes Ho2, Ho3 ($[Ag-NPs@citrates]_{théorique} = 4 \text{ mg/L}$) et Ho4 ($[Ag-NPs@citrates]_{théorique} = 20 \text{ mg/L}$)

Colonne	Concentration C0 mesurée à l'ICP-MS en Ag de la solution mère (en $\mu\text{g/L}$)	Quantité totale en Ag récupérée en sortie de colonne (en μg)	Bilan
Ho2	$3663,38 \pm 360,19$	5,365	$29,9 \pm 2,6 \%$
Ho3	$3307,55 \pm 61,78$	5,199	$31,4 \pm 5,8 \%$
Ho4	$14\,229,36 \pm 3497,07$	0,210	$0,30 \pm 0,06 \%$

En complément, la granulométrie des particules présentes dans les éluats a été obtenue par sp-ICP-MS pour contrôler l'état d'agrégation des Ag-NPs@citrates en sortie de colonne Ho3. Les fractions collectées à 3 volumes de pore différents sont diluées plusieurs fois à l'EUP. Le matériau de référence est une suspension d'Ag-NPs@citrates de 40 nm (Alfa Aesar). La taille moyenne des NPs varie entre 18 et 20 nm (Figure 96). Ce résultat couplé à la détection d'argent confirme la présence des Ag-NPs@citrates dans les éluats. Il met aussi en évidence l'absence d'homoagrégation des Ag-NPs@citrates, et confirme les prévisions de la théorie DLVO.

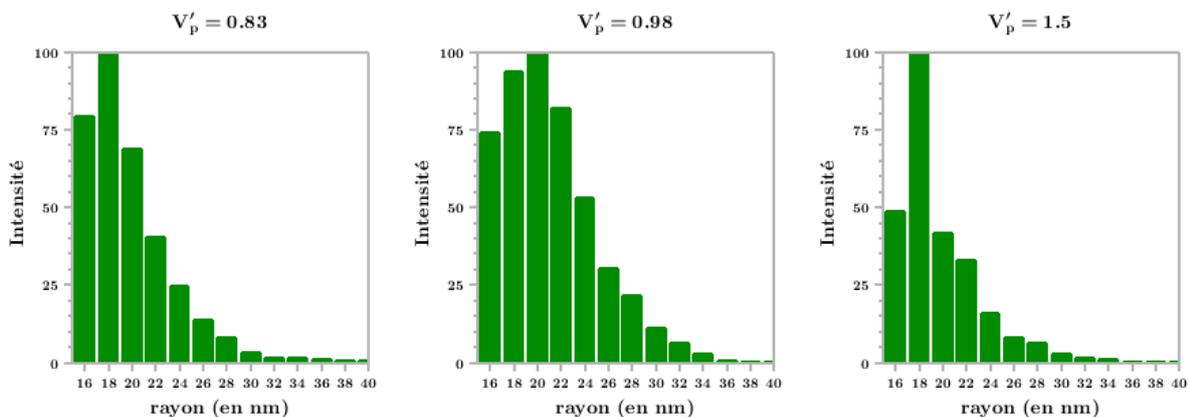


Figure 96 : distribution de taille des particules en sortie de colonne à différents volumes de pore pour la colonne Ho3

Les bilans de masse des expériences réalisées avec les particules de 20 nm et de 60 nm indiquent des taux de rétention dans le milieu poreux respectivement de 70% et de 99%. Si on se réfère seulement à la théorie DLVO, la rétention des particules de 60 nm aurait dû être plus faible que celle des particules de 20 nm. En effet, plus les particules sont de taille importante, plus la barrière de potentiel à franchir, pour qu'il y ait piégeage de la particule dans le minimum primaire, est importante.

D'autres processus décrits dans la littérature sont bien sûr à considérer, notamment le rôle des hétérogénéités physiques et chimiques du milieu poreux (Molnar et al. 2015). Le piégeage physique, peu sensible a priori à l'échelle du pore du fait de la granulométrie du sable, peut concerner de façon plus importante les Ag-NPs@citrates de 60 nm que celles de 20 nm, par rapport aux zones entre grains ou les anfractuosités sur les surfaces des grains (hétérogénéités physiques et wedging). Ce processus pourrait être renforcé par une instabilité plus importante des suspensions de NPs 60 nm par rapport à celles de 20 nm.

Les hétérogénéités chimiques sont particulièrement concernées dans le cas du sable d'Hostun porteur d'argiles résiduelles. Ainsi la concentration en citrate 5 fois plus importante dans la suspension de Ag-NPs@citrate de 60 nm que dans celle à 20 nm, cette différence a eu pour conséquence une mobilisation plus importante des particules d'argile très fines dans la colonne Ho4. On peut se poser alors la question de la concurrence entre les mécanismes d'adsorption du citrate, de remise en suspension des argiles et d'adsorption des Ag-NPs@citrate dans le système pour le système {Ag-NPs ; kaolinite et citrate}, d'autant que le potentiel zêta de la kaolinite en présence de citrate tend à diminuer (Nguyen et al. 2013 ; Jiang et al. 2010). Ainsi la présence du citrate devrait empêcher l'adsorption des Ag-NPs sur les microparticules d'argile mobiles enrobés par du citrate. Le paragraphe suivant permet de poursuivre la réflexion sur les processus concomitants dans le milieu poreux.

4.2.3. Influence de la modification de la réactivité du sable d'Hostun sur la rétention des Ag-NPs@citrate

Afin de mieux comprendre les mécanismes de la rétention des Ag-NPs@citrate dans les colonnes, on va agir artificiellement sur le nombre de sites réactifs du sable d'Hostun, et plus particulièrement la réactivité due aux argiles résiduelles en réalisant:

1. des lavages complémentaires du sable par du citrate afin de réduire la quantité d'argile résiduelle dans le milieu poreux,
2. une saturation des sites aluminols des argiles par conditionnement de la colonne avec du citrate afin de les rendre moins réactifs préalablement à l'injection de la suspension de NPs.

4.2.3.1. Injection de Ag-NPs@citrate dans des colonnes de sable d'Hostun lavé au citrate

Afin d'évaluer l'influence des argiles résiduelles sur la rétention des Ag-NPs@citrate, le sable d'Hostun HN 0,6/1,6 lavé par l'acide nitrique est ensuite lavé avec du citrate.

Le lavage du sable préparé selon le protocole décrit en 2.1.3.1 est complété par 4 lavages avec du citrate 2 mM (1 volume de sable pour 1 volume de citrate de sodium). Lors des deux premiers lavages, on observe un trouble blanchâtre montrant la mise en suspension des argiles. Pour les deux derniers lavages, la solution surnageante devient de plus en plus limpide. Le sable est rincé à l'EUP jusqu'à obtention d'un pH proche de 6 puis de nouveau étuvé à 105°C.

On prépare alors deux colonnes avec ce sable, Ho6 et Ho7 suivi d'une injection de 5 mL de Ag-NPs@citrate 20 nm provenant d'un second lot commercial, (dilution 5 fois dans KNO_3 10^{-4} M comme pour les colonnes Ho2 et Ho3). L'injection des Ag-NPs@citrate est réalisée selon le même protocole que pour les colonnes Ho2 à 4. La colonne Ho6 a fait l'objet d'un « stop flow » non volontaire après l'injection lié à une panne de courant au cours de l'expérimentation.

La Figure 97 illustre les courbes d'élutions du traceur KNO_3 et de l'argent, et le suivi de l'absorbance UV.

L'amplitude maximale de l'absorption en UV est plus faible que pour les expérimentations précédentes (entre 50 et 100 mUA), preuve d'une diminution importante de la quantité d'argile

mobilisable. La différence de rétention entre la colonne Ho6 et 7, montre que le processus d'adsorption est un processus cinétique et qu'il ne s'agit pas d'un processus instantané. Cependant, les bilans de masse sont tous les deux plus faibles que pour les expérimentations Ho2 et 3, invalidant ainsi l'hypothèse que la diminution des argiles mobilisables permettrait une diminution de la rétention des Ag-NPs@citrate par la diminution des sites réactifs. On peut alors supposer que le lavage ait permis uniquement la diminution de la teneur en argiles nanométriques, mais que la présence d'argiles de plus grande taille comme le montrent les images MEB (cf. 2.1.3.1) est suffisant pour maintenir une rétention importante des Ag-NPs@citrate 20 nm.

Tableau 35 : Bilan de masse en argent pour les colonnes Ho6 et Ho7 ([Ag-NPs@citrate] théorique = 4 mg/L)

Colonne	Concentration C0 mesurée à l'ICP-MS en Ag de la solution mère (en µg/L)	Quantité totale en Ag récupérée en sortie de colonne (en µg)	Bilan
Ho6	3499,33 ± 101,25	2,310	13,2 ± 3,7 %
Ho7	3730,10 ± 109,86	4,844	25,9 ± 0,7 %

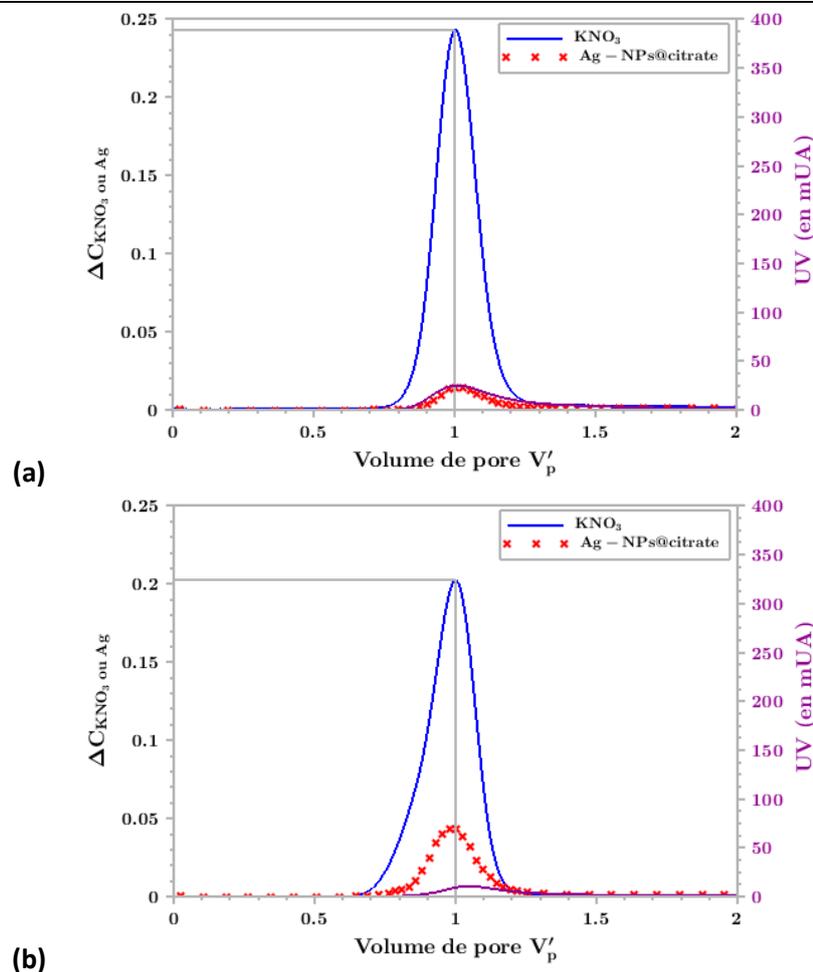


Figure 97 : comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO_3 et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag (et suivi de l'absorbance UV) à $Q = 1\text{ mL/min}$ pour les deux colonnes (a) Ho6 avec « stop flow » à 82 mL (environ $0,70 V'_p$) et (b) Ho7

Enfin, afin de tester d'une deuxième façon le rôle des argiles dans la rétention des Ag-NPs@citrate, nous avons voulu rendre celles-ci moins réactives en agissant sur leurs propriétés de surface.

4.2.3.2. Injection de Ag-NPs@citrates dans des colonnes de sable d'Hostun conditionnées au citrate

Dans cet essai, nous voulions tester l'influence d'un conditionnement de la colonne avec le citrate. En effet, nous avons vu que le citrate s'adsorbe de façon spécifique sur l'argile. On peut alors s'attendre à ce que cette adsorption provoque un changement du comportement électrochimique de la surface des argiles en diminuant le potentiel zêta. Ainsi, une interaction défavorable entre les Ag-NPs@citrates et la surface des argiles entraînerait une rétention plus faible.

Dans le sable d'Hostun HN 0,6/1,6 lavé avec HNO_3 (cf. 2.1.3.1), nous avons réalisé une injection d'un créneau de 5 mL toujours avec des Ag-NPs@citrates 20 nm, 4,0 mg/L (citrates de sodium 0,4 mM). Précédemment à l'injection d'Ag-NPs, la colonne est conditionnée successivement par un créneau d'environ $1 V_p$ (120 mL) de citrates de sodium 2 mM dans $\text{KNO}_3 10^{-4}$ M puis $2 V_p$ de citrates de sodium 0,4 mM dans $\text{KNO}_3 10^{-4}$ M afin de stabiliser le système chimique. Le fond ionique faisant suite à l'injection des NPs reste la solution aqueuse de $\text{KNO}_3 10^{-4}$ M et de citrates de sodium 0,4 mM.

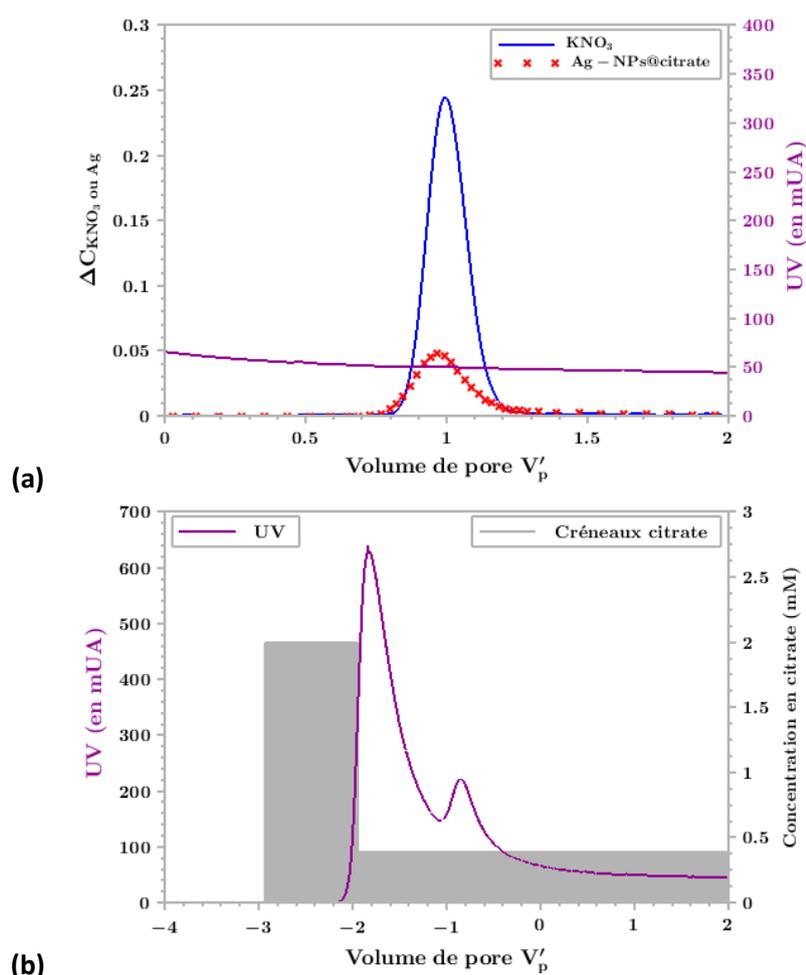


Figure 98 : (a) comparaison des courbes de percée obtenues lors du traçage des écoulements avec suivi de KNO_3 et lors de l'injection des Ag-NPs avec suivi de Ag à $Q = 1 \text{ ml/min}$ et (b) suivi de l'absorbance UV lors des phases de conditionnement en citrate pendant toute la durée de l'élution pour la colonne Ho8

Tableau 36 : Bilan de masse en argent pour la colonne Ho8 ([Ag-NPs@citrates]théorique = 4 mg/L)

Colonne	Concentration CO mesuré à l'ICP-MS en Ag de la solution mère (en µg/L)	Quantité totale en Ag récupérée en sortie de colonne (en µg)	Bilan
Ho8	3629,22 ± 16,53	5,760	31,7 ± 0,2 %

L'analyse des signaux montre une très forte mobilisation des fines issues du milieu poreux lors du créneau à forte concentration en citrate. On atteint un pic de l'absorbance avant la fin du créneau de citrate 2 mM et une diminution progressive de l'absorbance. Au moment de l'injection des Ag-NPs, des argiles sont encore mobilisées mais le système lui est saturé en citrate.

La rétention est légèrement plus faible que pour l'essai précédent, sachant que le lot de NPs utilisé est le même. Ces conditions opératoires montrent que le conditionnement au citrate apporte des conditions favorables à la mobilité des Ag-NPs@citrates 20 nm. Cependant la différence entre les bilans de masse ne semble pas assez significative pour affirmer que le citrate joue un rôle majeur sur la réactivité des argiles. Les essais ne permettent pas en l'état d'infirmer ou de confirmer l'hypothèse d'une diminution de la réactivité des sites aluminols par adsorption des citrates. De façon expérimentale, il aurait fallu pouvoir mesurer le potentiel zêta du milieu poreux par méthode d'écoulement, comme cela a pu être fait dans le cas du sable d'Hostun HNO,6/1,6 avec une solution citratée.

4.2.4. Conclusion sur le transfert des Ag-NPs@citrates dans le milieu poreux homogène

Les expérimentations ont permis de mettre en évidence le rôle des citrates sur la mobilisation des argiles, mais les derniers essais n'ont pas permis de conclure sur le rôle des argiles sur la rétention des Ag-NPs@citrates. Les bilans de masse en Ag-NPs@citrates montrent des rétentions souvent équivalentes quels que soit les essais et poussent alors à interroger à la fois les hypothèses faites mais également le système d'étude en lui-même.

Nous avons écarté le rôle possible du silanol sur les mécanismes responsables de la rétention des Ag-NPs. Par exemple, nous avons considéré qu'au vu des simulations de barrière de potentiel de la théorie DLVO, l'interaction entre les Ag-NPs@citrates était défavorable avec le quartz ou le verre, cependant, force est de constater qu'elle ne l'est peut-être pas.

Nous avons également considéré que le système – colonne en verre, filtre de nylon et peek tubing – est non-réactif. Nous aurions dû vérifier expérimentalement la rétention intrinsèque du système, en mesurant par exemple, la rétention en Ag-NPs@citrates pour différentes hauteurs de lit poreux. Dans la littérature, on retrouve souvent des injections de créneaux de grand volume comparable à un échelon. On peut comprendre, a posteriori que cette méthode peut être plus avantageuse comparée à l'injection de créneau court comme réalisée dans ce travail. En effet, les rétentions intrinsèques au système chromatographique hors milieu poreux peuvent être « gommées » en ne représentant alors qu'une faible proportion sur la rétention totale du système. Ce type d'injection peut permettre de s'affranchir de toutes mesures préliminaires, cependant ce sont des expérimentations plus coûteuses.

Un autre biais également de cette étude provient de la source des Ag-NPs@citrate. Il s'avère que pour les expérimentations faisant appel à des NPs de 20 nm, il a fallu utiliser des lots différents. Or, nous nous sommes rendus compte avec l'acquisition du Zetasizer par le laboratoire durant le début de l'année 2020, que les lots ont généralement des propriétés différentes à la fois concernant leur taille moyenne et leur potentiel zêta. Ainsi les conditions expérimentales initiales sont différentes pour les expérimentations Ho2 à Ho3 (lot 1) et Ho6 à Ho8 (lot 2). Il est donc difficile de faire des comparaisons entre les résultats issus des différents essais.

Le manque de temps résultant de la situation sanitaire n'a pas permis de tester ces hypothèses supplémentaires faites au fur et à mesure des essais réalisés. Ces points devront faire l'objet d'études complémentaires.

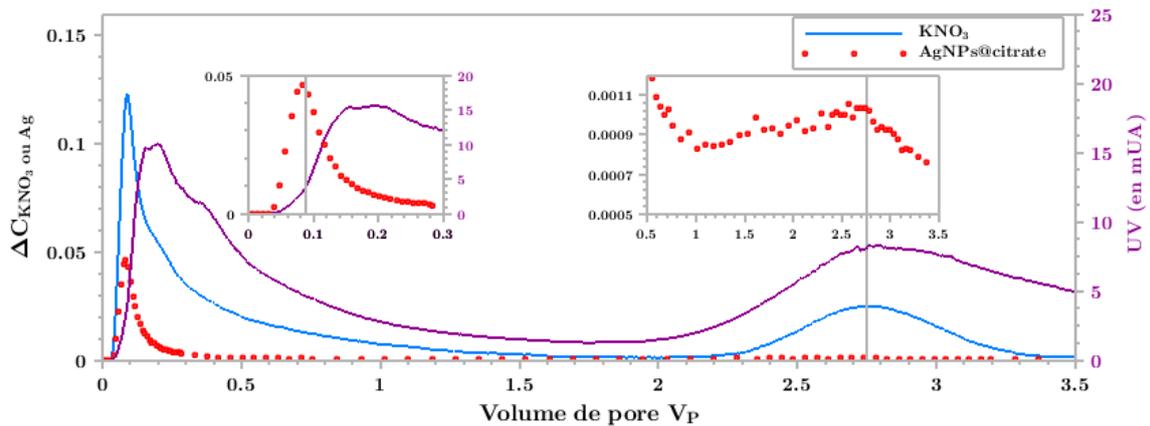
4.3. Etude expérimentale du transfert de Ag-NPs@citrate en colonne hétérogène de sable d'Hostun

On réalise cette fois une injection de Ag-NPs, en colonne hétérogène dans les mêmes conditions d'injection que pour la colonne homogène. Un créneau de 5 mL de Ag-NPs@citrate 20 nm (4,0 mg/L et 0,4 mM de citrate de sodium obtenue par dilution de la solution mère dans KNO_3 10^{-4} M) est injecté à débit de 1 mL/min pour les colonnes He2 et He3. Dans cette dernière partie, le transfert de Ag-NPs dans une colonne comportant un macropore est étudié. On réalise une injection de Ag-NPs, en colonne macroporée dans les mêmes conditions d'injection que pour la colonne homogène. Un créneau de 5 mL de Ag-NPs@citrate 20 nm dans 2 mM de citrate de sodium dilué 5 fois dans KNO_3 10^{-4} M est injecté à un débit de 1 mL/min pour les colonnes He2 et He3. Les paramètres physico-chimiques suivis en continu sont l'absorbance, la conductivité électrique et le pH. Le dosage de l'aluminium et de l'argent est réalisé dans les fractions par ICP-OES ou ICP-MS. Les résultats sont présentés sur la figure 96.

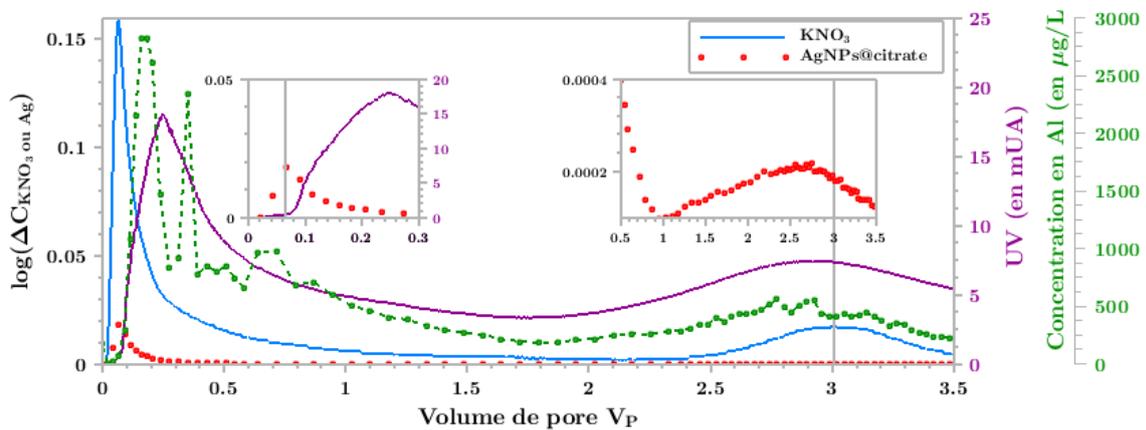
La courbe de percée en Ag présente deux pics. Le premier est concomittant avec le pic de traceur et correspond à un flux de particules circulant par le macropore. Le second pic est de très faible amplitude entre 2 et 3 V_p pour les deux colonnes. Etant donné la faible intensité des pics, on peut en déduire une rétention probablement quasi complète dans le milieu visité par cette fraction de nanoparticules, c'est-à-dire dans la matrice. La mobilisation des argiles résiduelles est suivie, comme pour les colonnes homogènes, par l'absorbance UV et la concentration en aluminium. La bimodalité des courbes indique une mobilisation des fines, par le citrate dans le milieu poreux. Les maxima des pics secondaires coïncident avec celui du traçage non réactif, perdant ainsi le retard constaté en milieu homogène.

La collecte de fractions de très faible volume n'a pas permis la réalisation d'analyses complémentaires à l'ICP-OES, comme pour la colonne homogène, pour contrôler notamment les concentrations en éléments majeurs. En effet, l'essentiel de l'élution se passe à très faibles volumes de pores, ce qui demande d'échantillonner au tout début de l'élution et donc en très faibles quantités. Concernant l'aluminium, il est conseillé d'utiliser l'ICP-MS en mode plasma froid, incompatible avec le mode d'analyse de l'argent. Cependant, pour des fortes concentrations en aluminium, le signal issu de

l'ICP-MS permet de donner un indicateur. Nous avons réalisé cette analyse uniquement pour la colonne He3.



(a)



(b)

Figure 99 : comparaison entre le traçage au KNO_3 , et les percées en Al et Ag après injection d'Ag-NPs@citrates avec suivi du signal d'absorbance pour les colonnes He2 (a) et He3 (b)

Le premier pic d'UV, quant à lui, est en retard par rapport à celui des Ag-NPs@citrates (Figure 99a). Comme les fines argileuses ne proviennent a priori que du milieu poreux, on a ici une manifestation de l'échange entre le milieu poreux et le macropore. Cet échange a été caractérisé dans le chapitre précédent. Le temps de parcours de la fraction de solution visitant la matrice poreuse et transportant par la même des argiles a naturellement un temps de parcours plus long que la fraction ayant transporté les Ag-NPs. Cette fraction transportant les Ag-NPs semble provenir majoritairement de la fracture macroporale. En effet, contrairement au premier pic issu du traçage avec KNO_3 , la décroissance du pic d'Ag-NPs@citrates est plus forte (Figure 100) avec une pente en $1/V(t)^{2,3}$. On s'approche d'avantage du modèle du réacteur tubulaire (modèle sans échange entre le milieu poreux et le macropore), ce qui implique que la majorité de l'argent passe par le macropore. La fraction des Ag-NPs@citrates qui passent par le milieu poreux sont quant à elles, probablement piégées dans la matrice sableuse et n'arrivent pas à se transférer de la même manière que le citrate de la matrice vers le macropore.

La décroissance du pic UV qui est aussi liée indirectement à l'éluion du citrate transportant les fines, est plus lente. En effet, ce comportement est comparable à la décroissance observée pour KNO_3 non réactif. La contribution à ce premier pic est imputable à la fraction de l'éluant citraté dont les lignes de courant passent obligatoirement par le milieu poreux. Les résultats sont donc cohérents avec l'hydrodynamique constatée de la colonne hétérogène, lorsque le milieu poreux est bordé par des filtres.

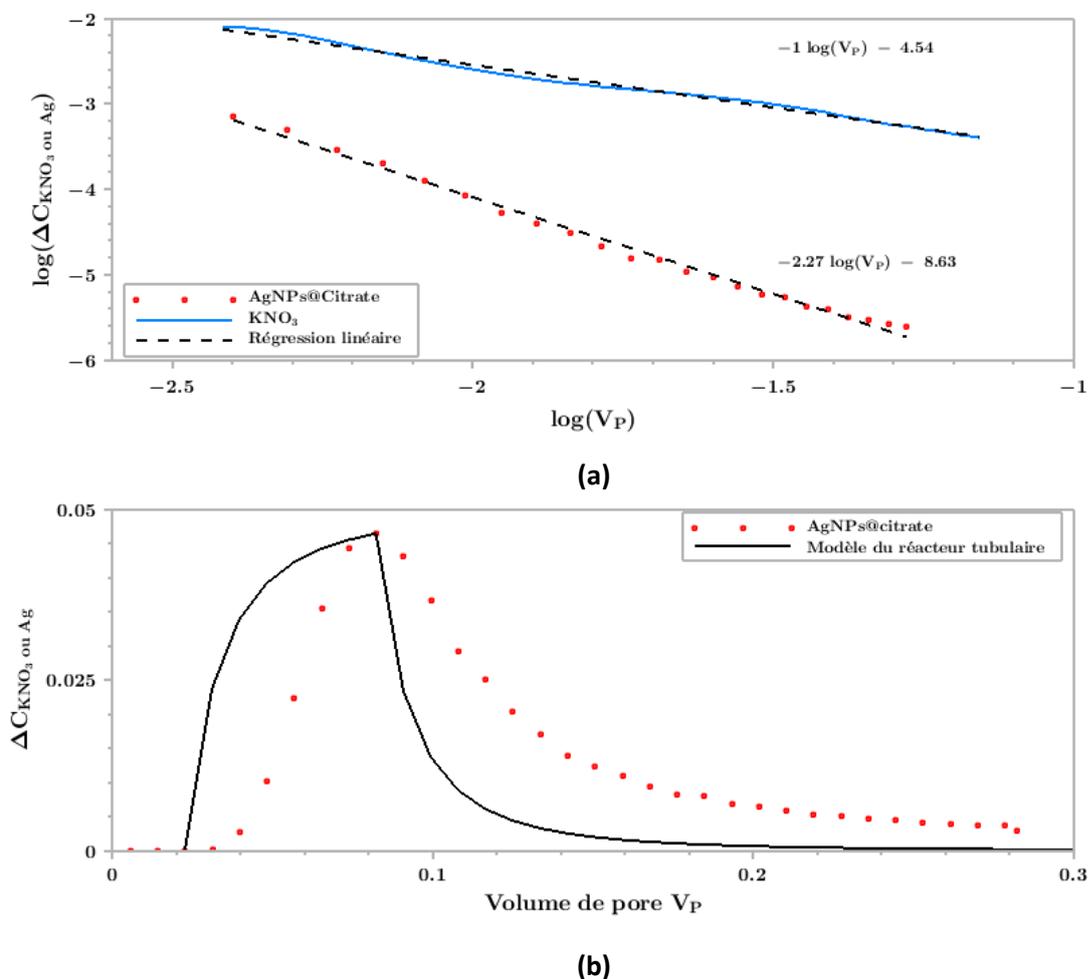


Figure 100 : (a) évaluation de la puissance inverse de la décroissance du premier pic et (b) comparaison entre le modèle de réacteur tubulaire et le premier pic en Ag-NPs@citrate pour la colonne He2

Le bilan de masse est d'environ 17 % avec 89 % des Ag-NPs issues du macropore pour la colonne He2, et 6 % avec 99 % issues du macropore (Tableau 37). Il y a une grande différence de piégeage des Ag-NPs@citrate entre les deux colonnes dont l'origine peut provenir de l'utilisation de deux lots commerciaux différents, ou de la réalisation de la colonne avec un mauvais alignement du macropore. Ces bilans sont plus faibles que ceux observés dans le cas des Ag-NPs@citrate en colonne homogène. En effet, les Ag-NPs@citrate ayant transité par la matrice poreuse ont été piégés en quantité en raison du faible débit ce qui explique la complète disparition du deuxième pic observé pour les éluions (Figure 99).

Tableau 37 : Bilan de masse en argent pour les colonnes hétérogènes He2 et 3 ([Ag-NPs@citrates]théorique = 4 mg/L)

Colonne	Concentration C0 mesuré à l'ICP-MS en Ag de la solution mère (en µg/L)	Quantité totale en Ag récupérée en sortie de colonne (en µg)	Bilan de masse
He2	3264,36 ± 1511,13	2,701	16,5 ± 5,2 %
He3	3448,13 ± 57,98	1,073	6,1 ± 0,1 %

Pour conclure sur l'efficacité globale de la rétention, on a donc probablement la concomitance de deux effets. D'une part, la macroporosité augmente le transfert et diminue la rétention des nanoparticules transitant par le macropore, du fait d'un temps de contact réduit. En parallèle, la présence de la macroporosité permet de rallonger le temps de contact des nanoparticules avec la matrice et donc augmente la rétention. Le bilan global de macroporosité sur la rétention résulte de ces deux effets parallèles. L'effet global est donc difficile à prédire et dépend du poids relatif des deux effets séparés.

4.4. Modélisation du transfert réactif des Ag-NPs@citrates à l'aide d'une cinétique de 1er ordre

Une approche simplifiée de modélisation du transfert des Ag-NPs@citrates dans une colonne homogène (Ho3) et d'une colonne hétérogène (He2) est proposée. Nous nous sommes limités à l'ajustement du modèle d'advection-dispersion ou diffusion avec cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre.

Les équations du modèle ont été présentées dans le paragraphe 2.5.2. La résolution numérique est faite sous COMSOL®.

L'ajustement avec la colonne homogène Ho3 du modèle permet d'obtenir la constante cinétique k_d de 0,0102 min⁻¹ avec une dispersivité fixé à 0,40 mm. On peut calculer l'efficacité de collision ou d'attachement α à partir de l'équation (1.36) :

$$\alpha = \frac{2D_{grain}k_d}{3(1-\theta)v_p\eta_0} \quad (4.14)$$

Sachant que la vitesse de pore calculée dans le cas de la colonne Ho3 est de 0,125 mL/min (cf. Annexe H paragraphe H.2), une viscosité dynamique de l'eau à 25°C 0,89 Pa.s, on obtient l'efficacité de capture η_0 de 0,0448, et une efficacité de collision de 0,196. L'efficacité α trouvée dans le cas du piégeage de Ag-NPs@citrates avec un sable enrobé de kaolinite dans le travail de El Badawy (El Badawy et al. 2013) est de 0,056, ce qui peut nous interroger sur les causes d'une rétention aussi importante pour les colonnes réalisées.

En appliquant les mêmes valeurs de la dispersivité et de la constante cinétique dans le cas de la colonne hétérogène, le modèle ne permet pas d'ajuster les valeurs expérimentales obtenues pour le premier pic, mais nous avons rencontré cette même difficulté pour le traceur non-réactif KNO_3 . Le modèle permet au demeurant de reproduire « l'extinction » du second pic.

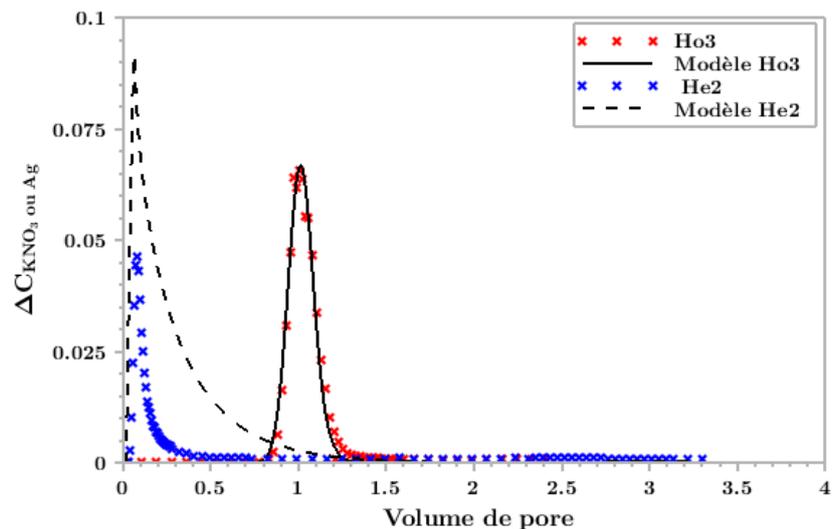


Figure 101 : Modélisation des percées avec Ag-NPs@citrate sous COMSOL

4.5. Conclusion intermédiaire

Dans cette étude, nous avons à la fois exploré les interactions du système « Ag-NPs + sable argileux » et les mécanismes de la rétention en colonnes homogène et hétérogène.

Nous avons pu mettre clairement en évidence l'influence du citrate sur la mobilité de la phase argileuse secondaire du sable d'Hostun, avec notamment la mobilité des argiles nanométriques. Ainsi, l'influence des ligands sur le transfert que l'on retrouve dans plusieurs références bibliographiques (El Badawy et al. 2013 ; Cornelis et al. 2013) est réaffirmée ici.

Cependant, les expérimentations menées ne nous ont permis de rendre compte du rôle spécifique des argiles ou du citrate sur le transfert. Le transport d'AgNPs facilité par la mobilité des argiles de taille nanométrique reste une question en suspend. De plus, si l'argile nanométrique est mobilisée grâce au citrate, on peut s'interroger sur l'influence des argiles résiduelles de plus grandes tailles toujours adsorbés sur le sable. Ces argiles peuvent constituer toujours un puit important du piégeage et pourraient expliquer une invariance de la rétention des Ag-NPs entre les colonnes homogènes avec des conditionnements différents.

Une autre piste non explorée dans ce travail consisterait à étudier la compétition entre l'équilibre d'adsorption des citrates à la surface des Ag-NPs et des argiles. Il est possible qu'un transfert de ligand s'opère des Ag-NPs vers l'argile, perturbant ainsi la stabilité des AgNPs qui pourraient alors s'homoagréger ou s'adsorber plus facilement sur les grains collecteurs (quartz ou argiles résiduelles).

La plus forte rétention des Ag-NPs@citrate en colonne hétérogène qu'en colonne homogène reste un aspect très fort de ce chapitre. Même si le modèle 2D axysymétrique employé pour retrouver les courbes de percées expérimentale en argent souffre d'une difficulté à ajuster correctement le premier pic en colonne hétérogène, il y a une forte cohérence entre le piégeage observé et le comportement hydrodynamique étudié dans le chapitre précédent. Le rôle de la zone d'écoulement mixte explicité en conclusion du chapitre 3 est majeur pour comprendre cette forte rétention

Conclusion et perspectives

Dans le contexte général de la gestion des eaux pluviales, cette thèse a été l'occasion d'étudier le transfert de nanoparticules dans les sols hétérogènes. Plus précisément, le transport de traceurs non réactifs et de nanoparticules d'argent a été étudié en colonnes de laboratoire constituées de sable d'Hostun lavé et d'un macropore cylindrique en résine.

Le premier objectif de la thèse a été de comprendre le fonctionnement hydrodynamique des colonnes macroporées par le couplage d'une approche expérimentale et de modélisation. Cette thèse s'est construite dans la continuité des travaux effectués par S. Batany sur une matrice poreuse siliceuse macroporée (billes de verre collées). Les conclusions relatives à ce travail statuent sur la présence d'un écoulement de type Poiseuille dans le macropore échangeant très peu avec son environnement avec une zone d'échange de taille comparable à la taille d'un grain de la matrice poreuse (données numériques) et une extension de l'écoulement préférentiel au-delà du macropore (données expérimentales). Nous avons donc repris ces schémas conceptuels comme hypothèses de fonctionnement des colonnes hétérogènes. Seulement, elles ont été vite remises en cause au fur et à mesure de nos résultats.

La première différence concerne le défaut d'ajustement des percées non-réactives avec le modèle d'écoulement sans échange : la décroissance du premier pic du modèle est plus forte que celle constatée de façon expérimentale, indiquant dans ce cas un échange important entre macropore et matrice, à l'échelle de la colonne. Les images IRM ont confirmé les échanges entre le macropore et la matrice, soulignant tout l'intérêt de la visualisation des zones de circulation de l'eau, complémentaire à l'analyse et la modélisation des DTS. En effet, les résultats ont montré un échange convectif fort entre le compartiment macroporeux et le sable. Il a fallu comprendre pourquoi des systèmes qui nous semblaient proches – celui de S. Batany et celui présenté dans cette thèse – donnaient des réponses différentes. C'est par cheminement logique, et par combinaison de données et d'approches complémentaires (percées expérimentales + modèles numériques + IRM) que nous avons pu apporter des éléments de réponse à cette interrogation. Au final, il a fallu incriminer les filtres comme causes de perturbation des écoulements et de la différence de résultats. Les filtres sont classiquement placés en haut et en bas de colonnes de laboratoire pour deux raisons ont une double raison : ils empêchent le milieu poreux de s'écouler dans les tubes des pistons mais permettent aussi de disperser tout le fluide sur la section du poreux. Si ces filtres ont un intérêt notoire pour la réalisation de colonnes homogènes, leur rôle pouvant être négligeable dans ce cas, ces mêmes filtres perturbent fortement les écoulements dans le cas des colonnes hétérogènes. Ces résultats ont trouvé une continuité avec ceux d'E. Lamy (Muca Lamy 2008) qui a évoqué une influence du macropore sur l'écoulement allant sur une zone de plusieurs fois le diamètre de ce dernier, sorte de zone de transition que devait mettre en évidence, à l'origine, les travaux de S. Batany.

Ainsi, les mécanismes d'écoulement découverts ont montré une très grande dépendance des écoulements vis-à-vis des conditions d'entrée et de sortie pour les colonnes hétérogènes à l'inverse d'une colonne remplie de façon homogène. De plus, les résultats ont démontré une difficulté dans la répétabilité des expériences en milieu macroporeux, si bien qu'ils peuvent remettre en cause le dispositif expérimental choisi, pour comprendre les effets des macroporosités, ou en tous cas suggérer d'adapter et d'améliorer les dispositifs existants pour les milieux poreux hétérogènes.

Néanmoins, ce travail nous a permis de mettre en exergue une méthode et une approche à favoriser. Le travail avec des modèles numériques en 3 dimensions semble incontournable car ils permettent de tester les premières hypothèses de fonctionnement des colonnes. Cela permet d'isoler les paramètres géométriques influençant les écoulements et de trouver un moyen de minimiser leurs impacts sur les résultats et leurs effets lors du passage à l'expérience réelle. Par exemple, on a pu mettre en évidence des difficultés à répéter des percées non-réactives à même débit pour des colonnes différentes. On suppose que pour nos systèmes, une très petite variation (bulle d'air, léger décalage du macropore...) se traduit par des effets significatifs. Dans la pratique, on cherche plutôt l'inverse afin de rendre l'expérience répétable et reproductible. Si nous avions travaillé avec des filtres de perméabilité proche de celle du sable, nous aurions peut-être évité cet écueil mais le temps contraint ne nous a pas permis de tester cette hypothèse.

L'enjeu d'un travail en colonne de laboratoire est aussi sa transposition possible aux milieux réels. Seulement, à l'issue de cette thèse, il semble difficile de transposer le modèle numérique mésoscopique utilisé vers un modèle macroscopique dédié aux plus grandes échelles. Pour y remédier, on pourrait envisager un travail reposant sur un réseau macroporeux installé dans une matrice en place et lieu d'un seul macropore. La réponse d'un tel système pourrait certainement se traduire par l'utilisation possible de modèles plus simples comme le modèle à double perméabilité qui, lui, est transposable à grande échelle. Seulement on est face à des limitations techniques. La création d'un milieu de cette nature demande des techniques poussées comme l'impression 3D de milieu poreux, ou de s'attacher à créer un réseau macroporal « chaotique » qui pourrait être obtenu par empilement d'un milieu granulaire grossier créant des galeries macroporeuses, empilement que nous avons envisagé en début de thèse. Cependant, la caractérisation de la géométrie ou du volume macroporeux peut se révéler complexe car demande l'accès répété à des instruments de pointe comme la tomographie aux rayons X pouvant analyser des volumes de plusieurs décimètres cubes.

Le second objectif de cette thèse était de comprendre l'effet de la macroporosité sur le transfert réactif. Nous avons alors travaillé sur la même matrice poreuse que pour l'étude de l'hydrodynamique des colonnes et choisi d'utiliser des suspensions commerciales de nanoparticules d'argent stabilisées au citrate. Ces suspensions nous ont permis de répondre à plusieurs contraintes : analyse réalisable au sein du laboratoire, calibration et facilité d'utilisation.

Les premiers résultats ont été paradoxaux : alors qu'on s'attendait à un piégeage plus important en milieu homogène qu'en milieu macroporé, les bilans de masse ont montré l'inverse. Plus encore, sur une colonne homogène, une percée d'Ag-NPs@citrate 60 nm s'est accompagnée d'un transport colloïdal que nous n'avions pas soupçonné lors du design des expérimentations. C'est un travail sur

l'absorbance UV et l'observation au MEB qui ont mis en évidence la présence et la remise en suspension de la phase minérale secondaire argileuse du sable, argiles que nous pensions avoir éliminé par les lavages du sable. Idéalement, nous pensions travailler avec un milieu poreux plus simple, sans argile, mais de ce fait, les résultats ont montré qu'il fallait considérer un système réactif plus complexe pour l'interprétation des transferts, ce qui représentait un challenge supplémentaire. Nous nous étions posé également la question de la composition de la solution de stabilisation de la suspension colloïdale, notamment pour tenir compte de variation des conditions physico-chimiques dans le milieu poreux lors de leur injection, sans pour autant se douter des conséquences que cette solution aurait sur le transfert.

Le « coating » citrate de la suspension de Ag-NPs forme une couche protectrice entre le cœur métallique et l'environnement chimique. Ainsi, les molécules qui le constituent ont une influence manifeste sur la réactivité. En travaillant en « batch » et en colonne, nous avons ainsi démontré que le citrate est à lui seul, responsable de la mobilité des argiles résiduelles contenues dans le sable plus que les Ag-NPs@citrates en eux-mêmes. Et les argiles jouent probablement à leur tour un rôle sur le transfert des nanoparticules d'argent.

Les expériences en colonnes homogènes ont conforté les résultats des batchs et de la théorie DLVO concernant la rétention des Ag-NPs. Cependant, les conditions sanitaires subies en cours de thèse se succédant à des problèmes matériels majeurs rencontrés en cours de thèse (panne de l'IRM, panne de l'aktaprime...) ne nous ont pas forcément permis de lever toutes les interrogations sur la complexité de la rétention des Ag-NPs@citrates dans le sable d'Hostun. Néanmoins, la rétention plus importante en milieu macroporeux est cohérente avec le fonctionnement hydrodynamique constaté dans la colonne. Les vitesses plus faibles dans cette zone périphérique du macropore peuvent expliquer le piégeage plus conséquent. Le gain de temps et donc de rétention des nanoparticules dans ce compartiment visiblement compense la perte de rétention dans le macropore. En outre, l'hydrodynamique de la colonne fait qu'une masse considérable de nanoparticules finit par passer par la matrice, là où elle peut être retenue. Les migrations des fines argileuses en début d'élution confirment également les transferts advectifs entre le macropore et le milieu poreux. La modélisation numérique des écoulements montre aussi que les filtres ont pour effet de favoriser les échanges convectifs entre macropore et matrice.

La modélisation du transfert des NPs réalisée sur la base de l'équation d'advection-dispersion et d'une cinétique d'adsorption du premier ordre montre également une insuffisance, notamment au regard de la remise en suspension des argiles. Dans la continuité de ce travail, on pourrait envisager de réaliser des simulations numériques plus complexes permettant de modéliser le transport colloïdal en couplant la description fine de l'écoulement avec un modèle de réactivité approprié. Dans ce cas, on peut citer les modèles de pression osmotique qui nécessitent cependant de travailler à une autre échelle qui est celle de la taille des pores.

Enfin, nous nous sommes attachés à travailler en milieu totalement saturé. Pour se rapprocher des conditions de saturation réelle, il conviendrait d'étudier le transport à différents degrés de saturation pour comprendre son effet sur l'activation du macropore et sur le transport préférentiel.

Seulement, ce travail représente là encore un verrou technique majeur, sur le contrôle de la saturation et la nature des écoulements au sein du macropore. Il est démontré que des écoulements en cascades de type « rivulet flow » peuvent être observés dans les macropores, y compris en conditions non saturés (Cey et al. 2009). Mais ces écoulements sont complexes à contrôler et à modéliser.

Pour finir sur le contexte global de ce travail, si le premier objet d'application de la thèse concerne les bassins d'infiltration des eaux pluviales, on peut envisager plusieurs autres objets d'application des connaissances acquises. La compréhension du transfert des nanoparticules dans les sols peut servir dans le domaine de l'arrosage des espaces verts par des eaux usées traitées, dans le domaine de la gestion des sites pollués (caractérisation ou remédiation à l'aide de nanoparticules). Ainsi, le travail en colonne permet également d'envisager l'utilisation d'autres polluants que les nanoparticules d'argent qui ont joué dans notre étude le rôle de polluant nanoparticulaire modèle. Un travail sur des nanoparticules ferromagnétiques (les SPIONs), par exemple, auraient permis un travail en IRM et de reboucler avec cette méthode, sachant que les SPIONs sont des agents de contraste et donc facilement repérables par IRM. De manière générale, on peut aussi penser à l'étude d'autres types de polluants minéraux ou organiques.

Annexe A. Quelques exemples de synthèses de NPs

A.1. Synthèse « top down »

Le broyage à haute énergie est l'une des méthodes descendantes qui consiste à broyer des poudres métalliques pour réduire la taille des grains à des dimensions nanométriques. Ce fractionnement ne permet un contrôle ni de la taille, ni de la morphologie des particules. Les particules obtenues par cette méthode ont des dimensions souvent supérieures à 0,5 μm .

La méthode la plus courante en « top down » est appelé lithographie qui consiste à dupliquer un motif déposé à la surface d'un substrat. Par exemple, la lithographie de nanosphères métalliques (Hill, Chilkoti 2013 ; Grabowska et al. 2018) exploite l'auto-assemblage d'objets à l'échelle nanométrique pour créer un masque ou un motif périodique. Dans la lithographie de nanosphères, une solution de nanosphères (généralement composées d'un polymère) relativement monodisperses est appliquée sur un substrat plat. Dans des conditions spécifiques, les nanosphères s'assemblent d'elles-mêmes en une monocouche hexagonale très compacte lorsque le solvant s'évapore, ce qui laisse des vides entre les nanosphères où le substrat sous-jacent est exposé. La monocouche de nanosphères est ensuite utilisée comme masque pour modeler le substrat sous-jacent. En général, les masques de nanosphères sont utilisés pour masquer le dépôt de métaux sur un substrat. Après le dépôt de métal, les nanosphères sont retirées de la surface et laissent derrière elles des pyramides métalliques dans les régions correspondant aux volumes de vide entre les nanosphères.

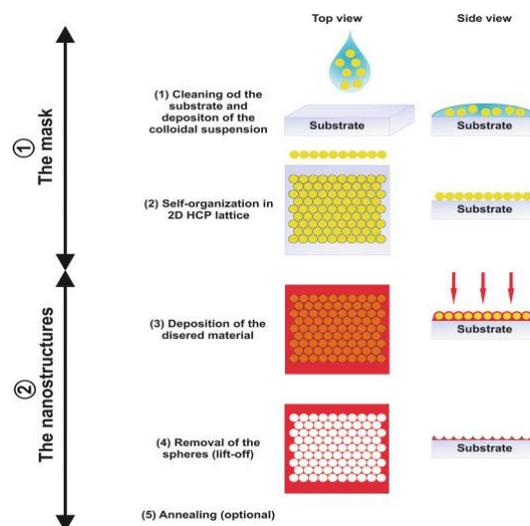


Figure 102 : exemple de lithographie de nanosphères (Colson et al. 2013)

Contrairement au broyage, la lithographie permet le contrôle de la morphologie et de la taille des nanostructures. Seulement, la qualité des structures réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts cristallins générés lors de l'élaboration.

A.2. Synthèses « bottom up »

De façon générale, les synthèses ascendantes de NPs reposent sur deux voies de transformation : la voie chimique ou synthèse colloïdale abordée dans le chapitre 1 et la voie physique ou nucléation en phase gazeuse.

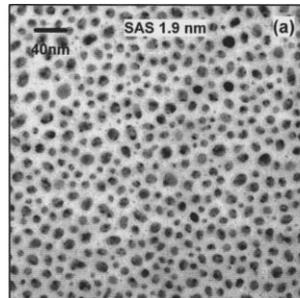


Figure 103 : Formation de Ag-NPs sur un substrat BN : imagerie TEM (Toudert et al. 2005)

Cette voie de synthèse physique est basée par la nucléation homogène d'atomes en condition de vapeur sursaturée. La sursaturation peut être réalisée par refroidissement du système lors de la détente du gaz. L'accrétion atomique se produit soit à l'état vapeur (exemple : la pyrolyse laser), soit sur une phase supportée (). A l'état vapeur, la coalescence des nucléi peut provoquer la formation de particules compactes (coagulation) ou de particules ramifiées (agglomération). Sur phase supportée, il y a formation des nanoparticules sur un substrat : c'est le cas de la synthèse par dépôt de vapeur chimique (Figure 103).

Annexe B. Exemple de mise en équation de l'advection diffusion par la méthode des volumes finis

B.1. Principe de la méthode et volumes de contrôle

La méthode des volumes finis est utilisée pour résoudre des équations aux dérivées partielles. Elle se base sur l'approximation d'intégrales de loi de conservation (établissement du bilan des flux sur des volumes de contrôle). L'équation aux dérivées partielles est résolue de manière approchée sur un domaine maillé constitué de volumes finis appelés aussi volumes de contrôle ou cellules. Les nœuds de calcul sont définis aux centres de gravité des volumes de contrôle. Les valeurs sur les frontières des volumes de contrôle sont issues d'interpolation des valeurs aux centres de gravité. Le maillage va dépendre de la géométrie du système d'étude et de ses symétries.

Dans l'exemple qui suit, on étudie la diffusion d'un soluté non réactif dans un pore cylindrique d'un milieu poreux dans lequel s'écoule un fluide en régime laminaire. Cette situation suppose alors une axisymétrie et on peut simplifier alors l'étude en se plaçant en coordonnées cylindriques. Chaque cellule est donc représentée par la localisation radiale et longitudinale de chacun des nœuds nommé P sur la Figure 77 est définis par : r_j où $j = 1, \dots, M$ et x_i où $i = 1, \dots, N$. Les voisins à ce point P seront ceux situés au Nord N, Sud S, Est E et Ouest W.

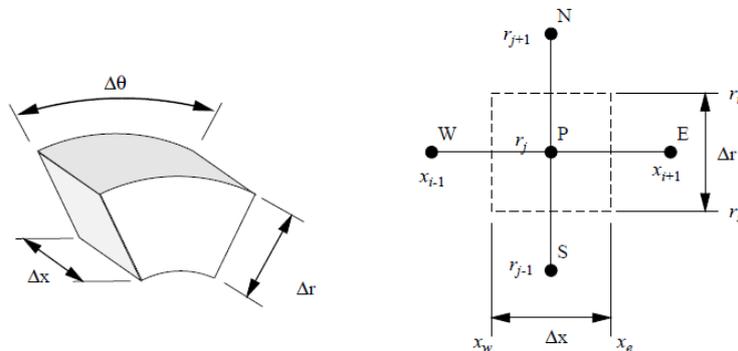


Figure 104 : Représentation d'un volume de contrôle en coordonnées cylindriques

Le problème est bidimensionnel car la concentration dépend à la fois de x mais aussi de r . Ainsi on définit le volume de contrôle par un espace de cotes :

$$\Delta r = \frac{2R}{M} ; \Delta x = \frac{L}{N} ; \Delta \theta = 2\pi$$

Les surfaces de contrôle seront r_n et r_s dans la direction des r , et x_w et x_e dans la direction des x . Le volume de contrôle environnant le point P sera noté V_{ij} . L'échelle des temps est également discrétisée ainsi on aura : $t = 0, \dots, k$ impliquant une dimension supplémentaire à l'ensemble des matrices considérées.

Maintenant que le cadre géométrique est posé, nous pouvons aborder l'approximation des lois de comportements dans ce volume de contrôle. La solution numérique de l'équation d'advection-

diffusion est obtenue pour chacun des nœuds. La construction des schémas numériques de l'équation d'advection et diffusion est largement documentée (Brieda 2014 ; Fringer 2012 ; Thongmoon, McKibbin 2006). Les qualités conservatives de la méthode sont basées sur l'établissement du bilan sur chaque volume de contrôle. Si l'on intègre l'équation d'advection diffusion dans le temps, dans le volume de contrôle explicité précédemment alors on a :

$$\int_V \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \frac{\partial C}{\partial t} dt dV = \int_{V_{i,j}} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} [D_0 \Delta C - \vec{v} \cdot \nabla \vec{C}] dt dV$$

On peut transformer cette équation en utilisant le théorème d'Ostrogradski, alors :

$$[C^{t_0+\Delta t} - C^{t_0}] \Delta V = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \left[\int_S [D_0 \nabla C - C \vec{u}] \vec{dS} \right] dt$$

On reconnait le terme de flux qui, en tenant compte de la forme du champ de vitesse, a pour expression :

$$\vec{j} = D \vec{\nabla} C - C \cdot \vec{u}_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)$$

Ce champ peut se décomposer dans l'espace ce qui donne :

$$\vec{j} = \begin{bmatrix} j_r \\ j_x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +D \frac{\partial C}{\partial r} \\ -C \cdot u_0 \left(1 - \frac{(r-a)^2}{a^2} \right) + D \frac{\partial C}{\partial x} \end{bmatrix}$$

B.2. Exemple de discrétisation

Avec la discrétisation en temps fini, plusieurs approximations sont possibles, celle retenue ici est appelée l'approximation de Crank-Nicolson (Brieda 2014) qui permet d'aboutir à :

$$[C^{k+1} - C^k] \Delta V = \frac{1}{2} \left[\int_S \vec{j}^k \vec{dS} + \int_S \vec{j}^{k+1} \vec{dS} \right] \Delta t$$

Avec l'exposant k correspondant au rang des temps. En isolant les termes k+1 et k, on obtient :

$$C^{k+1} - \frac{\Delta t}{2\Delta V} \int_S \vec{j}^{k+1} \vec{dS} = C^k + \frac{\Delta t}{2\Delta V} \int_S \vec{j}^k \vec{dS}$$

Le terme de flux doit maintenant être évalué aux frontières des mailles.

Au temps k, nous avons alors :

$$\int_S \vec{j} \vec{dS} = \sum_{i,j} \int_S \vec{j} \vec{dS} = \{ [j_{x,e} \Delta r_e - j_{x,w} \Delta r_w] + [j_{r,n} \Delta x_n - j_{r,s} \Delta x_s] \} \Delta \theta$$

En développant le terme de Flux on obtient :

$$\frac{\int_S \vec{j} \cdot \vec{dS}}{\Delta\theta} = \left[\left(D \frac{\partial C}{\partial x} - C \cdot u_0 \left(1 - \frac{(r-a)^2}{a^2} \right) \right)_e \Delta r_e - \left(D \frac{\partial C}{\partial x} - C \cdot u_0 \left(1 - \frac{(r-a)^2}{a^2} \right) \right)_w \Delta r_w \right] + \left[\left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right)_n \Delta x_n - \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right)_s \Delta x_s \right]$$

La divergence est alors réduite à une différence finie et le terme convectif approximé par un flux convectif moyen de deux cellules voisines. On obtient le système suivant à résoudre à l'instant k:

$$C_{i,j}^{k+1} [1 + 2 \cdot \alpha_x + 2 \cdot \alpha_r] + C_{i+1,j}^{k+1} [-\alpha_x + u_j \cdot \beta] + C_{i-1,j}^{k+1} [-\alpha_x - u_j \cdot \beta] - C_{i,j+1}^{k+1} \alpha_r - C_{i,j-1}^{k+1} \alpha_r = C_{i,j}^k [1 - 2 \cdot \alpha_x - 2 \cdot \alpha_r] + C_{i+1,j}^k [\alpha_x - u_j \cdot \beta] + C_{i-1,j}^k [\alpha_x + u_j \cdot \beta] + C_{i,j+1}^k \alpha_r + C_{i,j-1}^k \alpha_r$$

Avec

$$\alpha_x = \frac{D \cdot \Delta t}{2(\Delta x)^2}; \alpha_r = \frac{D \cdot \Delta t}{2(\Delta r)^2}; \beta = \frac{\Delta t}{4\Delta x} \text{ et } u_{i,j} = u_j = u_0 \left(1 - \frac{(r_j - a)^2}{a^2} \right)$$

B.3. Conditions aux limites

Pour démarrer l'algorithme, il est nécessaire de préciser l'ensemble des concentrations à l'instant t_0 dans chaque volume V_{ij} .

De plus le volume étant contraint dans l'espace, il faut préciser les conditions aux limites donc aux extrémités. En entrée et en sortie du tube, on peut imposer des conditions de Dirichlet, c'est-à-dire que l'on impose la concentration en entrée et en sortie comme étant celle de la solution de conditionnement. Sur les parois du tube, on peut imposer des conditions de Neumann, c'est-à-dire que l'on impose un flux j nulle provenant des parois.

Annexe C. Méthode d'analyse granulométrique : DLS et sp-ICP-MS

C.1. Principe de l'analyse granulométrique par DLS

La mesure de la taille des particules a été utilisée comme outil de diagnostic pour examiner les interactions des colloïdes du sable avec les nanoparticules. La taille hydrodynamique des particules de kaolinite a été déterminée à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Le principe de la technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et le rayonnement incident. Les particules en suspension sont en mouvement aléatoire lié à l'agitation thermique (mouvement brownien) caractérisé par leur coefficient de diffusion moléculaire D_0 :

$$D_0 = \frac{\bar{l}^2}{2t_c}$$

Avec \bar{l}^2 la distance quadratique moyenne parcourue par la particule et t_c son temps moyen entre deux collisions.

Ce mouvement provoque un décalage de la longueur d'onde par effet Doppler entre la lumière incidente et celle diffusée. Cela conduit à des fluctuations aléatoires du signal dû à l'interférence constructive et destructive de la lumière diffusée. La vitesse à laquelle ces fluctuations d'intensité se produisent dépend la taille des particules car cette dernière détermine la vitesse du mouvement brownien (Berne et Pecora, 2000). En effet, d'après la relation de Stokes-Einstein (cf.), plus le rayon est important, plus le coefficient de diffusion D_0 d'une particule est faible, donc moins cette particule se déplace facilement.

Le principe de la mesure consiste donc à analyser la lumière diffusée par une suspension en fonction du temps à un angle donné. Les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée sont alors interprétées par une fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ qui peut être modélisée par une fonction dépendante de D_0 :

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} I(t).I(t + \tau)dt = B + A \sum e^{-2q^2 D_0 \tau}$$

Avec τ le temps d'échantillonnage du corrélateur (50 ns pour l'appareil ...), $I(t)$ ou $I(t + \tau)$ l'intensité de la lumière diffusée au temps et q le vecteur d'onde. Le coefficient de diffusion est alors obtenu par ajustement de la mesure de cette fonction avec le modèle.

C.2. Mesure par sp-ICP-MS

Le comptage individuel de particule par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (sp-ICP-MS) tire partie de la technique élémentaire bien établie de l'ICPMS, mais effectue des mesures sur une base « particule par particule ». Cette analyse à l'aide de la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif a été rapportée pour la première fois en 1986. En analysant un échantillon par sp-ICP-MS, il est possible i) de détecter à la fois les formes dissoutes et particulaires d'un élément chimique, ii) de déterminer leurs concentrations massiques respectives, ainsi que la concentration en nombre de NPs. En terme de caractérisation, une information sur iii) la taille des particules, diamètre moyen et distribution de taille, peut être obtenue. Si des informations supplémentaires sur la forme et la composition des NPs sont connues, la masse d'un élément par nanoparticule peut aussi être obtenue. L'ICP-MS fournit alors des informations sur la composition élémentaire des nanomatériaux étudiés (Laborda et al., 2014).

La technique sp-ICP-MS constitue donc une avancée importante d'un point de vue analytique pour des nanoparticules manufacturées inorganiques pures de composition chimique définie, avec des coatings spécifiques et des distributions de taille monodisperses dans la plupart des cas (Laborda et al., 2016). En ce qui concerne les matrices environnementales, Laborda et al. (2014, 2016) mentionnent l'intérêt de techniques couplées, pour séparer les particules en fonction de leur taille au préalable (ex. FFF en fonction du rayon hydrodynamique), ou pour obtenir des informations sur la forme et la nature des nanoparticules (agglomérées ou pas par exemple).

C.2.1. Principe de la mesure

La sp-ICP-MS utilise l'appareil de la même façon qu'en mode « classique », néanmoins, cette technique permet de déterminer la granulométrie d'un échantillon et la quantité de particules. En mode SP, c'est au niveau du détecteur que l'analyse est modifiée (Pace et al. 2011). Reprenons le chemin que parcourt, par exemple, une solution de NPs mono-élémentaire préparée dans de l'EUP. Lorsque l'échantillon arrive à la chambre de nébulisation, les NPs sont dispersées au sein des gouttelettes de liquides. Si la concentration en NPs est suffisamment faible, une gouttelette contiendra au plus une NP. Cette gouttelette passe dans le plasma qui ionise toute la matière formant ainsi un cluster d'ions qui va être filtré au sein des quadripôles de l'appareil. Enfin, les ions arrivent au niveau du détecteur (multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes) qui convertit le nombre d'ions en une intensité électrique.

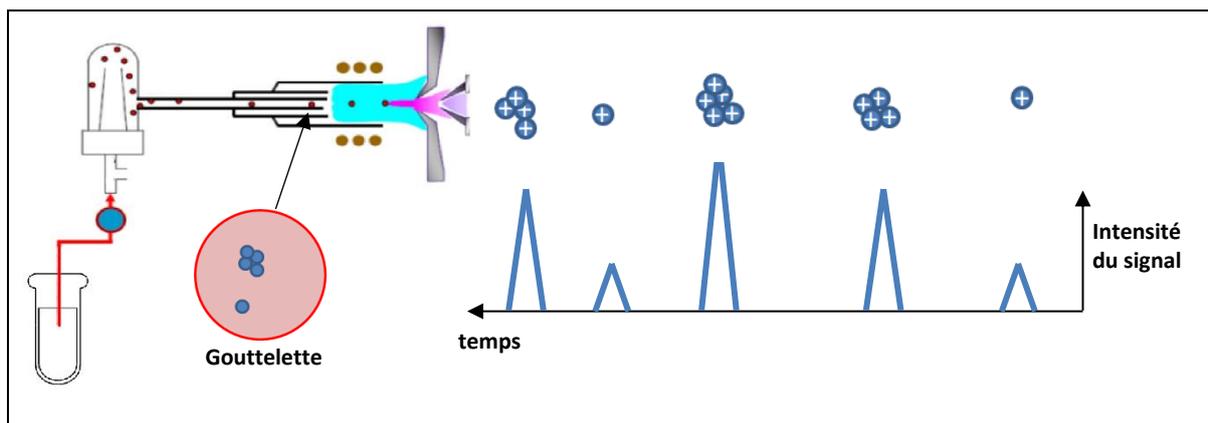
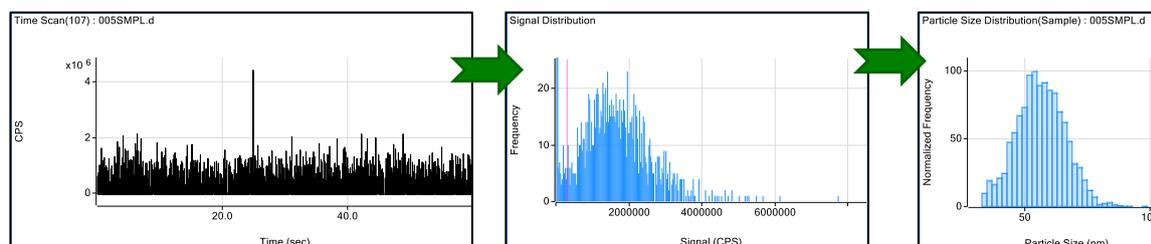


Figure 105 : principe de fonctionnement de l'ICP-MS en mode SP

C'est au niveau de la détection que l'appareil peut réaliser une analyse particule par particule. En effet, le signal issu du multiplicateur est intégré non plus sur des temps de l'ordre de la milliseconde mais bien en dessous, ce qui permet d'obtenir des pics d'intensité en fonction du temps (cf. Figure 105) : on parle d'analyse en temps résolu.

On obtient alors l'équivalent d'un chromatogramme avec une série d'évènements associée à une intensité (signal TRA pour « time resolved analysis » cf. Figure 106). Le signal est converti en un histogramme présentant les fréquences de chaque intensité obtenue. Si l'on connaît la taille moyenne des NPs de l'échantillon on peut associer un diamètre à une intensité. Ainsi, à partir d'un matériau de référence calibré (NPs d'argent ou d'or obtenus dans le commerce) on peut convertir le signal cps en une dimension physique (nm).

C.2.2. Traitement du signal



Signal TRA

Fréquence de l'intensité des évènements

Distribution en taille

$$N_p = \frac{f(I_p)}{q_{liq} * \eta_n}$$

Concentration en nombre de particules N_p

Figure 106 : traitement statistique du signal TRA pour obtenir la distribution en taille des NPs

La fréquence des impulsions est directement liée à la concentration en nombre de particules / agrégats (nombre de particules par volume) et l'intensité de l'impulsion (c'est-à-dire la hauteur) est liée à la taille des particules (masse) (Degueldre et al., 2003 à 2006) . Les grandeurs d'intérêt sont obtenues à partir des équations suivantes :

- N_p concentration en nombre de particules (particules/mL)

$$N_p = \frac{f(IP)}{q_{liq} \cdot \eta_{neb}}$$

Avec $f(IP)$ fréquence des événements particuliers (nombre d'impulsions/ ms); q_{liq} débit d'injection de l'échantillon (mL/min) et η_{neb} l'efficacité de nébulisation.

L'efficacité de nébulisation est définie comme étant le rapport entre la quantité d'analyte entrant dans le plasma et la quantité d'analyte aspirée. Différentes méthodes de calcul sont utilisées afin de la déterminer en fonction des informations à disposition : taille et concentration précise du matériau de référence, flux de particules :

$$\eta_{neb} = 100 \frac{D * q_p}{N_p * q_{liq}}$$

Avec : η_{neb} l'efficacité de nébulisation ; D le diamètre de la nanoparticule (nm) ; N_p : la concentration en nombre de particules/mL ; q_p : Flux de particules dans le plasma (S^{-1}) ; q_{liq} : débit d'injection de l'échantillon (mL/min)

La littérature mentionne également l'importance du coefficient de transfert, ou efficacité de transport dans l'analyse. Il s'agit du nombre de particules détectées par spICPMS en proportion du nombre total théorique (calculé) de particules effectivement aspirées dans l'échantillon. Ce coefficient est souvent calculé à partir d'une solution de référence de AuNPs standards.

- Taille des nanoparticules

Comme dans l'analyse ICP-MS classique, la première étape est l'élaboration d'une courbe d'étalonnage standard du dissous. Elle met en corrélation l'intensité du signal de l'instrument avec la concentration de l'analyte entrant dans le plasma. La deuxième étape consiste à relier la concentration de l'analyte dissous à la masse totale d'analyte qui pénètre dans le plasma lors de la détection. La relation entre la concentration en analyte, C ($\mu g / mL$), et W , la masse observée par événement, ($\mu g / événement$), est donnée comme suit :

$$W = \eta_{neb} * q_{liq} * t_{dt} * C$$

Avec : t_{dt} : Le temps de passage (ms/événement).

La courbe d'étalonnage résultante relie l'intensité du signal (coups / événement) à la masse totale transportée dans le plasma par événement. L'intensité de chaque impulsion individuelle, I_p (coups / événement), peut ensuite être insérée dans la courbe d'étalonnage nouvellement transformée afin de déterminer la masse de la particule correspondante, m_p :

$$m_p = f_a^{-1} \left[\frac{((I_p - I_{Bgd})\eta_i) - b}{m} \right]$$

En supposant que la particule est sphérique, une relation entre la masse et le diamètre d et la masse volumique ρ est donnée comme suit :

$$d = \sqrt[3]{\left[\frac{6m_p}{\pi\rho} \right]}$$

Un schéma du traitement des données de l'ICP-MS en mode SP est représenté dans la Figure 107.

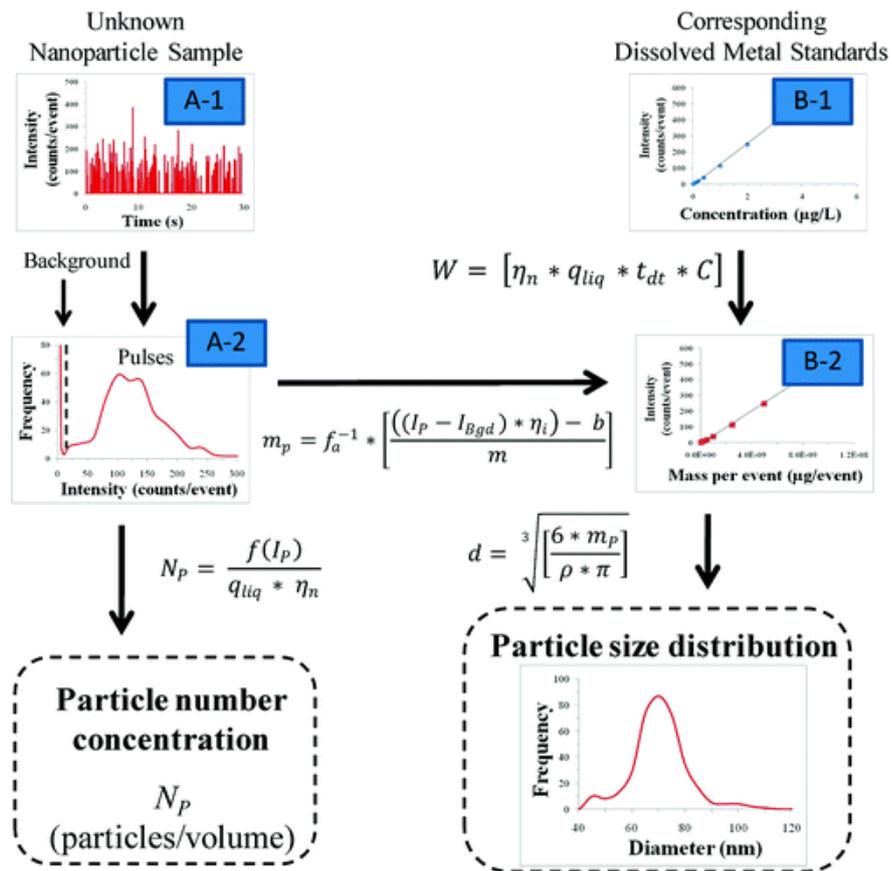


Figure 107 : Traitement de données lors d'une analyse sp-ICP-MS (Pace et al, 2011)

Annexe D. Détection et caractérisation des nanoparticules dans les eaux de ruissellement du pont de Cheviré Lieu d'étude : le bassin de Cheviré

D.1. Introduction

Le projet ANR INFILTRON (2017-2021) comprenait un volet consacré à la caractérisation des nanoparticules métalliques émergentes et des bactéries dans les eaux de ruissellement urbaines en lien avec la tâche consacrée à l'étude des propriétés de transferts de nano-traceurs en infiltration des eaux pluviales. L'étude des nanoparticules métalliques présentes dans les eaux de ruissellement urbaines a été confiée au laboratoire Eau et Environnement, afin d'évaluer quels métaux étaient les plus présents sous forme nanoparticulaire dans ce type d'eau. L'objectif étant ensuite de sélectionner des nano-traceurs modèles pour les expérimentations en colonne de laboratoire, représentatifs des nanoparticules présentes dans les eaux de ruissellement, en termes de nature du métal.

Intégré initialement dans le projet de thèse, ce volet concernant la détection et la caractérisation des nanoparticules métalliques dans des eaux de ruissellement n'a pas pu être développé suffisamment pour en faire un chapitre complet de la thèse. Toutefois, les résultats acquis sont présentés dans cette annexe. Le travail a consisté à tester au laboratoire une technique récente d'analyse de nanoparticules, par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif en mode « simple particule » (sp-ICP-MS). Afin d'isoler la fraction nanoparticulaire avant analyse, un protocole de fractionnement en 3 étapes (sédimentation, filtration et ultrafiltration) a été mis en œuvre. Cette étape a permis d'accéder également à la description de la spéciation physique des éléments trace métalliques dans la fraction particulaire colloïdale inférieure à une dizaine de μm .

Cette caractérisation des fractions particulières a été appliquée à des eaux de ruissellement émanant du pont de Cheviré sur Nantes. Cet élément du périphérique nantais, mis en service en 1991, supporte le trafic le plus élevé de Nantes Métropole avec près de 100 000 véh/jour. Les eaux pluviales sont collectées dans des bassins de rétention côté Nord et côté Sud du pont, avant rejet dans la Loire. Le bassin Sud Loire est le plus important et possède la particularité d'être un bassin de rétention-infiltration, le fond de bassin n'ayant pas été imperméabilisé. Il recueille les eaux de ruissellement de la partie Sud du pont. Cet ouvrage fait l'objet, de la part du LEE, d'un suivi régulier de la qualité des eaux et des sédiments accumulés depuis 1993. Les échantillons d'eau nécessaires à cette étude ont été prélevés dans ce bassin et des suspensions nanoparticulaires d'argent, de titane et de cérium ont également été utilisées.

D.2. Caractérisation des fractions micro- et nanoparticulaires métalliques des eaux de ruissellement du bassin de Cheviré

D.2.1. Présentation du site d'étude -Le bassin Sud Loire du pont Cheviré

Le bassin de Cheviré est localisé au sud-ouest de Nantes où il recueille les eaux de ruissellement issues de la partie sud du pont de Cheviré (Figure 108). La circulation sur ce pont est dense avec 90 000 véhicules/jours. Les eaux de ruissellement issues d'une surface contributive d'environ 20 000 m² sont collectées recueillies dans des gouttières métalliques de chaque côté du pont, puis dans des avaloirs et arrivent dans le bassin par un système de canalisations béton. Le bassin a une surface de 780 m², pour une profondeur de 1,8 m. Une couche de sédiment s'est mise en place progressivement en fond de bassin, avec une épaisseur de quelques cm à 40-50 cm.



Figure 108 : Zone d'entrée du bassin de rétention-infiltration des eaux de ruissellement du pont de Cheviré

Les études sur ce bassin ont été principalement dédiées aux métaux trace classiquement rencontrés en environnement urbain (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd) (Durin 2006 ; El-Mufleh et al. 2014) mais également aux platinoïdes issus des pots catalytiques (Omrani 2018). Quelques campagnes de prélèvement antérieures ont permis d'évaluer les gammes de concentration en métaux trace dans les eaux de ruissellement entre la phase particulaire et la phase dite dissoute (coupure à 0,45 µm), ainsi que la quantification des métaux dans une fraction particulaire colloïdale comprise entre 8 µm et 5 kDa (cf. Figure 3).

Le recueil des échantillons d'eau se fait lors d'évènements pluvieux productifs (minimum 3 mm), manuellement en sortie de la buse d'arrivée des eaux dans le bassin. L'eau est récupérée dans des flacons en plastique rincés plusieurs fois avec l'eau de ruissellement et traitée dans les 48h après le recueil.

D.2.2. Protocole de fractionnement particulaire

Dans le but d'isoler la fraction nanoparticulaire des eaux de ruissellement, un protocole de fractionnement, mis en œuvre précédemment au LEE (Durin 2006) a été adapté à partir de tests préliminaires réalisés sur un prélèvement en février 2018. Le protocole de fractionnement particulaire comporte 3 étapes successives (Figure 110):

1. Sédimentation dans des cônes Imhoff pendant deux heures pour éliminer la fraction particulaire supérieure à 10 μm . Le temps nécessaire a été évalué par la théorie de Stokes qui relie la vitesse de sédimentation d'une particule à son diamètre :

$$v = \frac{2 r^2 g \Delta(p)}{9\mu}$$

avec v , vitesse limite de chute ; r , rayon de la particule (μm) ; g , accélération de la pesanteur ; $\Delta(p)$, différence de masse volumique entre la particule et le fluide ; μ , viscosité dynamique du fluide.

Le temps de décantation a été réduit de 24 h dans le protocole de Durin à 2h pour éviter la perte de particules sur les parois des cônes Imhoff.

2. Filtration à vide en cascade avec des filtres Millipore® de 8 μm , 1,2 μm , 0,45 μm et 0,1 μm en ester de cellulose (Figure 109). La filtration à 100 nm (0,10 μm) a été supprimée par rapport au protocole de référence de Durin car un phénomène de colmatage des filtres a été observé. A chaque étape de la cascade de filtration, 100 mL de filtrat sont prélevés ainsi que le filtre correspondant;

3. Ultrafiltration à l'aide d'une cellule Amicon® sur membrane de 5 kDa Millipore® en nitrocellulose (le test exploratoire a été réalisé avec une coupure à 30 kDa mais a révélé que l'on pouvait utiliser une coupure plus faible).

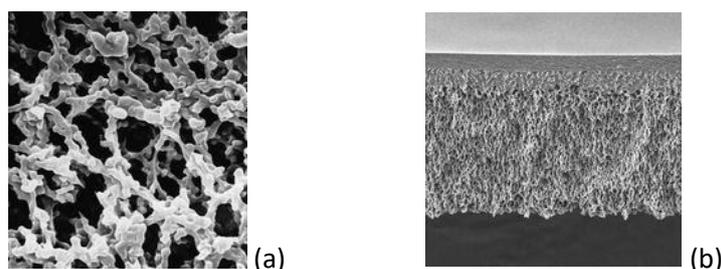


Figure 109 : images MEB transversales des filtres utilisés lors du fractionnement (a) filtre en ester de cellulose, (b) membrane d'ultra-filtration

Pour réaliser les analyses chimiques (chromatographie ionique, majeurs et traces en ICP-OES et/ou MS), les filtrats sont acidifiés à 1% d'acide nitrique (HNO_3). Les filtres sont minéralisés par une calcination à 450°C puis une attaque à l'acide fluorhydrique (HF) et l'acide nitrique (HNO_3).

Le rétentat de l'ultrafiltration (fraction > 5kDa) est réparti en deux échantillons : une partie est acidifiée pour une analyse élémentaire en ICP-MS et ICP-OES tandis que le reste est récupéré pour la détection et la quantification des NPs en Sp-ICP-MS.

Même si d'autres méthodes telles que la FFF (Field-Flow-Fractionation) sont théoriques plus performantes en terme de séparation de particules, la méthode proposée est reproductible (évaluation sur 2 ou 3 replicats), facile à mettre en œuvre et applicable à fréquence importante pour suivre des séries d'évènements.

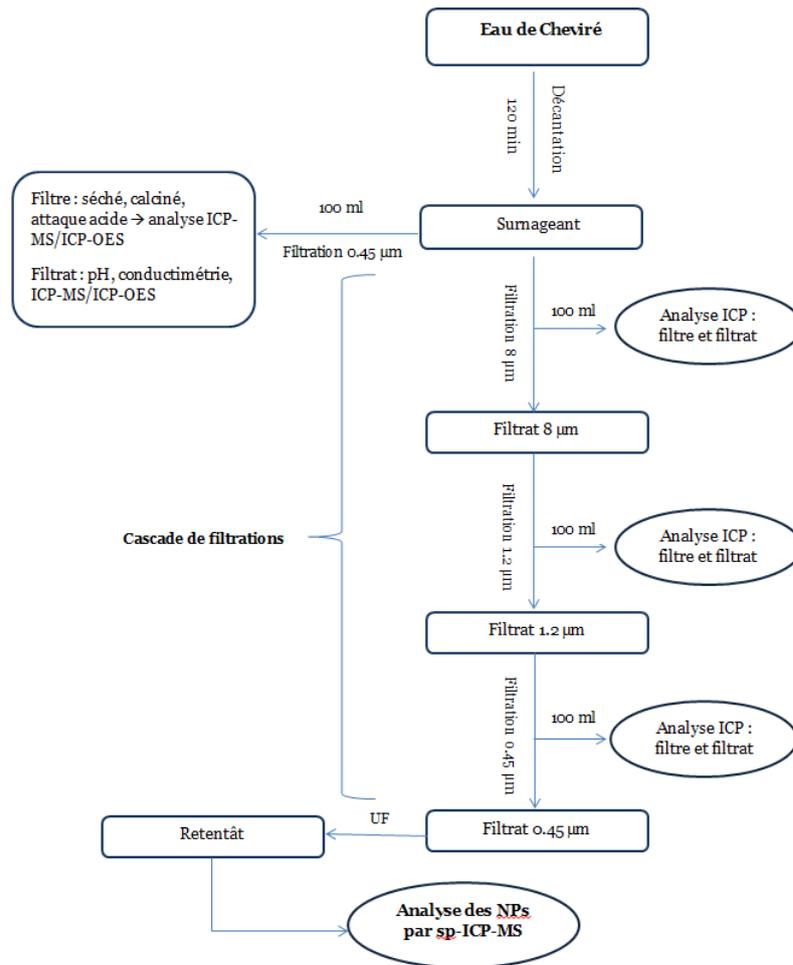


Figure 110 : Traitement et fractionnement particulaire des échantillons d'eau de ruissellement

D.2.3. Rétention intrinsèque des filtres : essai sur une suspension modèle de nanoparticules

Préalablement à la filtration et ultrafiltration, en plus des blancs classiques pour estimer les relargages ioniques, une étude a été menée pour évaluer la rétention intrinsèque des filtres. Pour cela, des filtrations ont été réalisées avec des nanoparticules de SiO₂-Au-Fluo NPs, calibrées à 50 nm de diamètre en moyenne (synthèse réalisée par NanoH Lyon). Ces NPs présentent l'intérêt d'être déjà conditionnées en suspension.

Une suspension de 100 mL de NPs est préparée par dilution de 2 mL de la suspension à 10 g/L en SiO₂-Au-Fluo NPs puis diluée dans 500 mL avec de l'eau ultrapure (concentration théorique de 40mg/L en SiO₂). L'évaluation de la rétention sur les différents filtres des NPs modèles se fait par dosage de la silice par ICP-OES dans les filtrats et sur les filtres après fusion alcaline des filtres au tétraborate de lithium (méthode interne). Deux suspensions mère ont été réalisées : une suspension pour la filtration à vide de concentration en Si de 18,0 mg/L, une suspension d'une concentration de 21,1 mg/L en Si pour l'ultrafiltration.

Les résultats indiquent que la rétention des NPs est négligeable pour les filtres de 8 à 0,45 µm et sur la membrane d'ultrafiltration à 5 kDa. Cette rétention est d'environ 27 % sur le filtre à 0,10 µm. Lors de l'ultrafiltration, pour 300 mL de solution mère introduite, on récupère 143 mL de filtrat. La

concentration théorique du rétentat de 43 mg/L est alors proche de la concentration obtenue de 38,6 mg/L avec une erreur relative d'environ 11 %.

Tableau 38 : concentration en Si (mg/L) obtenue sur le filtre, dans le filtrat dans le cas de la filtration à vide et dans le rétentat pour l'ultrafiltration. Les limite de quantification de Si à l'ICP-OES est d'environ 0,1 mg/L. L'erreur est d'environ 5% de la mesure pour des concentrations supérieures à 1mg/L.

Type de filtre/membrane	Filtre	Filtrat	Rétentat
8 µm	0,1	17,8	NA
1,2 µm	0,2	18,8	NA
0,45 µm	0,2	17,8	NA
0,10 µm	7,6	13,2	NA
5 kDa	NA	0,6	38,4

D.2.4. Spéciation physique des éléments majeurs et trace dans les eaux de ruissellement

D.2.4.1. Prélèvements d'eau et mise en œuvre de la cascade de fractionnement

Le protocole décrit ci-dessus a été appliqué à trois prélèvements d'eau au cours du stage de Amine Bourouai en 2019. Les caractéristiques des prélèvements (volume 4L) et les difficultés afférentes sont données dans le Tableau 39. Le fractionnement et l'analyse de la fraction nanoparticulaire ont été appliqués sur deux replicats.

Tableau 39 : caractéristiques des prélèvements d'eau de ruissellement effectués en avril et juin 2019 et difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre du protocole

Référence échantillon	Date de prélèvement	Commentaires
EC1	03/04/2019	Pluie faible ne permettant pas un recueil directement à la buse = recueil de l'eau dans le bassin, près du point d'arrivée des eaux (eau stagnante). L'eau obtenue était très chargée en matière organique, présentait des débris végétaux et une forte odeur d'hydrocarbures s'en dégageait. La sédimentation et les filtrations en cascade n'ont pas permis d'éviter la formation d'un cake, surtout pour la première filtration à 8µm (temps de filtration allongé à cause de du colmatage du filtre)
EC2	24/04/2019	Episode de pluie intense = échantillon récupéré à la buse Filtration rapide. : eau moins chargée comportant moins de matière organique. La réalisation de la cascade a été plus simple et la décantation a permis d'éliminer les fractions particulaires les plus grossières
EC3	12/06/2019	Pluie importante = échantillon récupéré à la buse Eau très chargé en matière organique = Filtration lente lors de la filtration à 8 µm. Néanmoins, aucun colmatage des filtres n'a été observé ce qui indique que les particules dont le diamètre est supérieur à 10 µm ont été éliminées par l'étape de décantation

Dans le but d'évaluer l'efficacité du fractionnement et de détecter de potentiels biais, des **bilans de masses** sont calculés à chaque étape (bilans intermédiaires), ainsi qu'un bilan global et cela pour

chaque élément analysé. Par exemple, dans le cas du bilan intermédiaire pour la fraction à 1,2 µm pour un élément donné, la formule du bilan de masse est exprimée comme suit :

$$\text{Bilan intermédiaire (1,2}\mu\text{m)} = \frac{Mf(1,2\mu\text{m}) + Md(1,2\mu\text{m})}{Md(8\mu\text{m})}$$

avec Mf : masse de l'élément obtenue sur le filtre ; Md : masse dissoute obtenue dans le filtrat.

Le bilan global est calculé par rapport à la quantité de matière retenue dans les filtres à chaque étape de la cascade et la masse retenue dans le filtre (0,45µm) sans cascade, l'expression de ce dernier est donnée par :

$$\text{Bilan Global} = \frac{\sum Mf_x}{Mf_0}$$

avec : Mf_x : masse de l'élément sur le filtre à une étape x de la cascade ; Mf_0 : masse de l'élément sur le filtre à 0,45µm sans cascade.

Tableau 40 : bilan de masse des filtration pour EC2 pour chaque étape de la filtration et bilan global

Bilan de masse	1,2 µm	0,45 µm	5 kDa
Ca	105%	97%	93%
Cu	102%	92%	52%
K	99%	98%	87%
Mg	101%	97%	96%
Na	101%	N.A	N.A
Ti	359% ?	130%	42%
Ag	N.A	N.A	N.A
Ce	217% ?	95%	29% ?

Bilan global					
EC1		EC2		EC3	
Ti	57%	Ti	93%	Ti	65%
Ag	N.A	Ag	N.A	Ag	N.A
Ce	N.A	Ce	94%	Ce	53%

Les résultats obtenus sont très hétérogènes entre les 3 campagnes. Les bilans globaux sont très liés à la nature et à l'aspect du prélèvement. Effectivement, dans le cas de l'EC2 où les filtrations se sont passées sans encombre en vue de l'aspect limpide (peu chargé en matière organique) de l'échantillon, les bilans globaux sont très bons (proche de 100%). Pour les bilans de masse supérieur à 100 %, notamment dans le cas de Ti et Ce, nous sommes souvent proche des limites de quantification de l'appareil. L'incertitude couplé au relargage possible des filtres explique ces résultats abhérants.

Des bilans globaux plus faibles obtenus pour EC1 et EC3 peuvent notamment s'expliquer par le colmatage causé par la matière organique anthropique lors de certaines filtrations.

Dans le cas de l'analyse de l'argent, le fond ionique est négligeable et la contribution n'est pas évaluée du fait des faibles concentrations. L'analyse du titane requière un suivi de la contribution du calcium dans les différentes fractions notamment dans l'ultrafiltrat afin d'évaluer les interférences isobariques. Une possibilité de présence de nanoparticules d'oxyde de calcium CaO peut également interférer avec les réponses des nanoparticules TiO₂.

D.2.4.2. Paramètres physico-chimiques et teneurs en anions des eaux de ruissellement

Le pH et la conductivité sont mesurés sur les eaux brutes et les eaux filtrées à 0,45 µm (Tableau 41).

Tableau 41 : pH et conductivité des eaux de ruissellement brutes et filtrées

Echantillon	pH	Cond. (mS/cm)
EC1		
EC1 brut (réplicat 1)	7,146	734
EC1 brut (réplica 2)	7,147	740
EC1 après cascade (réplica 1)	7,747	732
EC1 après cascade (réplica 2)	7,728	728
EC2		
EC2 brut (réplica 1)	7,4	124,4
EC2 brut (réplica 2)	7,48	120,7
EC2 après cascade (réplica 1)	7,51	115,5
EC2 après cascade (réplica 2)	7,51	116,3
EC3		
EC3 brut (réplica 1)	7,38	116,8
EC3 brut (réplica 2)	7,4	108,2
EC3 après cascade (réplica 1)	7,43	113,2
EC3 après cascade (réplica 2)	7,44	106,3

Les mesures indiquent que l'eau du bassin de Cheviré brute est légèrement basique et non modifiée par la filtration, à mettre en relation avec les taux de matière organique important. La conductivité n'est importante que dans les eaux les plus chargées.

L'analyse par chromatographie ionique des eaux montre que les teneurs en chlorure, en sulfate et en nitrate sont les plus importantes dans les eaux (Tableau 42). Il n'y a pas d'influence de la filtration sur ces éléments. Les concentrations en anions sont cohérentes avec les valeurs de conductivité. Les résultats sont très comparables entre chaque réplique.

La force ionique est calculée pour les trois eaux, avec des valeurs respectives de $6,32 \cdot 10^{-3}$ M, $5,38 \cdot 10^{-4}$ M et $6,08 \cdot 10^{-4}$ M pour EC1, EC2 et EC3.

Tableau 42 : concentrations en anions des eaux de ruissellement brutes et filtrées

Echantillon	/	[F ⁻] (mg/L)	[Cl ⁻] (mg/L)	[NO ₂ ⁻] (mg/L)	[SO ₄ ³⁻] (mg/L)	[Br ⁻] (mg/L)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	[PO ₄ ³⁻] (mg/L)
	LQ*	0,01	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1	0,25
EC1								
EC1 brut (réplica 1)		0,5	106,1	3,1	56,7	0,2	38,2	3,2
EC1 brut (réplica 2)		0,6	104,8	3,3	57,1	0,2	37,2	3,1
EC1 après cascade (réplica 1)		0,5	104,3	4,8	56,5	0,2	35,9	2,9
EC1 après cascade (réplica 2)		0,6	104,7	5,4	56,8	0,2	35,2	3
EC2								
EC2 brut (réplica 1)		0,08	7,2	1,08	5,2	< LQ	3,7	0,4
EC2 brut (réplica 2)		0,08	7,4	0,82	4,9	< LQ	3,7	0,5
EC2 après cascade (réplica 1)		0,08	6,8	1,00	4,9	< LQ	3,6	0,5
EC2 après cascade (réplica 2)		0,08	7,4	0,81	4,9	< LQ	3,8	0,5
EC3								
EC3 brut (réplica 1)		0,07	8,9	< LQ	6,7	< LQ	4,2	< LQ
EC3 brut (réplica 2)		0,08	8,6	< LQ	6,3	< LQ	4,2	0,3
EC3 après cascade (réplica 1)		0,08	8,9	< LQ	6,5	< LQ	4,4	0,3
EC3 après cascade (réplica 2)		0,07	8,9	< LQ	6,7	< LQ	4,4	< LQ

D.2.4.3. Distribution des éléments majeurs et métaux trace dans les 3 prélèvements d'eau

L'étude des histogrammes montre que les éléments majeurs se trouvent principalement sous forme dissoute dans les trois eaux, notamment les ions alcalins (Figure 111). Les résultats sont comparables entre les différents échantillons, avec des écarts-type atteignant 15% pour certains éléments. Dans le cas du sodium (Na), sa présence sous forme particulaire en fort taux (fraction 1,2µm-0,45µm) dans le deuxième prélèvement laisse supposer une contamination lors du prétraitement ou de la conservation. Contrairement à ce qui était attendu les cations majeurs (Na, K, Ca, Mg) sont présents de façon non négligeable dans des fractions supérieures à 5 KDa. Pour le calcium, sa présence sous forme particulaire n'est pas négligeable (fraction 0,45µm-5kDa) ce qui se traduit probablement par la présence de nanoparticules d'oxyde de calcium ou de carbonate de calcium. Cette éventualité pourrait influencer par interférence l'analyse du titane en Sp-ICP-MS.

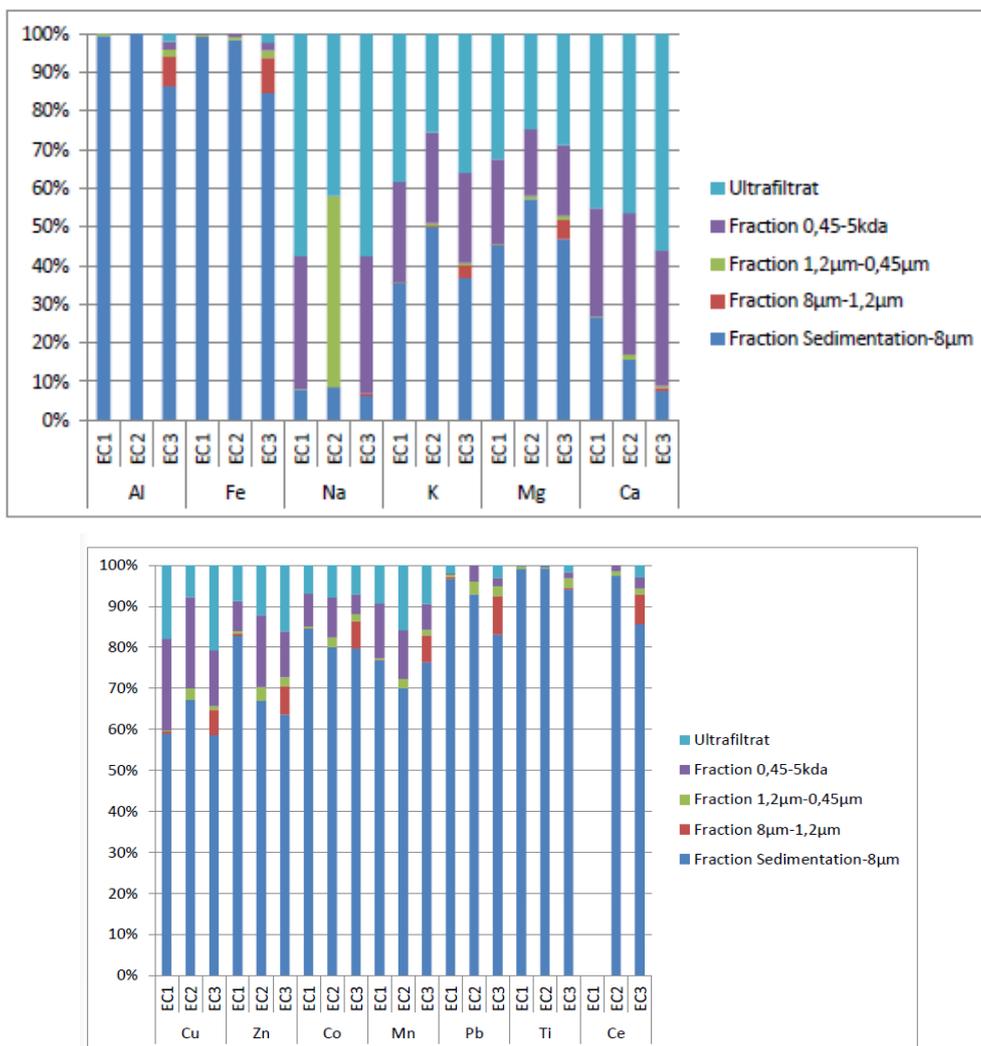


Figure 111 : distribution des (a) éléments majeurs et (b) éléments trace dans les eaux de ruissellement après décantation et cascade de filtration-ultrafiltration

Le fer et l'aluminium sont présents majoritairement sous une forme particulaire, ce qui est attendu pour des éléments constitutifs des phases minérales majeures et des produits de corrosion

des véhicules (oxydes, hydroxydes...). Ce fractionnement est globalement en accord avec le fractionnement déjà observé dans la thèse de Bertrand Durin (2006).

D.3. Détection et caractérisation de suspensions de nanoparticules métalliques par spectrométrie de masse à plasma en mode « particule par particule »

Les fractions issues de la cascade comprises entre 0,45 μm et 5 kDa sont passées à l'ICP-MS en mode « sp », afin de détecter et analyser les nanoparticules qui pourraient être présentes. Le laboratoire met en œuvre cette technique pour la première fois à l'occasion de cette étude sur les eaux de ruissellement et les protocoles doivent donc être développés. L'analyse se concentre sur le titane, comme élément de référence et élément présent à des concentrations importantes dans les eaux et l'argent comme élément de référence.

D.3.1. Organisation d'un batch d'analyse en sp-ICP-MS et validation de la méthode

L'analyse par sp-ICP-MS permet la détermination du nombre et de la concentration en masse, ainsi que la taille des nanoparticules dans une suspension aqueuse suffisamment diluée.

Avant de passer à l'analyse de matrices complexes, une **validation** de la méthode a été effectuée sur des **suspensions synthétiques de NPs d'argent**. L'appareil utilisé est l'ICP-MS 8900 d'Agilent. Un batch d'analyse classique en Sp-ICP-MS est généralement constitué de runs sur 4 types d'analytes :

- **Le blanc** : pour vérifier la réponse de l'appareil, l'eau ultra pure (EUP) a été utilisée comme blanc ;
- **Le standard ionique** : une solution ionique standard de l'élément à analyser, l'argent dans le cas de la phase de test à 5 ppb ;
- **Le matériau de référence (RM)**: une ou plusieurs suspensions stables de nanoparticules avec une concentration et une taille précises et certifiées. Un des avantages de cette méthode est que l'analyse n'est pas conditionnée par la nature de l'élément à analyser, c'est-à-dire qu'un matériau de référence certifié peut être utilisé pour analyser différents types de nanoparticules métalliques. Le RM 8013 du NIST qui est une solution de nanoparticules d'or de 60 nm (50mg/L) stabilisées dans un buffer citrate est souvent considéré comme le matériau de référence idéal. Dans notre cas, une solution de nanoparticules d'argent de 60 nm a été utilisée (norme ISO TS 19590) ;
- **Les échantillons** : une série d'échantillons de suspensions de NPs d'argent de différentes tailles dans une gamme suffisamment diluée a été utilisée.

Un batch d'analyse (cas de l'argent) est constitué de la façon suivante, un rinçage à l'EUP étant recommandé tous les dix échantillons:

Type d'échantillon	Nom/Commentaire	
Blanc	Eau ultrapure	→ Paramètres essentiels à l'analyse
Standard ionique	Ag 5 ppb	
RM	Ag 60 nm (80 ng/L)	→ Echantillons à analyser
Echantillon	Eau de Cheviré Réplica 1	
Echantillon	Eau de Cheviré Réplica 2	→ Echantillons connus pour vérification
Echantillon	Ag 30 nm (30ng/L)	
Echantillon	Ag 60 nm (50 ng/L)	
Echantillon	Ag 100 nm (120 ng/L)	→ Nettoyage
Echantillon	Eau ultrapure	
Echantillon	Eau ultrapure	
Echantillon	Eau ultrapure	

D.3.2. Optimisation et paramètres d'acquisition

Par ailleurs, des paramètres d'analyse sont évalués en se basant sur la qualité du signal évaluée à partir d'une solution spécifique pour l'appareil appelée « solution de tuning », avant le lancement du batch. Les éléments, dont le signal est contrôlé, sont l'Yttrium, l'Indium et l'Osmium. Une évaluation du taux d'oxydes à partir de la mesure du rapport CeO^+/Ce^+ est aussi effectuée, ce taux étant un indicateur de la présence d'oxygène dans le plasma, il doit être le plus faible possible. Les paramètres d'acquisition retenues lors de l'étude de l'argent ont été regroupés dans le Tableau 43, aucun mode de gaz n'est utilisé, l'argent n'ayant pas de problèmes d'interférences isobariques

Tableau 43 : Paramètres d'acquisition pour l'analyse de nanoparticules d'argent par *sp-ICP-MS/MS*

Paramètres du plasma			
RF Power	1550 W	Nebulizer Pump	0.10 rps
RF Matching	1.80 V	S/C Temp	2.0 °C
Sample Depth	7.0 mm	Gas Switch	Makeup Gas
Carrier Gas	0.83 L/min	Makeup/Dilution/Option Gas	None
Paramètres lentilles			
Optimisation automatique			

L'analyse des nanoparticules de TiO_2 revêt une difficulté particulière d'interférence isobarique avec le calcium 48 et nécessite une optimisation. Plusieurs essais ont été réalisés en variant notamment les paramètres d'acquisition, le matériau de référence (Au ou Ag) ou encore l'utilisation ou non d'un gaz de réaction (H_2/O_2). Les tests ont été effectués sur des solutions synthétiques commerciales de TiO_2 rutile et TiO_2 anatase. Les paramètres retenus pour l'analyse des NPs de dioxyde de titane sont les suivants (Tableau 44) :

Tableau 44 : paramètres d'acquisition pour l'analyse de nanoparticules de Titane par *Sp-ICP-MS*

Paramètres du plasma			
RF Power	1550 W	Nebulizer Pump	0.10 rps
RF Matching	1.80 V	S/C Temp	2.0 °C
Sample Depth	7.0 mm	Gas Switch	Makeup Gas
Carrier Gas	0.83 L/min	Makeup/Dilution/Option Gas	None
Paramètres lentilles			
Optimisation automatique			
Paramètres cellule collision-réaction			
Use Gas	H2/O2		
Flow Rate H2	5.0 mL/min		
Flow Rate O2	25%		

D.3.3. Résultats

D.3.3.1. Cas de l'argent

Le signal TRA obtenu ne montre pas la présence du décrochement du signal attendu lors de la présence de nanoparticules par rapport au seuil en dessous duquel le signal est considéré comme appartenir au fond ionique (Figure 112). De plus, l'intensité est relativement faible ce qui montre la non présence d'argent (ou très faiblement) dans l'eau de Cheviré comme vu dans l'analyse en ICP-MS simple.

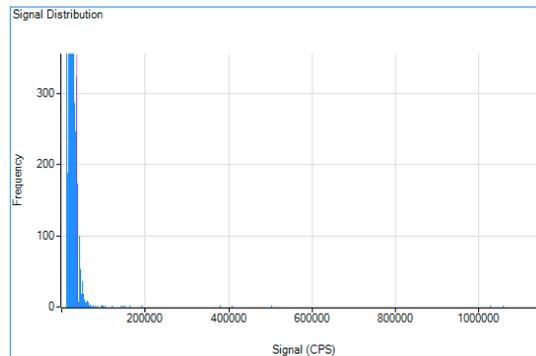


Figure 112 : analyse des NPs d'argent dans l'eau de Cheviré (EC1) Distribution du signal TRA

Rappelons que la matrice analysée est une eau ayant ruisselée sur la chaussée. Alors, il n'est pas étonnant de ne pas retrouver la trace de l'élément analysé (Ag) dans un environnement routier, car les Ag-NPs sont davantage utilisées dans un contexte biomédical ou construit (Anandhakumar et al. 2012 ; Burduşel et al. 2018).

D.3.3.2. Cas du titane

L'analyse des TiO₂-NPs a été faite sur les filtrats à 450 nm de la cascade et sur les surnageants de l'ultrafiltration. Les résultats issus des deux prélèvements sont différents, comme le montre la distribution des intensités du signal cps pour chaque échantillon (cf. Figure 113).

Le trait rose représente le seuil, en dessous duquel le signal est considéré comme appartenir au fond ionique. On observe un « décrochage » entre ce fond et le reste du signal pour le prélèvement 2, ce qui n'est pas le cas pour le prélèvement 1. Ainsi, la distribution du signal TRA du prélèvement 2 montre la signature de nano-objets de TiO₂, alors que ces objets semblent absents dans le prélèvement 1. On peut expliquer ces résultats par le problème rencontré à la filtration et également au prélèvement réalisé dans l'eau croupissante.

Les granulométries et la taille médiane (cf. Tableau 45) sont cohérentes entre les deux répliqués du prélèvement 2 et montrent des ordres de grandeur proches des valeurs trouvées dans la littérature (cf. paragraphe 1.2.4.2).

Tableau 45 : tailles des nanoparticules de TiO₂

	Filtrat 450		Surnageant UF	
Réplikat	1	2	1	2*
Taillé médiane (en nm)	181	178	158	128
Taille la plus fréquente (en nm)	132	160	144	104

*Le surnageant de l'ultrafiltration a dû être refiltré à 450 nm, en raison de l'apparition de colloïdes micrométriques

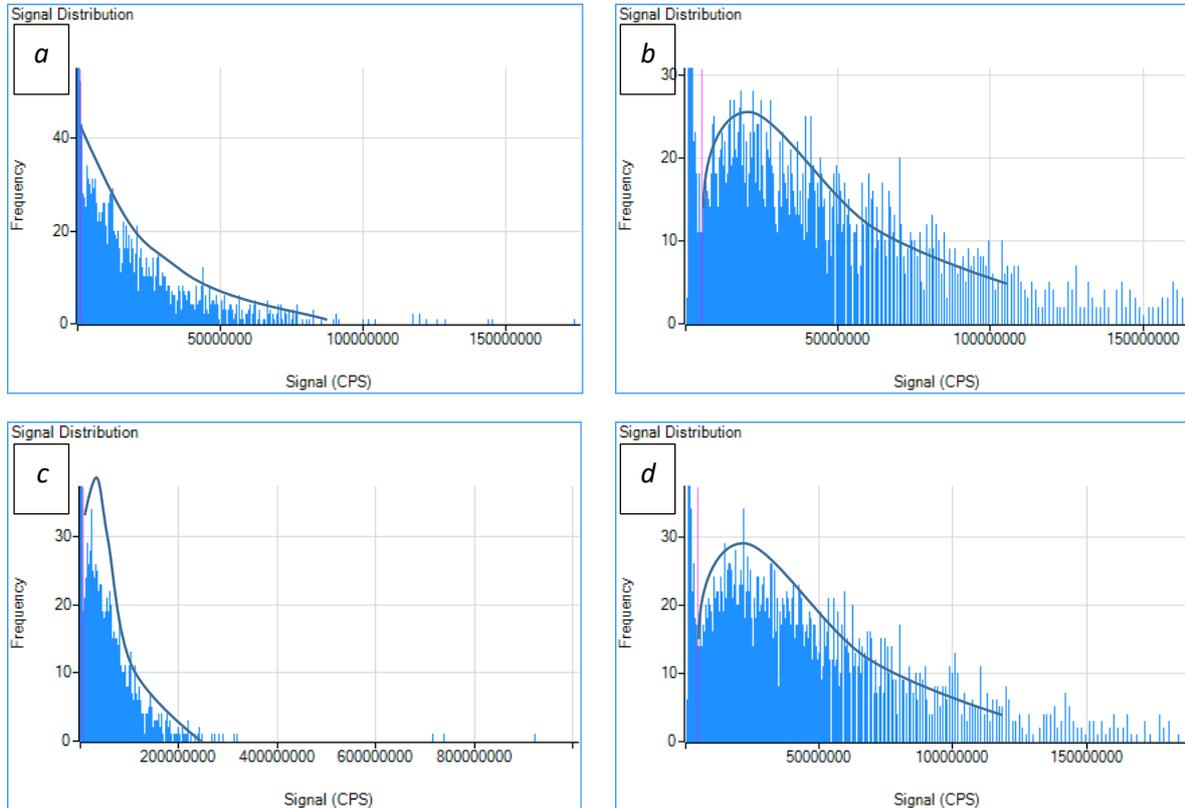


Figure 113 : Distribution des signaux TRA pour l'eau de cheviré des filtrats à 450 nm du a/ prélèvement 1 et du b/ prélèvement 2 réplikat 1 et c/ pour le surnageant du prélèvement 2 réplikat 1, d/ prélèvement 2 réplikat 2.

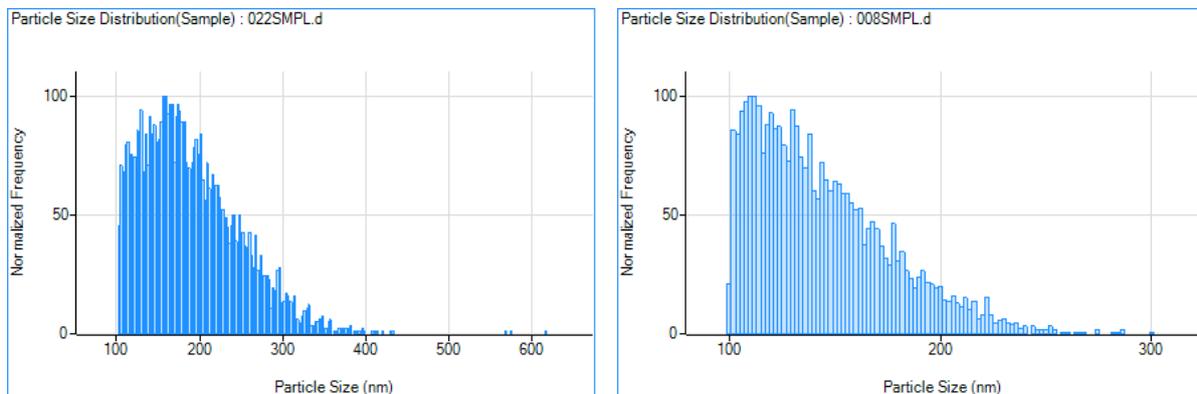


Figure 114 : distribution granulométrique des TiO₂ du prélèvement 2 a/ pour le filtrat 450 réplikat 1 et b/ pour l'ultrafiltrat réplikat 1

D.4. Conclusion

Dans le contexte du développement analytique, le travail de prospection des nanoparticules dans les eaux s'avère être une étape relativement longue. Si l'objectif initial était d'avoir une information statistique sur la composition moyenne en nanoparticules dans les eaux de Cheviré, l'ambition aujourd'hui est de repérer la présence des nanoparticules dans les eaux en ne certifiant leur concentration. La validation des analyses est d'autant plus compliquée qu'elle demande de posséder des matériaux de références de tailles et de compositions multiples, nanoparticules qui ne sont pas toujours commercialisées par les fournisseurs habituels. Néanmoins, une approche semi-analytique permet de déterminer une taille des nanoparticules dans les eaux avec une incertitude que l'on pourra juger en fonction de la répétabilité des analyses.

Annexe E. Caractéristiques physico-chimique du sable d'Hostun HN 0,6/1,6

E.1. Analyse du sable

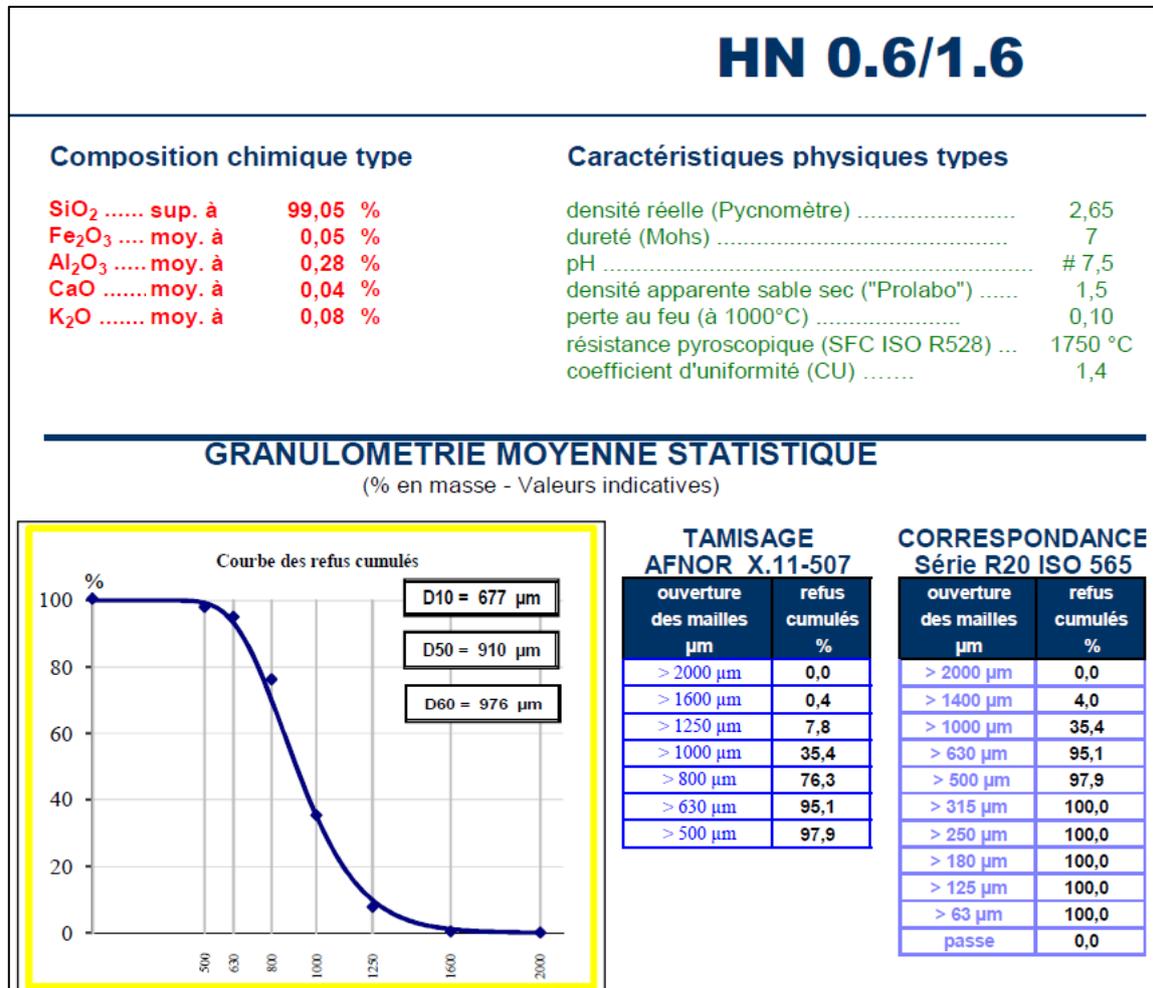


Figure 115 : Fiche produit du sable par SIBELCO

E.1.1. Caractéristiques géométriques

E.1.1.1. Granulométrie

Le sable d'Hostun a été analysé par granulométrie laser (Mastersizer 3000, Malvern). La taille médiane de grains est D(50) = 995µm.

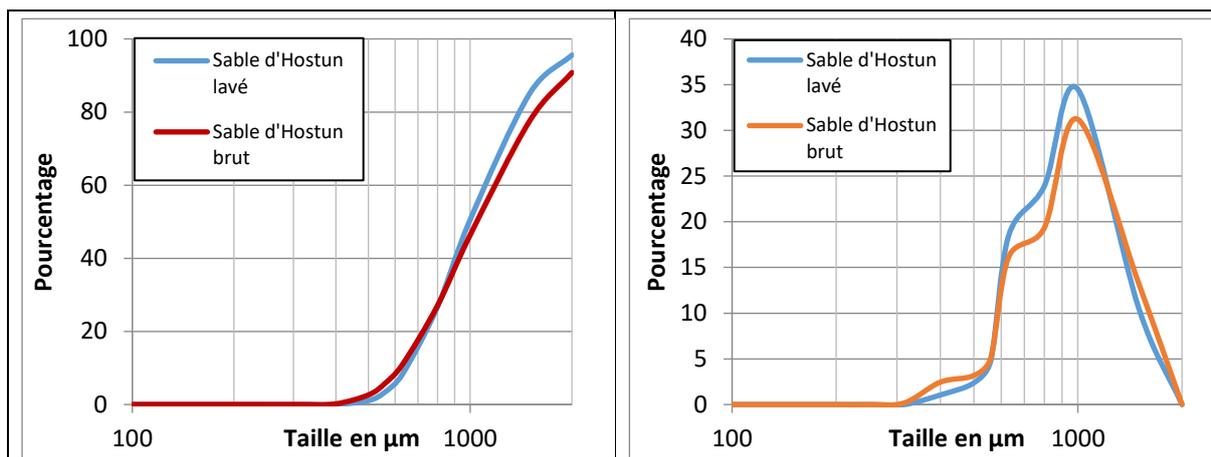


Figure 116 : Courbe granulométrique, mesurée avec le Mastersizer3000 (Malvern), du sable d'Hostun HN 0,6/1,6. Pour le sable d'Hostun lavé, on obtient les quantiles suivants : $D(10) = 652 \mu\text{m}$, $D(50) = 995 \mu\text{m}$ et $D(90) = 1660 \mu\text{m}$

E.1.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique des grains de sable peut être estimée par granulométrie laser (Mastersizer 3000, Malvern), microtomographie (microCT) au rayon X (skyscan 1275, Bruker) et par la méthode BET.

Tableau 46 : estimation de la surface spécifique en fonction des méthodes de mesure

	Granulométrie laser	Tomographie Rayon X	BET
Résolution	Estimation à partir de la courbe granulométrique	8 μm	1 Angström
Surface spécifique en m^2/kg	3,13 \pm 0.02	2,78*	NA

*Calculé à partir d'un volume totale d'échantillon de 96,4 mm^3 , une densité de 2,65 et une surface calculée de 709,9 mm^2 .

E.1.1.3. Distribution de la taille de pore

La répartition des diamètres poraux (mesuré par microCT au rayon X) est inférieure à 0,4 mm environ pour environ 50% des boules maximales reconstruits. La résolution du microCT étant ici de 8 μm , il n'est pas possible d'évaluer la répartition des diamètres poraux pour des valeurs nanométriques. Il faut pouvoir sonder cette répartition par BET qui permet une résolution autour de l'angström, mais impossible ici, le matériau présentant une surface spécifique trop faible pour être mesurée au BET.

E.1.2. Caractéristiques chimiques

E.1.2.1. Conductivité et pH du sable

La mesure du pH (suivi de la norme NF ISO 10390 - Mai 2005, mesure avec le système TitraLab 90 Radiometer) et de la conductivité (suivi de la norme NF ISO 11265 - Janvier 1995, mesure avec le CDM210 Conductivity meter) met en évidence l'acidité du sable lavé mais également un faible relargage.

Tableau 47 : pH et conductivité du sable tamisé à 0,5 mm lorsqu'il est brut et lavé

	Mesure du pH	Mesure de la conductivité $\mu\text{S/cm}$
Sable tamisé non-lavé	8,38	14,44
Sable tamisé lavé	5,619	16,97

E.1.2.2. Composition chimique

La composition chimique a été obtenue par extraction totale des éléments traces métalliques (ETM) et éléments majeurs (NF ISO 14869 - 1 et NF EN ISO 11885). La mesure a été réalisée en effectuant 3 réplicats, les valeurs données correspondent à la moyenne de ces réplicats et l'incertitude à l'écart type.

Tableau 48 : composition chimique de quelques éléments majeurs et d'éléments traces métalliques

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Ti	Zn
HN 0,6/1,6 lavé en mg/kg	852 \pm 44	47 \pm 1	301 \pm 12	166 \pm 12	20 \pm 3	61 \pm 3	1 \pm 1
HN 0,6/1,6 en mg/kg	796 \pm 119	159 \pm 29	322 \pm 27	140 \pm 11	19 \pm 4	68 \pm 11	1 \pm 1

On peut voir que le lavage a une action avant tout sur la diminution du calcium (présent sous forme vraisemblablement de carbonate de calcium).

L'augmentation de la concentration en potassium est liée à l'utilisation de KOH pour neutraliser le sable et de KNO_3 pour les chocs de salinités (l'aluminium semble plus élevé après le lavage, néanmoins l'un des réplicats du sable non lavé montre une valeur anormalement plus faible que les autres, comme le suggère l'incertitude).

Les données du fournisseur comparées à celles obtenues au laboratoire (Tableau 49) surestiment bien souvent la concentration en oxydes sauf pour l'oxyde de fer.

Tableau 49 : comparaison entre les données du fournisseur et celles obtenues au laboratoire

	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	K_2O
Données fournisseur	0,05%	0,28%	0,04%	0,08%
Méthode de calcul	$\left(1 + \frac{48}{111,7}\right) \cdot 10^{-4} m_{Fe}$	$\left(1 + \frac{48}{54}\right) \cdot 10^{-4} m_{Al}$	$\left(1 + \frac{16}{40}\right) \cdot 10^{-4} m_{Ca}$	$\left(1 + \frac{16}{78}\right) \cdot 10^{-4} m_K$
Données du laboratoire				
Après lavage	0,043%	0,161%	0,007%	0,020%
Avant lavage	0,046%	0,150%	0,022%	0,017%

Annexe F. Conductivité ionique d'anions et cations en solution

Tableau 50 : valeurs tabulées de la conductivité ionique (Steel et al. 1958 ; Hammadi, Champeney 2000 ; Lide 2006)

Espèces	Solvant	λ ($mS \cdot cm^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1}$)	Références
K ⁺	eau à 25°C	73,48	(Steel et al. 1958 ; Hammadi, Champeney 2000)
NO ₃ ⁻	eau à 25°C	71,44	(Steel et al. 1958 ; Hammadi, Champeney 2000)
Cl ⁻	eau à 25°C	76,31	(Steel et al. 1958 ; Hammadi, Champeney 2000)
Gd ³⁺	eau	201,9	(Lide 2006)
Na ⁺	eau à 25°C	50,08	(Steel et al. 1958 ; Hammadi, Champeney 2000)
Citrate	eau à 25°C	216,15	(Apelblat, Barthel 1991)

Annexe G. Estimation des volumes morts

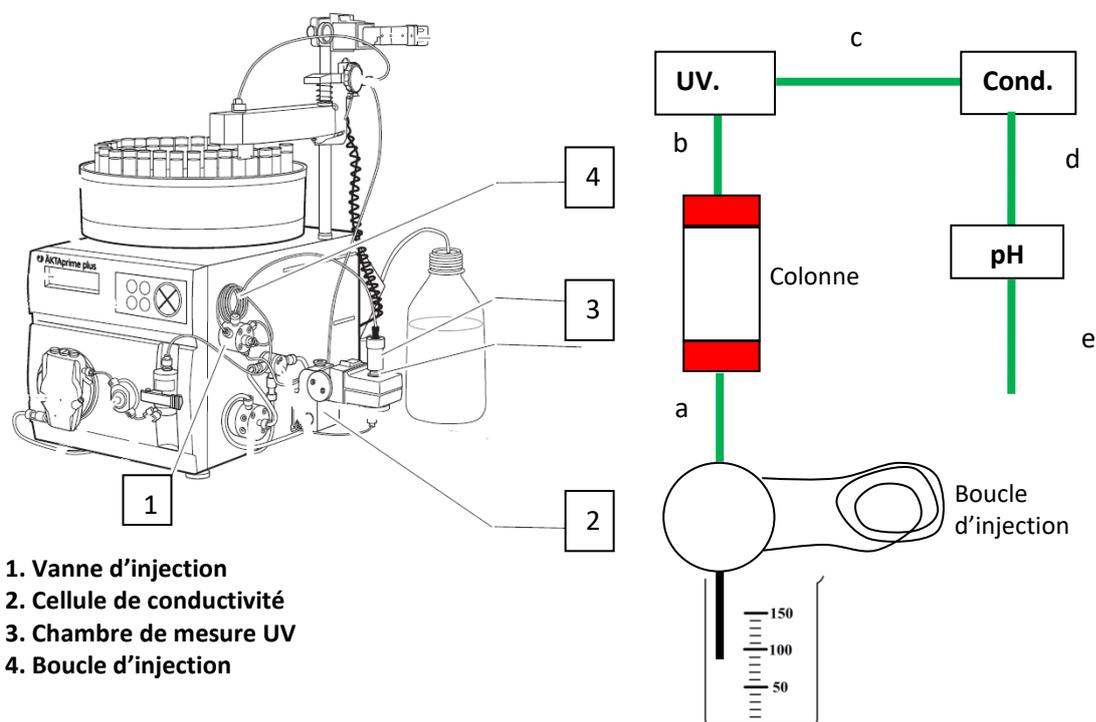


Figure 117 : Schéma du dispositif expérimental

Tableau 51 : caractéristiques des tubes

type	Diamètre interne	Volume pour 10 cm
PEEK green	0,75 mm	44,2 μL
PEEK brown (collecteur)	1,0 mm	78,5 μL
Capillary tubing (Piston)	1,55 mm	188,7 μL

Tableau 52 : Estimation du volume mort d'après les données du fournisseur

	Longueur en cm	Volume propre en μL	Volume cumulé en μL
A	37	163,5	163,5
Piston 1	35	660,5	824
Piston 2	32,5	613,3	1437,3
B	100	442,0	1879,3
UV cell	NA	30	1909,3
c	22	97,2	2006,5
Cond. cell	NA	Non précisé	2006,5
d	19	84,0	2090,5
E	53	234,3	2324,8
F (vers collecteur)	38	298,3	2623,1

Pour évaluer les volumes morts expérimentalement, on peut réaliser une injection de 500 μL de traceur KNO_3 10^{-2} M dans les tuyaux connectés entre eux directement, dans l'hypothèse où le volume d'eau dans les têtes de pistons est négligeable. On obtient alors un volume $V = 2,19$ mL jusqu'à la cellule de conductivité, et $V = 1,97$ mL jusqu'à la cellule UV.

En raison des valeurs calculées et celle obtenues expérimentalement, nous avons alors fixé le volume mort à 2 mL.

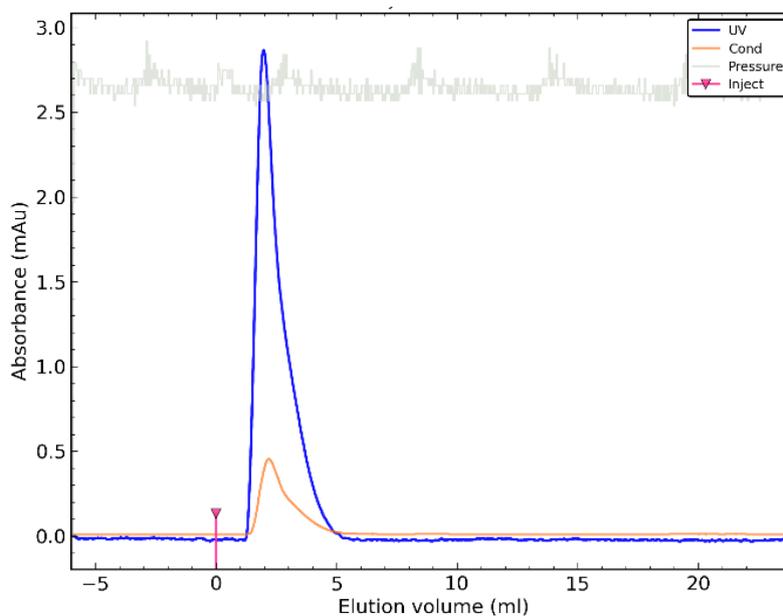


Figure 118 : percée obtenues pour l'ensemble des capillaires connectés (injection de 500 μL de KNO_3 à $Q = 3$ mL/min)

Annexe H. Détails résultats chapitre 3

H.1. Script Scilab du calcul des paramètres hydrodynamiques

```
function [Modele, tsexp, vexp, Dexp, tsexp_moment, vexp_moment,
Dexp_moment]=Fit_fct_disp_v3(x, y, Q, L, Vmin, Vmax, choix)

// réduction de la taille de la matrice à l'intervalle
dVolume=0.1
Volume=[Vmin:dVolume:Vmax]'
Tracer(:,1)=interp1(x,y,Volume)
tps=(1/Q).*Volume
Cmax=max(Tracer)

//Méthode des moments
m0=inttrap(tps,Tracer(:,1))
m1=1/m0*inttrap(tps,Volume.*Tracer)
m2=1/m0*inttrap(tps,((tps-m1).^2).*Tracer)
tsexp_moment=(m1/2)*(3-sqrt(1+4*m2/(m1^2)))
vexp_moment=L/tsexp_moment
Dexp_moment=1/2*vexp_moment^2*(m1-tsexp_moment)

if choix =='moments' then
    tsexp=tsexp_moment
    vexp=vexp_moment
    Dexp=Dexp_moment
    Modele=m0*vexp*(1./(2*sqrt(%pi*Dexp.*tps))).*exp(-(((L-
vexp.*tps).^2))./(4*Dexp.*tps));
else
    Dexp_moindres=Dexp_moment*[0.5:0.1:1.5]
    [p,t]=size(Dexp_moindres)
    tsexp_moindres=tps(round(mean(find(Tracer==max(Tracer))),1)
vexp_moindres=L/tsexp_moindres
    for j=1:t
        Modelefit{j}=(Cmax.*sqrt(tsexp_moindres./tps)).*exp(-((L-
vexp_moindres.*tps).^2))./(4*Dexp_moindres(j).*tps));
        ecart(j)=sqrt(sum((Tracer-Modelefit{j})^2))
    end
    indiceDexp=find(ecart==min(ecart))
    tsexp=tsexp_moindres
    vexp=vexp_moindres
    Dexp=Dexp_moindres(indiceDexp)
    Modele=Modelefit{indiceDexp}
    clear Modelefit
end
endfunction
```

H.2. Application du modèle « analytique » pour les colonnes homogènes

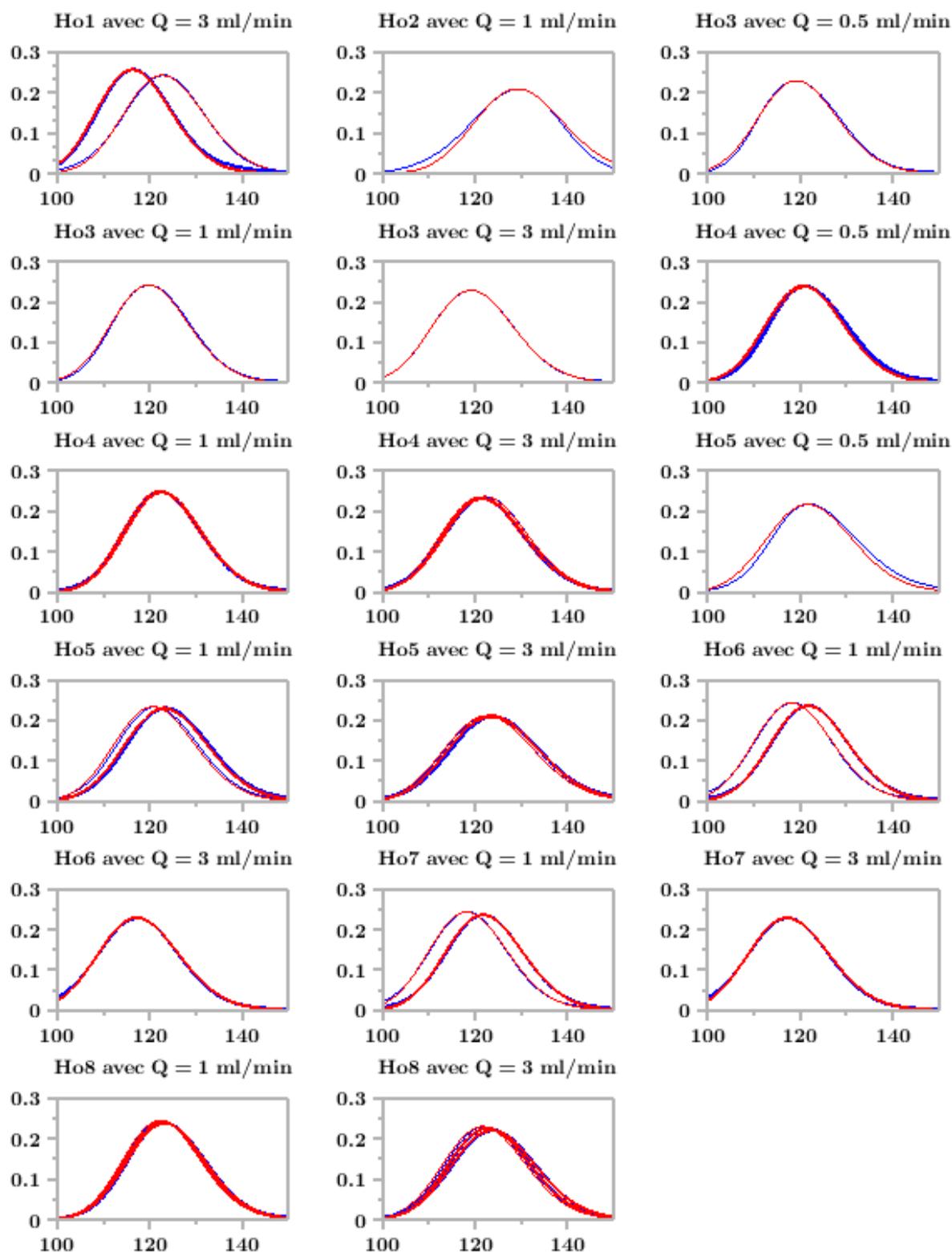


Figure 119 : comparaison pour chaque colonne et à débit donné des courbes expérimentales en bleu et du modèle ajusté en rouge (volume en mL en abscisse et concentration normalisée en ordonnée)

Colonne	Porosité	Débit (mL/min)	Dispersion D_{HD} (cm/min)	v_p expérimentale (cm/min)	v_p théorique (cm/min)	Erreur relative sur v_p (%)	Dispersivité mm	Vs (mL)	Vs moyen (mL)	V poreux (mL)	Bilan de Masse BM (%)
Ho1	0,366	3	0,0138	0,366	0,417	12,4	0,38	123	119,75	112	107
Ho1	0,366	3	0,0137	0,386	0,417	7,5	0,36	116,5			106
Ho2	0,386	1	0,0048	0,116	0,132	12,2	0,41	129,5	129,5	123,2	101
Ho3	0,377	0,5	0,0024	0,063	0,068	7,1	0,38	119,5	119,666667	117,4	99
Ho3	0,377	1	0,0045	0,125	0,135	7,5	0,36	120			102
Ho3	0,377	3	0,0154	0,377	0,405	7,1	0,41	119,5			102
Ho4	0,367	0,5	0,0022	0,062	0,069	10,7	0,36	121	121,944444	112,7	102
Ho4	0,367	0,5	0,0022	0,062	0,069	11	0,35	121,5			101
Ho4	0,367	0,5	0,0022	0,062	0,069	10,7	0,36	121			102
Ho4	0,367	1	0,0041	0,122	0,139	11,8	0,33	122,5			104
Ho4	0,367	1	0,0042	0,122	0,139	11,8	0,34	122,5			103
Ho4	0,367	1	0,0041	0,122	0,139	12,1	0,33	123			103
Ho4	0,367	3	0,0142	0,367	0,416	11,8	0,39	122,5			104
Ho4	0,367	3	0,0145	0,37	0,416	11	0,39	121,5			103
Ho4	0,367	3	0,0143	0,369	0,416	11,4	0,39	122			102
Ho5	0,381	0,5	0,0027	0,061	0,067	8	0,43	122	123	119,5	103
Ho5	0,381	1	0,0048	0,124	0,134	7,3	0,39	121			102
Ho5	0,381	1	0,0048	0,121	0,134	9,1	0,39	123,5			104
Ho5	0,381	1	0,0048	0,121	0,134	9,1	0,4	123,5			104
Ho5	0,381	3	0,017	0,366	0,401	8,8	0,46	123			103
Ho5	0,381	3	0,0167	0,363	0,401	9,5	0,46	124			102
Ho5	0,381	3	0,0168	0,363	0,401	9,5	0,46	124			104
Ho6	0,377	1	0,0048	0,127	0,135	6,3	0,38	118,5	118,875	116,9	105
Ho6	0,377	1	0,0044	0,123	0,135	9	0,36	122			100
Ho6	0,377	3	0,0163	0,383	0,405	5,5	0,42	117,5			104
Ho6	0,377	3	0,016	0,383	0,405	5,5	0,42	117,5			102
Ho7	0,379	1	0,0048	0,127	0,134	5,8	0,38	118,5	118,875	118,1	105
Ho7	0,379	1	0,0044	0,123	0,134	8,5	0,36	122			100
Ho7	0,379	3	0,0163	0,383	0,403	5	0,42	117,5			104
Ho7	0,379	3	0,016	0,383	0,403	5	0,42	117,5			102
Ho8	0,387	1	0,0043	0,122	0,132	7	0,35	122,5	123	122,6	103
Ho8	0,387	1	0,0043	0,122	0,132	7,3	0,35	123			103
Ho8	0,387	1	0,0043	0,121	0,132	7,7	0,35	123,5			102
Ho8	0,387	3	0,0144	0,369	0,395	6,6	0,39	122			102
Ho8	0,387	3	0,0141	0,366	0,395	7,3	0,39	123			100
Ho8	0,387	3	0,0146	0,363	0,395	8,1	0,4	124			101

H.3. Etude du second pic des colonnes hétérogènes

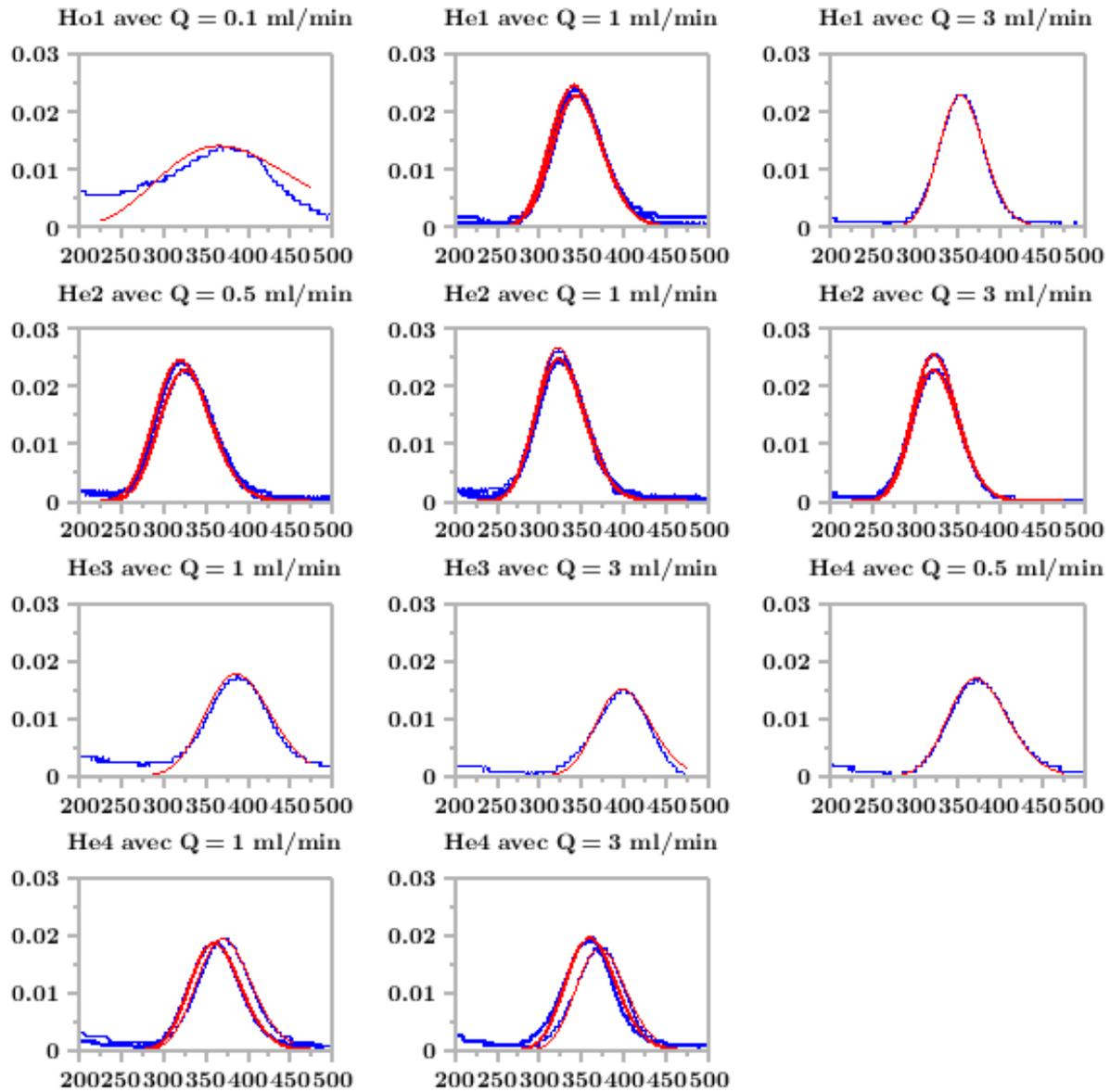


Figure 120 : comparaison pour chaque colonne et à débit donné des courbes expérimentales en bleu et du modèle ajusté en rouge (volume en mL en abscisse et concentration normalisée en ordonnée)

Annexe I. Principe de la zétamétrie sur des colloïdes

La mesure du potentiel zêta est effectuée au sein du laboratoire par une méthode appelé électrophorèse laser Doppler. Cette technique, utilisée par l'appareil Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical), est basé sur la mesure de la mobilité électrophorétique des particules qui se déplace en solution en réponse à un champ électrique appliqué entre deux électrodes (Hunter 1981b). Une dispersion contenant des particules chargées est introduite dans une cellule contenant deux électrodes sous illumination par un faisceau laser. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la particule migre vers l'électrode de charge opposée à une vitesse qui est fonction de la charge de la particule et du champ appliqué. Ce mouvement particulaire provoque un déplacement de la fréquence de la lumière diffusée (effet Doppler). Un détecteur mesure ce déplacement doppler, et permet alors d'accéder à la mobilité électrophorétique des particules, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse de la particule et l'intensité du champ électrique.

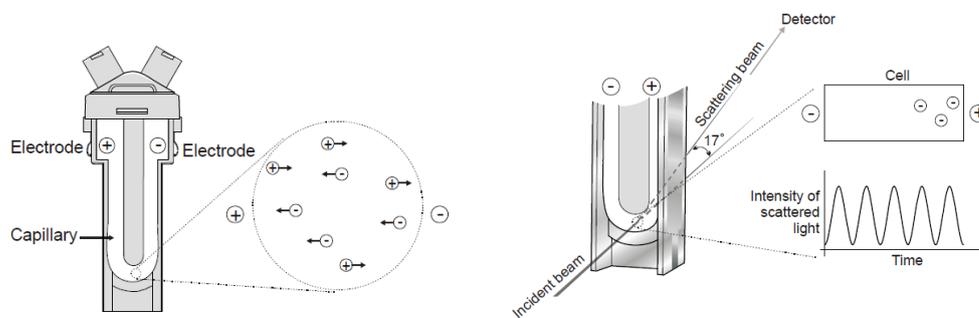


Figure 121 : illustration du mouvement de particules chargée emprunté du manuel du Zetasizer ultra (Malvern Panalytical)

La mobilité est alors convertie en potentiel zêta (c'est-à-dire en potentiel de glissement) en appliquant l'équation de Henry (Hunter 1981b):

$$u = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$

Avec u la mobilité électrophorétique de la particule et $f(\kappa a)$ la fonction de Henry dépendante du diamètre a de la particule. Dans l'approximation de Smoluchowski, en milieu conducteur et lorsque $\kappa a \gg 1$, cette fonction tend vers 1,5 (Hunter 1981b) :

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \rightarrow 1,5$$

Annexe J. Script Phreeqc : calcul du potentiel de surface

```

TITLE Sorption of citrate on Kaolinite.
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cit Cit-3 2.0 Cit 189.124
SOLUTION_SPECIES
Cit-3 = Cit-3
    log_k 0
Cit-3 + H+ = HCit-2
    log_k 6.4
Cit-3 + 2H+ = H2Cit-
    log_k 11.2
Cit-3 + 3H+ = H3Cit
    log_k 14.3
SURFACE_MASTER_SPECIES
Kal KalOH
SURFACE_SPECIES
KalOH = KalOH
    log_k 0
H+ + KalOH = KalOH2+
#    log_k 6
    log_k 2
KalOH = KalO- + H+
#    log_k -8
    log_k -5.5
Cit-3 + H+ + KalOH = KalCit-2 + H2O
    log_k 11.5
SURFACE 1
    -sites DENSITY
    KalOH 0.25 7 21
END
SOLUTION 1
    temp 20
    pH 1
    pe 4
    redox pe
    units mmol/l
    density 1
    Cit 0
    -water 1 # kg

SELECTED_OUTPUT
    -file sans_citrate
    -reset false
USER_PUNCH
    10 FOR i = 1.0 to 11 STEP 0.25
    20 a$ = EOL$ + "USE solution 1" + CHR$(59) + " USE surface 1" + EOL$
    30 a$ = a$ + "EQUILIBRIUM_PHASES 1" + EOL$
    40 a$ = a$ + " Fix_H+ " + STR$(-i) + " NaOH 10.0" + EOL$
    50 a$ = a$ + "END" + EOL$
    60 PUNCH a$
    70 PUNCH EDL("psi","Kal")
    80 NEXT i
END
SOLUTION 2

```

```

temp      20
pH        1
pe        4
redox     pe
units     mmol/l
density   1
Cit       0.4
-water    1 # kg

SELECTED_OUTPUT
  -file avec_citrate
  -reset false
USER_PUNCH
  10 FOR i = 1.0 to 11 STEP 0.25
  20 a$ = EOL$ + "USE solution 2" + CHR$(59) + " USE surface 1" + EOL$
  30 a$ = a$ + "EQUILIBRIUM_PHASES 1" + EOL$
  40 a$ = a$ + "  Fix_H+ " + STR$(-i) + " NaOH 10.0" + EOL$
  50 a$ = a$ + "END" + EOL$
  60 PUNCH a$
  70 PUNCH EDL("psi","Kal")
  80 NEXT i
END

#
# Model definitions
#
PHASES
  Fix_H+
  H+ = H+
  log_k  0.0
END
#

SELECTED_OUTPUT
  -file phreeqc_zeta_avec_citrate_mol
  -reset true
  -molalities      H+ Cit-3      HCit-2      H2Cit-      H3Cit KalO- KalOH2+
KalOH KalCit-2
USER_PUNCH
  10
SELECTED_OUTPUT
  -file phreeqc_zeta_avec_citrate_zeta
  -reset false
USER_PUNCH
-headings pH psi
-start
  10 PUNCH -LA("H+") EDL("psi","Kal")*1e3
-end

USER_GRAPH 1
-headings pH Cit-3 HCit-2 H2Cit- H3Cit
-chart_title "Adsorption des citrates sur l'argile"
-axis_titles pH "mol/L" "mol/L"
-axis_scale x_axis 1.0 11.0 1 0.25
#-axis_scale y_axis 1e-11 1e-2 1 1 log
-start
  10 GRAPH_X -LA("H+")
  20 GRAPH_Y MOL("Cit-3"),MOL("HCit-2"),MOL("H2Cit-"),MOL("H3Cit")
-end
INCLUDE$ avec_citrate
END

```

```

USER_GRAPH 1
  -detach
END

USER_GRAPH 2
  -headings pH KalO- KalOH2+ KalOH KalCit-2
  -chart_title "Adsorption des citrates sur l'argile"
  -axis_titles pH "mol/L" "mol/L"
  -axis_scale x_axis 1.0 11.0 1 0.25
  #-axis_scale y_axis 1e-11 1e-2 1 1 log
  -start
  10 GRAPH_X -LA("H+")
  20 GRAPH_Y MOL("KalO-"),MOL("KalOH2+"),MOL("KalOH")
  30 GRAPH_SY MOL("KalCit-2")
  -end
INCLUDE$ avec_citrate
END
USER_GRAPH 2
  -detach
END
USER_GRAPH 3
  -headings pH psi
  -chart_title "Potentiel zeta"
  -axis_titles pH "mV" "mV"
  -axis_scale x_axis 1.0 11.0 1 0.25
  -plot_tsv_file Titration_Spwt_citrate.txt
  -plot_tsv_file Titration_Spwt_eau.txt
  #-axis_scale y_axis 1e-11 1e-2 1 1 log
  -start
  10 GRAPH_X -LA("H+")
  20 GRAPH_Y EDL("psi","Kal")*1e3
  -end
INCLUDE$ avec_citrate
END
USER_GRAPH 3
  -detach
END

USER_GRAPH 5
  -headings pH KalO- KalOH2+ KalOH KalCit-2
  -chart_title "Adsorption des citrates sur l'argile"
  -axis_titles pH "mol/L" "mol/L"
  -axis_scale x_axis 1.0 11.0 1 0.25
  #-axis_scale y_axis 1e-11 1e-2 1 1 log
  -start
  10 GRAPH_X -LA("H+")
  20 GRAPH_Y MOL("KalO-"),MOL("KalOH2+"),MOL("KalOH")
  30 GRAPH_SY MOL("KalCit-2")
  -end
INCLUDE$ sans_citrate
END
USER_GRAPH 2
  -detach
END

USER_GRAPH 6
  -headings pH psi
  -chart_title "Potentiel zeta"
  -axis_titles pH "mV" "mV"
  -axis_scale x_axis 1.0 11.0 1 0.25

```

```

-plot_tsv_file Titration_Spwt_citrate.txt
-plot_tsv_file Titration_Spwt_eau.txt
#-axis_scale y_axis 1e-11 1e-2 1 1 log
-start
10 GRAPH_X -LA("H+")
20 GRAPH_Y EDL("psi","Kal")*1e3
-end
INCLUDE$ sans_citrate
END
USER_GRAPH 6
-detach
END

```

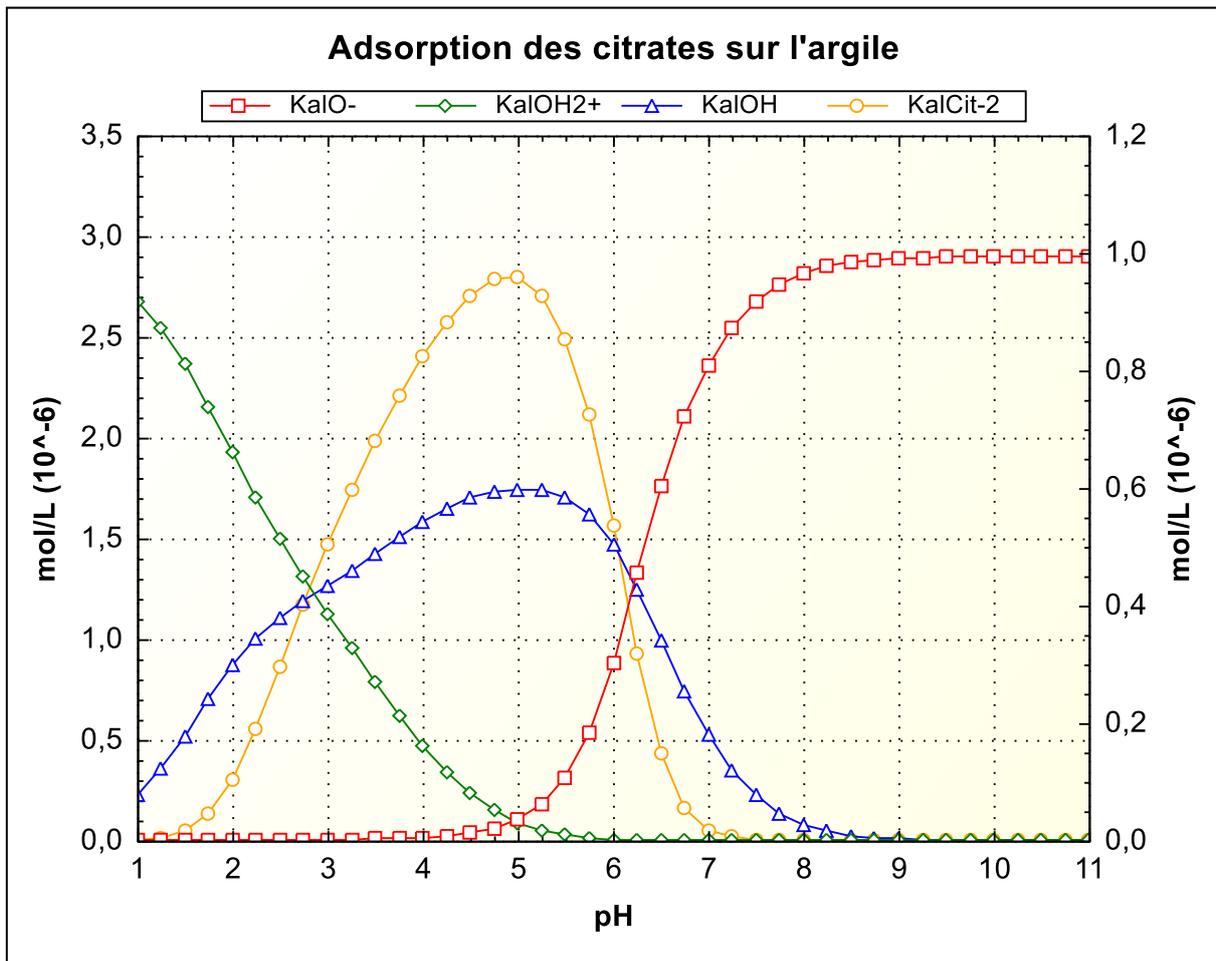


Figure 122 : concentration des espèces en surface des argiles

Bibliographie

AFSHINNIA, K. et BAALOUSHA, M., 2017. Effect of phosphate buffer on aggregation kinetics of citrate-coated silver nanoparticles induced by monovalent and divalent electrolytes. In : *Science of The Total Environment*. 1 mars 2017. Vol. 581-582, pp. 268-276. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.12.117.

AHIABLAME, Laurent M, ENGEL, Bernard A et CHAUBEY, Indrajeet, 2012. Effectiveness of low impact development practices: literature review and suggestions for future research. In : *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. Vol. 223, n° 7, pp. 4253-4273.

ALAOUI, A. et GOETZ, B., 2008. Dye tracer and infiltration experiments to investigate macropore flow. In : *Geoderma*. 15 mars 2008. Vol. 144, n° 1, pp. 279-286. DOI 10.1016/j.geoderma.2007.11.020.

ALI, Hazrat, KHAN, Ezzat et ILAHI, Ikram, 2019. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. In : *Journal of Chemistry*. 5 mars 2019. Vol. 2019, pp. 1-14. DOI 10.1155/2019/6730305.

AL-JOHANI, Hind, ABOU-HAMAD, Edy, JEDIDI, Abdesslem, WIDDIFIELD, Cory M., VIGER-GRAVEL, Jasmine, SANGARU, Shiv Shankar, GAJAN, David, ANJUM, Dalaver H., OULD-CHIKH, Samy, HEDHILI, Mohamed Nejib, GURINOV, Andrei, KELLY, Michael J., EL ETER, Mohamad, CAVALLO, Luigi, EMSLEY, Lyndon et BASSET, Jean-Marie, 2017. The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles. In : *Nature Chemistry*. septembre 2017. Vol. 9, n° 9, pp. 890-895. DOI 10.1038/nchem.2752.

ALLAIRE, S. E., GUPTA, S. C., NIEBER, J. et MONCRIEF, J. F., 2002. Role of macropore continuity and tortuosity on solute transport in soils: 1. Effects of initial and boundary conditions. In : *Journal of Contaminant Hydrology*. 2002. Vol. 58, n° 3-4, pp. 299-321.

ALLAIRE, S. E., ROULIER, S. et CESSNA, A. J., 2009. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. In : *Journal of Hydrology*. 2009. Vol. 378, n° 1-2, pp. 179-204.

ALLAIRE-LEUNG, S. E., GUPTA, S. C. et MONCRIEF, J. F., 2000. Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics: 2. Macropore tortuosity. In : *Journal of Contaminant Hydrology*. 2000. Vol. 41, n° 3-4, pp. 303-315.

ALLAN, F. M. et HAMDAN, M. H., 2002. Fluid mechanics of the interface region between two porous layers. In : *Applied Mathematics and Computation*. 10 mai 2002. Vol. 128, n° 1, pp. 37-43. DOI 10.1016/S0096-3003(01)00016-9.

ANANDHAKUMAR, S., MAHALAKSHMI, V. et RAICHUR, Ashok M., 2012. Silver nanoparticles modified nanocapsules for ultrasonically activated drug delivery. In : *Materials Science and Engineering: C*. décembre 2012. Vol. 32, n° 8, pp. 2349-2355. DOI 10.1016/j.msec.2012.07.006.

ANSES, 2010. Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement. In : [en ligne]. 2010. Disponible à l'adresse : <https://www.anses.fr/fr/system/files/AP2008et0005Ra.pdf>.

APELBLAT, Alexander et BARTHEL, Josef, 1991. Conductance Studies on Aqueous Citric Acid. In : *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1 février 1991. Vol. 46, n° 1-2, pp. 131-140. DOI 10.1515/zna-1991-1-222.

ARAÚJO, Rui, CASTRO, Ana C. Meira et FIÚZA, António, 2015. The Use of Nanoparticles in Soil and Water Remediation Processes. In : *Materials Today: Proceedings*. 1 janvier 2015. Vol. 2, n° 1, pp. 315-320. DOI 10.1016/j.matpr.2015.04.055.

ARRÊTÉ DU 11 JANVIER 2007, [sans date]. *Arrêté relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique*. S.l. : s.n.

ASTRUC, Didier, LU, Feng et ARANZAES, Jaime Ruiz, 2005. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. In : *Angewandte Chemie International Edition*. 9 décembre 2005. Vol. 44, n° 48, pp. 7852-7872. DOI 10.1002/anie.200500766.

AZOUANI, Rabah, 2009. *Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* [en ligne]. phdthesis. S.l. : Université Paris-Nord - Paris XIII. [Consulté le 21 janvier 2020]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00464422>.

BAALOUSHA, M. et LEAD, J. R., 2007. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. In : *The Science of the Total Environment*. 1 novembre 2007. Vol. 386, n° 1-3, pp. 93-102. DOI 10.1016/j.scitotenv.2007.05.039.

BAALOUSHA, Mohammed, YANG, Yi, VANCE, Marina E., COLMAN, Benjamin P., MCNEAL, Samantha, XU, Jie, BLASZCZAK, Joanna, STEELE, Meredith, BERNHARDT, Emily et HOCELLA JR., Michael F., 2016. Outdoor urban nanomaterials: The emergence of a new, integrated, and critical field of study. In : *Science of The Total Environment*. 1 juillet 2016. Vol. 557-558, pp. 740-753. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.03.132.

BADIN, Anne-Laure, FAURE, Pierre, BEDELL, Jean-Philippe et DELOLME, Cécile, 2008. Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size. In : *Science of The Total Environment*. 15 septembre 2008. Vol. 403, n° 1, pp. 178-187. DOI 10.1016/j.scitotenv.2008.05.022.

BALDAUF, W. et KNAPP, H., 1983. Measurements of diffusivities in liquids by the dispersion method. In : *Chemical Engineering Science*. 1 janvier 1983. Vol. 38, n° 7, pp. 1031-1037. DOI 10.1016/0009-2509(83)80024-4.

BARDIN, J. P., GAUTIER, A., BARRAUD, S. et CHOCAT, B., 2001. The purification performance of infiltration basins fitted with pretreatment facilities: a case study. In : *Water Science and Technology*. mars 2001. Vol. 43, n° 5, pp. 119-128. DOI 10.2166/wst.2001.0266.

BARRAUD, S., GAUTIER, A., BARDIN, J. P. et RIOU, V., 1999. The impact of intentional stormwater infiltration on soil and groundwater. In : *Water Science and Technology*. 1 janvier 1999. Vol. 39, n° 2, pp. 185-192. DOI 10.1016/S0273-1223(99)00022-0.

BATANY, Stéphane, 2016. influence d'un macropore sur l'écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sol modèle macroporé et simulations numériques. In : <http://www.theses.fr> [en ligne]. 23 novembre 2016. [Consulté le 12 juin 2017]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/s135671>.

BATANY, Stéphane, PEYNEAU, Pierre-Emmanuel, BECHET, Béatrice, LASSABATERE, Laurent, FAURE, Pamela et DANGLA, Patrick, 2017. Influence d'une hétérogénéité macroporale sur les processus de transport de soluté dans un milieu poreux : expérimentations sur sols modèles et simulations par la méthode de Lattice-Boltzmann. In : *La Houille Blanche*. juin 2017. n° 3, pp. 32-38. DOI 10.1051/lhb/2017019.

BATANY, Stéphane, PEYNEAU, Pierre-Emmanuel, LASSABATÈRE, Laurent, BÉCHET, Béatrice, FAURE, Paméla et DANGLA, Patrick, 2019. Interplay between Molecular Diffusion and Advection during Solute Transport in Macroporous Media. In : *Vadose Zone Journal*. janvier 2019. Vol. 18, n° 1, pp. 1-15. DOI 10.2136/vzj2018.07.0140.

BEAR, J., 1972. *Dynamics of fluids in porous media*. S.l. : Courier Corporation.

BECHET, Beatrice, DURIN, Bertrand, LEGRET, Michel et LE CLOIREC, Pierre, 2010. Size Fractionation of Heavy Metals in Highway Runoff Waters. In : RAUCH, S., MORRISON, G. M. et MONZON, A. (éd.), *Highway and Urban Environment*. Dordrecht : Springer. pp. 235-+. ISBN 978-90-481-3042-9.

BELLO, M. S., REZZONICO, R. et RIGHETTI, P. G., 1994. Use of Taylor-Aris dispersion for measurement of a solute diffusion coefficient in thin capillaries. In : *Science (New York, N.Y.)*. 4 novembre 1994. Vol. 266, n° 5186, pp. 773-776. DOI 10.1126/science.266.5186.773.

BERG, J. Michael, ROMOSER, Amelia, BANERJEE, Nivedita, ZEBDA, Rema et SAYES, Christie M., 2009. The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations. In : *Nanotoxicology*. 1 décembre 2009. Vol. 3, n° 4, pp. 276-283. DOI 10.3109/17435390903276941.

BERGENDAHL, John et GRASSO, Domenico, 1999. Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics. In : *AIChE Journal*. mars 1999. Vol. 45, n° 3, pp. 475-484. DOI 10.1002/aic.690450305.

BERGSTRÖM, Lennart, 1997. Hamaker constants of inorganic materials. In : *Advances in Colloid and Interface Science*. juillet 1997. Vol. 70, pp. 125-169. DOI 10.1016/S0001-8686(97)00003-1.

BERKA, Márta et BÁNYAI, István, 2001. Surface Complexation Modeling of K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, F⁻, Co²⁺, and Cr³⁺ Ion Adsorption on Silica Gel. In : *Journal of Colloid and Interface Science*. janvier 2001. Vol. 233, n° 1, pp. 131-135. DOI 10.1006/jcis.2000.7233.

BEVEN, K. et GERMANN, P., 1982. Macropores and water flow in soils. In : *Water Resources Research*. 1982. Vol. 18, n° 5, pp. 1311-1325.

BEVEN, Keith et GERMANN, Peter, 2013a. Macropores and water flow in soils revisited. In : *Water Resources Research*. 2013. Vol. 49, n° 6, pp. 3071-3092. DOI 10.1002/wrcr.20156.

BEVEN, Keith et GERMANN, Peter, 2013b. Macropores and water flow in soils revisited. In : *Water Resources Research*. 2013. Vol. 49, n° 6, pp. 3071-3092.

BIRCH, G. F., FAZELI, M. S. et MATTHAI, C., 2005. EFFICIENCY OF AN INFILTRATION BASIN IN REMOVING CONTAMINANTS FROM URBAN STORMWATER. In : *Environmental Monitoring and Assessment*. 1 janvier 2005. Vol. 101, n° 1, pp. 23-38. DOI 10.1007/s10661-005-9126-0.

BLASER, Sabine A., SCHERINGER, Martin, MACLEOD, Matthew et HUNGERBÜHLER, Konrad, 2008. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. In : *The Science of the Total Environment*. 15 février 2008. Vol. 390, n° 2-3, pp. 396-409. DOI 10.1016/j.scitotenv.2007.10.010.

BOOTZ, Alexander, VOGEL, Vitali, SCHUBERT, Dieter et KREUTER, Jörg, 2004. Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles. In : *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 1 mars 2004. Vol. 57, n° 2, pp. 369-375. DOI 10.1016/S0939-6411(03)00193-0.

BOURDOISEAU, Julie et DELOLME, Cécile, 2016. Le titane dans les sédiments de l'assainissement pluvial urbain : sources, concentrations, mobilités. In : [en ligne]. octobre 2016. Vol. 71. DOI 10.4267/dechets-sciences-techniques.3416. Disponible à l'adresse : <http://lodel.irevues.inist.fr/dechets-sciences-techniques/index.php?id=3416>.

BRIEDA, L., 2014. Notes on Deriving Coefficients for Advection Diffusion Crank Nicolson Solver. In : [en ligne]. 9 juin 2014. Disponible à l'adresse : https://www.particleincell.com/wp-content/uploads/2014/06/advection_diffusion.pdf.

BRINKMAN, H. C., 1949. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. In : *Flow, Turbulence and Combustion* [en ligne]. décembre 1949. Vol. 1, n° 1. [Consulté le 5 août 2019]. DOI 10.1007/BF02120313. Disponible à l'adresse : <http://link.springer.com/10.1007/BF02120313>.

BRUSSEAU, M.L. et RAO, P.S.C., 1990. Modeling solute transport in structured soils: a review. In : *Geoderma*. mars 1990. Vol. 46, n° 1-3, pp. 169-192. DOI 10.1016/0016-7061(90)90014-Z.

BUFFLE, Jacques, WILKINSON, Kevin J., STOLL, Serge, FILELLA, Montserrat et ZHANG, Jingwu, 1998. A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. In : *Environmental Science & Technology*. 1 octobre 1998. Vol. 32, n° 19, pp. 2887-2899. DOI 10.1021/es980217h.

BUKACKOVA, Marta, RUSNOK, Pavel et MARSALEK, Roman, 2018. Mathematical Methods in the Calculation of the Zeta Potential of BSA. In : *Journal of Solution Chemistry*. 1 décembre 2018. Vol. 47, n° 12, pp. 1942-1952. DOI 10.1007/s10953-018-0830-0.

BÜNZLI, Jean-Claude G. et PIGUET, Claude, 2005. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. In : *Chemical Society Reviews*. 2005. Vol. 34, n° 12, pp. 1048. DOI 10.1039/b406082m.

BURDUȘEL, Alexandra-Cristina, GHERASIM, Oana, GRUMEZESCU, Alexandru Mihai, MOGOANTĂ, Laurențiu, FICAI, Anton et ANDRONESCU, Ecaterina, 2018. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview. In : *Nanomaterials*. 31 août 2018. Vol. 8, n° 9, pp. 681. DOI 10.3390/nano8090681.

BÜRGI, Thomas, 2015. Properties of the gold-sulphur interface: from self-assembled monolayers to clusters. In : *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, n° 38, pp. 15553-15567. DOI 10.1039/C5NR03497C.

BUTTLE, J. M. et LEIGH, D. G., 1997. The influence of artificial macropores on water and solute transport in laboratory soil columns. In : *Journal of Hydrology*. 1997. Vol. 191, n° 1-4, pp. 290-313.

BUZEA, Cristina, PACHECO, Ivan I. et ROBBIE, Kevin, 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. In : *Biointerphases*. 1 décembre 2007. Vol. 2, n° 4, pp. MR17-MR71. DOI 10.1116/1.2815690.

CABALLERO-GUZMAN, Alejandro et NOWACK, Bernd, 2016. A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? In : *Environmental Pollution*. 1 juin 2016. Vol. 213, pp. 502-517. DOI 10.1016/j.envpol.2016.02.028.

CAI, Li, PENG, Shengnan, WU, Dan et TONG, Meiping, 2016. Effect of different-sized colloids on the transport and deposition of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand. In : *Environmental Pollution*. 1 janvier 2016. Vol. 208, pp. 637-644. DOI 10.1016/j.envpol.2015.10.040.

CAI, Li, TONG, Meiping, WANG, Xueting et KIM, Hyunjung, 2014. Influence of Clay Particles on the Transport and Retention of Titanium Dioxide Nanoparticles in Quartz Sand. In : *Environmental Science & Technology*. 1 juillet 2014. Vol. 48, n° 13, pp. 7323-7332. DOI 10.1021/es5019652.

CALTAGIRONE, Jean-Paul, 2018. *De la mécanique discrète à la loi de Darcy-Forchheimer* [en ligne]. [Consulté le 8 mai 2020]. Disponible à l'adresse : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01762952>.

CALVET, Raoul, 2003. *Le sol: propriétés et fonctions*. Paris : Éd. "France agricole. ISBN 978-2-85557-082-2.

CARNALL, William T., 1979. Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. In : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 171-208. [Consulté le 25 février 2019]. ISBN 978-0-444-85215-1. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168127379030075>.

CENGİZ ÖZMETİN, *, MEHMET ÇOPUR, AHMET YARTASI, and et KOÇAKERİM, M. Muhtar, 1998. Kinetic Investigation of Reaction between Metallic Silver and Nitric Acid Solutions in the Range 7.22–14.44 M. In : [en ligne]. 30 octobre 1998. [Consulté le 1 novembre 2020]. Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie980121w>. world

CEY, Edwin E. et RUDOLPH, David L., 2009. Field study of macropore flow processes using tension infiltration of a dye tracer in partially saturated soils. In : *Hydrological Processes*. 2009. Vol. 23, n° 12, pp. 1768-1779. DOI 10.1002/hyp.7302.

CEY, Edwin E., RUDOLPH, David L. et PASSMORE, Joanna, 2009. Influence of macroporosity on preferential solute and colloid transport in unsaturated field soils. In : *ResearchGate*. 1 mai 2009. Vol. 107, n° 1-2, pp. 45-57. DOI 10.1016/j.jconhyd.2009.03.004.

CHAMBON, Paul, DUCHEMIN, Jean, HARTEMANN, Philippe et JOYEUX, Michel, 2008. *Les Nanoparticules Manufacturées Dans L'eau* [en ligne]. S.l. AFSSA. Disponible à l'adresse : <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX-Ra-Nanoparticules.pdf>.

CHAN, Matthew Y. et VIKESLAND, Peter J., 2014. Porous Media-Induced Aggregation of Protein-Stabilized Gold Nanoparticles. In : *Environmental Science & Technology*. 4 février 2014. Vol. 48, n° 3, pp. 1532-1540. DOI 10.1021/es404455w.

CHARLES, N., COLIN, S., GUTIERREZ, T. et LEFEBVRE, G., 2018. Mémento kaolin et argiles kaoliniques, BRGM. In : [en ligne]. février 2018. [Consulté le 6 juin 2020]. Disponible à l'adresse : <https://www.brgm.fr/projet/memento-kaolin-argiles-kaoliniques>.

CHEMEDA, Yadeta C., DENELEE, Dimitri, CHRISTIDIS, George E. et OUVRARD, Guy, 2015. Influence of hydrated lime on the surface properties and interaction of kaolinite particles. In : *Applied Clay Science*. avril 2015. Vol. 107, pp. 1-13. DOI 10.1016/j.clay.2015.01.019.

CHEN, Gexin, LIU, Xuyang et SU, Chunming, 2011. Transport and Retention of TiO₂ Rutile Nanoparticles in Saturated Porous Media under Low-Ionic-Strength Conditions: Measurements and Mechanisms. In : *Langmuir*. 3 mai 2011. Vol. 27, n° 9, pp. 5393-5402. DOI 10.1021/la200251v.

CHEN, Lixia, SABATINI, David A et KIBBEY, Tohren CG, 2008. Role of the air–water interface in the retention of TiO₂ nanoparticles in porous media during primary drainage. In : *Environmental science & technology*. 2008. Vol. 42, n° 6, pp. 1916-1921.

CHOWDHURY, Indranil, HONG, Yongsuk, HONDA, Ryan J et WALKER, Sharon L, 2011. Mechanisms of TiO₂ nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. In : *Journal of colloid and interface science*. 2011. Vol. 360, n° 2, pp. 548-555.

CLAUS SVENDSEN, 2013. European Commission : CORDIS : Projects & Results Service : Final Report Summary - NANO-ECOTOXICITY (Ecotoxicity of metal nanoparticles in soils). In : [en ligne]. 2013. [Consulté le 28 décembre 2016]. Disponible à l'adresse : http://cordis.europa.eu/result/rcn/149209_en.html.

CLUNIE, John C., BURNS, Norman L. et BAIRD, James K., 1992. Nernst-Hartley evaluation of the interdiffusion coefficient of aqueous nickel sulfamate using new measurements of the equivalent conductances of the ions. In : *Journal of Electroanalytical Chemistry*. juillet 1992. Vol. 328, n° 1-2, pp. 317-320. DOI 10.1016/0022-0728(92)80188-A.

COLSON, Pierre, HENRIST, Catherine et CLOOTS, Rudi, 2013. Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. In : *Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 2013, pp. 1-19. DOI 10.1155/2013/948510.

CORNELIS, Geert, HUND-RINKE, Kerstin, KUHNBUSCH, Thomas, VAN DEN BRINK, Nico et NICKEL, Carmen, 2014. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review. In : *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 17 décembre 2014. Vol. 44, n° 24, pp. 2720-2764. DOI 10.1080/10643389.2013.829767.

CORNELIS, Geert, PANG, Liping, DOOLETTE, Casey, KIRBY, Jason K. et MCLAUGHLIN, Mike J., 2013. Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils. In : *Science of The Total Environment*. 1 octobre 2013. Vol. 463, pp. 120-130. DOI 10.1016/j.scitotenv.2013.05.089.

DELAMAIN, M., RUBAN, V. et RODRIGUEZ, F., 2016. Comparaison des pratiques d'entretien des surfaces urbaines entre le bassin versant du Pin Sec (Nantes) et un écoquartier adjacent: Cas des pesticides et des métaux. In : *Techniques Sciences Méthodes*. mai 2016. n° 5, pp. 34-52. DOI 10.1051/tsm/201605034.

DELAY, Markus et FRIMMEL, Fritz H., 2012. Nanoparticles in aquatic systems. In : *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 1 janvier 2012. Vol. 402, n° 2, pp. 583-592. DOI 10.1007/s00216-011-5443-z.

DELGADO, J.M.P.Q., 2007. Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media. In : *Chemical Engineering Research and Design*. janvier 2007. Vol. 85, n° 9, pp. 1245-1252. DOI 10.1205/cherd07017.

DEVITT, Dale A. et SMITH, Stanley D., 2002. Root channel macropores enhance downward movement of water in a Mojave Desert ecosystem. In : *Journal of Arid Environments*. janvier 2002. Vol. 50, n° 1, pp. 99-108. DOI 10.1006/jare.2001.0853.

DOMENICO, P. A. et SCHWARTZ, F. W., 1998. *Physical and chemical hydrogeology*. 2nd ed. New York : Wiley. ISBN 978-0-471-59762-9. GB1003.2 .D66 1998

DURGIN, Philip B. et CHANEY, Jesse G., 1984. DISPERSION OF KAOLINITE BY DISSOLVED ORGANIC MATTER FROM DOUGLAS-FIR ROOTS. In : *Canadian Journal of Soil Science*. août 1984. Vol. 64, n° 3, pp. 445-455. DOI 10.4141/cjss84-045.

DURIN, Bertrand, 2006. *Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques Applications en assainissement routier*. S.l. : Université de Nantes.

DUSOULIER, Laurent, 2007. Elaboration de dépôts d'YBa₂Cu₃O_{7-x} par électrophorèse et projection plasma. In : [en ligne]. 6 novembre 2007. [Consulté le 22 mai 2020]. Disponible à l'adresse : <http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-10252007-114305/>.

DZOMBAK, David A. et MOREL, François M. M., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. New York : Wiley. ISBN 978-0-471-63731-8. QD181.F4 D96 1990

EINSTEIN, A., 1905. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. In : *Annalen der Physik*. 1 janvier 1905. Vol. 322, n° 8, pp. 549-560. DOI 10.1002/andp.19053220806.

EL BADAWY, Amro M., ALY HASSAN, Ashraf, SCHECKEL, Kirk G., SUIDAN, Makram T. et TOLAYMAT, Thabet M., 2013. Key Factors Controlling the Transport of Silver Nanoparticles in Porous Media. In : *Environmental Science & Technology*. 7 mai 2013. Vol. 47, n° 9, pp. 4039-4045. DOI 10.1021/es304580r.

EL-MUFLEH, Amelène, BÉCHET, Béatrice, RUBAN, Véronique, LEGRET, Michel, CLOZEL, Blandine, BARRAUD, Sylvie, GONZALEZ-MERCHAN, Carolina, BEDELL, Jean-Philippe et DELOLME, Cécile, 2014. Review on physical and chemical characterizations of contaminated sediments from urban stormwater infiltration basins within the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS). In : *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. Vol. 21, n° 8, pp. 5329-5346.

ERIKSSON, Eva, BAUN, Anders, SCHOLE, L, LEDIN, Anna, AHLMAN, Stefan, REVITT, M, NOUTSOPOULOS, C et MIKKELSEN, Peter Steen, 2007. Selected stormwater priority pollutants—a European perspective. In : *Science of the total environment*. 2007. Vol. 383, n° 1, pp. 41-51.

FANG, Jing, WANG, Min-hao, LIN, Dao-hui et SHEN, Bing, 2016. Enhanced transport of CeO₂ nanoparticles in porous media by macropores. In : *Science of The Total Environment*. 1 février 2016. Vol. 543, pp. 223-229. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.11.039.

FANG, Jing, XU, Mei-jia, WANG, Deng-jun, WEN, Bei et HAN, Jing-yi, 2013. Modeling the transport of TiO₂ nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: Effects of ionic strength and pH. In : *Water Research*. 2013. Vol. 47, n° 3, pp. 1399-1408.

FARADAY, Michael, 1857. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. janvier 1857. Vol. 147, pp. 145-181. DOI 10.1098/rstl.1857.0011.

FARDEL, Alexandre, PEYNEAU, Pierre-Emmanuel, BÉCHET, Béatrice, LAKEL, Abdelkader et RODRIGUEZ, Fabrice, 2019. Analysis of swale factors implicated in pollutant removal efficiency using a swale database. In : *Environmental Science and Pollution Research*. 1 janvier 2019. Vol. 26, n° 2, pp. 1287-1302. DOI 10.1007/s11356-018-3522-9.

FLETCHER, T. D., ANDRIEU, H. et HAMEL, P., 2013. Understanding, management and modelling of urban hydrology and its consequences for receiving waters: A state of the art. In : *Advances in Water Resources*. 2013. Vol. 51, n° 0, pp. 261-279.

FLETCHER, Tim D, SHUSTER, William, HUNT, William F, ASHLEY, Richard, BUTLER, David, ARTHUR, Scott, TROWSDALE, Sam, BARRAUD, Sylvie, SEMADENI-DAVIES, Annette, BERTRAND-KRAJEWSKI, Jean-Luc et OTHERS, 2014. SUDS, LID, BMPs, WSUD and more—The evolution and application of terminology surrounding urban drainage. In : *Urban Water Journal*. 2014. n° ahead-of-print, pp. 1-18.

- FOLENS, Karel, VAN ACKER, Thibaut, BOLEA-FERNANDEZ, Eduardo, CORNELIS, Geert, VANHAECKE, Frank, DU LAING, Gijs et RAUCH, Sebastien, 2018. Identification of platinum nanoparticles in road dust leachate by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. In : *Science of The Total Environment*. 15 février 2018. Vol. 615, pp. 849-856. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.09.285.
- FORMAGGIA, Luca, GERBEAU, Jean-Frédéric, NOBILE, Fabio et QUARTERONI, Alfio, 2000. *On the Coupling of 3D and 1D Navier-Stokes Equations for Flow Problems in Compliant Vessels* [en ligne]. report. S.l. INRIA. [Consulté le 8 mai 2020]. Disponible à l'adresse : <https://hal.inria.fr/inria-00072794>.
- FOUCAULT, Alain et RAOULT, Jean-François, 1995. *Dictionnaire de géologie*. 4e éd., rev.augmentée. Paris : Masson. Guides géologiques régionaux. ISBN 978-2-225-84635-9.
- FRANKLIN, Natasha M., ROGERS, Nicola J., APTE, Simon C., BATLEY, Graeme E., GADD, Gerald E. et CASEY, Philip S., 2007. Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl₂ to a Freshwater Microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The Importance of Particle Solubility. In : *Environmental Science & Technology*. décembre 2007. Vol. 41, n° 24, pp. 8484-8490. DOI 10.1021/es071445r.
- FRINGER, Oliver, 2012. Lecture 5: The advection-diffusion equation. In : [en ligne]. S.l. : s.n. Disponible à l'adresse : <https://web.stanford.edu/~fringer/teaching/old/cee262c/lecture5.pdf>.
- FUJITA, Yosuke et KOBAYASHI, Motoyoshi, 2016. Transport of colloidal silica in unsaturated sand: Effect of charging properties of sand and silica particles. In : *Chemosphere*. 1 juillet 2016. Vol. 154, pp. 179-186. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.03.105.
- GALLEGO-URREA, Julián A., TUORINIEMI, Jani, PALLANDER, Tobias et HASSELLÖV, Martin, 2010. Measurements of nanoparticle number concentrations and size distributions in contrasting aquatic environments using nanoparticle tracking analysis. In : *Environmental Chemistry*. 2010. Vol. 7, n° 1, pp. 67. DOI 10.1071/EN09114.
- GANAYE, A., WINIARSKI, Thierry et GOUTALAND, D., 2007. Impact d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales sur sa zone non saturée : relation entre la rétention des métaux et l'hétérogénéité de la formation fluvioglacière. In : [en ligne]. 2007. [Consulté le 24 février 2020]. Disponible à l'adresse : </paper/Impact-d%39un-bassin-d%39infiltration-d%39eaux-pluviales-Ganaye-Winiarski/919b14382bfdfb0bc1892cec4540acc9efb0d1fe>.
- GASPERI, J., SEBASTIAN, C., RUBAN, V., DELAMAIN, M., PERCOT, S., WIEST, L., MIRANDE, C., CAUPOS, E., DEMARE, D., KESSOO, M. Diallo Kessoo, SAAD, M., SCHWARTZ, J. J., DUBOIS, P., FRATTA, C., WOLFF, H., MOILLERON, R., CHEBBO, G., CREN, C., MILLET, M., BARRAUD, S. et GROMAIRE, M. C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. In : *Environmental Science and Pollution Research International*. avril 2014. Vol. 21, n° 8, pp. 5267-5281. DOI 10.1007/s11356-013-2396-0.
- GAUDET, JP, JEGAT, H, VACHAUD, G et WIERENGA, PJ, 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. In : *Soil Science Society of America Journal*. 1977. Vol. 41, n° 4, pp. 665-671.
- GERKE, H. H. et VAN GENUCHTEN, M. T., 1993a. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous-media. In : *Water Resources Research*. 1993. Vol. 29, n° 2, pp. 305-319.

GERKE, H. H. et VAN GENUCHTEN, M. T., 1993b. Evaluation of a 1st-order water transfer term for variably saturated dual-porosity flow models. In : *Water Resources Research*. 1993. Vol. 29, n° 4, pp. 1225-1238.

GEROLIN, A. et LE NOUVEAU, N., 2014. *Études de sols pour les ouvrages d'infiltration ou de rétention d'eaux pluviales* [en ligne]. S.l. CEREMA. Disponible à l'adresse : http://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/documents/Fiche_SPE_EP_etudes_sols_integral_decembre_2014.pdf.

GHODRATI, Masoud et JURY, William A., 1992. A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. In : *Journal of Contaminant Hydrology*. 1 octobre 1992. Vol. 11, n° 1, pp. 101-125. DOI 10.1016/0169-7722(92)90036-E.

GIRARD, Michel-Claude, WALTER, Christian, RÉMY, Jean-Claude, BERTHELIN, Jacques et MOREL, Jean-Louis, 2011. *Sols et environnement - 2e édition - Cours, exercices et études de cas - Livre+compléments en ligne: Cours, exercices corrigés et études de cas*. S.l. : Dunod. ISBN 978-2-10-055891-9.

GODINEZ, Itzel G. et DARNAULT, Christophe J. G., 2011. Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. In : *Water Research*. 2011. Vol. 45, n° 2, pp. 839-851.

GOLDBERG, Eli, SCHERINGER, Martin, BUCHELI, Thomas D. et HUNGERBÜHLER, Konrad, 2014. Critical Assessment of Models for Transport of Engineered Nanoparticles in Saturated Porous Media. In : *Environmental Science & Technology*. 4 novembre 2014. Vol. 48, n° 21, pp. 12732-12741. DOI 10.1021/es502044k.

GOLDBERG, S., 2013. Surface Complexation Modeling. In : *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. B9780124095489053000. [Consulté le 21 mars 2021]. ISBN 978-0-12-409548-9. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095489053112>.

GOTTSCHALK, Fadri, SUN, TianYin et NOWACK, Bernd, 2013. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. In : *Environmental Pollution*. 1 octobre 2013. Vol. 181, pp. 287-300. DOI 10.1016/j.envpol.2013.06.003.

GRABOWSKA, Ewelina, MARCHELEK, Martyna, PASZKIEWICZ-GAWRON, Marta et ZALESKA-MEDYNSKA, Adriana, 2018. Metal oxide photocatalysts. In : *Metal Oxide-Based Photocatalysis* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 51-209. [Consulté le 20 janvier 2020]. ISBN 978-0-12-811634-0. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128116340000032>.

GREGORY, John, 1981. Approximate expressions for retarded van der waals interaction. In : *Journal of Colloid and Interface Science*. septembre 1981. Vol. 83, n° 1, pp. 138-145. DOI 10.1016/0021-9797(81)90018-7.

GROMAIRE, Marie-Christine, 1998. *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines* [en ligne]. phdthesis. S.l. : Ecole des Ponts ParisTech. [Consulté le 28 décembre 2016]. Disponible à l'adresse : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00005596/document>.

GROMAIRE-METZ, Marie-Christine, GARNAUD, S., GONZALEZ, A. et CHEBBO, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. In : *Water Science and Technology* [en ligne]. 1999. Vol. 39, n° 2. [Consulté le 21 janvier 2020]. DOI 10.1016/S0273-1223(99)00002-5. Disponible à l'adresse : <http://wst.iwaponline.com/content/39/2/1>.

GROUT, Hélène, WIESNER, Mark R. et BOTTERO, Jean-Yves, 1999. Analysis of Colloidal Phases in Urban Stormwater Runoff. In : *Environmental Science & Technology*. 1 mars 1999. Vol. 33, n° 6, pp. 831-839. DOI 10.1021/es980195z.

GUINARD, L., 1996. EDF--96-NB-00170 : *Colloids: a review of current knowledge with a view to application to phenomena of transportation within PWR* [en ligne]. S.l. Electricite de France (EDF). [Consulté le 11 août 2020]. Disponible à l'adresse : http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:28031097.

GUNNARSSON, Ingvi et ARNÓRSSON, Stefán, 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0° to 350°C at Psat. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 juillet 2000. Vol. 64, n° 13, pp. 2295-2307. DOI 10.1016/S0016-7037(99)00426-3.

GUYON, Etienne, HULIN, J. P et PETIT, Luc, 2012. *Hydrodynamique physique* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 14 avril 2020]. ISBN 978-2-7598-0792-5. Disponible à l'adresse : <https://ebookcentral.proquest.com/lib/umontreal-ebooks/detail.action?docID=3155332>.

GVIRTZMAN, H. et GORELICK, S. M., 1991. Dispersion and advection in unsaturated porous media enhanced by anion exclusion. In : *Nature*. août 1991. Vol. 352, n° 6338, pp. 793-795. DOI 10.1038/352793a0.

HABER-POHLMEIER, S., BECHTOLD, M., STAPF, S. et POHLMEIER, A., 2010. Water flow monitored by tracer transport in natural porous media using magnetic resonance imaging. In : *Vadose Zone Journal*. 2010. Vol. 9, n° 4, pp. 835-845. DOI 10.2136/vzj2009.0177. Scopus

HADIOUI, Madjid, MERDZAN, Vladimir et WILKINSON, Kevin J., 2015. Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS. In : *Environmental Science & Technology*. 19 mai 2015. Vol. 49, n° 10, pp. 6141-6148. DOI 10.1021/acs.est.5b00681.

HAMMADI, A. et CHAMPENEY, David C., 2000. Conductance of Solutions of Alkali-Metal Halides in Glycerol. In : *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1 novembre 2000. Vol. 45, n° 6, pp. 1116-1120. DOI 10.1021/je000044n.

HANUDIN, E., MATSUE, N. et HENMI, T., 2002. Reactions of some short-range ordered aluminosilicates with selected organic ligands. In : VIOLANTE, A., HUANG, P. M., BOLLAG, J. -M. et GIANFREDA, L. (éd.), *Developments in Soil Science* [en ligne]. S.l. : Elsevier. Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health. pp. 319-332. [Consulté le 5 juin 2020]. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166248102800605>.

HARMAND, Béatrice, 1996. *Contribution a la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé : application à la rétention de particules de latex dans un sable* [en ligne]. Theses. S.l. : Institut National Polytechnique de Lorraine. [Consulté le 24 avril 2021]. Disponible à l'adresse : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751152>.

HASSELLÖV, Martin, READMAN, James W., RANVILLE, James F. et TIEDE, Karen, 2008. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. In : *Ecotoxicology (London, England)*. juillet 2008. Vol. 17, n° 5, pp. 344-361. DOI 10.1007/s10646-008-0225-x.

HEGGELUND, Laura R., DIEZ-ORTIZ, Maria, LOFTS, Stephen, LAHIVE, Elma, JURKSCHAT, Kerstin, WOJNAROWICZ, Jacek, CEDERGREEN, Nina, SPURGEON, David J. et SVENDSEN, Claus, 2013. Soil pH effects on the comparative toxicity of dissolved zinc, non-nano and nano ZnO to the earthworm *Eisenia fetida*. In : *ResearchGate* [en ligne]. 6 juin 2013. [Consulté le 28 décembre 2016].

DOI 10.3109/17435390.2013.809808. Disponible à l'adresse : https://www.researchgate.net/publication/237058948_Soil_pH_effects_on_the_comparative_toxicity_of_dissolved_zinc_non-nano_and_nano_ZnO_to_the_earthworm_Eisenia_fetida.

HEITHMAR, Edward M. et PERGANTIS, Spiros A., 2010. Characterizing Concentrations and Size Distributions of Metal-Containing Nanoparticles in Waste Water. In : [en ligne]. octobre 2010. Disponible à l'adresse : <https://cfpub.epa.gov/>.

HELMREICH, Brigitte, HILLIGES, Rita, SCHRIEWER, Alexander et HORN, Harald, 2010. Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. In : *Chemosphere*. 1 août 2010. Vol. 80, n° 9, pp. 991-997. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.05.037.

HENS, Z., MOREELS, I., FRITZINGER, B., MARTINS, J.C. et GROARKE, R.J., 2016. Ligands for Nanoparticles. In : *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 171-200. [Consulté le 21 janvier 2020]. ISBN 978-0-12-812296-9. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818006378>.

HIDBER, Pirmin C., GRAULE, Thomas J. et GAUCKLER, Ludwig J., 1996. Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, n° 7, pp. 1857-1867. DOI <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08006.x>.

HIEMENZ, Paul C. et RAJAGOPALAN, Raj, 1997. *Principles of colloid and surface chemistry*. 3rd ed., rev.expanded. New York : Marcel Dekker. ISBN 978-0-8247-9397-5. QD549 .H53 1997

HILL, Ryan T. et CHILKOTI, Ashutosh, 2013. Surface Patterning. In : *Biomaterials Science* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 276-301. [Consulté le 20 janvier 2020]. ISBN 978-0-12-374626-9. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080877808000280>.

HOGG, R., HEALY, T. W. et FUERSTENAU, D. W., 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. In : *Transactions of the Faraday Society*. 1966. Vol. 62, pp. 1638. DOI 10.1039/tf9666201638.

HONNERT, B. et VINCENT, R., 2007. Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées - Article de revue - INRS. In : . décembre 2007. n° 209, pp. 5 à 21.

HORGUE, P., SOULAINÉ, C., FRANC, J., GUIBERT, R. et DEBENEST, G., 2015. An open-source toolbox for multiphase flow in porous media. In : *Computer Physics Communications*. février 2015. Vol. 187, pp. 217-226. DOI 10.1016/j.cpc.2014.10.005.

HOTZE, Ernest M., PHENRAT, Tanapon et LOWRY, Gregory V., 2010. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. In : *Journal of Environmental Quality*. décembre 2010. Vol. 39, n° 6, pp. 1909-1924.

HU, Qinhong et BRUSSEAU, Mark L., 1995. Effect of Solute Size on Transport in Structured Porous Media. In : *Water Resources Research*. juillet 1995. Vol. 31, n° 7, pp. 1637-1646. DOI 10.1029/95WR01138.

HU, Xia, LI, Zongchao, LI, Xiaoyan, WANG, Pei, ZHAO, Yunduo, LIU, Lianyou et LÜ, Yanli, 2018. Soil Macropore Structure Characterized by X-Ray Computed Tomography Under Different Land Uses in the Qinghai Lake Watershed, Qinghai-Tibet Plateau. In : *Pedosphere*. 1 juin 2018. Vol. 28, n° 3, pp. 478-487. DOI 10.1016/S1002-0160(17)60334-5.

HUBBERT, M. King, 1957. DARCY'S LAW AND THE FIELD EQUATIONS OF THE FLOW OF UNDERGROUND FLUIDS. In : *International Association of Scientific Hydrology. Bulletin*. mars 1957. Vol. 2, n° 1, pp. 23-59. DOI 10.1080/02626665709493062.

HUBERT, Fabien, 2008. *MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE MINERAUX ARGILEUX EN ASSEMBLAGES COMPLEXES DANS DEUX SOLS DE CLIMAT TEMPERE. IMPLICATIONS MINERALOGIQUE ET PEDOLOGIQUE* [en ligne]. phdthesis. S.l. : Université de Poitiers. [Consulté le 4 juin 2020]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00378892>.

HUERTAS, F. Javier, CHOU, Lei et WOLLAST, Roland, 1998. Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure: Part 1. Surface Speciation. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 février 1998. Vol. 62, n° 3, pp. 417-431. DOI 10.1016/S0016-7037(97)00366-9.

HUNTER, ROBERT J., 1981a. Chapter 2 - Charge and Potential Distribution at Interfaces. In : *Zeta Potential in Colloid Science* [en ligne]. S.l. : Academic Press. pp. 11-58. ISBN 978-0-12-361961-7. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123619617500067>.

HUNTER, ROBERT J., 1981b. Chapter 3 - The Calculation of Zeta Potential. In : *Zeta Potential in Colloid Science* [en ligne]. S.l. : Academic Press. pp. 59-124. ISBN 978-0-12-361961-7. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123619617500079>.

HUNTER, ROBERT J., 1981c. Chapter 8 - Influence of More Complex Adsorbates on Zeta Potential. In : *Zeta Potential in Colloid Science* [en ligne]. S.l. : Academic Press. pp. 305-344. ISBN 978-0-12-361961-7. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123619617500122>.

HUO, Ying-Chao, LI, Wen-Wei, MIN, Di, WANG, Dan-Dan, LIU, Hou-Qi, KONG, Qin, LAU, Tai-Chu et ZENG, Raymond J., 2015. Zero-valent iron nanoparticles with sustained high reductive activity for carbon tetrachloride dechlorination. In : *RSC Advances*. 18 juin 2015. Vol. 5, n° 67, pp. 54497-54504. DOI 10.1039/C5RA07052J.

IAPWS, 2008. Water – viscosity table and viscosity chart. In : [en ligne]. 2008. [Consulté le 1 juin 2017]. Disponible à l'adresse : <http://www.viscopedia.com/viscosity-tables/substances/water/#c2262>.

IQBAL, Parvez, PREECE, Jon A. et MENDES, Paula M., 2012. Nanotechnology: The "Top-Down" and "Bottom-Up" Approaches. In : GALE, Philip A. et STEED, Jonathan W. (éd.), *Supramolecular Chemistry* [en ligne]. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd. [Consulté le 17 janvier 2020]. ISBN 978-0-470-74640-0. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470661345.smc195>.

ISRAELACHVILI, Jacob N., 2011. Van der Waals Forces between Particles and Surfaces. In : *Intermolecular and Surface Forces* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 253-289. [Consulté le 16 mai 2019]. ISBN 978-0-12-375182-9. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123751829100132>.

JADA, A., 2006. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. In : JADA, A., AKBOR, R.A. et DOUCH, J. (trad.), *Chemosphere*. août 2006. Vol. v. 64, n° 8, pp. 1287-1295. DOI 10.1016/j.chemosphere.2005.12.063. PubAg : 2581567

JASKÓLSKA, Dagmara E., BROUGHAM, Dermot F., WARRING, Suzanne L., MCQUILLAN, A. James, ROONEY, Jeremy S., GORDON, Keith C. et MELEDANDRI, Carla J., 2019. Competition-Driven Ligand Exchange for Functionalizing Nanoparticles and Nanoparticle Clusters without Colloidal Destabilization. In : *ACS Applied Nano Materials*. 26 avril 2019. Vol. 2, n° 4, pp. 2230-2240. DOI 10.1021/acsanm.9b00183.

JIANG, Tianmin, HIRASAKI, George J. et MILLER, Clarence A., 2010. Characterization of Kaolinite ζ Potential for Interpretation of Wettability Alteration in Diluted Bitumen Emulsion Separation [†]. In : *Energy & Fuels*. 15 avril 2010. Vol. 24, n° 4, pp. 2350-2360. DOI 10.1021/ef900999h.

KAEGI, R., ULRICH, A., SINNET, B., VONBANK, R., WICHSER, A., ZULEEG, S., SIMMLER, H., BRUNNER, S., VONMONT, H., BURKHARDT, M. et BOLLER, M., 2008. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. In : *Environmental Pollution*. novembre 2008. Vol. 156, n° 2, pp. 233-239.

KANG, Peter K. et SHAH, Dinesh O., 1997. Filtration of Nanoparticles with Dimethyldioctadecylammonium Bromide Treated Microporous Polypropylene Filters. In : *Langmuir*. 1 mars 1997. Vol. 13, n° 6, pp. 1820-1826. DOI 10.1021/la961010+.

KASTLER, Bruno et VETTER, Daniel, 2011. *Comprendre l'IRM: manuel d'auto-apprentissage* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 30 novembre 2020]. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/book/9782294710445>.

KOCZKUR, Kallum M., MOURDIKOU DIS, Stefanos, POLAVARAPU, Lakshminarayana et SKRABALAK, Sara E., 2015. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. In : *Dalton Transactions*. 13 octobre 2015. Vol. 44, n° 41, pp. 17883-17905. DOI 10.1039/C5DT02964C.

KÖHNE, J Maximilian et MOHANTY, Binayak P, 2005. Water flow processes in a soil column with a cylindrical macropore: Experiment and hierarchical modeling. In : *Water resources research*. 2005. Vol. 41, n° 3.

KÖHNE, J.M., KÖHNE, S. et ŠIMŮNEK, J., 2009. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. In : *Journal of Contaminant Hydrology*. 2009. Vol. 104, n° 1, pp. 4-35.

KOOP, Steven H. A. et LEEUWEN, Cornelis J., 2015. Application of the Improved City Blueprint Framework in 45 Municipalities and Regions. In : *Water Resources Management*. 2015. Vol. 29, n° 13, pp. 4629-4647. DOI 10.1007/s11269-015-1079-7.

KOSMULSKI, Marek, 2004. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update. In : *Journal of Colloid and Interface Science*. 1 juillet 2004. Vol. 275, n° 1, pp. 214-224. DOI 10.1016/j.jcis.2004.02.029.

KRAMER, S. M., GORICHEV, I. G., LAINER, Yu. A., ARTAMONOVA, I. V. et TEREKHOVA, M. V., 2014. Calculation of the solubility of TiO₂ and titanates in sulfuric acid solutions. In : *Russian Metallurgy (Metally)*. septembre 2014. Vol. 2014, n° 9, pp. 704-707. DOI 10.1134/S0036029514090109.

KRETZSCHMAR, Ruben, BARMETTLER, Kurt, GROLIMUND, Daniel, YAN, Yao-de, BORKOVEC, Michal et STICHER, Hans, 1997. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. In : *Water Resources Research*. 1997. Vol. 33, n° 5, pp. 1129-1137.

LABILLE, Jérôme, FENG, Jinghuan, BOTTA, Céline, BORSCHNECK, Daniel, SAMMUT, Magali, CABIE, Martiane, AUFFAN, Mélanie, ROSE, Jérôme et BOTTERO, Jean-Yves, 2010. Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. In : *Environmental Pollution*. décembre 2010. Vol. 158, n° 12, pp. 3482-3489. DOI 10.1016/j.envpol.2010.02.012.

LACKOVIC, Kurt, JOHNSON, Bruce B., ANGOVE, Michael J. et WELLS, John D., 2003. Modeling the adsorption of citric acid onto Mulloorina illite and related clay minerals. In : *Journal of Colloid and Interface Science*. 1 novembre 2003. Vol. 267, n° 1, pp. 49-59. DOI 10.1016/S0021-9797(03)00693-3.

LAHMANI, M. et MARANO, F., 2015. *Les nanosciences (Tome 4) - Nanotoxicologie et nano éthique: Nanotoxicologie et nano éthique* [en ligne]. S.l. : Belin. Échelles. ISBN 978-2-7011-8516-3. Disponible à l'adresse : <https://books.google.fr/books?id=UhKWDgAAQBAJ>.

LAMY, E., LASSABATERE, L., BECHET, B. et ANDRIEU, H., 2013. Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. In : *Geotextiles and Geomembranes*. 2013. Vol. 36, pp. 55-65.

LAMY, Edvina, LASSABATERE, Laurent, BÉCHET, Béatrice et ANDRIEU, Hervé, 2009. Modeling the influence of an artificial macropore in sandy columns on flow and solute transfer. In : *Journal of Hydrology*. 2009. Vol. 376, n° 3-4, pp. 392-402.

LASSABATERE, L., WINIARSKI, T. et GALVEZ-CLOUTIER, R., 2005. Can geotextiles modify the transfer of heavy metals transported by stormwater in infiltration basins? In : *Water Science and Technology*. 2005. Vol. 51, n° 2, pp. 29-36.

LATIFI, Zahra et JALALI, Mohsen, 2020. Measuring and Simulating Co(II) Sorption on Waste Calcite, Zeolite and Kaolinite. In : *Natural Resources Research*. avril 2020. Vol. 29, n° 2, pp. 967-981. DOI 10.1007/s11053-019-09475-8.

LEHOUX, Alizée, 2016. Mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les milieux poreux : étude en Imagerie par Résonance Magnétique et modélisation. In : <http://www.theses.fr> [en ligne]. 2016. [Consulté le 12 janvier 2017]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/s135673>.

LEMIÈRE, Bruno, 2001. *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau*. S.l. : s.n.

LENHART, John J et SAIERS, James E, 2002. Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons. In : *Environmental science & technology*. 2002. Vol. 36, n° 4, pp. 769-777.

LEVENSPIEL, Octave, 1999. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York : Wiley. ISBN 978-0-471-25424-9. TP157 .L4 1999

LI, Yimin et GHODRATI, Masoud, 1997. Preferential transport of solute through soil columns containing constructed macropores. In : *Soil Science Society of America Journal*. 1997. Vol. 61, n° 5, pp. 1308-1317.

LIDE, David R., 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. In : *CRC Press* [en ligne]. 26 juin 2006. [Consulté le 8 juin 2017]. Disponible à l'adresse : <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-87th-Edition/Lide/p/book/9780849304873>.

LIMBACH, Ludwig K., BEREITER, Robert, MÜLLER, Elisabeth, KREBS, Rolf, GÄLLI, René et STARK, Wendelin J., 2008. Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency. In : *Environmental Science & Technology*. 1 août 2008. Vol. 42, n° 15, pp. 5828-5833. DOI 10.1021/es800091f.

LIPIEC, J., KUŚ, J., SŁOWIŃSKA-JURKIEWICZ, A. et NOSALEWICZ, A., 2006. Soil porosity and water infiltration as influenced by tillage methods. In : *Soil and Tillage Research*. 1 septembre 2006. Vol. 89, n° 2, pp. 210-220. DOI 10.1016/j.still.2005.07.012.

LIVAGE, Jacques, 2011. Vers une chimie douce bio-inspirée. In : *L'actualité chimique*. janvier 2011. n° 348-349, pp. 64-69.

LUXMOORE, R. J., 1981. Micro-, Meso-, and Macroporosity of Soil. In : *Soil Science Society Of America Journal*. 1981. Vol. 45, n° 3, pp. 671-672.

LV, Xueyan, GAO, Bin, SUN, Yuanyuan, SHI, Xiaoqing, XU, Hongxia et WU, Jichun, 2014. Effects of Humic Acid and Solution Chemistry on the Retention and Transport of Cerium Dioxide Nanoparticles in Saturated Porous Media. In : *Water, Air, & Soil Pollution*. 1 octobre 2014. Vol. 225, n° 10, pp. 2167. DOI 10.1007/s11270-014-2167-7.

MARCOS, LAURENT, 2001. *Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles* [en ligne]. These de doctorat. S.l. : Nantes. [Consulté le 18 mai 2021]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2001NANT2003>.

MARTIN, Matthew N., ALLEN, Andrew J., MACCUSPIE, Robert I. et HACKLEY, Vincent A., 2014. Dissolution, Agglomerate Morphology, and Stability Limits of Protein-Coated Silver Nanoparticles. In : *Langmuir*. 30 septembre 2014. Vol. 30, n° 38, pp. 11442-11452. DOI 10.1021/la502973z.

MARTÍNEZ, L. L., SEGARRA, M., FERNÁNDEZ, M. et ESPIELL, F., 1993. Kinetics of the dissolution of pure silver and silver-gold alloys in nitric acid solution. In : *Metallurgical Transactions B*. 1 octobre 1993. Vol. 24, n° 5, pp. 827-837. DOI 10.1007/BF02663143.

MÉDOUT-MARÈRE, Vincent, 2000. A Simple Experimental Way of Measuring the Hamaker Constant A_{11} of Divided Solids by Immersion Calorimetry in Apolar Liquids. In : *Journal of Colloid and Interface Science*. août 2000. Vol. 228, n° 2, pp. 434-437. DOI 10.1006/jcis.2000.6984.

MIKKELSEN, P. S., HÄFLIGER, M., OCHS, M., JACOBSEN, P., TJELL, J. C. et BOLLER, M., 1997. Pollution of soil and groundwater from infiltration of highly contaminated stormwater – A case study. In : *Water Science and Technology*. 1 janvier 1997. Vol. 36, n° 8, pp. 325-330. DOI 10.1016/S0273-1223(97)00578-7.

MILONJIĆ, Slobodan K., 1987. Determination of surface ionization and complexation constants at colloidal silica/electrolyte interface. In : *Colloids and Surfaces*. avril 1987. Vol. 23, n° 4, pp. 301-312. DOI 10.1016/0166-6622(87)80273-1.

MITROPOULOU, Polyxeni N., SYNGOUNA, Vasiliki I. et CHRYSIKOPOULOS, Constantinos V., 2013. Transport of colloids in unsaturated packed columns: Role of ionic strength and sand grain size. In : *Chemical Engineering Journal*. octobre 2013. Vol. 232, pp. 237-248. DOI 10.1016/j.cej.2013.07.093.

MOAYEDI, Hossein, HUAT, Bujang, KAZEMIAN, Sina, DANESHMAND, Saman, MOAZAMI, Danial et NIROUMAND, Hamed, 2011. Electrophoresis of Suspended Kaolinite in Multivalent Electrolyte Solution. In : *International journal of electrochemical science*. 1 décembre 2011. Vol. 6, pp. 6514-6524.

MOLNAR, Ian L., JOHNSON, William P., GERHARD, Jason I., WILLSON, Clinton S. et O'CARROLL, Denis M., 2015. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. In : *Water Resources Research*. 2015. Vol. 51, n° 9, pp. 6804-6845. DOI <https://doi.org/10.1002/2015WR017318>.

MOLTYANER, G. L. et WILLS, C. A., 1987. AECL--9521 : *Method of moments analysis of the Twin Lake tracer test data* [en ligne]. S.l. Atomic Energy of Canada Ltd. [Consulté le 2 mai 2020]. Disponible à l'adresse : http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:20063461.

MONTINI, Tiziano, MELCHIONNA, Michele, MONAI, Matteo et FORNASIERO, Paolo, 2016. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. In : *Chemical Reviews*. 25 mai 2016. Vol. 116, n° 10, pp. 5987-6041. DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00603.

MOTELLIER, Sylvie, LOCATELLI, Dominique et BERA, Rémi, 2019. Insight into the Crucial Role of Secondary Mineral Phases in the Transfer of Gold Nanoparticles through a Sand Column Using Online ICP-MS/spICP-MS Monitoring. In : *Environmental Science & Technology*. 17 septembre 2019. Vol. 53, n° 18, pp. 10714-10722. DOI 10.1021/acs.est.9b02811.

MUCA LAMY, Edvina, 2008. *Ecoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux modèles* [en ligne]. Theses. S.I. : Ecole Centrale de Nantes (ECN). [Consulté le 4 mai 2021]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00363379>.

MUDUNKOTUWA, Imali A. et GRASSIAN, Vicki H., 2010. Citric Acid Adsorption on TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circumneutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and Its Impact on Nanoparticle–Nanoparticle Interactions. In : *Journal of the American Chemical Society*. 27 octobre 2010. Vol. 132, n° 42, pp. 14986-14994. DOI 10.1021/ja106091q.

MUDUNKOTUWA, Imali A. et GRASSIAN, Vicki H., 2011. The devil is in the details (or the surface): impact of surface structure and surface energetics on understanding the behavior of nanomaterials in the environment. In : *Journal of Environmental Monitoring*. 2011. Vol. 13, n° 5, pp. 1135. DOI 10.1039/c1em00002k.

NATIONAL MEASUREMENT INSTITUTE AUSTRALIA, 2012. Nanoparticle characterisation instrumentation. In : [en ligne]. S.I. novembre 2012. Disponible à l'adresse : <http://www.measurement.gov.au/ScienceTechnology/Documents/NanoparticleCharacterisation.pdf>.

NAVEED, Muhammad, MOLDRUP, Per, ARTHUR, Emmanuel, WILDENSCHILD, Dorthe, EDEN, Marie, LAMANDÉ, Mathieu, VOGEL, Hans-Jörg et DE JONGE, Lis Wollesen, 2013. Revealing Soil Structure and Functional Macroporosity along a Clay Gradient Using X-ray Computed Tomography. In : *Soil Science Society of America Journal*. 1 mars 2013. Vol. 77, n° 2, pp. 403-411. DOI 10.2136/sssaj2012.0134.

NGUYEN, Minh Ngoc, DULTZ, Stefan, TRAN, Thu Thi Tuyet et BUI, Anh Thi Kim, 2013. Effect of anions on dispersion of a kaolinitic soil clay: A combined study of dynamic light scattering and test tube experiments. In : *Geoderma*. novembre 2013. Vol. 209-210, pp. 209-213. DOI 10.1016/j.geoderma.2013.06.024.

NOVICH, B. E., 1984. Colloid Stability of Clays Using Photon Correlation Spectroscopy. In : *Clays and Clay Minerals*. 1984. Vol. 32, n° 5, pp. 400-406. DOI 10.1346/CCMN.1984.0320508.

NUZZO, Ralph G., ZEGARSKI, Bernard R. et DUBOIS, Lawrence H., 1987. Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold(111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces. In : *Journal of the American Chemical Society*. 1 février 1987. Vol. 109, n° 3, pp. 733-740. DOI 10.1021/ja00237a017.

O'FARRELL, Norah, HOULTON, Andrew et HORROCKS, Benjamin R, 2006. Silicon nanoparticles: applications in cell biology and medicine. In : *International Journal of Nanomedicine*. décembre 2006. Vol. 1, n° 4, pp. 451-472.

OLLIVIER, Patrick et LABILLE, Jerome, 2016. Les nanoparticules manufacturées innovation et devenir dans l'environnement. In : *ResearchGate*. 1 février 2016. Vol. 20, pp. 66-73.

OMRANI, Mehrazin, 2018. *Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain* [en ligne]. phdthesis. S.I. : École centrale de Nantes. [Consulté le 21 janvier 2020]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02049998>.

OMRANI, Mehrazin, GORIAUX, Mathieu, LIU, Yao, MARTINET, Simon, JEAN-SORO, Liliane et RUBAN, Véronique, 2020. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples. In : *Environmental Pollution*. 1 février 2020. Vol. 257, pp. 113477. DOI 10.1016/j.envpol.2019.113477.

PACE, Heather E., ROGERS, Nicola J., JAROLIMEK, Chad, COLEMAN, Victoria A., HIGGINS, Christopher P. et RANVILLE, James F., 2011. Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In : *Analytical Chemistry*. 15 décembre 2011. Vol. 83, n° 24, pp. 9361-9369. DOI 10.1021/ac201952t.

PARK, Jong-Won et SHUMAKER-PARRY, Jennifer S., 2014. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. In : *Journal of the American Chemical Society*. 5 février 2014. Vol. 136, n° 5, pp. 1907-1921. DOI 10.1021/ja4097384.

PARKHURST, David L. et APPELO, C.A.J., 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* [en ligne]. S.l. [Consulté le 3 mai 2021]. Disponible à l'adresse : <http://pubs.er.usgs.gov/publication/wri994259>.

PARKHURST, David L. et APPELO, C.A.J., 2013. Example 8--Surface Complexation. In : *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 22 mars 2021]. Disponible à l'adresse : <https://water.usgs.gov/water-resources/software/PHREEQC/documentation/phreeqc3-html/phreeqc3-70.htm>.

PARVAZINIA, M., NASSEHI, V., WAKEMAN, R. J. et GHOREISHY, M. H. R., 2006. Finite Element Modelling of Flow Through a Porous Medium Between Two Parallel Plates Using The Brinkman Equation. In : *Transport in Porous Media*. avril 2006. Vol. 63, n° 1, pp. 71-90. DOI 10.1007/s11242-005-2721-2.

PATE, K. et SAFIER, P., 2016. Chemical metrology methods for CMP quality. In : *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)* [en ligne]. S.l. : Elsevier. pp. 299-325. [Consulté le 4 juin 2020]. ISBN 978-0-08-100165-3. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081001653000127>.

PAUWELS, Hélène, 1995. *Evaluation de traceurs artificiels pour l'étude du transport de solutés dans les eaux souterraines* [en ligne]. S.l. BRGM. Disponible à l'adresse : <https://www.fluotechnik.com/images/Image/File/BRGM%20principaux%20traceurs%201995.pdf>.

PETERS, Ruud J. B., VAN BEMMEL, Greet, MILANI, Nino B. L., DEN HERTOOG, Gerco C. T., UNDAS, Anna K., VAN DER LEE, Martijn et BOUWMEESTER, Hans, 2018. Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. In : *Science of The Total Environment*. 15 avril 2018. Vol. 621, pp. 210-218. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.11.238.

PILLAI, Zeena S. et KAMAT, Prashant V., 2004. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? In : *The Journal of Physical Chemistry B*. janvier 2004. Vol. 108, n° 3, pp. 945-951. DOI 10.1021/jp037018r.

PINCHUK, Anatoliy O., 2012. Size-Dependent Hamaker Constant for Silver Nanoparticles. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 20 septembre 2012. Vol. 116, n° 37, pp. 20099-20102. DOI 10.1021/jp3061784.

PLAKHOVA, Tatiana V., ROMANCHUK, Anna Yu., YAKUNIN, Sergey N., DUMAS, Thomas, DEMIR, Selvan, WANG, Shuao, MINASIAN, Stefan G., SHUH, David K., TYLISZCZAK, Tolek, SHIRYAEV, Andrey A.,

EGOROV, Alexander V., IVANOV, Vladimir K. et KALMYKOV, Stepan N., 2016. Solubility of Nanocrystalline Cerium Dioxide: Experimental Data and Thermodynamic Modeling. In : *The Journal of Physical Chemistry C*. 6 octobre 2016. Vol. 120, n° 39, pp. 22615-22626. DOI 10.1021/acs.jpcc.6b05650.

PLUCHERY, Olivier et CARRIERE, Marie, 2011. Nanoparticules d'or. In : *Techniques de l'Ingénieur*. 10 janvier 2011.

POKROVSKI, Gleb S et SCHOTT, Jacques, 1998. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 novembre 1998. Vol. 62, n° 21, pp. 3413-3428. DOI 10.1016/S0016-7037(98)00249-X.

POLAK, Amir, GRADER, Abraham S., WALLACH, Rony et NATIV, Ronit, 2003. Chemical diffusion between a fracture and the surrounding matrix: Measurement by computed tomography and modeling: DIFFUSION MEASUREMENT USING CT. In : *Water Resources Research* [en ligne]. avril 2003. Vol. 39, n° 4. [Consulté le 24 mai 2020]. DOI 10.1029/2001WR000813. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1029/2001WR000813>.

PRÉDÉLUS, Dieuseul, LASSABATERE, Laurent, LOUIS, Cédric, GEHAN, Hélène, BRICHART, Thomas, WINIARSKI, Thierry et ANGULO-JARAMILLO, Rafael, 2017. Nanoparticle transport in water-unsaturated porous media: effects of solution ionic strength and flow rate. In : *Journal of Nanoparticle Research*. 2017. Vol. 19, n° 3, pp. 104. DOI 10.1007/s11051-017-3755-4.

RAFIK, Besbes, NOUREDDINE, Ouerfelli, ABDERABBOU, Abdelmanef et HABIB, Latrous, 2010. Self-diffusion coefficients of the trivalent f-element ion series in dilute and moderately dilute aqueous solutions: A comparative study between europium, gadolinium, terbium and berkelium. In : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 1 mars 2010. Vol. 9, pp. 012079. DOI 10.1088/1757-899X/9/1/012079.

RAMOS, M. Elena et HUERTAS, F. Javier, 2014. Adsorption of lactate and citrate on montmorillonite in aqueous solutions. In : *Applied Clay Science*. 1 mars 2014. Vol. 90, pp. 27-34. DOI 10.1016/j.clay.2014.01.007.

RICAUD, M. et WITSCHGER, O., 2020. ED 6050 : *Les nanomatériaux manufacturés. Définitions, effets sur la santé, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*. [en ligne]. INRS. Disponible à l'adresse : <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%206050>.

RIMSTIDT, J. Donald, 1997. Quartz solubility at low temperatures. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 juillet 1997. Vol. 61, n° 13, pp. 2553-2558. DOI 10.1016/S0016-7037(97)00103-8.

RINKLEBE, J., KNOX, A.S. et PALLER, M., 2016. *Trace Elements in Waterlogged Soils and Sediments* [en ligne]. S.l. : CRC Press. Advances in Trace Elements in the Environment. ISBN 978-1-315-35564-1. Disponible à l'adresse : <https://books.google.fr/books?id=pZqKDQAAQBAJ>.

ROBINSON, Robert Anthony et STOKES, Robert Harold, 1965. *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*, by R. A. Robinson and R. H. Stokes. S.l. : Butterworths [1965, reprinted 1970].

ROGERS, Nicola J., FRANKLIN, Natasha M., APTE, Simon C., BATLEY, Graeme E., ANGEL, Brad M., LEAD, Jamie R. et BAALOUSHA, Mohammed, 2010. Physico-chemical behaviour and algal toxicity of nanoparticulate CeO₂ in freshwater. In : *Environmental Chemistry*. 2010. Vol. 7, n° 1, pp. 50. DOI 10.1071/EN09123.

ROSSI, Liane M., FIORIO, Jhonatan L., GARCIA, Marco A. S. et FERRAZ, Camila P., 2018. The role and fate of capping ligands in colloidally prepared metal nanoparticle catalysts. In : *Dalton Transactions*. 1 mai 2018. Vol. 47, n° 17, pp. 5889-5915. DOI 10.1039/C7DT04728B.

RUCKENSTEIN, Eli et PRIEVE, Dennis C., 1976. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. In : *AIChE Journal*. 1976. Vol. 22, n° 2, pp. 276-283. DOI 10.1002/aic.690220209.

SAGE, Jérémie, 2018. *L'infiltration des eaux pluviales et son impact sur la ressource en eau souterraine / Eau dans la ville* [en ligne]. S.l. CEREMA Iles-de-France. [Consulté le 8 mai 2020]. Disponible à l'adresse : http://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/documents/180725_NoteInfiltrationEauxSouterraines_VF.pdf.

SAHAI, Nita et SVERJENSKY, Dimitri A., 1997. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 juillet 1997. Vol. 61, n° 14, pp. 2801-2826. DOI 10.1016/S0016-7037(97)00128-2.

SARDIN, M., SCHWEICH, D., LEIJ, F. J. et GENUCHTEN, M. Th van, 1991. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. In : *Water Resources Research*. 1991. Vol. 27, n° 9, pp. 2287-2307. DOI <https://doi.org/10.1029/91WR01034>.

SCHOLES, L, SHUTES, R. B. E, REVITT, D. M, FORSHAW, M et PURCHASE, D, 1998. The treatment of metals in urban runoff by constructed wetlands. In : *Science of The Total Environment*. 18 juin 1998. Vol. 214, n° 1, pp. 211-219. DOI 10.1016/S0048-9697(98)00072-2.

SCHOLZ, Fritz et KAHLERT, Heike, 2015. The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualisation in logarithmic diagrams. In : *ChemTexts*. 24 février 2015. Vol. 1, n° 1, pp. 7. DOI 10.1007/s40828-015-0006-0.

SEYFRIED, M. S. et RAO, P. S. C., 1987. Solute Transport in Undisturbed Columns of an Aggregated Tropical Soil: Preferential Flow Effects. In : *Soil Science Society Of America Journal*. 1987. Vol. 51, n° 6, pp. 1434-1444.

SMETTEM, KRJ, 1986. Analysis of water flow from cylindrical macropores. In : *Soil Science Society of America Journal*. 1986. Vol. 50, n° 5, pp. 1139-1142.

SOLOVITCH, Natalia, LABILLE, Jérôme, ROSE, Jérôme, CHAURAND, Perrine, BORSCHNECK, Daniel, WIESNER, Mark R et BOTTERO, Jean-Yves, 2010. Concurrent aggregation and deposition of TiO₂ nanoparticles in a sandy porous media. In : *Environmental science & technology*. 2010. Vol. 44, n° 13, pp. 4897-4902.

SPOSITO, Garrison, 2008. *The chemistry of soils*. S.l. : s.n. ISBN 978-0-19-804278-5.

STEEL, B. J., STOKES, Jean M. et STOKES, R. H., 1958. Individual Ion Mobilities in Mixtures of Non-electrolytes and Water. In : *The Journal of Physical Chemistry*. 1 décembre 1958. Vol. 62, n° 12, pp. 1514-1516. DOI 10.1021/j150570a011.

STOLPE, Björn, HASSELLÖV, Martin, ANDERSSON, Karen et TURNER, David R., 2005. High resolution ICPMS as an on-line detector for flow field-flow fractionation; multi-element determination of colloidal size distributions in a natural water sample. In : *Analytica Chimica Acta*. 11 avril 2005. Vol. 535, n° 1, pp. 109-121. DOI 10.1016/j.aca.2004.11.067.

SVERJENSKY, Dimitri A. et SAHAI, Nita, 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 octobre 1996. Vol. 60, n° 20, pp. 3773-3797. DOI 10.1016/0016-7037(96)00207-4.

TAEBI, Amir et DROSTE, Ronald L., 2004. Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. In : *Science of The Total Environment*. 5 juillet 2004. Vol. 327, n° 1, pp. 175-184. DOI 10.1016/j.scitotenv.2003.11.015.

TEDOLDI, Damien, CHEBBO, Ghassan, PIERLOT, Daniel, KOVACS, Yves et GROMAIRE, Marie-Christine, 2016. Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review. In : *Science of The Total Environment*. 1 novembre 2016. Vol. 569-570, pp. 904-926. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.04.215.

TERTRE, E., CASTET, S., BERGER, G., LOUBET, M. et GIFFAUT, E., 2006. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. septembre 2006. Vol. 70, n° 18, pp. 4579-4599. DOI 10.1016/j.gca.2006.07.017.

THONGMOON, M. et MCKIBBIN, R., 2006. A comparison of some numerical methods for the advection-diffusion equation. In : [en ligne]. 2006. [Consulté le 23 mai 2017]. Disponible à l'adresse : <http://mro.massey.ac.nz/handle/10179/4485>.

TIEDE, Karen, BOXALL, Alistair B. A., TIEDE, Dirk, TEAR, Steven P., DAVID, Helen et LEWIS, John, 2009. A robust size-characterisation methodology for studying nanoparticle behaviour in 'real' environmental samples, using hydrodynamic chromatography coupled to ICP-MS. In : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 23 juin 2009. Vol. 24, n° 7, pp. 964-972. DOI 10.1039/B822409A.

TOUDERT, J., CAMELIO, S., BABONNEAU, D., DENANOT, M.-F., GIRARDEAU, T., ESPÍÑOS, J. P., YUBERO, F. et GONZALEZ-ELIPE, A. R., 2005. Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si₃N₄ and BN layers. In : *Journal of Applied Physics*. décembre 2005. Vol. 98, n° 11, pp. 114316. DOI 10.1063/1.2139828.

TRI HANDOK, Chanel, HUDA, Adri et GULO, Fakhili, 2019. Synthesis Pathway and Powerful Antimicrobial Properties of Silver Nanoparticle: A Critical Review. In : *Asian Journal of Scientific Research*. 1 janvier 2019. Vol. 12, n° 1, pp. 1-17. DOI 10.3923/ajs.2019.1.17.

TUCCILLO, M., 2006. Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers. In : *Science of The Total Environment*. 15 février 2006. Vol. 355, n° 1-3, pp. 288-300. DOI 10.1016/j.scitotenv.2005.03.003.

TUFENKJI, Nathalie et ELIMELECH, Menachem, 2004. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. In : *Langmuir*. 1 décembre 2004. Vol. 20, n° 25, pp. 10818-10828. DOI 10.1021/la0486638.

TURKEVICH, John, STEVENSON, Peter Cooper et HILLIER, James, 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. In : *Discussions of the Faraday Society*. 1951. Vol. 11, pp. 55. DOI 10.1039/df9511100055.

TURNER, David R et SASSMAN, Stephen A, 1996. Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment. In : *Journal of Contaminant Hydrology*. février 1996. Vol. 21, n° 1-4, pp. 311-332. DOI 10.1016/0169-7722(95)00056-9.

US EPA, OLEM, 2015. SW-846 Test Method 3015A: Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. In : *US EPA* [en ligne]. 8 décembre 2015. [Consulté le 1 novembre 2020]. Disponible à l'adresse : <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3015a-microwave-assisted-acid-digestion-aqueous-samples-and-extracts>.

VAJTAI, Robert (éd.), 2013. *Springer Handbook of Nanomaterials* [en ligne]. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. [Consulté le 17 janvier 2020]. ISBN 978-3-642-20594-1. Disponible à l'adresse : <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-20595-8>.

VALDES-PARADA, Francisco J., ALBERTO OCHOA-TAPIA, J. et ALVAREZ-RAMIREZ, Jose, 2007. On the effective viscosity for the Darcy–Brinkman equation. In : *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. novembre 2007. Vol. 385, n° 1, pp. 69-79. DOI 10.1016/j.physa.2007.06.012.

VALIRON, François, TABUCHI, Jean-Pierre, ASSOCIATION GÉNÉRALE DES HYGIÉNISTES ET TECHNICIENS MUNICIPAUX, COMMISSION DISTRIBUTION DE L'EAU et AGENCE DE L'EAU SEINE NORMANDIE, 1992. *Maitrise de la pollution urbaine par temps de pluie: état de l'art*. Londres : Technique et documentation. ISBN 978-2-85206-863-6.

VILLERMAUX, Jacques, 1993. *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. 2. éd. rev. et augm. Paris : TEC-&-DOC-Lavoisier. Génie des procédés de l'École de Nancy. ISBN 978-2-85206-759-2.

WAGENER, Philipp, SCHWENKE, Andreas et BARCIKOWSKI, Stephan, 2012. How Citrate Ligands Affect Nanoparticle Adsorption to Microparticle Supports. In : *Langmuir*. 10 avril 2012. Vol. 28, n° 14, pp. 6132-6140. DOI 10.1021/la204839m.

WALLACH, Rony, STEENHUIS, Tammo S., PARLANGE, Jean-Yves, STEENHUIS, Tammo S. et PARLANGE, Jean-Yves, 2016. Modeling the Movement of Water and Solute through Preferential Flow Paths and Fractures. In : *The Handbook of Groundwater Engineering* [en ligne]. 25 novembre 2016. [Consulté le 24 mai 2020]. Disponible à l'adresse : <https://www.taylorfrancis.com/>.

WANG, Jingjing, NABI, Md Mahmudun, MOHANTY, Sanjay K., AFROOZ, ARM Nabiul, CANTANDO, Elizabeth, AICH, Nirupam et BAALOUSHA, Mohammed, 2020. Detection and quantification of engineered particles in urban runoff. In : *Chemosphere*. 1 juin 2020. Vol. 248, pp. 126070. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.126070.

WEILER, Markus et NAEF, Felix, 2003. Simulating surface and subsurface initiation of macropore flow. In : *Journal of Hydrology*. 2003. Vol. 273, n° 1, pp. 139-154.

WEINBERG, Howard, GALYEAN, Anne et LEOPOLD, Michael, 2011. Evaluating engineered nanoparticles in natural waters. In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1 janvier 2011. Vol. 30, n° 1, pp. 72-83. DOI 10.1016/j.trac.2010.09.006.

WIELAND, Erich et STUMM, Werner, 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. septembre 1992. Vol. 56, n° 9, pp. 3339-3355. DOI 10.1016/0016-7037(92)90382-S.

WILSON, S., BRAY, R. et COOPER, P., 2004. *Sustainable Drainage Systems: Hydraulic, Structural and Water Quality Advice*. S.l. : CIRIA. ISBN 978-0-86017-609-1.

WINIARSKI, T., BEDELL, J.-P., DELOLME, C. et PERRODIN, Y., 2006. The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin. In : *Hydrogeology Journal*. 2006. Vol. 14, n° 7, pp. 1244-1251. DOI 10.1007/s10040-006-0073-9.

WOODS, Andrew W., 2015. *Flow in Porous Rocks: Energy and Environmental Applications* [en ligne]. Cambridge : Cambridge University Press. [Consulté le 8 mai 2020]. ISBN 978-1-107-58867-7. Disponible à l'adresse : <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107588677>.

YANG, X. J., FOLEY, R. et LOW, G. K.-C., 2002. A modified digestion procedure for analysing silver in environmental water samples. In : *Analyst*. 31 janvier 2002. Vol. 127, n° 2, pp. 315-318. DOI 10.1039/B109959K.

YANG, Yonghui, WU, Jicheng, ZHAO, Shiwei, HAN, Qingyuan, PAN, Xiaoying, HE, Fang et CHEN, Chun, 2018. Assessment of the responses of soil pore properties to combined soil structure amendments using X-ray computed tomography. In : *Scientific Reports*. 12 janvier 2018. Vol. 8, n° 1, pp. 1-10. DOI 10.1038/s41598-017-18997-1.

YANG, Yuan, LONG, Chen-Lu, LI, Hai-Pu, WANG, Qiang et YANG, Zhao-Guang, 2016. Analysis of silver and gold nanoparticles in environmental water using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry. In : *The Science of the Total Environment*. 1 septembre 2016. Vol. 563-564, pp. 996-1007. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.12.150.

YAO, Kuan-Mu, HABIBIAN, Mohammad T. et O'MELIA, Charles R., 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. In : *Environmental Science & Technology*. novembre 1971. Vol. 5, n° 11, pp. 1105-1112. DOI 10.1021/es60058a005.

YOUNG, Dirk F. et BALL, William P., 1998. Estimating Diffusion Coefficients in Low-Permeability Porous Media Using a Macropore Column. In : *Environmental Science & Technology*. septembre 1998. Vol. 32, n° 17, pp. 2578-2584. DOI 10.1021/es9711324.

YUAN-HUI, Li et GREGORY, Sandra, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1 mai 1974. Vol. 38, n° 5, pp. 703-714. DOI 10.1016/0016-7037(74)90145-8.

ZHANG, Yang, CHEN, Yongsheng, WESTERHOFF, Paul et CRITTENDEN, John, 2009. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. In : *Water Research*. 1 septembre 2009. Vol. 43, n° 17, pp. 4249-4257. DOI 10.1016/j.watres.2009.06.005.

ZHOU, Dongxu, ABDEL-FATTAH, Amr I. et KELLER, Arturo A., 2012. Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments. In : *Environmental Science & Technology*. 17 juillet 2012. Vol. 46, n° 14, pp. 7520-7526. DOI 10.1021/es3004427.

Titre : Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène

Mots clés : nanoparticules d'argent, milieu poreux, macropores, IRM, transfert réactif

Résumé : Ce travail s'inscrit dans le cadre de la gestion des eaux pluviales en ville. Il porte sur le transfert de nanoparticules manufacturées dans un sol macroporé pour prendre en compte la présence d'hétérogénéités dans les sols naturels et les écoulements préférentiels induits. Il inclut un ensemble d'expérimentations en colonne de laboratoire permettant dans un premier temps d'étudier l'effet d'un macropore dans une matrice sableuse sur le transfert non réactif.

Injection de traceurs en colonnes de laboratoire, observation des processus à l'aide de l'imagerie par Résonance Magnétique et modélisation numérique ont permis de mettre en évidence l'effet du macropore sur les écoulements et sa dépendance vis-à-vis des conditions aux extrémités de la colonne (présence ou absences de filtres).

Le transfert réactif est étudié dans un deuxième temps par l'injection de nanoparticules d'argent dans les mêmes conditions d'écoulement. Des facteurs déterminants du transfert ont été démontrés, notamment, le rôle du stabilisant citrate de la suspension de nanoparticules dans la remobilisation de particules argileuses résiduelles présentes dans la matrice sableuse.

Ces travaux ont permis de mesurer (estimer ?) l'impact de macropores sur les transferts non réactifs et réactifs en laboratoire. Ces données montrent qu'une attention particulière doit être portée aux conditions hydrodynamiques imposées par le système expérimental, ainsi qu'à la complexité réactionnelle induite par la préparation des suspensions de nanoparticules.

Title : Emerging pollutants and urban water infiltration: transfer processes of nanoparticles in heterogeneous porous media

Keywords : silver nanoparticles, porous media, macropore, MRI, reactive transfer

Abstract : This work is part of the management of stormwater in cities. It deals with the transfer of manufactured nanoparticles in soils with macropores to investigate the presence of heterogeneities in natural soils and related preferential flows. It includes a set of column experiments to study the effect of a macropore in a sandy matrix on the non-reactive transfer.

The observation of the flow processes in columns with the help of non-intrusive Magnetic Resonance Imaging confronted with several models allowed to highlight the influence on the flows and its dependency upon the presence of filters at the column outlets.

The reactive transfer is then addressed by injecting silver nanoparticles in columns for the same flow regimes. Key drivers of the transfer were identified, including the role of the citrate stabilizer of the nanoparticle suspension, with the remobilization of residual clay particles present in the sandy matrix.

Those findings allow the assessment of the macropore effects on the non-reactive and reactive transfers at the laboratory scale. These data also show that great attention must be paid to the hydrodynamic conditions and experimental setup and the reactive complexity of nanoparticle suspensions.