



**HAL**  
open science

**Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône.**

Antoine Thill

► **To cite this version:**

Antoine Thill. Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône.. Physique [physics]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 1999. Français. NNT : . tel-00109390

**HAL Id: tel-00109390**

**<https://theses.hal.science/tel-00109390>**

Submitted on 24 Oct 2006

**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.

# THÈSE

Présentée devant

devant l'Université de Droit, d'Économie et des  
Sciences d'Aix-Marseille

pour obtenir

le titre de : DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE 3  
Spécialité GÉOSCIENCES

par

Antoine THILL

Titre de la thèse :

*Agrégation des particules : structure, dynamique et  
simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié :  
l'estuaire du Rhône.*

soutenue le 24 Novembre 1999 devant la commission d'examen

MM. :	Jacques	BUFFLE	Rapporteurs
	Olivier	SPALLA	
MM. :	André	MONACO	Examineurs
	Mark R.	WIESNER	
	Jean-Yves	BOTTERO	Directeur de thèse

# Avant propos



Ce travail de thèse s'est déroulé au CEREGE dans le cadre du programme européen METROMED.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur le professeur André Monaco, directeur du Laboratoire de Sédimentologie Marine de Perpignan, qui, d'une part, est à l'origine de la participation du CEREGE dans le programme METROMED et qui, d'autre part, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie aussi monsieur le professeur Jacques Buffle de l'université de Genève qui a accepté d'être rapporteur de ce travail. Le séjour que j'ai eu la chance de faire dans son laboratoire et les discussions enrichissantes avec ces collaborateurs, notamment Serge Stoll et David Wilkinson, ont été importants dans ma thèse.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Olivier Spalla pour sa lecture approfondie du manuscrit. J'ai beaucoup apprécié et j'espère pouvoir encore apprécier sa perspicacité et sa grande rigueur scientifique.

Mark Wiesner, professeur à l'université de Rice (Houston, USA) a joué un rôle important car son soutien et son aide tout au long de ma thèse ont été décisifs. Grâce à lui, j'ai tout d'abord eu la chance de travailler avec Srinivas Veerapaneni au CEREGE et avec Julia Aziz au CEREGE et à Houston. C'est deux collaborations m'ont beaucoup apporté du point de vue scientifique et humain. Mais en plus, il a régulièrement porté un regard scientifique critique sur mon travail qui m'a toujours permis de progresser. Pour tout ça, mais aussi pour son immense sympathie, je tiens à le remercier.

Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude et ma sympathie à Jean-Yves Bottero qui a dirigé cette thèse. Sa confiance, son enthousiasme, ses grandes compétences scientifiques (et culinaires) m'on permis de conduire cette thèse dans les meilleures conditions scientifiques et humaines.

Cette bonne ambiance de travail et aussi le fruit de l'ensemble des membres de l'équipe physico-chimie des interfaces. Parmi eux, certains ont participé plus ou moins directement à mon travail.

Bien sur, Stéphane Moustier, la  *pierre angulaire*  de l'équipe, m'a été d'une aide précieuse lors des campagnes de terrains et pour de nombreuses manips et il a toujours suivi mon travail avec intérêt. Je tiens à le remercier pour son dévouement et son efficacité.

Je tiens aussi à remercier Sidonie Lambert car depuis son DEA et ensuite pendant sa thèse, notre complémentarité a été fructueuse. J'espère qu'elle a, autant que moi, apprécié cette collaboration.

Jean-Marie Garnier a aussi été d'une aide précieuse dans ce travail. Son expérience du terrain mais aussi son aide lors des dernières campagnes de mesures ont été plus qu'appréciable. Les discussions scientifiques qui ont suivi ont été très enrichissantes. Mais en plus de tout ça, c'est son caractère et sa façon d'être (à l'image de la photo de son permis de conduire) que j'ai le plus apprécié.

J'ai aussi une pensée particulière pour Jérôme Rose qui, s'il a moins directement été impliqué dans ma thèse, n'en a pas moins été un acteur important. Je pense que, de par sa sympathie, sa disponibilité et son écoute, c'est aussi grâce à lui que ce maintien dans l'équipe physico-chimie des interfaces un dialogue scientifique régulier et de qualité et une ambiance de travail appréciable.

Les étudiants de DEA avec qui j'ai eu la chance de travailler sont aussi pour

beaucoup dans l'accomplissement de cette thèse. J'ai déjà cité Sidonie Lambert que je remercie encore de son travail théorique sur la diffusion de la lumière. Mais il y a aussi Marc Aubert qui a travaillé sur la structure des agrégats, Hélène Lecoanet sans qui les campagnes de terrain ne seraient pas ce qu'elles sont et Sandrine Grimal qui est pour beaucoup dans la partie 5 de la thèse.

Les stages de maîtrise de Christophe Garrone, de Grégoire Gales ainsi que le séjour de Stéphane Brosso ont aussi été très enrichissants et je les remercie pour leur travail.

L'une des caractéristiques des programmes européens, c'est qu'ils engagent des collaborations entre diverses équipes de recherche. Certaines de ces collaborations ont été fructueuses.

Tout d'abord, je voudrais remercier les membres du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliqué (LEMTA) de Nancy qui ont participé au projet METROMED. Il s'agit de Christophe Audemard, François Lusseyran et Sahla Skali. La conception du pilote de mélange eau douce / eau de mer leur incombe quasi entièrement et les discussions entreprises entre nos deux mondes scientifiques ont été très intéressantes.

Je remercie aussi Claude Estournel du Laboratoire d'Aérodynamique de Toulouse qui m'a fourni des résultats de simulation numérique de la dynamique du panache du Rhône.

Je voudrais aussi remercier le CEETIS pour son suivi de mon travail de thèse. L'engagement volontaire d'un bureau d'étude et d'ingénierie dans des programmes de recherche fondamentaux et me paraît être une démarche remarquable.

J'ai eu la chance durant cette thèse de voyager un peu. Je voudrais remercier monsieur le professeur Agnagnostou pour son accueil à Athènes et à Thessalonique. Je remercie aussi monsieur Michael Wagner pour son accueil et sa disponibilité dans son équipe à Munich.

J'oublie bien sûr de nombreuses personnes de mon entourage professionnel ou familial qui ont été présentes tout au long de ce travail. Si elles ne sont pas sur le papier, elles sont toutes dans mes pensées.

Mais il y a quelqu'un qui plus que tous se cache derrière chaque mot de cette thèse et sans qui tout ce travail n'aurait jamais vu le jour. Merci Isa.

# Introduction générale



L'agrégation est un phénomène très général qui intervient dans de nombreux contextes, qu'ils soient naturels ou industriels : le traitement des eaux (potables et usées), la fabrication de pâte à papier, le transfert des matières en suspension en milieu aquatique ou encore les réactions immunitaires et même la construction des systèmes solaires.

Cette diversité des thématiques concernées en fait un phénomène très étudié. L'agrégation comporte deux aspects qui sont souvent abordés indépendamment : la réactivité des particules et la cinétique de la réaction. Alors que la théorie DLVO<sup>1</sup> fonde les principes d'étude de la stabilité des particules [39, 166], les travaux de Smoluchowski en 1917 [145] fixent les bases mathématiques de l'étude cinétique. Depuis, la compréhension des mécanismes de réaction et les modèles d'agrégation n'ont cessé d'être améliorés [161].

En utilisant les notions introduites par les travaux de Mandelbrot [105], Weitz et Oliviera ont montré qu'il était possible de décrire les agrégats comme des objets fractals [171, 134]. De nombreuses études expérimentales et numériques ont permis, dans un premier temps de relier les conditions d'agrégation à la structure des agrégats, et ensuite de révéler les relations entre les diverses propriétés des agrégats et leur structure fractale. En effet, la structure des agrégats a un impact géométrique sur la croissance [173], contrôle la décantation [85] et la fragmentation [176], conditionne l'écoulement autour et dans les agrégats [165] et donc influence les fréquences de chocs [99, 100, 142].

S'il est clairement démontré que la réaction d'agrégation est étroitement liée à la structure des agrégats, les modèles existants n'en tiennent pas toujours compte. Ce manque provient en partie des difficultés liées à la mesure expérimentale de la structure des agrégats. Ainsi, la mesure de la dimension fractale d'un agrégat compact et hétérogène de grande taille est problématique. De la même façon, mesurer la dimension fractale d'un ensemble d'agrégats de grandes tailles, même homogènes, n'est pas simple.

Une bonne compréhension des réactions d'agrégation nécessite donc de développer des méthodes de mesure de la dimension fractale des agrégats. Elles permettront, outre une meilleure connaissance du système, d'introduire l'influence de la structure dans de nouveaux modèles d'agrégation.

En milieu naturel, l'agrégation est couplée à d'autres phénomènes dont certains peuvent également faire évoluer la taille moyenne des agrégats, ce qui complique considérablement le système. Par ailleurs, les paramètres qui influencent la réaction d'agrégation ne sont pas toujours bien connus et présentent souvent une variabilité dans l'espace et dans le temps. C'est pourquoi, l'utilisation de modèles peut apporter une aide précieuse pour la compréhension de ces systèmes complexes.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du programme européen METROMED et a pour objectif de comprendre et de mesurer les processus d'agrégation et leur impact sur le bilan de matière à l'interface eaux douces / eaux de mer dans le cas

---

1. Du nom des auteurs : Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek

de l'estuaire du Rhône. Ce dernier présente une zone de mélange eaux douces/eaux de mer dont la dynamique est étroitement liée à la fois au débit hydrologique et aux conditions de vent. La charge particulaire du Rhône est aussi soumise à de nombreuses variations qualitatives selon les zones du bassin versant irriguées ou selon les divers lâchers de barrages. D'autre part, la zone côtière est le siège d'une activité biologique importante qui dépend étroitement des conditions de débit, de la saison et de l'ensoleillement.

Pour estimer la part du phénomène d'agrégation liée à l'augmentation de la force ionique dans le transfert et le dépôt des matières en suspension vers la Méditerranée, on ne peut pas, bien sûr, faire l'économie d'une étude de terrain la plus précise possible mais, vu la complexité et la simultanéité des divers phénomènes, les informations recueillies ne permettent généralement pas d'élucider la part de chacun des processus de façon univoque.

Il est donc intéressant d'une part, de confronter l'étude de terrain à des modèles pour aider à interpréter les résultats sur lesquels des ambiguïtés subsistent et d'autre part, d'utiliser des expériences modèles qui permettent de se rapprocher des conditions du terrain mais en conservant la maîtrise des différents paramètres qui influencent le processus d'agrégation.

Dans ce travail, on présente tout d'abord, dans la partie I, les divers aspects généraux qui permettent de bien comprendre le processus d'agrégation. La partie II est consacrée au développement d'un modèle cinétique prenant en compte précisément la structure des agrégats et sa variabilité. Ce modèle est ensuite validé par des confrontations à des données expérimentales. On introduit également un modèle structural utilisé pour développer et pour valider deux méthodes nouvelles de mesures de la structure des agrégats applicables à des échantillons qui échappent aux techniques classiques. Ces deux méthodes [159, 160, 95, 158] sont introduites dans la partie III.

La partie IV présente l'étude de terrain relative au transfert de la matière en suspension dans l'estuaire du grand Rhône. Dans cette partie, le modèle cinétique est utilisé pour aider à l'interprétation des données. La simplification du système naturel au travers de systèmes pilotes permet de s'affranchir de la variabilité trop importante du milieu naturel tout en permettant d'appréhender les conditions hydrodynamiques particulières des estuaires stratifiés. Cet aspect fait l'objet de la partie V qui introduit le travail pilote mené conjointement au CEREGE et au LEMTA pour étudier la relation entre l'hydrodynamique des écoulements stratifiés et l'agrégation.

Partie I  
Le processus d'agrégation



Certaines solutions contiennent des particules dispersées stables, c'est à dire qui ne décantent pas, même au bout de temps très longs. La stabilité de ces particules en suspension dépend de leur nature et des propriétés physico-chimiques du solvant. Si la solution subit des modifications de ses caractéristiques physico-chimiques, il peut arriver que les particules soient déstabilisées. Celles-ci se collent alors les unes aux autres et forment des amas qui sont ensuite éliminés de la solution par gravité. Dans ce type de processus, il est intéressant de comprendre :

- Quelles sont les conditions physico-chimiques qui conduisent à la déstabilisation des particules ?
- Comment vont s'assembler les amas et quelle est l'influence de la géométrie de cet assemblage sur leur propriétés ?
- À quelle vitesse la réaction va-t-elle se produire ?

Cette partie ne constitue pas un exposé exhaustif des connaissances dans le domaine de l'agrégation. On présente seulement certaines notions qui permettent de répondre aux trois questions précédentes. Les notions abordées ou les équations présentées sont illustrées d'exemples. Le chapitre 1 concerne les conditions de stabilité des particules, le chapitre 2 traite de la structure des agrégats et le chapitre 3 aborde l'aspect cinétique de la réaction d'agrégation.



# Chapitre 1

## Les conditions de stabilité

Pour comprendre la formation des agrégats, il est important de savoir dans quelle mesure des particules initialement dispersées ont la possibilité de se coller les unes aux autres. Pour cela, la première étape consiste à connaître les diverses forces qui s'exercent sur les particules lorsqu'elles se rapprochent. Parmi l'ensemble de ces forces, on distingue deux catégories principales qui sont, les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. Ces deux types de forces sont toujours à considérer dans un système liquide solide et font l'objet des chapitres 1.1 et 1.2. D'autres types de forces qui n'existent que dans certaines conditions ou qui sont de moindre importance pour la compréhension de la stabilité sont traitées au chapitre 1.3. Finalement, la combinaison de ces forces permet de prédire les conditions de stabilité comme exposé au chapitre 1.4.

### 1.1 Les forces de van der Waals

#### 1.1.1 Théorie

En voulant expliquer pourquoi les gaz ne suivent pas la loi générale des gaz parfaits, le physicien néerlandais J.D. van der Waals a pris en compte l'effet des forces attractives inter atomiques. Il aboutit à l'équation d'état des gaz et des liquides suivante :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.1)$$

ou  $P$  est la pression,  $V$  le volume,  $T$  la température,  $n$  le nombre de molécules dans le volume  $V$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits. Le terme  $b$  est introduit pour tenir compte du volume des molécules. Le terme  $\frac{an^2}{V^2}$  est ajouté à la pression pour prendre en compte les forces attractives intermoléculaires connues maintenant sous le nom de *forces de van der Waals*. Le terme est au pluriel car il s'agit d'un ensemble de forces.

Les forces d'attractions intermoléculaires résultent des interactions entre dipôles permanents ou induits. On peut distinguer trois différents types de forces :

- les forces d'induction ou forces de Debye-van der Waals,
- les forces d'orientation ou force de Keesom-van der Waals,
- les forces de dispersion ou force de London-van der Waals.

Les forces d'orientation et d'induction agissent entre molécules, dont au moins une est polaire. Elles sont d'origine électrostatique. Les forces de dispersion sont d'origine purement quantique. Elles agissent indépendamment de la polarité des molécules. Toutes ces énergies présentent une décroissance avec la distance selon une puissance inverse de six. Plus récemment, McLachlan [108, 109] a présenté une théorie généralisée qui permet de réunir les termes de dispersion, d'orientation et d'induction en une seule équation. Néanmoins, l'énergie d'interaction est toujours de la forme de l'équation (1.2).

On peut écrire dans le cas de deux atomes :

$$W(r) = \frac{-C}{r^6} \quad (1.2)$$

$$= - \left( \frac{C_{ind} + C_{orient} + C_{disp}}{r^6} \right) \quad (1.3)$$

$$= - \left[ (u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}) + \frac{u_1^2 u_2^2}{3kT} + \frac{3\alpha_{01} \alpha_{02} h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right] / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (1.4)$$

où  $u$  est le moment dipolaire ( $C.m$ ),  $\alpha$  est la polarisabilité ( $C^2.m^2.J^{-1}$ ),  $\nu$  est la fréquence ( $Hz$ ),  $k$  est la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique dans le vide ( $C^2.J^{-1}.m^{-1}$ ) et  $T$  est la température ( $K$ ).

Les énergies de London-van der Waals ne présentent une décroissance en  $\frac{1}{r^6}$  que pour des distances de séparation inter atomique faibles. En fait, lorsque deux atomes sont suffisamment éloignés, le temps mis par le champ électrique du premier atome pour atteindre le second et revenir devient comparable à la période de fluctuation du dipôle instantané. Lorsque cela se produit, la décroissance de l'énergie de dissipation suit une loi en  $\frac{1}{r^7}$ . Ce phénomène est appelé *effet de retardement*.

Lorsque l'on s'intéresse aux forces d'attraction de van der Waals entre deux objets comportant de nombreuses molécules, on peut tout d'abord faire l'hypothèse que les énergies d'interactions de chaque atome constituant les objets ( $W(r) = \frac{-C}{r^6}$ ) sont additives et non-retardées. Dans ce cas, on peut intégrer l'énergie de chaque atome d'un objet avec tous les atomes de l'autre objet et obtenir ainsi le potentiel d'attraction des deux surfaces. Cette approche est connue sous le nom de théorie de Hamaker-de Boer. En introduisant la constante de Hamaker (1.5), on peut présenter les énergies d'interaction pour différentes géométries classiques dans le vide [73, 22, 38, 37]

$$A_{12} = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (1.5)$$

où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les objets 1 et 2 et  $C$  est le coefficient de l'équation (1.2).

Pour deux sphères de constante de Hamaker  $A_{12}$ , de rayon  $R_1$  et  $R_2$ , dont les surfaces sont séparées d'une distance  $D$ , on a :

$$\begin{aligned} W(D) = & \frac{-A_{12}}{6} \left[ \frac{2R_1 R_2}{D^2 + 2R_1 D + 2R_2 D} \right. \\ & + \frac{2R_1 R_2}{D^2 + 2R_1 D + 2R_2 D + 4R_1 R_2} \\ & \left. + \ln \left( \frac{D^2 + 2R_1 D + 2R_2 D}{D^2 + 2R_1 D + 2R_2 D + 4R_1 R_2} \right) \right] \quad (1.6) \end{aligned}$$

Pour une sphère de rayon  $R$  à une distance  $D$  d'un plan semi-infini, on obtient :

$$W(D) = \frac{-A_{12}}{6} \left[ \frac{R}{D} + \frac{R}{D+2R} + \ln \left( \frac{D}{D+2R} \right) \right] \quad (1.7)$$

L'énergie d'interaction par unité de surface pour deux plaques d'épaisseur  $\delta$  séparées d'une distance  $D$  s'écrit :

$$W(D) = \frac{-A_{12}}{12\pi} \left[ \frac{1}{D^2} + \frac{1}{(D+2\delta)^2} - \frac{2}{(D+\delta)^2} \right] \quad (1.8)$$

Ces équations sont valables pour une interaction dans le vide. Dans le cas où les objets interagiraient au sein d'un milieu, il faut remplacer  $A_{12}$  par  $A_{12(3)}$  pour les matériaux 1 et 2 dans un milieu 3. On obtient la valeur de la constante de Hamaker  $A_{12(3)}$  grâce à l'équation (1.5) en utilisant la formule suivante :

$$A_{12(3)} = A_{12} - A_{13} - A_{23} + A_{33} \quad (1.9)$$

L'hypothèse d'additivité par simple paire et la définition de la constante de Hamaker (1.5) qui sous-tendent aux équations précédentes ne tiennent pas compte de l'influence des atomes voisins sur l'interaction entre une paire atomique donnée. Si l'on peut faire cette hypothèse pour des gaz, ce n'est pas le cas des solides ou des liquides. Ce problème est complètement contourné par la théorie de Lifshitz [102]. Dans cette théorie, les objets sont appréhendés comme des milieux continus, caractérisés par leurs propriétés intrinsèques comme la constante diélectrique ou l'indice de réfraction. Néanmoins, cette approche est difficilement utilisable à cause de la connaissance approfondie des matériaux qu'elle requiert.

La théorie de Hamaker-de Boer permet de calculer les énergies d'interaction avec une précision de 10-30% [104], de plus, dans la limite des distances courtes ou grandes, elle prédit correctement les allures des énergies. Finalement, la simplicité de la théorie de Hamaker-de Boer en fait une alternative séduisante. Ceci est d'autant plus vrai qu'il subsiste généralement de nombreuses incertitudes dans le cas de systèmes réels (état de surface, forme des objets...). Dans ce cas, l'utilisation de théories beaucoup plus complexes n'est donc pas justifiée.

### 1.1.2 Exemples

Les constantes de Hamaker de la plupart des phases condensées dans le vide sont comprises entre 10 et 100  $kT$ . Par exemple, l'eau a une constante  $C = 140 \cdot 10^{-79} \text{ Jm}^6$  et une densité atomique de  $\rho = 3.3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  d'où

$$A = \pi^2 * 140 \cdot 10^{-79} * (3.3 \cdot 10^{28})^2 \simeq 1.5 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.10)$$

ce qui correspond à environ  $36kT$  à  $20^\circ \text{C}$ . La présence d'un solvant diminue généralement les valeurs de constantes de Hamaker calculées avec les équations (1.5) et (1.9). Elles sont typiquement de l'ordre de 0.5-50  $kT$ . Des équations précédentes, il ressort que les énergies d'interaction dépendent de la nature des matériaux au travers de la constante de Hamaker et de la géométrie des particules. Pour une géométrie donnée, la nature des particules joue un rôle important sur l'allure des énergies d'attraction comme le montre la figure 1.1.

De la même façon, pour un matériau donné, la géométrie des objets en interaction contrôle aussi l'énergie d'attraction. La figure 1.2 montre l'énergie attractive pour

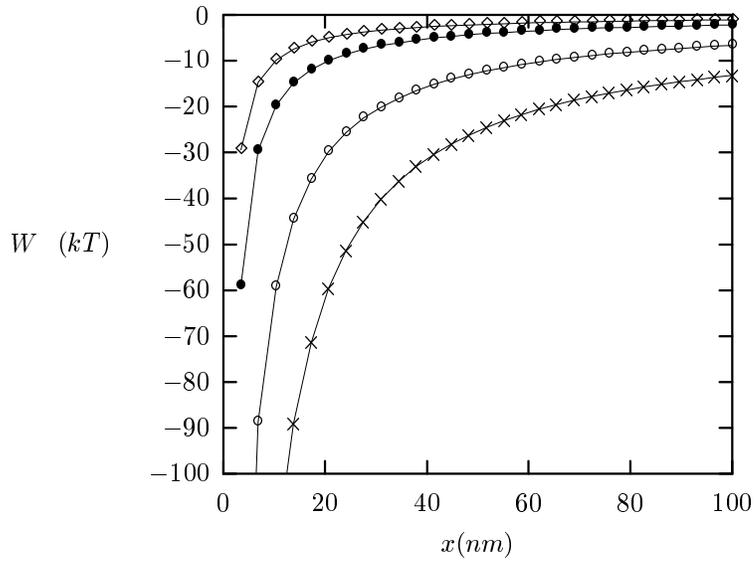


FIG. 1.1 – Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie attractive de deux sphères de rayon  $1 \mu m$ . ( $\diamond$ )  $A = 5 \cdot 10^{-21} J$ , ( $\bullet$ )  $A = 1 \cdot 10^{-20} J$ , ( $\circ$ )  $A = 3 \cdot 10^{-20} J$  et ( $\times$ )  $A = 6 \cdot 10^{-20} J$

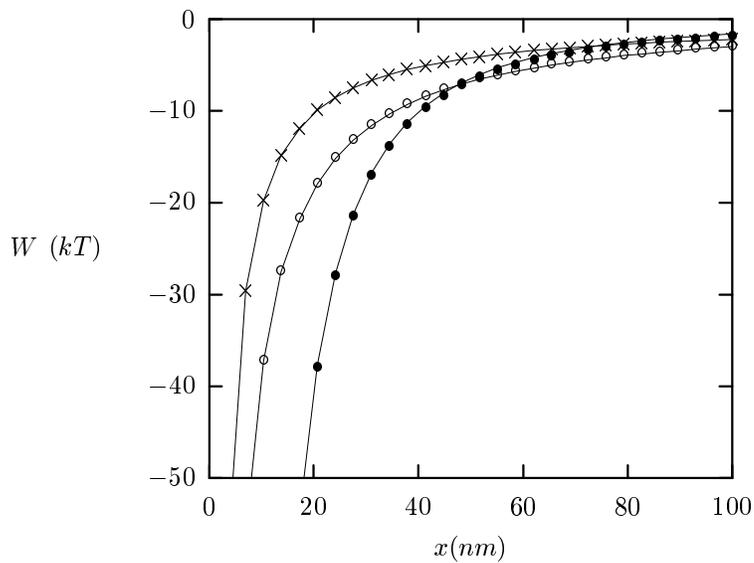


FIG. 1.2 – Énergies attractives pour: deux sphères de  $1 \mu m$  ( $\times$ ), une sphère de  $1 \mu m$  et un plan ( $\circ$ ) et deux plans semi-infinis (surface de  $0.5 \mu m^2$ ) ( $\bullet$ ), de même constante de Hamaker ( $A = 1.10^{-20} J$ )

des objets de diverses formes ayant la même constante de Hamaker. L'allure des profils d'énergie d'attraction de van der Waals est très sensible à la nature et à la géométrie du système considéré. Une erreur sur la taille ou la forme des particules primaires ou encore une mauvaise estimation de la constante de Hamaker aboutit à de très fortes erreurs sur l'estimation des énergies d'attraction de van der Waals.

## 1.2 Les forces électrostatiques

### 1.2.1 Origine de la charge de surface : la double couche

Une surface minérale ou organique dans un milieu polaire présente généralement une charge de surface. Cette charge peut avoir diverses origines :

- elle peut provenir de l'ionisation de groupements de surface (carboxyle, sulfate, silanol...),
- elle peut être liée à l'adsorption d'ions ou de polyions sur la surface,
- elle peut être due à des remplacements ioniques isomorphiques comme dans le cas des argiles<sup>1</sup>.

Quelle que soit l'origine de la charge de surface, celle-ci est compensée pour respecter l'électro-neutralité de la solution. On observe une accumulation de charges de signe opposé (contre-ions) et une déplétion de charges de même signe (co-ions) près de la surface. Loin de l'interface solide solution, la solution reste homogène. La figure 1.3 (p.: 19) illustre ce phénomène.

### 1.2.2 Surface chargée dans un électrolyte

La description des propriétés électrostatiques de la double couche est possible en combinant l'équation de Boltzmann et l'équation de Poisson.

L'équation de Boltzmann relie la distribution des ions  $i$  à une distance  $x$  d'une surface chargée au profil de potentiel électrostatique selon :

$$\rho_{xi} = \rho_{\infty i} \exp\left(-\frac{z_i e \psi_x}{kT}\right) \quad (1.11)$$

Ainsi, pour décrire la répartition des co-ions et des contre-ions par rapport à une surface chargée, il suffit de connaître l'évolution du potentiel  $\psi_x$  en fonction de  $x$ . L'équation de Poisson donne l'excès net de charge à une distance  $x$  d'une surface chargée par :

$$\sum_i z_i e \rho_{xi} = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

avec  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  les constantes diélectriques dans le milieu (eau) et dans le vide respectivement.

Il est possible de relier la densité de charge et le gradient de potentiel à distance  $x$  de la surface en combinant les équations (1.11) et (1.12) :

$$\sum_i \rho_{xi} = \sum_i \rho_{\infty i} + \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_x^2 \quad (1.13)$$

---

1. Par exemple, des ions  $Si^{4+}$  peuvent être substitués par des ions  $Al^{3+}$ . Cette substitution crée un excès de charges négatives.

En surface on a :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.14)$$

Ainsi, en combinant l'équation (1.14) et l'équation (1.13), on obtient l'équation de Grahame :

$$\sigma^2 = 2\epsilon\epsilon_0 kT \left( \sum_i \rho_{0i} - \sum_i \rho_{\infty i} \right) \quad (1.15)$$

Dans le cas limite des faibles potentiels ( $\psi_0 < 25mV$ ), l'équation (1.15) permet de relier la densité de charge de surface  $\sigma$  avec le potentiel de surface  $\psi_0$ .

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (1.16)$$

ou  $\kappa$  est la constante de Debye :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}} \quad (1.17)$$

D'autre part, en dérivant l'équation (1.13) dans le cas d'un électrolyte 1:1, on obtient :

$$\psi_x = \frac{2kT}{e} \log \left( \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right) \simeq \frac{4kT}{e} \gamma \exp(-\kappa x) \quad (1.18)$$

avec

$$\gamma = \tanh \left( \frac{e\psi_0}{4kT} \right) \quad (1.19)$$

Dans le cas limite des forts potentiels  $\psi_0$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ . Par contre, pour les faibles potentiels de surface, l'équation (1.18) devient :

$$\psi_x \simeq \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.20)$$

Le cas limite des faibles potentiels de surface est intéressant car l'équation (1.20) reste valable pour les électrolytes asymétriques. Cette équation est connue sous le nom d'équation de Debye-Hückel. D'après l'équation (1.20), on constate que plus  $\kappa$  est grand ( ou plus  $\kappa^{-1}$  est petit), plus le potentiel  $\psi(x)$  décroît rapidement. La constante  $\kappa^{-1}$  a la dimension d'une distance, elle est appelée longueur de Debye-Hückel. Elle est caractéristique de l'extension spatiale des effets électrostatiques produits par la surface chargée.

La figure 1.3 présente la répartition des co-ions et des contre-ions au droit d'une surface chargée. Les profils ont été calculés à l'aide des équations (1.11) et (1.20) avec une concentration en électrolyte 1:1  $C_\infty = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ , un potentiel de surface  $\psi_0 = 25mV$  et une distance de Debye de  $\kappa^{-1} = 3.5 \text{ nm}$ .

## 1.2.3 Potentiels et forces électrostatiques

### 1.2.3.1 Cas des grandes distances

Dans le cas d'un électrolyte 1:1 et pour deux surfaces chargées séparées d'une distance au moins égale à  $\kappa^{-1}$ , on peut écrire la pression d'interaction comme suit :

$$P = kT\rho_\infty \left[ \left( \exp \left( -\frac{e\psi_m}{kT} \right) - 1 \right) + \left( \exp \left( \frac{e\psi_m}{kT} \right) - 1 \right) \right] \simeq \frac{e^2 \psi_m^2 \rho_\infty}{kT} \quad (1.21)$$

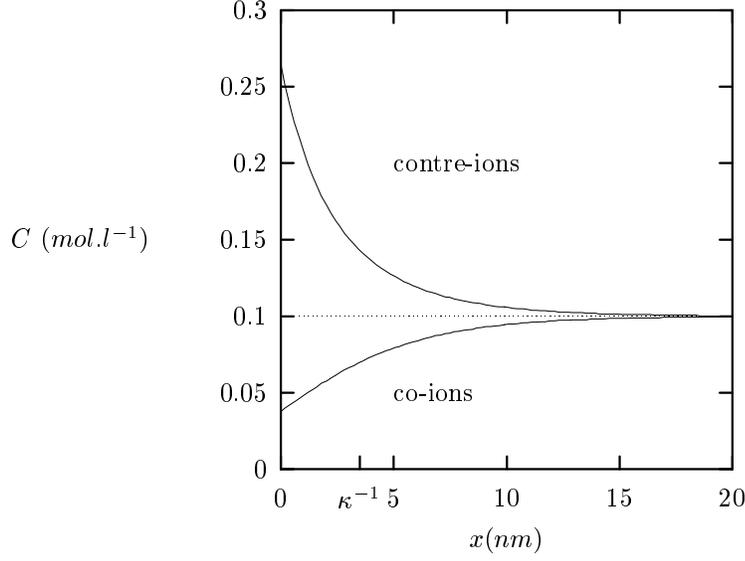


FIG. 1.3 – Allure de la répartition des contre-ions et des co-ions au droit d'une surface chargée ( $C_\infty = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\psi_0 = 25 \text{ mV}$ ,  $\kappa^{-1} = 3.5 \text{ nm}$ )

Cette expression est valable uniquement si l'on suppose  $\psi_m$  petit. Par contre, si l'on considère que  $\psi_m$  est la somme des  $\psi_x$  pour  $x = \frac{D}{2}$ , c'est à dire, d'après l'équation (1.18)

$$\psi_m \simeq \frac{8kT\gamma}{e} \exp\left(-\frac{\kappa D}{2}\right) \quad (1.22)$$

alors, d'après l'équation (1.21), on obtient :

$$P = 64kT\rho_\infty\gamma^2 \exp(-\kappa D) \quad (1.23)$$

avec

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \quad (1.24)$$

L'énergie d'interaction est obtenue par intégration selon  $D$  :

$$W(D) = \frac{64kT\rho_\infty\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa D) \quad (1.25)$$

En utilisant l'approximation de Derjaguin [38], il est possible d'aboutir au même résultat pour deux sphères de rayon  $R$  :

$$W(D) = \frac{64kTR\rho_\infty\gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa D) \quad (1.26)$$

Dans le cas limite des faibles potentiels  $\psi_0 < 25 \text{ mV}$ ,  $\sigma$  et  $\psi_0$  sont reliés par  $\sigma = \epsilon\epsilon_0\kappa\psi_0$ . On obtient alors, après simplification, pour deux surfaces :

$$P \simeq \frac{2\sigma^2 \exp(-\kappa D)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.27)$$

et

$$W \simeq \frac{2\sigma^2 \exp(-\kappa D)}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \quad (1.28)$$

et pour deux sphères de rayon  $R$  :

$$F \simeq \frac{2\pi R\sigma^2 \exp(-\kappa D)}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \quad (1.29)$$

et

$$W \simeq \frac{2\pi R\sigma^2 \exp(-\kappa D)}{\kappa^2 \epsilon \epsilon_0} \quad (1.30)$$

Ces quatre dernières équations sont intéressantes car, tant que les potentiels sont faibles, elles restent valables pour des électrolytes asymétriques.

### 1.2.3.2 Cas des petites distances

Pour des distances de séparation plus petites que  $\kappa^{-1}$ , il faut résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann de manière numérique car il n'existe pas de solutions simples. De plus, lorsque les distances de séparation deviennent courtes, il est probable que les objets ont une influence mutuelle sur leurs propriétés de surface. Par exemple, certains ions peuvent s'adsorber à la surface des objets réduisant ainsi la charge au cours de l'approche. On distingue trois cas de figure :

- les particules conservent une charge constante [172],
- les particules conservent un potentiel constant [77],
- les particules subissent un phénomène de régulation.

La régulation est le résultat d'une ionisation chimique partielle des groupes de surface, maintenant ainsi une relation déterminée entre le potentiel et la charge de surface [125]. Dans ces trois cas, le potentiel et la force attractive entre deux sphères de rayon  $R$  peuvent s'écrire :

$$W = \frac{\epsilon \epsilon_0 \psi_0^2}{2\nu} \ln(1 + \nu \exp(-\kappa D)) \quad (1.31)$$

$$F = \frac{\epsilon \epsilon_0 \psi_0^2 \kappa R \exp(-\kappa D)}{2(1 + \nu \exp(-\kappa D))} \quad (1.32)$$

Dans les équations ci-dessus,  $\psi_0$  est le potentiel de surface de la particule isolée. La valeur du coefficient  $\nu$  dépend du mode d'approche, on a :

$$\nu = \begin{cases} 1 & \text{Cas du potentiel constant} \\ -1 & \text{Cas de la charge constante} \\ \frac{\frac{RK_2}{\epsilon \epsilon_0} - \kappa R}{\frac{RK_2}{\epsilon \epsilon_0} + \kappa R} & \text{Cas de la régulation} \end{cases} \quad (1.33)$$

Dans le cas d'un phénomène de régulation, Carnie et Chan [27] ont relié la densité de charge de surface au potentiel de surface par une relation linéaire :

$$\sigma = K_1 - K_2 \psi \quad (1.34)$$

Le coefficient  $K_2$  est positif et caractérise la capacité du système à maintenir une charge constante. Si  $K_2$  tend vers 0, on retrouve le résultat de la charge constante tandis que si  $K_2$  tend vers  $+\infty$ , on se place dans le cas du potentiel constant.

Finalement le paramètre  $K_2$  est difficilement accessible. Il est donc délicat de prévoir le comportement du système pour les courtes distances d'approche. En général, le potentiel d'interaction est compris entre les deux cas limites, avec comme limite haute la charge constante et comme limite basse le potentiel constant.

## 1.3 Les autres forces

### 1.3.1 Les forces de proximité

À des distances d'approche très faibles<sup>2</sup>, les couches électroniques des atomes commencent à interagir. Cette interaction explique la non-pénétration des molécules. C'est elle qui détermine la distance maximum d'approche.

Les forces répulsives de proximité sont très importantes à des distances de l'ordre de l'Å, et totalement négligeables pour des distances plus importantes. Diverses expressions sont proposées pour représenter cette énergie d'interaction. Par exemple, l'énergie de sphère dure ("hard sphere potential")

$$W(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad n = \infty \quad (1.35)$$

Dans ce cas  $W(r)$  est égal à 0 si  $r > \sigma$  et  $W(r) = \infty$  si  $r < \sigma$  où  $\sigma$  est le rayon atomique.

Une certaine compressibilité des couches atomiques peut être introduite en utilisant une valeur entière pour le paramètre  $n$  dans l'équation (1.35). Ce sont typiquement des valeurs comprises entre 9 et 16.

### 1.3.2 Les forces de solvatation

Le solvant ne peut plus être considéré comme un milieu continu à des distances d'approche très courtes. En effet, lorsque la distance entre deux surfaces devient comparable à la taille des molécules de solvant, on observe que l'énergie de répulsion est une fonction oscillante amortie dont la période est de l'ordre du diamètre de la molécule du solvant [80, 130].

### 1.3.3 Forces liées à des macromolécules adsorbées

Dans tous les cas précédents, l'interface est considérée comme étant parfaitement lisse. Cette hypothèse est souvent fautive. C'est notamment le cas lorsque des macromolécules sont adsorbées en surface. Dans ce cas, l'interface n'est plus une surface nette mais plutôt une interface diffuse. Les macromolécules adsorbées en un ou plusieurs points de la surface, présentent une agitation thermique sur le reste de la chaîne. Ce sont donc les propriétés des macromolécules et du solvant qui vont contrôler l'épaisseur de la couche diffuse de surface.

Les interactions entre surfaces diffuses de macromolécules sont complexes. Elles peuvent donner lieu aussi bien à des forces répulsives qu'à des forces attractives. Les forces répulsives liées à la présence de macromolécules adsorbées sont les forces de recouvrement et les forces stériques. Cela est lié au fait que lorsque deux surfaces se rapprochent suffisamment pour que les couches de polymères soient en contact, tout futur rapprochement nécessite soit l'interpénétration des couches soit la compression des couches. Les forces d'attraction sont les forces intersegments, le pontage et les forces de déplétion. Elles résultent d'une affinité des polymères entre eux ou des polymères pour le solvant.

---

<sup>2</sup>. distance de l'ordre de l'Å

## 1.4 La théorie DLVO

### 1.4.1 Principe

La théorie DLVO<sup>3</sup> vise à estimer l'énergie totale d'interaction entre les particules. Deux hypothèses simplificatrices sont à la base de cette théorie :

- seules les forces d'attraction de van des Waals et les forces répulsives électrostatiques sont considérées,
- les forces électrostatiques et de van der Waals sont supposées additives.

Les forces présentées dans le chapitre 1.3 ne sont pas prises en compte dans cette théorie. Elles sont d'ailleurs parfois regroupées sous le nom de *forces non DLVO*. Ainsi, en utilisant les équations des chapitres (1.2) et (1.1), il est possible de calculer l'énergie totale d'interaction entre deux particules dans le cadre des hypothèses de la théorie DLVO (cf. chapitre 1.4.3).

Les profils d'énergie attractive de van der Waals et répulsives électrostatiques ont des allures très différentes. Les forces de van der Waals présentent une décroissance avec la distance de la forme  $W(D) = -\frac{C}{D^n}$  ou  $n$  dépend de la géométrie. Par contre, les forces électrostatiques augmentent moins vite, et atteignent une valeur constante lorsque  $D \rightarrow 0$ . L'allure différente des profils d'énergie induit une dominance des forces de van der Waals aux courtes et aux grandes distances. De ce fait, la courbe d'énergie d'interaction totale présente généralement deux zones attractives qui entourent une zone répulsive où les forces électrostatiques dominent. Pour les zones attractives, on parle de minimum primaire aux courtes distances et de minimum secondaire aux grandes distances. La zone répulsive est appelé barrière d'énergie.

Les forces de van der Waals dépendent peu des conditions physico-chimiques du solvant. Par contre, les forces électrostatiques de répulsion sont très sensibles aux variations de la physico-chimie du milieu. En effet, la physico-chimie du solvant a une influence directe sur la charge de surface des particules. Étant donné que seules les forces de répulsion électrostatiques sont influencées par les variations du milieu, la zone de répulsion va aussi en dépendre directement. Au fur et à mesure que la charge de surface ou que la portée des forces électrostatiques diminue, la valeur du maximum de répulsion devient de plus en plus faible. Lorsque celui-ci passe en dessous de 0 pour une certaine concentration en électrolyte<sup>4</sup>, les particules coagulent rapidement. En fait, leur cinétique de coagulation ne dépend plus que de la fréquence à laquelle elles se rencontrent.

### 1.4.2 Confrontation à l'expérience et limite de la théorie

Lorsque les hypothèses de la théorie DLVO sont valables, les énergies d'interaction totale prédites par les calculs sont en très bon accord avec les mesures expérimentales ([83] et références dans cet ouvrage). Mais dans de nombreux cas, la DLVO ne décrit pas correctement les énergies d'interaction.

Ainsi, de très faibles écarts par rapport aux conditions de validité des équations

---

3. DLVO vient du nom des auteurs qui ont introduit cette théorie Derjaguin, Landau et Verwey, Overbeck.

4. La concentration pour laquelle la barrière énergétique de répulsion devient nulle est appelée ccc (concentration critique de coagulation).

décrivant les forces de van der Waals ou les forces électrostatiques entraînent des erreurs importantes. Dans ces cas, il est nécessaire d'utiliser des expressions affinées des forces. Par exemple, si la surface des particules est rugueuse, les forces de van der Waals ne seront pas correctement décrites par les expressions classiques présentées ici. Les travaux de Waltz et col. [152, 168] permettent d'affiner les calculs des forces attractives entre particules rugueuses.

D'autre part, lorsque des forces *non-DLVO* (hydrophobicité, polymères ...) entrent en jeu, celles-ci peuvent être dominantes dans le profil de potentiel d'interaction totale. Par exemple, la présence de bulles de gaz adsorbées en surface des particules peut complètement dominer les profils d'énergie interaction totale [34].

Finalement, la théorie DLVO repose sur des équations dont les domaines de validité sont relativement restreints. En effet, les expressions qui décrivent les différents potentiels d'interaction reposent sur des hypothèses fortes (Charge de surface diffuse, surface lisse, géométrie connue, charges ponctuelles ...). De plus, le calcul des potentiels attractif et répulsif est extrêmement sensible aux paramètres utilisés. De faibles variations sur la constante de Hamaker  $A$  ou sur le potentiel de surface  $\psi_0$  changent fortement les résultats. Cela rend les prédictions d'autant plus délicates que ces paramètres ne sont pas aisés à déterminer et qu'il existe souvent une marge d'erreur importante sur leur valeur. D'autre part, de nombreuses autres forces sont susceptibles d'intervenir. Ces forces, parfois appelées forces non-DLVO, sont plus délicates à prendre en compte.

### 1.4.3 Exemples

Prenons le cas "simple" d'une suspension de billes de latex de  $0.8 \mu m$  de diamètre dans une solution aqueuse contenant du  $CaCl_2$  à une concentration de  $C = 2 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ . La constante de Hamaker du polystyrène dans l'eau est comprise entre  $A = 3.5 \cdot 10^{-21}$  et  $1.3 \cdot 10^{-20} J$ . Dans le cas de deux sphères identiques de rayon  $r_0$ , l'équation (1.6) s'écrit :

$$W(D) = \frac{-A}{6} \left[ \frac{2r_0^2}{D^2 + 4r_0D} + \frac{2r_0^2}{D^2 + 4r_0D + 4r_0^2} + \ln \left( \frac{D^2 + 4r_0D}{D^2 + 4r_0D + 4r_0^2} \right) \right] \quad (1.36)$$

On calcule la constante de Debye avec l'équation (1.17). Dans ce cas, à  $20^\circ C$ ,  $\kappa^{-1}$  est égal à  $3.9 nm$ . Le potentiel de surface est difficile à estimer, il dépend beaucoup des conditions de pH et de la nature des groupements de surface du latex. A pH 7, dans une solution de  $CaCl_2$  à  $2 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ , on peut raisonnablement estimer que le potentiel de surface  $\psi_0$  est compris entre 50 et 75 mV. La figure (1.4) présente la gamme de potentiel total obtenue si on utilise l'équation (1.31) avec  $\nu = 1$  pour les deux bornes de potentiels de surface et que l'on combine le résultat obtenu avec le potentiel d'attraction calculé pour la valeur de A la plus faible. Selon le choix de potentiel de surface, le résultat du calcul est très différent. On passe d'un cas où il existe une forte barrière de répulsion pour  $\psi_0 = 75 mV$ , à un cas où il n'y a plus aucune répulsion entre les particules pour  $\psi_0 = 50 mV$ . Le calcul est très sensible aux paramètres utilisés. Ici, en l'occurrence, vu les incertitudes sur la valeur du potentiel

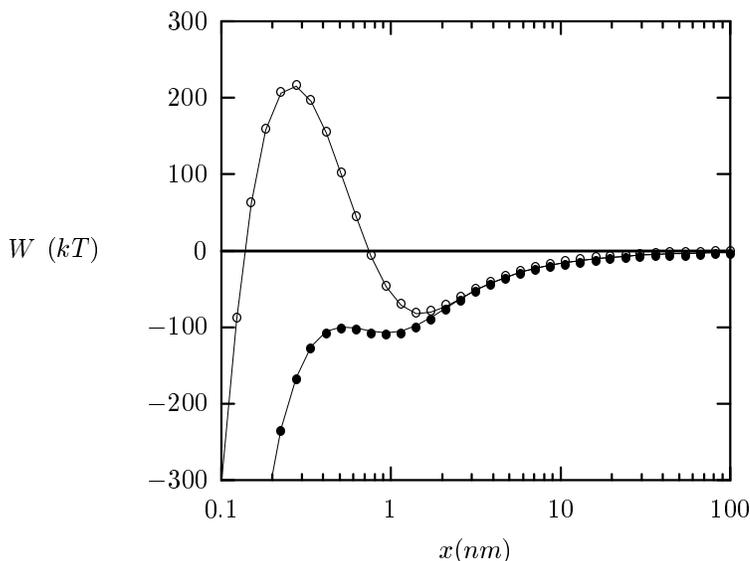


FIG. 1.4 – Gamme de potentiel total pour deux sphères de rayon  $0.4 \mu\text{m}$  et de constante de Hamaker  $3.5 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  avec un potentiel de surface compris entre  $50 \text{ (}\bullet\text{)}$  et  $75 \text{ mV (}\circ\text{)}$

de surface, il n'est pas possible de prédire s'il y aura ou non répulsion entre les particules. Il serait nécessaire de mieux caractériser leurs propriétés de surface pour être sûr de la présence ou de l'absence de répulsion. Lorsque la théorie DLVO est utilisée comme un outil pour estimer les conditions de stabilité d'un système mal caractérisé, de très grandes incertitudes sont rapidement rencontrées.

## 1.4.4 Concentration Critique de Coagulation (ccc) et conditions de stabilité

### 1.4.4.1 Généralités

Lors d'un processus d'agrégation, deux conditions sont requises :

- il faut que les particules s'entrechoquent,
- il faut qu'elles puissent rester collées.

La première condition nécessite que les particules soient mises en mouvement les unes par rapport aux autres. Pour que la deuxième condition soit remplie, il faut qu'à l'occasion d'un choc, il existe une certaine affinité entre les particules.

Nous avons vu que lorsque deux particules se rapprochent, il existe un potentiel d'interaction total entre les deux surfaces. L'allure de ce potentiel d'interaction dépend de la nature des particules et des conditions physico-chimiques du solvant. Toutefois, on peut toujours distinguer deux cas :

- il n'y a pas de répulsion entre les particules.
- il existe une barrière de répulsion.

On se trouve dans le premier cas lorsque la force ionique du solvant est supérieure à la ccc. Dans ce cas, la deuxième condition d'agrégation (le collage) est toujours remplie. L'agrégation ne dépend donc plus que de la fréquence à laquelle les

particules se rencontrent. Il est donc intéressant de pouvoir estimer la ccc pour un système particulier et de prévoir son évolution avec les caractéristiques des particules et du solvant.

Par contre, lorsqu'il existe une barrière d'énergie répulsive entre les particules, les chocs ne vont pas toujours être efficaces. L'efficacité ou la probabilité qu'un choc soit efficace dépend de l'énergie cinétique moyenne des particules comparée à la hauteur de la barrière de répulsion. Dans ce cas, il faut estimer la probabilité de chocs efficaces en combinant les caractéristiques de l'agitation du milieu avec le profil d'énergie totale.

#### 1.4.4.2 La ccc

La concentration critique de coagulation est définie comme la concentration en électrolyte pour laquelle le maximum de répulsion s'annule. En pratique, il faut calculer cette concentration en utilisant les équations des chapitres précédents et la théorie DLVO. Par exemple, pour deux sphères identiques à courtes distances d'approches avec une répulsion électrostatique à potentiel constant, on a :

$$W(D) = \frac{64kTr_0\rho_\infty\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa D) - \frac{Ar_0}{6D} \quad (1.37)$$

La ccc est la concentration  $\rho_\infty$  pour laquelle on a à la fois  $W(D) = 0$  et  $\frac{dW}{dD} = 0$ . Sa valeur absolue dépend des équations utilisées et des différents paramètres. Toutefois, après transformation, on peut montrer que [83]:

$$\rho_\infty(ccc) \propto \frac{1}{z^6} \quad (1.38)$$

L'équation (1.38) est connue sous le nom de règle de *Shultz-Hardy*, elle permet de conclure que si la concentration critique dans un électrolyte 1:1 est de 1M pour un système donné, alors elle sera de  $\frac{1}{64}M$  avec un électrolyte 2:2 et de  $\frac{1}{729}M$  avec un électrolyte 3:3.

#### 1.4.4.3 Probabilité de chocs efficaces

On définit le terme  $\mathcal{W}$ , facteur de stabilité, comme le rapport du nombre de chocs efficaces lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion sur le nombre de chocs efficaces en présence d'une barrière d'énergie de répulsion. La probabilité de chocs efficaces est l'inverse du facteur de stabilité.

$$\mathcal{W} = \frac{\text{chocs efficaces sans barrière énergétique}}{\text{chocs efficaces avec barrière énergétique}} \quad (1.39)$$

$$\alpha = \frac{1}{\mathcal{W}} \quad (1.40)$$

Le calcul de  $\mathcal{W}$  dépend de la comparaison du profil d'énergie d'interaction avec l'énergie cinétique des particules. Dans certain cas, on peut dériver des expressions de  $\mathcal{W}$ . Par exemple, dans le cas de particules sujettes au mouvement Brownien, Fuch [58] a calculé

$$\mathcal{W} = 2 \int_0^\infty \frac{\exp\left(\frac{\Phi_t}{kT}\right)}{(u+2)^2} du \quad (1.41)$$

avec  $u = \frac{2d}{a_i + a_j}$  où  $d$  est la distance de séparation,  $a_i$  et  $a_j$  sont les rayons respectifs des particules.

Cette expression peut être approximée par [135]

$$\mathcal{W} = \frac{1}{\kappa(a_i + a_j)} \exp\left(\frac{\Phi_{max}}{kT}\right) \quad (1.42)$$

où  $\kappa$  est la constante de Debye et  $\Phi_{max}$  est la valeur du maximum du potentiel répulsif.

Le concept adopté par Fuch ne permet pas d'établir des relations reliant le potentiel d'interaction et les conditions du milieu pour des collisions "non-Browniennes". Par exemple, des particules de plusieurs  $\mu m$  peuvent être extrêmement stables au repos et s'agréger rapidement si on les agite fortement [178]. Lorsque le mécanisme de collision dominant est lié à l'agitation, il faut considérer le mouvement relatif des particules les unes par rapport aux autres. Les incertitudes liées à la fois à l'estimation de l'importance de la barrière d'énergie et à la détermination des énergies cinétiques des particules en solution font qu'en général (cf. chapitre 3), le paramètre  $\alpha$  est un paramètre d'ajustement dans les modèles cinétiques.

## 1.5 Bilan

La théorie DLVO constitue un outil pour estimer la stabilité d'un système de particules dispersées. Dans la limite de ses conditions de validité, la théorie DLVO donne des résultats en très bon accord avec les mesures expérimentales. Par contre, elle nécessite que le système pour lequel on cherche à établir les conditions de stabilité soit extrêmement bien caractérisé. En effet, les équations qui régissent les forces interparticulaires sont très sensibles aux paramètres qui décrivent le système. Lorsque l'on étudie un système aquatique naturel, les particules qu'il contient sont généralement très hétérogènes. Leur forme et leur nature sont souvent mal caractérisées. Il en résulte que la théorie DLVO est un outil applicable pour déterminer de grandes gammes de stabilité. Par contre, elle ne permet pas de décrire dans le détail et de manière précise les interactions dans le cas de systèmes naturels.

À la question :

“Quelles sont les conditions physico-chimiques qui conduisent à la déstabilisation des particules?”

il est possible de donner une réponse en utilisant les outils décrits dans ce chapitre. Mais, lorsque le système est mal caractérisé, une grande marge de sécurité sur les zones de stabilité doit être prise.



## Chapitre 2

# L'approche structurale

### 2.1 La notion de fractale

La description géométrique des formes simples nécessite la connaissance d'une équation à 1, 2 ou 3 variables. Une droite dans l'espace est définie par des équations paramétriques à 1 variable. Un plan est défini par deux coordonnées. Par contre, les formes plus complexes et notamment les formes naturelles sont plus difficiles à décrire. Un arbre, une dendrite, une rivière ou un agrégat sont autant d'exemples de ce type de forme complexe.

Pour illustrer ceci, imaginons que l'on cherche à mesurer la longueur de la côte de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur. Si le calcul de cette distance est effectué avec un pas de 1 cm sur une carte au  $\frac{1}{1000000^e}$ , le résultat sera différent d'une mesure effectuée avec le même pas sur une carte au  $\frac{1}{25000^e}$ . La figure 2.1 illustre cet effet. La longueur de la côte de la région PACA dépend donc de la précision avec laquelle on la mesure. Il paraît donc impossible d'en donner une mesure exacte. Par contre,

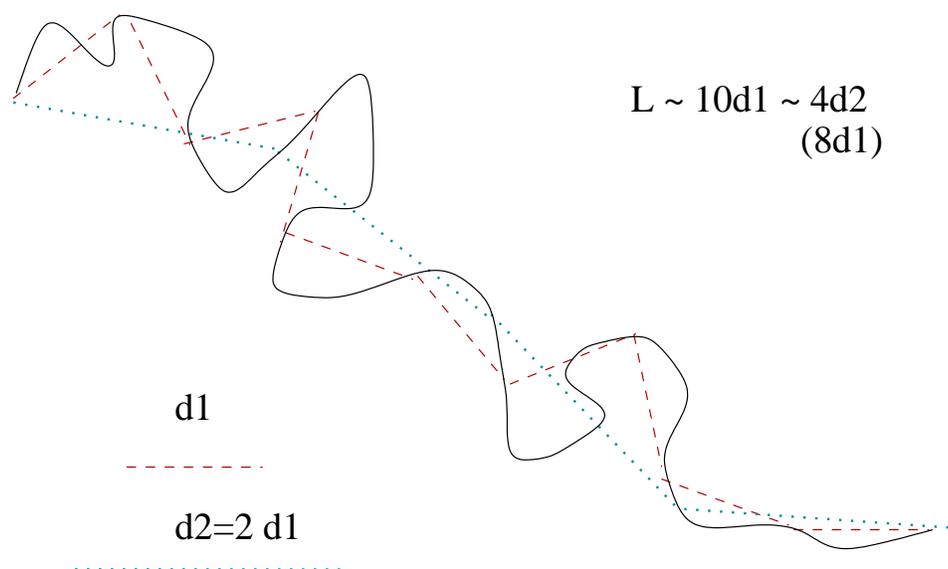


FIG. 2.1 – Mesure à différentes précisions de la longueur d'un trait de côte schématique

la longueur de la côte  $L$  et la précision  $\delta$  avec laquelle elle est mesurée sont reliées par  $L \propto \delta^d$ . Ainsi, il est plus judicieux de définir la côte de la région PACA par le paramètre  $d$  plutôt que par sa longueur  $L$ .

Au cours d'une réaction d'agrégation, on mesure souvent la taille des agrégats. Mais il est important de pouvoir répondre à une question du type "quelle est la masse d'un agrégat de  $27 \mu m$  de diamètre composé de particules de  $1 \mu m$ ?". En construisant un tel agrégat de manière itérative, il est possible de proposer une réponse. Comme on

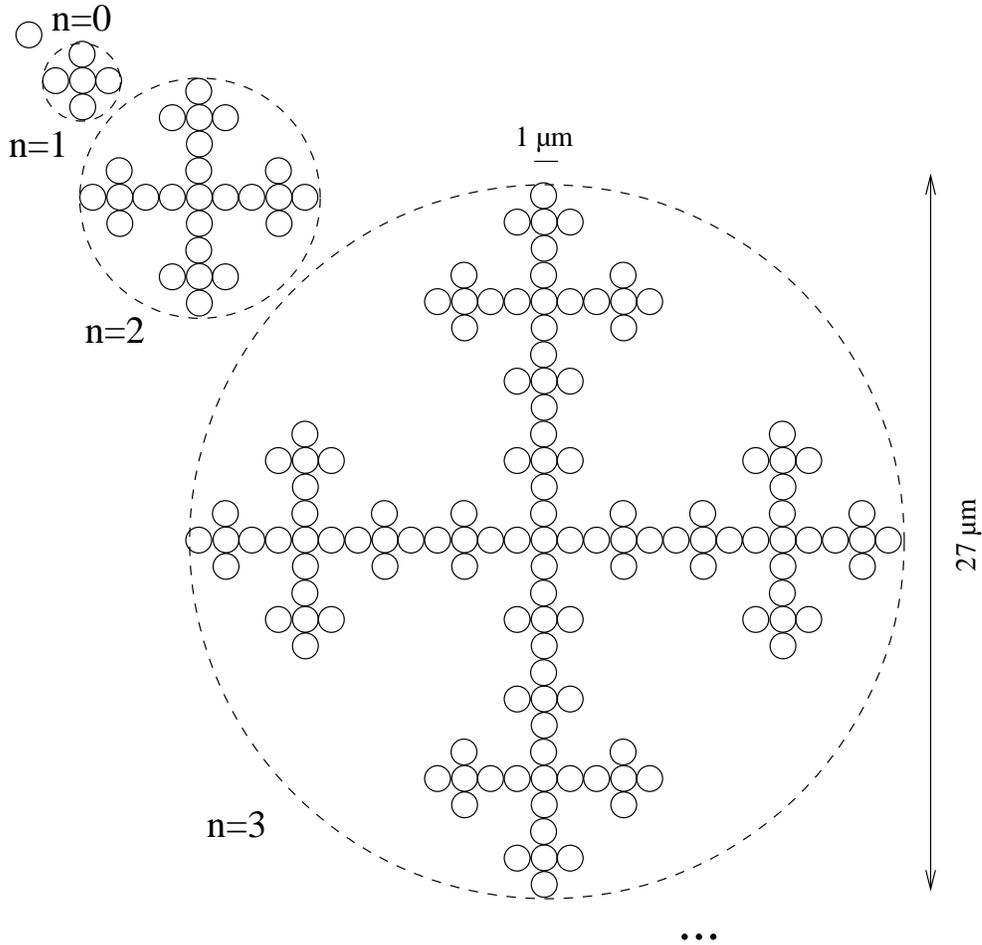


FIG. 2.2 – Construction itérative d'un agrégat de  $27 \mu m$

le voit sur la figure 2.2, à chaque valeur de  $n$ , un motif de base en croix est réitéré en utilisant la figure de la valeur de  $n$  précédente. Ainsi, la taille de l'agrégat augmente avec  $n$  selon  $d = 3^n$  et la masse augmente comme  $m = 5^n$ . Il y a donc une relation unique entre  $m$  et  $d$ . On a  $n = \log(d)/\log(3) = \log(m)/\log(5)$  d'où,  $m = d^{\frac{\log(5)}{\log(3)}}$ . De la même façon que la longueur de la côte de la région PACA, l'agrégat ainsi obtenu est défini de manière univoque par l'exposant  $\frac{\log(5)}{\log(3)}$  qui dépend de la façon dont l'agrégat est construit. Cet exposant est la dimension fractale de l'agrégat. Il est nécessaire de disposer d'outils pour décrire la géométrie des objets naturels car :

- celle-ci influence certaines de leur propriétés,
- la structure d'un objet est liée à l'histoire de sa formation.

Le nombre de particules contenues dans un agrégat est donné par :

$$n(r) = k_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f} \quad (2.1)$$

où  $a$  est le rayon des particules qui composent l'agrégat,  $r$  est le rayon de l'agrégat,  $d_f$  est la dimension fractale et  $k_0$  est le préfacteur. Le préfacteur dépend de la dimension fractale et de la compacité initiale du système. L'équation (2.1) est définie dans une certaine gamme de distance  $r$  comprise entre la taille du monomère  $a$  et la taille de l'agrégat. De l'équation (2.1) découlent de nombreuses expressions utiles qui relient diverses propriétés de l'agrégat à sa dimension fractale. Par exemple, d'après l'équation (2.1), la densité d'un agrégat fractal est fonction de sa taille, on a :

$$\rho(r) = \left(\frac{n(r)V_0\rho_0}{V}\right) = k_0\rho_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f-3} \quad (2.2)$$

où  $V_0$  et  $\rho_0$  sont respectivement le volume et la densité des particules primaires. Ainsi, la densité d'un agrégat décroît avec sa taille et ceci d'autant plus vite qu'il est peu compact. De même que sa densité, la porosité d'un agrégat évolue aussi avec sa taille. On a :

$$\epsilon(r) = 1 - \frac{V_{solide}}{V} = 1 - \left(\frac{n(r)V_0}{V}\right) = 1 - k_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f-3} \quad (2.3)$$

Le complémentaire de la porosité, la fraction solide  $\phi$ , est souvent utilisée.  $\phi$  est défini simplement comme :

$$\phi(r) = 1 - \epsilon = k_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f-3} \quad (2.4)$$

Le fait que les agrégats naturels obéissent à ce type de loi est maintenant bien établi [105, 170, 103, 134, 115]. Il est établi, de plus, que la dimension fractale est très dépendante des conditions de formation des agrégats. En effet, il a été constaté expérimentalement que la dimension fractale des agrégats peut avoir des valeurs comprises entre 1.4 [15] et 2.8 [60]. De nombreux modèles ont été développés dans les vingt dernières années. Ils ont permis de comprendre, dans de nombreux cas, la relation entre la dimension fractale des agrégats à leur mécanisme de croissance. Dans le cas de l'agrégation de particules, les modèles les plus représentatifs sont ceux du type "agrégation-d'agrégats" ou "Cluster-Cluster".

## 2.2 Le modèle "Cluster-Cluster"

Lorsque des particules initialement isolées sont soumises à une agitation, certaines d'entre elles entrent en collision. Si, lors de ces collisions, il est possible que les deux particules restent attachées l'une à l'autre, on assiste à une croissance d'amas de particules qui, à leur tour, continuent à se déplacer et à croître par collision soit avec d'autres particules soit avec d'autres amas. Cette réaction peut se poursuivre à l'extrême jusqu'à qu'il ne reste plus qu'un seul amas. L'agitation des particules peut résulter du mouvement Brownien ou d'une agitation du solvant. Les modèles "Cluster-Cluster" visent à simuler ce type de croissance. Des particules généralement sphériques, représentées par leur rayon et leurs coordonnées dans l'espace, sont placées au hasard dans un espace cubique. Le placement initial est fait en prenant soin qu'il n'y ait pas de contact entre les particules. Ensuite les particules sont déplacées dans une direction aléatoire selon des conditions qui dépendent des modèles.

Les modèles du type de celui de Stoll [150] utilisent des pas successifs. Par contre, d'autres modèles amènent des particules choisies au hasard en contact et ceci quelle que soit leur distance de séparation [86, 113]. Après chaque déplacement, on vérifie s'il y a eu des contacts entre l'amas que l'on vient de déplacer et l'un des autres amas du système. En cas de contact, on peut faire intervenir une probabilité de collage. Si la condition de collage est remplie, les deux amas constituent un nouvel ensemble solidaire. Dans le cas contraire, le mouvement est annulé.

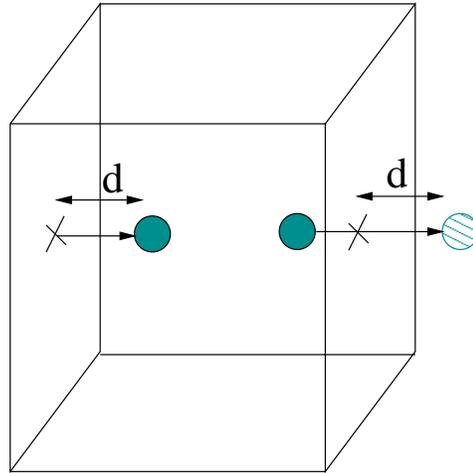


FIG. 2.3 – Gestion des effets de bord par les conditions périodiques de continuité.

Pour éviter les effets de bord, liés à la taille finie de l'espace de simulation, des conditions périodiques de continuité sont souvent utilisées. Ainsi, toute particule qui sort de l'espace de simulation par une face du cube est replacée sur la face opposée comme montré sur la figure 2.3.

Dans ce type de modèle, plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur la structure finale des objets. Parmi ces paramètres, il y a la probabilité de collage, les conditions de déplacement des agrégats et les phénomènes de restructuration.

## 2.2.1 Effet de la probabilité de collage

### 2.2.1.1 Observations expérimentales

Il a été constaté expérimentalement que les interactions entre les particules jouent un rôle important dans les réactions d'agrégation. En effet, selon l'existence ou non d'une barrière répulsive entre les particules, on constate que [170, 171, 11, 26, 103]:

- les agrégats ne croissent pas à la même vitesse.
- les agrégats s'organisent selon des structures différentes.

Lorsqu'il n'existe aucune barrière d'énergie répulsive entre les particules, c'est à dire que chaque collision conduit à la formation d'une liaison irréversible entre les deux particules, alors les agrégats présentent une structure lâche. Les mesures obtenues par diffusion de la lumière ou par analyse de clichés de Microscopie Electronique à Transmission donnent des valeurs de dimension fractale de l'ordre de 1.7-1.8. Par

contre, si la probabilité de collage entre les particules est très faible, alors les agrégats sont plus compacts. Les valeurs obtenues avec les mêmes méthodes que précédemment sont comprises entre 2.05 et 2.1. Ces deux comportements différents sont observés quelle que soit la nature des particules [103]. Cette indépendance des structures vis à vis de la nature du système de particules a conduit les auteurs à définir une notion d'universalité des mécanismes d'agrégation. On définit ainsi deux grands types de mécanisme :

- DLA : *Diffusion Limited Aggregation*. Il n'y a aucune répulsion entre les particules<sup>1</sup> et la dimension fractale des agrégats est faible ( $d_f = 1.7$ ).
- RLA : *Reaction Limited Aggregation*. Il existe une barrière de répulsion<sup>2</sup> et la dimension fractale des agrégats est forte ( $d_f = 2.1$ ).

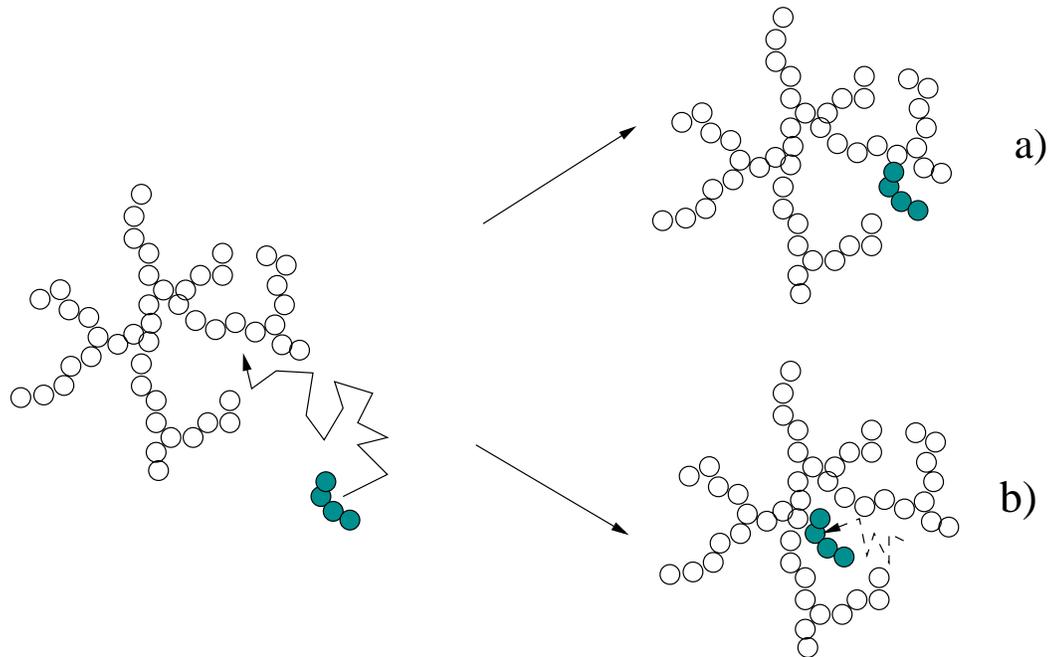


FIG. 2.4 – *Impact de la probabilité de choc sur la structure des agrégats. a) DLA, b) RLA*

Un modèle conceptuel relativement simple (cf. schéma 2.4) permet de comprendre la différence de dimension fractale que l'on obtient selon la probabilité de collage. En effet, pour qu'une structure soit compacte, il faut que la porosité qu'elle développe pendant sa croissance ne soit pas trop importante. C'est à dire qu'il faut que les plus grands vides créés lors d'un choc, soient comblés par de nouvelles particules. Lorsque la probabilité de collage est forte, il y a de grandes chances que les particules qui pourraient combler les vides se collent avant d'avoir pu les atteindre. Par contre, lorsque la probabilité de collage est faible, les agrégats peuvent explorer de nombreux sites avant de se coller définitivement. Ils ont donc plus de chance de combler la porosité.

Plusieurs auteurs ont toutefois constaté des exceptions aux classes d'universalité

---

1. La probabilité de collage est forte  
2. La probabilité de collage est faible

DLA et RLA. Hurd [82] a observé des agrégats de dimension fractale 1.2 dans le cas d'une agrégation de particules de silice à la surface d'un solvant<sup>3</sup>. Il attribue cet effet à l'existence de forces de portée plus importantes que les forces électrostatiques ou de van der Waals qui favorisent les liaisons en bout de chaînes par rapport aux liaisons en milieu de chaînes. Le même type de comportement a été observé [89, 90, 124] sur des particules magnétiques, c'est à dire que les dimensions fractales obtenues sont plus faibles que celles prédites par un mécanisme de type DLA. Ici encore, un effet d'orientation des liaisons entraîne la formation de structures plus lâches. Dans des systèmes où les particules primaires sont très petites, le même type d'effet a été invoqué pour expliquer des dimensions fractales plus faibles que celles obtenues dans le cas d'un mécanisme "Cluster-Cluster" DLA. Par exemple Axelos et col. [15] observent par Diffusion aux Petits Angles des rayons X<sup>4</sup> des agrégats de colloïdes d'aluminium dont les dimensions fractales sont de l'ordre de 1.4. La non homogénéité des charges partielles de surfaces des unités de base est invoquée pour expliquer ce type d'observation. Dans le milieu naturel, des colloïdes à base de fer et de phosphate de faibles dimensions fractales ont été observés par Grout et col. [71] par Microscopie Électronique à Transmission. De même que précédemment, un effet lié à une inhomogénéité des particules primaires est invoqué pour expliquer ces observations.

### 2.2.1.2 Simulations numériques

Ces observations expérimentales et les modèles conceptuels qui en ont été tirés sont confortés par de nombreuses simulations numériques. Ainsi, les classes d'universalité DLA et RLA sont très bien reproduites par les modèles "Cluster-Cluster" [113, 112, 90, 86]. En effet, de nombreuses simulations effectuées sur de grands nombres de particules primaires montrent que lorsqu'il n'y a pas de répulsion entre les particules, la dimension fractale obtenue est de 1.78. Les figures 2.5 et 2.6 illustrent le type de structure que l'on peut obtenir dans le cas de chocs toujours efficaces<sup>5</sup>. Par contre, le fait d'introduire dans le modèle des probabilités de chocs efficaces très faibles conduit à des valeurs de dimension fractale de 2.1. Ces résultats sont donc en très bon accord avec les observations expérimentales.

Les exceptions de Hurd [82], Axelos et col. [15] ou encore Grout et col. [71] nécessitent de modifier les modèles. En effet, dans les simulations numériques classiques, les énergies de répulsion et d'attraction sont prises en compte uniquement au niveau des deux particules qui se rencontrent. L'impact des énergies des particules voisines est négligée. Il n'y a donc pas d'effet de la structure sur l'énergie d'interaction entre les agrégats. Axelos et col. [15] montre qu'un modèle qui favorise les liaisons dans le sens de la plus grande élongation des agrégats (Tip-To-Tip modèle) permet de bien reproduire les observations menées par DPAX. Mais ce modèle n'est pas relié à des notions de forces interparticulaires. Meakin [114] a étudié de manière plus quantitative l'effet des forces attractives et répulsives sur la géométrie des agrégats dans le cas RLA. Il considère qu'entre chaque particule il s'exerce une énergie du type :

---

3. En deux dimensions un mécanisme "Cluster-Cluster" DLA donne une dimension fractale de 1.4

4. On abrège généralement le nom par DPAX

5. Cet agrégat est obtenu à l'aide du modèle structural de la partie II

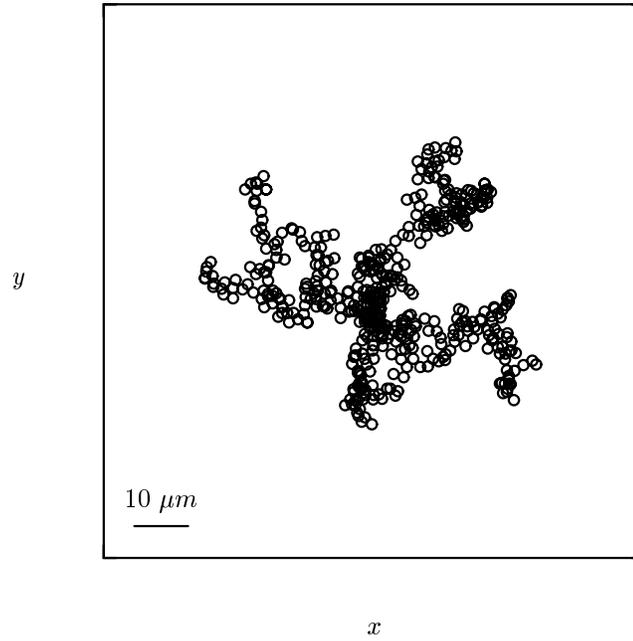


FIG. 2.5 – *Projection selon  $xy$  d'un agrégat de 500 particules de  $1 \mu\text{m}$  dans le cas DLA (obtenue avec le modèle structural du chapitre II.2).*

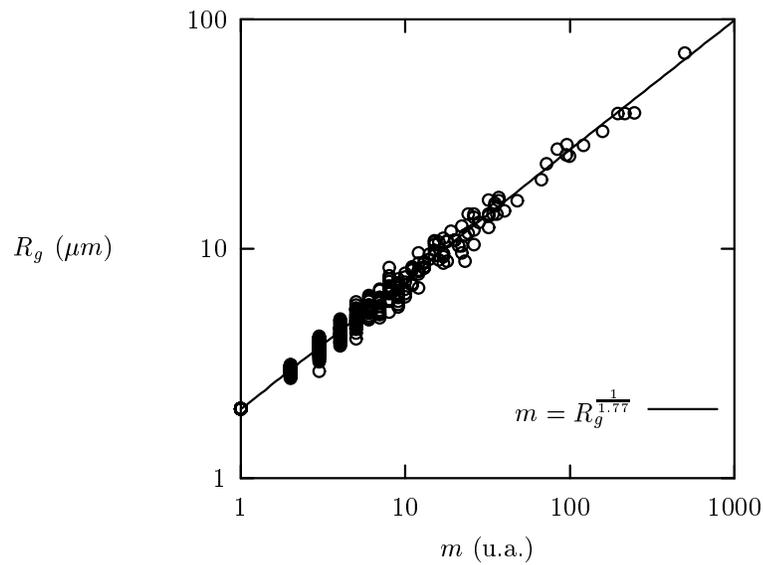


FIG. 2.6 – *Évolution du rayon  $r$  en fonction de la masse  $m$  de l'agrégat au cours de la réaction de construction de l'agrégat de la figure 2.5*

$E_{kl} = Ar_{kl}^{-\epsilon}$  où  $A$  est l'amplitude de l'énergie d'interaction entre les particules et  $\epsilon$  traduit la portée de cette énergie. Trois cas sont analysés,  $\epsilon = 6$ ,  $\epsilon = 4$  et  $\epsilon = 2$ . Dans le cas où les interactions sont de très courtes portées ( $\epsilon = 6$ ), celles-ci ne changent pas la dimension fractale des agrégats. En revanche, elles ont un effet important sur le préfacteur. En effet, plus les forces de répulsion sont importantes, moins l'agrégat apparaît compact. Par contre, son rayon de giration croît toujours selon la même loi de puissance. Les mêmes observations sont faites pour des interactions de portées légèrement plus courtes ( $\epsilon = 4$ ) dans le cas des interactions répulsives. Meakin constate que lorsque les interactions sont attractives, la dimension des agrégats est augmentée de manière significative (de 2.1 à 2.23). Pour les interactions de très longue portée ( $\epsilon = 2$ ), l'effet sur la structure est très net. Mais il est difficile de donner des valeurs asymptotiques correctes de la dimension fractale. Meakin met donc en évidence un net effet dû à la présence d'un champ attractif ou répulsif autour des particules primaires. Par contre, il ne peut pas expliquer les observations expérimentales de Axelos et col., Hurd ou encore Grout et col. [15, 82, 71]. L'homogénéité des particules primaires est peut-être à mettre en cause.

### 2.2.2 Effet des conditions de mouvement

Dans les modèles de type "Cluster-Cluster", les agrégats sont déplacés selon des modalités qui dépendent des algorithmes utilisés. Les différences entre les modèles concernent essentiellement deux points :

- La géométrie des trajectoires.
- La loi suivie par le coefficient de diffusion en fonction de la taille des agrégats.

Meakin [111] a étudié l'impact de ces deux paramètres sur les structures des agrégats. Dans le cas d'un mouvement Brownien de particules diluées, on a :

$$D(r) = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (2.5)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $k$  est la constante de Boltzman,  $T$  est la température et  $\mu$  est la viscosité du solvant. Dans ce cas, la diffusion est inversement proportionnelle à la taille des particules. Mais dans l'absolu, on peut envisager d'autres types de lois. Meakin a étudié les possibilités suivantes :

- *i*)  $D(r) = cst$
- *ii*)  $D(r) \propto \frac{1}{r^2}$
- *iii*)  $D(r) \propto \exp(-r)$
- *iv*)  $D(r) = 0$  pour  $r > r_{min}$
- *v*)  $D(r) = 0$  pour  $r < r_{max}$
- *vi*)  $D(r) \propto r^2$

Il est important dans les modèles structuraux de prendre en compte les coefficients de diffusion. En effet, la connaissance des coefficients de diffusion permet de tirer de simulations structurales des informations sur la cinétique de formation des agrégats. Ainsi Meakin [114] ou Stoll et col. [150] par exemple, utilisent les coefficients de diffusion des agrégats pour proposer un suivi dans le temps des caractéristiques des agrégats simulés.

L'effet de la géométrie des trajectoires dépend des lois que suivent les coefficients de diffusion en fonction de la taille des agrégats. Lorsque les particules de petites

tailles se déplacent au moins aussi vite que les agrégats (lois *i*, *ii*, *iii* et *iv*), alors la structure ne dépend pas de la géométrie des trajectoires [111]. Par contre, lorsque les particules les plus grosses se déplacent plus vite que les petites (lois *v* et *vi*), on tend vers un modèle où les seuls chocs qui se produisent sont des chocs entre un amas et une particule isolée. Ce modèle est appelé “Particule-Cluster”. Dans ce cas, il a été montré que la trajectoire joue un rôle important. On passe d’une dimension fractale de 2.45 dans le cas où les particules primaires suivraient un mouvement Brownien jusqu’à une dimension fractale de 3 pour des trajectoires rectilignes. Le cas où seuls les agrégats diffusent n’est pas très représentatif des phénomènes d’agrégation, mais il a été beaucoup étudié car il s’agit du premier modèle d’agrégation qui a été proposé par Witten et Sanders [174].

### 2.2.3 Effet de la restructuration

Dans de nombreux cas, les modèles prédisent des croissances selon des structures très lâches ( $d_f < 2$ ). Il est peu probable toutefois que des dimensions fractales très faibles soient persistantes à toutes les échelles de taille. En effet, les effets de gravité ou de viscosité du solvant vont avoir tendance à exercer un stress sur l’agrégat. Ce stress risque d’aboutir à une restructuration.

Le modèle “Cluster-Cluster” prédit une dimension fractale de 1.78 pour un mécanisme DLA. Les travaux de Adachi et Ooi [2] montrent que dans des conditions où seul le mouvement Brownien des particules conduit à l’agrégation et où il n’existe pas de barrière de répulsion, les agrégats obtenus ont des dimensions fractales supérieures à 2. Ces résultats ne sont pas confirmés par les observations de Cametti et col. [26] ou de Asnaghi et col. [11] qui obtiennent des résultats en très bon accord avec un modèle “Cluster-Cluster” par diffusion de la lumière sur des agrégats de billes de latex. La seule différence entre ces travaux concerne la gamme de taille des agrégats. En effet, les travaux de Adachi et Ooi concernent des agrégats de taille supérieure à 50  $\mu m$  alors que Cametti et col. et Asnaghi et col. observent des tailles maximales de 10 et 90  $\mu m$  respectivement. Les travaux de Adachi et Ooi ne concernent donc pas la même échelle de taille que ceux utilisant la diffusion de la lumière. Ainsi, même s’il ne s’exerce que très peu de stress sur les agrégats, les structures obtenues à grande échelle semblent plus compactes que ce qui est prédit par le modèle “Cluster-Cluster” ( $d_f = 1.78$ ). Adachi et Ooi expliquent leurs observations en considérant que lors d’un contact entre deux agrégats, la liaison n’est pas infiniment rigide et des rotations peuvent se produire. Il propose un modèle où des rotations sont possibles à la suite d’un choc entre deux agrégats et montrent que cela conduit bien à des structures plus compactes. Le modèle “Cluster-Cluster” DLA ne permet pas non plus de prédire les structures obtenues lorsque le solvant est agité. Dans les cas où le fluide est soumis à une agitation, Oles [127] et Serra et col. [140] montrent que les dimensions fractales des agrégats en cours de formation augmentent. Oles obtient des dimensions fractales de 2.1 à 2.5 et Serra et col. de 1.81 à 2.24. Les agrégats sont donc plus compacts que ce qui est prédit par le modèle “Cluster-Cluster” et il semble que cette différence est d’autant plus marquée que les agrégats sont gros. Spicer et col. [148] obtiennent le même type de résultats sur la rugosité de surface de projections d’agrégats. Une

étude numérique de l'effet de la restructuration sur la structure des agrégats a été conduite par Meakin [113]. Lors d'un contact entre deux amas, il est permis une rotation dans une direction aléatoire d'un des deux amas jusqu'à ce qu'une nouvelle liaison se forme. Si l'agrégation est conduite ainsi avec une rotation à chaque contact, Meakin montre que la dimension fractale passe de 1.78 à 2.1. D'autres rotations entraînent une restructuration accrue jusqu'à obtenir une dimension fractale de 2.3. Ce type de résultats est en bon accord avec les observations de Adachi et Ooi [2] ou de Serra et col. [140].

## 2.3 Impact de la structure sur les propriétés des agrégats

### 2.3.1 Solidité des agrégats

Les agrégats ne croissent pas en développant des liaisons infiniment fortes. En général, le système aboutit à une taille limite où la croissance des agrégats est exactement compensée par leur fragmentation. De nombreux auteurs ont observé certaines lois de dépendance de la taille maximale atteinte par les agrégats en fonction des conditions d'agitation. Par exemple, Oles [127] trouve une relation linéaire entre la taille maximale et le gradient de cisaillement  $G$  pour des cisaillements compris entre  $25 \text{ s}^{-1}$  et  $150 \text{ s}^{-1}$ . De plus, il montre que cette relation dépend de la concentration en particules. Serra et col. [141] ont conduit une étude similaire à celle de Oles [127] mais pour plusieurs tailles de particules primaires et sur une plus grande gamme de concentrations. Ils distinguent deux régimes différents selon la concentration :

- A faible concentration, la taille maximale des agrégats ne dépend que du cisaillement.
- Pour des concentrations plus fortes, la taille maximale devient une fonction à la fois du cisaillement et de la concentration.

D'autre part, Serra et col. [141] montrent que la taille maximale des agrégats est une fonction de la taille des particules primaires lorsque le régime d'écoulement est laminaire. Par contre, pour des régimes turbulents, la taille maximale des agrégats ne dépend plus que de la micro échelle de Kolmogorov :

$$\eta = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (2.6)$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie dissipée dans le système et  $\nu$  la viscosité cinématique. Les tailles maximales atteintes en régime turbulent dépendent, dans la plupart des cas, de la micro échelle de Kolmogorov. Les études expérimentales montrent bien, en général, une dépendance de la taille maximale avec l'intensité d'agitation de la solution étudiée. De nombreuses expressions empiriques ont été proposées pour décrire ces relations [119, 155, 118, 146]. Elles sont toutes de la forme :

$$d_{max} = C\varepsilon^{-n} \quad (2.7)$$

Si, pour des cas particuliers, des valeurs sont parfois proposées pour décrire  $C$  ou  $n$ , en revanche aucune loi générale n'est pour l'instant dégagée. Par exemple, Torres et col. [162] donnent, pour une agitation laminaire, une expression décrivant les tailles maximales des couples de particules susceptible de conduire à une liaison. Ainsi ils aboutissent à l'expression suivante :

$$\left(R_{H_i} + R_{H_j}\right) = \left(\frac{A}{18\pi\mu G a \delta^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

où  $R_{H_i}$  et  $R_{H_j}$  sont les rapports des rayons des deux amas qui entrent en collision sur la taille des particules primaires  $a$ ,  $A$  est la constante de Hamaker et  $\delta$  est la distance de séparation des particules primaires. Dans ce cas, la dépendance de la taille maximale avec  $G$  correspond à l'équation (2.7) avec  $n = 0.5$ . Cette valeur de  $n$  est dans l'ordre de grandeur des valeurs typiquement trouvées ( $\sim 0.4$  [49]). D'autre part, l'équation (2.8) montre une dépendance de la taille maximale avec le rayon des particules primaires, ce qui est également observé par Serra et col. [140] dans le cas

des régimes laminaires. Toutefois, le concept d'une taille au-delà de laquelle toute croissance devient impossible à cause de l'importance du stress hydrodynamique sur les agrégats est un peu limité. En effet, dans ce cas là, l'agrégation se poursuit normalement jusqu'à ce que tous les agrégats aient atteint la taille maximum. Il faut aussi considérer la redistribution des masses par fragmentation. En effet, il n'est pas nécessaire que les ruptures se fassent selon des schémas qui respectent la structure et la taille des agrégats précédents. Oles [127] et Serra et col. [141] ou encore Spicer et col. [148] observent que les agrégats sont de plus en plus compacts au fur et à mesure de l'agrégation. Il y a donc une restructuration des agrégats. Celle-ci est expliquée par la rupture préférentielle des liaisons les plus faibles ce qui revient à favoriser la formation d'objets multiples connectés et donc plus compacts. Clark et Flora [33] ont soumis des agrégats à des stress hydrodynamiques variables de courte durée puis ont laissé les agrégats se reformer. Ils ont montré ainsi que les structures formées après la période de stress dépendent de l'intensité de ce dernier. Les valeurs de  $d_f$  obtenues après reformation des agrégats passent ainsi par un maximum avant de revenir quasiment aux structures initiales. Ceci correspond au cas des stress hydrodynamiques extrêmes qui détruisent complètement les agrégats. Ainsi, la structure des agrégats dépend des conditions physico-chimiques de la réaction, mais aussi de leur histoire.

Une étude théorique de la fragmentation a été réalisée par Bagster et Tomi [16]. Ils considèrent la force nécessaire pour rompre une particule sphérique et imperméable. Il s'avère que les hypothèses simplificatrices qu'ils utilisent sont trop importantes puisqu'il résulte de leur modèle que la force limite nécessaire pour rompre les agrégats n'est pas une fonction de la taille des agrégats. Adler et Mills [5] ont généralisé l'approche de Bagster et Tomi [16] au cas de sphères perméables. Leurs résultats montrent :

- que la force nécessaire pour rompre l'agrégat dépend de la taille de l'agrégat,
- que la zone de rupture de l'agrégat dépend de la perméabilité de l'agrégat.

Un agrégat quasi imperméable aura tendance à se rompre près de la surface alors qu'un agrégat très perméable pourra se rompre plus en profondeur. La perméabilité d'un agrégat est directement liée à sa structure. Un agrégat de faible dimension fractale sera plus perméable qu'un agrégat de forte dimension fractale (cf. 2.3.2). Les observations expérimentales de Yeung et Pelton [176] appuient les prédictions de Adler et Mills [5]. En effet, ils constatent que des agrégats de faibles dimensions fractales se rompent en particules qui ont sensiblement la même taille alors que les agrégats de fortes dimensions fractales forment des fragments dissymétriques.

Les phénomènes de fragmentation sont très complexes et dépendent de nombreux paramètres. Toutefois, l'allure de l'évolution de la taille maximale atteinte par les agrégats est sans doute du type de l'équation (2.7) où  $C$  et  $n$  dépendent de la nature des particules primaires, des conditions d'agitation, des forces interparticulaires, de la structure de l'agrégat et de son histoire. Dans la plupart des modèles cinétiques, la rupture des agrégats est prise en compte au travers d'une taille maximale au-delà de laquelle les liaisons entre agrégats sont impossibles, mais la détermination de cette taille maximale reste essentiellement empirique.

### 2.3.2 Perméabilité des agrégats

Dans le cadre de calculs hydrodynamiques, les agrégats sont souvent considérés comme imperméables. Or ce sont des objets très poreux et ceci d'autant plus qu'ils sont grands (cf. équation (2.3)). On ne peut donc pas considérer qu'ils sont imperméables. Afin de mieux comprendre leur comportement dans un écoulement, de nombreux auteurs ont combiné la résolution des équations de Navier Stokes pour l'écoulement dans le solvant à des lois d'écoulement en milieu poreux pour l'écoulement dans l'agrégat ([5, 4, 30] et les nombreuses références citées dans [165]). Pour pouvoir conduire de tels calculs, il faut connaître la perméabilité  $K$  des agrégats. Celle-ci est souvent exprimée par la perméabilité adimensionnelle  $\xi$  liée à  $K$  par :

$$\xi = \frac{r}{\sqrt{K}} \quad (2.9)$$

Le calcul de la perméabilité dépend de la géométrie du système. En général, elle s'exprime par une équation du type  $K \simeq af(\Phi)$  où  $\Phi$  est la fraction solide du système. Certains de ces modèles de perméabilité sont présentés ci-dessous :

le modèle de Stokes [165] :

$$K = \frac{2a^2}{9\Phi} \quad (2.10)$$

le modèle de Happel dans le cas de particules primaires en forme de sphères [165] :

$$K = \frac{2a^2}{9\Phi^3} \left( \frac{3 - \frac{9\Phi}{2} + \frac{9\Phi^5}{2} - 3\Phi^6}{3 + 2\Phi^5} \right) \quad (2.11)$$

le modèle de Russel [165] :

$$K = \frac{2a^2}{9\Phi} \left( 1 + \frac{3}{\sqrt{2}}\Phi^{\frac{1}{2}} + \frac{135}{64}\Phi \log \Phi + 16.456\Phi + \dots \right) \quad (2.12)$$

le modèle de Carmen-Kozeny dérivé par Lee et col. [96] :

$$K = \frac{\epsilon^3}{CS_0^2(1 - \epsilon)^2} \quad (2.13)$$

le modèle de Carman-Kozeny dérivé par Rogak et Flagan [137] :

$$K = \frac{a^2}{45} \times \left[ 1 - k_0 \left( \frac{r}{a} \right)^{d_f - 3} \right] \times \left[ \frac{1}{k_0^2} \left( \frac{r}{a} \right)^{2d_f - 6} - \frac{2}{k_0} \left( \frac{r}{a} \right)^{d_f - 3} + 1 \right] \quad (2.14)$$

le modèle de Davies [96] :

$$K = \frac{a^2}{16\Phi^{3/2}(1 + 56\Phi^3)} \quad (2.15)$$

le modèle de Happel dans le cas de particules primaires en forme de fibres [96] :

$$K = \frac{a^2}{8\Phi} \left( -\log \Phi + \frac{\Phi^2 - 1}{\Phi^2 + 1} \right) \quad (2.16)$$

le modèle de Gmachowski [68] :

$$K = \left( \frac{r}{6.8(3 - d_f)^{-1.7}} \right) \quad (2.17)$$

le modèle de Brinkman [96] :

$$K = \frac{a}{18} \left( 3 + \frac{4}{1 - \epsilon} - 3\sqrt{\frac{8}{1 - \epsilon} - 3} \right) \quad (2.18)$$

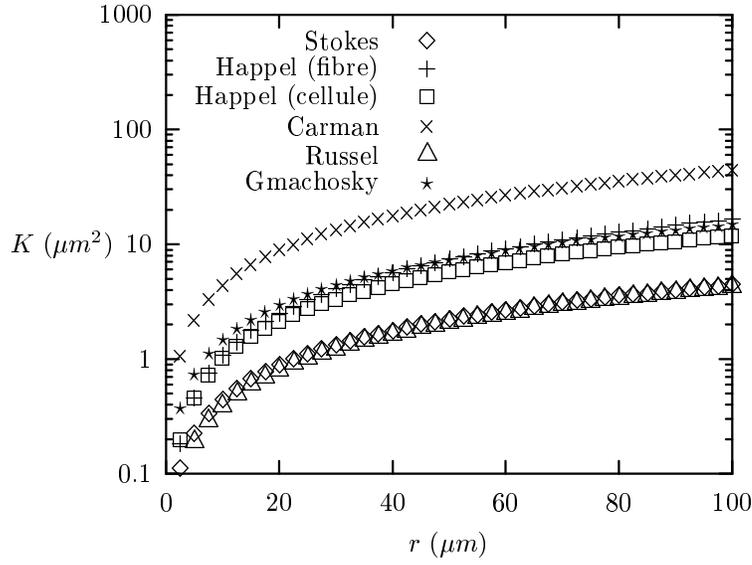


FIG. 2.7 – *Effet de la taille des agrégats sur la perméabilité;  $d_f = 2$ ,  $a = 0.1\mu\text{m}$*

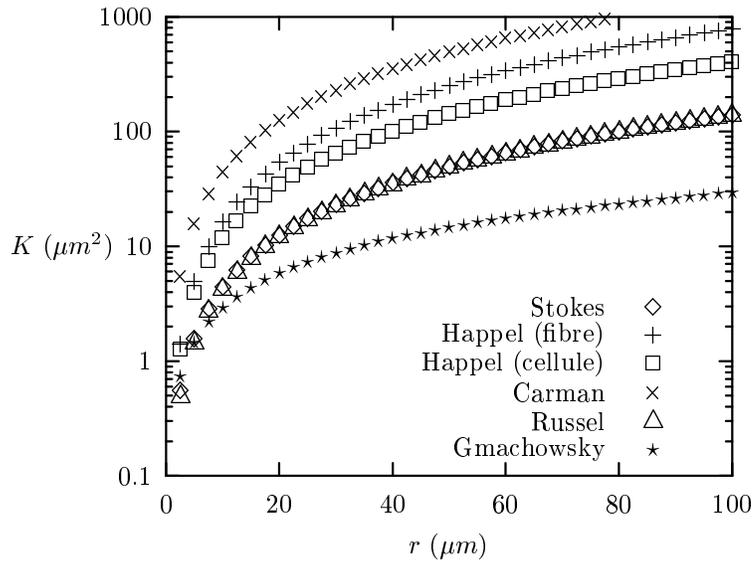


FIG. 2.8 – *Effet de la taille des agrégats sur la perméabilité;  $d_f = 1.5$ ,  $a = 0.1\mu\text{m}$*

où  $a$  est le rayon des particules primaires,  $C$  est une constante de la géométrie des particules primaires (typiquement  $C \sim 5$ ),  $S_0$  est la surface spécifique des particules primaires  $= 3/a$ ,  $\epsilon$  est la porosité et  $\Phi$  est la fraction solide  $= 1 - \epsilon$ . Toutes les expressions de perméabilité peuvent être exprimées en fonction uniquement de  $a$ ,  $r$  et  $d_f$  en utilisant l'équation (2.1). Les modèles de perméabilité sont très sensibles aux structures des agrégats au travers de la dimension fractale mais aussi au travers de la taille des particules primaires. Les figures 2.7 et 2.8 montrent l'effet de la taille des agrégats  $r$  sur la perméabilité pour deux dimensions fractales différentes.

On constate que les modèles donnent sensiblement la même allure pour l'évolution de la perméabilité en fonction de la taille. L'expression du modèle de Carman-Kozeny employée par Lee et col. [96] donne les perméabilités les plus fortes. Le modèle de Gmachowsky est moins sensible que les autres aux évolutions de dimension fractale. Jusqu'à  $d_f = 2$ , la perméabilité obtenue avec le modèle de Gmachowsky évolue peu, ensuite elle diminue rapidement (cf. figure 2.9). De ce fait, le modèle de Gmachowsky donne les perméabilités les plus fortes pour des agrégats compacts ( $d_f \geq 2.5$ ). D'autre part, la variation de la perméabilité avec la taille des particules primaires est très différente selon les modèles (cf. figure 2.10). On distingue trois comportements différents :

- le modèle de Gmachowsky donne une perméabilité qui ne dépend pas de  $a$ ,
- le modèle de Carman-Kozeny dérivé par Lee prédit une perméabilité qui décroît avec la taille des particules primaires,
- tous les autres modèles prédisent une augmentation de la perméabilité avec la taille des particules primaires.

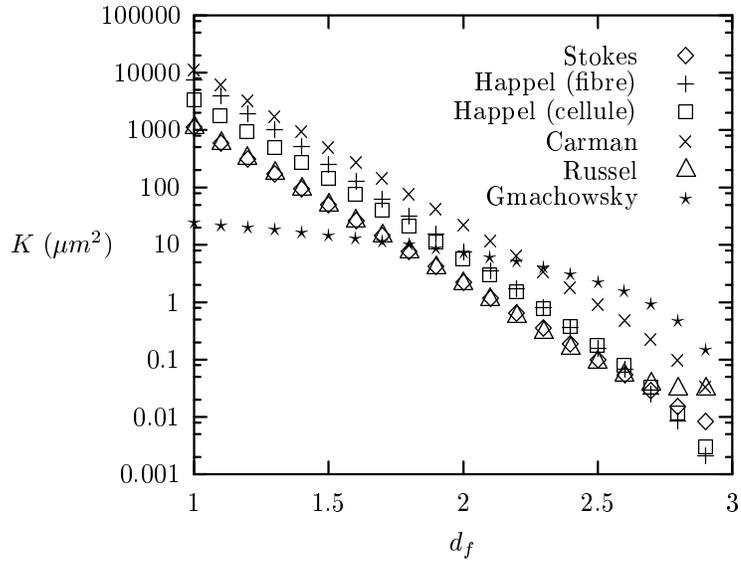


FIG. 2.9 – *Effet de la structure sur la perméabilité des agrégats;  $r = 50 \mu\text{m}$ ,  $a_p = 0.1 \mu\text{m}$*

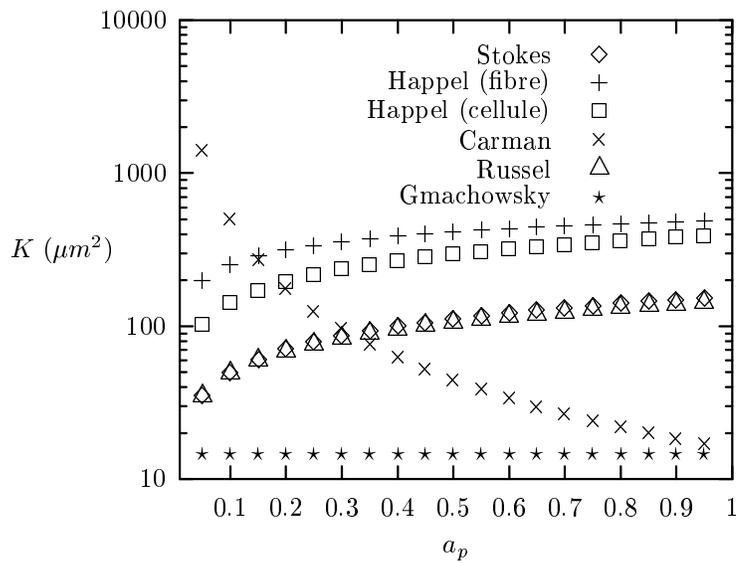


FIG. 2.10 – *Effet de la taille des particules primaires sur la perméabilité des agrégats;  $r = 50 \mu\text{m}$ ,  $d_f = 1.5$*

### 2.3.3 Écoulement dans un agrégat

Les travaux de Chellam et Wiesner [30] et de Veerapaneni et Wiesner [165] ont montré que les écoulements autour d'un agrégat sont fortement influencés par la perméabilité des agrégats. En effet, pour des structures de faible dimension fractale, on peut considérer qu'une partie des lignes de courant va passer à l'intérieur des agrégats. On peut définir  $\eta$  comme le rapport de flux passant dans l'agrégat sur le flux total approchant l'agrégat<sup>6</sup>.  $\eta$  est égal au carré du rapport (mesuré loin de l'agrégat) de la distance entre la ligne de courant centrale et la première ligne de courant qui ne pénètre pas dans l'agrégat et du rayon de l'agrégat :

$$\eta = \left(\frac{w}{r}\right)^2 \quad (2.19)$$

Chellam et Wiesner ont utilisé un modèle du type Carman-Kozeny dérivé par Rogak et col. [137]. Le calcul de  $\eta$  est ensuite effectué sur la base de la perméabilité adimensionnelle  $\xi$  grâce aux équations (2.21) ou (2.20) en utilisant les travaux de Adler et de Neale et col. [4, 122, 123]. Ces auteurs modélisent le milieu poreux soit par la loi de Brinkman soit par la loi de Darcy pour décrire l'écoulement interne. Dans le cas où la loi de Darcy est utilisée, on a :

$$\eta = \frac{3}{3 + 2\xi^2} \quad (2.20)$$

Si l'on utilise la loi de Brinkman, alors  $\eta$  est calculé avec :

$$\eta = 1 - \frac{d}{\xi} - \frac{c}{\xi^3} \quad (2.21)$$

avec

$$d = \frac{3}{J}\xi^3 \left(1 - \frac{\tanh \xi}{\xi}\right)$$

$$c = -\frac{1}{J}\{\xi^5 + 6\xi^3 - \frac{\tanh \xi}{\xi}(3\xi^5 + 6\xi^3)\}$$

où  $J = 2\xi^2 + 3 - 3\frac{\tanh \xi}{\xi}$

Veerapaneni et Wiesner [165] ont proposé un modèle d'agrégat en couches successives de perméabilité croissante. Ils utilisent le modèle de Happel, basé sur des particules primaires sphériques (équation (2.11)) pour calculer les caractéristiques des différentes couches. La résolution des équations d'écoulement permet d'obtenir  $\eta$  pour diverses structures et diverses perméabilités. La figure 2.11 montre une allure schématique des écoulements qui résultent des travaux de Chellam et Wiesner [30] et de Veerapaneni et Wiesner [165]. Le cas  $c$  étant le cas extrême où  $\eta = 1$ . Chellam et Wiesner [30] ont obtenu des valeurs de  $\eta$  très fortes pour les dimensions fractales faibles. Néanmoins, étant donné que le modèle de perméabilité de Rogak et Flagan n'est pas valable pour  $d_f \geq 2$ , il faut prendre ces valeurs avec précaution. Dans le cas de Veerapaneni et Wiesner [165], les valeurs de  $\eta$  obtenues sont faibles et toujours inférieures à 0.2 même pour des dimensions fractales allant jusqu'à 1.35.

Les valeurs de perméabilité et donc les valeurs d'efficacité de collecte de fluide  $\eta$  sont très dépendantes des modèles de perméabilité employés. On peut expliquer ces faibles valeurs de  $\eta$  par le fait que Veerapaneni et Wiesner [165] ont utilisé le modèle de Happel (équation (2.11)) pour calculer les perméabilités des différentes couches de l'agrégat. Ce modèle ne donne pas les perméabilités les plus fortes. Il est

---

6. De par sa définition  $\eta$  est aussi appelé facteur d'efficacité de collecte de fluide

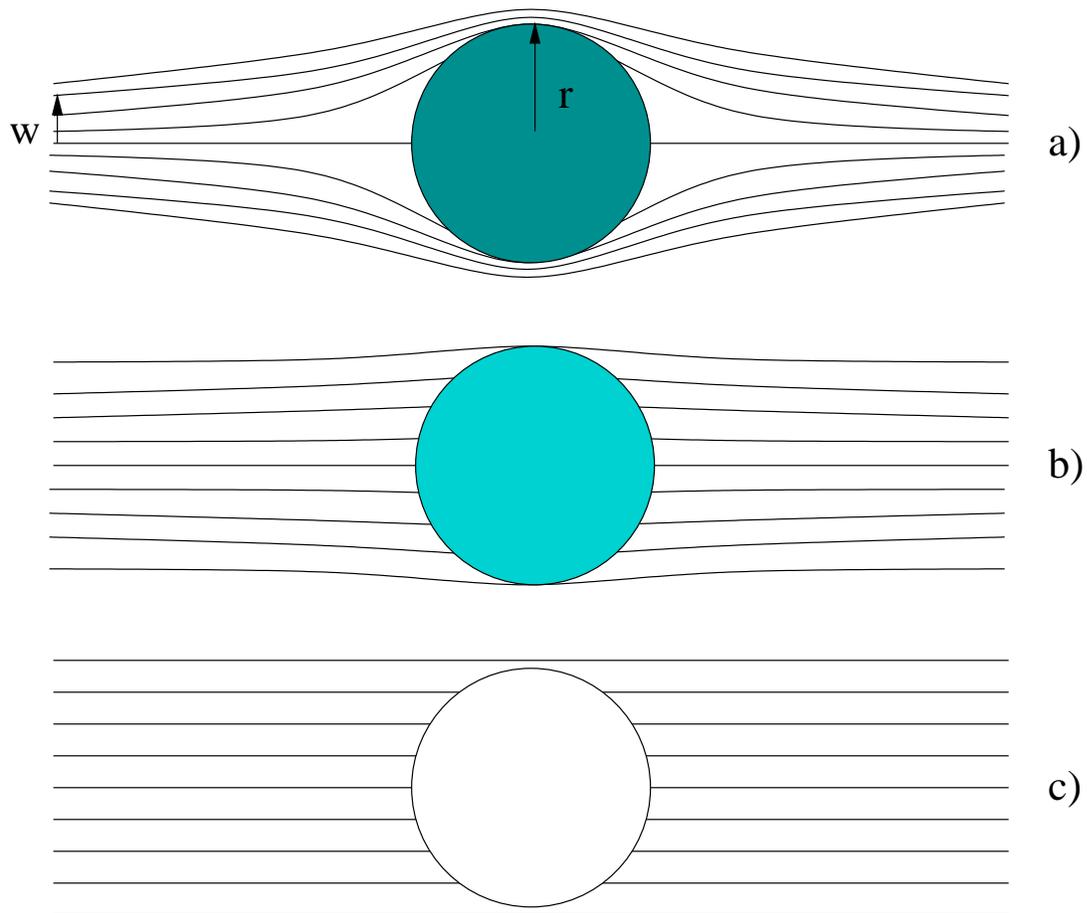


FIG. 2.11 – Écoulement schématique dans un agrégat perméable; a), b) et c) représentent des agrégats de plus en plus perméables

donc intéressant de comparer les valeurs de  $\eta$  obtenues pour les différents modèles de perméabilité du chapitre 2.3.2. Pour cela, on utilise le modèle de Brinkman (équation (2.21)) pour calculer  $\eta$  en fonction de  $\xi$ . La figure 2.12 montre l'évolution de  $\eta$  en fonction de la perméabilité réduite  $\xi$ .

Les plus fortes valeurs de  $\eta$  correspondent au modèle de Carman-Kozeny proposé par Lee et col. [96]. Les plus faibles valeurs de  $\eta$  correspondent aux modèles de Gmachowsky et de Russel. Les modèles de Happel donnent des résultats intermédiaires. La représentation de  $\eta$  en fonction de  $K$  permet de mieux distinguer les différents modèles (cf. figure 2.13). D'une manière générale, pour  $r$  et  $a_p$  fixe,  $\eta$  augmente avec la perméabilité. Pour les différents modèles, l'allure de la courbe de  $\eta$  en fonction de  $K$  va dépendre de l'évolution relative de la taille et de la perméabilité des agrégats. Sur la figure 2.13, on trouve les valeurs de  $\eta$  les plus fortes pour les perméabilités les plus faibles. Cela vient du fait que  $\eta$  dépend de la perméabilité réduite  $\xi$  et donc de la taille. Si  $\sqrt{K}$  augmente moins vite que la taille des agrégats, alors  $\xi$  augmente avec la taille. Par contre, si  $\sqrt{K}$  augmente plus vite que la taille des agrégats, alors  $\xi$  diminue avec la taille. Dans le cas de la figure 2.13 ( $d_f = 2$ ,  $a_p = 0.1\mu m$ ),  $\sqrt{K}$  augmente moins vite que la taille des agrégats, donc  $\xi$  augmente avec la taille et donc  $\eta$  diminue avec  $r$ .

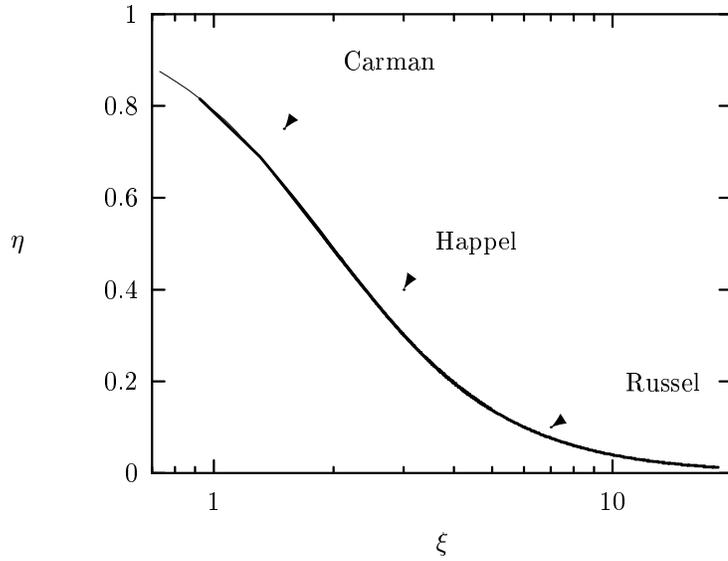


FIG. 2.12 – Évolution de  $\eta$  en fonction de  $\xi$ . Positions des différents modèles correspondant au cas où  $d_f = 1.5$ ,  $a_p = 0.1\mu m$

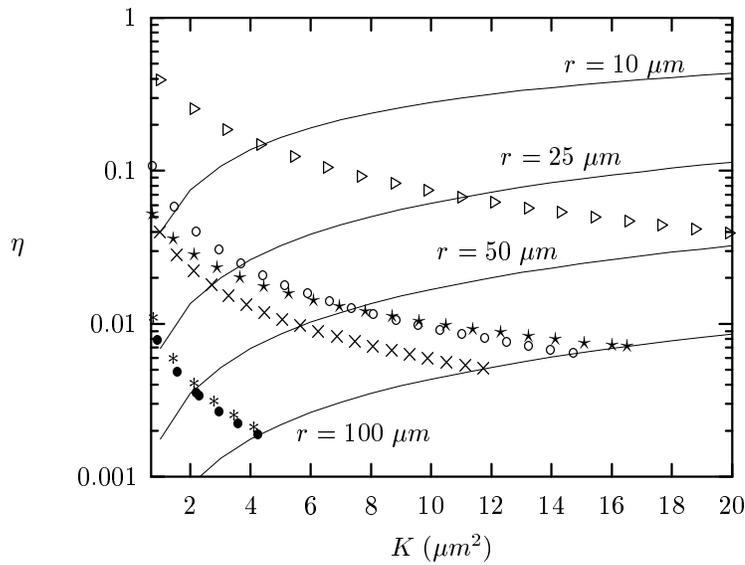


FIG. 2.13 – Évolution de  $\eta$  en fonction de  $K$  pour des agrégats de 10 à 100  $\mu m$ , pour  $d_f = 2$  et  $a_p = 0.1\mu m$ ; ( $\triangleright$ ) Carman-Kozeny, ( $\circ$ ) Gmachowsky, ( $\star$ ) Happel (fibre), ( $\times$ ) Happel (cellule), ( $*$ ) Stokes et ( $\bullet$ ) Russel

### 2.3.4 Décantation d'un agrégat

Un agrégat, dans un fluide au repos, va décanter si sa densité est suffisante. L'estimation de la vitesse de décantation est très importante pour comprendre la dynamique de nombreux systèmes aquatiques. Si l'on écrit la loi d'action de masse pour un agrégat dans un fluide au repos, on a<sup>7</sup>:

$$\sum F = F_g + F_f + F_n = ma = m \frac{d\mathcal{V}}{dt} \quad (2.22)$$

où  $F_g$  est la force de gravité,  $F_f$  est la force de frottement,  $F_n$  permet de tenir compte d'effet transitoire sur les forces de frottement et  $\mathcal{V}$  est la vitesse de l'agrégat. Si l'on s'intéresse à la vitesse de l'agrégat à l'équilibre, on a  $F_n = 0$ .

#### 2.3.4.1 Force de pesanteur

La force de pesanteur s'écrit :

$$F_g = M_p g - M_w g \quad (2.23)$$

On peut montrer facilement que  $\eta$  n'a pas d'effet sur  $F_g$ . En effet, on peut considérer les deux cas extrêmes où  $\eta = 1$  et  $\eta = 0$ . Dans le cas où  $\eta = 0$ , la masse de fluide déplacé par le mouvement de l'agrégat est :

$$M_w = \rho_w V \quad (2.24)$$

car aucune des lignes de courant ne rentre dans l'agrégat. La masse de l'agrégat est

$$M_p = \rho_p V \Phi + \rho_w V (1 - \Phi) = \rho_w V + \Phi V \Delta \rho \quad (2.25)$$

Ainsi lorsque  $\eta = 0$  la force de gravité s'écrit

$$F_g = (\rho_w V + \Phi V \Delta \rho - \rho_w V) g = \Phi V \Delta \rho g \quad (2.26)$$

avec  $\Delta \rho = \rho_p - \rho_w$ .

Dans le cas où  $\eta = 1$ , toutes les lignes de courant passent dans l'agrégat. Ainsi la quantité d'eau déplacée par l'agrégat est

$$M_w = \rho_w \Phi V \quad (2.27)$$

Le poids de l'agrégat n'est plus égal qu'à

$$M_p = \rho_p \Phi V \quad (2.28)$$

et donc la force de pesanteur est exactement égale au cas où  $\eta = 0$  (équation (2.26)).

#### 2.3.4.2 Force de frottement

La force de frottement qui s'exerce sur un agrégat avançant à vitesse constante dans un fluide newtonien infini au repos peut s'écrire :

$$F_f = \left( \frac{\pi}{4} d^2 \right) \left( \frac{1}{2} \rho \mathcal{V}^2 \right) \mathcal{C}_d \Omega \quad (2.29)$$

où  $d$  est le diamètre de l'agrégat,  $\mathcal{V}$  est la vitesse de décantation,  $\rho$  est la densité de l'agrégat,  $\mathcal{C}_d$  est le coefficient de frottement, et  $\Omega$  est un terme adimensionnel défini comme le rapport suivant :

$$\Omega = \frac{\text{frottement sur une sphère perméable}}{\text{frottement sur une sphère imperméable}} \quad (2.30)$$

---

7. La flèche sur les vecteurs est omise.

Ainsi dans le cas d'un agrégat poreux, pour connaître la force de frottement, il faut estimer  $\Omega$  et  $\mathcal{C}_d$ . Le coefficient de frottement  $\mathcal{C}_d$  est une fonction du nombre de Reynolds de l'agrégat.

$$\mathcal{R}_e = \frac{2r\rho\mathcal{V}}{\mu} \quad (2.31)$$

où  $\mathcal{V}$  est la vitesse de l'agrégat et  $\mu$  est la viscosité du fluide. Dans le cas des faibles nombres de Reynolds ( $\mathcal{R}_e \leq 1$ ) et pour une sphère imperméable, on peut considérer que  $\mathcal{C}_d = \frac{24}{\mathcal{R}_e}$ . D'autre part, par définition  $\Omega = 1$ , ce qui conduit à une expression des forces de frottement de la forme :

$$F_f = 6\pi r\mu\mathcal{V} \quad (2.32)$$

L'hypothèse que les nombres de Reynolds soient faibles est très limitative. En effet, il est fréquent que celui-ci soit de l'ordre de 1 ou même supérieur à 1 [96]. Des expressions de  $\mathcal{C}_d$  existent pour le cas d'une sphère imperméable et pour une grande gamme de nombres de Reynolds.

$$\mathcal{C}_d = \frac{24}{\mathcal{R}_e} \quad 0 \leq \mathcal{R}_e \leq 1 \quad (2.33)$$

$$\mathcal{C}_d = \frac{18.5}{\mathcal{R}_e^{0.6}} \quad 1 \leq \mathcal{R}_e \leq 500 \quad (2.34)$$

$$\mathcal{C}_d = 0.44 \quad 500 \leq \mathcal{R}_e \leq 2 \times 10^5 \quad (2.35)$$

Neale et col. [122, 123] ont montré que le rapport  $\mathcal{V}_{perméable}/\mathcal{V}_{impermeable}$  est égal à  $\Omega$  dans le cas de particules sphériques perméables. Ils utilisent les valeurs de  $\mathcal{C}_d$  précédentes (équation (2.33)). Masliyah et col. [107] proposent des expressions pour  $\mathcal{C}_d$  dans le cas de sphères perméables. Dans le cas plus général de particules non sphériques perméables, le terme  $\mathcal{C}_d$  reste mal défini.

Du fait qu'il contrôle l'importance des forces de frottement sur l'agrégat, le paramètre  $\Omega$  est capital à estimer. De même que  $\eta$ ,  $\Omega$  est fonction de la perméabilité des agrégats. Chellam et Wiesner [30] ont utilisé le modèle de perméabilité de Carman-Kozeny dérivé par Rogak et Flagan [137] pour estimer les paramètres  $\eta$  et  $\Omega$ . Dans leur étude, les écoulements internes sont calculés à l'aide des équations de Brinkman. En effet, de même qu'il existe des expressions analytiques de  $\eta$ , il est possible de calculer  $\Omega$  dans le cas d'un objet de perméabilité homogène dans lequel l'écoulement interne obéit aux lois de Darcy ou de Brinkman. Dans le cas des lois de Darcy,  $\Omega$  est relié à la perméabilité réduite  $\xi$  par :

$$\Omega = \frac{2\xi^2}{2\xi^2 + 3} \quad (2.36)$$

Neale et col. [122, 123] ont dérivé une expression similaire pour le cas où les équations de Brinkman régissent l'écoulement interne.

$$\Omega = \frac{2\xi^2 \left(1 - \frac{\tanh \xi}{\xi}\right)}{2\xi^2 + 3 \left(1 - \frac{\tanh \xi}{\xi}\right)} \quad (2.37)$$

Masliyah et col. [107] ont proposé un autre calcul de  $\Omega$  qui tient compte d'un cœur imperméable dans une sphère perméable. Veerapaneni et Wiesner [165] sont allés plus loin en modélisant une géométrie fractale par une sphère composée de plusieurs couches concentriques de perméabilité croissante du cœur vers l'extérieur. Les valeurs de  $\Omega$  obtenues par Veerapaneni et Wiesner sont toujours légèrement supérieures à

celles de Masliyah et col. dans le cas d'une perméabilité homogène. D'autre part, les valeurs de Masliyah et col. sont confondues avec le modèle de Neale (équation (2.37)) pour les faibles perméabilités. Pour les fortes perméabilités, le modèle de Neale donne les valeurs de  $\Omega$  les plus faibles. Finalement, dans toute la gamme de perméabilité, le modèle de Neale prédit les plus faibles frottements subis par l'agrégat. Les figures 2.14 et 2.15 montrent l'évolution de  $\Omega$  en fonction de la taille des agrégats pour le modèle de Neale et pour deux dimensions fractales.

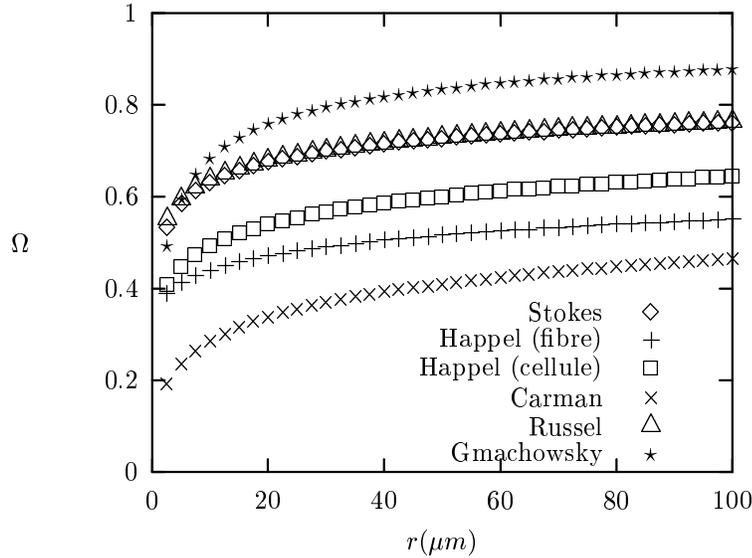


FIG. 2.14 – Évolution de  $\Omega$  en fonction de  $r$  pour  $d_f = 1.5$ ,  $a_p = 0.1\mu m$

Les différents modèles de perméabilité prédisent des valeurs très différentes de  $\Omega$ . De même que pour  $\eta$ , c'est le modèle de Carman-Kozeny dérivé par Lee et col. [96] qui donne les frottements les plus faibles. Il y a une nette différence des valeurs de  $\Omega$  pour les deux dimensions fractales. La figure 2.16 montre l'évolution de  $\Omega$  pour les différents modèles de perméabilité en fonction de la dimension fractale.

Le modèle de Carman-Kozeny prédit les frottements les plus faibles pour les agrégats ayant des dimensions fractales inférieures à 2.4. Ensuite, le modèle de Gmachowsky donne des valeurs de  $\Omega$  légèrement plus faibles. De la même façon que pour  $\eta$ , le modèle de Gmachowsky est le moins sensible à la dimension fractale des agrégats.

### 2.3.4.3 Vitesse de décantation

Si l'on utilise l'expression de l'équation (2.33) pour le terme  $\mathcal{C}_d$ , on a finalement, dans le cas d'un agrégat poreux, la loi d'action de masse suivante :

$$M_p \frac{d\mathcal{V}}{dt} = \Phi V \Delta \rho g - 6\pi r \mu \mathcal{V} \Omega \quad (2.38)$$

En séparant les variables, on aboutit à :

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} + \left( \frac{6\pi r \mu \Omega}{\Phi V \rho_p} \right) \mathcal{V} = \frac{\Delta \rho}{\rho_p} g \quad (2.39)$$

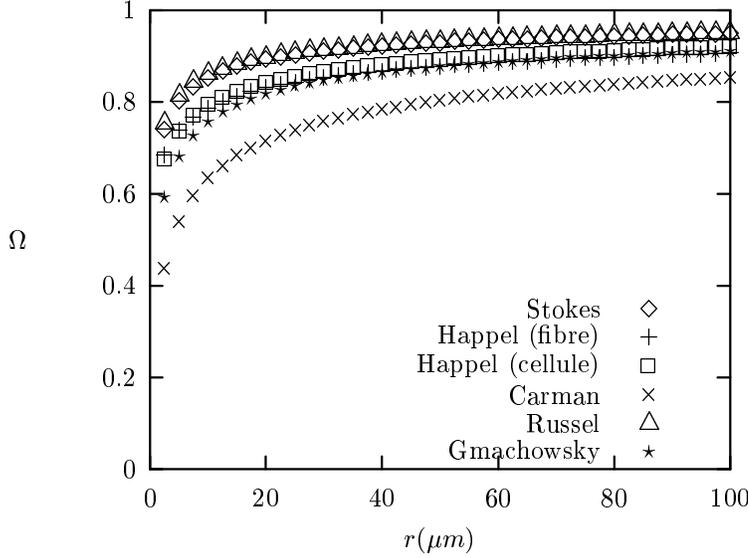


FIG. 2.15 – Évolution de  $\Omega$  en fonction de  $r$  pour  $d_f = 2$ ,  $a_p = 0.1\mu\text{m}$

avec comme conditions aux limites que  $\mathcal{V} = 0$  pour  $t = 0$ . Si l'on pose  $\tau = \left(\frac{\Phi V \rho_p}{6\pi r \mu \Omega}\right)$  alors la vitesse de l'agrégat en fonction du temps s'écrit

$$\mathcal{V} = \frac{\Delta\rho}{\rho_p} g\tau (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (2.40)$$

Ainsi la vitesse augmente jusqu'à atteindre une limite lorsque  $t \rightarrow \infty$  car le terme entre parenthèses tend vers 1. Dans le cas limite d'une sphère pleine imperméable ( $\Omega = 1$  et  $\Phi = 1$ ), la limite de l'équation (2.40) est directement la loi de Stokes

$$\mathcal{V} = \frac{\Delta\rho g d^2}{18\mu} \quad (2.41)$$

Dans le cas général, la limite est donnée par l'équation :

$$\mathcal{V} = \frac{\Delta\rho g \Phi d^2}{18\mu\Omega} \quad (2.42)$$

C'est le type d'équation utilisé par Adachi et Tanaka [3] pour suivre la vitesse de chute d'agrégats de kaolinite. Ils font l'hypothèse que  $\Omega$  n'est pas une fonction de la taille. Ils utilisent le fait que la limite de l'équation (2.40) suit une loi de puissance en  $d_f - 1$ . En effet, si  $\Omega$  ne dépend pas de  $d$  alors  $\mathcal{V} \propto \Phi d^2 \propto d^{d_f - 1}$ . Ils obtiennent ainsi les dimensions fractales des agrégats d'après la vitesse asymptotique de décantation d'agrégats de tailles variables.

De nombreux travaux expérimentaux [3, 6, 66, 87, 85, 98] montrent d'une part, que la vitesse de décantation d'agrégats fractals n'augmente pas suivant  $d^2$  comme le prédit la loi de Stokes et d'autre part que les agrégats chutent beaucoup plus vite que ce qui est prédit par cette même loi de Stokes. Les vitesses de chute observées par les différents auteurs sont de 10 à 100 fois plus rapides que celles prédites par la loi de Stokes [85].

La vitesse de chute des agrégats est très souvent exprimée avec une loi empirique de la forme :

$$\mathcal{V} = k_s d^{n_s} \quad (2.43)$$

Un ensemble de paramètres  $k_s$  et  $n_s$  sont présentés dans le tableau 2.1.

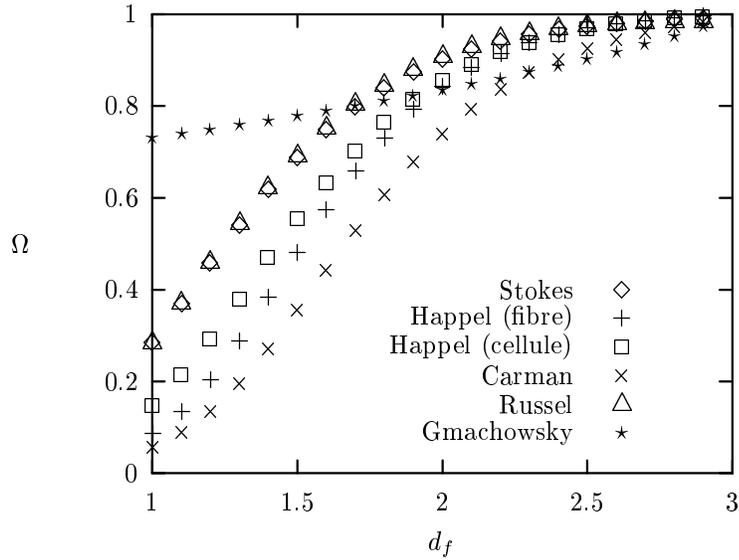


FIG. 2.16 – Évolution de  $\Omega$  en fonction de  $d_f$  pour  $r = 25\mu\text{m}$ ,  $a_p = 0.1\mu\text{m}$

TAB. 2.1 – Valeurs des paramètres  $k_s$  et  $n_s$  issues de divers publications

$d$ est en ( $\mu\text{m}$ ), $k_s$ en ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
Auteur	$k_s$	$n_s$	remarques
Syvitski [154]	$1.8 \cdot 10^{-6} \sim 1.4 \cdot 10^{-5}$	$0.23 \sim 1.2$	bassin de Bedford (Canada)
Alldredge [7]	$9.6 \cdot 10^{-5}$	0.26	San Pedro (USA)
Alldredge [8]	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.95	Santa Barbara (USA)
Kahijira [87]	N.D.	1.6	
Gibbs [66]	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.78	
Simpson [144]	$1.2 \cdot 10^{-6} \sim 7.9 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \sim 1.7$	Particules biologique

Dans le cas de l'équation de Stokes corrigée, il faut faire l'hypothèse de valeurs de  $\Omega$  faibles pour obtenir des valeurs de vitesse de chute similaires à celles obtenues expérimentalement.

## 2.4 Bilan

Les modèles de type “Cluster-Cluster” sont une bonne base de description des phénomènes d’agrégation. Ils prédisent, dans leur forme la plus simple, l’existence de classes universelles de structure, à savoir  $d_f = 1.78$  pour DLA et  $d_f = 2.1$  pour RLA. Ces prédictions confirment bien les nombreuses observations expérimentales de l’existence de ces classes de structures. Néanmoins, de nombreux effets agissent sur les agrégats. De ce fait leur structure est très variable.

En effet, les conditions de formation ont un effet sur la structure des agrégats. Par exemple, selon l’intensité du mélange ou selon la force ionique, la structure ne sera pas la même. Les conditions d’agrégation influencent donc la structure.

En retour, la structure des agrégats joue un rôle important dans la mesure où elle contrôle de nombreuses propriétés des agrégats. Un agrégat compact ne décante pas de la même façon qu’un agrégat lâche. Un agrégat multiplesment connecté ne se casse pas de la même façon qu’un agrégat peu ramifié. Toute ces propriétés exercent un contrôle sur les conditions d’agrégation. Ainsi, comme le montre la figure 2.17, il y a une relation complexe entre la réaction d’agrégation et la structure des agrégats.

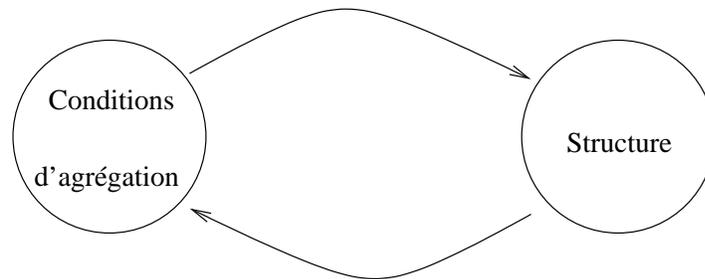


FIG. 2.17 – *Influence réciproque des conditions de formation et de la structure l’un sur l’autre.*

Ainsi, à la question :

“Comment vont s’assembler les amas et quelle est l’influence de la géométrie de cet assemblage sur leur propriétés ?”

il est parfois possible de donner une réponse en considérant le système dans sa globalité. Toutefois, la complexité des effets mutuels entre les conditions d’agrégation et la structure rend parfois difficiles les prédictions.

## Chapitre 3

# L'approche cinétique

Nous avons vu dans quelles conditions physico-chimiques la réaction d'agrégation est susceptible de se produire. Nous avons également vu comment les particules s'organisent dans l'espace et quel impact cela peut avoir sur les propriétés des agrégats. Il reste à étudier la vitesse à laquelle la réaction va se dérouler. La plupart des études portant sur la cinétique de croissance des agrégats sont basées sur les concepts développés par les travaux de Smoluchowski [145]. Les hypothèses de cette approche sont les suivantes :

- on considère une suspension de particules sphériques initialement isolées,
- la concentration de ces particules est homogène dans tout le domaine de solvant considéré,
- lorsque ces particules se rencontrent à la faveur d'un choc, elles ont une certaine probabilité de se coller.

C'est la fréquence à laquelle les chocs se produisent qui contrôle la vitesse de la réaction. La vitesse de variation des concentrations des agrégats est obtenue en écrivant le bilan de masse de la réaction en fonction des fréquences de chocs et des probabilités de collage. Le bilan de masse va dépendre des différents "chemins réactionnels" que l'on prend en compte. Le chapitre 3.1 présente différentes façons d'établir le bilan de masse. Ensuite, le chapitre 3.2 décrit le calcul des fréquences de chocs pour différents modèles de collision. Enfin, le chapitre 3.3 expose les différentes solutions dont on dispose pour résoudre les équations qui régissent la cinétique de croissance des agrégats.

### 3.1 Bilan de masse lors d'une réaction d'agrégation

#### 3.1.1 Agrégation irréversible

On peut considérer d'abord le cas simple d'une réaction irréversible. Dans ce cas, tout choc efficace donne lieu à la formation d'une liaison infiniment forte. Les seuls "chemins réactionnels" possibles sont ceux qui conduisent à la croissance d'agrégats à partir d'agrégats plus petits. Le suivi de la cinétique de la réaction se fait au travers du bilan de masse. La figure 3.1 montre les différentes réactions susceptibles de faire évoluer la concentration de particules de masse  $k$  au cours d'une réaction d'agrégation irréversible.

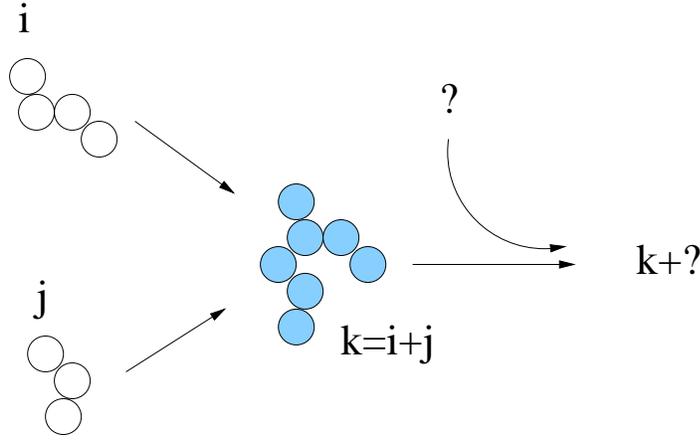


FIG. 3.1 – Évolution de la concentration de particules de masse  $k$

La formation d'agrégats de masse  $k$  se fait par chocs efficaces entre deux agrégats dont la somme des masses vaut  $k$ . La disparition d'agrégats de masse  $k$  se fait par tous chocs efficaces entre un agrégat de masse  $k$  et un autre agrégat de masse quelconque. On peut donc écrire la variation de la concentration d'agrégats de masse  $k$  de la manière suivante :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \alpha(i, j) \sum_{i+j=k} \beta(i, j) n_i n_j - \alpha(i, k) n_k \sum_i \beta(i, k) n_i \quad (3.1)$$

$\beta(i, j)$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) est la fréquence de chocs entre particules de masse  $i$  et de masse  $j$ ,  $\alpha(i, j)$  correspond à la probabilité de chocs efficaces entre des particules de taille  $i$  et de taille  $j$ . Ainsi,  $\alpha(i, j) \beta(i, j) n_i n_j$  donne le nombre de collisions efficaces par unité de volume et par unité de temps. Le premier terme de l'équation (3.1) correspond à la fabrication d'agrégats de masse  $k$ . Il est donc compté comme positif dans le calcul de  $\frac{dn_k}{dt}$ . Le second terme traduit la fabrication d'agrégats plus gros et donc contribue à ce que  $n_k$  diminue. Ce type de réaction conduit à une croissance à l'infini des agrégats. En réalité, les agrégats ne sont pas infiniment solides. Il y a donc possibilité de fragmenter les agrégats.

### 3.1.2 Agrégation réversible

#### 3.1.2.1 Fréquence de rupture

Si l'on considère une possible fragmentation des agrégats, le bilan de masse doit prendre en compte des termes supplémentaires comme le montre la figure 3.2. Les agrégats de masse  $k$  peuvent se fragmenter et ainsi contribuer à augmenter les concentrations de particules plus petites. De même, les particules plus grosses peuvent, en se fragmentant, contribuer à l'augmentation de la concentration en particule de taille  $k$ . L'équation suivante traduit ce type de réaction :

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & \left( \sum_{i+j=k} \frac{1}{2} \alpha(i, j) \beta(i, j) n_i n_j - F(i, j) n_{i+j} \right) \\ & - \left( \sum_i \alpha(i, k) \beta(i, k) n_i n_k - F(i, k) n_{k+i} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

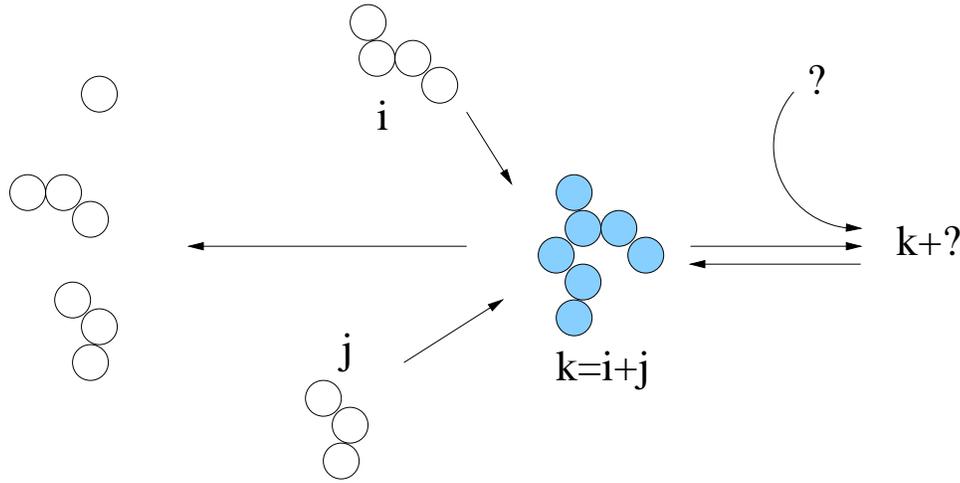


FIG. 3.2 – Évolution de la concentration de particules de masse  $k$

Comme dans le cas précédent,  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les probabilités de chocs efficaces et les fréquences de chocs entre des particules de masse  $i$  et  $j$ . Les termes  $F(i, j)$  traduisent les fréquences de rupture d'agrégats de taille  $k$  en agrégats de taille  $i$  et  $j$ . Cette approche est plus réaliste dans le sens où, selon les valeurs relatives des termes  $\beta$  et des termes  $F$ , la cinétique conduit à une taille limite où la formation des agrégats est exactement équivalente à leur rupture. Les conditions pour lesquelles cette stabilité est atteinte ont été étudiées par Elminyawy et col., Vigil et Ziff et Family et col. parmi d'autres [50, 167, 53]. Ces études ont permis d'établir les conditions de stabilité pour différentes formes simples de fréquences de collisions et de ruptures  $\beta(i, j) = ij$ ,  $(i + j)$  ou  $(i + j)^\lambda$ .

### 3.1.2.2 Taille maximale de croissance

La plupart des modèles d'agrégation qui prennent en compte des expressions de fréquence de chocs plus complexes (cf. chapitre 3.2) n'utilisent pas la notion de fréquences de ruptures. Il est simplement considéré que les chocs qui conduisent à la formation d'un agrégat de taille supérieure à une certaine limite n'ont pas lieu. Cela revient à dire que les agrégats issus d'une telle collision sont instantanément fragmentés.

La détermination de la taille maximale que les agrégats peuvent atteindre n'est pas facile (cf. chapitre 2.3.1). Il est possible d'utiliser des expressions du type de celle proposée par Torres et col. [162] (équation (2.8)) ou encore d'estimer la taille maximale à partir de la micro échelle de Kolmogorov (équation (2.6)). Pour expliquer des cinétiques de croissance expérimentale, la taille maximale est généralement directement celle qui a été observée.

Lorsque la fragmentation est prise en compte au travers d'une taille maximale, plusieurs choix sont possibles pour gérer les chocs qui conduisent à des tailles supérieures à la taille maximale :

- Le choc est considéré comme impossible :  $\alpha(i, j) = 0, \forall i, j$  tq  $i + j > n_{max}$
- L'agrégat est immédiatement fragmenté en deux agrégats plus petits.

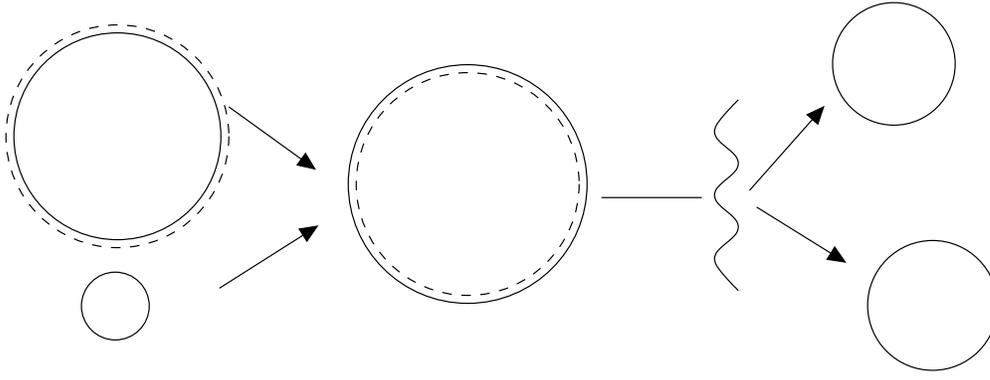


FIG. 3.3 – *Redistribution des tailles par fragmentation. La ligne pointillée représente la taille maximale.*

Dans le premier cas, il n’y a aucun remaniement des agrégats par fragmentation. Tous les chocs possibles se produisent jusqu’à ce que tous les agrégats aient atteint la taille maximale. Par contre, dans le deuxième cas, la fragmentation instantanée ne produit pas forcément deux particules semblables à celles qui ont subi la collision (cf. figure 3.3). Il y a donc un certain remaniement des tailles des particules. Les modalités de ce remaniement vont contrôler la distribution des tailles de particules à l’équilibre entre agrégation et fragmentation. Différentes modalités ont été étudiées par Spicer et col. [147]:

- fragmentation pelliculaire,
- fragmentation dichotomique,
- fragmentation gaussienne.

### 3.1.3 Prise en compte de la sédimentation

Il est possible que les agrégats formés finissent par atteindre des tailles pour lesquelles leur vitesse de décantation n’est plus négligeable devant leur vitesse d’agrégation. Lorsque cela se produit, l’évolution de la concentration des particules est aussi contrôlée par leur taux de sédimentation. La figure 3.4 schématise ce type de réaction. La vitesse  $V_s$  de sédimentation contrôle, au même titre que les fréquences de chocs, l’évolution des populations de tailles de particules. Si l’on ne considère pas les fréquences de ruptures mais une taille maximale, on peut prendre en compte la sédimentation de la façon suivante :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2}\alpha(i, j) \sum_{i+j=k}^{k < n_{max}} \beta(i, j)n_i n_j - \alpha(i, k)n_k \sum_i^{i+k < n_{max}} \beta(i, k)n_i - \frac{V_k}{z}n_k \quad (3.3)$$

où  $V_k$  est la vitesse de décantation d’une particule de taille  $k$ . Lorsque l’on écrit l’équation de cette façon, on suit l’évolution de la concentration dans une couche de hauteur  $z$ . Dans cette couche, les concentrations sont considérées homogènes. La figure 3.5 permet de schématiser cette hypothèse. Cela revient à considérer que la couche de hauteur  $z$  est constamment homogénéisée.

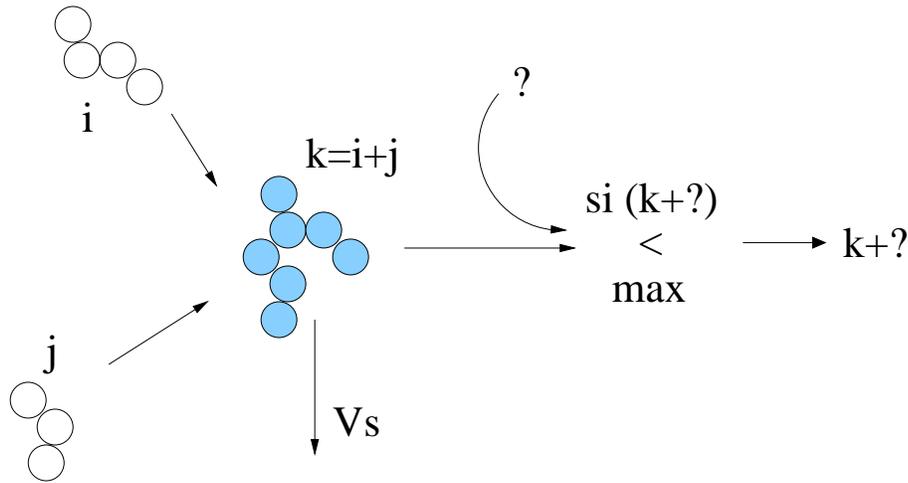


FIG. 3.4 – Évolution de la concentration de particules de masse  $k$

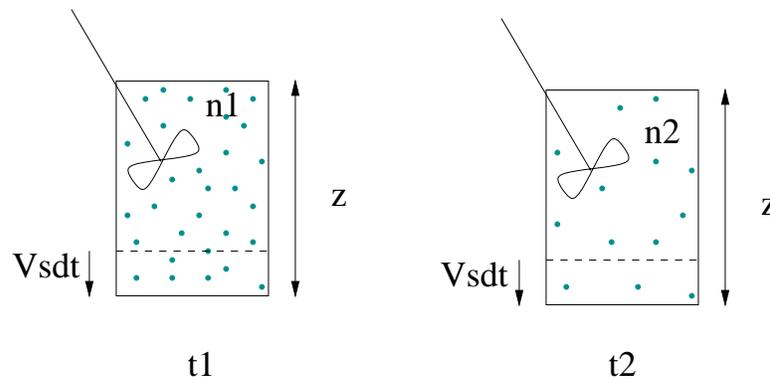


FIG. 3.5 – Évolution de la concentration de particules dans une tranche homogène de solvant de hauteur  $z$

## 3.2 Les fréquences de chocs

Toute la "physique" du problème est contenue dans les termes  $\beta$  qui traduisent les fréquences de chocs entre les particules. De nombreux travaux concernant la cinétique des réactions d'agrégation visent à étudier les fréquences de chocs entre particules. Il existe plusieurs modèles de fréquences de chocs.

### 3.2.1 Mécanismes rectilinéaires

Les chocs entre particules découlent des phénomènes qui mettent les particules en mouvement les unes par rapport aux autres. Trois mécanismes de collisions différents sont classiquement distingués (cf. schéma 3.6). Le mouvement Brownien lié à l'agitation thermique, le mouvement des particules lié à l'agitation du solvant et la décantation différentielle des particules.

Dans le modèle rectilinéaire, on fait l'hypothèse que les particules ne modifient pas mutuellement leur trajectoire lorsqu'elles se rapprochent, c'est à dire qu'elles conservent une trajectoire rectiligne jusqu'à un éventuel choc. Dans le cadre de cette

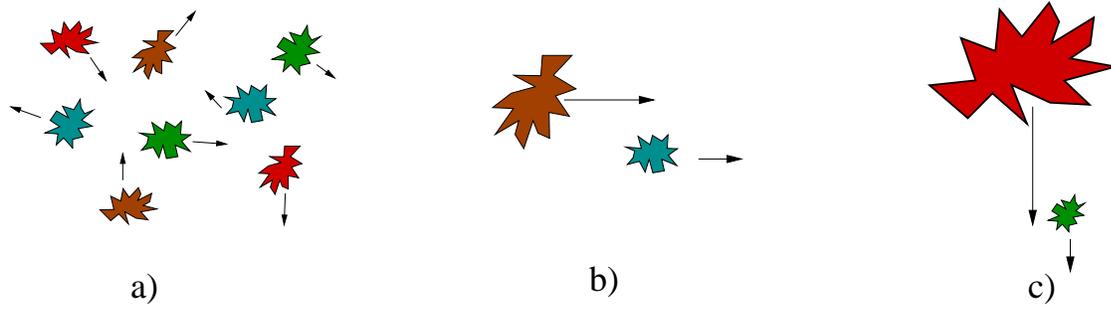


FIG. 3.6 – Illustration schématique des différents mécanismes de collision. a) par mouvement Brownien; b) par agitation; c) par sédimentation différentielle

hypothèse, il est possible de calculer les fréquences de collision pour les différents mécanismes .

### 3.2.1.1 Mouvement Brownien

Dans une solution au repos, les particules sont soumises à l'agitation thermique. Au même titre que dans un gaz, les particules fines dans une solution s'entrechoquent régulièrement. Lorsque la probabilité de collage  $\alpha$  n'est pas nulle, certains chocs peuvent conduire à une liaison. Si l'on considère une particule de rayon  $r_i$  et des particules de rayon  $r_j$  alors, toute particule  $j$  qui se rapproche à une distance inférieure à  $r_i + r_j$  de la particule  $i$  subit une collision. Le coefficient de diffusion dû à l'agitation thermique est (équation (3.4)) :

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\mu r_i} \quad (3.4)$$

Pour estimer les fréquences de chocs entre les particules de masse  $i$  et de masse  $j$ , on fait l'hypothèse que les particules  $i$  sont immobiles. On calcule alors le flux de particules  $j$  au travers de la sphère de collision de taille  $r_i + r_j$  centrée autour d'une particule  $i$ . Celui-ci est obtenu à partir de la loi de Fick, on obtient :

$$J = 4\pi D_j (r_i + r_j) n_j \quad (3.5)$$

Cette équation n'est valable que si l'on considère que la particule  $i$  est fixe. Or, la particule  $i$  est soumise au mouvement Brownien au même titre que la particule  $j$ . En fait, il faut utiliser le coefficient de diffusion relatif  $D_{i,j}$  de la particule  $i$  vis à vis de la particule  $j$  dans l'équation (3.5). Ce qui donne

$$J = 4\pi D_{i,j} (r_i + r_j) n_j \quad (3.6)$$

On définit le coefficient de diffusion comme

$$D_i = \frac{\overline{x_i^2}}{2t} \quad (3.7)$$

où  $\overline{x_i^2}$  est la moyenne quadratique de la distance parcourue par la particule  $i$ . Dans le cas du coefficient de diffusion relatif, on remplace  $\overline{x_i^2}$  par  $\overline{(x_i - x_j)^2}$ . On a donc

$$D_{i,j} = \frac{\overline{x_i^2}}{2t} - \frac{\overline{(x_i - x_j)^2}}{2t} + \frac{\overline{x_j^2}}{2t} \quad (3.8)$$

S'il n'y a aucune corrélation entre le mouvement des particules  $i$  et  $j$ , alors le terme  $\frac{\overline{(x_i - x_j)^2}}{2t}$  est égal à 0. Dans le cas d'un mouvement brownien dans un milieu suffisam-

ment dilué, cette condition est remplie. Ainsi, on a  $D_{i,j} = D_i + D_j$ . En combinant les équations (3.4) et (3.6), on obtient le flux de particules suivant :

$$J = \frac{2kT}{3\mu} \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) (r_i + r_j) n_j \quad (3.9)$$

Ce flux de particules  $j$  est le même pour toutes les particules  $i$  du système. Donc, pour obtenir le nombre total de chocs, il suffit de multiplier ce flux par la concentration de particules  $i$ . Ce qui donne finalement :

$$\text{nombre de collisions} = \frac{2kT}{3\mu} \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) (r_i + r_j) n_i n_j = \beta_{br}(i, j) n_i n_j \quad (3.10)$$

La figure 3.7 montre l'évolution des fréquences de chocs entre des particules de tailles  $1\mu m$  et  $0.1\mu m$  avec les autres particules. C'est lorsque  $r_1 = r_2$  que les

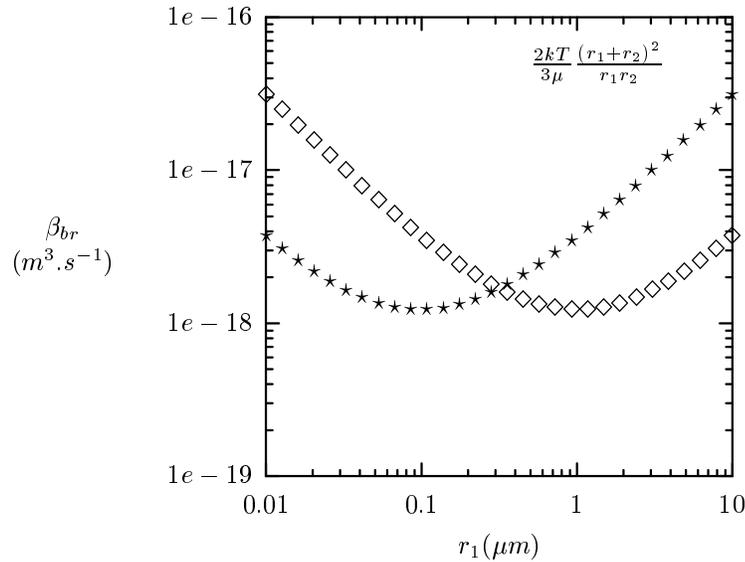


FIG. 3.7 – Évolution de  $\beta_{br}$  en fonction de  $r_1$  pour  $r_2 = 1\mu m$  ( $\diamond$ ) et  $r_2 = 0.1\mu m$  ( $\star$ ) ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ ,  $T = 298K$  et  $\mu = 0.0089$ )

fréquences de chocs sont minimales. Cela se comprend bien car c'est le coefficient de diffusion mutuel qui est important. Cela explique aussi les cas extrêmes de la figure 3.7. En effet, les particules de  $10\mu m$  ont des agitations browniennes très faibles, mais elles présentent des fréquences de chocs importantes avec les particules plus petites. Cela vient du fait que les particules de  $10\mu m$  sont quasiment immobiles par rapport aux particules plus petites. Le coefficient de diffusion mutuel est donc important.

### 3.2.1.2 Agitation du solvant

Dans le cas précédent, le mouvement différentiel des particules était lié à l'agitation thermique des molécules du solvant. Ce phénomène est indépendant de l'agitation du solvant. Lorsque le solvant est agité, il entraîne, de par sa viscosité, les particules qu'il contient. Ainsi, les particules sont animées d'un mouvement qui peut entraîner des chocs dans certaines conditions. L'un des cas classiques d'écoulement du solvant pour lequel il est facile de calculer les fréquences de collisions entre les particules est le régime laminaire. On définit dans ce cas le gradient de vitesse de

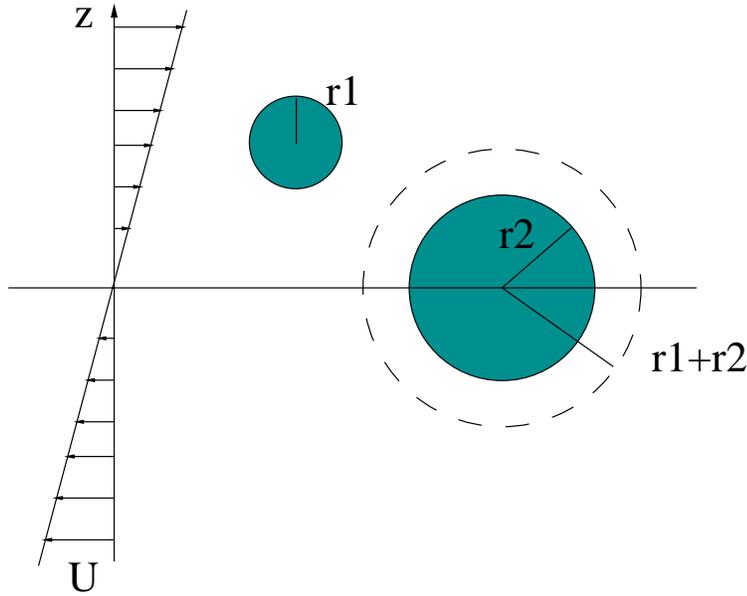


FIG. 3.8 – *Mouvement différentiel de deux particules dans un écoulement laminaire*

l'écoulement  $G = \frac{dU}{dz}$  (cf. figure 3.8). Deux particules sur des lignes de courant séparées d'une distance inférieure à  $r_1 + r_2$  vont entrer en collision. Dans le cas de mouvements rectilignes, si l'on considère chaque particule  $i$  fixe, alors le nombre de collisions avec des particules  $j$  est égal au flux de particules  $j$  au travers de la sphère de rayon  $r_i + r_j$ . À l'aide de la figure 3.9, on peut calculer ce flux :

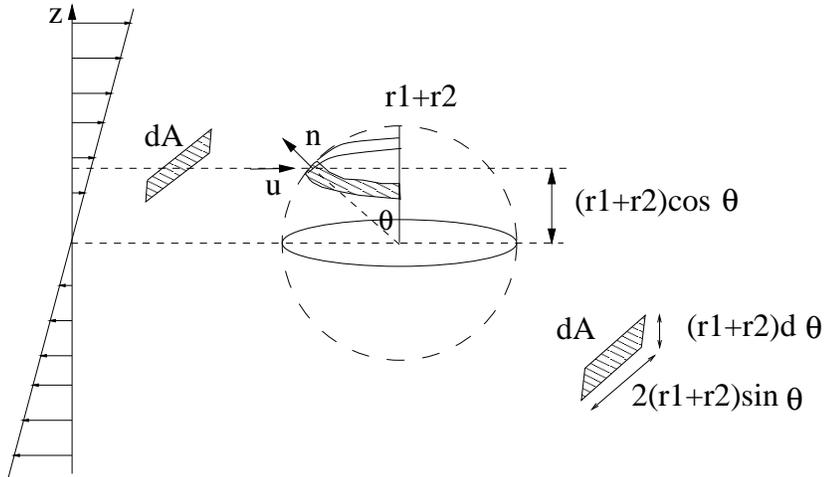


FIG. 3.9 – *Principe de calcul du flux au travers de la sphère de collision*

$$\text{nombre de collisions} = - \int \int_{\text{sphère de collision}} n_j n \cdot u dA \quad (3.11)$$

avec

$$n \cdot u = - \sin(\theta) \left[ (r_i + r_j) \cos(\theta) \frac{du}{dz} \right] \quad (3.12)$$

$$dA = [2(r_i + r_j) \sin(\theta)] [(r_i + r_j) d\theta] \quad (3.13)$$

En combinant ces deux termes dans l'équation (3.11), on aboutit à :

$$\text{nombre de collisions} = 2n_j(r_i + r_j)^3 \underbrace{\frac{du}{dz} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin(\theta)^2 \cos(\theta) d\theta}_{\frac{2}{3}} \quad (3.14)$$

Cette valeur de nombre de collisions est valable pour toutes les particules de masse  $i$ . On peut donc obtenir les collisions de l'ensemble des particules de masse  $i$  en multipliant par  $n_i$ . Finalement, le nombre de collisions entre les particules de masse  $i$  et  $j$  dans un écoulement laminaire est :

$$\text{nombre de collisions} = \frac{4}{3}(r_i + r_j)^3 G n_i n_j = \beta_{sh}(i, j) n_i n_j \quad (3.15)$$

Dans le cas d'un mélange turbulent, on peut estimer un gradient de vitesse équivalent avec :

$$G_{turb.} = 0.9705 \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (3.16)$$

où  $\epsilon$  est la dissipation moyenne d'énergie dans le système ( $m^2.s^{-3}$ ) et  $\nu$  est la viscosité cinématique ( $m^2.s^{-1}$ ). La figure 3.10 montre les fréquences de chocs obtenues avec un gradient de vitesse  $G = 10s^{-1}$  dans le même cas que la figure 3.7. C'est à dire les fréquences de collision de particules de rayon  $r_1 = 1\mu m$  et  $r_2 = 0.1\mu m$  avec les autres particules. Dans le cas d'un écoulement laminaire, les fréquences de chocs

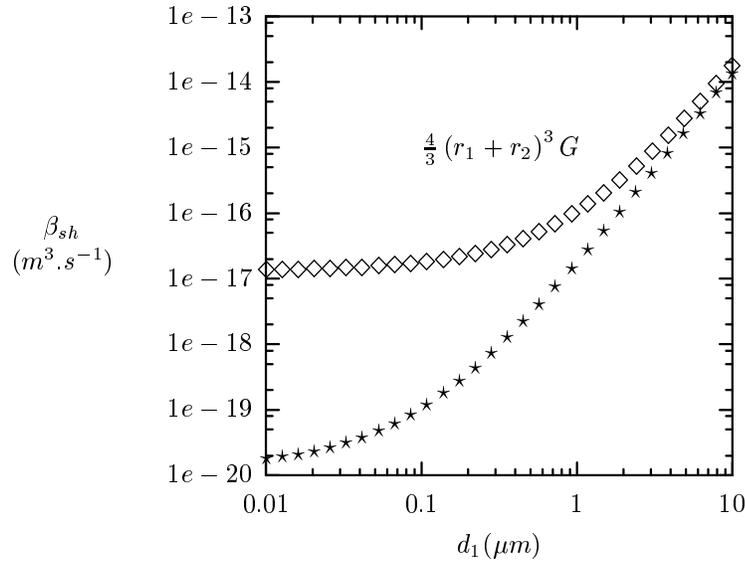


FIG. 3.10 - Évolution de  $\beta_{sh}$  en fonction de  $r_1$  pour  $r_2 = 1\mu m$  ( $\diamond$ ) et  $r_2 = 0.1\mu m$  ( $\star$ ) ( $G = 10s^{-1}$ )

sont fortement croissantes avec le rayon des particules. Cela vient du fait que, plus une particule est grande, plus elle va collecter des particules sur les lignes de courant voisines.

### 3.2.1.3 Sédimentation différentielle

La vitesse de décantation des agrégats est directement liée à leur taille (équation (2.41)). Lors d'une réaction d'agrégation, il se forme des particules dont les tailles

sont différentes. Ainsi, les agrégats formés ne vont pas tous sédimenter à la même vitesse. Les agrégats les plus gros vont “capturer”, au cours de leur chute, les agrégats plus petits qui décantent moins vite. Dans l’hypothèse des trajectoires linéaires, on peut faire le calcul du flux de particules de masse  $j$  et rayon  $r_j$  au travers de la sphère de collision de rayon  $r_i + r_j$  centrée sur une particule de masse  $i$  de rayon  $r_i$ . Le calcul dans ce cas est simplifié par rapport au cas précédent car la vitesse relative des deux particules est constante selon  $z$  (cf. figure 3.9) et vaut :

$$|(u_i - u_j)| \quad (3.17)$$

ou  $u_i$  et  $u_j$  sont les vitesses de décantation des particules  $i$  et  $j$ . On a donc dans l’équation (3.11) les termes suivants :

$$n \cdot u = -\sin(\theta)|(u_i - u_j)| \quad (3.18)$$

$$dA = [2(r_i + r_j) \sin(\theta)] [(r_i + r_j) d\theta] \quad (3.19)$$

Finalement, l’équation (3.11) donne dans le cas de la décantation différentielle :

$$\text{nombre de collisions} = 2n_j(r_i + r_j)^2 |(u_i - u_j)| \underbrace{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin(\theta)^2 d\theta}_{\frac{\pi}{2}} \quad (3.20)$$

De même que dans le cas de l’agitation laminaire, l’expression de collision est valable pour l’ensemble des particules de masse  $i$  dans le système. Pour obtenir le nombre de collisions global, on multiplie simplement par la concentration  $n_i$  en particule de masse  $i$ . Ce qui nous donne :

$$\text{nombre de collisions} = \pi n_i n_j (r_i + r_j)^2 |(u_i - u_j)| = \beta_{se}(i, j) n_i n_j \quad (3.21)$$

Il est ainsi possible de calculer les fréquences de chocs entre des particules de rayon  $r_2 = 1\mu m$  et  $0.1\mu m$  et les autres particules (cf. 3.11). Les vitesses  $u_i$  et  $u_j$  sont calculées en utilisant la loi de Stokes (équation (2.41)) d’une sphère imperméable dans la limite des faibles nombres de Reynolds.

### 3.2.1.4 Comparaison des fréquences de chocs

Dans le cas général d’une solution agitée contenant une dispersion de particules de tailles variables, tous les mécanismes de collision ont lieu en même temps. On fait généralement l’hypothèse que les différentes fréquences de chocs sont additives. Les fréquences de chocs des chapitres précédents sont les suivantes :

$$\beta_{br}(i, j) = \frac{2kT}{3\mu} \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) (r_i + r_j) \quad \text{Brownien}$$

$$\beta_{sh}(i, j) = \frac{4}{3} (r_i + r_j)^3 G \quad \text{Agitation}$$

$$\beta_{se}(i, j) = \pi (r_i + r_j)^2 |(u_i - u_j)| \quad \text{Sédimentation}$$

et on considère donc que :

$$\beta_{tot}(i, j) = \beta_{br}(i, j) + \beta_{sh}(i, j) + \beta_{se}(i, j) \quad (3.22)$$

Selon les gammes de tailles et les différents paramètres concernant les particules, ce ne sont pas toujours les mêmes mécanismes de collision qui dominent. Si l’on

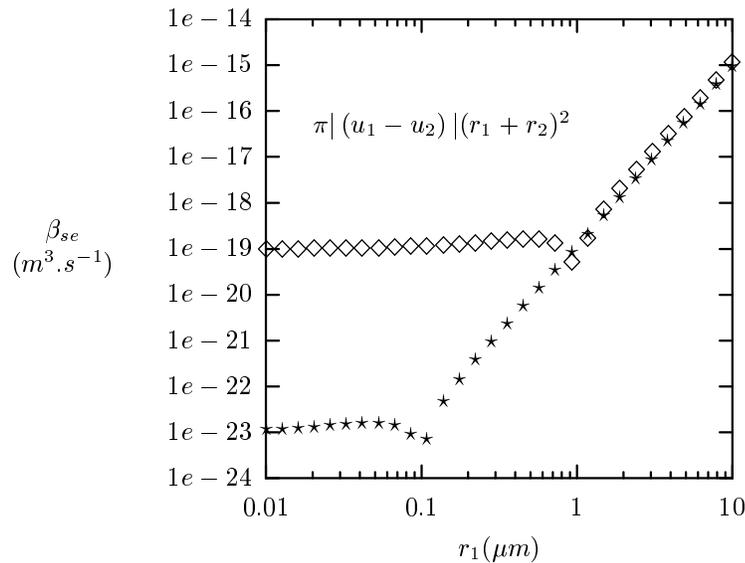


FIG. 3.11 – Évolution de  $\beta_{se}$  en fonction de  $r_1$  pour  $r_2 = 1 \mu\text{m}$  ( $\diamond$ ) et  $r_2 = 0.1 \mu\text{m}$  ( $\star$ ) ( $\Delta\rho = 500 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.0089 \text{ Kg.(m.s)}^{-1}$  et  $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ )

combine les figures 3.7, 3.10 et 3.11 dans le cas des particules de  $1\mu\text{m}$ , on constate sur la figure 3.12 que les collisions dues au mouvement Brownien dominant pour les très faibles tailles de particules. Ensuite, les collisions dues à l'agitation de la solution sont prépondérantes. En considérant la loi de Stokes pour les vitesses de chute avec une différence de densité  $\Delta\rho = 500 \text{ Kg.m}^{-3}$ , les collisions dues à la décantation différentielle restent minoritaires.

La figure 3.12 présente les fréquences de chocs calculées avec les paramètres suivants :

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, T = 298 \text{ K}, G = 5 \text{ s}^{-1}, \Delta\rho = 50 \text{ Kg.m}^{-3}, \mu = 0.00089 \text{ Kg.(m.s)}^{-1} \text{ et } g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$$

Les prédictions du modèle rectilinéaire accordent une importance capitale au terme  $G$ . En effet, ce terme contrôle les fréquences de collisions laminaires qui sont généralement dominantes. C'est un paramètre qui est considéré comme fondamental dans les processus de séparation solide/liquide par coagulation-floculation. Lorsque les chocs liés à l'agitation du solvant sont fortement dominants, alors le nombre de chocs efficaces est proportionnel à  $t^* = tG\phi$ . Oles [127] utilise ce fait pour comparer des vitesses de croissance de plusieurs expériences où  $G$  évolue de  $25\text{s}^{-1}$  à  $150\text{s}^{-1}$ . Lorsque le mouvement Brownien<sup>1</sup> et la sédimentation différentielle<sup>2</sup> sont négligeables, Oles constate effectivement que, pour un même  $t^*$ , le système a atteint le même état de croissance. Tant que la taille des agrégats n'est pas influencée par la fragmentation, ceci est vrai quel que soit  $G$ .

1. Oles utilise des billes de latex de  $2.17\mu\text{m}$  de diamètre.

2. La densité du solvant et des billes de latex sont les mêmes.

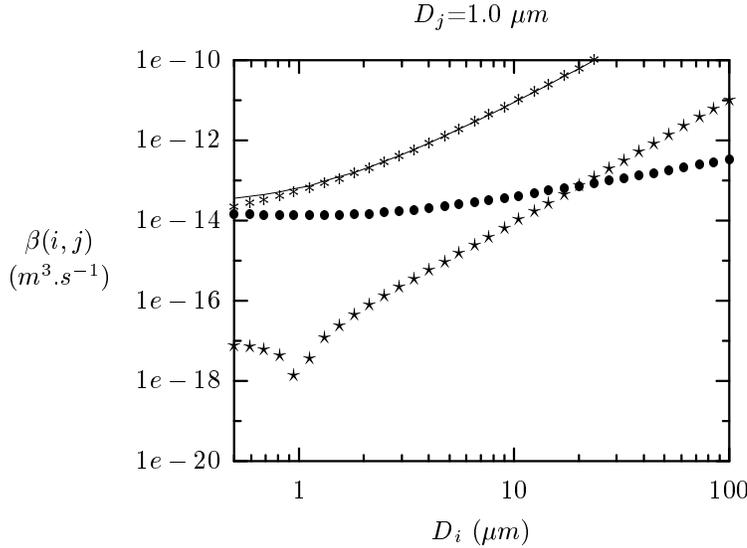


FIG. 3.12 –  $\beta_{tot}$  pour  $D_j = 1 \mu m$  en fonction de  $D_i$ ;  $\beta_{br}^c$  ( $\bullet$ ),  $\beta_{sh}^c$  ( $*$ ),  $\beta_{se}^c$  ( $\star$ ) et  $\beta_{tot}$  (-)

### 3.2.2 Le modèle curvilinéaire

Les études expérimentales des cinétiques de croissance des agrégats ne sont pas en accord avec les prédictions des modèles rectilinéaires. Dans le cas où seul le mouvement brownien entre en jeu et où les particules sont complètement déstabilisées, Adachi [1] (et les références citées dans cet article) montre que les vitesses observées expérimentalement sont entre 0.7 et 0.5 fois celles prédites par le modèle rectilinéaire. Il introduit un terme  $\alpha_{br}$  pour tenir compte de ce fait. D'autre part, il observe que cette réduction de vitesse initiale de croissance des agrégats semble indépendante de la taille initiale des particules primaires. Il stipule donc que le paramètre  $\alpha_{br}$  ne dépend pas de la taille des particules. Le désaccord entre la théorie et l'expérience est attribué au fait que lors d'une collision, les agrégats ne suivent pas des trajectoires rectilinéaires. Les interactions hydrodynamiques font qu'ils influencent mutuellement leur trajectoire au fur et à mesure qu'ils se rapprochent (cf. figure 3.13). Une étude théorique des interactions hydrodynamiques a été menée par plusieurs auteurs [4, 69, 74]. Ces différentes études sont basées sur le calcul numérique des trajectoires de deux particules se rapprochant l'une de l'autre. Elles fournissent des valeurs de corrections dans les cas étudiés par les auteurs. Par contre, ceux-ci ne sont pas en mesure de présenter des lois analytiques de facteurs de correction. Han et Lawler [74] présentent une série de corrélations pour corriger les fréquences de chocs rectilinéaires afin de tenir compte des trajectoires des particules. Dans leur modèle, ils considèrent les agrégats comme des sphères imperméables et ils calculent les trajectoires limites pour un grand nombre de cas de figures.

Cette approche est connue sous le nom de modèle curvilinéaire par opposition au modèle rectilinéaire précédent. Han et Lawler [74] considèrent les équations de mouvement de deux sphères combinées avec les forces qui s'exercent entre elles. Pour trois types de mouvement (Brownien, laminaire et sédimentation différentielle) ils

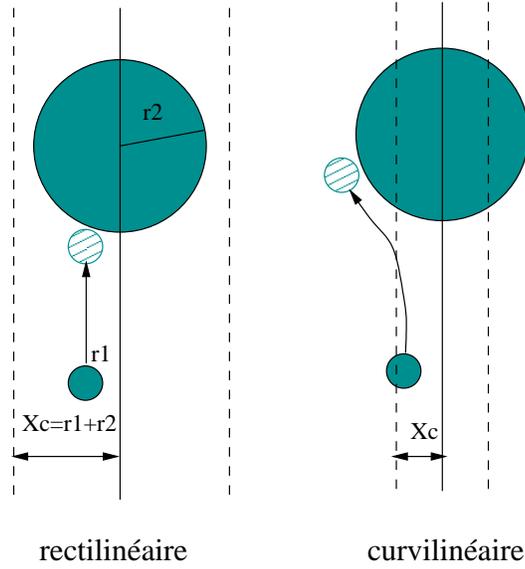


FIG. 3.13 – Modèles de trajectoires rectilinéaire et curvilinéaire

calculent (cf. figure 3.13)

$$\alpha^c(i, j) = \frac{X_c}{(r_i + r_j)^2} \quad (3.23)$$

Cet  $\alpha^c$  ne doit pas être confondu avec la probabilité de chocs efficaces étudié dans le chapitre 1.4.4.3. Par la suite on notera  $\alpha_{\text{mécanisme}}^c$  ce facteur de correction, où *mécanisme* est soit *br* pour le mouvement Brownien, soit *sh* pour l'écoulement laminaire ou *se* pour la sédimentation différentielle. L'équation (3.23) est très similaire à la définition de  $\eta$  (équation (2.19)) présentée dans le chapitre 2.3.3. Finalement, dans le cas curvilinéaire, on utilise les fréquences de chocs rectilinéaires corrigées d'un terme prenant en compte les interactions hydrodynamiques.

$$\beta_{\text{tot}} = \beta_{br}^c + \beta_{sh}^c + \beta_{se}^c = \alpha_{br}^c \beta_{br} + \alpha_{sh}^c \beta_{sh} + \alpha_{se}^c \beta_{se} \quad (3.24)$$

Comme pour le chapitre précédent, nous allons présenter les fréquences de chocs curvilinéaires successivement pour les trois mécanismes de collision.

### 3.2.2.1 Mouvement Brownien

Les analyses de trajectoire effectuées par Han et Lawler [74] permettent de calculer  $\alpha_{br}^c(i, j)$  en fonction du ratio de taille entre les deux particules  $i$  et  $j$ . Ils proposent, en effet, une corrélation entre les différents cas étudiés qui permet d'obtenir  $\alpha_{br}^c$  dans le cas général en fonction de  $\lambda$  d'après l'équation (3.25).

$$\alpha_{br}^c(i, j) = a + b\lambda + c\lambda^2 + d\lambda^3 \quad (3.25)$$

où  $\lambda = \frac{\min(r_i, r_j)}{\max(r_i, r_j)}$  et  $a, b, c$  et  $d$  sont les coefficients des corrélations qui sont donnés dans le tableau 3.1 en fonction de  $\max(r_i, r_j)$ .

La figure 3.14 montre les corrections à apporter aux fréquences de chocs rectilinéaires dans le cas où  $A = 10 kT$ . Les calculs de Han et Lawler [74] prédisent que les corrections aux fréquences de chocs sont maximales lorsque les particules sont de taille semblable. Autrement dit, lorsque  $\lambda$  tend vers 1, les fréquences de chocs sont très réduites par l'influence des interactions hydrodynamiques. Ceci se cumule

TAB. 3.1 – Coefficients des équations pour le calcul de  $\alpha_{br}^c$ 

Facteur de correction curvilinéaire Brownien  $\alpha_{br}^c$   
 $\alpha_{br}^c(i, j) = a + b\lambda + c\lambda^2 + d\lambda^{3*}$

$\max(r_i, r_j)(\mu m)$	a	b	c	d
0.1	1.025	-0.626	0.516	-0.152
0.2	1.007	-0.860	0.870	-0.322
0.6	0.976	-1.155	1.342	-0.554
1.0	0.962	-1.263	1.522	-0.645
2.0	0.943	-1.383	1.725	-0.748
6.0	0.916	-1.533	1.991	-0.887
10.0	0.905	-1.587	2.087	-0.936
20.0	0.891	-1.587	2.221	-1.009
60.0	0.871	-1.739	2.371	-1.090
200.0	0.863	-1.775	2.439	-1.125

\* $\lambda$ : rapport de taille entre  $r_i$  et  $r_j$  ( $0 < \lambda \leq 1$ )

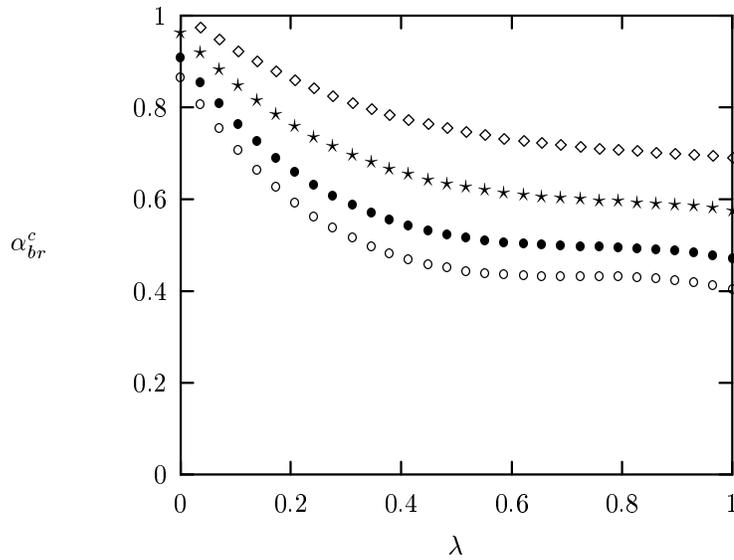


FIG. 3.14 – Évolution de  $\alpha_{br}^c$  en fonction de  $\lambda$  pour plusieurs taille de particules  $r_1 = 0.2 \mu m$  ( $\diamond$ ),  $r_1 = 1 \mu m$  ( $\star$ ),  $r_1 = 10 \mu m$  ( $\bullet$ ) et  $r_1 = 200 \mu m$  ( $\circ$ )

au fait que le coefficient de diffusion mutuel au travers de la sphère de collision est minimal pour des tailles similaires comme cela a été montré au chapitre 3.2.1.1. Les observations faites par Adachi [1] sont en bon accord avec les calculs de Han et Lawler [74]. En effet, en début de réaction d'agrégation  $\lambda = 1$ . Dans cette zone et pour la gamme de taille de billes de latex testée par les différents auteurs cités par Adachi [1],  $\alpha_{br}^c$  est bien de l'ordre de 0.6. Par contre, contrairement à l'hypothèse de Adachi, cet effet hydrodynamique n'est pas indépendant de la taille.

### 3.2.2.2 Dans le cas d'une agitation

Dans le cas d'un milieu agité, plusieurs auteurs se sont intéressés à la détermination des facteurs de correction aux fréquences de chocs rectilinéaire. L'une des corrections est celle de Van de Ven et Mason [163]. Dans le cas de deux particules de même taille, ils ont obtenu une expression de correction par analyse de trajectoire en considérant un écoulement laminaire et les forces de van der Waals. Le facteur de correction est le suivant :

$$\alpha_{sh}^c = f\left(\frac{\lambda}{r}\right) C_A^{0.18} \quad (3.26)$$

où  $f\left(\frac{\lambda}{r}\right)$  est une fonction de la longueur d'onde de dispersion qui tient compte des effets de retardement dans les forces de van der Waals et  $C_A$  est :

$$C_A = \frac{A}{36\pi\mu Gr^3} \quad (3.27)$$

D'après cette correction, la vitesse initiale de réaction est une fonction de  $G^{0.82}$  au lieu de  $G$  comme le prédit le modèle rectilinéaire. Si cette correction est applicable dans les premiers temps d'une réaction d'agrégation de particules monodispersées, elle ne permet pas de corriger les fréquences de collision dans le cas général. Adler [4] a fait une étude similaire pour deux particules de taille différente. Il montre que les facteurs de correction sont très dépendants du rapport de taille entre les deux particules. Van de Ven et Mason [164] calculent qu'une sphère de  $10 \mu m$  et une sphère de  $1 \mu m$  ne s'approcheraient jamais, dans certains cas, plus près que  $1.4 \mu m$  ce qui est largement hors de la portée des forces de van der Waals. Ainsi entre deux particules de tailles très différentes la probabilité d'un choc est quasiment nulle d'après leur calcul. Ceci est parfois mentionné sous le nom d'*effet Queen Mary* (cf. figure 3.15). Han et Lawler [74] présentent, sous forme de corrélation, des résultats de calcul d'analyse de trajectoire qui permettent d'estimer les facteurs de correction curvilinéaires dans le cas d'un écoulement laminaire. Le facteur de correction est exprimé avec l'expression :

$$\alpha_{sh}^c = \frac{8}{(1 + \lambda)^3} 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)} \quad (3.28)$$

où les coefficients<sup>3</sup>  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont obtenus en utilisant le tableau 3.2 dans lequel  $H_A$  est le terme adimensionnel introduit par Adler [4] :

$$H_A = \frac{A}{18\pi\mu G d_l^3} \quad (3.29)$$

où  $d_l$  est le diamètre de la plus grosse particule.

---

<sup>3</sup> Les coefficients utilisés dans ce travail sont différents des valeurs originales de l'article de Adler et col. [74]

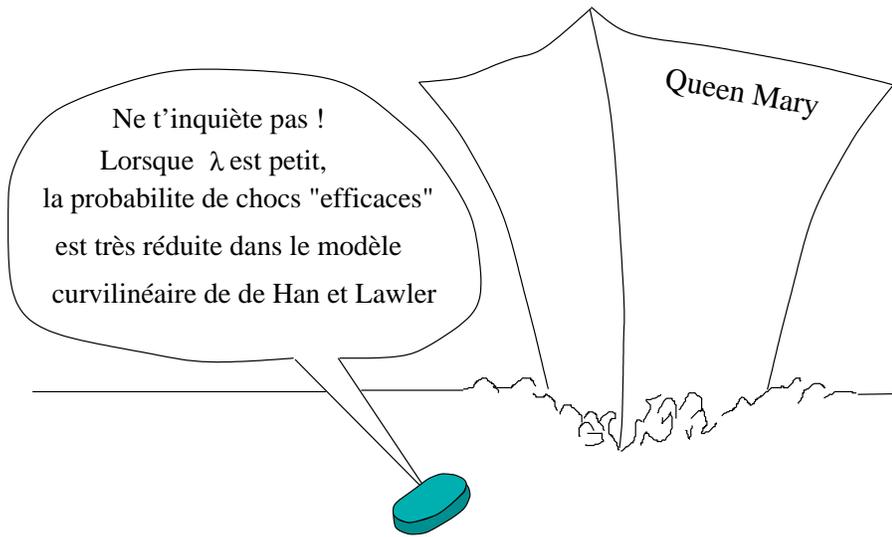


FIG. 3.15 – *Effet Queen Mary?*

Les prédictions de valeurs de  $\alpha_{sh}^c$  d'après ces corrélations sont présentées sur la figure 3.16. On constate sur cette figure que les corrections appliquées au modèle rectilinéaire peuvent être très importantes, jusqu'à  $10^{-5}$  dans certains cas. Comme évoqué plus haut, les corrections les plus fortes sont obtenues dans les cas où le rapport de taille est faible.

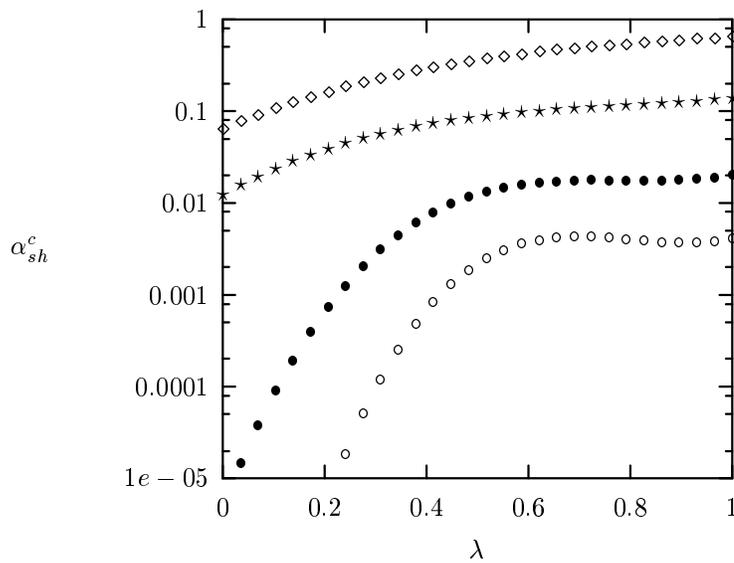


FIG. 3.16 – *Évolution de  $\alpha_{sh}^c$  en fonction de  $\lambda$  pour plusieurs valeurs de  $\log(H_A)$  :  $r_1 = 0.2 \mu m$  ( $\diamond$ ),  $r_1 = 1 \mu m$  ( $\star$ ),  $r_1 = 10 \mu m$  ( $\bullet$ ) et  $r_1 = 200 \mu m$  ( $\circ$ )*

TAB. 3.2 – Coefficients des équations pour le calcul de  $\alpha_{sh}^c$ 

$$\text{Facteur de correction curvilinéaire laminaire } \alpha_{sh}^c$$

$$\alpha_{sh}^c(i, j) = \frac{8}{(1+\lambda)^3} 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)\star}$$

$\log(H_A)$	a	b	c	d
1	-2.1	3.6	-2.5	0.8
0	-2.3	3.65	-2.5	0.8
-1	-2.5	3.8	-2.881	1.121
-2	-2.8	4.3	-3.9	1.55
-3	-3.4	6.250	-6.5	2.6
-4	-4.5	9.7	-11.0	4.5
-5	-6.2	15.0	-18.2	7.7
-6	-7.9	20.5	-25.3	10.7
-7	-9.3	25.0	-31.0	13.1
-8	-10.5	29.0	-35.5	14.6

\* $\lambda$  : rapport de taille entre  $r_i$  et  $r_j$  ( $0 < \lambda \leq 1$ )

### 3.2.2.3 Dans le cas d'une sédimentation différentielle

Les corrections curvilinéaire de Han et Lawler [74] dans le cas de la sédimentation différentielle dépendent du terme adimensionnel  $N_g$  défini comme :

$$N_g = \frac{48A}{\pi g(\rho_p - \rho_w)d_l^4} \quad (3.30)$$

En fonction des valeurs de  $N_g$ , Han et Lawler [74] proposent les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  de l'équation :

$$\alpha_{se}^c = 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)\star} \quad (3.31)$$

Les valeurs des coefficients tels qu'ils apparaissent dans l'article [74] sont présentées dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Coefficients des équations pour le calcul de  $\alpha_{se}^c$ 

$$\text{Correction pour la sédimentation différentielle } \alpha_{se}^c$$

$$\alpha_{se}^c(i, j) = 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)\star}$$

$\log(N_g)$	a	b	c	d
0	-0.84	0.445	-1.069	0.930
-1	-1.320	1.318	-2.170	1.361
-2	-1.757	2.137	-3.229	1.794
-3	-2.152	2.880	-4.232	2.230
-4	-2.505	3.547	-5.186	2.668
-5	-2.815	4.137	-6.088	3.108
-6	-3.084	4.652	-6.940	3.551
-7	-3.310	5.090	-7.742	3.996
$-\infty$	-3.928	6.423	9.449	4.614

\* $\lambda$  : rapport de taille entre  $r_i$  et  $r_j$  ( $0 < \lambda \leq 1$ )

Les corrections obtenues dans le cas de la sédimentation différentielle ont la même allure que celles obtenues pour les écoulements laminaires. Par contre, elles sont d'amplitude moins importante. La figure 3.17 montre les facteurs de corrections obtenus pour quelques valeurs de  $N_g$ .

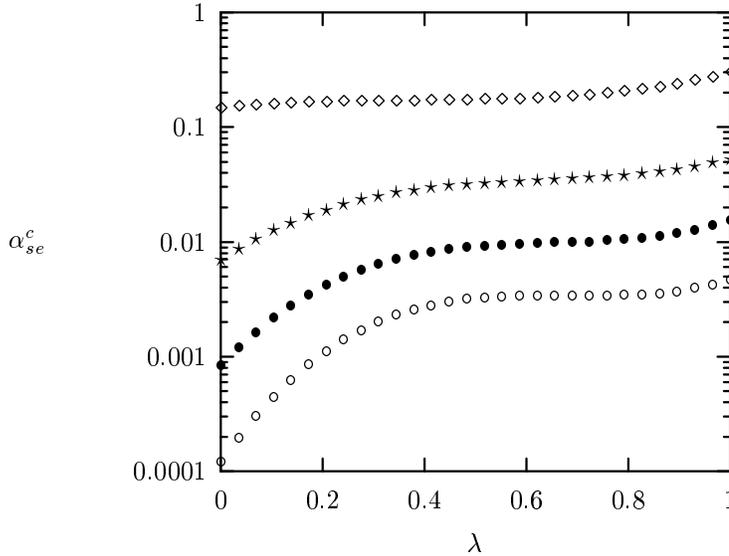


FIG. 3.17 – Évolution de  $\alpha_{se}^c$  en fonction de  $\lambda$  pour plusieurs valeurs de  $\log(N_g)$  :  $\log(N_g) = 0$  ( $\diamond$ ),  $\log(N_g) = -3$  ( $\star$ ),  $\log(N_g) = -6$  ( $\bullet$ ) et  $\log(N_g) = -\infty$  ( $\circ$ )

### 3.2.2.4 Comparaison des fréquences de chocs

Si on calcule les fréquences de chocs en utilisant exactement les mêmes paramètres que pour la figure 3.12, on obtient les valeurs présentées sur la figure 3.18.

La figure 3.18 présente les fréquences de chocs calculées avec les paramètres suivants :

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, T = 293 \text{ K}, G = 5 \text{ s}^{-1}, \Delta\rho = 50 \text{ Kg.m}^{-3}, \\ \mu = 0.00089 \text{ Kg.(m.s)}^{-1} \text{ et } g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$$

Les fréquences de chocs curvilinéaires sont fortement réduites. Ainsi, dans le cas rectilinéaire, les fréquences de chocs entre des particule de  $1.6 \mu\text{m}$  et de grosses particules sont dominées par  $\beta_{sh}^c$  alors que pour le cas du mécanisme curvilinaire c'est  $\beta_{br}^c$  qui domine.  $\beta_{sh}^c$  est très fortement diminué lorsque le ratio de taille  $\lambda$  est faible. Par contre, dans la zone où  $\lambda$  est proche de 1, les fréquences de chocs  $\beta_{sh}^c$  sont nettement moins diminuées. Ceci explique l'allure en cloche de la courbe  $\beta_{sh}^c$ .

### 3.2.3 Vers un modèle intermédiaire

Les études expérimentales des cinétiques de croissance ne sont pas bien expliquées par un modèle de croissance rectilinéaire. En effet, celui-ci prédit des vitesses de croissance beaucoup trop rapides. Les corrections curvilinéaires de Han et Lawler [74] dans le cas de sphères imperméables réduisent de manière très importante

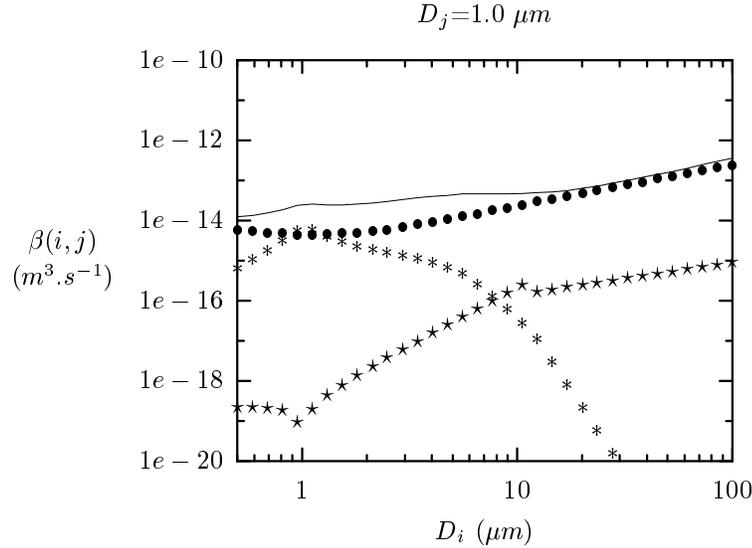


FIG. 3.18 –  $\beta_{tot}$  pour  $D_j = 1 \mu m$  en fonction de  $D_i$ ;  $\beta_{br}^c$  ( $\bullet$ ),  $\beta_{sh}^c$  ( $*$ ),  $\beta_{se}^c$  ( $\star$ ) et  $\beta_{tot}$  (-)

les fréquences de chocs. Notamment, lorsque le rapport de taille est important, le modèle prédit une quasi-absence de chocs. Or, expérimentalement, les chocs se produisent effectivement. Li et Logan [99, 100] ainsi que Serra et Logan [142] montrent expérimentalement que les fréquences de chocs estimées par le modèle curvilinéaire sont nettement sous-estimées. Cette sous-estimation des chocs provient de la perméabilité des agrégats. Il est donc important de prendre en compte la géométrie des agrégats dans les modèles cinétiques.

Jiang et Logan [84] écrivent dans Journal of American Water Works Association :

*If more accurate estimates of coagulation kinetics are to be derived, future derivation of coagulation kernels must rely on incorporation of fractal dimensions into collision kernels*

Veerapaneni et Wiesner [165] proposent des expressions de fréquence de chocs corrigées par l'incorporation des paramètres  $\eta$  et  $\Omega$ . Les expressions proposées sont les suivantes :

$$\beta_{br}(i, j) = \frac{2kT}{3\mu} \left( \frac{1}{\Omega r_i} + \frac{1}{\Omega r_j} \right) (r_i + r_j) \quad \text{Brownien}$$

$$\beta_{sh}(i, j) = \frac{4}{3} (\sqrt{\eta_i} r_i + \sqrt{\eta_j} r_j)^3 G \quad \text{Agitation}$$

$$\beta_{se}(i, j) = \frac{\pi g}{72\mu} (\sqrt{\eta_i} r_i + \sqrt{\eta_j} r_j)^2 \left| \frac{d_i^2}{\Omega_i} (\rho_i^* - \rho_w) - \frac{d_j^2}{\Omega_j} (\rho_j^* - \rho_w) \right| \quad \text{Sédimentation}$$

où  $\rho^*$  est la densité effective des agrégats,  $\eta$  et  $\Omega$  sont les paramètres décrits dans le chapitre 2.3. Veerapaneni et Wiesner [165] n'ont pas testé réellement ces fréquences de chocs dans un modèle cinétique. D'autre part, on peut s'étonner du fait que ces

expressions ne convergent pas vers les expressions de fréquences de chocs curvili-néaires. Dans le cas de l'écoulement laminaire, par exemple, l'expression proposée prédit une absence de chocs lorsque  $\eta \rightarrow 0$ .

Le modèle rectilinéaire peut être considéré comme la limite supérieure des fréquences de chocs. Le modèle curvilinéaire, quant à lui, constitue sans doute la limite inférieure des fréquences de chocs. Dans le cas d'agrégats fractals perméables, les fréquences de chocs se situent entre ces deux limites comme le montrent Li et Logan [99, 100] et plus récemment Serra et Logan [142].

### 3.3 Résolution des équations de Smoluchowsky

Pour suivre la cinétique de croissance des particules, il faut résoudre les équations différentielles précédentes (cf. équations (3.1), (3.2) et (3.3)). Il s'agit d'un ensemble infini d'équations différentielles couplées pour lesquelles il n'existe pas de solution simple dans le cas général.

#### 3.3.1 Vitesse initiale

Dans le cas d'une solution contenant initialement des particules parfaitement mono dispersées, il est possible de calculer facilement la vitesse initiale de la réaction. En effet, dans le cas d'une réaction irréversible seul  $n_1 \neq 0$  à  $t = 0$ , et donc les équations (3.1) se réduisent à :

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha(1, 1)\beta(1, 1)n_1^2 \quad (3.32)$$

Ceci s'intègre facilement et l'on obtient la vitesse initiale de perte de particules de taille 1 :

$$\frac{1}{n_1(t)} - \frac{1}{n_1(0)} = \alpha(1, 1)\beta(1, 1)t \quad (3.33)$$

Cette solution permet uniquement d'estimer la vitesse initiale de la réaction. D'autre part, il faut que le système soit strictement mono dispersé à  $t = 0$ .

#### 3.3.2 Hypothèse d'autosimilarité

La résolution des équations (3.1), (3.2) et (3.3) est facilitée si l'on suppose que les concentrations de particules suivent une certaine loi d'échelle. Ainsi, Swift et Friedlander [153] puis Friedlander [57] ont supposé que la distribution de taille au cours d'une réaction d'agrégation garde la même forme. Dans le cadre de cette hypothèse, il est possible d'obtenir des solutions des équations de Smoluchowski [40, 53, 167]. En notant la fonction de distribution de masse  $c(n, t)$ , on peut calculer à chaque instant la masse moyenne numérique  $N(t)$  et la masse moyenne pondérée par le poids de chaque classe d'agrégat  $S(t)$ .  $N(t)$  et  $S(t)$  sont définis à partir de  $c(n, t)$  par :

$$N(t) = \frac{\sum_n n c(n, t)}{\sum_n c(n, t)} \quad (3.34)$$

$$S(t) = \frac{\sum_n n^2 c(n, t)}{\sum_n n c(n, t)} \quad (3.35)$$

Dans le cas RLA, la distribution de masse réduite  $\frac{c(n,t)S^2(t)}{N_1}$  est obtenue d'après la relation suivante [97]:

$$\frac{c(n,t)S^2(t)}{N_1} \propto n^{-\tau} F\left(\frac{n}{S(t)}\right) \quad (3.36)$$

où  $N_1$  est le nombre initial de particules et  $F$  est une constante pour les faibles valeurs de  $n/S(t)$  puis  $F$  décroît pour les valeurs plus fortes. L'exposant  $\tau$  est relié à la vitesse de croissance de  $N(t)$  et de  $S(t)$  par :

$$N(t) \propto t^w \quad S(t) \propto t^z \quad (3.37)$$

avec

$$\tau = \left(2 - \frac{w}{z}\right) \quad (3.38)$$

Dans le cas DLA, la distribution de masse réduite est obtenue d'après la relation suivante [112]:

$$c(n,t)S^2(t) \propto G\left(\frac{n}{S(t)}\right) \quad (3.39)$$

où  $G$  est une courbe en forme de cloche. Dans le cas d'une agrégation irréversible on a :

$$N(t) \propto S(t) \propto t \quad (3.40)$$

L'hypothèse d'autosimilarité est valable pour un système fermé. Il ne peut pas y avoir d'apport ou de perte de particules. D'autre part, la structure des agrégats doit être la même tout au long de la réaction d'agrégation. Les domaines d'autosimilarité sont limités dans le temps. Au cours des tous premiers stades de l'agrégation, les structures commencent juste à s'organiser et la forme de la distribution de taille évolue. Á la fin de la réaction, lorsque la fragmentation commence à s'équilibrer avec l'agrégation, la forme de la distribution de taille change aussi [148, 147]. L'autosimilarité des distributions de taille n'est donc strictement valable que dans les stades intermédiaires d'une réaction d'agrégation en système fermé et seulement si l'on suppose qu'il ne s'opère pas de restructuration.

### 3.3.3 Résolution numérique

Dans les cas très généraux, la seule solution consiste à résoudre les équations de Smoluchowski de manière numérique (cf. chapitre II.1). Plusieurs auteurs ont utilisé des approches de types éléments finis pour résoudre les équations de façon numérique [62, 61, 63, 32, 13]. Gardner et col. [62, 61, 63] utilise des routines de résolution d'équations différentielles du type Runge-Kutta. Les méthodes utilisées par les autres auteurs sont généralement des algorithmes de ce type ou des méthodes moins sophistiquées. Toutefois, il existe généralement une nette différence entre les prédictions des modèles et les mesures expérimentales. Il y a trois raisons à cela :

- Premièrement, les hypothèses utilisées dans les modèles ne sont pas toujours réalistes.
- Deuxièmement, il est extrêmement difficile d'obtenir expérimentalement toutes les informations nécessaires pour valider les modèles.
- Troisièmement, la prise en compte d'hypothèses plus réalistes fait appel à des notions qui ne sont pas encore établies.

La deuxième raison est liée au fait que la cinétique de croissance des agrégats dépend d'un grand nombre de paramètres. En effet, il faut être capable de mesurer simultanément les distributions de taille de particules mais aussi la dimension fractale des agrégats. Il faut aussi connaître la réactivité des particules. Ce "challenge" expérimental explique en grande partie pourquoi très peu de validations sont à ce jour obtenues pour les modèles de cinétique d'agrégation.

### 3.4 Bilan

L'étude de la cinétique de croissance des agrégats est un domaine complexe qui dépend étroitement de la réactivité<sup>4</sup> et de la structure<sup>5</sup> des agrégats. D'autre part, la compréhension des cinétiques d'agrégation nécessite, dans le cas général, une résolution numérique des équations. C'est donc aussi un problème numérique ardu.

Dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de prédire la cinétique de croissance d'un système quelconque dans le cas général. En effet, il est clairement établi que les mécanismes de collision sont fortement liés à la perméabilité et donc à la structure des agrégats. Pourtant il n'existe pas d'expressions validées de fréquences de chocs valables pour des agrégats poreux.

Ainsi, à la question :

“A quelle vitesse la réaction va se produire?”

La réponse est très complexe. S'il est possible de répondre dans des cas simples, la question est toujours le sujet de nombreuses recherches.

---

4. qui est un domaine complexe (cf. chapitre 1)

5. qui est un domaine complexe (cf. chapitre 2)



# Partie II

## Modélisation de l'agrégation



Dans le domaine de l'agrégation des particules, on distingue deux grandes catégories de modèles. Elles se différencient essentiellement par l'échelle des processus modélisés. Á l'échelle microscopique, on cherche généralement à suivre la croissance des agrégats d'un point de vue géométrique. On étudie l'effet des divers paramètres du modèle sur la structure des agrégats qui se forment. Dans ce type d'approche, on s'intéresse à chaque particule primaire individuellement et l'on suit son histoire tout au long de la croissance. Une telle approche n'est pas adaptée pour l'étude à grande échelle où les phénomènes de décantation ou d'agitation nécessitent de suivre l'agrégation à l'échelle centimétrique, métrique, voire kilométrique. Dans ce cas, on utilise plutôt des méthodes de type éléments finis, pour lesquelles les propriétés du système sont représentées par un ensemble de zones homogènes.

Les deux types de modèle ont été utilisés dans cette étude. Un modèle cinétique du type éléments finis a été développé pour simuler la croissance des agrégats à l'échelle macroscopique. Ce modèle, appelé *Batchsmolu*, est détaillé dans le chapitre 1. On a aussi développé et utilisé un modèle structural de type "Cluster-Cluster", non pas pour aider à répondre à des questions sur l'agrégation des particules, mais plutôt comme outil pour mieux comprendre la mesure de taille et de structure des particules agrégées (cf. chapitre III.2). Le modèle structural est très succinctement présenté dans le chapitre 2.



# Chapitre 1

## Un modèle cinétique

Dans ce chapitre, nous tenterons d'expliquer pourquoi il est intéressant de développer un modèle cinétique et nous présenterons les principaux modèles utilisés dans la bibliographie. Nous verrons aussi comment se situe le modèle développé dans ce travail par rapport aux autres (cf. chapitre 1.1). Ensuite, une description très générale des choix de développement ainsi que de la structure du modèle sera faite au chapitre 1.2. Différentes parties importantes du modèle feront l'objet de chapitres à part entière (cf. chapitres 1.3, 1.5). Le chapitre 1.6 présente une étude de sensibilité et de performance. Les résultats du modèle sont finalement comparés à des expériences ainsi qu'à des travaux publiés (cf. chapitre 1.8). Un lexique des variables du modèles est placé en annexe A.

### 1.1 Un modèle pour quoi faire ?

La réaction d'agrégation est très complexe. Elle est contrôlée par un grand nombre de paramètres dont certains sont difficiles à mesurer expérimentalement. Ainsi, une étude en laboratoire des cinétiques d'agrégation reste généralement incomplète. On mesure par exemple la taille moyenne des agrégats en fonction du temps ou la masse moyenne, ou encore, une distribution de tailles (en masse ou en volume) en fonction du temps. Par contre, on ne mesure généralement pas en même temps la dimension fractale, la vitesse de décantation, la force interparticulaire... Les observations des phénomènes d'agrégation *in situ* sont, à plus forte raison, très partielles. Lorsqu'on étudie un milieu naturel, les échantillons dont on dispose constituent généralement une image discrète des caractéristiques de ce milieu dans l'espace et dans le temps. Dans ce cas, le modèle s'avère très utile pour aider à interpréter les données expérimentales.

Finalement, le modèle d'agrégation permet de prendre en compte les différents mécanismes de la réaction, y compris certains aspects très délicats à observer expérimentalement. Ainsi, en faisant des hypothèses sur les paramètres délicats à déterminer, il est possible :

- de faire des prédictions concernant l'agrégation des particules dans des systèmes complexes,
- de tirer le plus d'informations possible d'une cinétique d'agrégation expéri-

mentale.

Le fait que les phénomènes d'agrégation participent à la régulation de la quantité de MES<sup>1</sup> dans de nombreux systèmes aquatiques et qu'ils soient, de plus, impliqués dans certains processus industriels (traitement des eaux potables, assainissement des eaux usées, fabrication de pâte à papier...) a favorisé le développement d'outils permettant de prédire ou d'optimiser l'agrégation des particules. A tel point que l'on peut considérer que l'étude des phénomènes d'agrégation et leur modélisation constitue un domaine de recherche à part entière [161].

### 1.1.1 Les précédents modèles cinétiques

Les équations de Smoluchowski (eq. I.3.1, I.3.2 ou I.3.3) sont à la base de l'étude des cinétiques de croissance. Or, comme nous l'avons vu au chapitre I.3.3, on ne peut pas résoudre les équations de Smoluchowski dans le cas général. Ainsi, de nombreux auteurs se sont attachés à les résoudre numériquement. O'melia [128] a été l'un des premiers à présenter des résultats de simulations obtenues avec un modèle de quelques classes de tailles et un solveur d'équations différentielles simple. Les progrès de l'informatique ont permis rapidement de prendre en compte un nombre de classes de tailles plus important. Eliminyawi et col. [50] ont utilisé un algorithme de résolution des équations de Smoluchowski du type Runge-Kutta avec 100 ou 1000 classes de tailles. Ils résolvent ainsi un ensemble d'équations du type des équations I.3.2 en utilisant des expressions simplifiées de fréquence de chocs et de fragmentation. Wiesner [173] a présenté un modèle qui prend en compte la géométrie fractale des agrégats dans les fréquences de chocs. Il montre l'importance de ce paramètre dans la cinétique de croissance. Pour résoudre les équations différentielles, les classes de tailles suivent une progression géométrique qui dépend de la dimension fractale. Ce schéma de discrétisation est mieux adapté aux réactions d'agrégation car :

- il permet de contrôler le nombre d'équations à résoudre,
- il évite pour partie les difficultés de résolution des équations différentielles en homogénéisant les amplitudes d'évolution des différentes classes de tailles.

Gardner et col. [62, 61, 63] ont présenté récemment un modèle d'agrégation qui utilise la résolution numérique des équations de Smoluchowski. Ils utilisent une méthode numérique évoluée<sup>2</sup> qui permet de traiter rapidement les équations différentielles à plusieurs échelles d'évolution. Par contre, ils utilisent une discrétisation simple. Atteia [13] a utilisé une discrétisation à pas géométrique comme Wiesner [173] avec un système de résolution des équations différentielles simple. Il calcule le pas de temps maximum pour que la plus grande évolution d'une classe de tailles ne soit jamais supérieure au dixième de sa valeur. Il teste, entre autre, l'influence du pas de la progression géométrique sur les résultats du modèle et constate que l'influence du pas de progression géométrique est faible. Ses résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus dans le cadre d'autres études [81].

Différents travaux [13, 50, 128, 173] sur la résolution numérique des équations de Smoluchowski (équations I.3.1, I.3.2 ou I.3.3) montrent qu'il est possible d'obtenir de bonnes approximations de la cinétique de croissance des agrégats avec des sys-

---

1. Abréviation de Matière En Suspension

2. La méthode de Kaps-Rentrop, une variante de la méthode de Rosenbrock [133]

tèmes de résolution d'équations différentielles simples. Par contre, il est préférable d'utiliser une discrétisation à progression géométrique de taille. Des solveurs d'équations différentielles plus complexes sont plus rapides dans certains cas. Toutefois, le gain de rapidité est d'autant plus faible que le nombre d'équations différentielles est important [61]. Finalement, un solveur simple de type Runge-Kutta à pas de temps variable comme utilisé dans les travaux de Elminyawi et col. [50] associé à une discrétisation du type de celle utilisée par Wiesner [173] permet de résoudre les équations de Smoluchowski avec de bonnes garanties de stabilité même si la performance n'est sans doute pas optimale.

### 1.1.2 Les nouveautés de ce modèle

Le modèle développé dans ce travail inclut les options qui sont généralement utilisées dans les autres modèles cinétiques :

- discrétisation géométrique des classes de tailles,
- prise en compte de la géométrie fractale dans le calcul des fréquences de chocs,
- calcul des fréquences de chocs selon plusieurs modes d'approches<sup>3</sup>,
- prise en compte de la fragmentation des agrégats.

Le modèle ajoute plusieurs nouveautés dont deux importantes. Tout d'abord, le mode d'approche intermédiaire proposé par Veerapaneni et Wiesner [165] est utilisé pour le calcul des fréquences de chocs. Par contre, le modèle n'utilise pas les fréquences de chocs proposées par Veerapaneni (cf. I.3.2.3). On calcule le facteur d'efficacité de collecte de fluide<sup>4</sup>  $\eta$  qui sert de facteur de contrôle entre les deux modes d'approches extrêmes que sont le mode rectilinéaire et le mode curvilinéaire. On considère qu'une valeur de  $\eta$  égale à 1 correspond au mode d'approche rectilinéaire et qu'une valeur de  $\eta$  égale à 0 traduit un mécanisme curvilinéaire. Ainsi, on obtient les fréquences de chocs intermédiaires  $\beta_{intermédiaire}(i, j)$  en utilisant :

$$\beta_{intermédiaire}(i, j) = \eta\beta_{rectilinéaire}(i, j) + (1 - \eta)\beta_{curvilinéaire}(i, j) \quad (1.1)$$

La deuxième nouveauté importante vient de la possibilité d'utiliser une double discrétisation pour prendre en compte la restructuration des agrégats. Ainsi, en plus de la discrétisation des tailles, le laps de temps durant lequel la simulation est effectuée est discrétisé en plusieurs intervalles. A chaque intervalle correspond une dimension fractale différente. Par exemple, le modèle peut être utilisé entre  $t_0$  et  $t_1$  avec la dimension fractale  $d_{f01}$ , puis entre  $t_1$  et  $t_2$  avec la dimension fractale  $d_{f12}$  etc. Au temps intermédiaire, la distribution de tailles finale du premier intervalle est ajustée à une distribution en nombre d'agrégats de dimension fractale différente par une interpolation de type splin. Cette nouvelle distribution sert de distribution initiale pour le deuxième intervalle et ainsi de suite. À chaque temps intermédiaire, les matrices de fréquences de chocs sont recalculées afin de prendre en compte la nouvelle géométrie.

---

3. Rectilinéaire, curvilinéaire† ou intermédiaire‡

†Le mode d'approche curvilinéaire est tiré des travaux de Han et Lawler [74] avec quelques corrections

‡Le mode intermédiaire est proposé par Veerapaneni et Wiesner [165].

4. cf. paragraphe I.2.3.3 et équation (I.2.19)

### 1.1.3 Les limitations de ce modèle

- Les particules primaires sont homogènes. Il n’y a pas de mélange de différents types de particules aux propriétés variables mais un seul type de particule “moyenne”.
- Les fréquences de chocs des différents mécanismes (Brownien, agitation et décantation différentielle) sont considérées additives.
- On ne considère que des collisions binaires.
- La probabilité de collage est indépendante de la taille des particules. Ainsi  $\alpha(i, j) = \alpha \quad \forall i, j$ .
- $\alpha$  n’est pas calculé par le modèle d’après la DLVO mais est fixé comme paramètre du fichier d’entrée.
- Le modèle simule une seule entité de fluide homogène.

## 1.2 Description du modèle

### 1.2.1 Choix de développement

Le modèle *Batchsmolu* est développé en C sous Unix et Linux. Le choix de C plutôt que FORTRAN vient du fait que le compilateur C est présent par défaut sur tout les systèmes Unix et qu’il en existe pour la plupart des plates-formes. Il s’agit d’un langage très performant pour lequel il existe un grand nombre de bibliothèques. D’autre part, il s’agit du langage de choix sous Unix ou Linux qui sont eux-mêmes écrits pour partie en C. Les problèmes qui existaient pour le calcul scientifique sont résolus dans la version ANSI C. Ainsi, le C n’a pas de désavantages majeurs par rapport au FORTRAN. De plus, c’est un langage beaucoup plus souple et bien plus portable.

Même si de nombreuses bibliothèques C existent, nous avons choisi de ne faire appel à aucun sous-programme. Ainsi, l’ensemble des routines de résolution des équations différentielles ou d’interpolation ont été réécrites à partir des outils proposés dans “Numerical recipes in C” [133]. Le modèle ne comporte donc pas de “boîtes noires” qui ne soient pas maîtrisées.

Les nombres réels sont codés en double précision<sup>5</sup> pour éviter au maximum les erreurs d’arrondi. Nous avons essayé de maintenir autant que possible une certaine flexibilité. Ainsi, de nombreux choix sont disponibles dans le fichier d’entrée du programme de telle sorte que l’on contrôle en grande partie la façon dont le modèle va résoudre les équations de Smoluchowski. Le fichier d’entrée a été conçu pour être lisible et facilement modifiable. Le fichier de sortie, par contre, nécessite un outil supplémentaire afin d’exploiter les résultats. Deux possibilités sont offertes :

- le programme *smoluplot* permet de lire le fichier de résultats et de produire des graphiques `GNUPLLOT` et `LATEX`.
- une macro Visual Basic pour Microsoft Excel permet de lire et de mettre en forme les fichiers de résultats.

---

5. Codage sur 8 octets au lieu de 4

### 1.2.2 Algorithme général commenté

La figure 1.1 présente un algorithme simplifié du programme *Batchsmolu*. On distingue les étapes suivantes :

**(a)** : Cette étape permet d’initialiser les variables globales statiques et de définir certaines macro-commandes utilisées par la suite.

**(b)** : Cette étape permet la lecture des arguments du programme. 36 arguments sont lus dans le cas où on utilise une distribution initiale calculée. Dans le cas où l’on utilise une distribution expérimentale ou simulée, la distribution est lue aussi à ce stade.

**(c)** : Selon les arguments fournis, les tableaux utilisés pour la discrétisation des classes de tailles et pour la sauvegarde des résultats n’auront pas la même taille. Les paramètres qui influencent cette taille sont :

- NBCLASSE<sup>6</sup> qui détermine le nombre de classes de tailles à utiliser,
- et les paramètres `tmin`, `tmax` et `dt` qui vont déterminer l’intervalle de temps de simulation (`tmax-tmin`) et la période des sauvegardes (`dt`).

Cette étape permet donc d’allouer le minimum d’espace mémoire nécessaire pour stocker les différents tableaux. La gestion dynamique de la mémoire est plus contraignante que l’utilisation de tableaux statiques. Par contre, elle permet d’une part d’économiser les ressources de l’ordinateur et d’autre part d’ajouter une souplesse au niveau du nombre de classes de tailles. Durant cette étape, les tableaux dynamiques sont aussi initialisés avec une valeur de  $-1.0$ . Ceci ne sert que dans un but de test car les tableaux ne contiennent que des nombres réels positifs et doivent être initialisés ou remplis dans le cours du programme. Ainsi, toute valeur  $-1.0$  présente dans un tableau en cours d’exécution traduit une anomalie.

**(d)** : Les variables NBCLASSE, `dmin`, `dmax`, `ap` et `df` sont utilisées pour discrétiser les tailles comprises entre `dmin` et `dmax` en NBCLASSE classes de tailles suivant une progression géométrique. Le détail de cette procédure est présenté au chapitre 1.3.

**(e,e’)** : Ces deux étapes permettent d’obtenir la distribution de tailles initiale à  $t = tmin$ . Il y a deux possibilités selon que la distribution initiale est fournie lors du lancement du programme (**e**) ou qu’il s’agit d’une distribution en nombre calculée à l’aide des paramètres `moy` et `sig` (**e’**). De même que pour l’étape **(d)**, ces deux étapes sont détaillées dans le chapitre 1.3.

**(f)** : L’une des variables du fichier d’entrée est la concentration (`conc`). Les étapes **(e)** et **(e’)** ne donnent que la forme des distributions. Celles-ci sont ensuite normalisées de telle sorte que la concentration soit celle qui est spécifiée dans le fichier d’entrée.

**(g)** : Si le mode de collision est rectilinéaire, les fréquences de chocs sont calculées par les équations du chapitre 1.3.2.1.4.

**(h)** : Si le mode de collision choisi est curvilinéaire, les fréquences de chocs rectilinéaires sont calculées comme pour **(g)**. On corrige ces fréquences de chocs en utilisant l’approche de Han et Lawler [74]. Toutefois, certains des coefficients proposés par Han et Lawler [74] ont été changés dans ce travail (cf. 1.3).

**(i)** : Dans le cas du mode intermédiaire, l’ensemble des calculs des étapes **(g)** et **(h)** sont effectués. Le terme  $\eta$  est calculé par ailleurs avec le modèle de perméabilité fourni dans le fichier d’entrée et les équations du modèle de Brinkman (eq. I.2.21).

---

6. Les extraits de code source ainsi que les noms de variables sont écrits en caractère `courrier`

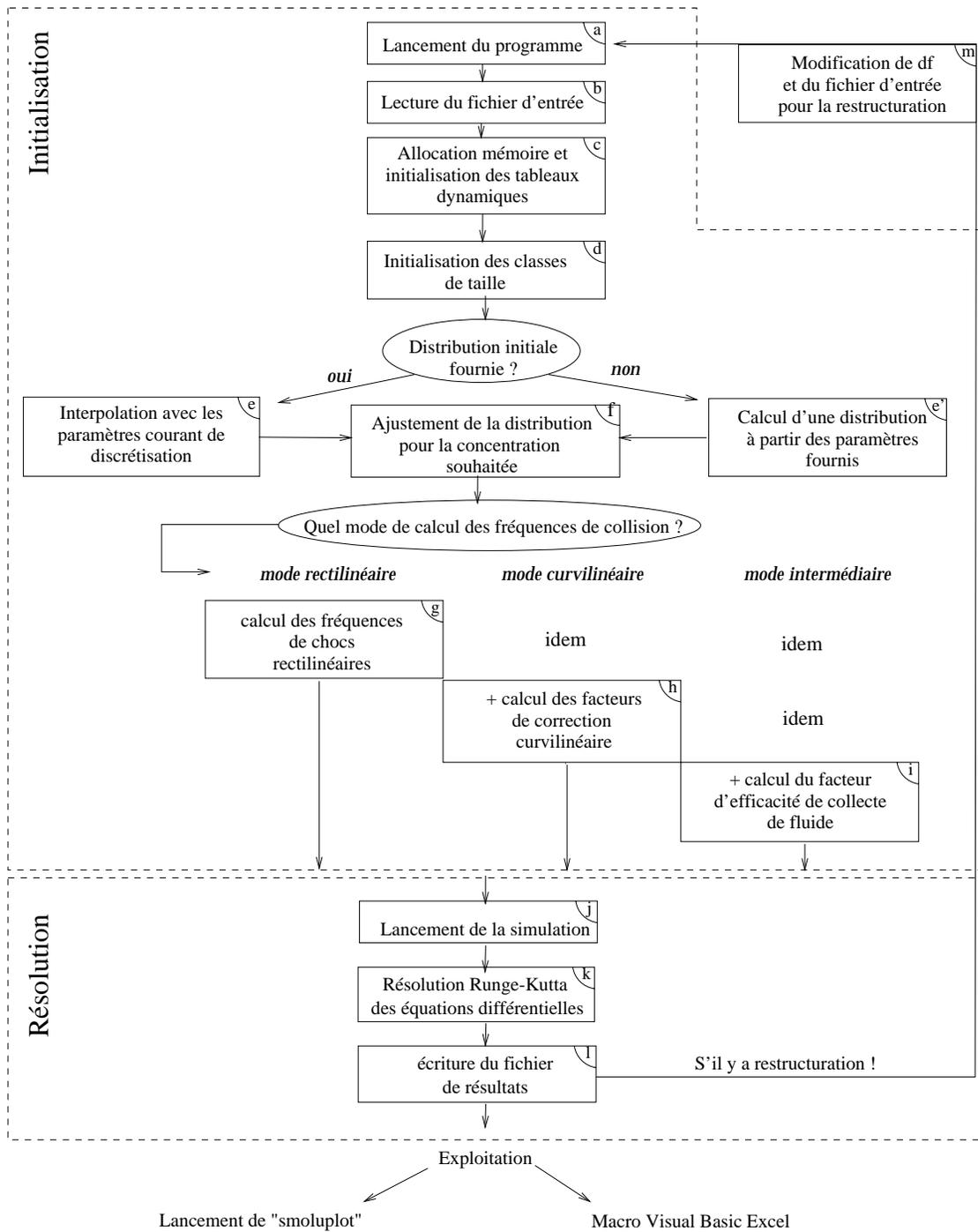


FIG. 1.1 – *Algorithme général de Batchsmolu*

L'équation 1.1 est ensuite utilisée pour calculer les fréquences de chocs

**(j)** : Une fois que l'ensemble des variables sont initialisées, la simulation commence. Une routine de mesure des erreurs et de réglage des pas de temps contrôle l'avancement dans le temps (cf. chapitre 1.5).

**(k)** : Chaque pas de temps est effectué selon une méthode de type Runge-Kutta du quatrième ordre [133]. Les détails de cette étape ainsi que de l'étape précédente sont présentés au chapitre 1.5.

**(l)** : Un fichier de résultats est écrit lorsque  $t \geq t_{\max}$ . Il s'agit d'un fichier texte qui regroupe tous les arguments du fichiers d'entrée, les matrices calculées lors de l'initialisation et les différentes distributions de tailles de particules au temps  $t \simeq t_{\min} + n \cdot dt \quad n = 0, 1, 2, \dots, \frac{t_{\max} - t_{\min}}{dt}$ .

**(m)** : Lorsque l'on souhaite effectuer une restructuration des agrégats, la procédure est extérieure au programme *Batchsmolu*. Le fichier de paramètres est modifié pour  $df$ ,  $t_{\min}$ ,  $t_{\max}$ ,  $isdist$  et la distribution en fin de fichier. Le programme est ensuite relancé avec le nouveau fichier d'entrée.

Très globalement le programme fonctionne donc en deux grandes étapes qui sont détaillées ensuite. Le programme est d'abord initialisé d'après les paramètres contenus dans le fichier d'entrée (étapes **(c,d,e,e',f,g,h,i)**) puis les équations sont résolues avec le solveur d'équations différentielles et les résultats sont sauvés au fur et à mesure (étapes **(j,k,l)**).

## 1.3 Initialisation du modèle

### 1.3.1 Principe de discrétisation

Dans l'initialisation du modèle, plusieurs tâches distinctes sont effectuées. La première consiste à "découper" les masses (ou les volumes solides) en un nombre fini de classes de particules. Plusieurs choix sont possibles pour effectuer ce découpage.

#### 1.3.1.1 Discrétisation linéaire

Si on rappelle l'équation de Smoluchowski dans le cas le plus simple (eq. I.3.1) qui correspond à une agrégation irréversible on a :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \alpha(i, j) \sum_{i+j=k} \beta(i, j) n_i n_j - \alpha(i, k) n_k \sum_i \beta(i, k) n_i$$

soit :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha(1, 1)\beta(1, 1)n_1^2 - \alpha(1, 2)\beta(1, 2)n_1 n_2 - \dots - \alpha(1, \infty)\beta(1, \infty)n_1 n_\infty$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \alpha(1, 1)\beta(1, 1)n_1^2 - \alpha(2, 1)\beta(2, 1)n_2 n_1 - \dots - \alpha(2, \infty)\beta(2, \infty)n_2 n_\infty$$

⋮

Imaginons que l'on cherche à simuler l'agrégation de particules de  $0.8 \mu m$  jusqu'à une taille maximale de  $80 \mu m$  avec une dimension fractale de 2. Dans ce cas, la masse maximale que les agrégats puissent atteindre est proportionnelle au nombre maximale de particules primaires dans un agrégat, soit  $n_{max} = \left(\frac{d_{max}}{d_0}\right)^{d_f} = \left(\frac{80}{0.8}\right)^2$ ,

c'est à dire 10000 particules primaires. Il faudrait donc découper l'espace en 10000 classes de masse distinctes si l'on voulait écrire et résoudre toutes les équations précédentes. Ce nombre d'équations passe à  $10^5$  pour  $d_f = 2.5$  et à  $10^6$  pour  $d_f = 3$ . Ce type de discrétisation est simple à réaliser et permet une résolution simple des équations différentielles. En effet, tout choc entre deux particules de masse  $i$  et de masse  $j$  donne une particule de masse  $k = i + j$  pour laquelle il existe toujours une classe de particule comme l'illustre la figure 1.2. Ce type de discrétisation pose néanmoins

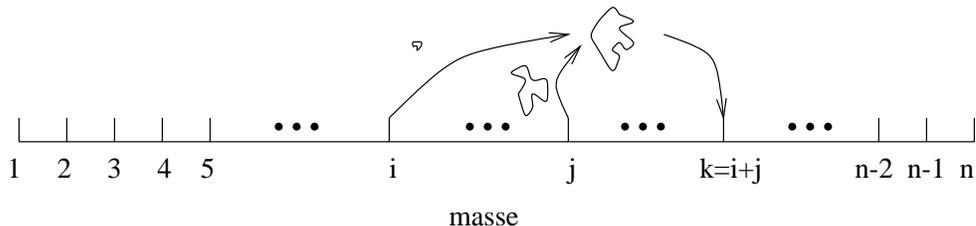


FIG. 1.2 – *Discrétisation linéaire en classe de masse*

deux problèmes importants. D'une part, le nombre d'équations différentielles à résoudre est très grand et nous verrons qu'au-delà de quelques centaines d'équations, les temps de calcul deviennent prohibitifs. D'autre part, ce type de discrétisation entraîne un fort comportement multiéchelle des équations différentielles, autrement dit les amplitudes d'évolution des différentes classes de tailles, pour un pas de temps donné, sont très variables. En effet, les classes de particules qui correspondent aux agrégats les plus petits vont fortement diminuer mais cela ne conduit à la formation que de quelques grandes particules. Il résulte d'un tel comportement que les algorithmes simples de résolution des équations différentielles sont très lents. Il est possible d'utiliser des algorithmes spéciaux [61] mais ceux-ci ne sont pas très performants sur des systèmes comportant beaucoup d'équations. Finalement, malgré leur simplicité, les discrétisations linéaires sont quasiment inutilisables.

### 1.3.1.2 Discrétisation à progression géométrique

Les deux problèmes posés par la discrétisation linéaire sont résolus si l'on utilise une discrétisation à progression géométrique des classes de masse. Le principe est le suivant:

Le fichier d'entrée comporte les paramètres :

- **dmin** : le plus petit diamètre à considérer,
- **dmax** : le plus grand diamètre possible pour un agrégat,
- **ap** : le diamètre des particules primaires,
- **df** : la dimension fractale des agrégats,
- **NBCLASSE** : le nombre de classes de masse à définir.

On va découper l'espace des masses en **NBCLASSE** de masse ou de volume solide  $V[i]$  avec  $i \in [1, \text{NBCLASSE}]$ . On écrit le volume de chaque classe de volume de la façon suivante :

$$V[i] = 10^{lv[i]} \tag{1.2}$$

Les bornes des classes de volume solide sont connues à partir des paramètres du fichier d'entrée. On a :

$$V[1] = \frac{\pi}{6} \text{ap}^3 \left( \frac{\text{dmin}}{\text{ap}} \right)^{\text{df}} \quad \text{et} \quad V[\text{NBCLASSE}] = \frac{\pi}{6} \text{ap}^3 \left( \frac{\text{dmax}}{\text{ap}} \right)^{\text{df}} \quad (1.3)$$

d'après l'équation 1.2, il est possible de calculer les valeurs de  $lv[i]$  pour  $i = 1$  et  $i = \text{NBCLASSE}$ . On a :

$$lv[1] = \frac{\log(V[1])}{\log(10)} \quad \text{et} \quad lv[\text{NBCLASSE}] = \frac{\log(V[\text{NBCLASSE}])}{\log(10)} \quad (1.4)$$

La progression géométrique des volumes solides se fait avec le pas  $lvstep$  défini par :

$$lvstep = \frac{lv[\text{NBCLASSE}] - lv[1]}{\text{NBCLASSE} - 1} \quad (1.5)$$

et les classes de volume solide sont donc calculées selon la progression géométrique suivante :

$$V[i] = 10^{lv[1] + i \cdot lvstep} \quad \text{où} \quad i \in [0, \text{NBCLASSE} - 1] \quad (1.6)$$

En procédant ainsi, il est possible de contrôler le nombre d'équations différentielles à résoudre quels que soient les paramètres  $\text{dmin}$ ,  $\text{dmax}$ ,  $\text{ap}$  et  $\text{df}$  fournis dans le fichier d'entrée. Le problème des temps de calcul trop longs posé par la discrétisation linéaire est ainsi résolu. L'impact du choix du nombre de classes de volume  $\text{NBCLASSE}$  est discuté au chapitre 1.6. Toutefois, le nombre réduit d'équations entraîne une complication de la gestion des chocs. En effet, si dans le cas d'une discrétisation linéaire tout choc conduit à la formation d'un amas pour lequel il existe une classe de particule adaptée, ce n'est pas le cas d'une discrétisation géométrique. La figure 1.3 montre un choc pour lequel on a  $m[k] \leq m[i] + m[j] \leq m[k + 1]$ . Il n'est pas

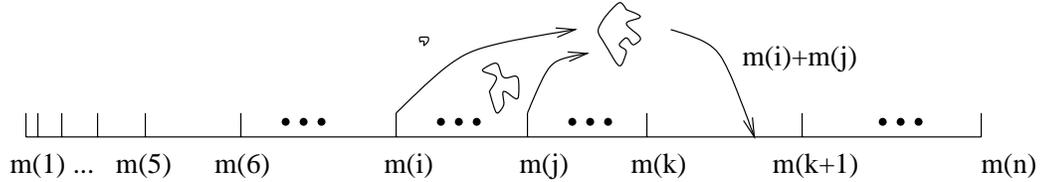


FIG. 1.3 – *Discrétisation géométrique en classe de masse*

possible d'attribuer ce choc à l'une des deux classes de volume adjacente. En effet, si on attribue le choc à la classe de masse  $m[k]$ , on ralentit artificiellement la cinétique de croissance, inversement si on attribue le choc à la classe de masse  $m[k + 1]$  la cinétique est accélérée. Pour résoudre ce problème, les agrégats issus du choc sont répartis entre les classes de masse adjacente selon des quantités pondérées par le barycentre des masses. On calcule le facteur  $fract$  défini comme :

$$fract(i, j) = 1 - \frac{(V[i] + V[j]) - V[k]}{V[k + 1] - V[k]} \quad \text{où} \quad V = \frac{m}{\rho} \quad (1.7)$$

Ainsi selon la position du choc relativement aux classes de masse adjacente, la masse (ou le volume solide) sera répartie différemment comme l'illustre la figure 1.4.

Le deuxième problème lié à la discrétisation linéaire est la trop grande différence des amplitudes d'évolution des classes de particules correspondant aux petits volumes

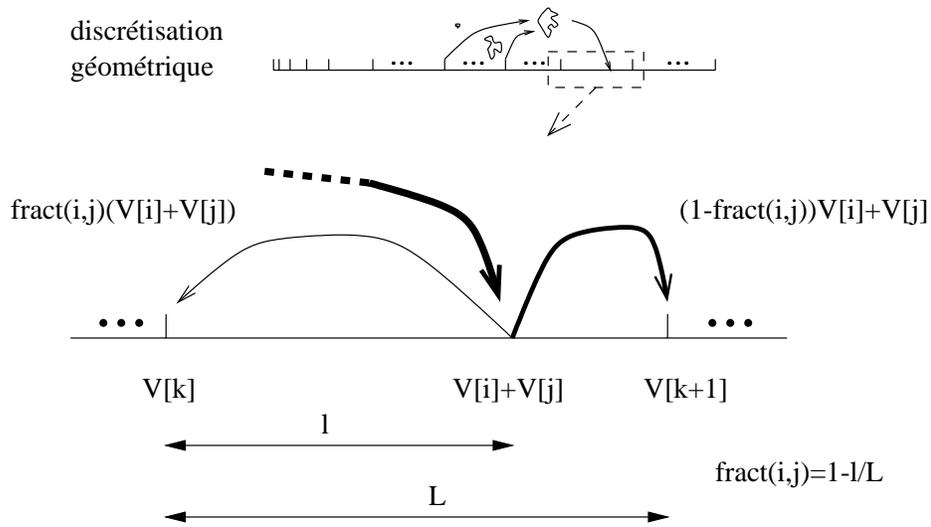


FIG. 1.4 – Gestion des chocs dans le cas d'une discrétisation géométrique

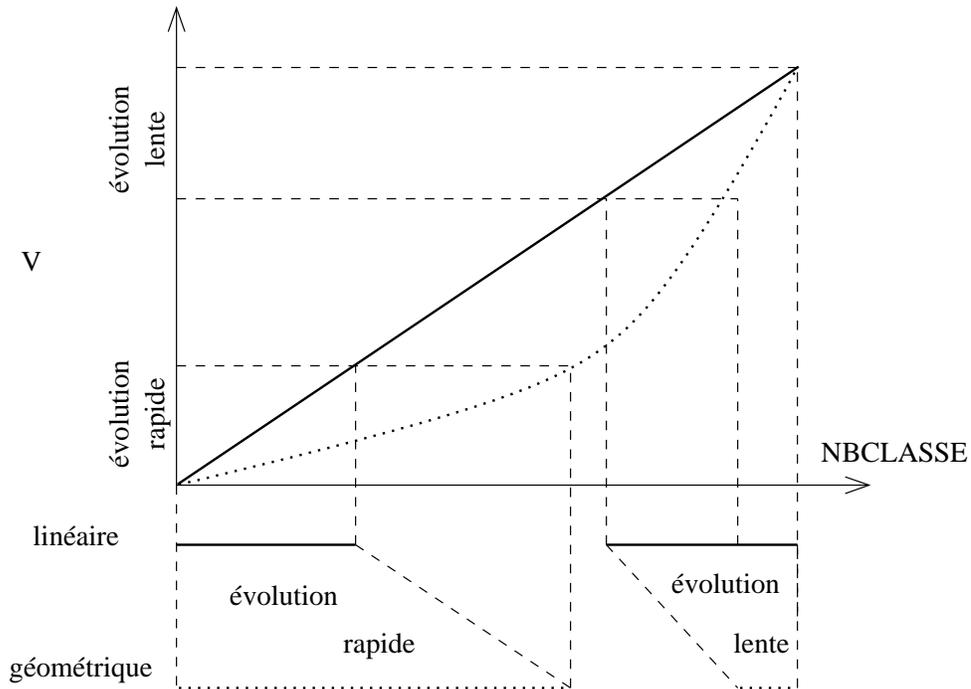


FIG. 1.5 – Différence du nombre de classes de volume à évolution “rapide” et “lente” entre les deux types de discrétisation.

par rapport aux classes de volume plus grand. Avec la discrétisation géométrique, cette différence d'amplitude est réduite.

En effet, pour les petits volumes, il y a un plus grand nombre de classes de particule dans une même fourchette de volumes avec une discrétisation géométrique qu'avec une discrétisation linéaire. Inversement, pour les grands volumes, il y a un grand nombre de classes de tailles linéaire pour peu de classes de volume géométrique. La figure 1.5 illustre cet effet. Ceci explique en partie le succès des méthodes de résolution d'équations différentielles simples, comme les méthodes du type Runge-Kutta (cf. 1.5), lorsqu'elles sont employées avec une discrétisation géométrique. Ce type de méthodes n'est *a priori* pas performant pour résoudre des équations différentielles couplées aux amplitudes de variations très différentes. La partie d'initialisation du code source de *Batchsmolu* est présenté ci dessous :

```

...
lv0=log10(pow((d0/ap),df)*Vap)/log10(10);
lvmax=log10(pow((dmax/ap),df)*Vap)/log10(10);
lvstep=(lvmax-lv0)/(NBCLASSE-1);
...
for(i=1;i<=NBCLASSE;i++)
{
if(mode)
printf(".");
lvb[i]=lv0+(i-1)*lvstep;
V[i]=pow(10,lvb[i]);
D[i]=pow(((6/PI)*V[i]),(1.0/3.0));
Df[i]=ap*pow((V[i]/Vap),(1.0/df));
if(Df[i]>=ap)
prhos[i]=wrho+pow((Df[i]/ap),(df-3.0))*(prho-wrho);
else
prhos[i]=prho;

/*m_sw sans compter l'eau, 1e-12 pour être en mg*/
m_sw[i]=pow((Df[i]/ap),df)*Vap*prho*1e-12;
/*m_aw avec l'eau, 1e-12 pour être en mg*/
m_aw[i]=prhos[i]*(PI/6)*Df[i]*Df[i]*Df[i]*1e-12;
...
}

```

### 1.3.2 Établissement d'une distribution de tailles initiale

Pour lancer la simulation, il faut connaître les concentrations  $n[i]$  pour chaque classe de particule. Le modèle permet d'initialiser les concentrations de deux façons différentes. Il est possible soit d'utiliser une expression analytique pour les  $n[i]$  soit d'utiliser une série de données. Dans les deux cas, on obtient finalement un ensemble de valeurs  $n[i]$  en particules par litre.

#### 1.3.2.1 Expression analytique de la fonction de distribution initiale

##### 1.3.2.1.1 Gaussienne

Cette option est utilisée surtout dans le cas où l'agrégation commence avec un ensemble de particules relativement bien mono-dispersées (billes de latex, solution de particules d'argile, ...). Des concentrations relatives en nombre de particules par litre  $\tilde{n}[i]$  sont, dans ce cas, bien représentées par une distribution gaussienne de faible écart type. Le fichier d'entrée du modèle comporte les paramètres `moy` et `sig` qui sont utilisés pour calculer les valeurs  $\tilde{n}[i]$  d'après la formule :

$$\tilde{n}_i = \frac{1}{\text{sig}\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(Df[i] - \text{moy})^2}{2\text{sig}^2}\right) \quad (1.8)$$

Pour obtenir les concentrations absolues  $n[i]$ , les concentrations relatives sont normalisées de telle sorte que la concentration massique totale soit celle qui est fournie dans le fichier d'entrée (`conc`). On calcule donc chaque  $n[i]$  à partir des  $\tilde{n}[i]$  par :

$$n[i] = \frac{\text{conc}}{\sum_i \tilde{n}[i]m[i]} \tilde{n}[i] \quad (1.9)$$

La partie du code source qui effectue ce calcul est présentée ci-dessous :

```
for(i=1;i<=NBCLASSE;i++)
{
...
if(!isdist)
C[i]=(1/(sig*sqrt(2*PI)))*exp(-((Df[i]-moy)*(Df[i]-moy))/(2*sig*sig));
else
...
massetot=massetot+C[i]*m_sw[i];
...
}
...
/* si conc est en mg/l alors C est en ./l*/
for(i=1;i<=NBCLASSE;i++)
C[i]=(((conc)/massetot)*C[i]);
...
```

### 1.3.2.1.2 Loi de puissance

On observe souvent que les distributions en nombre ont une allure qui est bien décrite par des fonctions du type :

$$\tilde{n}[i] = \text{moy}D[i]^{\text{sig}} \quad (1.10)$$

Lorsque `isdist=3`, alors `moy` et `sig` sont utilisées avec cette équation. Les concentrations sont ensuite normalisées de la même façon que pour une distribution gaussienne.

### 1.3.2.2 Distribution initiale issue d'une série de données

Il est possible d'initialiser les concentrations  $n[i]$  avec une série de valeurs. Ces valeurs peuvent être expérimentales ou issues d'un modèle. Il suffit qu'elles soient fournies en fin de fichier d'entrée. Il faut spécifier sur la première ligne le nombre de valeurs à lire et placer ensuite les valeurs des diamètres et des concentrations sur deux colonnes séparées par une tabulation. Dans la majorité des cas, les valeurs de diamètres fournies en fin de fichier d'entrée ne correspondent pas à celles de la discrétisation des classes de tailles. Ainsi, après la lecture des données de diamètres et de concentrations, celles-ci sont interpolées pour obtenir les concentrations relatives  $\tilde{n}[i]$  correspondant aux différentes classes de particules. L'interpolation est du type spline. Le détail de cette méthode est expliqué dans Press et col. [133].

De la même façon que pour les cas précédents, les concentrations  $\tilde{n}[i]$  une fois interpolées sont normalisées pour que la concentration massique totale soit celle qui est fournie dans le fichier d'entrée. La figure 1.6 illustre ce que l'on obtient après normalisation des distributions. Les valeurs hors de l'intervalle de données sont toujours considérées comme étant nulles<sup>7</sup>. Ceci évite les fluctuations artificielles des fonctions spline dans les zones peu ou pas contraintes par les données.

---

7. Ceci est fait avant la normalisation

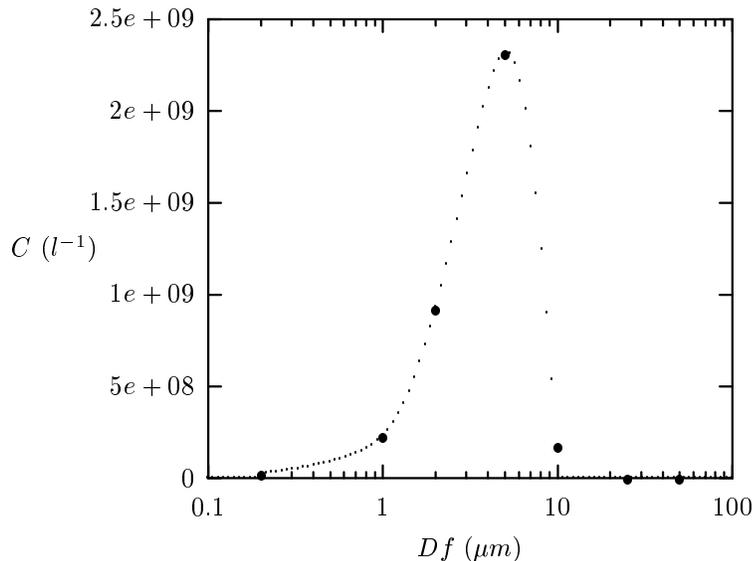


FIG. 1.6 – Interpolation des concentrations ( $\cdot$ ) pour les classes de tailles de la discrétisation géométrique ( $d_0 = 0.1 \mu m$ ,  $d_{max} = 100 \mu m$  et  $d_f = 2$ ) avec une série de données ( $\bullet$ ).

### 1.3.3 Calcul des paramètres relatifs aux propriétés des agrégats

Un certain nombre de propriétés des agrégats dépend de leur taille et joue un rôle important dans la résolution des équations de Smoluchowski. Par exemple, il est important de connaître la vitesse de décantation des agrégats. En effet, d'une part elle influence les fréquences de chocs dues à la décantation différentielle et d'autre par elle contrôle directement l'évolution des concentrations de particules (cf. I.3.3).

#### 1.3.3.1 Calcul de la perméabilité

Les modèles de perméabilité du chapitre I.2.3.2 sont disponibles dans le modèle *Batchsmolu*. Les variables `pap`, `df` et `Df[i]` sont utilisées pour calculer la perméabilité  $K$  (en  $\mu m^2$ ). La fonction `permeabilite()` qui permet de calculer  $K$  dans le modèle est présentée ci-dessous. Lorsque le rayon de la classe de particule est plus petit que la valeur de `pap`, alors on considère que  $\epsilon = 0$  et  $\Phi = 1$  dans le calcul.

```
double permeabilite(int mode,double x,double df, double a)
{
double phi,K,S,k0;
k0=0.5;
(x>a) ? (x=x) : (x=a);
switch(mode)
{
case 1 :/*Stokes*/
phi=k0*pow((x/a),(df-3.0));
K=(2*pow(a,2.0))/(9*phi);
break;
case 2 :/*Happel (fibre)*/
phi=k0*pow((x/a),(df-3.0));
K=((a*a)/(8*phi))*(-log(phi)+((-1*pow(phi,2))/(1+pow(phi,2))));
break;
case 3 :/*Happel (cell)*/
```

```

phi=pow((k0*pow((x/a),(df-3.0))), (1.0/3.0));
K=((2*a*a)/(3*pow(phi,3.0)))*((3-(4.5*phi)+(4.5*pow(phi,5.0))-(3*pow(phi,6.0)))/(3+2*pow(phi,5.0)));
break;
case 4 :/*Carman (Rogak)*/
phi=1-(k0*pow((x/a),(df-3.0)));
S=3*(a*a/x*x*x)*(k0*pow((x/a),df));
K=(phi*phi*phi)/(5*S*S);
break;
case 5 :/*Carman (Lee)*/
phi=pow((1-k0*pow((x/a),(df-3.0))),3.0);
S=(45/x*x)*(k0*pow((x/a),(df-3.0)));
K=phi/S;
break;
case 6 :/*Russel*/
phi=k0*pow((x/a),(df-3.0));
K=(2*a*a)/(9*phi)*(1-(2.12132*sqrt(phi))+(2.11*phi*log(phi))+(16.456*phi));
break;
case 7 :/*Gmachowsky*/
K=x/(6.8*(pow((3.0-df),-1.7)));
break;
}
return(K);
}

```

Les arguments de la fonction sont :  $x$  le rayon de l'agrégat,  $df$  la dimension fractale,  $pap$  le diamètre de la plus petite entité perméable et  $mode$  définit la loi de perméabilité à utiliser. La valeur de la perméabilité sert à calculer  $\Omega$  et  $\eta$ .  $\Omega$  contrôle la vitesse de chute des agrégats dans le cas du modèle de Stokes corrigé.  $\eta$  permet d'utiliser un mode de collision intermédiaire entre le mode rectilinéaire et le mode curvilinéaire. *A priori*,  $pap$  devrait toujours être égal à  $ap$ . On utilise quand même cette variable car elle permet d'ajuster la perméabilité.

### 1.3.3.2 Calcul de $\Omega$ et de $\eta$

La valeur de  $\Omega$  contrôle la vitesse de chute des agrégats dans le cas où l'on utilise l'équation modifiée de la vitesse de chute (eq. I.2.42). Les valeurs de vitesse de chute mesurées par différents auteurs sont généralement supérieures à celles prédites par la loi de Stokes [75, 29, 85, 87, 98, 6]. Des facteurs 10 à 100 sont fréquents entre la prédiction de la loi de Stokes et la vitesse mesurée [85]. Cela implique des valeurs de  $\Omega$  de l'ordre de 0.1 à 0.01 et donc par conséquent de fortes valeurs de  $\eta$ . Nous avons donc choisi la méthode de calcul qui fournit les plus faibles valeurs de  $\Omega$  et les plus fortes valeurs de  $\eta$ . Ainsi, pour chaque classe de tailles,  $\Omega$  et  $\eta$  sont calculés avec les équations de Brinkman (eq. I.2.21 et I.2.37). Comme nous l'avons vu dans la partie I, pour un modèle de perméabilité donné, cette méthode de calcul donne les plus fortes valeurs de  $\eta$  et les plus faibles valeurs de  $\Omega$ . Les deux fonctions `eta_brink` et `omega_brink` permettent d'obtenir les valeurs de  $\eta$  et de  $\Omega$  pour chaque classe de particules à partir de la perméabilité  $K$  et de la taille  $D$ . Ces deux fonctions sont présentées ci-dessous :

```

double eta_brink(double K,double r)
{
double J,c,d,x;

x=r/sqrt(K);
J=2*x*x+3-3*tanh(x)/x;
d=(3/J)*x*x*x*(1-(tanh(x)/x));
c=(-1/J)*(pow(x,5.0)+6*x*x*x-(tanh(x)/x)*(3*pow(x,5.0)+6*x*x*x));

return(1-(d/x)-(c/(x*x*x)));
}

double omega_brink(double K,double r)
{
double O,x;

```

```

x=r/sqrt(K);
O=(2*x*(1-(tanh(x)/x)))/(2*x+3*(1-(tanh(x)/x)));
return(O);
}

```

### 1.3.3.3 Calcul de la vitesse de décantation

Trois possibilités sont offertes dans le modèle *Batchsmolu* pour le calcul de la vitesse de décantation des agrégats. Ces possibilités sont :

- La loi de Stokes :  $\mathcal{V} = \frac{g\Delta\rho\Phi d^2}{18\nu}$
- La loi de Stokes modifiée :  $\mathcal{V} = \frac{g\Delta\rho\Phi d^2}{18\nu\Omega}$
- Une loi empirique :  $\mathcal{V} = k_s d^{n_s}$

Ceci permet une grande flexibilité de calcul de la vitesse de décantation des agrégats. Cette vitesse est importante car elle influence en partie les fréquences de chocs et elle contrôle aussi directement l'évolution de la concentration des particules<sup>8</sup>. La figure 1.7 montre le résultat du calcul effectué pour les trois modes de décantation.

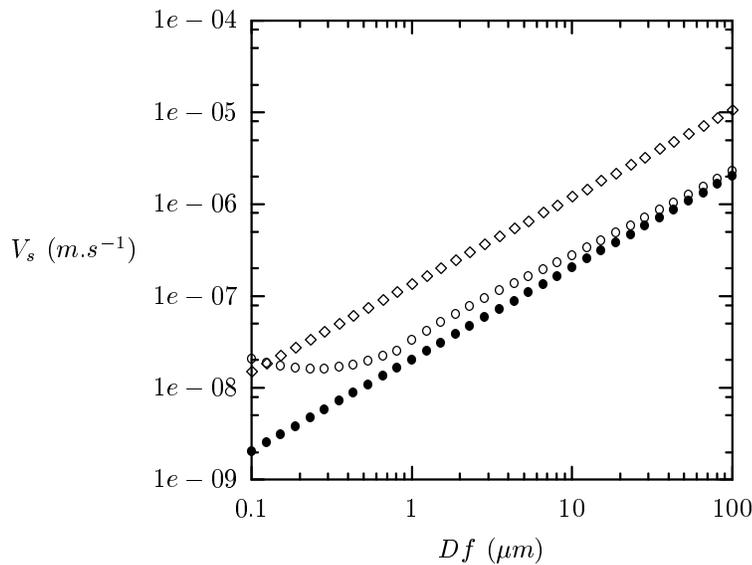


FIG. 1.7 – Vitesses de décantation calculées pour la loi de Stokes (●), la loi de Stokes modifiée (○) et la loi empirique avec les paramètres donnés dans Alldredge et col. [8] (◇)

La partie du code source qui permet de calculer les vitesses de décantation est présentée ci-dessous :

```

switch(vdecmode)
{
case 1: /*Stokes*/
Stokes[i]=(9.81*0.5*pow((Df[i]/Df[1]),(df-3.0))*(prho-wrho)*Df[i]*Df[i]*1e-12)/(18*viscos);
break;
case 2: /*Stokes modifié*/
omega[i]=omega_brink(permeabilite(model,Df[i]/2.0,df,ap),Df[i]/2.0);
Stokes[i]=(9.81*0.5*pow((Df[i]/Df[1]),(df-3.0))*(prho-wrho)*Df[i]*Df[i]*1e-12)/(18*viscos*omega[i]);
break;

```

8. Dans le cas des équations du type I.3.3

```

case 3:/*empirique*/
Stokes[i]=ks*pow(Df[i],ns);
break;
}

```

l'effet du choix du mode de décantation est présenté plus en détail dans le chapitre 1.6.

Outre le type d'équation utilisé pour calculer la vitesse, le fichier d'entrée permet de choisir si oui ou non les particules sont effectivement éliminées par décantation. Si le paramètre `isperte` du fichier d'entrée vaut 0, alors il n'y a pas de perte de matière par décantation. La vitesse de chute n'a d'influence que sur le terme de fréquence de chocs lié à la sédimentation différentielle. Autrement dit, les particules ne sortent pas de la tranche de fluide homogénéisé supposée dans le modèle<sup>9</sup>. Par contre, si `isperte` vaut 1, il y a effectivement perte de matière par décantation. Les équations de Smoluchowski utilisées sont alors du type de l'équation I.3.3. La vitesse de chute et le terme `Sh` contrôlent donc aussi l'évolution des concentrations des particules dans le temps.

### 1.3.3.4 Calcul des fréquences de chocs

#### 1.3.3.4.1 Algorithme commenté :

L'algorithme utilisé pour le calcul des fréquences de chocs est présenté sur la figure 1.8.

Quel que soit le mode de calcul, les fréquences de chocs rectilinéaires sont calculées à partir des équations du chapitre I.3.2.1.4. Les facteurs de correction curvilinéaire  $\alpha^c$  sont calculés à la fois pour le modèle curvilinéaire et pour le modèle intermédiaire. La seule différence entre le modèle curvilinéaire et le modèle intermédiaire réside dans le mode de calcul des fréquences de chocs  $\beta$  à partir des fréquences de chocs rectilinéaire  $\beta^r$ . En effet, dans le cas intermédiaire, le facteur d'efficacité de collecte de fluide  $\eta$  est évalué pour chaque classe de particule et il permet de calculer une fréquence de chocs intermédiaire entre le cas rectilinéaire et le cas curvilinéaire (cf. figure I.2.11 et équation 1.1). Lorsque  $\eta$  tend vers 1, le mode de collision tend vers un mode rectilinéaire puisque toutes les lignes de courant traversent l'agrégat. Dans ce cas on a bien les fréquences de chocs rectilinéaires :

$$\beta = \mathbf{1} * \beta^r + (1 - \mathbf{1}) * \alpha^c \beta^r = \beta^r \quad (1.11)$$

Par contre lorsque  $\eta$  tend vers 0, toutes les lignes de courant contournent l'agrégat. On se trouve dans le cas d'une sphère imperméable et les fréquences de chocs tendent bien vers les fréquences de chocs curvilinéaires :

$$\beta = \mathbf{0} * \beta^r + (1 - \mathbf{0}) * \alpha^c \beta^r = \alpha^c \beta^r \quad (1.12)$$

En utilisant ce mode de calcul, on considère que les modes de collision rectilinéaire et curvilinéaire sont deux modes extrêmes.

#### 1.3.3.4.2 Calcul des termes $\alpha^c$ :

Les facteurs de correction curvilinéaire sont calculés d'après les travaux de Han et Lawler [74]. Les valeurs des coefficients utilisés pour le calcul des  $\alpha^c$  sont celles présentées dans les tableaux I.3.1, I.3.2 et I.3.3. Elles sont identiques à celles présentées dans l'article de Han et Lawler [74] à l'exception du cas de  $\alpha_{sh}^c$ . En effet, dans ce cas,

---

9. Voir la figure I.3.5

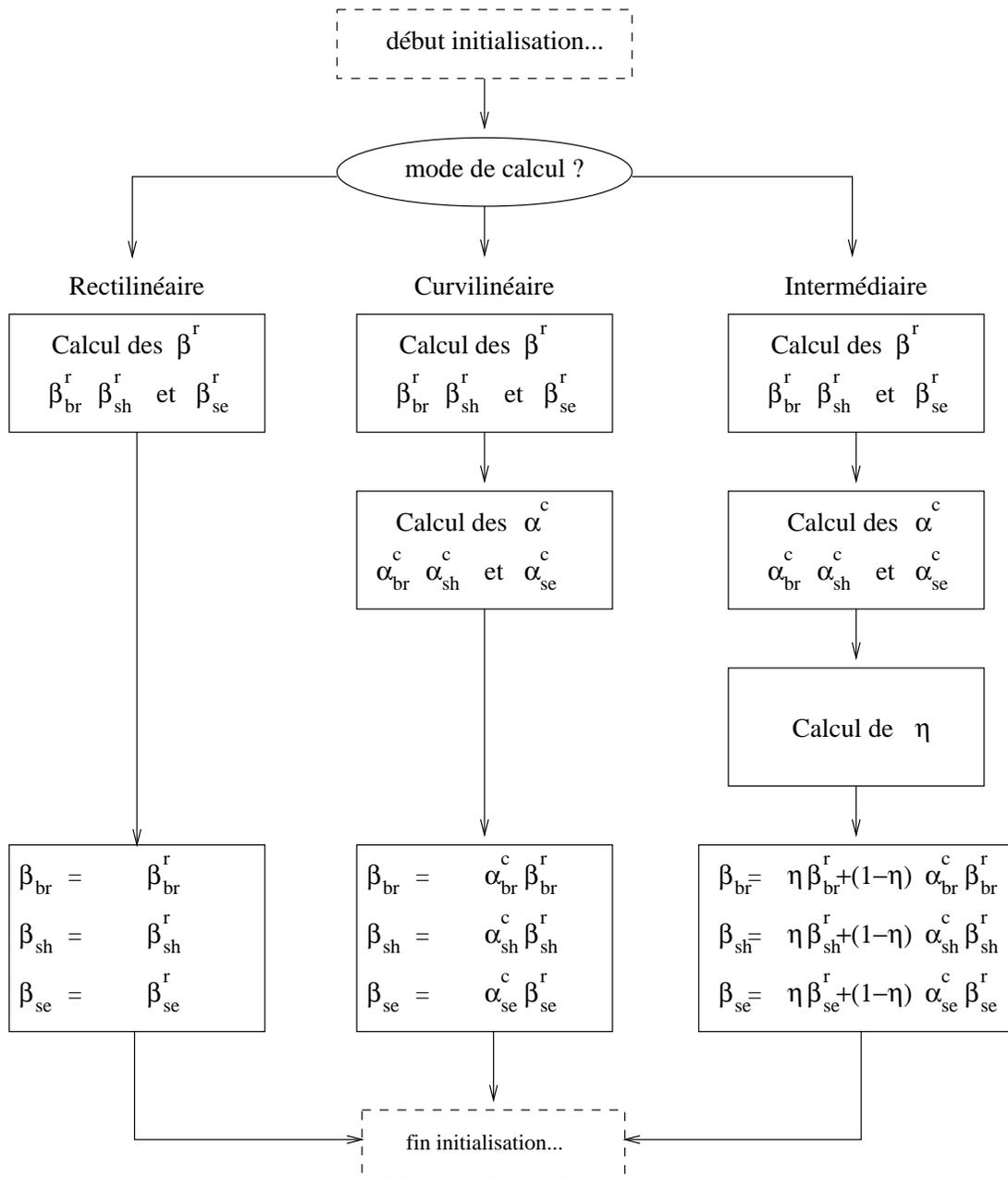


FIG. 1.8 – Algorithme de calcul des fréquences de chocs; les termes  $\beta^r$  sont les fréquences de chocs rectilinéaires et les termes  $\alpha^c$  sont les facteurs correctifs curvilinéaires

les valeurs proposées ne permettent pas d'obtenir les résultats donnés dans les différentes figures de l'article. Les valeurs du tableau I.3.2 sont très proches des valeurs originales. Elles sont lissées et elles permettent d'obtenir des résultats très similaires (cf. figure I.3.16) à ceux présentés dans l'article de Han et Lawler [74]. La figure 1.9 présente les coefficients originaux de Han et Lawler [74] avec les coefficients utilisés par *Batchsmolu* ainsi que les droites d'interpolation utilisées pour obtenir les valeurs intermédiaires de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ .

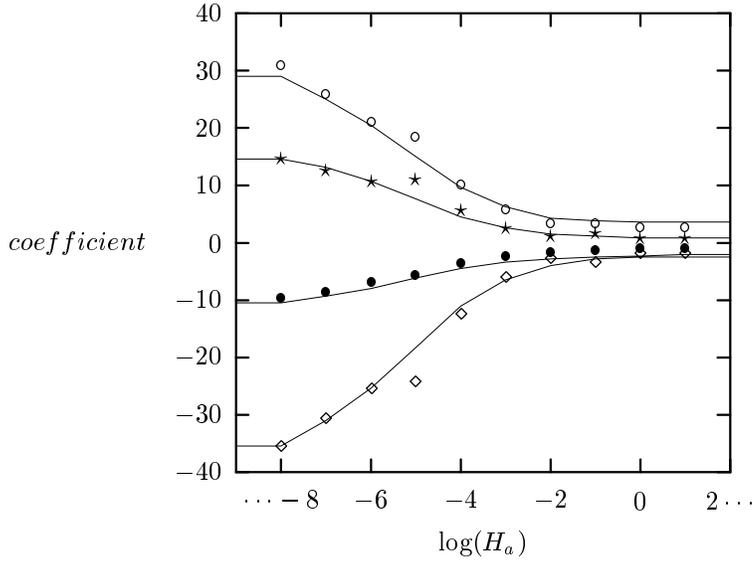


FIG. 1.9 – Coefficients  $a$  ( $\bullet$ ),  $b$  ( $\circ$ ),  $c$  ( $\diamond$ ) et  $d$  ( $\star$ ) donnés par Han et Lawler [74] et coefficients utilisés dans *Batchsmolu* (—)

Han et Lawler [74] ne donnent que quelques valeurs pour les paramètres des équations de calcul des termes  $\alpha^c$ . En effet celles-ci sont :

$$\alpha_{br}^c(i, j) = a + b\lambda + c\lambda^2 + d\lambda^3 \quad (1.13)$$

$$\alpha_{sh}^c(i, j) = \frac{8}{(1 + \lambda)^3} 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)} \quad (1.14)$$

$$\alpha_{se}^c(i, j) = 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)} \quad (1.15)$$

où  $\lambda$  est le rapport de taille entre les particules. Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont donnés pour quelques valeurs de  $\lambda$ ,  $H_A$  (eq. I.3.29) et  $N_g$  (eq. I.3.30) pour respectivement les collisions dues au mouvement Brownien, dues à l'agitation et dues à la décantation différentielle. Dans le modèle *Batchsmolu*, lorsque la valeur de  $\lambda$ , de  $H_A$  ou de  $N_g$  est comprise entre deux valeurs données par Han et Lawler [74], on procède à une interpolation linéaire pour obtenir les valeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ . Dans les cas extrêmes où  $\lambda$ ,  $H_A$  et  $N_g$  sont en dehors de la gamme de valeurs des tableaux I.3.1, I.3.2 et I.3.3, on choisit la dernière valeur du tableau pour calculer  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ .

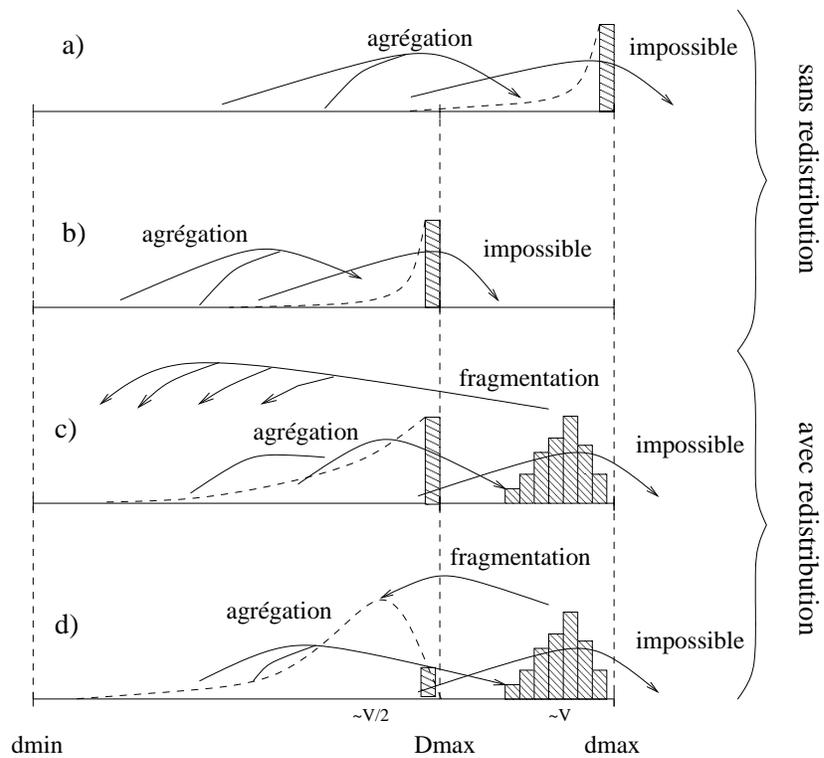


FIG. 1.10 – Représentation schématique des différents modes de fragmentation. a) aucune fragmentation ( $frag\_type=0$ ), b) fragmentation simple ( $frag\_type=1$ ), c) fragmentation équiprobable ( $frag\_type=2$ ) et d) fragmentation dichotomique ( $frag\_type=3$ )

## 1.4 Mode de fragmentation

Dans la réalité, les agrégats ne croissent pas à l’infini. Ils sont généralement soumis à un stress qui entraîne une fragmentation des liaisons trop faibles. Les agrégats atteignent ainsi une taille maximale lorsque la croissance et la fragmentation sont exactement équivalentes. Il n’est pas facile de prédire la taille maximale atteinte par les agrégats (cf. chapitre I.2.3.1). Dans le modèle *Batchsmolu*, cette taille est fixée par les paramètres **Dmax** et **Dmax1** du fichier d’entrée. **Dmax** est la taille au-dessus de laquelle tout les agrégats sont fragmentés. **Dmax1** est la taille à partir de laquelle les agrégats commencent à se fragmenter. Au cours de la simulation, de nombreux chocs efficaces vont conduire à la formation d’agrégats plus grands que **Dmax**. Les agrégats ainsi formés doivent se fragmenter. Le modèle *Batchsmolu* offre 4 possibilités au travers du paramètre **frag\_type** du fichier d’entrée pour gérer ces chocs. Les différents modes de fragmentation, schématisés sur la figure 1.10, sont les suivantes :

- i) Rien n’est fait; il s’agit alors d’une agrégation irréversible. En fait les paramètres **Dmax** et **Dmax1** ne sont pas pris en compte, tout se passe comme si **Dmax** et **Dmax1** étaient égal à  $D[\text{NBCLASSE}]$ .
- ii) Le choc est annulé. Le modèle se comporte exactement comme si  $\alpha(i, j) = 0 \quad \forall i, j$  tel que  $V[i] + V[j] > Vmax$  où  $Vmax$  est calculé à partir de **Dmax** et de **df**. Dans le modèle, cette option est appelée “fragmentation simple”. Dans ce mode, **Dmax1** est ignoré.
- iii) L’agrégat issu du choc est fragmenté entre toutes les classes de tailles inférieure à **Dmax**. Cela revient à considérer que toutes les combinaisons possibles de ruptures sont exactement équiprobables. Cette option est appelée “fragmentation équiprobable” dans le fichier d’entrée.
- iv) L’agrégat issu du choc est fragmenté en deux agrégats de volume solide environ égal à la moitié du volume solide initial. Cette option est appelée “fragmentation dichotomique” dans le fichier d’entrée.

Le mode de fragmentation i) (**frag\_type=0**) ignore le paramètre **Dmax**. Tous les chocs qui conduisent à la formation d’un agrégat dont la taille est supérieure à la borne **dmax** du domaine de discrétisation sont impossibles. La croissance se poursuit donc jusqu’à ce que toutes les particules aient atteint la taille maximale **dmax**. Le mode de fragmentation simple ii) (**frag\_type=1**) est très similaire. Tout se passe comme si on décalait le bord du domaine de discrétisation. Il s’agit en fait d’un mode intermédiaire peu utile en pratique. En effet, il vaudrait mieux utiliser le mode **frag\_type=0** et confondre la borne de discrétisation avec la taille maximale souhaitée. Cela permet de profiter d’un plus grand nombre de classes de tailles. Dans les deux modes précédents, il n’y a aucune redistribution des concentrations au sein des classes de particules à la faveur des fragmentations. Les deux modes iii) et iv), par contre, permettent cette redistribution. En effet, les chocs qui conduisent à des tailles supérieures à **Dmax** sont autorisés mais, tout les agrégats qui se situent dans la gamme de taille comprise entre **Dmax** et **dmax** ainsi qu’une fraction de ceux compris entre **Dmax1** et **Dmax** sont ensuite redistribués dans des classes de particules de tailles inférieures à **Dmax** comme schématisé sur la figure 1.11. C’est le mode de redistribution qui distingue le mode de fragmentation équiprobable du mode de fragmentation dichotomique. Dans le cas du mode de fragmentation équiprobable, la masse des agrégats de taille supérieure à **Dmax** est répartie en parts égales dans toutes

les classes de tailles inférieures à  $D_{\max 1}$ . Tout se passe comme si toutes les configurations de fragmentations (de péliculaire à dichotomique) étaient équiprobables. Par contre, pour le mode dichotomique, on considère que les ruptures conduisent exclusivement à des fragments de masses équivalentes.

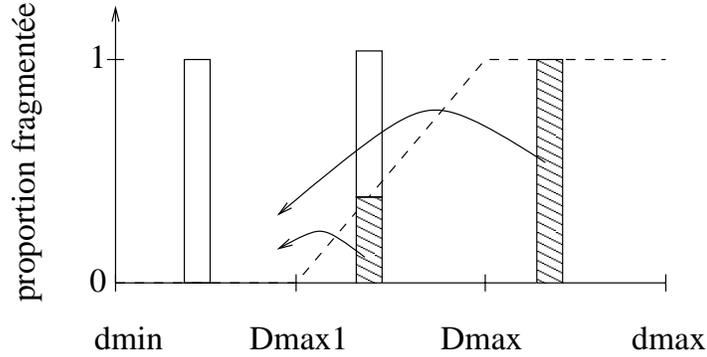


FIG. 1.11 – Représentation schématique des probabilités de rupture. La zone hachurée correspond à la proportion d'agrégats fragmentés.

## 1.5 Résolution des équations différentielles

Dans ce modèle, nous avons à résoudre un ensemble de  $\text{NBCLASSE}$  équations différentielles couplées des fonctions  $n[i](t)$   $i \in [1, \dots, \text{NBCLASSE}]$  de forme générale :

$$\frac{dn[i](t)}{dt} = f_i(n[1](t), \dots, n[\text{NBCLASSE}](t)) \quad i \in [1, \dots, \text{NBCLASSE}] \quad (1.16)$$

Dans l'équation 1.16, on peut évaluer le terme de droite pour connaître la valeur de la dérivée de chaque fonction  $n[i]$  au temps  $t$ . La particularité de ce type de problème est que la solution des équations 1.16 n'est pas uniquement déterminée par la forme des équations mais aussi par les conditions initiales. Les concentrations des différentes classes de particules au temps initial influent sur la forme de la solution. L'idée de base pour la résolution des équations différentielles est de transformer les termes différentiels  $\frac{dn}{dt}$  en pas finis  $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ . On peut alors "propager" les conditions initiales dans le temps par pas de temps successifs de valeur  $\Delta t$  en écrivant :

$$n(t + \Delta t) = n(t) + \frac{\Delta n}{\Delta t} \Delta t \quad (1.17)$$

Lorsque les pas de temps sont infiniment petits, cette procédure donne une très bonne approximation de la solution. Cette méthode est connue sous le nom de méthode de Euler. Bien qu'elle soit disponible dans le modèle *Batchsmolu*, cette méthode n'est pas conseillée car elle n'est pas très stable dans sa forme la plus simple. Ceci vient du fait qu'elle n'exerce aucun contrôle sur la qualité de l'estimation qui est faite. La figure 1.12 illustre les problèmes de stabilité liés à l'utilisation de pas de temps trop grands.

La méthode Runge-Kutta utilise une succession de pas de temps par la méthode de Euler pour propager les conditions initiales. L'idée de la méthode Runge-Kutta est de réduire l'erreur associée à la propagation de la solution en utilisant des estimations de la dérivée à des pas de temps intermédiaires.

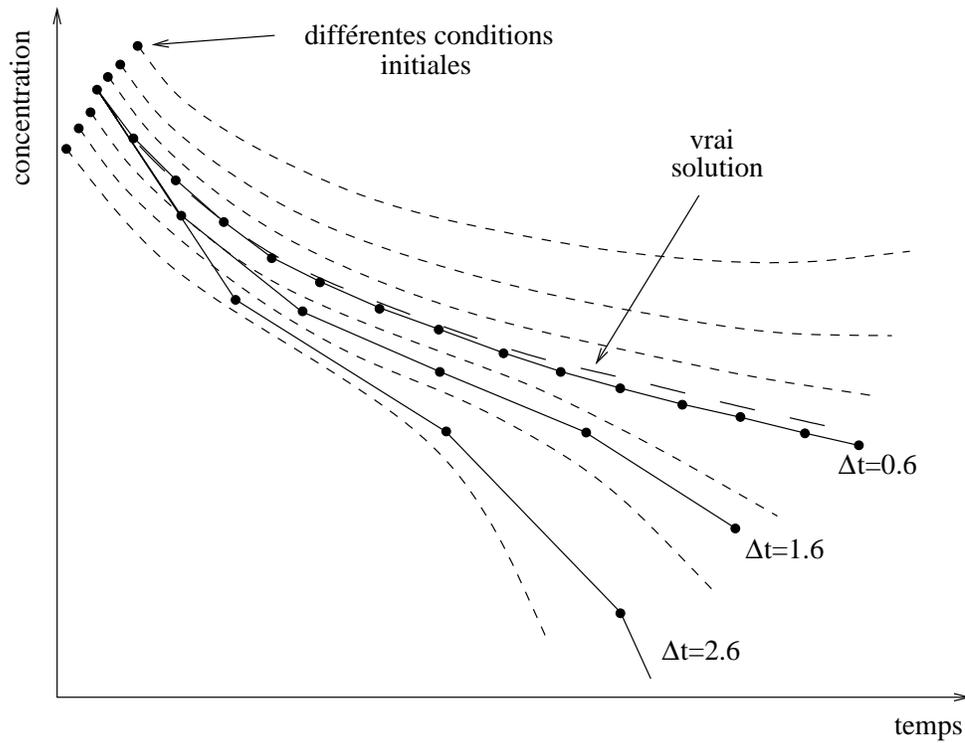


FIG. 1.12 – Propagation schématique des concentrations initiales pour trois pas de temps  $\Delta t = 0.6, 1.6$  et  $2.6$ . Il y a nettement divergence pour  $\Delta t = 1.6$  et  $2.6$ .

En effet, si pour un pas de temps  $\Delta t$ , on estime la dérivé au pas de temps  $\Delta t/2$ , alors on peut écrire [133]:

$$n(t + \Delta t) = n(t) + k_2 + O(\Delta t^3) \quad (1.18)$$

où

$$\begin{aligned} k_2 &= \Delta t f \left( t + \frac{1}{2} \Delta t, n(t) + \frac{1}{2} k_1 \right) \\ k_1 &= \Delta t f(t, n(t)) \end{aligned}$$

Le terme  $O(\Delta t^3)$  traduit le fait que l'erreur associée à ce calcul est proportionnelle à  $\Delta t^3$ . Le schéma 1.13 illustre le principe du calcul de l'équation 1.18. Il est possible de continuer à diviser chaque pas de temps en pas plus petit. A chaque fois, l'erreur associée à l'estimation de  $n(t + \Delta t)$  diminue plus vite lorsqu'on baisse  $\Delta t$ . La méthode Runge-Kutta du quatrième ordre utilise une double estimation de la dérivée au pas de temps  $\Delta t/2$  pour réduire l'erreur plutôt que d'utiliser des estimations à  $\Delta t/4$  et  $3\Delta t/4$ . Ceci économise une estimation de la dérivée, ce qui représente un calcul important dans le cas des équations de Smoluchowski. De manière similaire à l'équation 1.18 on peut écrire l'équation de propagation de la solution pour la méthode Runge-Kutta du quatrième ordre :

$$n(t + \Delta t) = n(t) + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(\Delta t^5) \quad (1.19)$$

avec

$$k_1 = \Delta t f(t, n(t))$$

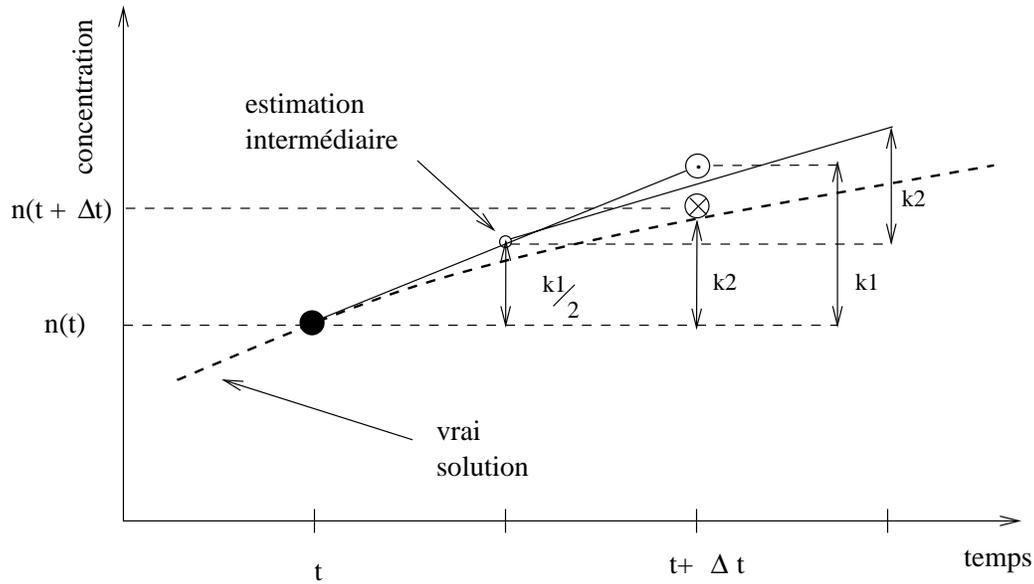


FIG. 1.13 – Propagation de la solution d'un pas de temps  $\Delta t$  avec la méthode d'Euler ( $\odot$ ) et la méthode de Runge-Kutta ( $\otimes$ )

$$\begin{aligned} k_2 &= \Delta t f \left( t + \frac{1}{2}\Delta t, n(t) + \frac{1}{2}k_1 \right) \\ k_3 &= \Delta t f \left( t + \frac{1}{2}\Delta t, n(t) + \frac{1}{2}k_2 \right) \\ k_4 &= \Delta t f \left( t + \Delta t, n(t) + k_3 \right) \end{aligned}$$

Le principe du calcul est représenté sur le schéma 1.14.

Lorsque l'on résout un ensemble d'équations différentielles, il est important d'exercer un contrôle sur l'erreur commise lors de la propagation de la solution. On se fixe une limite d'erreur tolérable qu'il est possible d'atteindre en réduisant le pas de temps. D'autre part, l'adaptation du pas de temps peut fonctionner à l'inverse en permettant d'augmenter le pas de temps lorsque l'erreur commise est très faible. Cela permet de gagner du temps lorsque la fonction évolue lentement tout en restant fidèle à la solution dans les zones plus "chaotiques". L'erreur commise est estimée avec la méthode Cash-Karp [28]. Il s'agit d'une double estimation selon un schéma similaire à celui présenté sur la figure 1.14. Les paramètres de l'expansion en série de Taylor sont changés entre les deux estimations. L'erreur est alors considérée égale à la différence de ces deux estimations<sup>10</sup>. Le fichier d'entrée comporte le paramètre  $\text{eps}$  qui définit la plus grande erreur fractionnelle locale tolérable. Si l'on note  $n_{err}[i]$  l'erreur commise lors du calcul de  $n[i]$  pour un pas de temps d'essai, la propagation ne sera acceptée que si :

$$\max_i \left( \frac{n_{err}[i]}{n[i]} \right) < \text{eps} \quad (1.20)$$

<sup>10</sup>. La procédure de contrôle d'erreur et la méthode de Cash-Karp sont complexes; pour plus de détails il faut consulter Press et col. [133] ainsi que l'article de Cash et Karp [28]

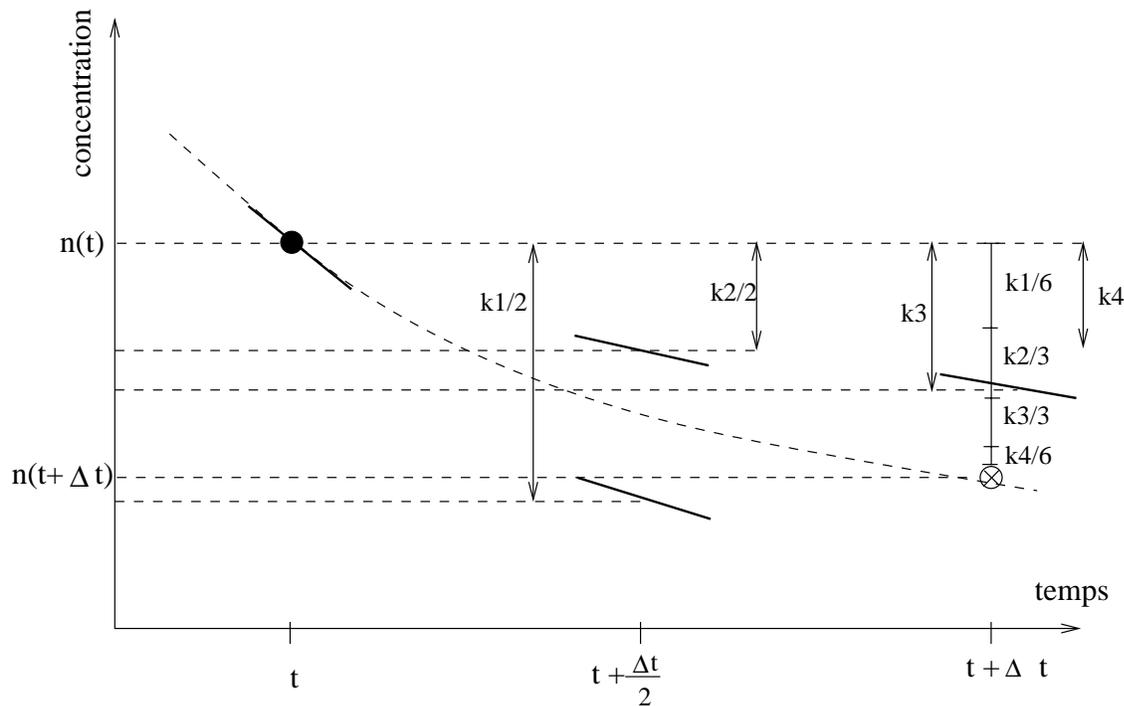


FIG. 1.14 – Propagation de la solution d’un pas de temps  $\Delta t$  avec la méthode Runge-Kutta du quatrième ordre ( $\otimes$ )

Finalement, la valeur de `eps` est le pourcentage d’erreur maximale qui sera toléré lors de l’estimation des  $n[i](t + \Delta t)$ . Par exemple, si `eps`=0.1, alors à chaque pas de temps, l’erreur la plus grande que l’on commet sur une classe de tailles ne peut pas excéder 0.1 fois la valeur de cette classe de tailles.

Seuls les aspects essentiels de la résolution des équations différentielles sont présentés dans ce chapitre. Pour plus de détail, il est possible de consulter l’ouvrage “numerical recipes in C” [133] dont ces routines sont inspirées<sup>11</sup>.

## 1.6 Étude de performance et de sensibilité du modèle

Le fichier d’entrée comporte 36 paramètres. Parmi ces paramètres, certains dépendent de façon univoque du système étudié. Par exemple, la densité des particules, la température, le gradient de vitesse etc... Ces paramètres ont une influence sur la cinétique au travers des fréquences de chocs. D’autres paramètres, par contre, supposent un choix sur le comportement du modèle. Il est important de connaître l’effet de ces choix dans plusieurs cas concrets. Cela permet de disposer de certains critères lors de l’écriture du fichier d’entrée. La figure 1.15 représente la structure schématique d’un fichier d’entrée avec les différents paramètres à déterminer et les choix que l’on doit faire. Les paragraphes suivants étudient seulement les paramètres qui constituent un choix de l’utilisateur. Cela permet de prendre connaissance de la sen-

11. ...fortement inspirées.

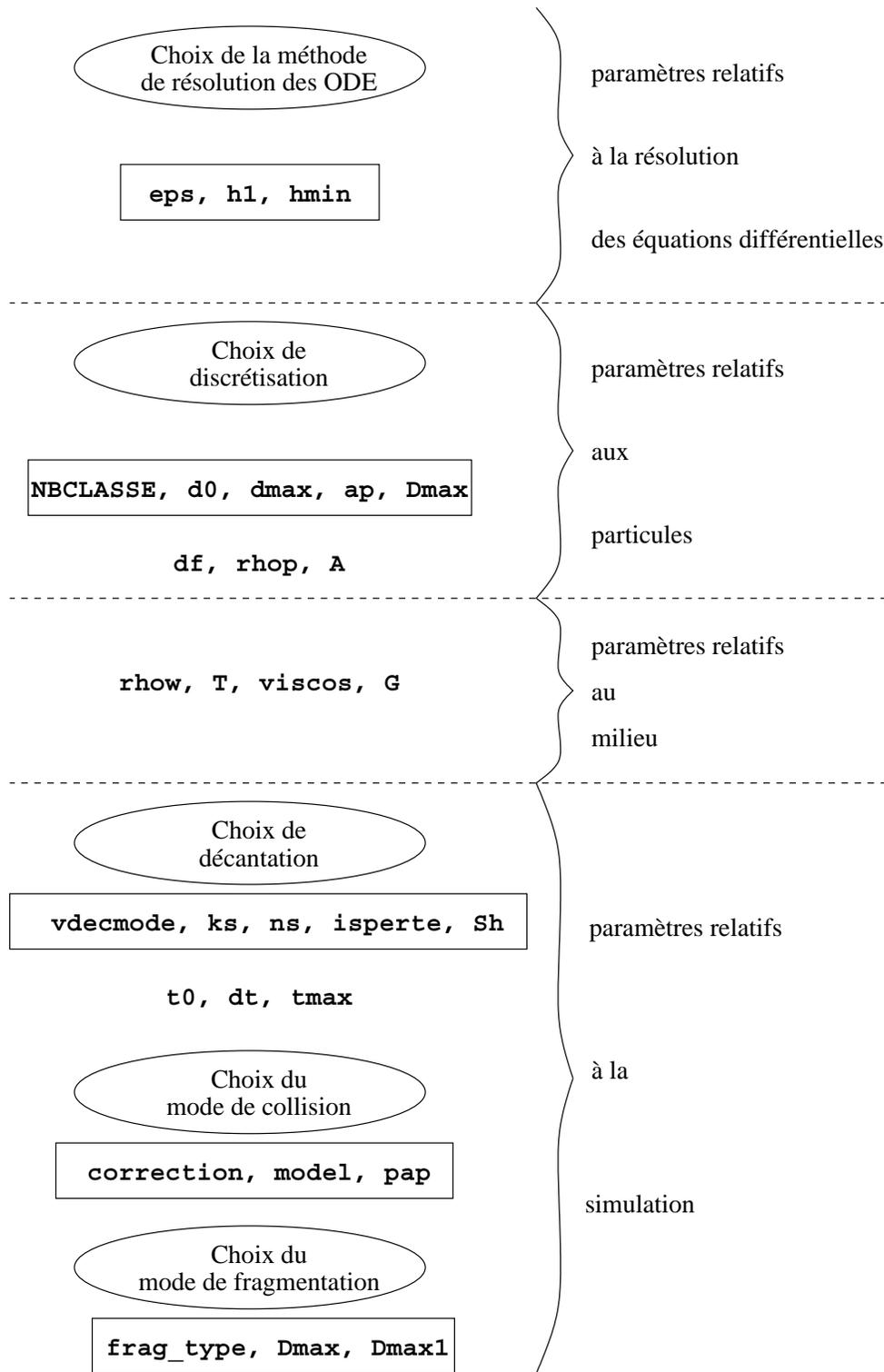


FIG. 1.15 – Illustration des choix possibles dans le fichier d'entrée et des paramètres intervenant dans ces choix.

sibilité du modèle vis à vis des différents paramètres importants. Le cas particulier de la dimension fractale est aussi discuté au chapitre 1.7.3.

## 1.6.1 Effet des paramètres de résolution des équations différentielles

### 1.6.1.1 Cas de la méthode de Euler

Dans le cas de la méthode de Euler, les paramètres `hmin` et `eps` sont ignorés. Le paramètre `h1`, quant à lui, représente le pas de temps. Celui-ci est fixé sur l'ensemble de l'intervalle du temps de simulation. La méthode de Euler n'est pas recommandée car elle n'exerce aucun contrôle d'erreur et n'est donc pas stable. La figure 1.16 illustre l'effet du choix de pas de temps  $\Delta t$  sur les cinétiques de croissance. On constate que les cinétiques sont d'autant plus rapides que le pas de temps choisi est petit. On constate aussi qu'il y a peu de différence entre les cinétiques de croissance obtenues pour  $\Delta t = 0.1$  et  $0.2$ . Par contre, le temps d'exécution du programme est doublé.

### 1.6.1.2 Cas de la méthode Runge-Kutta

Lorsqu'on choisit la méthode de résolution Runge-Kutta, le paramètre `h1` correspond au premier pas de temps testé par le programme. Il n'a, en réalité, que peu d'effet. Si `h1` est fortement surestimé, alors le programme perd du temps, en début d'exécution, à réduire `h1` pour trouver le plus grand pas de temps possible qui puisse satisfaire le critère d'erreur `eps`. Par contre, si `h1` est fortement sous-estimé, alors, dans les premiers pas de temps, la résolution des équations différentielles se fait comme si la valeur de `eps` était plus petite. Le programme augmente `eps` au fur et à mesure jusqu'à atteindre la valeur maximale qui satisfasse le critère d'erreur. Ainsi, `h1` ne joue pas un rôle majeur comme dans la méthode de Euler. C'est le critère d'erreur `eps` qui est le paramètre le plus important. La figure 1.17 montre plusieurs cinétiques obtenues avec de faibles valeurs de `eps`. On constate que les cinétiques sont très similaires. Par contre, les temps de calcul  $t_{exec}$  augmentent fortement. On passe de  $t_{exec} = 15$  s lorsque `eps` vaut  $0.5$  à  $t_{exec} = 1100$  s, soit plus de 15 minutes, pour `eps` =  $0.001$ . Ainsi, dans ce cas, la diminution de `eps` ne fait qu'augmenter le temps de calcul sans améliorer la solution du modèle.

Si `eps` est choisi trop grand, le modèle va diverger. La figure 1.18 montre les cinétiques obtenues pour de fortes valeurs de `eps` comparées au résultat obtenu avec `eps`= $0.001$ . Par exemple, lorsque `eps` vaut  $5$ , les valeurs de taille présentent des oscillations à la fin de la cinétique. De plus, les temps de calcul augmentent lorsque le modèle diverge. On passe de temps de calcul de l'ordre de 10 secondes pour `eps` =  $0.5$  à des valeurs de temps de calcul de 30 à 40 secondes lorsqu'il y a divergence (cf. figure 1.17).

`hmin` sert à fixer une limite minimum pour le pas de temps. Il s'agit d'une sécurité pour éviter de faire des boucles infinies dans lesquelles le pas de temps est tellement petit que  $n(t) + \frac{\Delta n(t)}{\Delta t} \Delta t = n(t)$ . En pratique, `hmin` est fixé à zéro, ce qui revient à ne pas fixer de limite de pas de temps.

TAB. 1.1 – Paramètres utilisés pour la figure 1.16

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5	wrho	1000	alpha	0.04
dmax ( $\mu m$ )	75	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	30
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.05
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	50	isperte	non	h1	<b>variable</b>
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	recti.
				model	Russel
				ap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

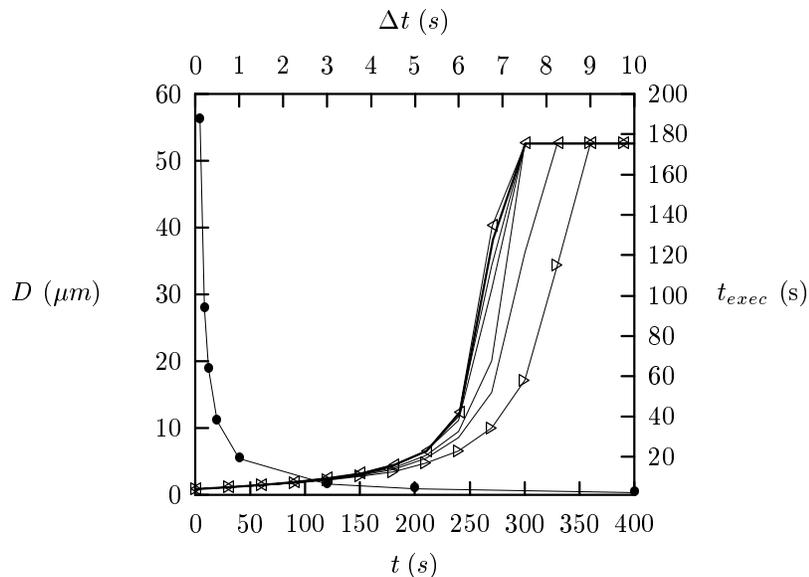


FIG. 1.16 – Effet de l'évolution du pas de temps  $\Delta t$  sur la cinétique de croissance (—) et sur les temps de calcul (—●—). Les pas de temps sont:  $\Delta t = 10$  (◃), 5, 3, 1, 0.5, 0.3, 0.2 et 0.1 (◊) secondes.

TAB. 1.2 – Paramètres utilisés pour les figures 1.17 et 1.18

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5	wrho	1000	alpha	0.04
dmax ( $\mu m$ )	75	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	30
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	<b>variable</b>
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	50	isperte	non	h1	5
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	recti.
				model	Russel
				ap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

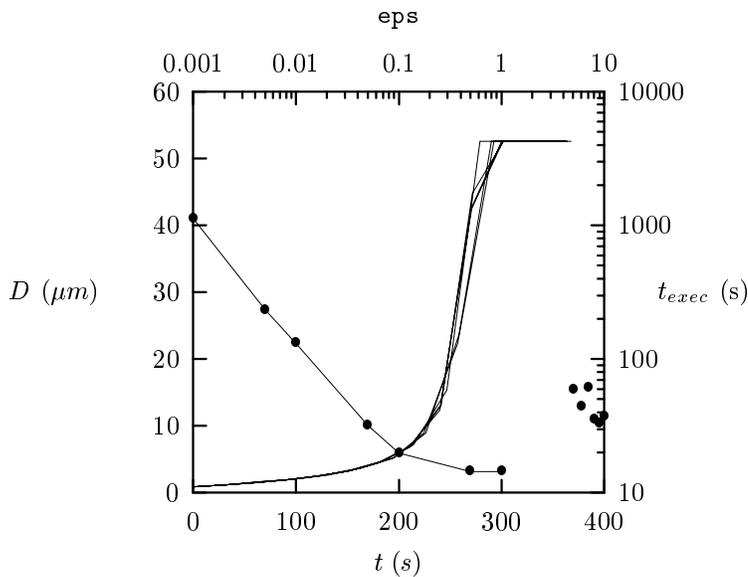


FIG. 1.17 – Effet du paramètre de contrôle d'erreur *eps* sur la cinétique de croissance (—) et sur les temps de calcul (-●-). Les valeurs de *eps* sont: 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 et 0.001.

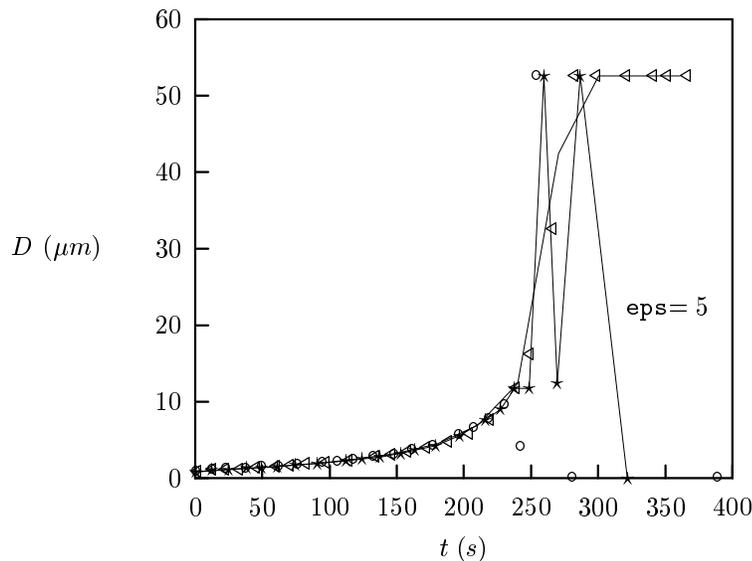


FIG. 1.18 – Effet de l'évolution de  $\mathit{eps}$  sur la cinétique de croissance. Les valeurs de  $\mathit{eps}$  sont : 10 ( $\circ$ ), 5 ( $\star$ ), 1 ( $\triangleleft$ ) et 0.001 (—).

Si l'on compare les figures 1.16 et 1.17, on constate que lorsque  $\mathit{h1}$  diminue, les résultats obtenus avec la méthode de Euler tendent vers les cinétiques obtenues avec la méthode Runge-Kutta. Sur la figure 1.19, on représente les distributions volumiques de tailles à  $t = 270$  s pour la méthode de Euler avec  $\mathit{h1}=0.1$  et pour la méthode de Runge-Kutta avec  $\mathit{eps}=0.005$ . On constate que les distributions sont quasiment confondues. Les temps de calcul pour obtenir ces deux résultats sont similaires. En effet, dans les deux cas, il faut à peu près 200 secondes pour résoudre un système de 100 équations différentielles entre  $t=0$  et  $t=360$  s.

Il n'est pas possible de connaître *a priori* la valeur de  $\mathit{h1}$  qui convergera vers une solution correcte avec la méthode de Euler. Il est donc nécessaire de tâtonner en utilisant plusieurs pas de temps. Même si les deux méthodes donnent le même temps de calcul dans le cas de la figure 1.19, on obtient, avec la méthode Runge-Kutta, dès  $\mathit{eps}=0.5$  de bonnes approximations de la cinétique de croissance avec des temps de calcul nettement moins longs. D'autre part, pour des temps de calcul similaires entre les deux méthodes, on dispose d'une garantie sur l'erreur locale avec la méthode de Runge-Kutta.

## 1.6.2 Effet des choix de discrétisation

NBCLASSE est un paramètre important du fichier d'entrée. Il s'agit de la précision avec laquelle le système est discrétisé et donc aussi du nombre d'équations différentielles qu'il faut résoudre. Il est bien connu que dans les méthodes de type éléments finis, une distorsion des résultats peut être liée à la façon dont on discrétise les équations. Un système représenté avec trop peu d'équations ne donnera pas de solutions correctes car il ne représentera pas assez fidèlement le système. A l'inverse, il est possible d'aboutir à des erreurs lorsque la discrétisation est trop fine. Ceci est

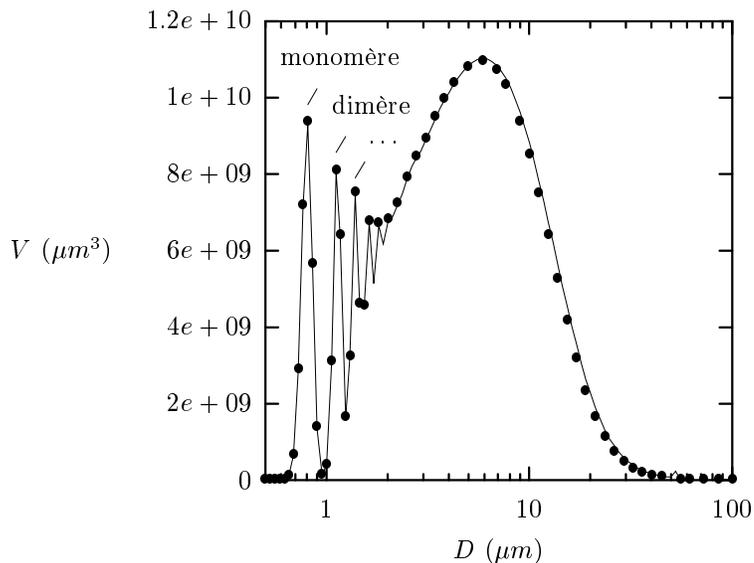


FIG. 1.19 – Distribution de tailles de particules à  $t = 270$  s avec la méthode de Euler pour  $h1=0.1$  (●) et la méthode Runge-Kutta avec  $eps=0.005$  (—).

bien connu en mécanique des fluides.

TAB. 1.3 – Paramètres utilisés pour la figure 1.20

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5	wrho	1000	alpha	0.08
dmax ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2.2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	30
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.01
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	75	isperte	non	h1	5
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	recti
				pap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

La figure 1.20 montre les cinétiques de croissance obtenues avec un modèle de collision rectilinéaire pour des valeurs de NBCLASSE allant de 50 à 250 et avec les paramètres du tableau 1.3. On constate que ces cinétiques sont très similaires. Les résultats obtenus dans le cas où NBCLASSE=50 semblent montrer une croissance légèrement plus rapide. Dans le cas d'un mode de collision curvilinéaire avec les paramètres du tableau 1.4, les mêmes tendances sont observées. En effet, sur la figure 1.21, on constate que la cinétique de croissance obtenue avec le modèle semble peu sensible au paramètre NBCLASSE. Seule une valeur très faible de NBCLASSE (NBCLASSE=10)

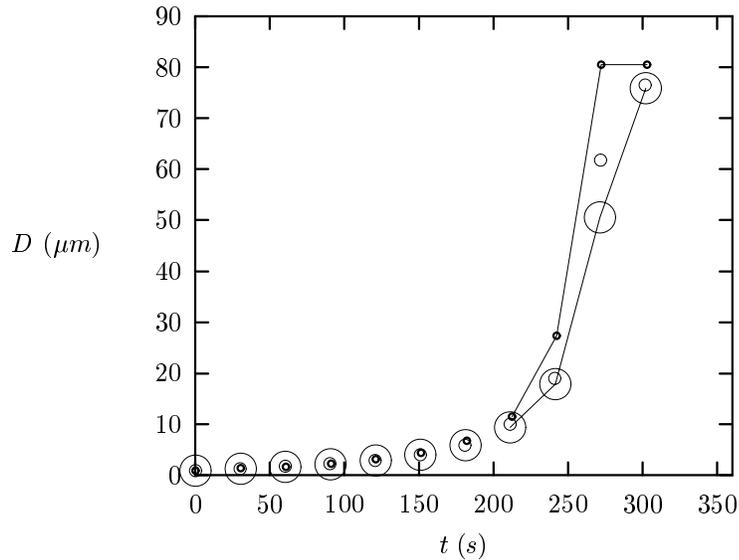


FIG. 1.20 – *Effet de NBCLASSE sur la cinétique de croissance. NBCLASSE=50, 100 et 250 (o de taille proportionnelle à NBCLASSE)*

conduit, comme dans le cas rectilinéaire, à une cinétique accélérée. Par contre, les temps de calcul augmentent fortement avec le nombre de classes de tailles. On passe d'un calcul d'environ 10 secondes pour 100 classes de tailles à environ 250 secondes pour 250 classes de tailles. Il est néanmoins nécessaire de considérer suffisamment d'équations puisqu'une valeur trop faible de **NBCLASSE** accélère de manière artificielle la cinétique de croissance. Dans le cas des équations de Smoluchowski, la discrétisation peut induire deux biais :

- l'évolution des fréquences de chocs entre les bornes de la même classe de tailles est mal représentée par une valeur moyenne,
- les chocs entre particules conduisent à la formation d'amas dont les propriétés sont éloignées des classes de tailles les plus proches.

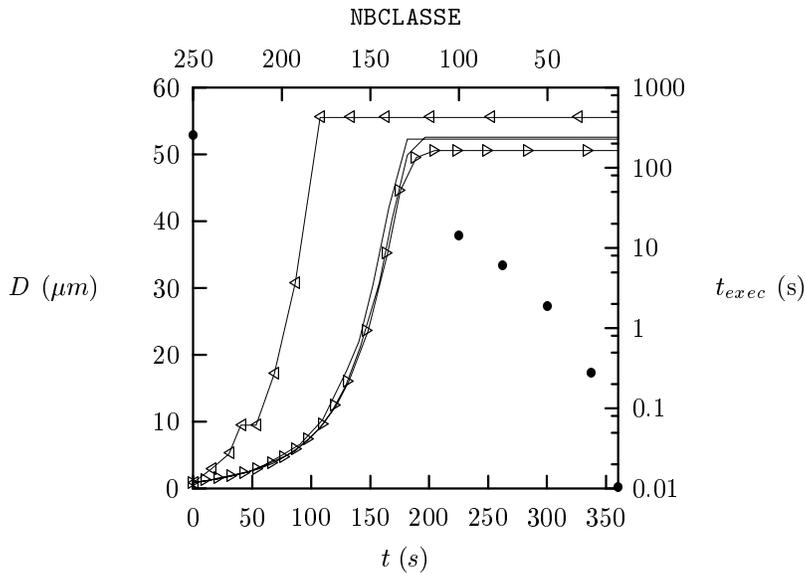
Le biais lié à la gestion des chocs est pris en charge par la méthode de répartition de la masse (cf. 1.4). Le barycentre est calculé sur la base d'une évolution linéaire. Cette approximation produit une erreur sur le calcul de **fract** d'autant plus grande que **NBCLASSE** est petit. D'autre part, selon la forme de la matrice de fréquence de chocs, il est possible que le deuxième biais soit important.

Dans le fichier d'entrée, un autre choix est lié à la discrétisation. En effet, on choisit séparément la borne inférieure de la distribution de tailles (**dmin**), l'allure de la distribution initiale (**moy** et **sig**) et la taille des particules primaires (**ap**). Il est possible, par exemple, que pour une même distribution initiale, la valeur de **dmin** soit différente. Un choix de **dmin** très faible devant **moy** revient à réduire le nombre de classes de tailles. En effet, toutes les classes de tailles très inférieures devant **moy** seront inutilisées. La figure 1.22 montre les cinétiques de croissance obtenues pour les valeurs de paramètres du tableau 1.5.

On constate bien que pour la valeur de **dmin** la plus faible, la cinétique est légèrement accélérée. Cela correspond au cas où le plus grand nombre de classes de tailles est inutilisé entre **dmin** et la première classe de tailles de concentration non

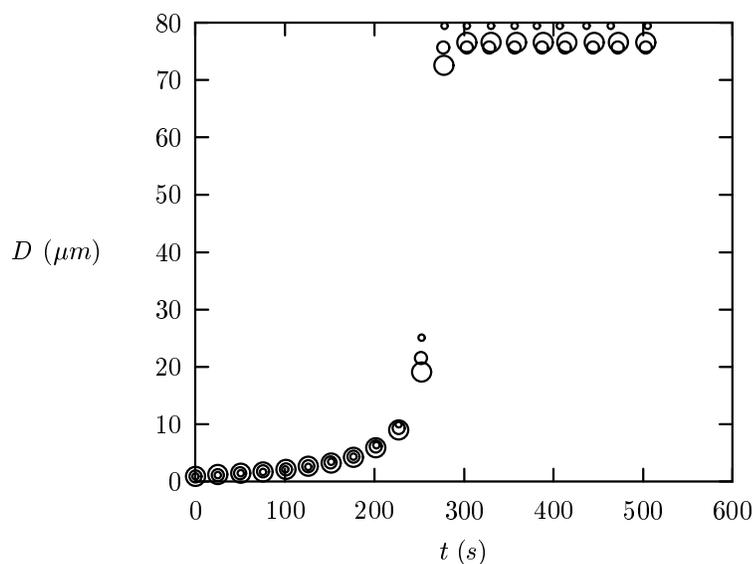
TAB. 1.4 – Paramètres utilisés pour la figure 1.21

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5	wrho	1000	alpha	0.5
dmax ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	30
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.5
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	50	isperte	non	h1	5
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	perméab.
				model	Carman
				ap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

FIG. 1.21 – Effet de *NBCLASSE* sur la cinétique de croissance et sur les temps de calcul  $t_{exec}$  (●). *NBCLASSE*=10 (◁), 50, 100 et 250 (▷).

TAB. 1.5 – Paramètres utilisés pour la figure 1.22

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5, 0.1 et 0.05	wrho	1000	alpha	0.04
dmax ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	30
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.5
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	75	isperte	non	h1	5
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	recti.
				pap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

FIG. 1.22 – Effet du choix de  $d_{min}$  sur la cinétique de croissance.  $d_{min}=0.05, 0.1$  et  $0.5$  ( $\circ$  de taille proportionnelle à  $d_{min}$ ).

nulle.

Dans les choix de discrétisation, il intervient aussi certains critères particuliers liés au mode de rupture. En effet, d’une part il faut fixer  $D_{\max}$  et  $D_{\max 1}$  mais il faut d’autre part prendre garde au choix de  $d_{\min}$  dans le cas d’une fragmentation “équiprobable”. Ces deux aspects sont discutés dans le chapitre suivant.

## 1.7 Effet du mode de fragmentation

Jusqu’à présent, les simulations utilisaient le mode de fragmentation dit “simple” (cf. figure 1.4). Or le modèle *Batchsmolu* propose plusieurs types de mode de fragmentation qui sont schématisés sur la figure 1.10 (p: 101). Le mode de fragmentation est important à la fin de la croissance des agrégats. En effet, il permet d’atteindre un plateau de taille. D’autre part, le mode de fragmentation contrôle l’allure de la distribution volumique de tailles lorsque la croissance est finie. La figure 1.23 montre, pour les paramètres du tableau 1.6, les cinétiques obtenues avec les différents modes de fragmentation.

TAB. 1.6 – Paramètres utilisés pour la figure 1.23

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
$d_{\min}$ ( $\mu m$ )	0.5, 0.1 et 0.05	wrho	1000	alpha	0.5
$d_{\max}$ ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	360
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	10
$d_{moy}$ ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.5
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
$D_{\max}$ ( $\mu m$ )	50	isperte	non	h1	5
A (J)	6.5e-21	Sh (m)	0.1	mode	perméab.
				model	Carman
				pap	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

Dans le modèle *Batchsmolu*, on distingue deux cas de fragmentation différents. Si `frag_type=0` ou `frag_type=1`, il s’agit d’une fragmentation simple. Dans ce cas, il n’y a pas de redistribution de la masse à la faveur des fragmentations. Ainsi, tout les chocs qui conduisent à une taille inférieure à la taille maximale se produisent. La distribution volumique de taille vient donc “s’écraser” sur la taille maximale. Par contre, pour `frag_type=2` ou `frag_type=3`, il y a redistribution de la masse par fragmentation. Dans ce cas, la distribution volumique s’équilibre sur une forme qui dépend du mode de redistribution. Pour le mode de fragmentation “équiprobable” (`frag_type=2`), la forme de la distribution volumique de taille est similaire à celle

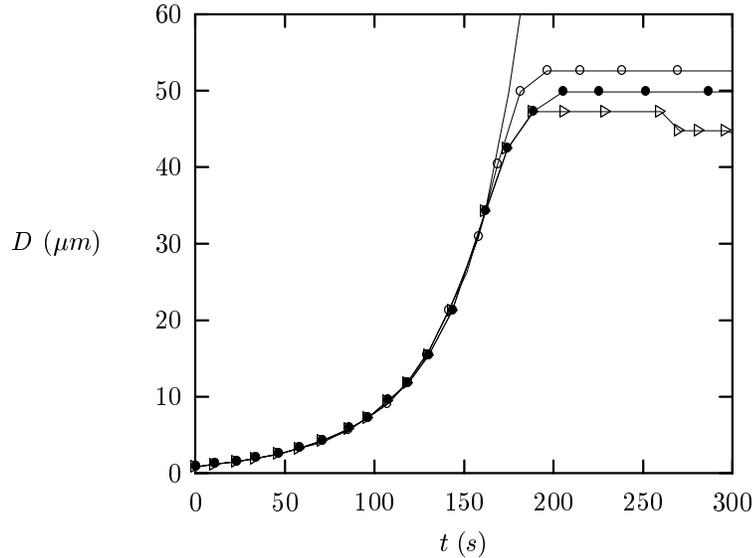


FIG. 1.23 – Allure des cinétiques de croissance pour les différents modes de fragmentation.  $\text{frag\_type}=0$  (—),  $\text{frag\_type}=1$  ( $\circ$ ),  $\text{frag\_type}=2$  ( $\bullet$ ) et  $\text{frag\_type}=3$  ( $\triangleleft$ )

obtenue par fragmentation simple. Mais la distribution ne “s’écrase” pas sur la taille maximale. Pour la fragmentation dichotomique ( $\text{frag\_type}=3$ ), l’allure de la distribution volumique de taille est très différente. Elle correspond plus aux allures de distributions volumiques de taille que l’on observe expérimentalement. La figure 1.24 représente, pour les différents modes de fragmentation, les distributions volumiques de taille de particules lorsque le plateau de taille est atteint.

La fragmentation a un effet sur la courbe de taille en fonction du temps lorsque les plus gros agrégats ont atteint des tailles de l’ordre de  $D_{\max}$  ou de  $D_{\max 1}$ . Dans le cas des modes de fragmentation avec redistribution ( $\text{frag\_type}=2$  et  $\text{frag\_type}=3$ ), la figure 1.25 montre l’effet du décalage de la valeur de  $D_{\max 1}$  sur la courbe de taille en fonction du temps. Si  $D_{\max 1}$  est très faible, la fragmentation commence à jouer un rôle dès le début de la croissance. Ainsi, on constate bien que si  $D_{\max 1}$  vaut 0.5, la cinétique de croissance est ralentie.

Dans le cas du mode de fragmentation équiprobable ( $\text{frag\_type}=2$ ), la fragmentation produit des particules de toutes les tailles. Autrement dit, chaque rupture d’agrégat va redistribuer la masse fragmentée entre  $d_{\min}$  et  $D_{\max 1}$ . Ainsi des classes de particules de tailles proches de  $d_{\min}$  initialement vides peuvent recevoir des particules issues de la fragmentation. Or, ces classes de particules peuvent correspondre à des tailles inférieures à  $a_p$ . S’il y a un fort décalage entre  $a_p$  et  $d_{\min}$ , cet effet est accentué. La figure 1.26 montre l’effet d’un décalage de  $d_{\min}$  de 0.5 (proche de  $a_p$ ) à 0.05. On constate bien un léger décalage vers les petites tailles.

La fragmentation des agrégats n’est pas bien comprise. Elle est donc prise en compte dans les modèles par l’intermédiaire de mécanismes que l’on considère plausibles. Mais la part des différents mécanismes en fonction des propriétés des agrégats et des conditions physico-chimiques du milieu n’est pas établie. La prise en compte de la fragmentation reste donc essentiellement empirique. Toutefois, la fragmenta-

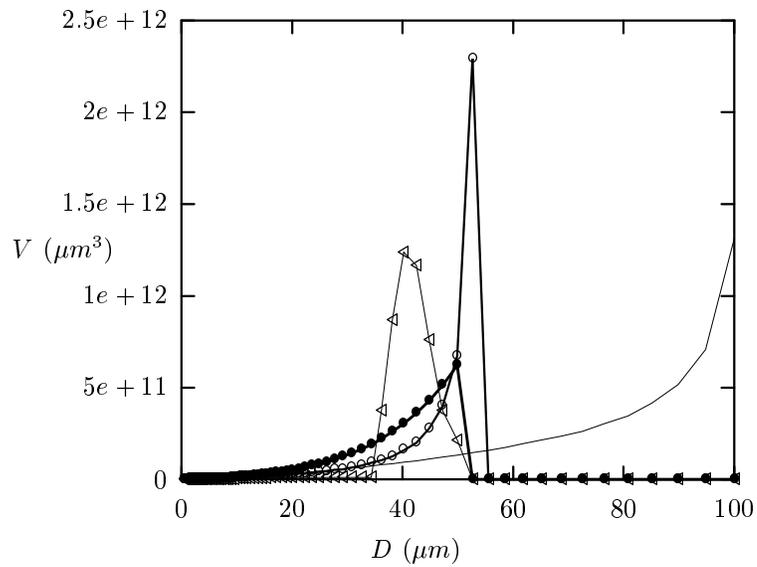


FIG. 1.24 – Allure des distributions de tailles sur le plateau pour les différents modes de fragmentation.  $frag\_type=0$  (—),  $frag\_type=1$  ( $\circ$ ),  $frag\_type=2$  ( $\bullet$ ) et  $frag\_type=3$  ( $\triangleleft$ )

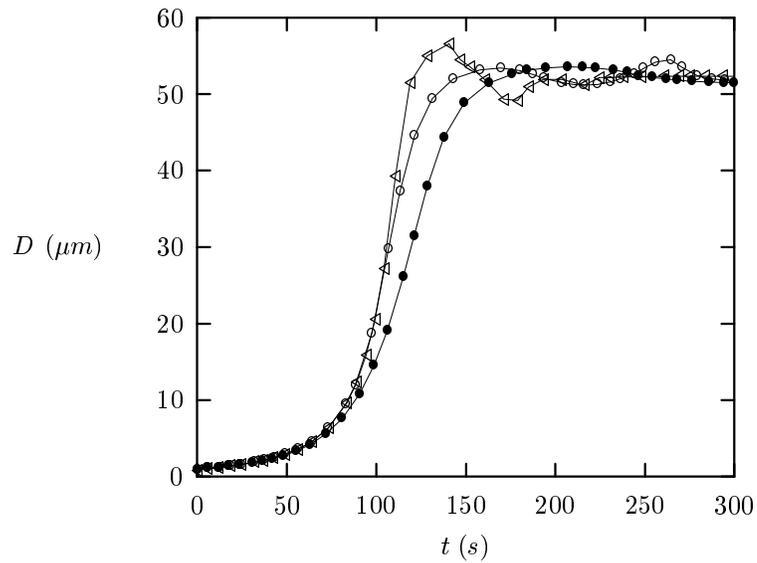


FIG. 1.25 – Allure des cinétiques de croissance pour différentes valeurs de  $D_{max1}$ .  $D_{max1}=0.5 \mu m$  ( $\bullet$ ),  $D_{max1}=10 \mu m$  ( $\circ$ ) et  $D_{max1}=60 \mu m$  ( $\triangleleft$ )

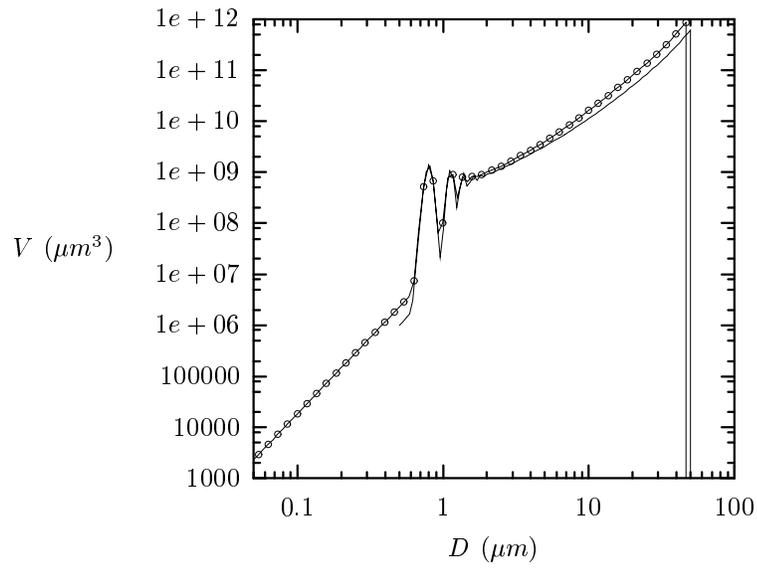


FIG. 1.26 – *Effet du décalage de  $d_{min}$  sur la distribution de tailles.  $d_{min}=0.5$  (—) et  $d_{min}=0.05$  (○).*

tion n'a d'effet que sur les fins de croissance. Il est donc possible d'ajuster le modèle à la zone initiale de croissance sans que d'éventuels biais liés à une mauvaise prise en compte de la fragmentation ne jouent un rôle.

### 1.7.1 Effet du mode de décantation

Le lien qui existe entre les propriétés des agrégats et leur vitesse de décantation n'est pas bien établi. Dans le modèle *Batchsmolu*, la loi de Stokes ainsi qu'une loi de Stokes modifiée sont proposées pour calculer les vitesses de décantation. Mais ces deux lois ne permettent pas de reproduire les vitesses observées expérimentalement [85, 96, 6]. Par contre, il est généralement admis que la vitesse de décantation suit, sur une grande gamme de nombres de Reynolds, une loi du type  $\mathcal{V} = k_s D^{n_s}$  où  $D$  est le diamètre des agrégats et  $k_s$  et  $n_s$  sont des constantes. Dans ce chapitre, on examine l'effet de différentes valeurs de  $n_s$  et  $k_s$  utilisées pour calculer la vitesse lorsque `vdecmode=3`. Deux cas sont à considérer :

- Il n'y a pas de perte par décantation. Les vitesses de chute influencent simplement les fréquences de chocs (`isperte=0`).
- Il y a perte de matière par décantation (`isperte=1`).

La figure 1.27 montre les différentes allures de  $\mathcal{V}$  en fonction de la taille pour les couples de paramètres  $n_s$  et  $k_s$  dont on teste l'effet.

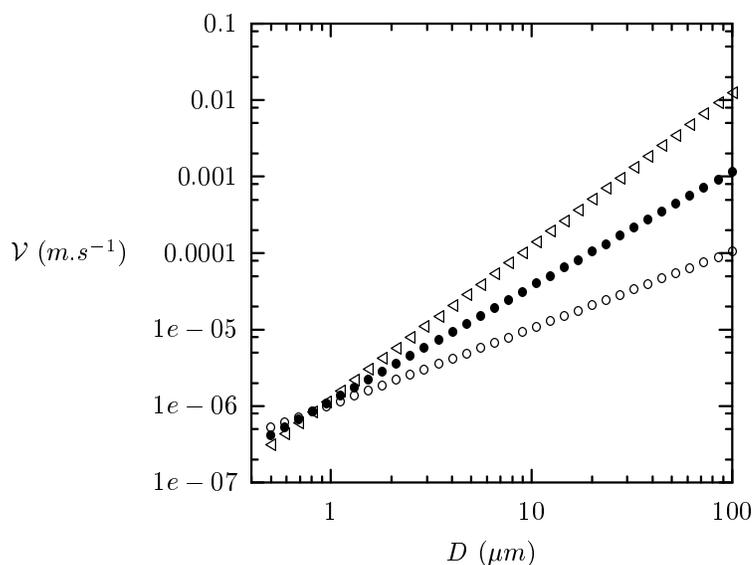


FIG. 1.27 – Vitesse de décantation avec la loi empirique pour : ( $n_s=1, k_s=10^{-6}$ ) ( $\circ$ ), ( $n_s=1.5, k_s=1.18 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\bullet$ ) et ( $n_s=2, k_s=1.25 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\triangleleft$ ).

Si `isperte=0`, on obtient les cinétiques de croissance de la figure 1.28. Dans ce cas, plus les particules sédimentent vite, plus la cinétique de croissance est accélérée, ceci est l'effet logique d'une contribution de plus en plus importante des chocs par sédimentation différentielle. Par contre, s'il y a perte de matière par décantation, les cinétiques de croissance n'ont pas la même allure. La figure 1.29 montre les cinétiques de croissance obtenues dans le cas où `isperte=1`. On constate que la concentration en particules baisse avec le temps. Cette baisse de concentration est d'autant plus importante que  $n_s$  est grand. Dans le cas où  $n_s=2$ , la quasi totalité des agrégats ont été éliminés au bout de 360 secondes. Sur la courbe de taille en fonction du temps, on constate que pour  $n_s=1$  et  $n_s=1.5$ , les changements sont mineurs. La cinétique obtenue dans le cas où  $n_s=1.5$  est légèrement ralentie et devient quasi

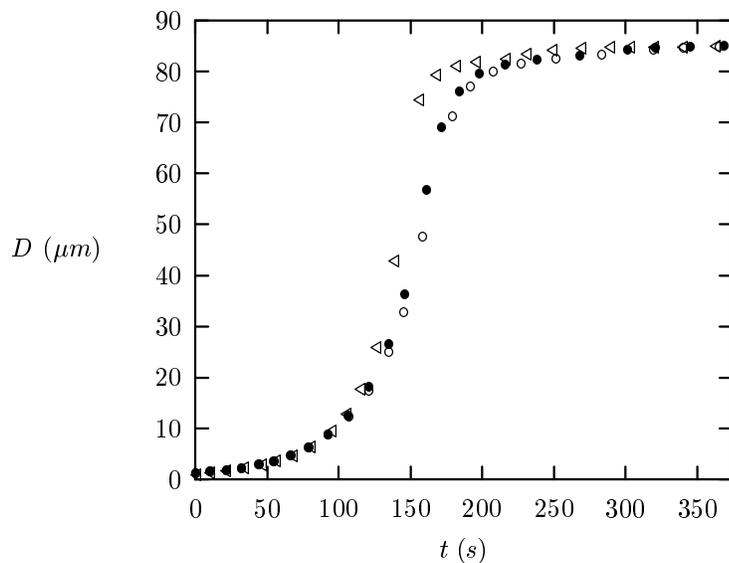


FIG. 1.28 – Cinétiques d'agrégation pour :  $(ns=1, ks=10^{-6})$  (○),  $(ns=1.25, ks=1.18 \cdot 10^{-6})$  (●) et  $(ns=2, ks=1.25 \cdot 10^{-6})$  (◁).

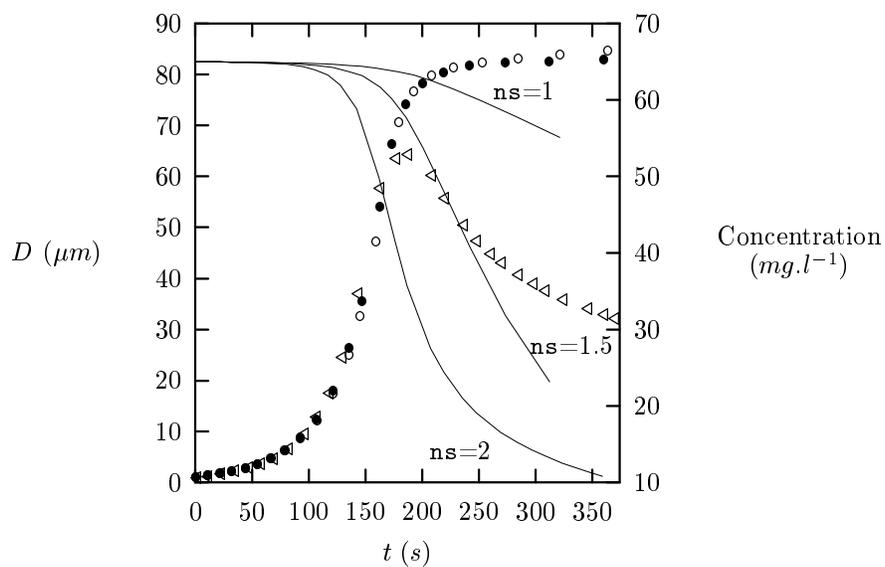


FIG. 1.29 – Cinétiques d'agrégation pour :  $(ns=1, ks=10^{-6})$  (○),  $(ns=1.5, ks=1.18 \cdot 10^{-6})$  (●) et  $(ns=2, ks=1.25 \cdot 10^{-6})$  (◁) et évolution des concentrations (—).

confondue avec la cinétique où  $ns=1$ . Par contre, pour  $ns=2$ , l'allure de la courbe de taille en fonction du temps est complètement modifiée. La taille augmente fortement jusqu'à  $t=175$  secondes. Mais la concentration diminue fortement dans le même temps. Ainsi, à  $t=200$  secondes, la concentration est réduite environ de moitié. De ce fait, la cinétique de croissance est fortement ralentie. Comme les agrégats ont déjà atteint une taille importante, ils continuent à décanter sans qu'il y ait suffisamment de croissance pour pouvoir compenser cette perte. Ainsi, la taille diminue du fait de la perte préférentielle des gros agrégats.

### 1.7.2 Effet du mécanisme de collision

Toute la “physique” du problème, tel qu’il a été posé jusqu’à présent, est contenue dans les fréquences de chocs. C’est de leur méthode de calcul que va dépendre, en grande partie, le comportement du modèle. Le tableau 1.7 montre les paramètres utilisés pour la figure 1.30. On constate bien sur cette figure que, toutes choses égales par ailleurs, la cinétique de croissance des particules est fortement modifiée par le mode de collision. Il est possible de faire varier de nombreux paramètres qui interviennent dans les fréquences de chocs. Mais globalement les matrices de fréquence de chocs  $\beta(i, j)$  ont une forme qui dépend du mécanisme de collision. Ainsi, plutôt que de discuter de toutes les possibilités et de tous les effets possibles, on présente pour les trois modes de collision un exemple de cinétique de croissance ainsi que la forme de la matrice de fréquences de chocs.

TAB. 1.7 – Paramètres utilisés pour la figure 1.30 à 1.39

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5, 0.1 et 0.05	wrho	1000	alpha	0.5
dmax ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2.2	temperature	293	tmin (s)	0
prho ( $Kg.m^{-3}$ )	1050	(K)		tmax (s)	<b>variable</b>
conc ( $mg.l^{-1}$ )	65	viscos	0.00089	dt (s)	<b>variable</b>
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.1
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	75	isperte	non	h1	5
A (J)	4e-20	Sh (m)	0.1	mode	<b>variable</b>
				model	<b>variable</b>
				ap	<b>variable</b>
				vdecmode	Stokes

#### 1.7.2.1 Le mode rectilinéaire

S’il y a agitation ou si les particules n’ont pas la même densité que le solvant, alors l’agrégation de particules dont la taille est de l’ordre du micron ou plus grande est dominée par les mécanismes de collision liés à l’agitation ou à la sédimentation différentielle. Comme on peut le voir sur la figure 1.31, les matrices de fréquences de chocs présentent dans ce cas une loi de dépendance en fonction du diamètre du type  $\beta \sim D^3$ . Cela implique que les fréquences de chocs augmentent rapidement avec la taille des agrégats. Les gros agrégats sont de très bons “collecteurs”. Ainsi, dès que de gros amas apparaissent, ils subissent beaucoup de chocs et leur croissance s’accélère. De plus, les chocs entre gros amas sont plus nombreux que les chocs entre les petites particules et les gros amas. La figure 1.32 montre que la distribution volumique de taille s’étale vers les grandes tailles alors qu’il reste encore des petites particules.

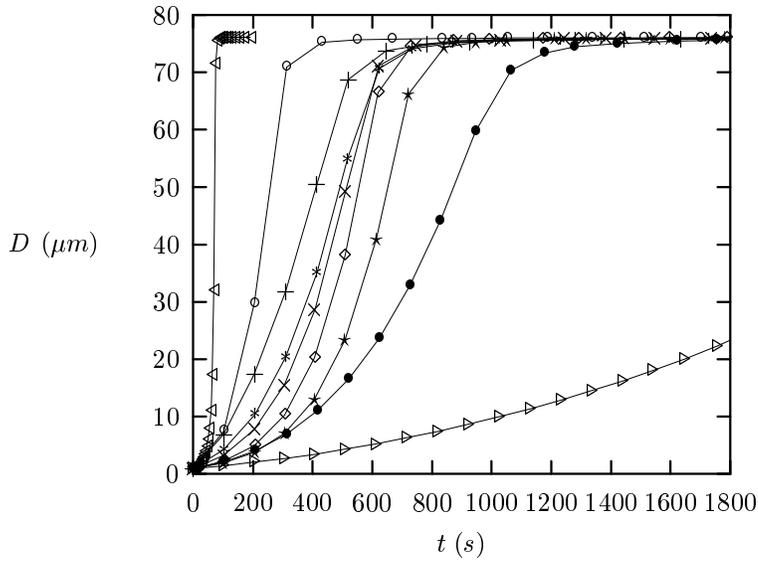


FIG. 1.30 – *Effet des différents modes de collision sur la cinétique de croissance des particules. Mode rectilinéaire (◁), mode curvilinéaire (▷), modes intermédiaires : Stokes (\*), Happel cellule (\*), Happel fibre (◊), Carman-Kozeny avec  $pap = 0.1 \mu m$  (○), Carman-Kozeny avec  $pap = 0.8 \mu m$  (●), Russel (+) et Gmachowski (×)*

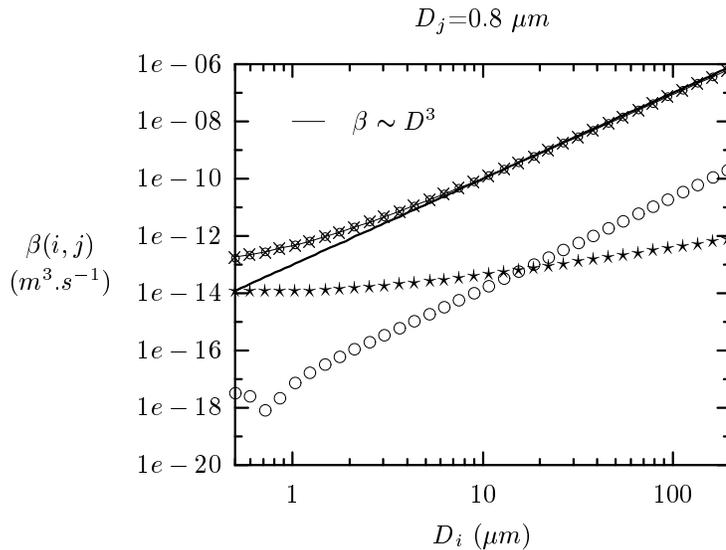


FIG. 1.31 – *Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j = 0.8 \mu m$ ) et les autres particules  $D_i$  en mode de collision rectilinéaire.*

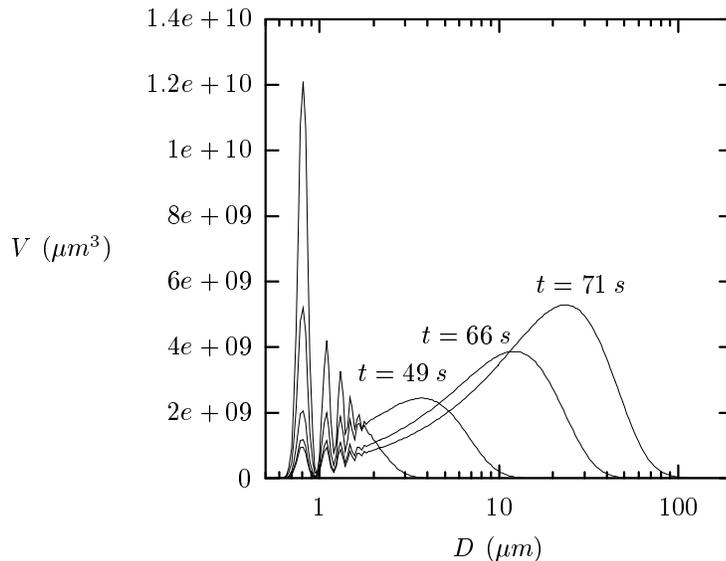


FIG. 1.32 – Allure des distributions volumiques de tailles de particules pour  $t = 0s$ ,  $t = 21s$ ,  $t = 49s$ ,  $t = 66s$  et  $t = 71s$  en mode de collision rectilinéaire.

Ainsi, la forte pente de  $\beta$  en fonction de  $D$  et les fortes valeurs de fréquences de chocs conduisent à une cinétique de croissance rapide avec de larges distributions volumiques de taille.

### 1.7.2.2 Le mode curvilinéaire

La figure 1.33 montre les fréquences de chocs entre les particules primaires et les autres classes de particules dans le cas du mode curvilinéaire. On constate d'une part, que les fréquences de chocs sont nettement réduites, et d'autre part, que la pente de  $\beta$  en fonction de  $D$  est fortement diminuée. Ainsi la différence de fréquences de chocs entre les gros agrégats et les plus petits amas est diminuée. Les particules primaires et les petits amas ont le temps de croître avant que des particules plus grosses ne se forment. La figure 1.34 montre une nette différence d'allure de distribution volumique en comparaison avec le mode rectilinéaire. En effet, les distributions de tailles sont plus étroites que sur la figure 1.34. Cet effet est en partie dû à la correction curvilinéaire des chocs liés à l'agitation. En effet, les corrections par rapport au mode rectilinéaire dépendent de  $\lambda$ .  $\lambda$  est le rapport de taille des particules impliquées dans un choc. Plus ce rapport est différent de 1, plus la réduction de fréquences de chocs est importante. Autrement dit, une grosse particule aura peu de chance d'être impliquée dans une collision avec une petite particule. C'est ce qui est parfois appelé *effet Queen Mary*. Par contre, les chocs qui impliquent des particules de tailles similaires sont moins défavorisés. Dans la matrice de fréquences de chocs de la figure 1.35, ceci se traduit par une bosse lorsque  $D_i \simeq D_j$ .

### 1.7.2.3 Le mode intermédiaire

Le mode intermédiaire est une combinaison du mode rectilinéaire et du mode curvilinéaire. C'est le facteur d'efficacité de collecte de fluide  $\eta$  qui définit la part

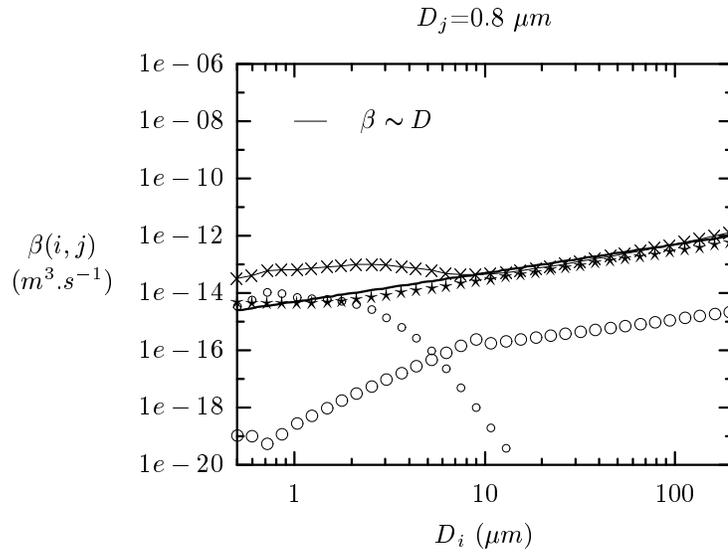


FIG. 1.33 – Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j = 0.8 \mu m$ ) et les autres particules  $D_i$  en mode de collision curvilinéaire.

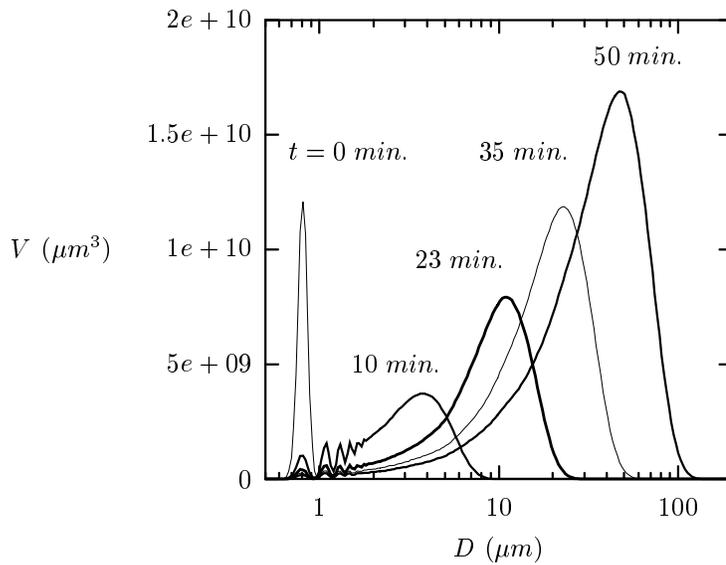


FIG. 1.34 – Allure des distributions volumiques de tailles de particules pour  $t = 0s$ ,  $t = 21s$ ,  $t = 49s$ ,  $t = 66s$  et  $t = 71s$  en mode de collision curvilinéaire.

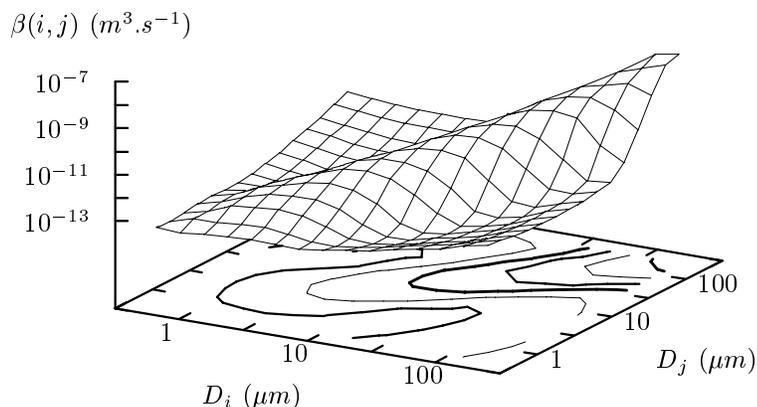


FIG. 1.35 – *Matrice de fréquences de chocs en mode de collision curvilinéaire.*

relative des deux modes grâce à l'équation 1.1. La figure 1.36 montre l'allure des fréquences de chocs entre les particules primaires et les autres classes de particules. On constate que les fréquences de chocs sont effectivement intermédiaires entre le mode rectilinéaire de la figure 1.31 et le mode curvilinéaire de la figure 1.33. La pente de  $\beta$  en fonction de  $D$  est aussi comprise entre celles des deux modes précédents. Dans la formule de calcul de  $\beta(i, j)$ , il faut faire un choix sur la valeur de  $\eta$ . En effet,  $\eta$  est caractéristique d'une seule particule alors que  $\beta$  implique deux particules distinctes qui n'ont pas la même valeur de  $\eta$ .

En effet, nous avons vu au chapitre I.2.3.3 que le paramètre  $\eta$  est une fonction de la taille de l'agrégat.  $\eta$  diminue lorsque  $D$  augmente. Ainsi, si pour les petits agrégats, le mode de collision est proche du mode rectilinéaire, le mode de collision tend vers un mécanisme plus curvilinéaire lorsque les agrégats grossissent. Dans le modèle *Batchsmolu*, comme illustré sur la figure 1.37, c'est la valeur de  $\eta$  du plus gros des deux amas qui est privilégiée.

La matrice de fréquences de chocs de la figure 1.38 présente aussi la bosse de fréquences de chocs pour les fortes valeurs de  $\lambda$ . Ceci est due à la contribution du mode curvilinéaire. La faible pente de  $\beta$  en fonction de  $D$  et la présence de la bosse de fréquence de chocs conduisent à des distributions de tailles d'allure proche de celle du mode curvilinéaire (cf. figure 1.39). Par contre, les fréquences de chocs sont plus importantes et donc la cinétique de croissance est fortement accélérée. En effet, en mode curvilinéaire, au bout de 20 minutes, la taille des agrégats est de l'ordre de  $10 \mu m$  alors que pour le mode intermédiaire, on atteint au bout de 18 minutes des tailles de l'ordre de  $80 \mu m$ .

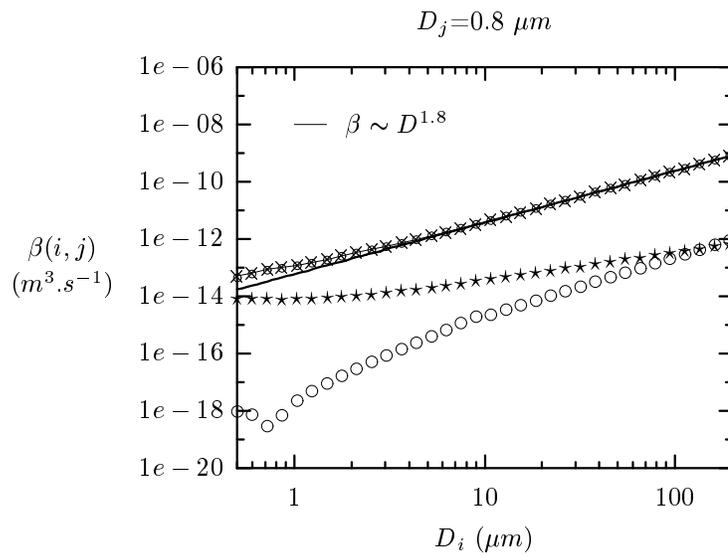


FIG. 1.36 – Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j = 0.8 \mu\text{m}$ ) et les autres particules  $D_i$  en mode de collision intermédiaire.

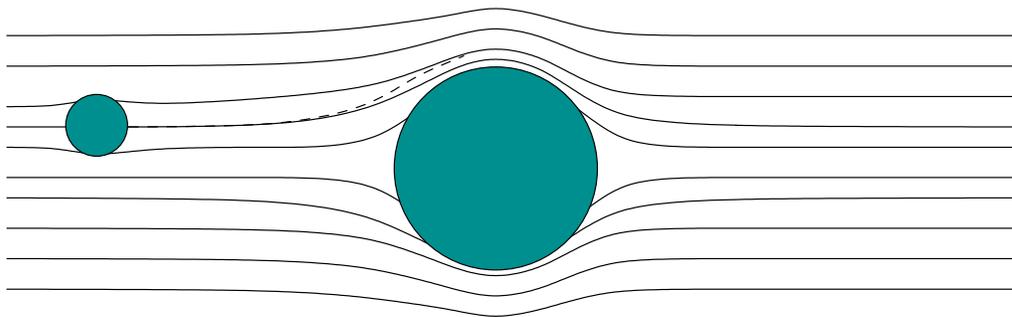


FIG. 1.37 – Illustration de la dominance de la particule la plus grosse dans le mode d'approche

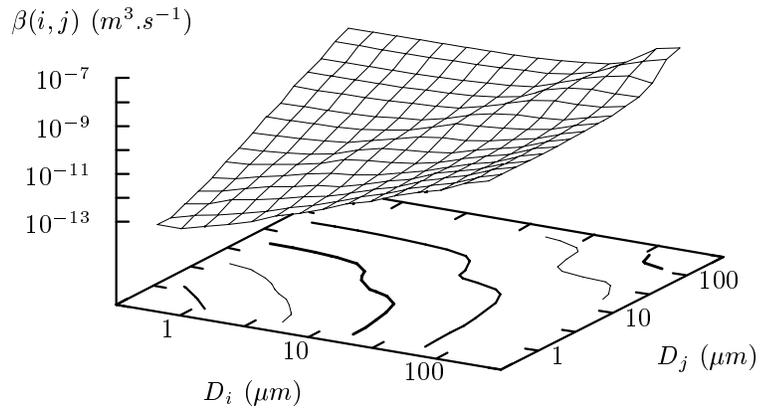


FIG. 1.38 – *Matrice de fréquence de chocs en mode de collision intermédiaire.*

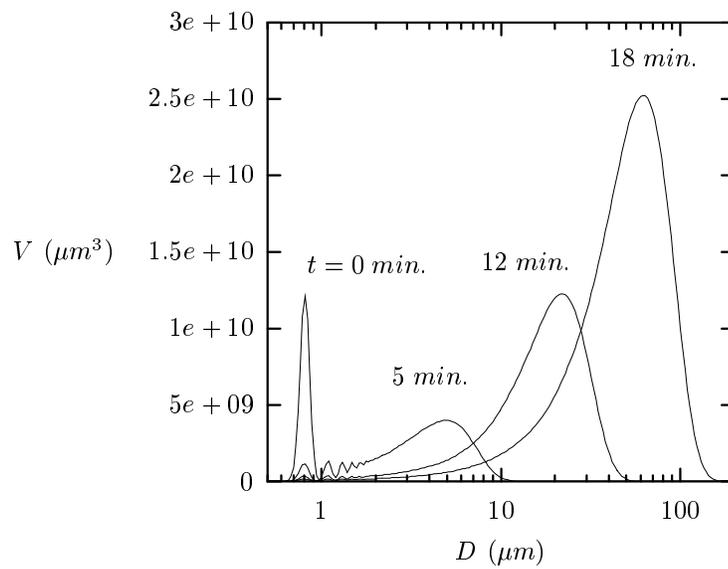


FIG. 1.39 – *Allure des distributions volumiques de taille de particule pour  $t = 0s$ ,  $t = 21s$ ,  $t = 49s$ ,  $t = 66s$  et  $t = 71s$  en mode de collision intermédiaire.*

### 1.7.2.4 Bilan

La forme générale et la valeur des termes de la matrice de fréquence de chocs contrôlent la cinétique de croissance et l'allure des distributions de tailles de particules. Les trois modes de collision produisent des matrices de fréquences de chocs qui ont des formes et des amplitudes très distinctes. Le mode rectilinéaire conduit à des cinétiques de croissance très rapides pour lesquelles les distributions de tailles sont très larges. Il y a coexistence de petites et de grosses particules. Le mode curvilinéaire prédit des cinétiques de croissance très lentes. Les distributions de tailles sont plus étroites et elles gardent sensiblement la même forme au cours de la croissance. Dans ce mode, la coexistence de petits et de gros agrégats est fortement diminuée. Le mode intermédiaire, quant à lui, conduit à une cinétique de croissance assez rapide en gardant l'allure des distributions de tailles du mode curvilinéaire.

Même si, selon les différents paramètres du fichier d'entrée, ces différences seront accentuées ou réduites, d'une manière générale, la tendance de comportement décrite plus haut est conservée. L'impact du mode d'approche et de collision des agrégats

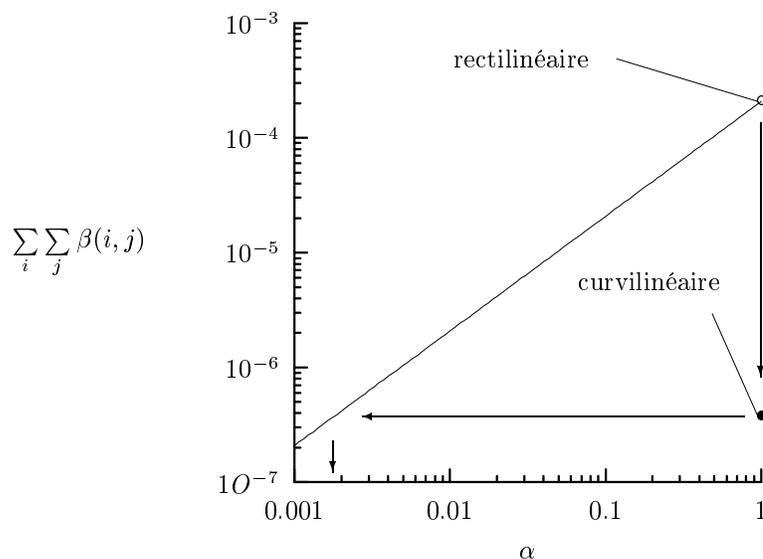


FIG. 1.40 – *Indice de croissance potentiel pour les deux mécanismes extrêmes de collision.*

sur la cinétique est extrêmement important. Il s'agit donc d'un aspect de la réaction capital à étudier. Pour s'en convaincre, on peut calculer  $\sum_i \sum_j \beta(i, j)$  pour les deux modes de collisions extrêmes. Cette double somme représente un indice de vitesse potentiel de croissance. En fait, il s'agit du nombre de chocs qui auraient lieu dans une solution qui contiendrait un agrégat de chaque taille. La figure 1.40 montre la valeur de la double somme pour les deux modes de collision. On constate que le passage du mode de collision rectilinéaire au mode de collision curvilinéaire revient à baisser  $\alpha$  de presque trois ordres de grandeur pour obtenir la même valeur en mode rectilinéaire. La double somme de la matrice de fréquence de chocs est un indice qu'il faut normalement cumuler avec la forme de la distribution de tailles. Mais elle indique une tendance qui est importante. Une mauvaise prise en compte du mode

de collision entraîne des erreurs sur la prédiction de vitesse de croissance nettement supérieures aux erreurs associées à la valeur de  $\alpha$ .

### 1.7.3 Effet de la dimension fractale

#### 1.7.3.1 La dimension fractale : un cas particulier

Le but de ce paragraphe est de montrer à quel point le choix de dimension fractale est important. La dimension fractale est une caractéristique géométrique des agrégats. Il ne s'agit donc pas d'un choix sur le comportement du modèle comme les autres paramètres discutés jusqu'à présent. Néanmoins la dimension fractale se distingue des autres paramètres par trois aspects importants :

- elle a une influence majeure sur l'agrégation des particules,
- elle est susceptible d'évoluer au fur et à mesure de la réaction,
- elle est très difficilement accessible expérimentalement.

Il résulte de ces trois spécificités concernant la dimension fractale des agrégats qu'il est important de développer des méthodes permettant de mesurer la structure des agrégats (cf. partie III).

#### 1.7.3.2 Effet géométrique et hydrodynamique

L'effet géométrique de la dimension fractale sur la cinétique de croissance est très marqué. En effet, la réaction d'agrégation entraîne une augmentation de la masse des agrégats. Cette augmentation de masse est simple à suivre car un choc efficace entre un agrégat de masse  $m_1$  et un agrégat de masse  $m_2$ , conduit à la formation d'un agrégat de masse  $m_1 + m_2$ . Par contre, la taille de l'agrégat issue du choc dépend de sa structure. Il est important de connaître le rayon de l'agrégat issu du choc et donc sa structure, car les fréquences de chocs dépendent de la taille des agrégats et non de leur masse. La réaction d'agrégation est suivie au travers de bilans de masse des différents agrégats, mais la vitesse de la réaction dépend de la taille des agrégats au travers des fréquences de chocs.

→ **Il est important de pouvoir connaître la relation entre la masse et la taille d'un agrégat, c'est à dire sa structure**

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents (I.3 et I.3.2) les fréquences de chocs augmentent avec la taille des agrégats. Lorsqu'il se produit des chocs efficaces, la masse ainsi que la taille des agrégats augmente. Donc toute progression dans l'agrégation entraîne une augmentation du nombre de chocs du fait de la présence d'agrégats de plus en plus gros. Cela signifie qu'une agrégation irréversible est constamment accélérée si la baisse de concentration est inférieure à l'augmentation du nombre des chocs. Là encore la structure des agrégats est importante. En effet, si les agrégats sont compacts, une augmentation de la masse moyenne des agrégats ne va entraîner qu'une faible augmentation de la taille des agrégats et donc seulement une faible accélération de la cinétique. Par contre, si les agrégats sont moins compacts, une progression de la masse moyenne entraîne une plus forte progression de la taille et donc une plus grande accélération de la cinétique. Finalement, une agrégation irréversible est accélérée d'autant plus que la dimension fractale est faible.

Ceci entraîne une allure différente des courbes de tailles moyennes des agrégats en fonction du temps.

→ **La dimension fractale contrôle la courbure de la courbe de taille en fonction du temps.**

La figure 1.41 montre les différentes cinétiques de croissance que l'on obtient si, toutes choses égales par ailleurs, on change la dimension fractale de  $df=1.8$  à  $df=2.8$ .

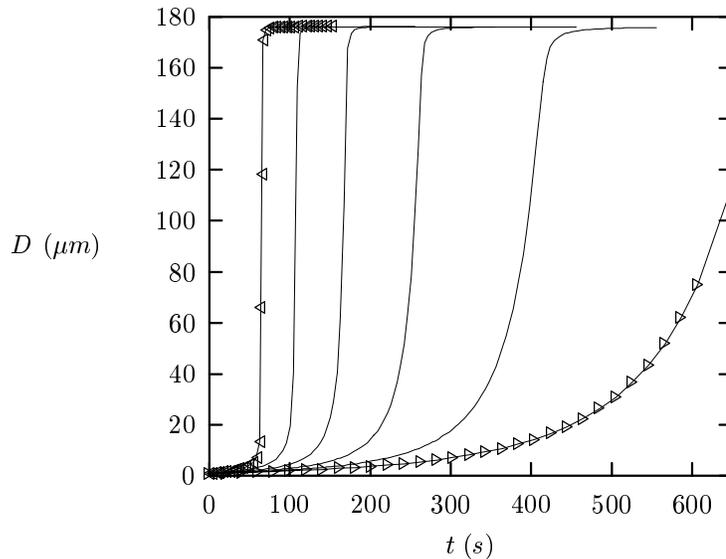


FIG. 1.41 – Cinétiques de croissance obtenues pour  $df = 1.8$  ( $\triangleleft$ ), 2, 2.2, 2.4, 2.6 et 2.8 ( $\triangleright$ ) en mode rectilinéaire.

L'effet géométrique se combine avec un effet hydrodynamique dans le cas des modes de collisions intermédiaires. En effet, plus la dimension fractale d'un agrégat est grande, plus la valeur de  $\eta$  de cet agrégat est faible, c'est à dire que l'agrégat est de plus en plus imperméable. Dans ce cas, son mode de collision se rapproche du mode de collision curvilinéaire. Les effets géométriques restent valables, c'est à dire qu'une progression de la masse moyenne augmente peu la quantité de chocs du fait que la taille des agrégats augmente lentement. Mais en plus, ces agrégats sont de piètres "collecteurs" car leur mode de collision se rapproche du mode curvilinéaire. Dans le cas d'une dimension fractale faible, l'effet géométrique reste aussi valable. De plus, la valeur de  $\eta$  des agrégats est plus forte du fait de leur structure plus lâche. On se rapproche donc d'un mode de collision rectilinéaire.

→ **La dimension fractale a un effet géométrique et hydrodynamique dans le cas du mode de collision intermédiaire**

### 1.7.3.3 allure des cinétiques de croissance et évolution de $df$

On constate expérimentalement que les cinétiques de croissance ne sont pas toujours accélérées. En effet, la vitesse de croissance de la taille des agrégats ralentit et la taille atteint un plateau. Ce ralentissement est souvent attribué à la fragmentation des agrégats. En effet, les agrégats subissent un stress d'autant plus important

que leur taille est grande. Ainsi, au delà d'une certaine taille, les forces sont telles qu'il y a rupture. La taille pour laquelle le seuil de rupture est atteint dépend de la structure des agrégats. On comprend bien qu'une structure très lâche résiste moins qu'une structure compacte et donc multiplement connectée. Au début d'un processus d'agrégation, les particules sont petites et elles subissent donc un stress faible. Elles peuvent donc croître suivant une structure lâche. Du fait que la cinétique est fortement accélérée lorsque la dimension fractale est faible, les agrégats atteignent rapidement des tailles pour lesquelles le stress appliqué induit une rupture ou une réorganisation des liaisons. Seul les agrégats qui se forment selon une structure plus compacte ou qui se réorganisent peuvent continuer à croître. Ainsi, au fur et à mesure de la progression de l'agrégation, la dimension fractale a tendance à augmenter. La figure 1.42 montre la différence d'allure de cinétique de croissance que l'on obtient si la dimension fractale évolue par rapport à un cas où la dimension fractale est constante. Cette augmentation a été observée par de nombreux auteurs

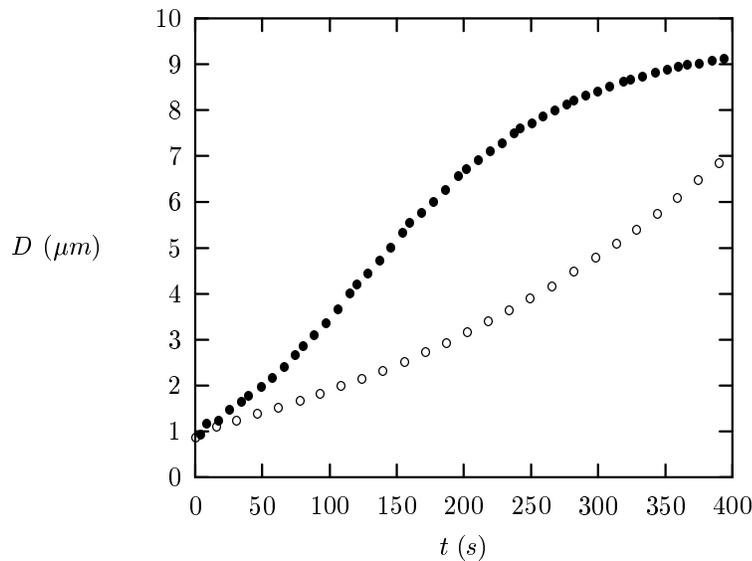


FIG. 1.42 – Cinétiques de croissance obtenues pour  $df = 2.3$  (○) et pour  $df$  compris entre 1.8 et 2.7 (évolution de 0.1 toutes les 40 secondes) (●).

[127, 148, 14]. Serra et col. [140] trouvent une évolution de  $df$  dans une série d'expériences exactement similaires à celles de Olès [127]. Mais ils attribuent ceci à un biais expérimental de la mesure de  $df$  pour les petites tailles. Les résultats de ces auteurs indiquent toutefois une tendance qui paraît logique et qui semble de plus en plus acceptée. Pourtant, très peu de modèles prennent en compte le fait que la dimension fractale change au cours de la réaction. Ceci est pourtant très important vu l'impact de  $df$  sur la croissance des agrégats. De la même façon que pour le mode de collision, il est possible d'examiner l'effet d'une variation de  $df$  sur l'indice de croissance potentiel.  $\sum_i \sum_j \beta(i, j)$ . La figure 1.43 montre l'effet d'un changement de  $df$  entre 1.7 et 3. Comme pour le mode de collision, on constate que la dimension fractale induit des changements importants dans les vitesses de croissance. Toutefois, pour une expérience donnée, l'incertitude sur  $df$  n'est pas très grande. Dans le

cas de la figure 1.43, le passage de  $df=2.0$  à  $df=2.2$  avec  $\alpha=1$  équivaut à un changement de  $\alpha$  de 0.17 à 0.38 avec  $df=1.7$ .

Sur la figure 1.44, on trace les cinétiques de croissance obtenues pour  $df=2.0$  et  $df=2.2$ . Pour ces deux simulations, on ajuste  $\alpha$  pour que la croissance se produise dans le même laps de temps. On constate que pour  $\alpha=0.5$ ,  $df=2.2$  et  $\alpha=0.3$ ,  $df=2.0$ , les cinétiques se déroulent à peu près dans le même laps de temps comme prédit par l'indice de vitesse de croissance de la figure 1.43. Par contre, les valeurs de taille en fonction du temps n'ont pas la même courbure.

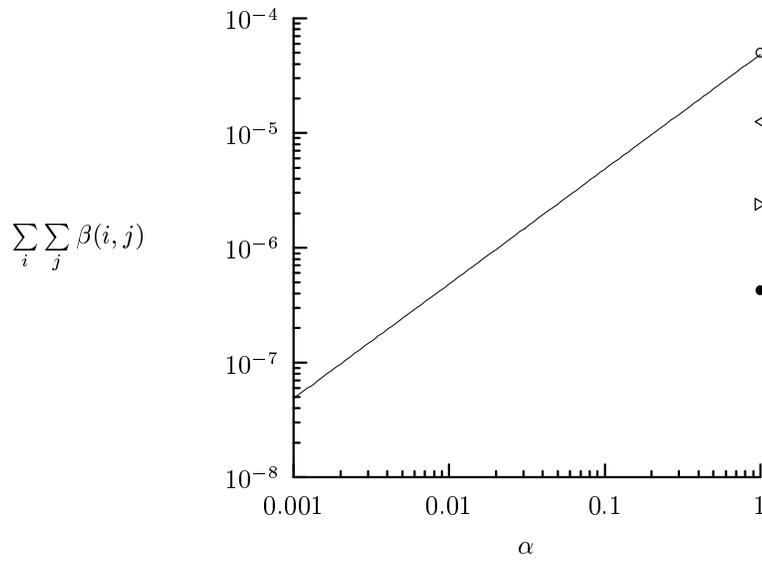


FIG. 1.43 – Impact d'un changement de  $df$  sur l'indice de croissance potentiel  $\sum_i \sum_j \beta(i, j)$  pour  $df=1.7$  ( $\circ$ ), 2.1 ( $\triangleleft$ ), 2.5 ( $\triangleright$ ) et 3 ( $\bullet$ )

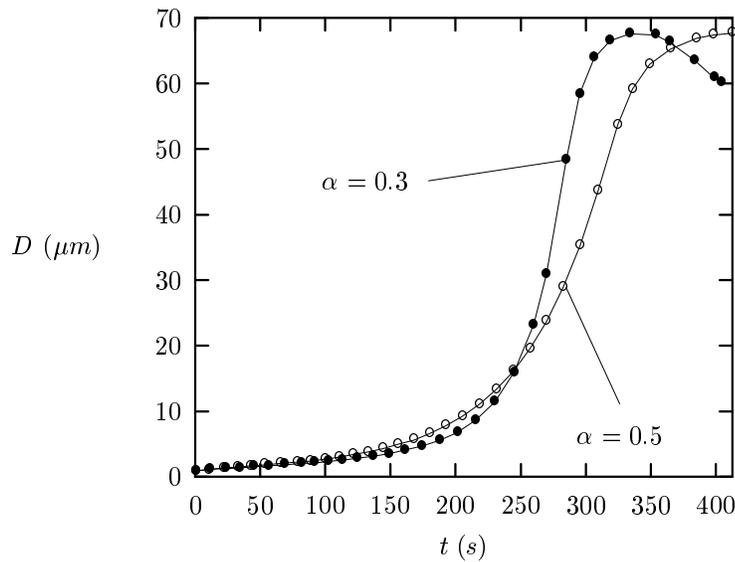


FIG. 1.44 – Impact d'un changement de  $df$  sur la cinétique de croissance pour  $df=2.0$  ( $\bullet$ ) et  $df=2.2$  ( $\circ$ ).

## 1.8 Validation du modèle

Deux types de validation sont utilisés pour le modèle *Batchsmolu*. On compare tout d'abord les sorties du modèle aux résultats obtenus par Olès [127]. Cette publication décrit des expériences pour lesquelles les paramètres du modèle sont fortement contraints. Les travaux de Olès [127] ont d'ailleurs été déjà utilisés par Gmachowski [67] et par Spicer et col. [147] pour valider leur propre modèle cinétique. Le deuxième type de validation est effectué en utilisant une série d'expériences de diffusion de la lumière aux petits angles sur des agrégats de billes de latex.

### 1.8.1 Comparaison avec les travaux de Olès [127]

#### 1.8.1.1 Description

Olès [127] a réalisé une série d'expériences d'agrégation en utilisant des billes de latex de  $2.17 \mu m$  de diamètre dans un agitateur de type Couette<sup>12</sup>. Le solvant est fortement concentré en *NaCl* de façon à réduire les répulsions électrostatiques ( $\kappa^{-1} = 10^{-9} m$ ) et à ajuster la densité du solvant à la densité des particules ( $\rho = 1050 Kg.m^{-3}$ ). La taille des particules est suivie par un granulomètre laser (Malvern mastersizer). En adoptant ce protocole, on peut faire les simplifications suivantes :

- le mouvement Brownien peut être négligé du fait de la grande taille des particules primaires,
- la sédimentation différentielle est négligée du fait qu'il n'y a pas de différence de densité entre le solvant et les particules,
- le gradient de vitesse est parfaitement connu et l'écoulement est laminaire.

Enfin, le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'agrégation est un écoulement laminaire dont le gradient  $G$  est bien connu. Pour ce type d'écoulement, on dispose d'expressions de fréquences de chocs pour les divers mécanismes de collision (rectilinéaire, curvilinéaire et intermédiaire). Olès [127] donne les valeurs de dimensions fractales des agrégats au fur et à mesure de la réaction. Ainsi, le modèle peut être comparé aux données en faisant évoluer le mécanisme de collision et le mécanisme de fragmentation.

#### 1.8.1.2 Choix des paramètres

Le tableau 1.8 présente les différents paramètres qui ont été fixés pour ajuster le modèle. On constate qu'il reste les paramètres variables suivants :

- la dimension fractale (**df**),
- la taille maximale des agrégats (**Dmax** et **Dmax1**),
- le mode de collision (**mode** et **model**),

D'autre part, il est peu probable que l'ensemble des chocs soit efficace. Ainsi, on laisse une certaine latitude d'évolution sur le paramètre **alpha**. La taille maximale des agrégats est variable d'un gradient de cisaillement à l'autre, mais sa valeur est déterminée par la taille maximale expérimentale. Des informations sur la dimension fractale sont fournies par Olès [127]. Il mesure une dimension fractale initiale de

---

<sup>12</sup> Il s'agit de deux cylindres concentriques entre lesquels est placé le solvant. La rotation différentielle des deux cylindres produit un écoulement laminaire

2.1 qui augmente jusqu'à atteindre une valeur de 2.5 en fin d'agrégation. Ainsi,  $df$  est une variable dans les ajustements, mais on peut se baser sur les informations expérimentales pour fixer sa valeur. Le seul paramètre qui soit vraiment variable, est donc le mode de collision et éventuellement le modèle de perméabilité.

TAB. 1.8 – Paramètres utilisés dans le chapitre 1.8.1.3

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	1	wrho	1050	alpha	1 à 0.1
dmax ( $\mu m$ )	100	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	<b>variable</b>	temperature	298	tmin (s)	0
prho	1050	(K)		tmax (s)	<b>variable</b>
( $Kg.m^{-3}$ )					
conc ( $mg.l^{-1}$ )	52.5	viscos	0.001	dt (s)	<b>variable</b>
dmoy ( $\mu m$ )	2.17	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.1
sig	0.3	G ( $s^{-1}$ )	de 25 à	hmin (s)	0
			150		
Dmax ( $\mu m$ )	<b>variable</b>	isperte	non	h1	5
A (J)	4.0e-20	Sh (m)	0.1	mode	<b>variable</b>
				model	<b>variable</b>
				$a_p$	2.2e+00
				vdecmode	Stokes

### 1.8.1.3 Résultats

On peut considérer tout d'abord une dimension fractale constante égale à la valeur initiale mesurée par Olès [127]. Dans ce cas, on cherche pour chaque mode de collision, la valeur de **alpha** qui permette le meilleur ajustement avec les données expérimentales. La figure 1.45 montre les résultats obtenus pour  $G=25 s^{-1}$  avec les modèles rectilinéaire, curvilinéaire et intermédiaire. Le modèle curvilinéaire ne prédit pas une croissance suffisamment rapide même pour **alpha**=1. Le mode intermédiaire utilisé avec le modèle de perméabilité de Carman-Kozeny produit une cinétique d'allure similaire au mode curvilinéaire pour une valeur de **alpha**=0.55. Pour ces deux cas, la courbure de la taille en fonction du temps n'est pas assez forte. Ainsi, quelle que soit la valeur de **alpha**, il n'est pas possible d'obtenir un ajustement correct entre l'expérience et le modèle. A l'inverse, le modèle rectilinéaire donne une courbure trop importante de la taille en fonction du temps. De plus, il est nécessaire de baisser **alpha** jusqu'à une valeur de 0.03. Cette valeur n'est pas très plausible vu les conditions de l'expérience. Le modèle de Happel reproduit bien la croissance observée expérimentalement jusqu'à une taille d'environ  $20 \mu m$ . Ensuite, les prédictions du modèle ne sont plus en accord avec les données expérimentales. La valeur de **alpha** utilisée dans ce cas est de 0.15. Si l'on conserve les paramètres de ce dernier ajustement et que l'on fait varier uniquement **G**, on obtient les ajustements représentés sur la figure 1.46 pour l'ensemble des données expérimentales de Olès [127].

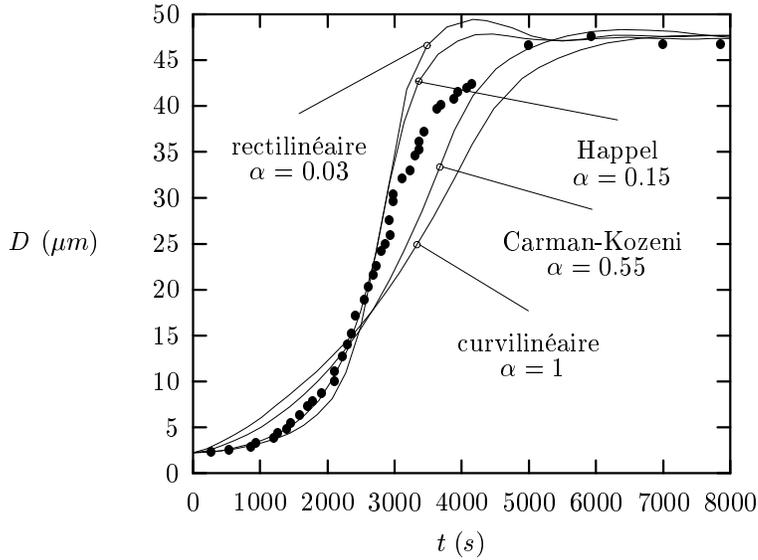


FIG. 1.45 – Cinétiques de croissance pour différents modèles de collision avec  $df=2.1$

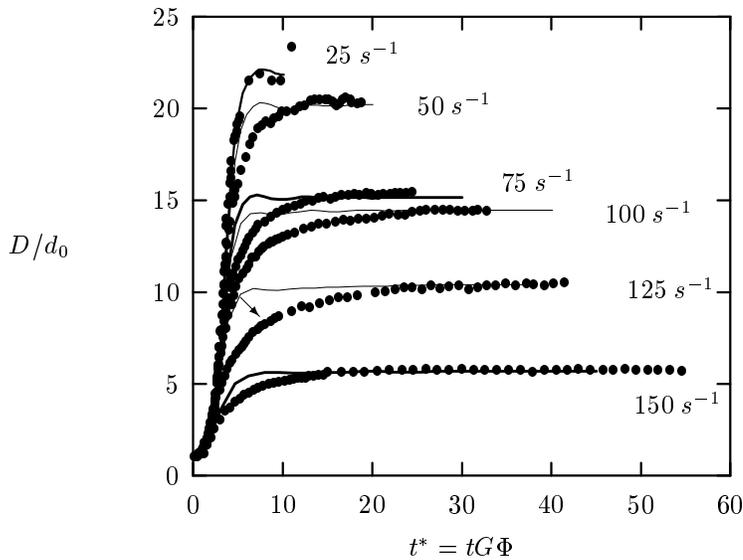


FIG. 1.46 – Ajustement du modèle avec les données expérimentales de Olès [127].

On constate que les prédictions du modèles sont correctes aux temps courts. Par contre, il y a un biais systématique au niveau de la transition vers le plateau de taille. Ce biais est marqué par une flèche pour  $G=125 \text{ s}^{-1}$  sur la figure 1.46. Il peut être expliqué par :

- une mauvaise prise en compte de la zone de fragmentation,
- le fait que  $df$  soit considéré constant.

On peut tester l'effet d'une augmentation de la taille de la zone de fragmentation en baissant la valeur de  $D_{max1}$ .

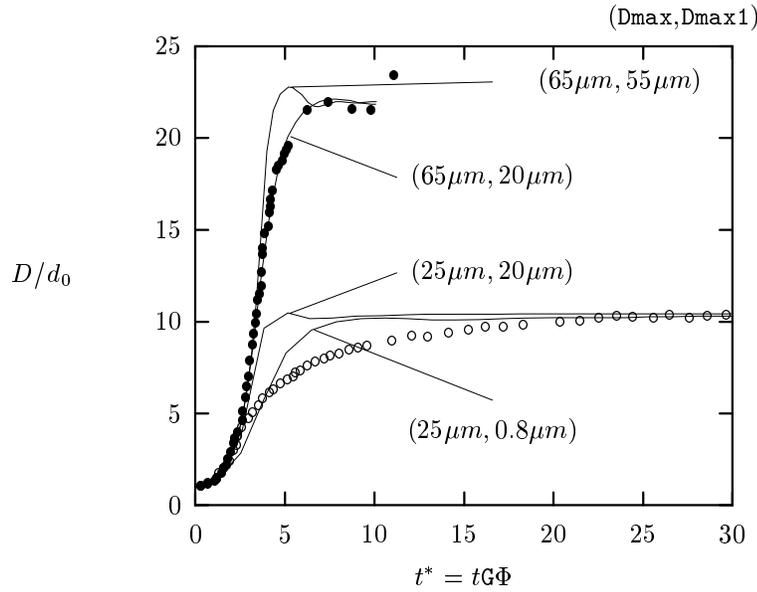


FIG. 1.47 – *Effet de la zone de fragmentation sur la cinétique de croissance pour  $G=25 s^{-1}$  (●) et  $G=125 s^{-1}$  (○)*

La figure 1.47 montre l'effet d'une baisse de  $D_{\max 1}$  sur l'allure des cinétiques de croissance modélisées pour  $G=25 s^{-1}$  et  $G=125 s^{-1}$ . Pour  $G=25 s^{-1}$ , si  $D_{\max 1}$  passe de  $60 \mu m$  à  $20 \mu m$ , l'ajustement du modèle aux données expérimentales est nettement amélioré. Par contre, dans le cas où  $G=125 s^{-1}$ , même en fixant  $D_{\max 1}$  égale à  $a_p$ , la cinétique modélisée ne s'ajuste pas bien aux données expérimentales. Ainsi, il apparaît que le biais observé au niveau de la transition vers le plateau de taille n'est pas lié à la zone de fragmentation. Il faut donc tester si l'effet de l'évolution de  $df$  peut expliquer ce biais. Pour les deux mêmes gradients de vitesse, on définit à partir des données expérimentales de Olès [127] les évolutions de  $df$  en fonction du temps. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 1.9.

TAB. 1.9 – *Valeur de  $df$  utilisées pour la figure 1.48*

$G=125 s^{-1}$						
$t(s)$	0	125	250	500	1000	6000
$t^*$	0	0.78	1.56	3.125	6.25	37.5
$df$	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	
$G=25 s^{-1}$						
$t(s)$	0	2500	4000	5000	6000	8000
$t^*$	0	3.125	5	6.25	7.5	10
$df$	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	

Lorsque l'on teste les évolutions de  $df$  du tableau 1.9 pour  $G=25$  et  $125 s^{-1}$ , on obtient les cinétiques de croissance de la figure 1.48. On constate sur la figure 1.48 que la prise en compte des valeurs de dimensions fractales mesurées par Olès

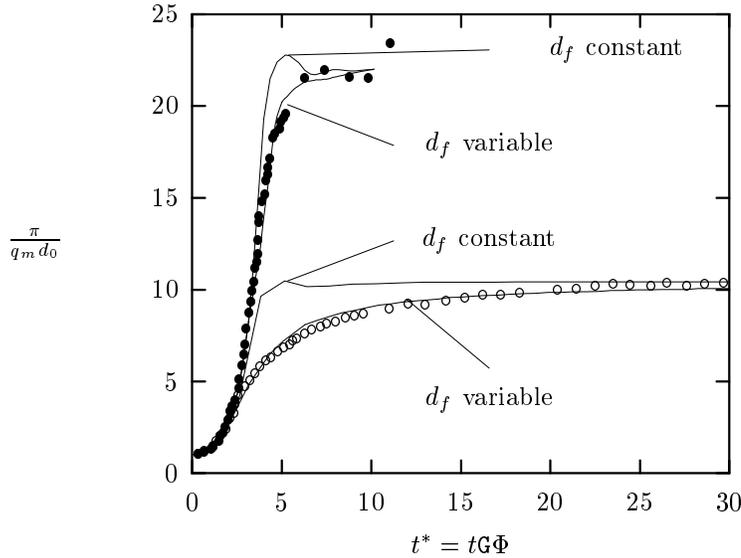


FIG. 1.48 – Ajustement du modèle avec les données expérimentales de Olès [127] pour  $G=25$  (●) et  $125$  (○)  $s^{-1}$  et pour  $d_f$  variable (cf. tableau 1.9).

dans le modèle permet d'améliorer l'ajustement du modèle pour les deux gradients de vitesse. Dans le cas de  $G=125 s^{-1}$ , la variation de  $d_f$  est nettement plus efficace pour améliorer l'ajustement qu'une augmentation de la zone de fragmentation.

#### 1.8.1.4 Conclusions

Les modèles de Gmachowski [67] et de Spicer et col. [147] permettent un bon ajustement des données expérimentales de Olès [127]. Mais, ces deux modèles sont basés sur des fréquences de chocs rectilinéaires. Or les récents travaux de Li et Logan [99, 100] et de Serra et Logan [142] montrent que les fréquences de chocs déterminées expérimentalement sont nettement inférieures aux prédictions du modèle rectilinéaire et au dessus des prédictions du modèle curvilinéaire de Han et Lawler [74]. Ceci nous a poussé à utiliser un mode de collision intermédiaire pour calculer les fréquences de chocs comme le suggèrent les travaux de Veerapaneni et Wiesner [165].

D'autre part, Olès [127] mesure une évolution de la structure des agrégats. Il constate qu'ils sont de plus en plus compacts au fur et à mesure que l'agrégation progresse. Ce type d'observations a déjà été fait par d'autres auteurs [14, 140, 147]. Or ni le modèle de Spicer et col. [147], ni le modèle de Gmachowski [67] ne considèrent cette évolution de  $d_f$ . Si le modèle de Gmachowski fournit un ajustement parfait pour les valeurs de taille en fin d'expérience, il n'est pas fidèle au fait que les courbes de croissance expérimentales de Olès sont confondues lorsque  $t^*$  est petit. Le modèle de Spicer, quant à lui, montre un décalage systématique très similaire à celui souligné par une flèche dans la figure 1.46. Le modèle *Batchsmolu* utilise une restructuration dans la gamme de valeurs de dimension fractale mesurées par Olès [127]. La prise en compte de cette restructuration dans le cadre d'un modèle de collision intermédiaire permet d'améliorer nettement l'ajustement du modèle.

Finalement, le modèle *Batchsmolu* semble bien reproduire les données publiées par Volker Olès [127]. Les ajustements sont obtenus en considérant l'information expérimentale sur la restructuration des agrégats.

Toutefois, on peut émettre plusieurs limitations qui nous obligent à considérer les résultats de ces ajustements avec précaution. Tout d'abord, l'ajustement entre le modèle et les données expérimentales se fait seulement au travers du  $D50$  qui est le cinquantième pourcentile de la distribution de volume. Un ajustement effectué sur l'ensemble de la distribution de tailles serait plus fiable. D'autre part, l'utilisation directe des tailles issues du granulomètre laser peut induire un biais sur la mesure, en particulier sur la valeur de  $D50$ . En effet, la distribution de tailles est une fonction de la structure (cf. chapitre III.2). Le fait que l'on soit obligé de baisser la valeur de  $\alpha$  à 0.15 pour ajuster le modèle aux données expérimentales est discutable. En effet, avec une concentration en  $NaCl$  de  $1.16 \text{ mol.l}^{-1}$  ( $\kappa^{-1} = 10^{-9}m$ ) il ne devrait plus rester aucune barrière d'énergie repulsive entre les particules.  $\alpha$  agit comme une correction homogène sur les termes de la matrice de fréquence de chocs. Cette baisse de  $\alpha$  serait donc le reflet d'une prise en compte insuffisante des effets hydrodynamiques. Par contre, le bon ajustement obtenu reflète le fait que la correction intermédiaire obtenue avec les valeurs de  $\eta$  du modèle de Happel produit une matrice  $\beta(i, j)$  dont la forme est correcte.

## 1.8.2 Comparaison avec une série d'expériences

Le choix de la comparaison avec les données publiées par Olès [127] vient du fait qu'elles ont déjà été utilisées pour valider des modèles numériques. Mais le manque de connaissance sur les détails de l'expérience peut induire des erreurs importantes. Ainsi, une série d'expériences a été réalisée dans le but de valider le modèle cinétique *Batchsmolu*.

### 1.8.2.1 Description

#### 1.8.2.1.1 Protocole Expérimental :

Pour ces expériences, on utilise des billes de latex de  $0.8 \mu m$  de diamètre de type Estapor KC (Prolabo). Des solutions de  $250 \text{ ml}$  sont préparées avec une concentration volumique de latex de  $\Phi = 6.10^{-5}$ . Elles sont placées sur un agitateur à pales pouvant agiter 6 solutions simultanément. Au temps  $t = 0 \text{ s}$ , on injecte une solution à  $2 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $CaCl_2$  de façon à ajuster la concentration finale en  $Ca^{2+}$  à  $2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . A partir du moment où le  $Ca^{2+}$  a été injecté, on chronomètre le temps de réaction. Au moment où l'on souhaite obtenir une information sur la taille des agrégats, on aspire la solution dans la cellule de mesure d'un granulomètre laser (Mastersizer S, Malvern) à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution n'est pas recirculée dans le becher initial pendant la mesure si bien que :

- il faut un becher de  $250 \text{ ml}$  par point de la cinétique de croissance,
- les floes mesurés ne sont pas passés dans la tête de pompe péristaltique,
- une grande partie des  $250 \text{ ml}$  de la solution est prise en compte dans la mesure de taille.

Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la figure 1.49. Plusieurs séries de six bechers sont ainsi utilisées afin de construire les cinétiques de croissance et ceci

pour plusieurs vitesses d'agitation.

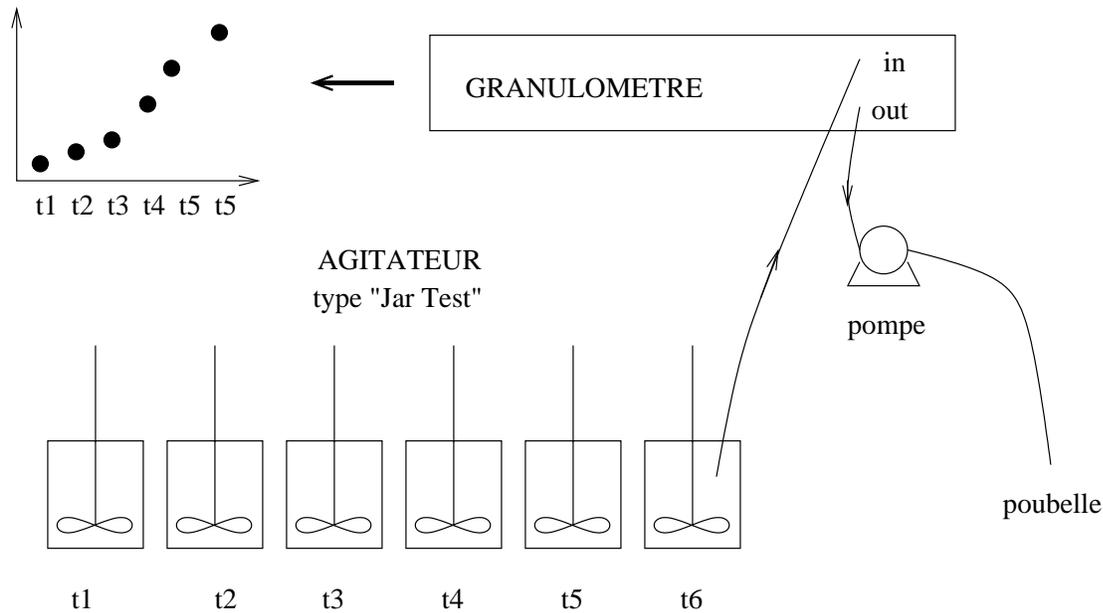


FIG. 1.49 – Montage expérimental pour les expériences de cinétique de croissance

Parmi les cinétiques réalisées, on présente essentiellement les résultats obtenus pour deux d'entre elles pour lesquelles les données de diffusion de la lumière ont été soigneusement<sup>13</sup> interprétées (cf. articles [95, 158] en annexe D). Pour ces deux expériences, on estime les gradients de cisaillement moyen à  $G = 63 \text{ s}^{-1}$  et  $G = 230 \text{ s}^{-1}$  [91].

#### 1.8.2.1.2 Traitement des données de diffusion de la lumière :

Les aspects théoriques et pratiques liés à la diffusion de la lumière sont présentés dans la partie III. D'autre part, les résultats utilisés dans cette partie font l'objet de plusieurs publications en cours de préparation qui sont regroupées en annexe D.

#### 1.8.2.1.3 Résultats Expérimentaux :

La figure 1.50 montre les résultats obtenus pour les mesures effectuées avec  $G = 63 \text{ s}^{-1}$  et  $G = 230 \text{ s}^{-1}$ .

On constate bien que comme dans le cas des travaux de Olès [127], les cinétiques représentées en temps réduit  $t^*$  sont confondues en début d'agrégation. Ainsi, même pour une agitation moins contrôlée, le nombre de chocs semble aussi proportionnel à  $t^*$ . D'autre part, il est intéressant de noter que les évolutions de dimension fractale ne sont pas confondues sur la figure 1.50 pour les deux vitesses d'agitation  $G = 63 \text{ s}^{-1}$  et  $G = 230 \text{ s}^{-1}$ .

13. ...et longuement surtout...

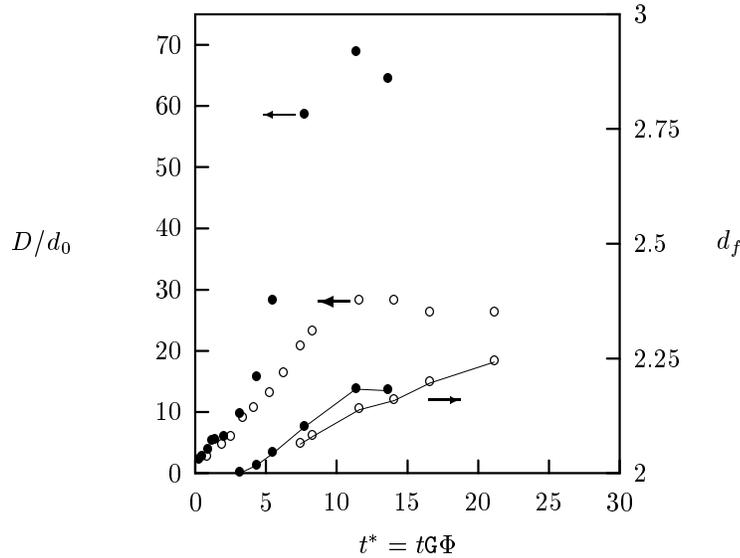


FIG. 1.50 – Résultats des cinétiques de croissance effectuées avec  $G = 63 \text{ s}^{-1}$  (●) et  $G = 230 \text{ s}^{-1}$  (○)

### 1.8.2.2 Choix des paramètres du modèle

D'après la description des expériences, il est possible de remplir le tableau 1.10 qui regroupe les paramètres fixes ainsi que les paramètres variables.

Les paramètres variables sont en fait les mêmes que pour les ajustements entrepris sur les données de Olès [127]. On fait varier essentiellement le mode de collision et le modèle de perméabilité dans le cas d'un mode de collision intermédiaire. Les valeurs de  $d_f$  sont fournies par l'expérience. Elles sont présentées dans le tableau 1.11.

D'autre part, les paramètres concernant la fragmentation sont fixés d'après le plateau de taille expérimentale. Pour chaque mode de collision, la valeur de  $\alpha$  est ajustée afin d'obtenir le meilleur accord entre le modèle et l'expérience. Dans cette série d'expériences, le mouvement Brownien et la sédimentation différentielle des particules ne peuvent pas être négligés. La densité des particules de latex est de  $1050 \text{ Kg.m}^{-3}$  et la température est d'environ  $22^\circ \text{C}$ .

### 1.8.2.3 Résultats

La figure 1.51 montre les ajustements obtenus entre le modèle *Batchsmolu* et les données expérimentales pour les modes de collision rectilinéaire, curvilinéaire et intermédiaire. Dans le cas du mode de collision intermédiaire, les efficacités de collecte de fluide  $\eta$  sont calculées avec la perméabilité issue des modèles de Happel (eq. 2.11), de Carman-Kozeny (eq. 2.13) et de Gmachowski (eq. 2.17) et les équations de Brinkman (eq. 2.21). On constate que le mode de collision curvilinéaire s'ajuste bien avec les données expérimentales. Toutefois, pour cet ajustement,  $\alpha$  est fixé à 0.4. Cette valeur est supérieure à ce qui est utilisé dans le chapitre précédent où la concentration en électrolyte était très forte. Le modèle intermédiaire donne un bon ajustement avec le modèle de perméabilité de Gmachowski (eq. 2.17). Pour cet ajustement

TAB. 1.10 – Paramètres utilisés pour les figures 1.51

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.5	wrho	1000	alpha	variable
dmax ( $\mu m$ )	75	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	variable	temperature	298	tmin (s)	variable
prho	1050	(K)		tmax (s)	variable
( $Kg.m^{-3}$ )					
conc ( $mg.l^{-1}$ )	63	viscos	0.00089	dt (s)	100
dmoy ( $\mu m$ )	0.8	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.1
sig	0.05	G ( $s^{-1}$ )	63 ou	hmin (s)	0
			230		
Dmax ( $\mu m$ )	60 ou 25	isperte	non	h1	5
A (J)	4.0e-20	Sh (m)	0.1	mode	variable
				model	variable
				$a_p$	8.0e-01
				vdecmode	Stokes

TAB. 1.11 – Valeur de  $df$  utilisées pour les ajustements avec  $G = 63 s^{-1}$  et  $G = 230 s^{-1}$ 

$t_{63}$	0	1400	1950	2500	3050	3600
$d_f$	2	2.05	2.1	2.15	2.2	
$t_{230}$	0	600	900	1200	1500	
$d_f$	2.05	2.1	2.15	2.2		

tement, on utilise une valeur de `alpha` de 0.06. Cette valeur paraît raisonnable étant donné qu'il n'est pas certain qu'avec une concentration en  $CaCl_2$  de  $2 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$  toutes les répulsions électrostatiques soient écartées (cf. chapitre I.1.4.3).

D'autre part, la restructuration qui est prise en compte dans l'ensemble des cinétiques de croissance est de moins grande amplitude que dans le cas précédent. Néanmoins, elle permet d'améliorer légèrement la qualité des ajustements par rapport au cas où la dimension fractale est constante. Le faible impact de la restructuration a deux origines. Tout d'abord, la dimension fractale n'augmente que de 2 à 2.2. D'autre part, le modèle de perméabilité de Gmachowski est le moins sensible aux variations de dimension fractale (cf. figure I.2.9 p: 44).

Si on garde le modèle intermédiaire et les perméabilités de Gmachowski pour calculer la cinétique de croissance dans le cas où  $G=230 s^{-1}$ , on obtient les résultats qui sont regroupés sur la figure 1.53. On constate que le modèle prédit raisonnablement bien les croissances de taille mesurées expérimentalement. Les ajustements sont néanmoins moins bons que dans le cas des écoulements laminaires du chapitre précédent. Il est possible que la nature moins bien contrôlée des écoulements modifie sensiblement la forme de la matrice de fréquences de chocs  $\beta(i, j)$ .

Contrairement au chapitre précédent, on dispose ici de l'information sur l'ensemble

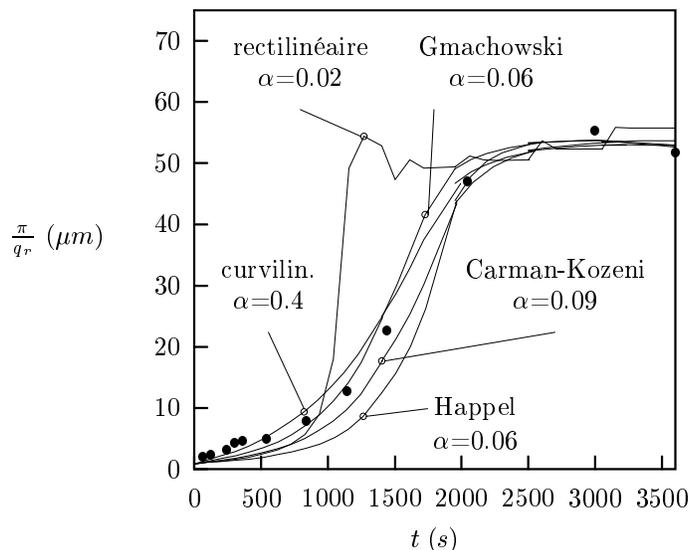


FIG. 1.51 – Ajustement du modèle avec les données expérimentales pour  $G=63 \text{ s}^{-1}$ .

de la distribution volumique de tailles de particules. La figure 1.54 présente une comparaison entre la distribution volumique calculée par le granulomètre laser et la distribution volumique prédite par le modèle *Batchsmolu* à  $t = 1500 \text{ s}$ . On constate sur cette figure que la distribution volumique directement issue du logiciel du granulomètre laser est très différente de celle prédite par le modèle. Le granulomètre donne une quantité importante de particules fines. La taille de ces particules semble sous-estimée car elle est plus petite que celle des unités de base. On constate une taille sous-estimée lorsque la concentration augmente, même sur les solutions ne contenant que des billes de latex monomériques. Le décalage de taille est lié à l'augmentation de la contribution de la diffusion multiple dans la courbe d'intensité diffusée totale. De la même façon, lorsque l'agrégation progresse, l'environnement local des particules primaires est de plus en plus "concentré". Il est donc probable que la diffusion multiple entraîne un biais de plus en plus important.

Ce biais sur la mesure d'intensité diffusée n'est pas pris en compte par le logiciel. D'autre part, la pente de la courbe  $I(q) = f(q)$  est faible. La pente de cette fonction a deux origines. D'une part, les dimensions fractales des agrégats sont de l'ordre de 2 et donc les zones intermédiaires (**b**) des  $S_r(q)$  ont une pente de -2 en fonction de  $q$  (cf. figure 2.3). D'autre part la polydispersité des agrégats induit une remontée des intensités diffusées aux grands angles. Alors que ces deux effets contribuent à faire baisser la valeur de la pente de  $I(q) = f(q)$ , le granulomètre attribue cette pente uniquement à la polydispersité. En effet, il fait l'hypothèse que les particules sont des objets compacts. Ainsi, la contribution de la structure dans la baisse de la pente de  $I(q)$  est négligée. Une plus forte polydispersité est donc prédite par le granulomètre afin de compenser cette erreur (cf. partie III). La forte sur-estimation de la proportion de particules primaires dans la distribution granulométrique calculée par le granulomètre vient du fait que :

- la diffusion multiple n'est pas prise en compte,
- le signal est déconvolué avec des fonctions  $S_r(q)$  erronées.

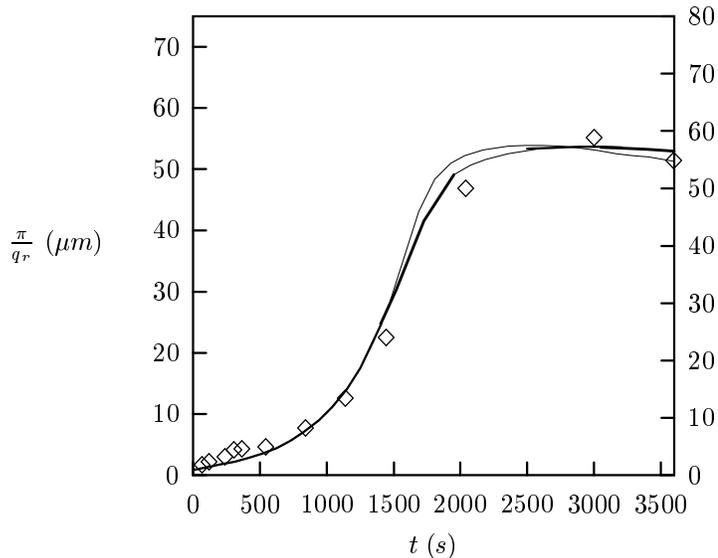


FIG. 1.52 – Comparaison des ajustements obtenus avec et sans restructuration dans le cas du modèle intermédiaire associé au modèle de perméabilité de Gmachowski

Le modèle et l'expérience sont ajustés en se basant sur la zone de rupture de pente de la courbe d'intensité diffusée. Il s'agit de la taille des plus gros agrégats. Le modèle et l'expérience montrent donc un bon accord pour ce qui est de la taille des plus gros agrégats. Néanmoins, on ne peut pas utiliser toute la courbe de distribution de tailles pour juger de la qualité des prédictions du modèle. Il est possible toutefois de comparer la somme des facteurs de structure de la cinétique expérimentale et des résultats du modèle *Batchsmolu*. La procédure pour extraire les facteurs de structure expérimentaux et pour modéliser la somme des  $S_r(q)$  à partir d'une distribution modèle est décrite dans l'article [157] en annexe D. Sur la figure 1.55 sont comparées  $I_{granulo}(q)/I_0(q)$  expérimentales pour  $G = 63 \text{ s}^{-1}$  et  $\varphi(r)S_r(q)$  modèle issu de la distribution prédite par *Batchsmolu*. Contrairement aux distributions de tailles de la figure 1.54, les facteurs de structure expérimentaux montrent un accord relativement correct avec les prédictions du modèle. On constate que  $S_{simul}(q)$  présente une pente quasi constante alors que  $S_{data}(q)$  montre des variations de la pente. Cet écart peut provenir du fait que la distribution de tailles prédite par le modèle *Batchsmolu* n'est pas une forme tout à fait correcte. D'autre part, pour calculer  $S_{simul}(q)$  on suppose que tout les agrégats ont la même dimension fractale quelle que soit leur taille. Il est possible que la restructuration affecte préférentiellement les gros floccs. Ainsi, les petits agrégats auraient des dimensions fractales plus faibles que les plus gros. Cela pourrait contribuer à expliquer l'augmentation de la valeur de la pente que l'on constate sur  $S_{data}(q)$  au fur et à mesure que  $q$  diminue.

## 1.9 Conclusion et perspectives

Dans ce travail, on présente de manière précise le fonctionnement du modèle *Batchsmolu*. Ce modèle a été développé dans le but de simuler les cinétiques de

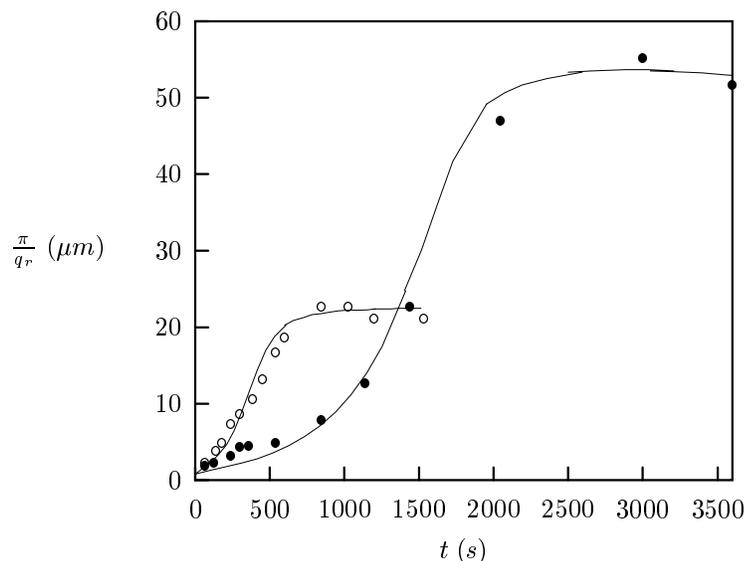


FIG. 1.53 – Ajustement du modèle obtenu pour  $G=63 \text{ s}^{-1}$  (●) et  $G=230 \text{ s}^{-1}$  (○).

croissance à l'échelle macroscopique d'observation.

Le modèle est basé sur la résolution numérique des équations de Smoluchowski (eq. I.3.1, I.3.2 ou I.3.3) après avoir discrétisé de manière géométrique les classes de tailles de particules. Ce type de procédure est classiquement utilisé dans de nombreux modèles [81, 147, 173, 13]. Le modèle inclut la plupart des développements récents dans le domaine de l'agrégation des particules et il ajoute deux nouveautés.

#### → Un mode de collision intermédiaire

Il a récemment été constaté expérimentalement [99, 100, 142] que les valeurs de fréquences de chocs entre agrégats fractals sont comprises entre les prédictions du modèle rectilinéaire et celles du modèle curvilinéaire. Veerapaneni et Wiesner [165] avaient déjà suggéré le fait que la perméabilité des agrégats devait être prise en compte dans le calcul des fréquences de collision. Le modèle *Batchsmolu* propose un mode de collision intermédiaire entre les modes extrêmes (rectilinéaire et curvilinéaire). La situation des fréquences de chocs entre les deux régimes extrêmes est réglée par le facteur d'efficacité de collecte de fluide  $\eta$ . Ce paramètre compris entre 0 et 1 est calculé à partir des divers modèles de perméabilité qui sont utilisés dans la bibliographie [96, 165, 30].

#### → La prise en compte de la restructuration

Plusieurs expériences de suivi de l'agrégation des particules [127, 14, 140, 147] tendent à montrer que la dimension fractale des agrégats peut évoluer au fur et à mesure de la réaction. Par un système de double discrétisation, le modèle *Batchsmolu* permet de tenir compte de telles restructurations. On constate que celles-ci peuvent avoir un impact important sur les cinétiques de croissance des agrégats. La prise en compte de la restructuration aboutit à des simulations qui sont en bon accord avec les données expérimentales. Notamment celles de Olès [127] qui ont déjà été utilisées pour valider les modèles numériques de Spicer et col. [147] et de Gmachowski [67].

De nombreuses perspectives d'ordre expérimental se dégagent de ce travail. En effet,

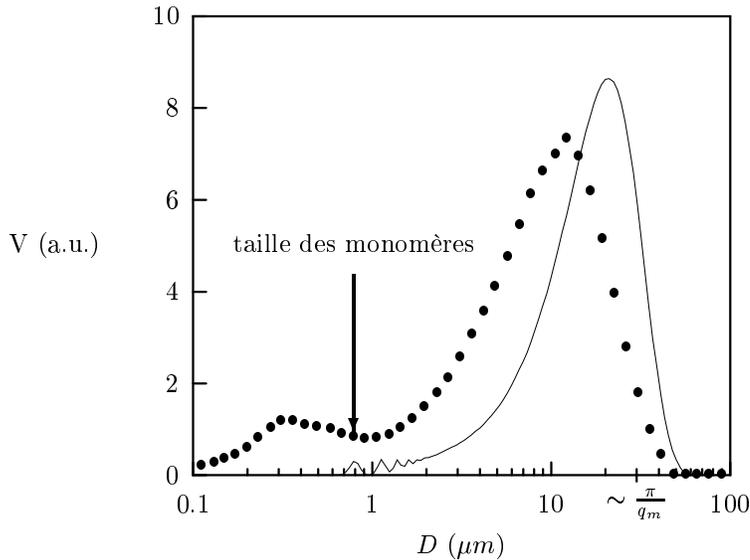


FIG. 1.54 – Comparaison des allures des distributions volumiques de taille calculées par le logiciel du granulomètre (●) et issues du modèle *Batchsmolu* (—).

lorsque plusieurs paramètres sont susceptibles d'être ajustés, on court toujours le risque de présenter des couples de paramètres erronés comme corrects. La conception d'expériences qui permettent de bien contraindre les paramètres n'est pas évidente et reste une voie de recherche dans le domaine de l'agrégation des particules. D'autre part, certaines propriétés des agrégats ont un rôle très important sur la cinétique de croissance. C'est le cas de la vitesse de décantation, du mode de collision et de la structure des agrégats. Pour ce qui est de la vitesse de chute des agrégats, le modèle utilisé dans *Batchsmolu* permet une grande flexibilité. Mais il reste à trouver des modèles de vitesse de chute qui découlent des propriétés des agrégats. On a montré la grande sensibilité du modèle au mécanisme de collision et à la structure des agrégats. Les travaux du type de ceux de Li et Logan et de Serra et col. [99, 100, 142] ainsi que le développement de techniques de mesure de la structure des agrégats *in situ* constituent sans doute une des clés du succès d'un bon suivi des cinétiques d'agrégation. Dans ce travail, beaucoup d'efforts ont été fait dans ce sens (cf. partie III et article [157] en annexe D) et il reste encore beaucoup à faire. Des procédures plus rapides d'interprétation et de confrontation à des signaux théoriques du signal de diffusion de la lumière sont parmi les perspectives prometteuses de ce travail. En ce qui concerne le modèle proprement dit, une amélioration du calcul de  $\beta(i, j)$  dans le cas intermédiaire est nécessaire. En effet, l'approche utilisée ici n'est strictement valable que lorsque  $\lambda$  est faible. D'autre part, à long terme, il pourrait être intéressant d'envisager un couplage de ce modèle avec un modèle d'écoulement.

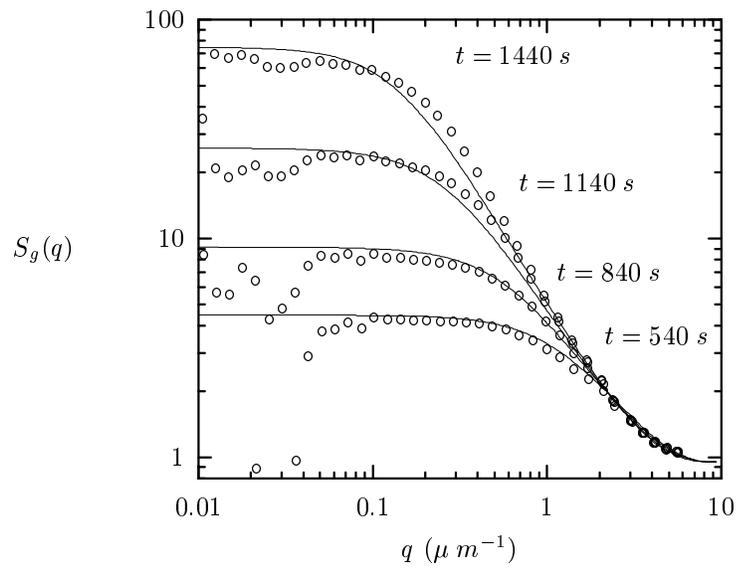


FIG. 1.55 -  $S_g(q) = I_{granulo}(q)/I_0(q)$  pour  $G = 63 s^{-1}$  mesuré par le granulomètre ( $\circ$ ) and  $\varphi(r)S_r(q)$  simulé ( $-$ ) avec le modèle Batchsmolu.



## Chapitre 2

# Un modèle structural

Dans le chapitre précédent, on ne s'est intéressé qu'à la cinétique du processus. À aucun moment, on ne cherche à savoir où se situent les agrégats dans le volume de fluide simulé. On fait l'hypothèse qu'un agrégat donné est potentiellement présent partout dans le volume de fluide avec une probabilité qui dépend de sa concentration. Ainsi, dans le modèle cinétique, la localisation des agrégats est moyennée. D'autre part, lorsqu'il se produit une collision, les agrégats produits sont regroupés dans des classes de particules au sein desquelles chaque agrégat a les mêmes propriétés géométriques moyennes. Il n'y a donc pas de distribution de forme et l'aspect géométrique du problème est moyenné. Dans le modèle structural, on s'intéresse justement à la position des agrégats dans le domaine de fluide simulé ainsi qu'à la forme exacte de chaque amas. Ainsi, ni la localisation ni la géométrie des agrégats ne sont moyennées dans le modèle structural.

Dans le chapitre 2.1 il est précisé pourquoi, dans le cadre de cette étude, nous avons développé un modèle structural. Le modèle structural est ensuite succinctement décrit dans le chapitre 2.2. Quelques exemples de structures obtenues avec le modèle structural sont présentés dans divers cas de figure au chapitre 2.3.

### 2.1 Un modèle structural pour quoi faire ?

Dans le chapitre I.2, nous avons vu que le modèle du type "Cluster-Cluster" explique généralement avec succès les observations expérimentales qui montrent un lien entre les conditions de formation des agrégats et leur structure. Dans ce travail, l'objectif n'était pas de faire ce type d'études mais plutôt de disposer d'un outil permettant de construire des agrégats modèles. Ces agrégats, parfaitement définis du point de vue géométrique<sup>1</sup>, peuvent être utilisés pour valider ou simuler les résultats obtenus par les techniques expérimentales de caractérisation de la structure (cf. partie III).

En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la dimension fractale joue un rôle essentiel dans de nombreuses propriétés physico-chimiques des agrégats et elle influence fortement la cinétique de la réaction d'agrégation. Il est donc essentiel de disposer de mesures fiables de la dimension fractale sur les expériences dont on souhaite exploiter les mesures de cinétique de croissance. Les techniques expé-

---

1. La position xyz de chaque particule primaire est connue

mentales utilisées dans cette étude ont donc été validées en utilisant les sorties du modèle structural Le modèle structural sert donc en quelque sorte d' "étalon" pour la mesure de structure des agrégats.

## 2.2 Description du modèle

### 2.2.1 Choix de développement

Plusieurs versions de ce programme ont été développées. La plus récente est écrite en C++ sous Windows98. Toutefois une version plus ancienne sous Unix et sans interface sophistiquée est disponible. Le développement sous Windows98 permet plus de facilité dans le choix des paramètres, mais ce gain de confort s'accompagne d'une très grande perte de performance qui rend l'utilisation de ce modèle impossible pour simuler des structures contenant de nombreuses particules primaires<sup>2</sup>. Le choix de C++ vient du fait que le modèle "Cluster-Cluster" est très bien adapté à un style de programmation orienté objet. Les différents objets qui sont implémentés sont décrits dans le chapitre 2.2.3.

### 2.2.2 Algorithme général commenté

L'algorithme général du modèle structural est représenté par la figure 2.1. Deux parties sont essentielles dans le modèle. La boucle **d** permet de maintenir les particules en mouvement jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un seul agrégat. À l'intérieur de cette boucle, les particules se déplacent selon un mouvement aléatoire. Les agrégats les plus petits se déplacent plus que les agrégats plus gros. À chaque début de boucle, on cherche l'agrégat qui contient le plus de particules primaires. Cet agrégat ne sera déplacé qu'une fois d'une distance équivalente au rayon de la plus petite particule dans le système. Ce pas de déplacement donnera le temps écoulé pendant la boucle :

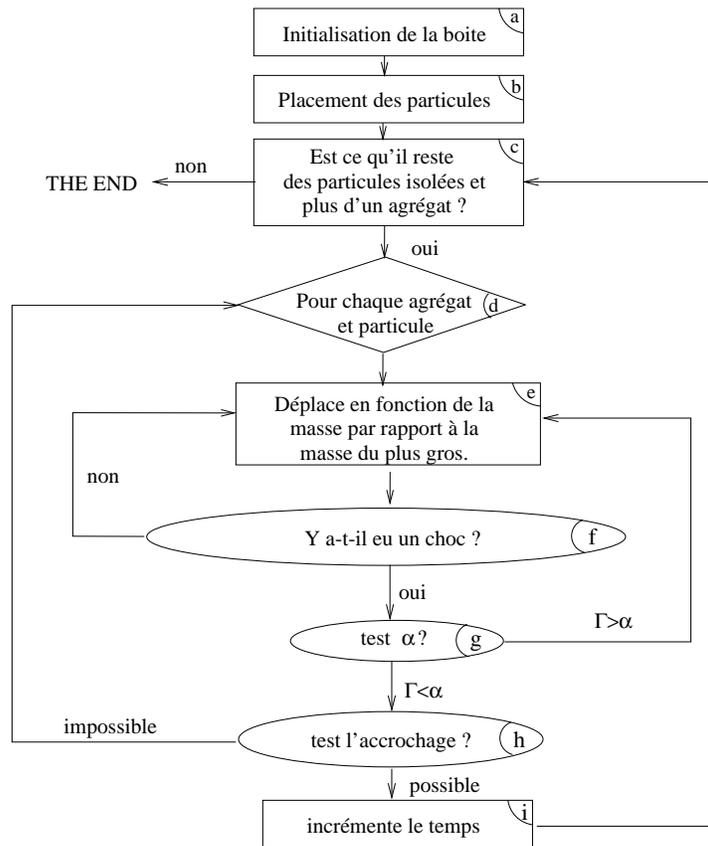
$$\Delta t = r_{min} * D_{min} \quad (2.1)$$

où  $D_{min}$  est le coefficient de diffusion du plus gros agrégat et  $r_{min}$  est le diamètre de la plus petite particule dans le système. Les autres agrégats sont déplacés en fonction de leur masse par rapport au plus gros agrégat. On considère dans ce modèle que le coefficient de diffusion est une fonction qui décroît de façon linéaire avec la masse. Ainsi un agrégat, qui contient deux fois moins de particules que le plus gros des agrégats, se déplacera deux fois dans une direction aléatoire d'une distance  $r_{min}$ . La deuxième partie importante concerne la gestion des chocs (**f, g et h**). S'il y a collision, les deux amas impliqués n'en forme plus qu'un si *i*) un test de probabilité de collage est réalisé et *ii*) il existe un site de collage libre au niveau du contact (cf. 2.2.3.3).

Les particules et le système qui les entoure (solvant, boîte périodique,...) sont pour la plupart modélisés par des objets qui sont détaillés au chapitre suivant. Chaque objet est "porteur" de certaines propriétés et de certaines fonctionnalités.

---

2. au-delà de 5000 particules primaires les temps de calcul sont prohibitifs

FIG. 2.1 – *Algorithme général du modèle structural*

## 2.2.3 Description des “objets”

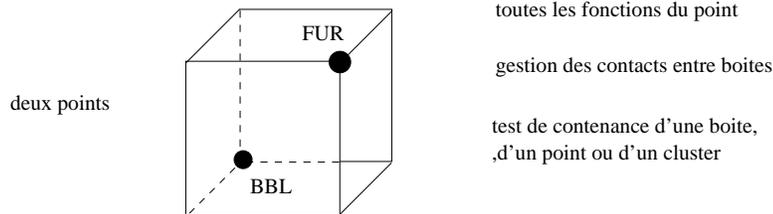
### 2.2.3.1 L’objet point

FIG. 2.2 – *L’objet point*

Le point est l’objet le plus simple. Il sert de repère dans l’espace. Les autres objets comportent tous au moins un objet **point** dans leurs propriétés. Un **point** possède différentes fonctions de déplacement (absolu, relatif, aléatoire ...). D’autre part, un **point** possède les fonctions de base d’évaluation de distance.

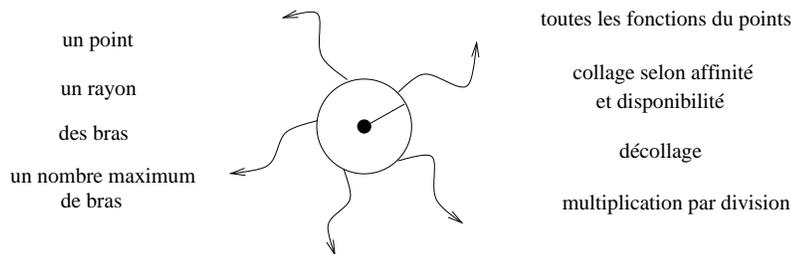
### 2.2.3.2 L’objet boîte

L’objet **boîte** est composé de deux **points** notés **FUR** pour “Front Upper Right” et **BBR** pour “Back Bottom Left”. L’objet **boîte** est utilisé de deux façons différentes dans le modèle. Tout d’abord, il sert d’espace de simulation. C’est un objet de type **boîte** qui fait office de boîte périodique de simulation. D’autre part, chaque objet **floc** dans le système comprend une **boîte** dans ses propriétés. En effet, lors d’un

FIG. 2.3 – *L'objet boite*

test de collision entre des agrégats, il est plus simple de faire un test rapide pour vérifier si les boites respectives qui les entourent se touchent plutôt que de faire directement le test de contact de toutes les combinaisons de paires possibles entre les deux agrégats.

### 2.2.3.3 L'objet cluster

FIG. 2.4 – *L'objet cluster*

Le **cluster** représente les particules élémentaires qui constituent les agrégats. Il contient un objet **point** pour sa position dans l'espace et la valeur de son rayon fait partie de ses propriétés. D'autre part, le cluster contient un certain nombre de sites de liaison possible. Ce nombre est défini par une variable, mais il ne peut pas excéder 5. L'objet **cluster** contient essentiellement des fonctions de gestion des collisions. Celles-ci permettent:

- de vérifier si un site de contact est disponible,
- d'ajuster la position pour éviter l'interpénétration avec un autre **cluster**,
- de faire le test de probabilité de collage,
- d'établir le lien avec un autre **cluster**,
- de couper un lien déjà existant,
- de se multiplier par division<sup>3</sup>.

Le fait que le **cluster** ne contienne qu'un nombre fini de sites de contact n'est pas gênant car il est rare qu'une particule ait plus de 5 voisins dans un agrégat. Par contre, cela permet par exemple d'obliger une croissance en chaîne en fixant le nombre maximum de liaisons à 2 pour les **clusters**.

---

<sup>3</sup> La possibilité de multiplication des particules primaires est prévue dans le but de modéliser des systèmes vivants comme les bactéries

### 2.2.3.4 L'objet paire

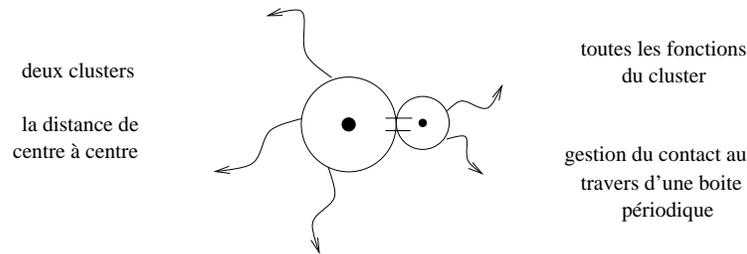


FIG. 2.5 – *L'objet paire*

L'utilisation d'une boîte périodique entraîne des problèmes de gestion de liaison et de test de contact pour les flocs. En effet, un choc peut avoir lieu au travers de la paroi de la boîte périodique de simulation (cf. I.2.3). L'objet paire est donc utilisé lors du test des chocs. Il permet entre autre de garder en mémoire le choc pour lequel la distance centre à centre est la plus petite. Cela permet de réajuster la position des agrégats de telle sorte que le contact se fasse entre les deux clusters qui s'interpénétraient le plus.

### 2.2.3.5 L'objet floc

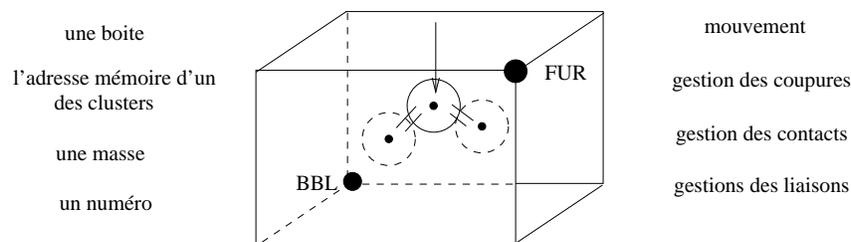


FIG. 2.6 – *L'objet floc*

L'objet **floc** est l'objet qui est manipulé dans la boucle de mouvement. Une particule isolée est aussi un floc de masse égale à 1. L'objet **floc** comporte une boîte pour les tests de collision. En fin de simulation, il est possible qu'il reste de gros flocs de taille similaire dans une grande boîte de simulation. S'il fallait, pour tester s'il y a choc, calculer la distance entre toutes les paires de particules, les fins de simulation seraient très longues. En utilisant une boîte qui entoure juste le floc, on fait ce type de test uniquement si les boîtes s'interpénètrent.

Le **floc** contient dans ses propriétés l'adresse mémoire d'un seul **cluster**. Cela vient du fait que les clusters connaissent, de proche en proche, les adresses mémoires<sup>4</sup> des clusters qui constituent le floc. Ainsi en partant de n'importe quel point d'un floc, il est possible d'effectuer une opération sur l'ensemble des clusters par récurrence.

4. les "bras" du cluster sont en fait les adresses mémoires des voisins (NULL s'il n'y en a pas)

## 2.3 Quelques exemples

### 2.3.1 Agrégats DLA

La figure 2.7 montre la projection d'un agrégat de 500 particules issu du modèle structural. Lorsque la probabilité de collage est égale à 100%, les agrégats ont des structures fidèles à ce qui est théoriquement prédit, c'est à dire  $d_f \simeq 1.78$ .

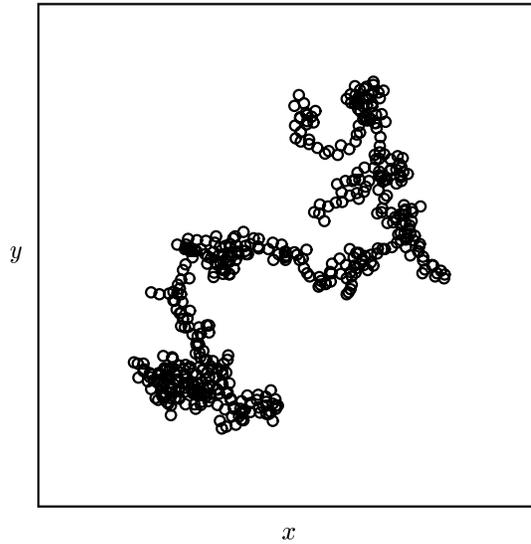


FIG. 2.7 – *Projection sur le plan  $xy$  d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 500 particules primaires de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre.*

### 2.3.2 Diversité des particules primaires

On autorise une certaine latitude sur les propriétés des particules primaires initiales. Il est possible de définir jusqu'à 5 classes de particules primaires différentes. Pour chaque classe de particule primaire, on définit indépendamment :

- le diamètre des particules,
- le nombre maximum de liaisons,
- la probabilité de collage avec les autres classes de particules,
- le degré de polymérisation,
- l'angle de polymérisation.

La figure 2.8 montre la projection d'un agrégat de 500 particules composé de deux classes de particules de diamètres différents. La polydispersité des particules

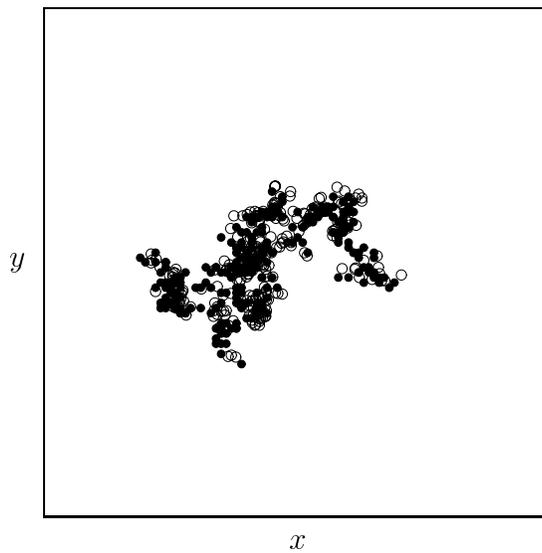


FIG. 2.8 – *Projection sur le plan  $xy$  d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 500 particules primaires dont 250 ont un diamètre de  $1 \mu\text{m}$  et 250 un diamètre de  $0.5 \mu\text{m}$ .*

n'a pas d'effet sur la structure des agrégats. Dans le cas de l'agrégat de la figure 2.8, la figure 2.9 montre l'évolution de la taille des agrégats en fonction de leur nombre de particules primaires enregistré au fur et à mesure de l'agrégation.

On constate que la pente de la droite loglog qui suit la tendance de croissance des agrégats intermédiaires est de 0.57 soit une dimension fractale de 1.75. Ceci est proche de la valeur 1.78 pour un agrégat "Cluster-Cluster" DLA.

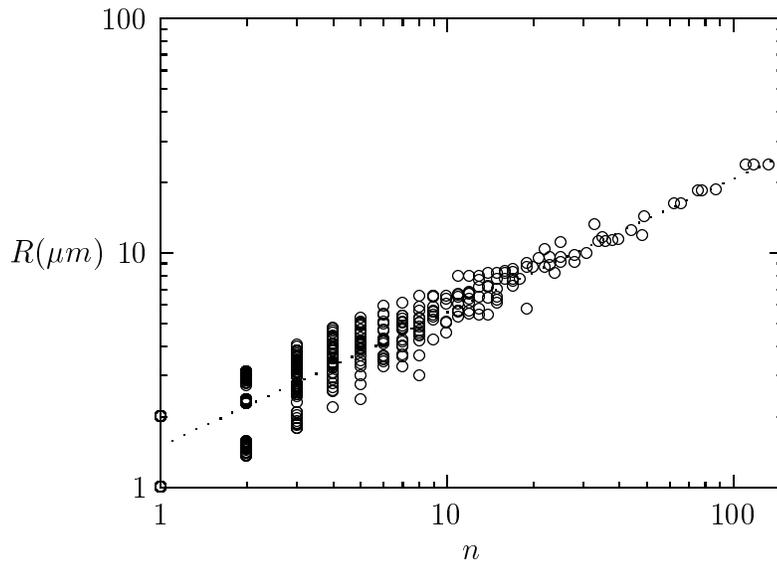


FIG. 2.9 – Relation masse/taille pour les agrégats intermédiaires dans le cas de la figure 2.8.

### 2.3.3 Présence de polymères

La présence de polymères peut modifier fortement la structure des agrégats. Cette modification est une fonction de la proportion de polymères par rapport aux autres particules et de la tortuosité des polymères. Le modèle structural permet d'introduire des espèces polymérisées initialement. Les travaux de Stoll et col. [150] présentent une étude de l'effet de la présence de polymères.

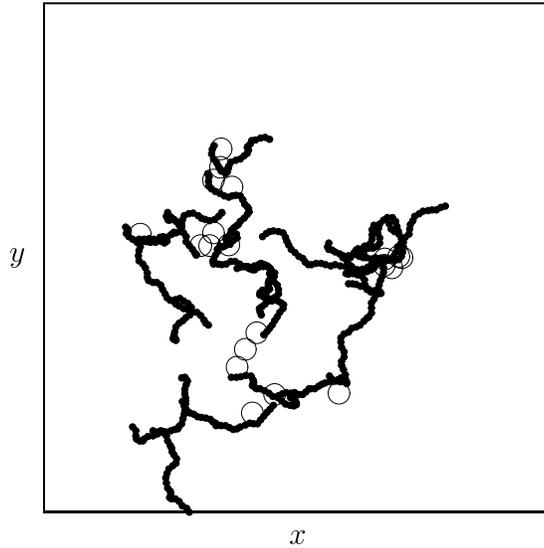


FIG. 2.10 – *Projection sur le plan  $xy$  d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 620 particules primaires dont 20 de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre et 20 polymères composés de 30 monomères de  $0.25\ \mu\text{m}$ .*

## 2.4 Conclusion et perspectives

Dans cette section, le modèle structural développé dans cette étude est très succinctement présenté. On donne quelques exemples d'agrégats obtenus dans différents cas de figure. Ce modèle n'a pas été développé pour étudier l'impact des différents paramètres sur les structures des agrégats. Ce type d'étude a déjà été mené par de nombreux auteurs (cf. références dans le chapitre I.2). Il sert simplement à fournir des agrégats modèles, parfaitement connus du point de vue géométrique. Ce type d'agrégat est utilisé dans la partie III et dans les articles [158, 95] en annexe D. Néanmoins, un modèle de ce type peut s'avérer utile pour d'autres études. Dans les perspectives de ce travail, on peut citer la possibilité d'étudier les structures développées par des systèmes bactériens. En effet, d'une part la possibilité d'utiliser des espèces polymérisées et d'autre part la possibilité qu'ont les particules primaires de se multiplier avec la fonction `Cluster::Grow` sont autant d'atouts pour tenter de comprendre les structures complexes développées dans le cas des boues activées par exemple.



Partie III  
Caractérisation structurale des  
agrégats



Le chapitre I.2 a mis en évidence l'importance, dans le processus d'agrégation, du paramètre "structure des agrégats" et sa forte variabilité. Il est caractéristique des conditions de formation des flocs et de l'historique qu'ils subissent. Des propriétés importantes des agrégats comme leur perméabilité, leur vitesse de décantation, leur mode de fragmentation ou de collision, dépendent de plus de leur structure. Il est donc fondamental de pouvoir qualifier ce paramètre et donc mesurer précisément la dimension fractale<sup>5</sup>.

Or, il n'existe pas toujours de méthodes de mesure fiables de la dimension fractale. Ainsi, par exemple, la mesure de la dimension fractale d'un agrégat de grande taille (plusieurs centaines de microns) composé de particules de l'ordre du micron échappe aux méthodes classiques surtout s'il est relativement compact. Si les agrégats ont en plus une composition hétérogène<sup>6</sup>, alors la difficulté est encore accrue.

Dans ce travail, on a développé deux méthodes qui permettent d'accéder à la structure des agrégats dans des cas délicats. Elles permettent en effet de mesurer :

- la dimension fractale d'agrégats hétérogènes de grandes tailles par microscopie confocale,
- la dimension fractale moyenne de mélanges polydispersés d'agrégats par diffusion de la lumière aux petits angles.

La première méthode qui utilise la microscopie confocale est rapidement présentée dans le chapitre 1 car elle est largement détaillée dans deux publications [159, 160] mises en annexe D. Le chapitre 2 est consacré à la mesure de taille et de structure par diffusion de la lumière. Le cas particulier de l'exploitation de l'information liée à la diffusion multiple fait l'objet de deux publications actuellement soumises [95, 158] (annexe D) et ne sera donc que succinctement discuté dans cette partie.

---

5. Quant il y a lieu de le faire. En effet, lors d'une agrégation, il ne se développe pas toujours une structure fractale (cas des émulsions, des micelles...)

6. comme dans le cas des boues activées par exemple



# Chapitre 1

## Microscopie confocale

### 1.1 Principes

#### 1.1.1 Intérêt de la méthode et principes théoriques

Lorsque l'on observe directement un agrégat fractal par une technique de microscopie (optique ou électronique), on obtient en fait la projection de ce dernier sur un plan. Ce n'est donc que la structure de la projection que l'on est susceptible de caractériser. Mais, la projection d'un objet fractal est toujours fractale et sa dimension fractale, notée  $Df_p$ , est liée à la dimension fractale, notée  $Df$ , de l'objet projeté par la loi suivante :

$$\begin{aligned} Df_p &= Df & \text{si } Df < 2 \\ Df_p &= 2 & \text{si } Df \geq 2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

Il est donc possible d'obtenir une information structurale à partir de la projection d'un objet si celui-ci à une dimension fractale inférieur à 2. Ainsi, Weitz et col. [170, 171], par exemple, obtiennent la dimension fractale d'agrégats de nanoparticules d'or par l'observation de leur projection au Microscope Electronique à Transmission. Grout et col. [71] utilisent la même technique sur des échantillons naturels d'origine marine et également de structure très lâche. L'utilisation de cette technique et les biais qui lui sont associés sont discutés d'une manière générale par Chevalier et col. [31] et Tence et col. [156].

Cependant, le fait que cette méthode soit limitée aux dimensions fractales inférieures à 2 est un problème important car il limite grandement le champ d'application. La perte d'information liée aux effets de projection lors de l'observation d'agrégats compacts peut être évitée si on observe des coupes. En effet, on sait que l'intersection d'un objet fractal avec un plan est aussi un objet fractal. La dimension fractal  $Df_{P \cap S}$  de la section d'un objet  $P$  avec un plan  $S$  est relié à la dimension fractale  $Df$  de l'objet . La codimension de l'intersection est égale à la somme des codimensions de l'objet et du plan :

$$coDim(P \cap S) = coDim(P) + coDim(S) \quad (1.2)$$

la codimension étant la différence entre la dimension euclidienne de l'espace et de la dimension fractale de l'objet. Ainsi, dans un espace à trois dimensions :

$$coDim(P) = 3 - Df(P) \quad (1.3)$$

En combinant les équations (1.2) et (1.3), on aboutit à :

$$\begin{aligned} 3 - Df_{PNS} &= (3 - Df) + (3 - 2) \\ Df &= Df_{PNS} + 1 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Ainsi, il est possible de mesurer la dimension fractale d'un agrégat de dimension fractale quelconque en observant des sections de cet agrégat. Ce principe a été utilisé par Zartarian et col. [177] pour observer la structure de boues activées. Ils réalisent des coupes par microtomie d'échantillon de boue activée inclu dans une résine. Cette approche permet de résoudre les problèmes liés à la compacité de ces objets. Elle présente néanmoins des limitations importantes : d'une part, elle s'avère longue à mettre en œuvre et d'autre part, les nombreuses manipulations de l'échantillon ne garantissent pas que sa structure soit bien conservée.

La microscopie confocale permet de réaliser des coupes optiques d'agrégats. Elle permet donc d'obtenir une information structurale sur des échantillons compacts transparents en limitant fortement leur manipulation.

### 1.1.2 Principe de fonctionnement du microscope confocal

Le schéma 1.1 présente le principe de fonctionnement de l'appareil.

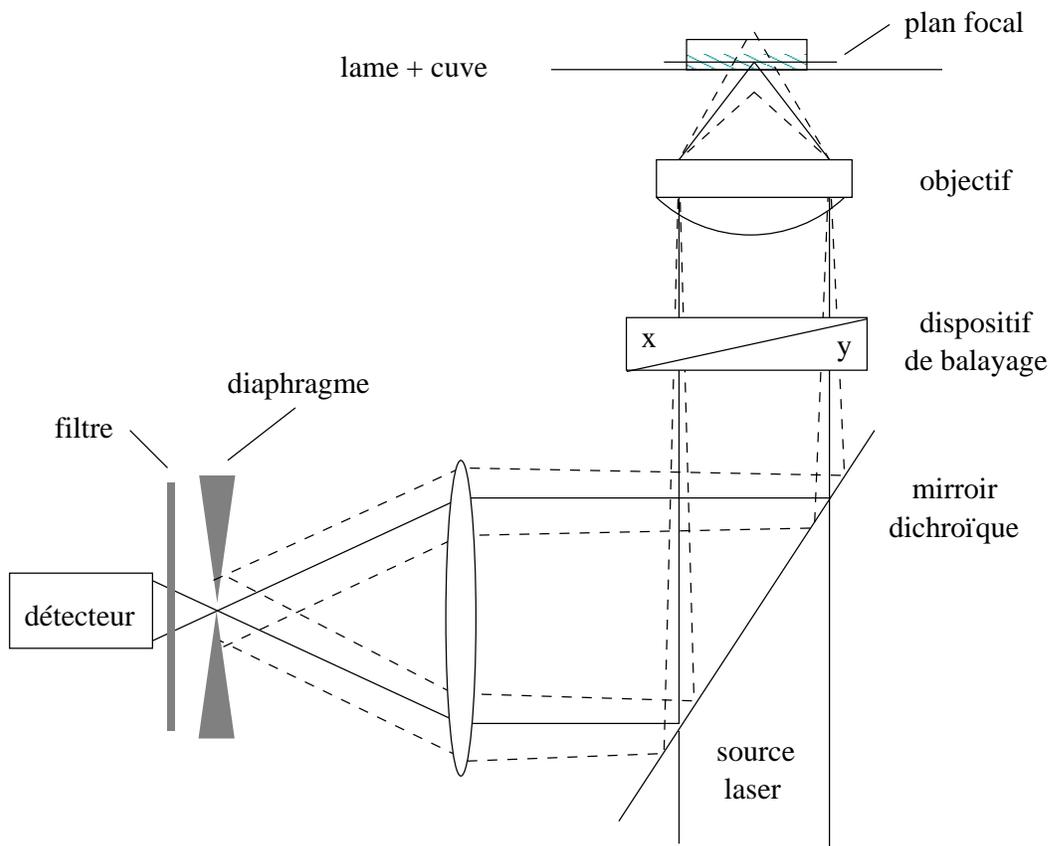


FIG. 1.1 – Schéma de principe d'un microscope confocal.

Le microscope utilise une (ou plusieurs) source laser focalisée en un point de l'échantillon. La lumière réémise depuis ce point est récupérée par un détecteur après

passage dans un diaphragme qui permet d'éliminer les contributions lumineuses défocalisées. On obtient ainsi de l'information sur un point précis de l'objet. Pour réaliser une image, le point focal est balayé sur un plan. L'image est donc construite ligne par ligne de la même façon que pour un microscope électronique à balayage. La lumière focalisée sur un point de l'échantillon est réémise :

- soit par réfraction,
- soit par fluorescence.

Dans le premier cas, la lumière mesurée a la même longueur d'onde que la source laser. Cette méthode permet de récupérer des images à partir de n'importe quel type d'échantillon non complètement transparent. Par contre, elle a de nombreuses limites :

- comme on mesure une lumière qui a la même longueur d'onde que la source, on est susceptible de mesurer les aberrations liées à la diffusion de la lumière,
- la non transparence de l'échantillon implique une limite en profondeur d'investigation,

Dans deuxième cas, l'échantillon est préalablement marqué par un fluorochrome dont la longueur d'onde d'excitation est égale à la longueur d'onde de la source lumineuse. On peut donc travailler avec des échantillons complètement transparents. Un filtre permet de sélectionner uniquement la lumière fluorescente émise au niveau du point focal.

Cette méthode a également des limites.

- Il faut être attentif au fait que l'on ne voit que ce qui est marqué. Ainsi, et notamment dans le cas d'échantillons hétérogènes, il faut s'assurer que le fluorochrome permet de voir toute la structure de l'échantillon.
- L'intensité de fluorescence décroît au fur et à mesure des expositions. Il faut donc veiller à ne pas illuminer trop longtemps une zone particulière de l'échantillon.

### 1.1.3 Préparation des échantillons

Pour les mesures de structure, plusieurs types d'échantillons ont été utilisés. Des billes de latex fluorescentes ou non et des échantillons de boues activées. Les échantillons sont observés sur un microscope inversé. La meilleure préparation des échantillons consiste à les placer sur une lame de verre sur laquelle on a aménagé une cuve pour contenir les agrégats (cf. schéma 1.2). D'autres types de lames ont été utilisés, notamment des lames à cavité lenticulaire. Dans ce cas, il est nécessaire de recouvrir l'échantillon avec une lamelle et de sceller la lamelle avec un vernis. Cette préparation s'avère plus contraignante et moins sûre quant à l'effet sur la structure, notamment pour les gros agrégats.

### 1.1.4 Méthodes d'acquisition des images

- Il y a deux stratégies différentes pour l'acquisition des images :
- réaliser une coupe sur une série d'agrégats différents ou,
  - réaliser des séries de coupes sur un même agrégat.

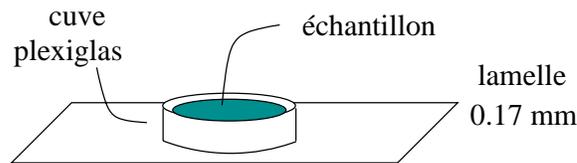


FIG. 1.2 – Schéma des lames porte échantillons utilisées.

La première stratégie a été utilisée dans l'article [159] en annexe D. Elle permet d'obtenir une bonne statistique sur la dimension fractale des agrégats dans l'échantillon observé.

La deuxième stratégie a été utilisée dans l'article [160] afin *i)* de valider l'équation 1.4 et *ii)* de reconstruire des agrégats en trois dimensions. La deuxième technique d'acquisition a aussi été utilisée sur des échantillons de boues activées afin de vérifier l'impact de la position de la coupe sur sa dimension fractale  $Df_{P \cap S}$ .

### 1.1.5 Méthodes de traitement des données

Deux méthodes<sup>1</sup> différentes ont été utilisées pour obtenir la dimension fractale des coupes. Dans l'article [159], on utilise un seuillage successif couplé à la méthode "Box Counting". Cette approche a l'avantage d'être rapide et d'éviter les effets de bord. Par contre, la statistique n'est pas très bonne car la détermination de la dimension fractale se fait par régression sur une courbe qui ne comporte que huit points. La deuxième approche combine un seuillage successif et le calcul de la fonction de corrélation. Ceci permet d'obtenir une bien meilleure statistique sur chaque coupe. Par contre, il faut tenir compte des effets de bord (cf. article [160]).

## 1.2 Validation de la technique

Les travaux présentés dans l'article [159] ont permis de valider l'utilisation de la microscopie confocale comme outil de mesure de la dimension fractale. En effet, les valeurs de dimensions fractales obtenues sont en bon accord avec les valeurs déjà publiées sur des échantillons similaires.

Dans l'article [160], on s'est attaché à valider l'hypothèse importante qui découle de l'utilisation de l'équation (1.4), c'est à dire de considérer que les coupes confocales sont parfaites. En effet, en reconstituant des agrégats de billes de latex en trois dimensions, il est possible de comparer la structure de l'édifice complet et les valeurs de dimensions fractales obtenues sur les diverses sections. Du fait de l'étape de reconstruction tridimensionnelle, cette validation est limitée à de petits agrégats. Néanmoins, les résultats montrent que, même pour des objets de très petites tailles, la valeur de la dimension fractale obtenue sur les coupes oscille autour de la valeur de l'édifice tridimensionnel. On peut s'attendre à ce que l'amplitude de ces oscillations soit d'autant plus faible que la taille des agrégats est grande. Des travaux

---

1. Les méthodes ne sont que très succinctement abordées, pour plus de détails, il faut consulter les articles en annexe.

complémentaires à ceux de l'article [160] ont été menés afin de conforter cette supposition. Des mesures sur des successions de coupes confocales de boues activées ont été réalisées. Elles permettent de montrer que les valeurs de dimensions fractales des différentes coupes d'un même agrégat sont très similaires. La dimension fractale de l'édifice tridimensionnel n'a pas été déterminée indépendamment mais cette observation va aussi dans le sens d'une validation de l'équation (1.4).

### 1.3 Perspectives

Une recherche dans le sens d'une exploitation systématique de l'ensemble de l'information tridimensionnelle obtenue par microscopie confocale paraît intéressante à conduire. Il s'agit de trouver des méthodes permettant de s'affranchir de l'utilisation de l'équation (1.4) en combinant l'information de plusieurs coupes. Ce travail s'avère notamment important pour les agrégats de petites tailles.

L'utilisation de la microscopie confocale associée à d'autres méthodes d'investigations structurales fait aussi partie des perspectives de ce travail. Par exemple, l'utilisation conjointe sur les mêmes échantillons de la microscopie confocale et de la diffusion de la lumière aux petits angles pourrait être un outil puissant pour la caractérisation structurale.



## Chapitre 2

# Diffusion de la lumière

### 2.1 Théorie

Les ondes électromagnétiques interagissent avec la matière qu'elles rencontrent. En effet, toute matière est composée de charges électriques discrètes, les électrons et les protons et lorsqu'une onde électromagnétique éclaire le matériau, elle induit un mouvement oscillatoire de ces charges élémentaires. Un champ électromagnétique secondaire est donc induit mais une partie de l'énergie électromagnétique incidente peut aussi être convertie en une autre forme d'énergie (thermique par exemple). Ainsi, une onde électromagnétique induit sur le matériaux qu'elle éclaire, un champ électromagnétique diffusé et de l'absorption.

Le champ électromagnétique diffusé par une particule dépend de sa nature, de sa forme et du champ incident. Dans l'étude des interactions lumière/particules, on peut distinguer deux types de problématiques :

- les problèmes directs : déterminer le champ diffusé connaissant le champ incident, la nature et la forme d'une particule,
- les problèmes indirects : déterminer les caractéristiques des particules connaissant le champ diffusé.

On a le plus généralement affaire aux problèmes indirects. De plus, on ne dispose généralement que d'une information partielle sur le champ diffusé. Dans notre cas, le problème consiste à obtenir des informations sur la taille et/ou la structure d'un agrégat ou d'un ensemble d'agrégats plus ou moins hétérogènes en examinant l'intensité diffusée à plusieurs angles dans un plan perpendiculaire à la polarisation de l'onde incidente.

Une description exhaustive des théories liées à la diffusion de la lumière sort du contexte de ce travail. Toutefois, on présente, par étape, les grandes notions qui permettent d'avoir un regard critique sur les mesures expérimentales et ainsi d'en faire une interprétation correcte.

#### 2.1.1 Diffusion de la lumière par une particule isolée sphérique

Le calcul du champ électromagnétique diffusé par une particule consiste à résoudre les équations de Maxwell pour un champ incident donné, une forme et une

nature de particule précise. Pour des matériaux linéaires, homogènes et isotropes, la théorie de Mie donne des solutions exactes à ce problème dans le cas des sphères. Cette théorie repose sur l'expansion des champs incidents, interne et diffusé en série de fonctions sphériques harmoniques, solutions des équations de Maxwell. Les coefficients de ces expansions sont les coefficients de Mie. Il existe de nombreuses méthodes numériques pour calculer ces coefficients. Dans ce travail, on utilise des routines développées sous Matlab [17]. La figure 2.1, montre le résultat de ce calcul pour des sphères de tailles variables par rapport à la longueur d'onde. Lorsque les particules sont très petites devant la longueur d'onde, la lumière est diffusée de façon homogène dans toutes les directions, comme dans le cas de la particule de taille  $\frac{\lambda}{10}$ . Par contre, plus les particules sont grosses plus l'intensité diffusée est dissymétrique. Pour une particule de rayon  $\lambda$ , on commence à observer des lobes aux grands angles. Lorsque la particule est beaucoup plus grande que la longueur d'onde, la diffusion se fait essentiellement dans la direction de propagation du champ incident et on observe de nombreux lobes aux grands angles. Lorsque l'on mesure l'intensité diffusée

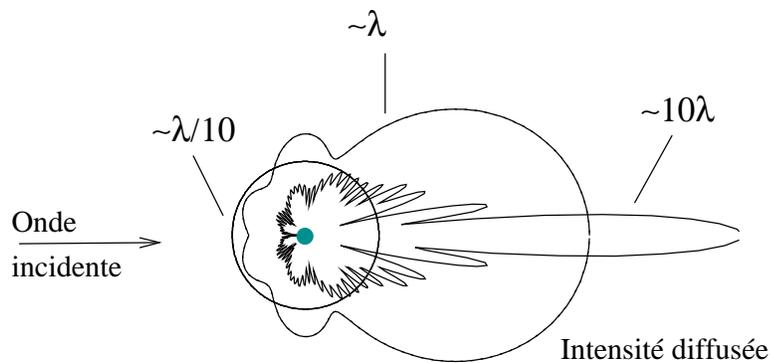


FIG. 2.1 – Intensité diffusée par des sphères de différentes tailles. L'amplitude des intensités n'est pas à l'échelle.

par un ensemble de particules isolées, on peut considérer qu'il s'agit de la somme des intensités diffusées par les particules isolées. Ceci n'est toutefois vrai que lorsque les solutions sont suffisamment diluées. En effet, lorsque la concentration dépasse une certaine limite, on ne peut plus négliger la contribution des intensités diffusées par les autres particules dans le champ incident d'une particule donnée. Ce phénomène est appelé diffusion multiple. La limite de concentration à partir de laquelle les effets de diffusion multiple commencent à se faire sentir n'est pas simple à connaître *a priori*. La figure 2.2, montre comment évolue l'intensité diffusée normalisée  $I_{norm}$  avec la concentration. L'intensité normalisée est définie par :

$$I_{norm.}(\theta) = \frac{I(\theta)}{N} \quad (2.1)$$

où  $N$  est le nombre de diffuseurs.

### 2.1.2 Diffusion de la lumière par un agrégat de particules

Lorsque les particules forment des agrégats, l'allure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle évolue car les positions relatives des particules au sein d'un agrégat

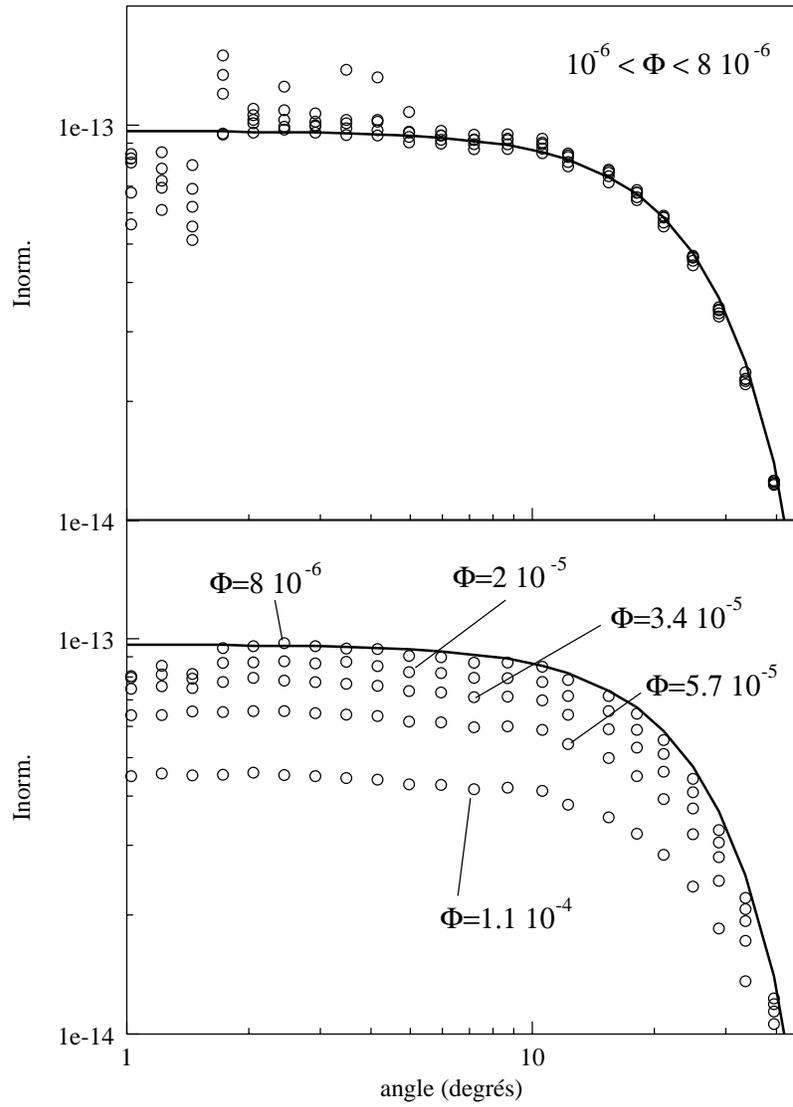


FIG. 2.2 – *Intensité normalisée diffusée par une suspension de bille de latex de concentration variable.*

sont corrélées. Ainsi l'intensité diffusée par un agrégat est liée aux champs diffusés par chacune des particules qui le composent mais aussi aux interférences entre les différents champs diffusés. Lorsque les agrégats qui diffusent la lumière ont une structure fractale, on peut écrire :

$$I(q) = KI_0(q)S(q) \quad (2.2)$$

où  $K$  est une constante qui dépend de l'appareil de mesure et du temps d'acquisition,  $I_0$  est l'intensité diffusée par les particules qui composent l'agrégat, le terme  $S$  est le facteur de structure de l'agrégat et  $q$  est le vecteur d'onde défini par :

$$q = \frac{4\pi n \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \quad (2.3)$$

où  $\theta$  est l'angle par rapport au trajet optique direct,  $n$  est le contraste optique, c'est à dire le rapport entre l'indice de réfraction de la particule et du milieu et  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide. Lors d'une réaction d'agrégation, l'intensité  $I_0$  diffusée

par les particules primaires n'évolue pas<sup>1</sup>. Ainsi, c'est le terme  $S(q)$  qui induit une modification de l'intensité diffusée. Le terme  $S(q)$  tient compte des interférences entre les différentes particules primaires de l'agrégat. Le facteur de structure est la transformée de Fourier moyennée dans toutes les directions de la probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  d'une particule donnée de l'agrégat. Une expression approximée de cette probabilité est donnée par Botet et col [20] :

$$g_{R_g}(r) = \frac{cd_f}{4\pi R_g^{d_f}} r^{d_f-3} \exp\left(-c \left(\frac{r}{R_g}\right)^{d_f}\right) \quad (2.4)$$

où  $d_f$  est la dimension fractale,  $R_g$  est le rayon de giration et  $c$  est un facteur de coupure qui tient compte de la taille finie de l'agrégat. Le calcul de  $S_{R_g}(q)$  s'effectue ensuite en utilisant :

$$S_{R_g}(q) = 1 + 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} r^2 g_{R_g}(r) dr \quad (2.5)$$

Si l'agrégat, dont on observe l'intensité diffusée, a une structure fractale, alors il présente un facteur de forme en trois parties (cf. figure 2.3).

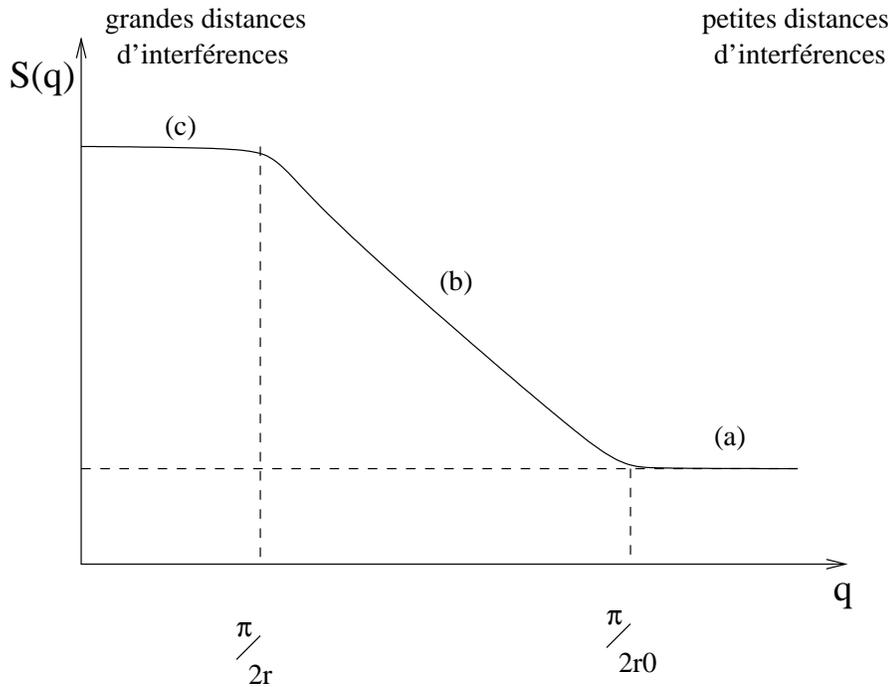


FIG. 2.3 – Allure de la fonction  $S_r(q)$  pour un agrégat unique de rayon  $r$  composé de particules primaires de rayon  $r_0$

- (a) Pour des distances d'interférences correspondant à des distances inférieures à la taille des particules primaires, c'est à dire pour les grands vecteurs d'onde,  $S_r(q)$  est constant et vaut 1. En effet, dans cette zone, le système est homogène et il n'y pas d'interférence.
- (b) Ensuite, pour des distances comprises entre la taille de la particule primaire et la plus grande distance entre deux particules primaires de l'agrégat,  $S_r(q)$  suit une loi de puissance  $S_r(q) \propto q^{-d_f}$ .

1. Tant que l'on néglige la diffusion multiple

- (c) Enfin, pour les distances plus grandes que la taille de l'agrégat, c'est à dire pour les faibles valeurs de  $q$ , il n'y a plus de nouvelles contributions aux interférences. La fonction  $S_r(q)$  est donc constante.

### 2.1.3 Diffusion de la lumière par un ensemble d'agrégats

Dans la pratique, on observe généralement un ensemble d'agrégats. Dans ces conditions, l'intensité diffusée dépend aussi de la distribution de taille, éventuellement de la distribution de structure et de nature des agrégats. Dans le cas où les agrégats ont tous la même structure et sont constitués des mêmes unités de base, alors l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(q) = KI_0(q) \int_0^{\infty} \varphi(r) S_r(q) dr \quad (2.6)$$

où  $\varphi(r)$  est la probabilité que la lumière interagisse avec un agrégat de taille  $r$ .  $\varphi(r)$  est en fait directement proportionnel à la fraction volumique des agrégats de taille  $r$ . Ainsi, dans un mélange d'agrégats de tailles variables, la forme de l'intensité diffusée dépend de la polydispersité en taille et de la structure des agrégats.

Une hypothèse erronée sur la forme de l'un ou de l'autre de ces deux termes entraîne une erreur importante sur la détermination de l'autre. Cet aspect est discuté dans le cas de la mesure de taille des agrégats d'une suspension floculée dans l'article [157] en annexe D.

## 2.2 Utilisation du granulomètre laser Mastersizer

### 2.2.1 Description

L'appareil utilisé est un granulomètre laser commercialisé par la société Malvern. Il s'agit du modèle Mastersizer S (type banc long). L'appareil se compose d'une source laser He-Ne de 4mW et de longueur d'onde 0.6334 nm. Le laser éclaire une cellule d'échantillon et une lentille convergente. Ces deux éléments sont éloignés des détecteurs d'une distance égale à la distance focale de la lentille. L'intensité diffusée est mesurée par une série de 42 détecteurs. Ils sont placés selon une progression géométrique d'angle par rapport au trajet optique direct. Un logiciel pilote l'appareil et permet de traiter l'intensité diffusée. Si la nature des échantillons est bien connu et si on se situe dans une gamme de concentrations où il n'y a pas de diffusion multiple alors la distribution de taille d'une suspension dispersée est obtenue de manière satisfaisante. Par contre, le logiciel ne permet pas de donner une distribution de taille quantitativement correcte dans le cas d'une suspension floculée. En effet, il commet des erreurs sur les termes  $S_r(q)$  qui sont repercutées sur  $\varphi(r)$ , c'est à dire sur la distribution de taille.

### 2.2.2 Mesure de l'intensité diffusée

En utilisant certains paramètres donnés par le constructeur, on peut obtenir l'intensité mesurée par les différents détecteurs indépendamment du logiciel de Malvern.

Pour obtenir les termes  $\varphi(r)S_r(q)$ , on réalise les mesures suivantes :

1. Mesure d'un blanc (échantillon sans particule),
2. Mesure de  $I_0(q)$ . Il peut s'agir d'une mesure ou d'un calcul dans les cas simples. S'il s'agit d'une mesure, il est intéressant de faire plusieurs mesures pour des concentrations croissantes afin de déterminer les zones de diffusion multiple,
3. Mesure de l'échantillon agrégé. Si on cherche à mesurer la structure, il peut être intéressant de réduire la polydispersité de l'échantillon lorsque c'est possible ou même de ne mesurer la diffusion que d'un seul agrégat. Si l'on cherche à déterminer précisément la distribution de taille, il faut connaître la structure des agrégats, soit par une mesure indépendante, soit par une détermination indirecte (par exemple à l'aide d'un modèle de croissance (cf. annexe D)).

Dans tous les cas de figure, on obtient expérimentalement la combinaison des deux termes  $\varphi(r)S_r(q)$ . Il n'est pas possible de les séparer directement. Il est toutefois possible d'extraire une information de structure et de taille comme décrit dans les chapitres suivants.

### 2.2.3 Extraction de l'information de taille

Les fonctions  $S_r(q)$  fournissent une information sur la structure dans la zone **(b)** et une information sur la taille au niveau de la transition entre la zone **(b)** et **(c)**. Mais la donnée accessible expérimentalement est  $I(q)$  qui est une somme de fonctions  $\varphi(r)S_r(q)$ . Ainsi, les informations contenues dans les fonctions  $S_r(q)$  sont couplées aux informations liées à la distribution de taille de particules (article [95] en annexe D). Il existe néanmoins un point remarquable sur la courbe d'intensité. En effet, quelle que soit la distribution de taille, la zone pour laquelle  $I(q)$  devient constante dans les petites valeurs de  $q$  correspond à la taille pour laquelle aucun agrégat ne contribue à augmenter le signal. Autrement dit, il s'agit de la plus grande distance intra-agrégat du plus grand agrégat. On dispose donc sans ambiguïté de la taille maximale des agrégats à chaque mesure de diffusion de la lumière. En pratique, on procède comme présenté sur la figure 2.4 pour extraire une taille à chaque mesure.

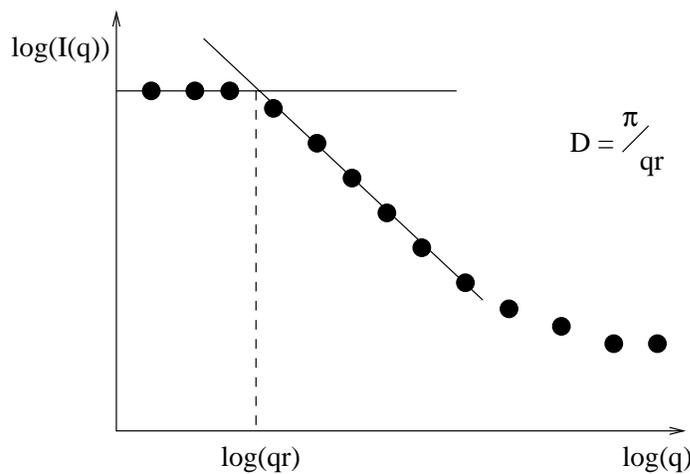


FIG. 2.4 – Extraction de l'information de taille sur les courbes d'intensité diffusée.

### 2.2.4 Extraction de l'information de structure

Par l'exploitation classique de la fonction d'intensité diffusée, il n'est pas possible de séparer l'information structurale de l'information de polydispersité dans la zone de transition. Sur la base des récents travaux de Botet et col. [20], les articles de Lambert et col. [95] et de Thill et col [158] permettent d'exploiter les informations liées à la diffusion multiple. Les détails de la procédure sont présentés dans les articles [95, 158] placés en annexe D. Il est possible d'obtenir une évaluation de la dimension fractale au cours de l'agrégation non pas à partir de la zone de transition, mais en exploitant la partie **(c)** de la courbe.



## Partie IV

Étude des phénomènes d'agrégation  
dans un écoulement stratifié naturel.  
Le cas de l'estuaire du grand Rhône.



Dans les estuaires, l'eau douce du fleuve se mélange à l'eau salée de la mer. Ainsi, la physico-chimie du solvant qui transporte les particules évolue fortement dans la zone de mélange. Une des modifications les plus importantes est l'augmentation de la force ionique. La distance de Debye passe de  $\kappa^{-1} \simeq 68 \text{ \AA}$  pour une eau de fleuve moyenne<sup>2</sup> à  $\kappa^{-1} \simeq 3.6 \text{ \AA}$  pour une eau de mer moyenne [18]. Étant donné que la baisse de  $\kappa^{-1}$  diminue puis annule la barrière de répulsion électrostatique (cf. chapitre I.1.4), on peut s'attendre à ce que les particules s'agrègent. Dans l'introduction d'un article sur la sédimentation des particules [59] on peut lire :

*Lorsque l'eau douce du fleuve se mélange à l'eau de mer, les conditions physico-chimiques changent. La présence d'une grande concentration d'ions dans l'eau salée atténue les répulsions entre particules qui vont alors se coller. Un tel processus d'agrégation peut bien entendu continuer, et des agrégats de taille croissante vont se former. Il en résulte une augmentation notable des effets de la sédimentation et la formation d'un dépôt qui va obstruer l'embouchure*

Dans cet article, comme dans de nombreuses autres publications, le phénomène d'agrégation lié à l'augmentation de la force ionique est présenté comme un mécanisme important dans le dépôt rapide des matières en suspension dans les premiers temps du mélange.

Cette partie, relative à l'étude des phénomènes d'agrégation dans un écoulement stratifié comme celui du grand Rhône, est structurée en six chapitres. Le premier chapitre résume brièvement les différents travaux concernant l'étude des phénomènes d'agrégation dans les estuaires. Le chapitre 2 présente la méthodologie utilisée dans cette étude pour estimer la part du phénomène d'agrégation dans le devenir de la matière en suspension apportée par le Rhône en Méditerranée. Les résultats de ces expériences sont présentés au chapitre 3 et discutés dans le chapitre 4. Le chapitre 5 est consacré aux modélisations cinétiques obtenues grâce au modèle *Batchsmolu* et utilisées pour aider à interpréter les résultats. Les chapitres 7 et 6 établissent respectivement quelques perspectives et les conclusions de cette partie.

---

2. Cette valeur dépend beaucoup de la pollution. Par exemple, dans le cas du Rhin  $\kappa^{-1} \simeq 29 \text{ \AA}$ .



# Chapitre 1

## Les précédentes études du phénomène d'agrégation dans les estuaires.

Dans les études du transfert d'éléments dans les estuaires, on compare souvent le comportement de ces éléments à un paramètre qui trace le mélange entre les eaux douces et les eaux salées. Le paramètre qui est classiquement choisi est la salinité. On définit deux pôles extrêmes pour le paramètre que l'on suit, un pôle qui correspond à l'eau douce du fleuve et un pôle qui correspond à l'eau salée de la mer. On définit ensuite le comportement de l'élément par rapport à une droite de mélange théorique entre les deux pôles. On dira qu'un élément est "conservatif" si sa concentration suit la même droite de dilution que le traceur du mélange. Par contre, un élément est non-conservatif si sa concentration augmente ou diminue par rapport à la droite de mélange (cf. figure 1.1).

La matière en suspension transportée par les fleuves se dépose en mer dans une zone restreinte proche de l'embouchure [66, 46, 120, 126]. Du fait du comportement non-conservatif de certains éléments dans la zone de mélange, l'augmentation de la salinité des eaux est très souvent présentée comme le facteur majeur expliquant le piégeage des particules. Or, il n'existe que très peu d'éléments montrant que l'augmentation de la salinité améliore la décantation globale.

On peut distinguer deux groupes de travaux selon la gamme de taille des particules étudiées :

- un groupe de travaux concernant les fractions "dissoutes" (matière non retenue sur un filtre de 0.22, 0.45 ou 0.7  $\mu m$  selon les auteurs),
- un groupe s'attachant aux études de la matière en suspension, en particulier, celles où l'on cherche à établir la distribution de taille des particules et leur vitesse de décantation.

### 1.1 Les particules fines

De nombreux travaux montrent le lien entre l'augmentation de la force ionique et le transfert d'espèces dissoutes ou colloïdales<sup>1</sup> vers des phases non-filtrables, et

---

1. De taille inférieure à 0.22, 0.45 ou 0.7  $\mu m$  selon les auteurs

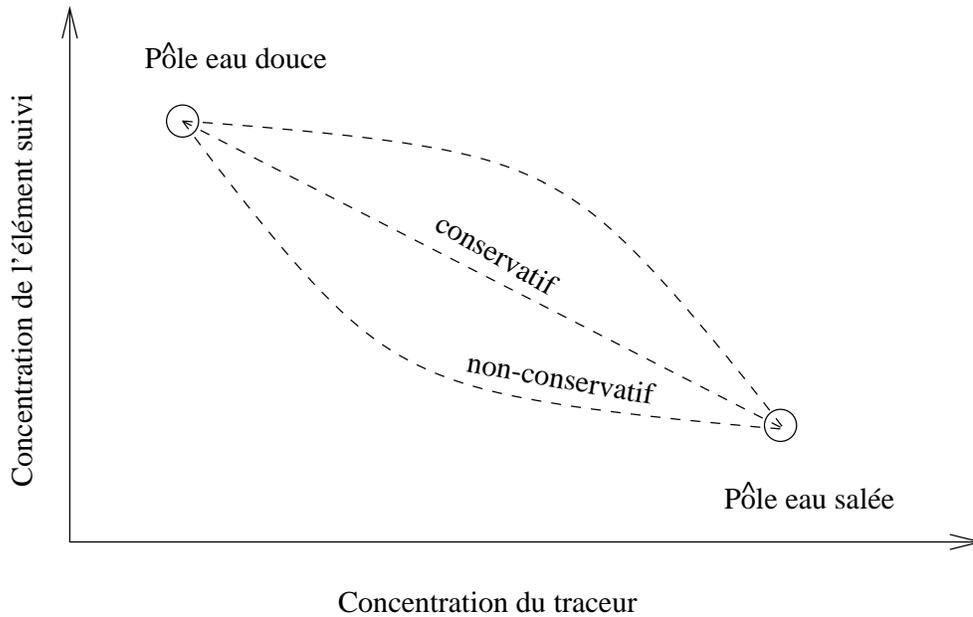


FIG. 1.1 – Schéma du comportement dit “conservatif” ou “non-conservatif” d’un élément par rapport à un traceur du mélange.

notamment dans le cas de  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $P$ ,  $Al$  et de la matière organique. Pour des salinités inférieures à  $5 \text{ g.l}^{-1}$ , en laboratoire et *in-situ*, on constate un transfert du fer, du manganèse et du phosphore [143, 21, 55, 56] vers des phases non-filtrables. En ce qui concerne la matière organique, les résultats dépendent de la fraction observée. En effet, la matière organique dans son ensemble montre généralement un comportement plutôt conservatif [143, 139], mais les fractions de fort poids moléculaire sont rapidement éliminées des fractions filtrables [143, 56].

Cependant, il existe également quelques travaux mettant en évidence une tendance contraire pour les mêmes espèces. Ainsi, Flechter et col. [54] observent une augmentation de la teneur en fer filtrable dans la zone de faible salinité. De la même façon, Dai et col. [36] séparent la fraction organique filtrable en une fraction colloïdale ( $0.3 \text{ nm} < < 0.4 \text{ }\mu\text{m}$ ) et en une fraction dissoute ( $< 0.3 \text{ nm}$ ). Ils constatent que la concentration de la fraction organique colloïdale montre une baisse non conservative. Mais dans le même temps, ils observent une augmentation de la fraction organique dissoute. La fraction colloïdale alimente donc une fraction non-filtrable, mais elle participe aussi à l’augmentation de la fraction dissoute. Ainsi, le comportement de la matière organique est complexe et ne correspond pas forcément au simple schéma d’une agrégation induite par une augmentation de la salinité.

Bien que certaines espèces non-filtrables soient transférées dans la phase particulaire, celles-ci ne représentent qu’une faible part de la masse de matière ( $< 10\%$ ) [47]. Cela n’implique donc pas que la taille moyenne globale des particules va augmenter. Les travaux de Hong [79] montrent que le fer “dissous” est transféré vers la phase non-filtrable sans que la concentration de fer totale ne présente un comportement non-conservatif dans l’estuaire. Il explique cette observation par le fait que dans l’estuaire de la Connecticut River, où les échantillonnages ont été réalisés, le temps de résidence est trop court pour permettre une élimination du fer de

la colonne d'eau. Le même type d'observation est fait par Coonley et col. [35]. En effet, ils montrent que le  $Fe$  est complètement éliminé de la phase "dissoute" dans l'estuaire de Pine River. Mais les sédiments de cet estuaire ne sont pas enrichis en fer. Il en déduit que le fer a été transféré sur des phases non-filtrables dont le devenir n'est pas forcément de sédimenter rapidement.

## 1.2 La matière en suspension

La plupart des matières en suspension transportées par les fleuves se déposent dans une zone restreinte proche de l'embouchure [65, 46, 120, 126]. Dans le cadre de la compréhension des grands cycles géochimiques, il est important de connaître les phénomènes qui régissent ce dépôt. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- l'agrégation des particules liée à l'augmentation de la force ionique,
- les conditions hydrodynamiques particulières de mélange,
- l'agrégation de la matière en suspension par des microorganismes.

Les parts relatives de ces différents phénomènes ont été et sont encore le sujet de débats [42, 43, 110, 92, 94, 24, 12, 19, 72, 46, 25, 47]. On sait que les particules argileuses transportées par le fleuve sont chargées négativement et que la salinité de l'eau de mer est suffisante pour écranter cette charge de surface. Ainsi, en laboratoire, il a été montré que les différentes fractions argileuses s'agrègent pour des salinités comprises entre 1 et 7  $g.l^{-1}$  [47]. La différence de salinité nécessaire à l'agrégation des différents types d'argile a été présentée comme une explication de la zonation minéralogique des dépôts argileux que l'on trouve au droit de certains estuaires [44]. D'autres auteurs pensent par contre que cette zonation résulte d'un simple granoclassement [110]. En effet, la différence de minéralogie des argiles n'influence pas forcément leur comportement *in situ*, car on sait qu'en milieu naturel, les particules se recouvrent d'une pellicule organique qui contrôle leurs propriétés de surface. Cette couche de surface peut, dans certains cas, stabiliser les particules [169]. Le plus souvent, toutefois, le mélange entre les argiles et la matière organique favorise l'agrégation [93]. D'autre part, il a été montré qu'en eau douce, l'apport d'exsudats bactériens à une dispersion d'argile provoque l'agrégation de ces argiles [131].

Si un phénomène d'agrégation intervient et qu'il favorise le dépôt, il doit se traduire *in situ* par une augmentation de la taille moyenne des particules ou par une augmentation de leur vitesse de décantation. Or de telles augmentations ne sont pas observées [47]. On constate même généralement le phénomène inverse, c'est à dire une baisse de la taille moyenne des agrégats et une réduction de leur vitesse de décantation dans les premiers temps du mélange [46, 47, 175]. Cette baisse de taille est parfois attribuée au fait que certaines molécules organiques repassent en solution dans les premiers temps du mélange [47]. Cette désorption d'espèces organiques a été observée notamment par Dai et col. [36].

Il est fréquemment observé que les eaux de rivière et de lac contiennent des agrégats [110, 132, 78, 88, 45, 41, 23]. La formation de ces agrégats est parfois expliquée par des pollutions de la rivière. Ainsi, les dépôts de sels et les rejets d'usines de pâte à papier peuvent expliquer en partie la présence d'agrégats que l'on trouve dans le Rhin [47]. Le développement de microorganismes peut aussi jouer un rôle dans la

formation de ces agrégats. Les produits qu'ils excrètent peuvent agréger les particules par des phénomènes de pontage [70].

Finalement les Matières En Suspension (MES) qui arrivent au niveau des estuaires peuvent déjà être sous forme agrégée. De plus, le transfert de phases "dissoutes" vers des phases non-filtrables n'implique pas forcément une augmentation de la taille moyenne des agrégats : le contraire est même souvent observé. C'est le devenir de cette matière en suspension qui va contrôler le devenir des phases précipitées et il n'est pas établi que le phénomène d'agrégation joue un rôle majeur dans ce devenir. Dans le cas du Rhône, on ne dispose pas de mesure de taille *in situ*. Par contre, il est établi que les particules sédimentent dans une aire de dépôt restreinte. Ainsi plus de 50% des apports particuliers du Rhône se déposent au niveau du prodelta sur une aire qui représente moins de 0.1% de l'aire totale de dépôt [47, 126].

Afin de déterminer la part des phénomènes d'agrégation liés à l'augmentation de la force ionique dans le cas de l'estuaire stratifié du grand Rhône, il a été entrepris de mesurer, tout au long de la zone de mélange, la distribution de tailles de particules.

## Chapitre 2

# Matériels et méthodes

Les méthodes présentées dans ce chapitre correspondent aux mesures effectuées *in situ* et aux mesures réalisées au laboratoire, notamment pour les expériences d'agrégation menées, soit sur des eaux prélevées dans le Rhône, soit sur des eaux à minéralogie reconstituée à partir d'Illite et de Smectite<sup>1</sup>.

### 2.1 Mesures *in situ*

#### 2.1.1 Description de la zone de prélèvement

Le Rhône se sépare en deux bras au niveau d'Arles. 90% du débit transite par le grand Rhône et se mélange à l'eau de mer au niveau du grau de Roustan près de Port St Louis du Rhône. Le restant du débit passe par le petit Rhône qui lui se jette en mer au niveau du grau d'Orgon près des Saintes-Maries-de-la-Mer. Le débit moyen du grand Rhône est de  $1700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  avec d'importantes variations saisonnières. En période d'étiage, le débit baisse jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et les crues de fréquence annuelle ont un débit de  $3500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les crues de période cinquentennale atteignent des débits supérieurs à  $10000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $10572 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en Novembre 1994).

Au niveau de son estuaire, le grand Rhône reste bien canalisé. Les eaux douces et les eaux de la Méditerranée se mélangent mal, formant un estuaire très stratifié. Cette stratification commence très tôt car l'eau salée remonte dans le lit du fleuve et forme un coin salé dont l'extension dépend du débit. Il peut remonter de plusieurs dizaines de kilomètres pendant les périodes d'étiage et être complètement repoussé en mer pendant les crues. Après l'embouchure, l'eau du Rhône s'écoule sur l'eau de mer sous la forme d'un panache dont l'extension moyenne est de plusieurs dizaines de kilomètres. La forme et la dynamique du panache du Rhône dépendent de son débit, du courant liguro-provençal et des conditions de vent [51, 106, 121].

L'objectif de cette étude est de suivre le devenir de la matière en suspension dans des conditions hydrologiques contrastées tout au long de la zone de mélange.

---

1. Les Smectites ne sont pas présentes dans la MES du Rhône. Elles sont utilisées par leur forte capacité d'échange cationique et leur forte réactivité vis à vis de l'agrégation.

## 2.1.2 Zone et stratégie de prélèvement

Les zones de prélèvements sont délimitées par la position du coin salé. Trois campagnes de mesures ont été effectuées :

- Avril 1997, dans une période d'étiage avec un débit moyen de l'ordre de  $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans ces conditions, le coin salé remontait jusqu'au niveau de la barque de Barcarin, 15 kilomètres en amont de l'embouchure.
- Mai 1997, dans une période de débit moyen de  $1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le coin salé remontait encore légèrement en amont jusqu'au niveau du lieu dit "les Argilas" à environ 2 kilomètres en amont de l'embouchure.
- Avril 1998, dans une période hydrologique contrastée, avec des débits allant de 1800 à  $3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans ces conditions, le coin salé était pratiquement complètement repoussé en mer. On trouve les premières traces de sel en fond de fleuve au niveau du lieu dit "la Flèche" à quelques centaines de mètres de l'embouchure.

Lors des deux campagnes de mesures à faible et à moyen débits, les prélèvements couvrent la zone de mélange depuis l'eau douce jusqu'à la bouée Roustan (limite navigable en Zodiac). Les salinités observées à Roustan ont été de 10 et 3 g/l respectivement à  $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et à  $1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour la dernière campagne, l'ensemble de la zone de mélange a pu être échantillonnée : depuis l'eau douce jusqu'à la bouée Roustan en Zodiac comme pour les précédentes campagnes et depuis la bouée Roustan jusqu'à la limite du panache à bord du navire océanographique INSU Thétis II. La zone de mesures est représentée sur la carte 2.1. Les noms et les descriptifs des stations de prélèvement ainsi que leur positions annotées sur la carte sont présentés en annexe (table B.1, carte B.1, table B.2, carte B.18, table B.3 et carte B.34) .

## 2.1.3 Protocole d'échantillonnage

### 2.1.3.1 Mesures dans le chenal du Rhône

Les mesures effectuées dans le chenal du Rhône sont faites à bord d'un Zodiac dans la partie la plus profonde. La profondeur est repérée préalablement aux prélèvements à l'aide d'un sondeur (Navigair type 700). Le Zodiac est ancré dans le chenal et un GPS (Geoexplorer Trimble Navigation) permet de repérer le point de prélèvement de façon précise. Des échantillons sont prélevés sur des profils verticaux à l'aide d'un bouteille Niskin de 3.5 litres montée sur un câble gradué (cf. schéma 2.2).

Sur chaque échantillon, on effectue un comptage de particules à l'aide d'un compteur de terrain (Pacific Scientific). Le principe de fonctionnement de cet appareil est le même que celui décrit au chapitre 2.2.2.1, mais l'appareil ne comporte que 6 canaux de tailles. Le comptage de particules est effectué immédiatement après le prélèvement pour les débits faible et moyen. Par contre, en crue, les conditions hydrologiques ne permettaient pas de faire les mesures à bord du Zodiac. Les échantillons ont été ramenés sur la berge pour être mesurés. Il a pu s'écouler plus d'une heure entre le prélèvement et la mesure de taille. Les mesures de salinité ont été effectuées différemment en 1997 et en 1998. Dans le cas des campagnes de 1997 (débits faible et moyen), la salinité est mesurée à l'aide d'une sonde CTD autonome

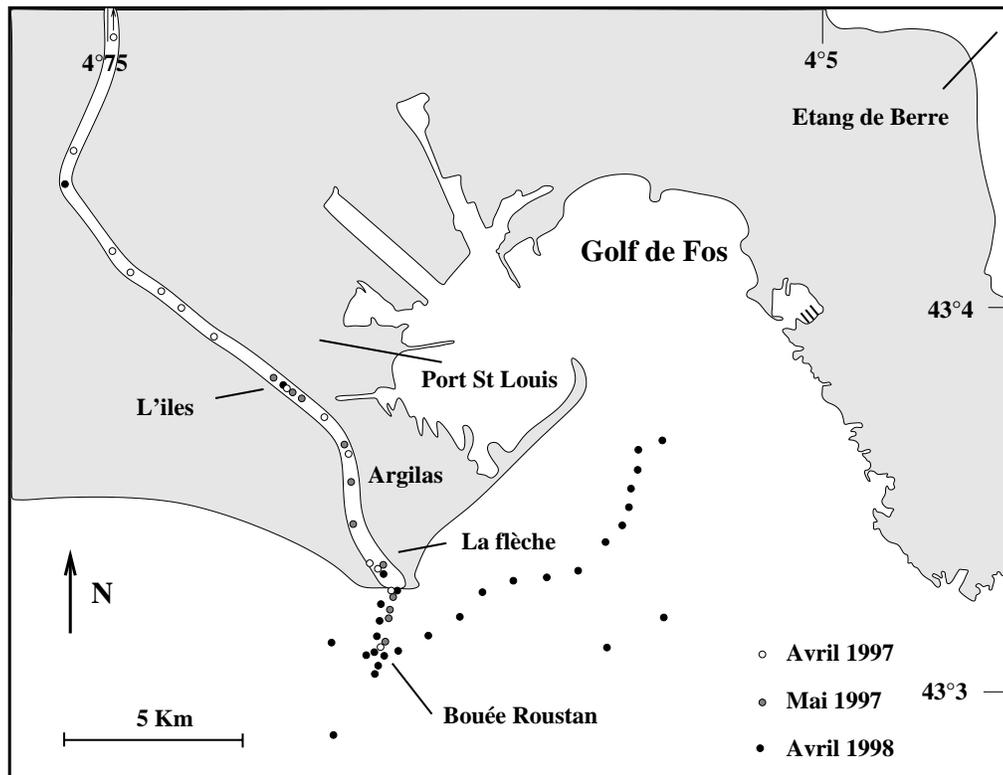


FIG. 2.1 – Positions des différentes stations de mesures (cf. Annexe pour le détail par campagne)

(type SeaBird) qui enregistre en continu la conductivité, la profondeur et la température sur des profils verticaux. Pour la campagne de 1998 (crue), les salinités sont mesurées directement dans les échantillons prélevés à l'aide d'une sonde portable (WTW). Des échantillons d'eau sont également conservés pour mesurer la MES ou pour des observations microscopiques.

### 2.1.3.2 Mesures dans le panache

Une technique de prélèvement très différente est utilisée pour les mesures effectuées à bord de la Thétis II. Le navire suit une bouée dérivante (schématisée sur la figure 2.3) lâchée au niveau de la bouée Roustan. La bouée dérivante est équipée de courantomètres<sup>2</sup>, et d'un GPS qui permet de connaître sa position en fonction du temps.

À intervalles réguliers, des échantillons sont prélevés par aspiration à l'aide d'une plaque flottante sur laquelle sont fixés 6 tuyaux en flûte de pan lestés à leur extrémité. Les différentes longueurs de tuyaux permettent de récolter des échantillons à 0, 0.5, 1.1, 1.7, 2.2, 3.4 et 10 m. Sur chaque échantillon prélevé, on effectue un comptage de particules à l'aide d'un compteur de laboratoire type Hiac Royco (cf. chapitre 2.2.2.1). Les différentes équipes à bord ont effectué d'autres analyses sur les mêmes échantillons (MES, Chlorophylles, Phenophytes, Salinité).

<sup>2</sup> Bien que la bouée dérivante soit équipée de courantomètres, aucune donnée n'a pu être obtenue

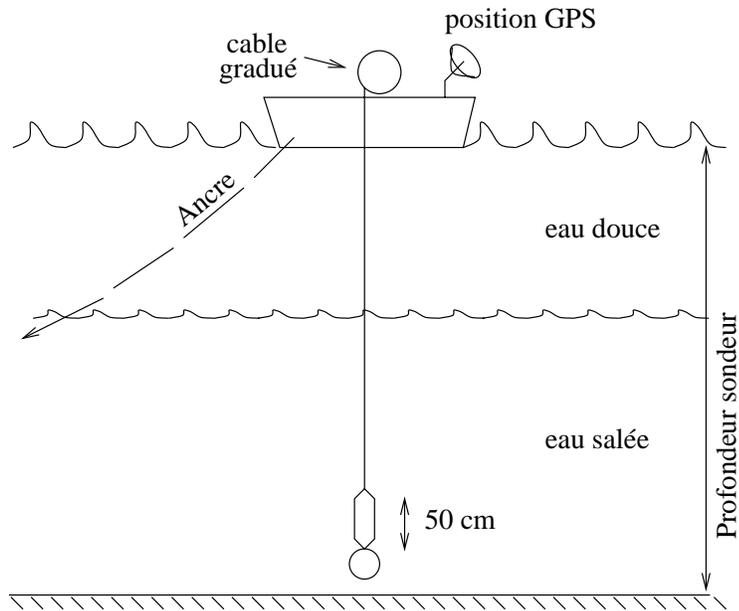


FIG. 2.2 – Prélèvement dans le chenal du Rhône

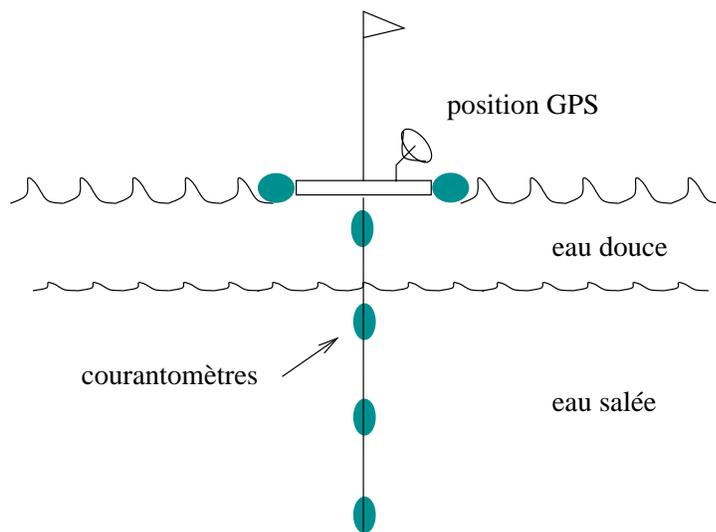


FIG. 2.3 – Bouée dérivante pour prélèvement "Lagrangien"

## 2.2 Mesures en laboratoire

### 2.2.1 Caractérisation des échantillons

#### 2.2.1.1 Les échantillons du Rhône

Pour les débits faible et moyen, la charge en matière en suspension (MES) est mesurée par filtration en laboratoire à  $0.45 \mu m$  (filtres Millipore type HVLP) d'échantillons d'eau de 1 litre conservés à  $4^\circ C$  en bouteille de verre brun. En période de crue, la filtration est effectuée juste après le prélèvement sur filtre de  $0.7 \mu m$  (Whatman en fibre de verre). Une partie des échantillons filtrés a été utilisée pour effectuer des diagrammes de diffraction des rayons X afin de déterminer qualitativement la minéralogie de la MES.

#### 2.2.1.2 L'Illite

De l'argile issue d'un gisement du Puy en Velay est utilisée pour reconstituer une minéralogie modèle. Cette argile est concassée puis dispersée dans de l'eau ultra pure. Après 4 heures d'agitation, elle est mise à décanter pendant 1 heure. Le décantat essentiellement constitué de sable est éliminé. Le surnageant est mélangé à une solution de  $NaCl$  afin d'obtenir une concentration finale de  $0.5 mol.l^{-1}$ . Cette solution est agitée pendant 24 heures. Elle est ensuite mise à décanter. L'argile agrégée par le sel décante rapidement. Le surnageant est éliminé et le décantat est diluée avec de l'eau ultra pure. Après une nouvelle agitation de 24 heures, la solution est centrifugée pendant 1 heure à  $18^\circ C$  à 12000 tours par minute (centrifugeuse Sorval type ultrapro). Cette opération de lavage suivie d'une centrifugation est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace de chlorure dans le surnageant. Pour tester l'absence de chlorure dans le surnageant, on vérifie qu'il n'y a pas formation d'un précipité blanc après réaction avec du nitrate d'argent. Le culot de centrifugation après le dernier lavage est récupéré puis lyophilisé. Le matériel une fois séché est caractérisé par diffraction des rayons X sur des poudres et sur des lames orientées. Les Illites étant des argiles non gonflantes, les lames orientées sont aussi mises en présence d'une atmosphère saturée en glycol pendant 24 heures puis analysées à nouveau pour vérifier l'absence de variation de la distance 001.

#### 2.2.1.3 La Smectite

Une Smectite de la société COPAR a aussi été préparée suivant le même protocole que celui utilisé pour l'Illite. Suite aux lavages, le culot de centrifugation est constitué de deux phases distinctes. La phase située sur le sommet du culot présente l'aspect d'un gel mielleux translucide. Cette phase fait place progressivement à une phase opaque plus claire et plus compacte en fond de culot. Les deux extrémités du culot sont récoltées séparément, la partie transitoire est aussi récupérée à part. La Smectite est caractérisée par diffraction des rayons X suivant les mêmes procédés que ceux utilisés pour l'Illite.

## 2.2.2 Méthodes de caractérisation des agrégats

### 2.2.2.1 Comptage de particules

L'appareil utilisé est un compteur Hiac/Royco de laboratoire composé d'un détecteur HRLD-400HC, d'un corrélateur et d'un échantillonneur à seringue. L'acquisition des données se fait à partir du logiciel PDAS (Particule Distribution Analysis Software version 2.2). Le détecteur est calibré pour mesurer des tailles dans la gamme : 2-400  $\mu m$  répartie sur 32 canaux de taille. La limite de concentration acceptable est de 18000 particules/ml. Le comptage s'effectue sur un volume de 7 ml, dont 2 ml de rinçage. Le débit de pompage de l'échantillon est constant (20 ml/minute). Le liquide échantillonné passe à l'intérieur du détecteur dans une microcellule calibrée. Cette cellule est traversée par un faisceau laser (Diode laser de 5mW, 633.4 nm) d'intensité très stable. L'intensité émise par cette diode laser est mesurée par une photodiode. La présence de particules provoque une diminution de l'intensité de la lumière laser enregistrée par la photodiode, générant ainsi un pulse électrique pour chaque particule. Ces pulses sont inversement proportionnels en amplitude à l'intensité de la lumière réceptionnée, qui est elle-même reliée à la surface projetée de la particule. Une courbe de calibration relie la taille des particules à l'intensité des pulses électriques. Dans la limite de concentration admise, chaque pulse correspond au passage d'une unique particule. Ceci permet d'effectuer le comptage. Finalement, le type de données acquises est un nombre de particules par millilitre pour un diamètre donné. Comme ce type de fonctionnement nécessite que les particules passent individuellement dans la cellule de mesure, il limite l'utilisation du comptage de particules à des eaux très peu chargées. En pratique, lors des deux premières campagnes, les eaux étaient suffisamment peu chargées pour pouvoir directement être analysées. Par contre, en période de crue, la charge particulaire était plus forte. Il a fallu diluer les échantillons avec de l'eau du Rhône préalablement filtrée à 0.7  $\mu m$ . Un comptage de particules est effectué à la fois sur l'eau filtrée et sur l'eau diluée.

### 2.2.2.2 Granulométrie laser

Un granulomètre laser est utilisé pour les cinétiques de croissance en laboratoire. Le principe de fonctionnement est brièvement décrit au chapitre III.2.

### 2.2.2.3 Microscopie optique

Parmi les échantillons collectés sur le Rhône, certains, une fois ramenés au laboratoire, ont été observés par microscopie optique en lumière transmise (microscope Leica DMRXP, équipé du système d'acquisition vidéo et de traitement d'image Leica QUIPS). Des lames spéciales à cavité lenticulaire ont été utilisées afin de ne pas écraser les agrégats.

## 2.2.3 Expériences d'agrégation

Différentes expériences ont été réalisées afin d'appréhender l'influence de l'augmentation de la salinité sur plusieurs échantillons en contrôlant certains paramètres. On a bien sûr réalisé des cinétiques d'agrégation de la MES du Rhône en mélangeant

de l'eau du Rhône avec de l'eau de mer. Mais on a aussi étudié le comportement de phases argileuses : l'Illite et la Smectite.

### 2.2.3.1 Agrégation de la matière en suspension d'eaux naturelles

#### 2.2.3.1.1 Eaux faiblement chargées

L'eau du Rhône prélevée lors des deux premières campagnes de mesures est peu chargée en matière en suspension ( $<30 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Cette faible charge particulière ne permet pas d'utiliser le granulomètre laser, en revanche elle convient au comptage de particules. Le protocole expérimental consiste à mélanger 50 ml d'eau du Rhône brute (EdRb) à 50-V ml d'eau du Rhône centrifugée (EdRc), où V est le volume d'eau de mer centrifugée (EdMc) ajouté à la solution (cf. tableau 2.1).

TAB. 2.1 – *Expériences réalisées sur les eaux du Rhône peu chargées (campagnes à faible et moyen débits)*

Numéro	Vitesse d'agitation	Volume EdRb (ml)	Volume EdRc (ml)	Volume EdMc (ml)	Salinité ( $g.l^{-1}$ )	N(0) ( $part.ml^{-1}$ )
Rhône0	7	50	50	0	0	18670
Rhône1	7	50	45	5	1.9	17783
Rhône2	7	50	40	10	3.8	16659
Rhône3	7	50	40	10	3.8	18686
Rhône4	7	50	35	15	5	17639
Rhône5	7	50	30	20	7.6	17346
Rhône6	7	50	20	30	11.4	17100
Rhône8	7	50	0	50	19	18145
Rhône9	9	50	50	0	0	17608
Rhône10	9	50	45	5	1.9	18394
Rhône11	9	50	0	50	19	16723
Rhône12	9	50	45	5	1.9	16928

Cette centrifugation (14 heures, à 18 ° C et à 18000 tours/min.) permet de s'affranchir d'un apport supplémentaire de particules. Ainsi, on travaille toujours avec la même concentration initiale en particules ( $N(0) = 17600 (\pm 700 \text{ part.ml}^{-1})$ ) provenant uniquement de l'eau naturelle à étudier. Une agitation par barreau magnétique permet d'éviter que les agrégats formés ne décantent.

#### 2.2.3.2 Eaux fortement chargées

Un prélèvement effectué le 8/11/97 à Arles à un débit d'environ  $2000 \text{ m}^3.s^{-1}$  juste après une forte crue de débit maximal  $3500 \text{ m}^3.s^{-1}$ , a permis de récolter une eau très chargée en matière en suspension ( $1151 \text{ mg.l}^{-1} \pm 16 \text{ mg.l}^{-1}$ ). La forte concentration en particules ne permet pas d'utiliser le comptage de particules. Par contre, elle est suffisante pour une analyse par granulométrie laser. Le protocole expérimental consiste à rajouter lentement une solution de 250 ml de NaCl à  $40 \text{ g.l}^{-1}$  à une solution d'eau du Rhône de même volume. La salinité finale est donc de  $20 \text{ g.l}^{-1}$ .

L'expérience est effectuée à deux reprises. Dans le premier cas, l'eau du Rhône est utilisée directement. Dans le deuxième cas, on utilise de l'eau ayant décanté 2h30. La concentration en MES dans le cas de la deuxième expérience est de  $480 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pendant le mélange, l'évolution de la taille des particules est mesurée à intervalles réguliers.

## 2.2.4 Agrégation des particules d'une eau à minéralogie reconstituée

### 2.2.4.1 Illite

Les particules d'Illite sont agrégées selon deux protocoles distincts.

- Le premier protocole vise à déterminer la Concentration Critique de Coagulation<sup>3</sup> des argiles. Cette expérience est réalisée avec du  $NaCl$  d'une part et du  $CaCl_2$  d'autre part. Il s'agit, dans les mêmes conditions de concentration particulaire et d'agitation, de suivre l'évolution temporelle de la taille des particules pour des forces ioniques croissantes. A partir d'une certaine quantité d'électrolyte ajoutée, l'agrégation des particules n'est plus limitée par les forces électrostatiques de répulsion, la vitesse initiale de croissance des agrégats ne dépend plus de la force ionique. La concentration d'électrolyte correspondante est la CCC. Les concentrations de  $NaCl$  et  $CaCl_2$  utilisées sont présentées dans le tableau 2.2.
- Le second protocole consiste à mélanger 250 ml d'une solution d'Illite de  $480 \text{ mg.l}^{-1}$  avec un volume égal d'une solution de  $NaCl$  de  $40 \text{ g.l}^{-1}$  suivant le même protocole que les eaux naturelles fortement chargées et décantées (cf. chapitre 2.2.3.2).

TAB. 2.2 – Concentration en  $NaCl$  et  $CaCl_2$  utilisées pour déterminer la CCC de l'Illite.

	Concentration en $\text{mol.l}^{-1}$					
$NaCl$	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2.75 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$CaCl_2$	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

### 2.2.4.2 Smectite

Les Smectites ont été agrégées selon le même protocole que les eaux naturelles chargées à une concentration de  $480 \text{ mg/l}$  (cf. chapitre 2.2.3.2).

---

3. noté ccc.

# Chapitre 3

## Résultats

### 3.1 Les campagnes de terrain

#### 3.1.1 Débits et conditions de mélange

Durant les campagnes de terrain, on a pu observer trois régimes hydrodynamiques contrastés. Une période d'étiage en Avril 1997, un période de débit moyen en Mai 1997 et une petite crue en Avril 1998. Les débits moyens journaliers<sup>1</sup> pour les trois campagnes sont présentés en annexe (cf. annexe B.2 p:305, B.19 p:320 et B.35 p:335). On constate pour les trois campagnes une remontée d'eau salée dans le lit du fleuve. D'une manière générale, l'eau salée remonte d'autant plus en amont de l'embouchure que le débit du Rhône est faible. Ainsi, on trouve les premières traces de sel en fond de fleuve à 15, 5 et 1 *km* de l'embouchure respectivement pour les campagnes de Avril 1997, Mai 1997 et Avril 1998.

##### 3.1.1.1 Avril 1997

Lors de la première campagne de terrain, le débit moyen est de  $485 \pm 150 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il décroît lentement de  $700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (cf. annexe B.2 p:305). Dans ces conditions, l'eau salée remonte environ 15 *km* en amont de l'embouchure du Rhône jusqu'à la barge de Barcarin. La figure 3.1 montre la position de l'isohaline 20  $g \cdot l^{-1}$  ainsi que l'épaisseur de l'interface. L'épaisseur de l'interface est arbitrairement définie comme la distance verticale entre les isohalines 10 et 30  $g \cdot l^{-1}$  dont les hauteurs respectives sont notées par un trait horizontal. La profondeur en chaque point de prélèvement est aussi présentée sur la figure 3.1. Dans les conditions d'étiage d'Avril 1997, on constate que la couche d'eau salée a très rapidement une épaisseur importante. On trouve l'isohaline 20  $g \cdot l^{-1}$  à 5.5 *m* sous la surface quelques centaines de mètres après que l'on ait trouvé les premières traces de sel en fond de fleuve. Ensuite, on constate deux phénomènes importants :

- l'interface se rapproche de la surface,
- la tranche d'eau de surface voit sa salinité augmenter lentement.

La salinité de la tranche d'eau de surface est déjà de plus de 1  $g \cdot l^{-1}$  deux kilomètres en amont de port St Louis et elle est de 11  $g \cdot l^{-1}$  à la bouée Roustan.

---

1. Données fournies par la Compagnie Nationale du Rhône (CNR)

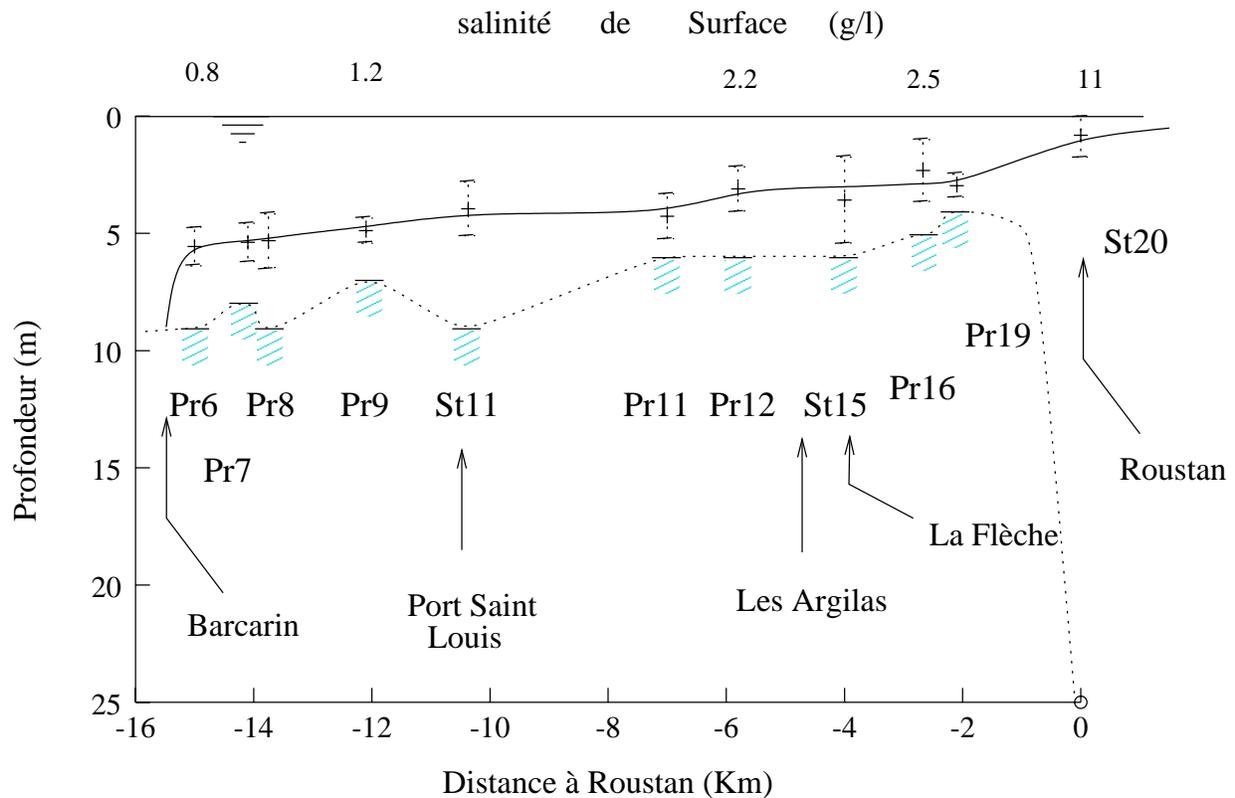


FIG. 3.1 – Campagne d’Avril 1997 ( $\sim 500\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Position de l’isohaline 20 g/l et épaisseur de la couche d’eau de salinité comprise entre 10 et 30 g.l<sup>-1</sup>. Trait plein : isohaline 20 g.l<sup>-1</sup>, trait pointillé : profondeur estimée à partir des points de mesures.

### 3.1.1.2 Mai 1997

En Mai 1997, le débit est assez stable autour de  $1370 \pm 100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (cf. annexe B.19 p:320). Le coin salé ne remonte que d’environ 5 km en amont de l’embouchure du fleuve. D’autre part, il n’a pas la même allure que dans le cas du débit faible. En effet, l’interface se rapproche plus progressivement de la surface. La figure 3.2 montre la position de l’isohaline 20 g.l<sup>-1</sup> ainsi que la profondeur et l’épaisseur de l’interface selon le même mode de représentation que la figure 3.1.

Il est intéressant de noter la très forte épaisseur de l’interface aux points de prélèvement St15 et Pr12. Dans cette zone, le profil de vitesse de surface était très dissymétrique entre les deux rives du fleuve. Les prélèvements ont été effectués dans la zone de plus forte vitesse de la tranche d’eau de surface. La salinité de surface augmente plus vite que dans le cas des faibles débits. En effet, au niveau du point de l’embouchure du fleuve, la salinité de surface est de 0.5 g.l<sup>-1</sup>. Elle augmente ensuite rapidement pour atteindre 2.3 g.l<sup>-1</sup> à la bouée Roustan.

### 3.1.1.3 Avril 1998

En Avril 1998, les conditions météorologiques ont été mauvaises avec plusieurs coups de vent violents notamment les 16 et 17 Avril 1998. Ces deux mêmes jours de

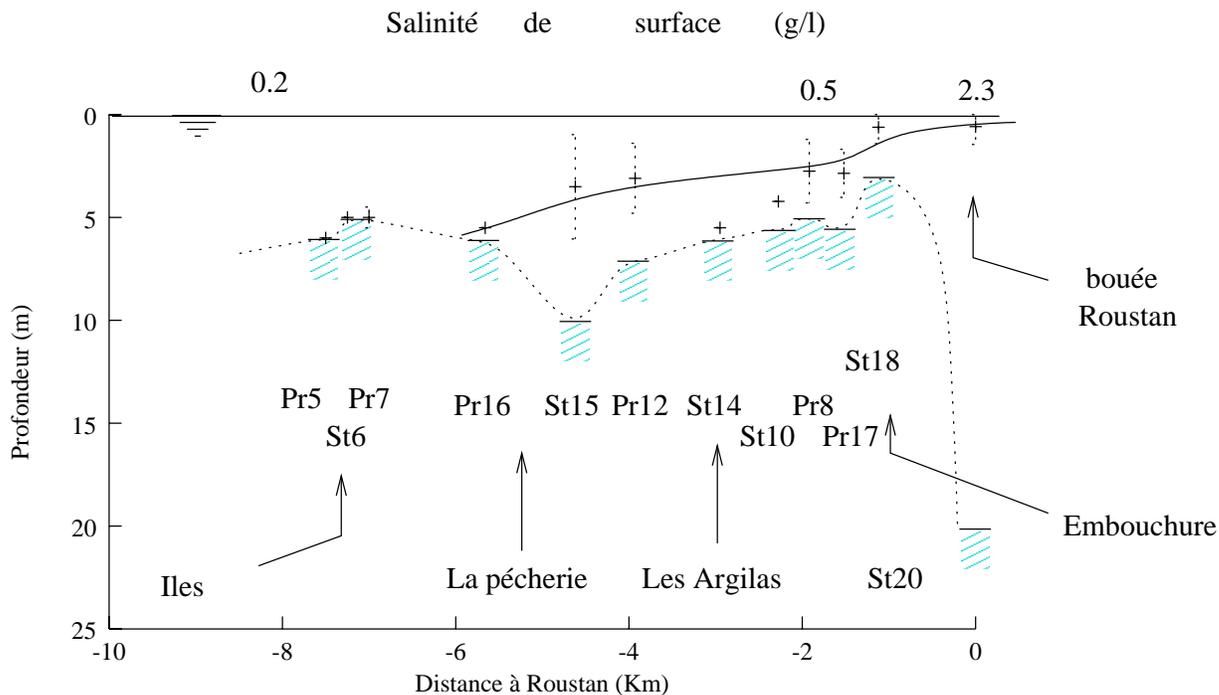


FIG. 3.2 – Campagne de Mai 1997 ( $\sim 1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Position de l'isohaline 20 g/l et épaisseur de la couche d'eau de salinité comprise entre 10 et 30 g.l<sup>-1</sup>. Trait plein : isohaline 20 g.l<sup>-1</sup>, trait pointillé : profondeur estimée à partir des points de mesures.

fortes pluies ont brutalement augmenté le débit du Rhône<sup>2</sup> de 1500 à presque 3000  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le point de prélèvement Pr0 constitue le seul prélèvement effectué avant la crue. On trouve à la bouée Roustan une salinité de surface de environ 1.8 g.l<sup>-1</sup> pour un débit de 1500  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est proche de ce qui est observé en Mai 1997 dans des conditions similaires. Par contre, après la crue, la salinité de surface à Roustan chute à environ 0.5 g.l<sup>-1</sup>. Le coin salé est repoussé au large et sa position n'a été repérée que pour des conditions d'après crue, soit  $2500 \pm 150 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . La figure 3.3 montre la position de l'isohaline 20 g.l<sup>-1</sup> ainsi que l'épaisseur de la couche d'eau comprise entre 10 et 30 g.l<sup>-1</sup>. Au niveau de la station St14, le coin salé semble interrompu. En fait, dans cette zone de haut fond, la profondeur est très variable. Par exemple, les stations St13, St7 et St9 se situent au même niveau de l'embouchure et leur profondeur varie de 3 à 4 m comme le montre le trait pointillé sur la figure 3.3. La profondeur de 4 m, figurée sur le schéma, est celle de la station St9 alors que les stations St7 et St13 ont la même profondeur que la station St14, c'est à dire 3 m. Dans cette zone, il est probable que des chenaux se creusent. Par ces chenaux, l'eau salée peut alimenter le lit du fleuve.

Les premières traces de sel sont trouvées au fond du fleuve au niveau des points de prélèvements St1, St4 et St8 à la position nommée "la flèche". Cette position a été échantillonnée le 18, 19 et 20 Avril 1998 afin de vérifier les variations de la remontée de sel. La figure 3.4 montre les profils de salinité de "la flèche". La forme du profil de salinité change légèrement entre les trois jours, mais il ne semble pas y avoir de

2. 3000  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  correspond quasiment au débit d'une crue de fréquence annuelle ( $3500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )



variations très nettes de la position du coin salé.

### 3.1.2 Évolution de la MES

Les concentrations en MES ont été échantillonnées en surface et au fond de chaque station lors des deux premières campagnes de 1997 (faible et moyen débits). En Avril 1998 (période de crue), les profils de MES sont réalisés aux mêmes profondeurs que pour les mesures de salinité et de comptage de particules. Le tableau 3.1 montre les valeurs de MES pour quelques stations en surface et au fond du fleuve. La concentration moyenne de matière en suspension en surface est de  $9 \pm 0.5 \text{ mg.l}^{-1}$  en Avril 1997 et de  $10 \pm 1.3 \text{ mg.l}^{-1}$  en Mai 1997. Au fond du fleuve, il y a une différence plus nette entre les deux campagnes de 1997. En effet, on trouve significativement plus de matière dans le cas des débits moyens avec  $20 \pm 9 \text{ mg.l}^{-1}$  contre  $12 \pm 8 \text{ mg.l}^{-1}$  lorsque le débit est faible. La situation rencontrée en période de crue est très différente. En effet, la concentration moyenne de surface avant l'embouchure est de  $70 \pm 20 \text{ mg.l}^{-1}$ . La concentration des MES est très variable d'un point de prélèvement à un autre. On constate aussi une augmentation significative des MES au niveau du coin salé à "la flèche" et au niveau de l'embouchure. Les MES atteignent à ce niveau des valeurs allant jusqu'à  $200 \text{ mg.l}^{-1}$  au fond du fleuve. Le schéma 3.5 montre les isoconcentrations moyennes de MES pour l'ensemble des prélèvements effectués en période de crue (Avril 1998).

TAB. 3.1 – Concentration en MES en surface et au fond pour les trois campagnes de terrain.

Campagne d'Avril 1997 MES ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	A97St4		A97St10		A97St13		A97St15		A97St20	
	surf.†	fond†	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond
	9.5	10.6	9.6	6.4	9.7	6.3	8.4	14.2	8.8	29.4
Campagne de Mai 1997 MES ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	M97St10		M97St14		M97St15		M97St18		M97St20	
	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond
	8.8	30.8	11.8	24.3	9.5	29.7	8.3	9.8	10.1	14.8
Campagne d'Avril 1998 MES ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	A98St1		A98St16		A98St14		A98St12		A98St5	
	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond	surf.	fond
	62	100	56	92	26	53	22	85	—	69

† : On entend par surface un prélèvement effectué  $0.5 \text{ m}$  sous la surface.  
et fond correspond à un prélèvement  $0.5 \text{ m}$  au dessus du fond du fleuve.

### 3.1.3 Évolution des distributions de tailles de particules

Afin d'établir s'il y a un effet important de l'agrégation des particules sur le dépôt au niveau de l'embouchure, on mesure, tout au long de la zone de mélange, les tailles de particules. On présente au chapitre 3.1.3.1 les distributions de tailles mesurées dans le fleuve avant le début du mélange puis leur évolution en surface le long du gradient de salinité au chapitre 3.1.3.2. Au chapitre 3.1.3.3, on montre la distribution des concentrations des différentes tailles de particules sur toute la zone de mélange telle qu'elle a été observée lors des trois campagnes.

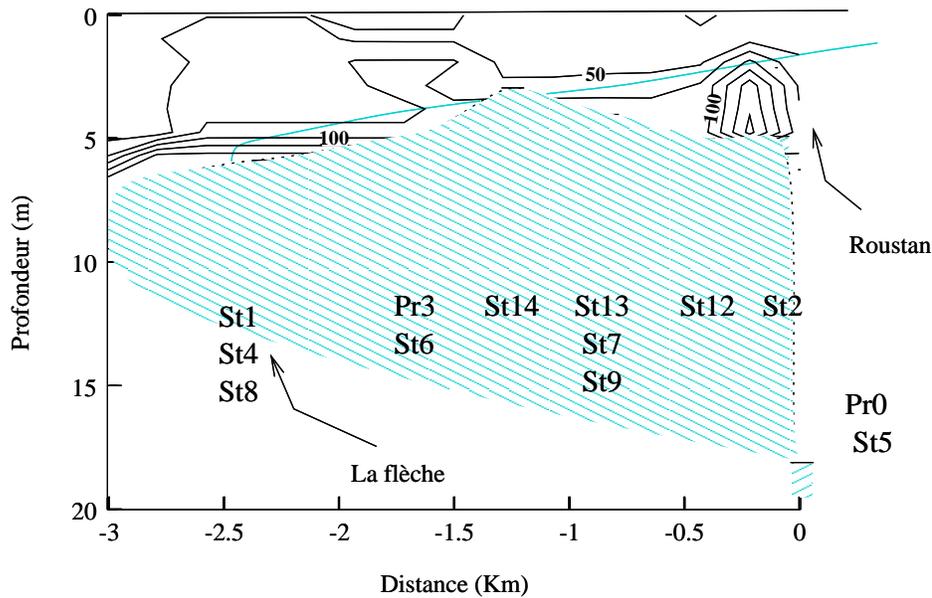


FIG. 3.5 – Carte de répartition des concentrations de MES dans la zone de mélange en Avril 1998. La zone hachurée correspond au fond.

### 3.1.3.1 Distribution de tailles dans l'eau douce

Les distributions en nombre de tailles de particules dans l'eau du fleuve pour les trois campagnes sont représentées sur la figure 3.6. Pour les deux premières campagnes, les distributions sont similaires en amplitude. Par contre, elles ont une forme très différente dans les petites tailles. En effet, lors de la campagne à débit moyen (Mai 1997), les concentrations en nombre de particules par millilitre décroissent avec la taille alors que pour la campagne à faible débit (Avril 1997), on trouve un maximum pour les particules de 10 à 50  $\mu m$ .

Lors de la campagne d'Avril 1998, l'allure de la distribution de taille est similaire à celle de Mai 1997. Toutefois, les concentrations sont plus fortes d'environ un ordre de grandeur. Cette augmentation de concentration en particules est du même ordre que celle de la concentration en MES. On a observé à chaque campagne un nombre significatif de particules de grandes tailles. En effet, les tailles moyennes des distributions volumiques sont de plus de 50  $\mu m$  de diamètre. De plus, des observations en microscopie optique ont été effectuées sur des échantillons prélevés lors des campagnes de faible et de moyen débits. Elles montrent la présence de gros agrégats dans les eaux du fleuve. La photographie 3.7 montre un agrégat d'environ 150  $\mu m$  observé en aval d'Arles sur un prélèvement effectué en Mai 1997. Il apparaît très hétérogène et on y distingue un morceau d'algue montrée par la flèche.

### 3.1.3.2 Évolution en surface

Il est plus aisé d'échantillonner finement la tranche d'eau de surface plutôt que d'observer l'ensemble de la hauteur d'eau. Même si ce type de mesure est partiel, il permet d'obtenir une idée de l'influence de l'augmentation de salinité sur les distributions en nombre de tailles de particules. De tels profils ont été effectués lors des

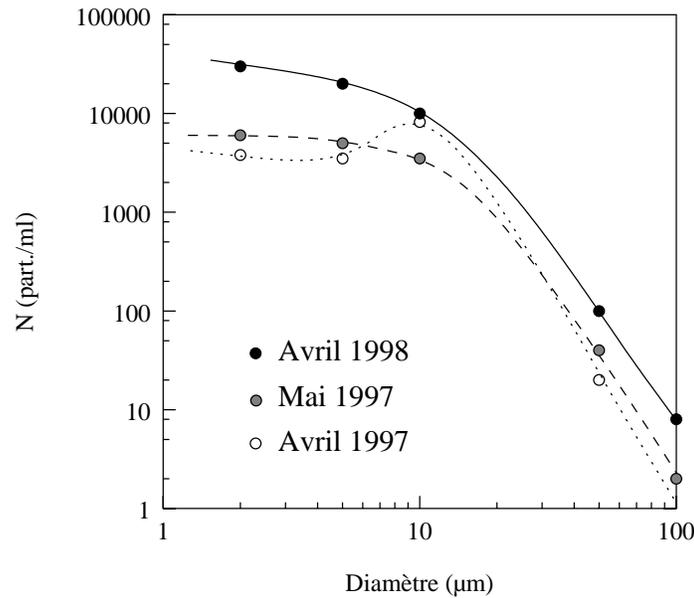


FIG. 3.6 – *Distribution de tailles de particules dans l'eau du Rhône pour les trois campagnes de mesure.*

campagnes de débit moyen (Mai 1997) et de crue (Avril 1998). Ils sont présentés en annexe<sup>3</sup>. En période d'étiage (Avril 1997), aucun profil horizontal de mesure de tailles de particules n'a été effectué, mais l'annexe B.3 (p:306) montre l'ensemble des mesures de surfaces effectuées tout au long de la campagne. Sur cette figure on constate que les distributions de tailles de particules mesurées à Arles et à Port Saint Louis sont très similaires. Par contre, à environ 5 km de la bouée Roustan, les distributions de tailles changent. En effet, les particules de 10 à 50 μm montrent une décroissance de 8000 à 6000 *part.ml*<sup>-1</sup>. Dans le même temps, les particules de 2 à 5 μm ont une concentration qui augmente de 4000 à 6000 *part.ml*<sup>-1</sup>. Les particules de 5 à 10 μm ont une concentration qui reste à peu près constante.

Les deux profils horizontaux réalisés à débit moyen (campagne de Mai 1997) (cf. annexe B.20 p:321 et B.21 p:322) montrent une tendance similaire. On constate en effet que la distribution de taille de particule change environ 5 km en amont de la bouée Roustan. Ces changements sont très similaires au cas des faibles débits d'Avril 1997. En effet, les particules de petites tailles ont une concentration qui augmente de 4000 à plus de 7000 *part.ml*<sup>-1</sup>. Les particules de 5 à 10 μm ont une concentration quasi constante. Cette dernière augmente légèrement lors du premier profil (annexe B.20 p:321) et diminue lors du deuxième profil (annexe B.21 p:322). La concentration en particules de plus grandes tailles diminue comme en période d'étiage (Avril 1997). On constate sur le profil du 14 mai (cf. annexe B.20 p:321), au niveau de la zone de haut fond de l'embouchure, une baisse des concentrations de particules de 2 à 5 μm en même temps qu'une hausse des concentrations de toutes les autres classes de taille de particule de 5 à 100 μm. Ce phénomène n'est pas reproduit sur le profil du 16 Mai 1997 qui montre une évolution constante des concentrations de chaque classe de taille (annexe B.21 p:322).

3. Annexes B.20 p:321, B.37 p:322, B.36 p:335 et B.37 p:336

FIG. 3.7 – Photographie d'un agrégat prélevé en aval d'Arles en Mai 1997

Sur la figure 3.8 sont regroupées l'ensemble des mesures de taille de particule de surface pour les trois campagnes. À la fois les mesures faites à l'occasion des profils horizontaux et les points de surface des stations de prélèvement vertical. Les évolutions sont suivies au travers de la valeur  $N/N_0$  qui est le rapport de la concentration en surface sur la concentration de référence de l'eau du Rhône en amont de la zone de mélange. Les valeurs retenues comme référence pour les trois campagnes sont présentées sur la figure 3.6 et le tableau 3.2.

TAB. 3.2 – distribution de tailles dans l'eau du fleuve en amont de la zone de mélange.

Campagne d'Avril 1997	$\mu m$ $part.ml^{-1}$	2 à 5	5 à 10	10 à 50	50 à 100	100 à 200
		3800	3500	8200	20	0.5
Campagne de Mai 1997	$\mu m$ $part.ml^{-1}$	2 à 5	5 à 10	10 à 50	50 à 100	100 à 200
		6000	5000	3500	40	2
Campagne d'Avril 1998	$\mu m$ $part.ml^{-1}$	2 à 5	5 à 10	10 à 50	50 à 100	100 à 200
		30000	20000	10000	100	8

On constate tout d'abord que la zone de haut fond au niveau de l'embouchure est le siège de fortes fluctuations des concentrations pour toutes les classes de tailles de particules. C'est toujours à environ 2 km de la bouée Roustan qu'elle se situe. Si les fluctuations ont lieu au même niveau de l'estuaire pour toutes les campagnes, leurs amplitudes changent. En effet, les fluctuations semblent d'autant plus fortes que le débit est fort. En période de crue (Avril 1998) notamment, les fluctuations sont très fortes.

Il y a une tendance différente d'évolution de la concentration de surface le long de

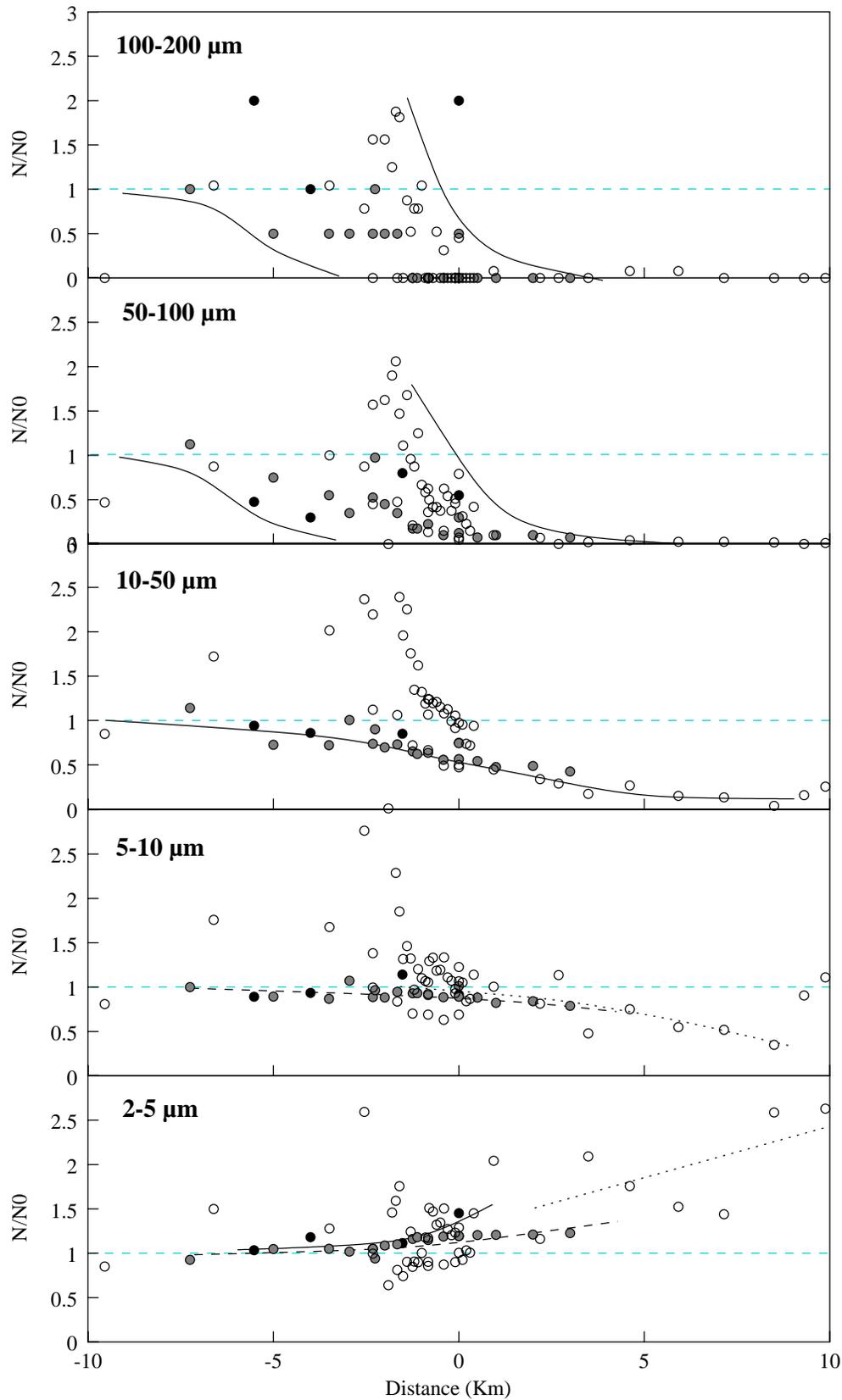


FIG. 3.8 – Évolution du rapport du nombre de particules  $N$  sur le nombre de particules en amont de la zone de mélange  $N_0$  pour les différentes classes de particules. Cercle noir : campagne d'Avril 1997, cerce gris : campagne de Mai 1997, cercle blanc : campagne d'Avril 1998.

la zone de mélange pour les particules inférieures à  $5 \mu m$  et pour les particules plus grosses. En effet, la concentration des particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre semblent augmenter après l'embouchure. Dans le cas de la campagne d'Avril 1998, on trouve de très fortes fluctuations après la bouée Roustan, mais la tendance générale semble aussi être une augmentation des concentrations. En revanche, les particules plus grosses ont toutes une concentration qui baisse après la bouée Roustan. La décroissance des concentrations en fonction de la distance paraît d'autant plus rapide que les particules sont grosses et l'évolution de  $N/N_0$  ne semble dépendre que de la distance. Les deux derniers points mesurés lors de la campagne d'Avril 1998 sont à remarquer. En effet, ils montrent une augmentation nette des concentrations des particules de 2 à  $50 \mu m$ . Dans le cas des particules de 5 à  $10 \mu m$ , cette augmentation ramène la valeur de  $N/N_0$  à 1. Dans le cas des très grosses particules, l'évolution des concentrations est beaucoup plus chaotique. Globalement, si on trouve quelques grosses particules dans le fleuve et au niveau de l'embouchure, leur concentration décroît ensuite très rapidement avec la distance. À la bouée Roustan, on ne trouve plus qu'environ la moitié des particules de 50 à  $100 \mu m$  et un quart des particules de 100 à  $200 \mu m$  de diamètre en surface.

### 3.1.3.3 Evolution générale

#### 3.1.3.3.1 Avril 1997 ( $\sim 500 m^3.s^{-1}$ )

Les figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12 montrent les cartes de répartition dans la zone de mélange des particules de 2 à 5, 5 à 10, 10 à 50 et 50 à  $100 \mu m$  de diamètre respectivement.

→ de 2 à  $5 \mu m$

Les particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre ont une concentration de  $4000 part.ml^{-1}$  en amont du coin salé. On constate bien, comme on l'observe pour les prélèvements de surface, que leur concentration augmente tout au long de la zone de mélange pour atteindre  $6000 part.ml^{-1}$  au niveau de la bouée Roustan. Par contre, la tendance d'évolution est inversée pour la couche d'eau salée. En effet, la concentration de particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre est de  $5000 part.ml^{-1}$  au niveau de l'embouchure et elle augmente pour atteindre une valeur de plus de  $7000 part.ml^{-1}$  dans la partie la plus en amont du coin salé.

→ de 5 à  $10 \mu m$

La concentration des particules de 5 à  $10 \mu m$  de diamètre évolue peu. Elle reste aux alentours de  $3500 part.ml^{-1}$  tout au long de la zone de mélange. Par contre, la couche d'eau salée est plus concentrée en particules de 5 à  $10 \mu m$  de diamètre avec une concentration de plus de  $4500 part.ml^{-1}$ , ainsi qu'une zone de forte concentration près du fond au niveau de l'embouchure. Sur la carte, cette zone de forte concentration semble ne pas se prolonger vers l'aval. Mais il s'agit sans doute d'un problème de représentation. En effet, au niveau de la bouée Roustan, on trouve aussi une forte concentration de particules de 5 à  $10 \mu m$  de diamètre près du fond. Il est probable que la zone de forte concentration de l'embouchure soit continue jusqu'à la bouée Roustan comme l'indique la flèche sur la figure 3.10.

→ de 10 à  $50 \mu m$

Les particules de 10 à  $50 \mu m$  de diamètre sont fortement concentrées dans la couche d'eau de surface avec une concentration initiale de plus de  $8000 part.ml^{-1}$ . Cette

concentration de surface diminue le long de la zone de mélange et n'est plus que de  $6000 \text{ part.ml}^{-1}$  au niveau de la bouée Roustan. La couche d'eau salée, quant à elle, contient moins de particules de  $10$  à  $50 \mu\text{m}$  de diamètre. Leur concentration est d'environ  $3000 \text{ part.ml}^{-1}$  dans la zone en amont du coin salé et celle-ci augmente en allant vers l'embouchure pour atteindre plus de  $6000 \text{ part.ml}^{-1}$  dans la zone de haut fond. De même que pour les particules de  $5$  à  $10 \mu\text{m}$  de diamètre, il est probable que la zone de forte concentration observée près du fond à l'embouchure se poursuive jusqu'à la bouée Roustan. On y trouve en effet une concentration d'environ  $7000 \text{ part.ml}^{-1}$  de  $10$  à  $50 \mu\text{m}$  de diamètre au niveau du fond.

→ de  $50$  à  $100 \mu\text{m}$

Les très grosses particules voient leur concentration diminuer depuis l'amont vers l'aval. Comme pour les particules de  $10$  à  $50 \mu\text{m}$  de diamètre, les particules de  $50$  à  $100 \mu\text{m}$  sont moins concentrées dans la couche d'eau salée que dans la couche d'eau douce. On retrouve aussi à la bouée Roustan une forte concentration de grosses particules près du fond. Mais l'existence d'une zone de forte concentration près du fond depuis l'embouchure semble moins évidente pour cette classe de taille.

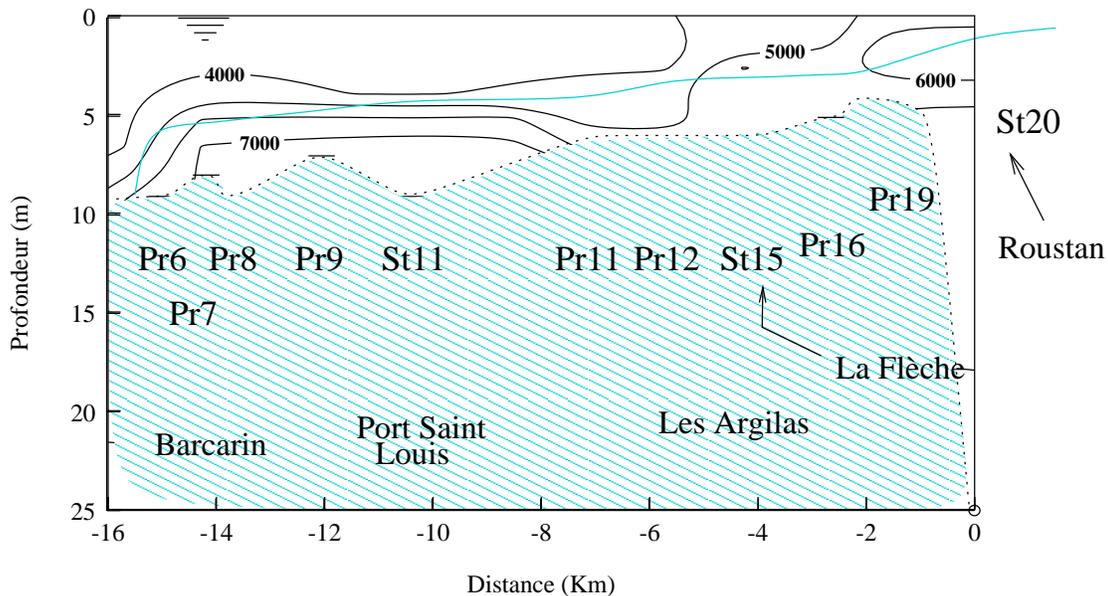


FIG. 3.9 – Carte de répartition des particules de  $2$  à  $5 \mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997.

### 3.1.3.3.2 Mai 1997 ( $\sim 1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Les cartes de répartition dans la zone de mélange des particules de  $2$  à  $5$ ,  $5$  à  $10$ ,  $10$  à  $50$  et  $50$  à  $100 \mu\text{m}$  de diamètre sont présentées sur les figures 3.13, 3.14, 3.15 et 3.16 respectivement.

→ de  $2$  à  $5 \mu\text{m}$

Lors de la campagne de Mai 1997, les concentrations en petites particules de  $2$  à  $5 \mu\text{m}$  de diamètre augmentent de l'amont vers l'aval. On passe en effet d'environ  $5000 \text{ part.ml}^{-1}$  à plus de  $7000 \text{ part.ml}^{-1}$  en surface à la bouée Roustan. Contrairement au cas des faibles débits, le coin salé est moins concentré en particules fines que la

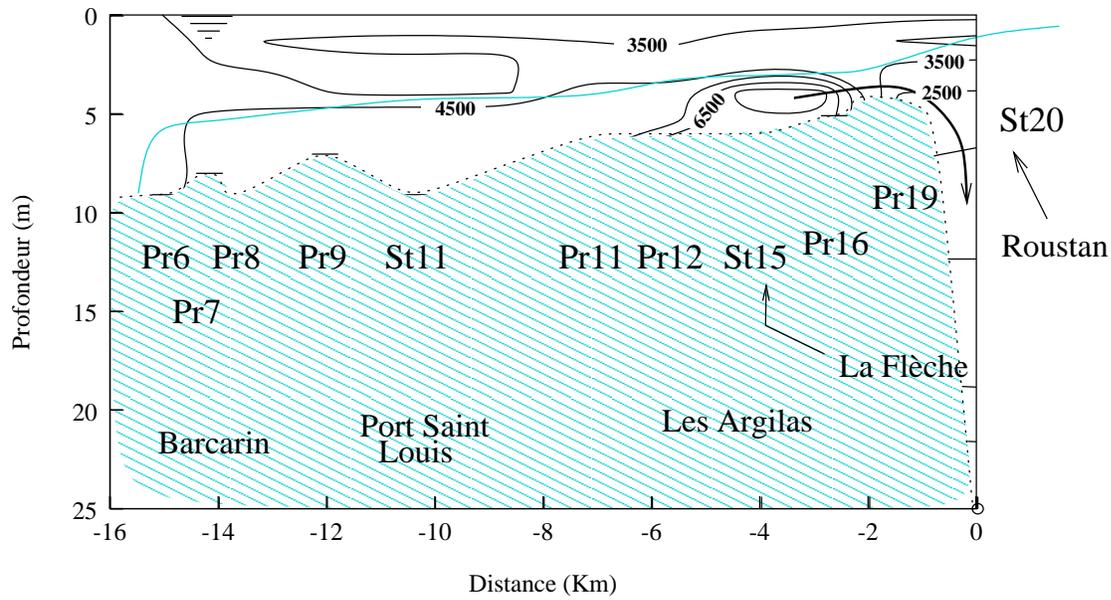


FIG. 3.10 – Carte de répartition des particules de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997.

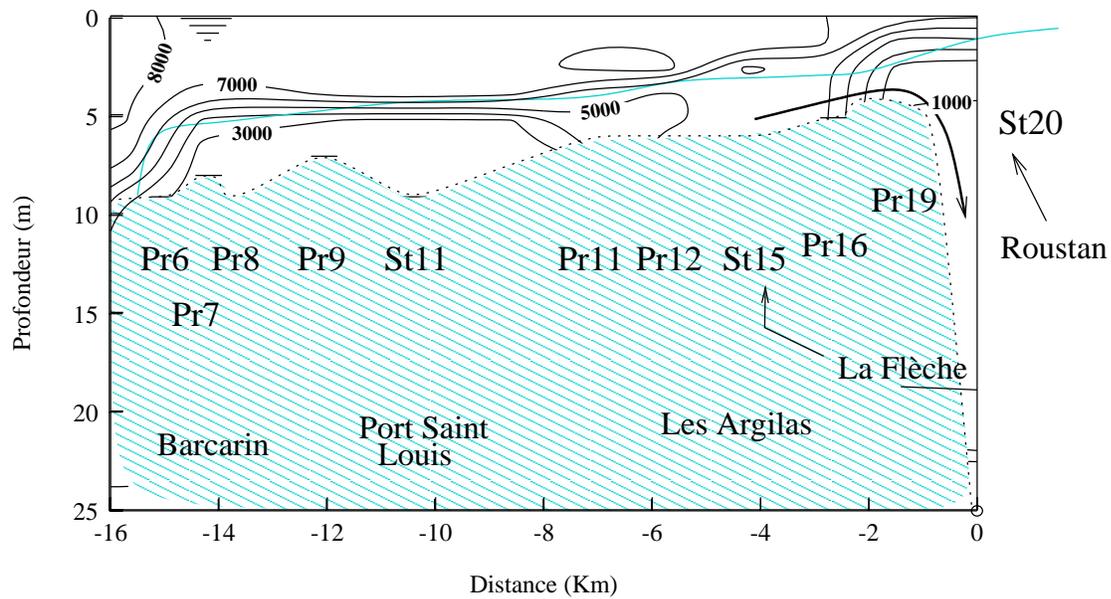


FIG. 3.11 – Carte de répartition des particules de 10 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997.

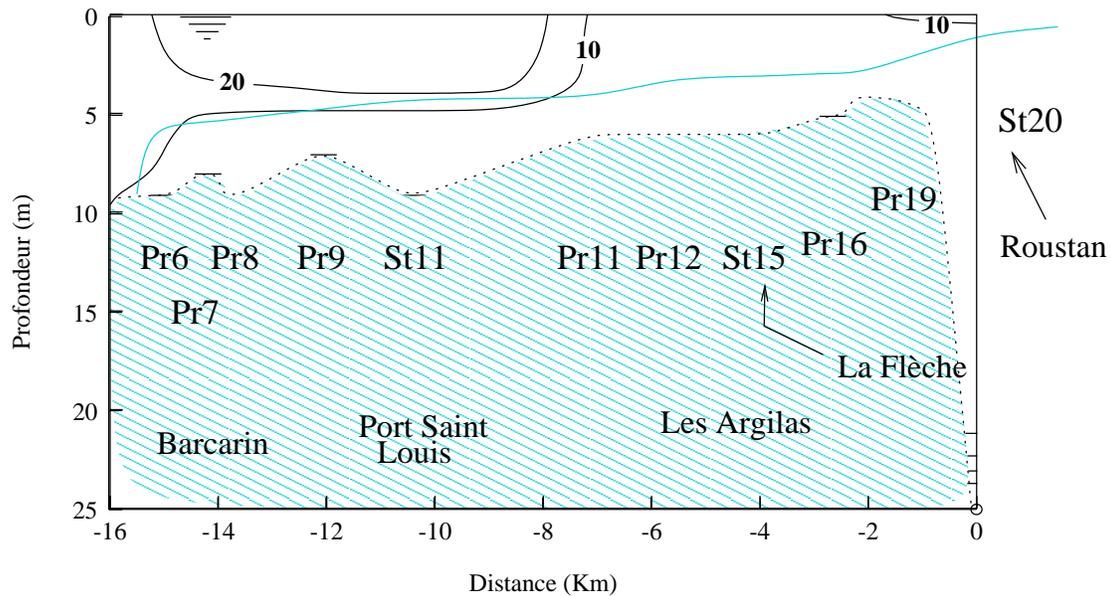


FIG. 3.12 – Carte de répartition des particules de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997.

couche d'eau de surface. On trouve notamment moins de 4000  $\text{part.ml}^{-1}$  près du fond. La station de mesure St14 est toutefois une exception car on y trouve des concentrations au fond de 6000  $\text{part.ml}^{-1}$ . À la bouée Roustan, la concentration de particules fines est assez homogène sur toute la colonne d'eau. On trouve en effet environ 7000  $\text{part.ml}^{-1}$  en surface et au fond et 6000  $\text{part.ml}^{-1}$  aux profondeurs intermédiaires.

→ de 5 à 10  $\mu\text{m}$

Comme dans le cas des faibles débits, la concentration en particules de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre est assez homogène autour de 5000  $\text{part.ml}^{-1}$  tout au long de la zone de mélange. Il semble toutefois qu'il y ait une légère diminution de la concentration car on passe d'une concentration de plus de 5500  $\text{part.ml}^{-1}$  à moins de 5000  $\text{part.ml}^{-1}$ . Au fond de la couche d'eau salée, on observe plusieurs zones de forte concentration (plus de 6000  $\text{part.ml}^{-1}$ ). Cette zone de forte concentration se retrouve au niveau de la bouée Roustan près du fond. Il est là encore probable que ces zones fortement concentrées forment un ensemble continu depuis l'embouchure au niveau du fond<sup>4</sup>.

→ de 10 à 100  $\mu\text{m}$

Les particules les plus grosses montrent une nette décroissance de leur concentration depuis l'amont vers l'aval. En effet, les particules de 10 à 50  $\mu\text{m}$  ont une concentration comprise entre 5000 et 6000  $\text{part.ml}^{-1}$  dans le fleuve et cette concentration décroît pour atteindre environ 2000  $\text{part.ml}^{-1}$  à la bouée Roustan. En ce qui concerne les particules de 50 à 100  $\mu\text{m}$ , on passe sur la même zone de 50 à environ 20  $\text{part.ml}^{-1}$ . Au niveau du fond, il y a une accumulation de grosses particules. La plus forte concentration observée de particules de 10 à 50  $\mu\text{m}$  se situe à environ 3 km de la bouée Roustan. Les particules de 50 à 100  $\mu\text{m}$  montrent quant à elles un maximum à environ 4.5 km de Roustan.

4. Il est possible qu'il s'agisse de la formation précoce du néphéloïde de fond [10]

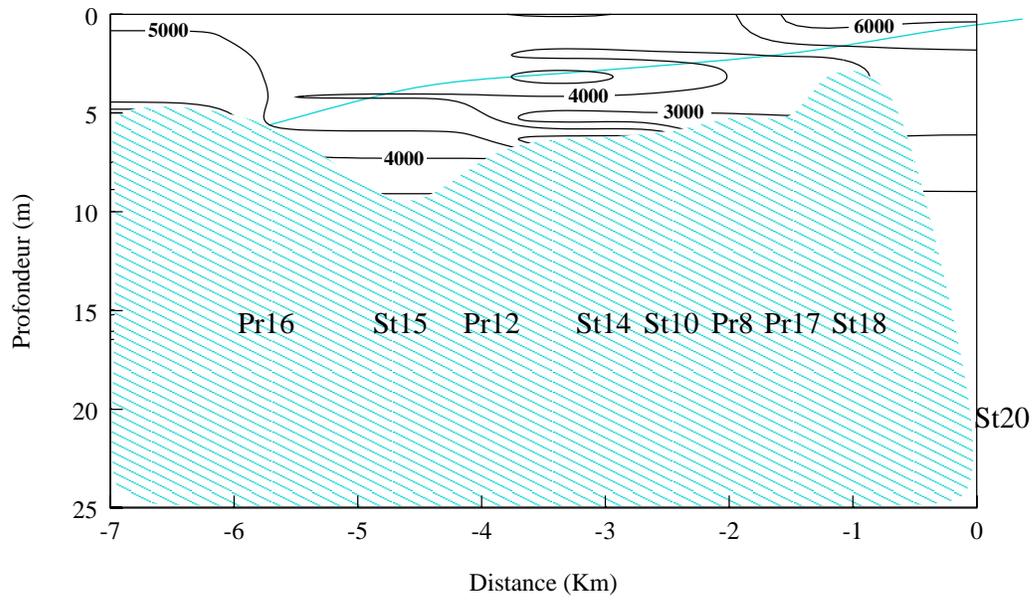


FIG. 3.13 – Carte de répartition des particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Mai 1997.

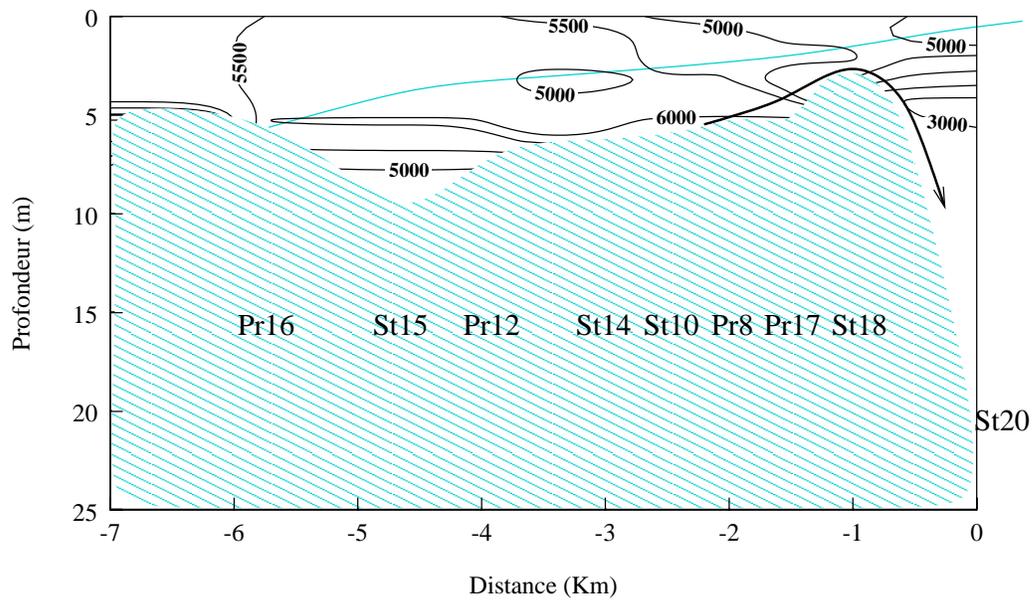


FIG. 3.14 – Carte de répartition des particules de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Mai 1997.

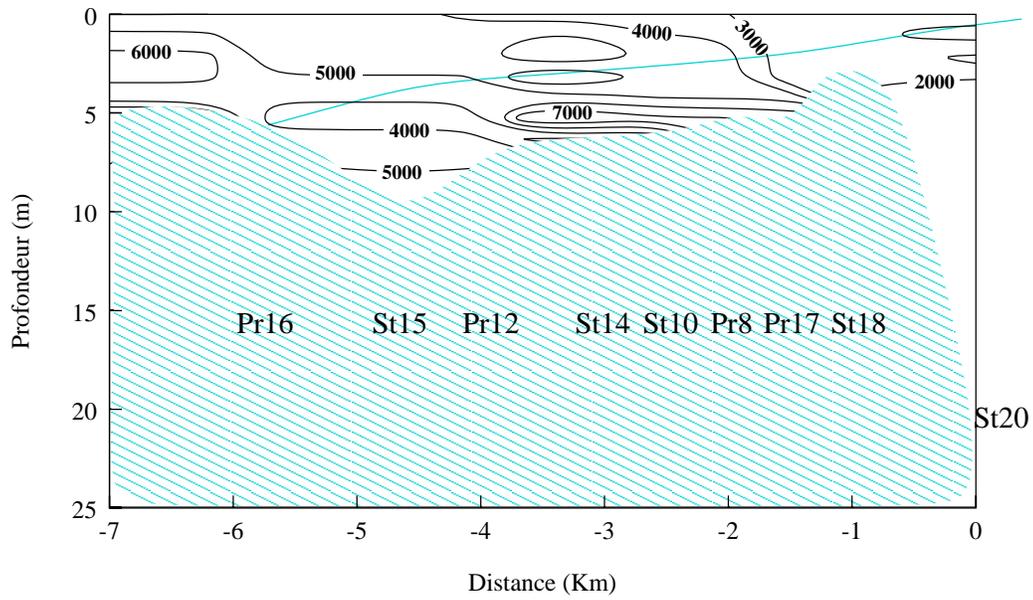


FIG. 3.15 – Carte de répartition des particules de 10 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Mai 1997.

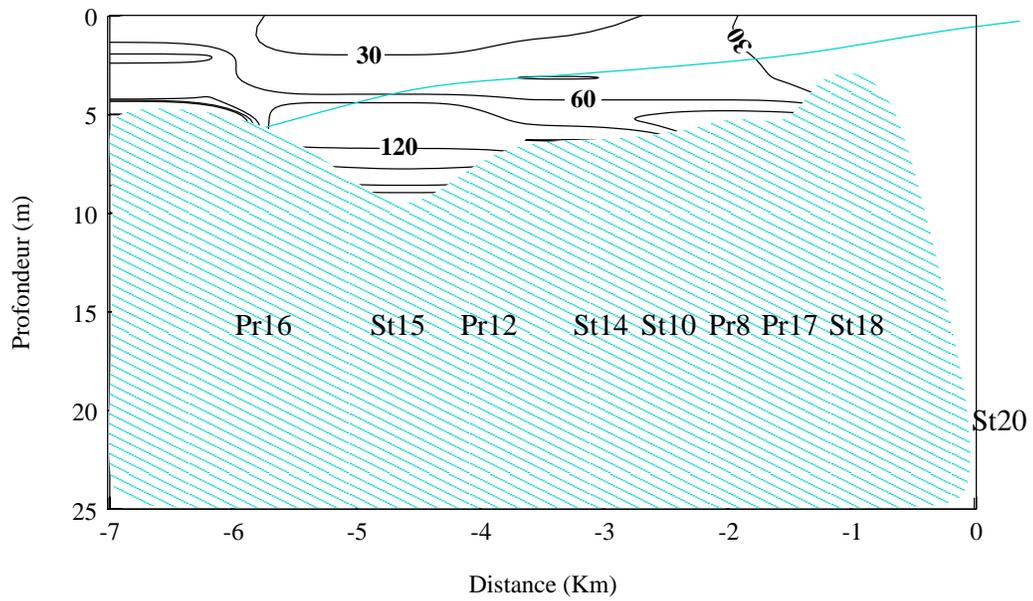


FIG. 3.16 – Carte de répartition des particules de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Mai 1997.

### 3.1.3.3.3 Avril 1998 ( $\sim 2500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Les cartes de répartition des différentes classes de particules tout au long de la zone de mélange sont présentées sur les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21 respectivement. Lors de la campagne d’Avril 1998, le fait le plus frappant est la forte augmentation de toutes les concentrations de classes de particules observées au niveau du début du coin salé. Les fortes concentrations au fond du fleuve dans cette zone influencent la colonne d’eau presque jusqu’en surface. La zone où se produit cette augmentation des concentrations est restée la même tout au long de la campagne. En effet, on l’a observée le 18 Avril à la station St1 (cf. annexe B.39) mais également sur ces profils horizontaux de surface du 15 Avril et du 22 Avril (cf. annexe B.36 et annexe B.37). En effet, sur les deux profils horizontaux, on constate au niveau de la station St1, soit une forte augmentation des concentrations de toutes les classes de particules, soit une forte augmentation des MES. Si ce phénomène est stable dans son emplacement, son amplitude est très variable. En effet, lors des mesures effectuées les 19 et 20 Avril à la “flèche” (stations St4 et St8), les concentrations augmentent nettement moins. La figure 3.17 montre les différents profils verticaux de concentrations observées à “la flèche” au station St1, St4 et St8.

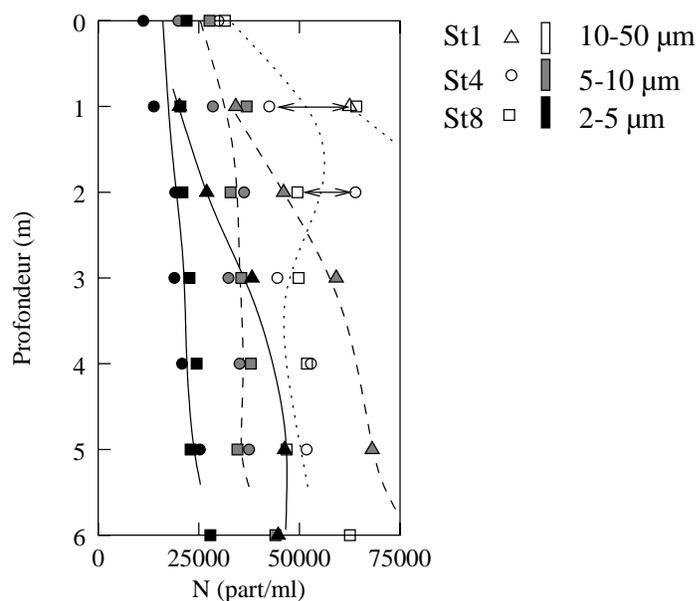


FIG. 3.17 – Profils verticaux de concentrations pour les stations St1, St4 et St8.

## 3.2 Résultats d’agrégation de laboratoire

### 3.2.1 Caractérisation des échantillons utilisés

#### 3.2.1.1 Minéralogie des MES des eaux du Rhône

Une caractérisation minéralogique de la matière en suspension du Rhône sur les échantillons prélevés lors des deux premières campagnes de mesures a été effectuée. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons du Rhône

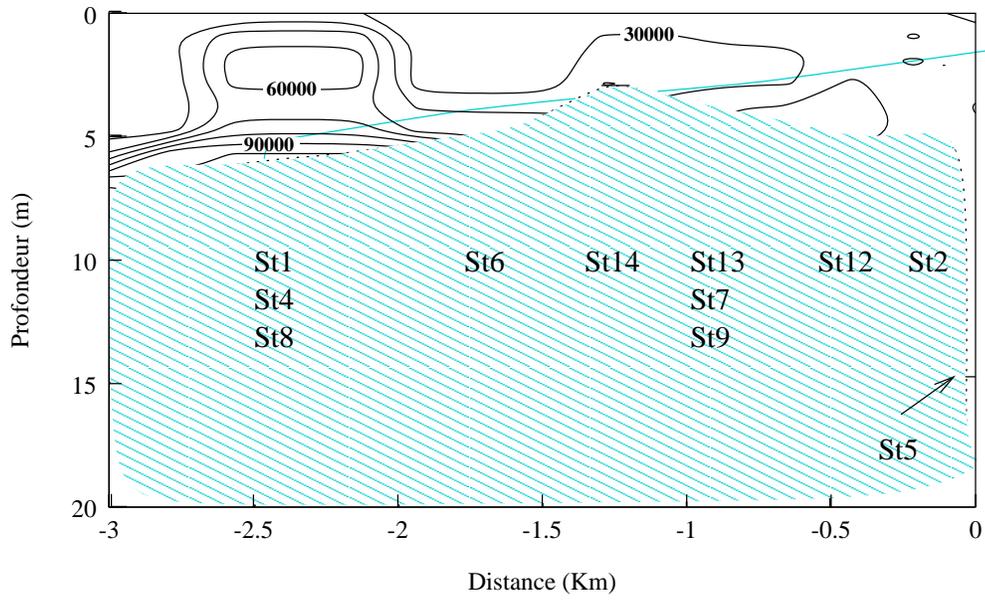


FIG. 3.18 – Carte de répartition des particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Avril 1998.

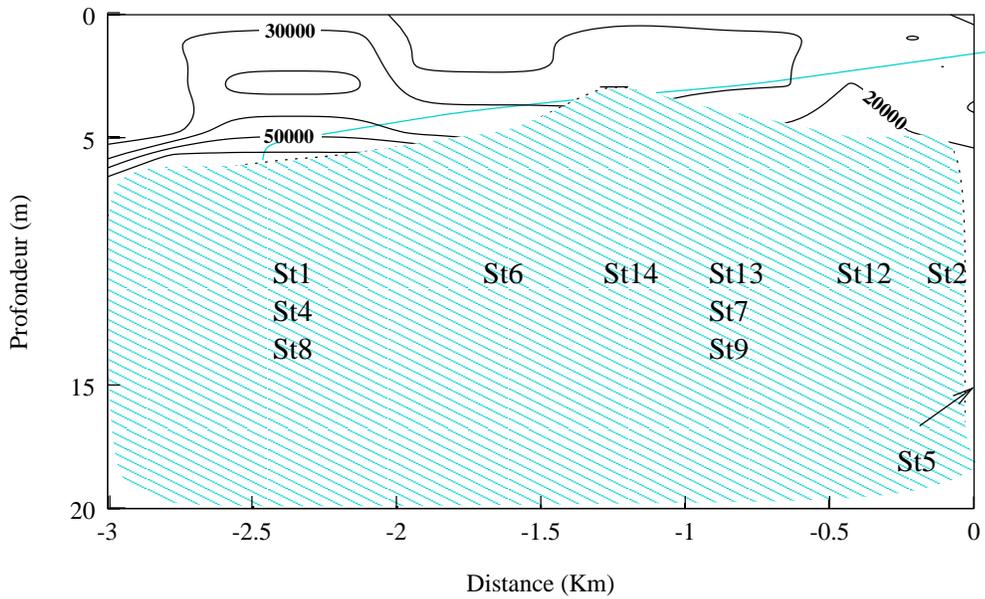


FIG. 3.19 – Carte de répartition des particules de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Avril 1998.

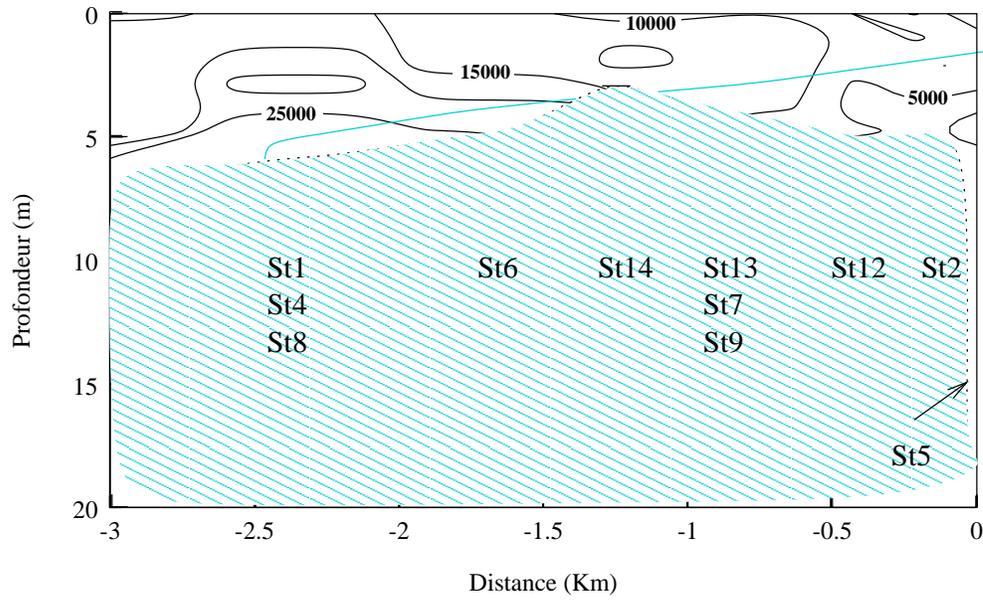


FIG. 3.20 – Carte de répartition des particules de 10 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Avril 1998.

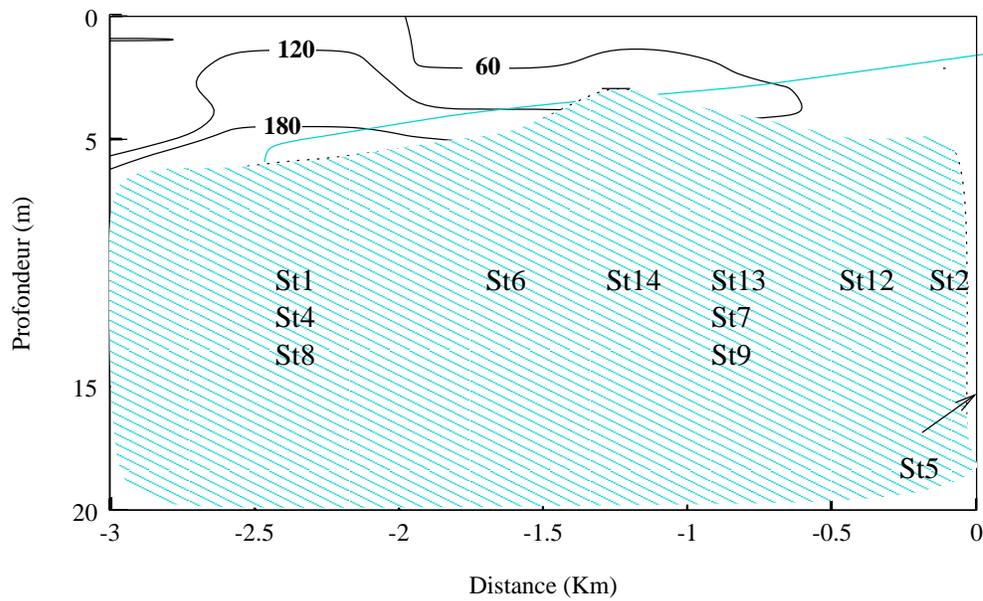


FIG. 3.21 – Carte de répartition des particules de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre lors de la campagne de Avril 1998.

sont présentés en annexe (cf. annexe C p:359). Ils montrent que la matière en suspension est composée de Calcite, de Quartz, d'Illite, de Chlorites et de Kaolinite. Il s'agit seulement d'une analyse qualitative. On peut toutefois s'appuyer sur des études qui ont montré que la fraction argileuse représente entre 30 et 50 % en masse de la matière en suspension [116, 64]. Il semble également que la teneur en argile augmente avec le débit. À faible et moyen débit, les teneurs en argile sont donc sans doute plus proches de 30% que de 50%.

### 3.2.1.2 L'Illite

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur l'Illite brute montrent la présence de nombreux pics (cf. annexe C) traduisent aussi la présence de Quartz et de Calcite. Ces minéraux sont en grande partie éliminés lors de la préparation de l'argile. Sur les lames orientées, le pic de l'Illite est très marqué et ne se déplace pas après contact 24 heures avec une atmosphère saturée en vapeur de glycol. Par contre, il y a un léger épaulement pour des distances supérieures à 15 Å. Cet épaulement se déplace au contact de la vapeur de glycol. Il traduit la présence d'une faible proportion d'argiles gonflantes dans les échantillons d'Illite.

### 3.2.1.3 La Smectite

On constate sur les diagrammes de diffraction des rayons X de la Smectite, que le Quartz, la Calcite et l'Illite présents dans l'argile brute sont considérablement amoindries par la préparation des échantillons. Il reste néanmoins un pic à environ 10 Å qui correspond à une faible quantité d'Illite dans l'échantillon final. Le traitement à la vapeur de glycol montre bien une augmentation de la distance correspondant au plan 001. Cet échantillon est une argile gonflante de type Smectite. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour en affiner la détermination minéralogique.

## 3.2.2 Expériences d'agrégation de la matière en suspension de l'eau du Rhône

### 3.2.2.1 Eaux faiblement chargées ( $\sim 10 \text{ mg.l}^{-1}$ )

La figure 3.22 montre l'évolution du nombre total de particules en fonction du temps. On constate que ce nombre total de particules diminue avec le temps. Pour des salinités allant jusqu'à  $5.7 \text{ g.l}^{-1}$ , la diminution s'accélère. Ensuite, pour les salinités plus fortes, la diminution du nombre de particules n'est pas aussi rapide. On constate bien sur les distributions de tailles que la diminution du nombre total de particules correspond à la formation d'agrégats de grande taille. Toutefois, la cinétique de croissance reste lente. En effet, il faut attendre environ 10 heures pour voir apparaître les premiers agrégats de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre dans le cas où la cinétique est la plus rapide.

### 3.2.2.2 Expériences sur les eaux chargées ( $\sim 1 \text{ g.l}^{-1}$ )

Pour ces expériences, on ajoute lentement une solution de *NaCl* à l'échantillon. Il y a donc à la fois augmentation de la salinité et dilution des échantillons. Sur

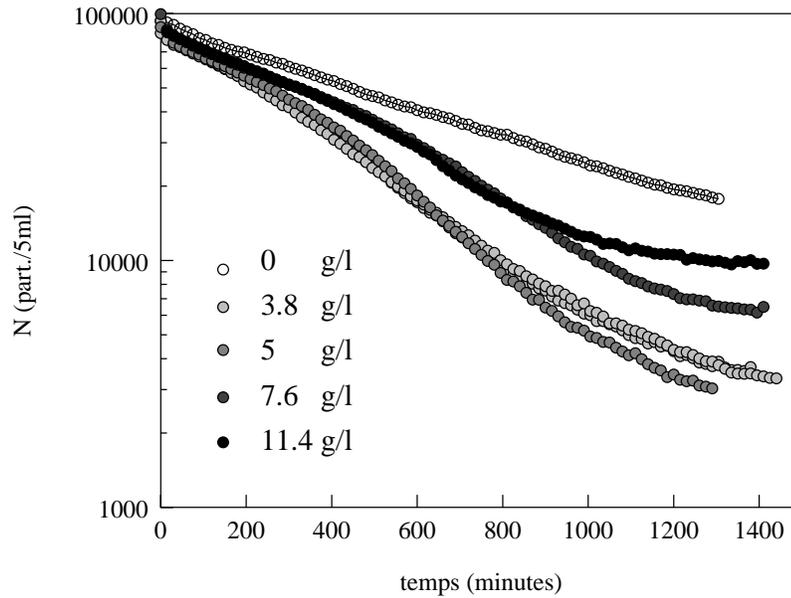


FIG. 3.22 – Évolution du nombre total de particules avec le temps pour différentes salinités.

la figure 3.23, on constate, dans le cas de l'eau brute non décantée, que la taille moyenne des agrégats augmente rapidement. La vitesse de croissance est d'autant plus rapide que la vitesse d'agitation est forte. La taille maximale atteinte par les agrégats est de l'ordre de  $4 \mu m$ . La figure 3.24, montre les résultats obtenus pour la même expérience que précédemment mais avec une décantation préalable de 2h30. La concentration initiale n'est plus que de  $480 mg.l^{-1}$  en début d'agrégation. La croissance des agrégats est plus lente et l'on atteint des tailles encore plus petites que dans le cas précédent. Au bout de 50 minutes de réaction la taille moyenne est de moins de  $3 \mu m$ .

### 3.2.3 Expériences d'agrégation sur les eaux à minéralogie contrôlée

#### 3.2.3.1 Détermination de la CCC de l'Illite

Sur la figure 3.25 et 3.26 sont représentées les cinétiques de croissance obtenues lorsque l'on agite une solution d'illite à  $160 mg.l^{-1}$  en présence de  $NaCl$  ou de  $CaCl_2$  aux concentrations du tableau 2.2.

On constate que les cinétiques de croissance sont très lentes pour des concentrations de  $NaCl$  allant jusqu'à  $2.75 \cdot 10^{-2} mol.l^{-1}$ . Par contre, elles s'accroissent très vite ensuite. Dans le cas du  $CaCl_2$ , l'accélération des cinétiques de croissance se fait pour une concentration comprise entre  $10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ .

#### 3.2.3.2 Ajout progressif de $NaCl$ à une solution d'Illite

La figure 3.27 montre que la taille des agrégats d'argile commence à augmenter dès que la concentration en  $NaCl$  atteint  $\simeq 4 \cdot 10^{-2} mol.l^{-1}$ . Les agrégats se forment

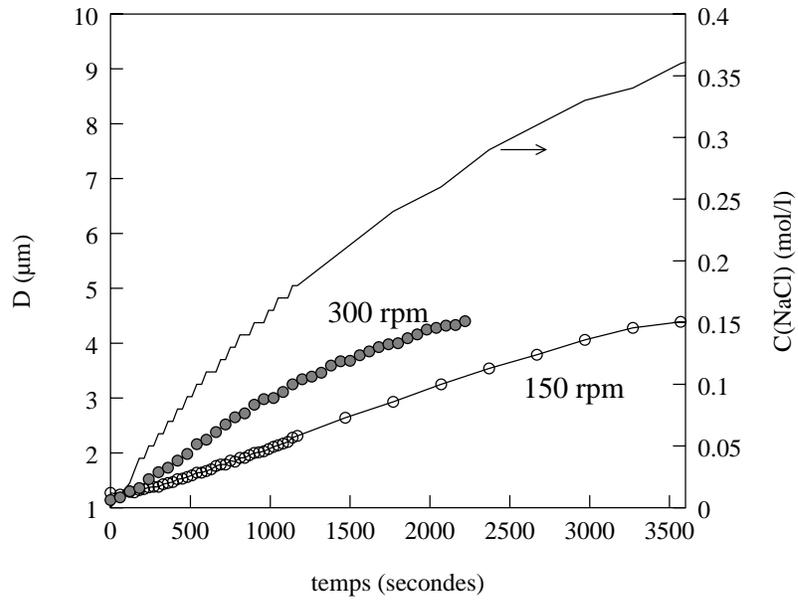


FIG. 3.23 – Évolution de la taille des agrégats avec le temps dans le cas de l'eau du Rhône non décantée.

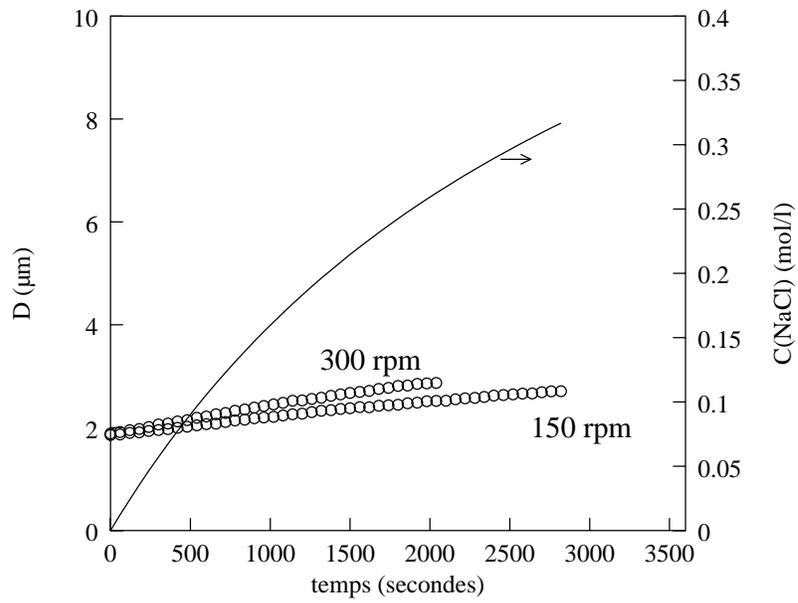


FIG. 3.24 – Évolution de la taille des agrégats avec le temps dans le cas de l'eau du Rhône décantée 2h30.

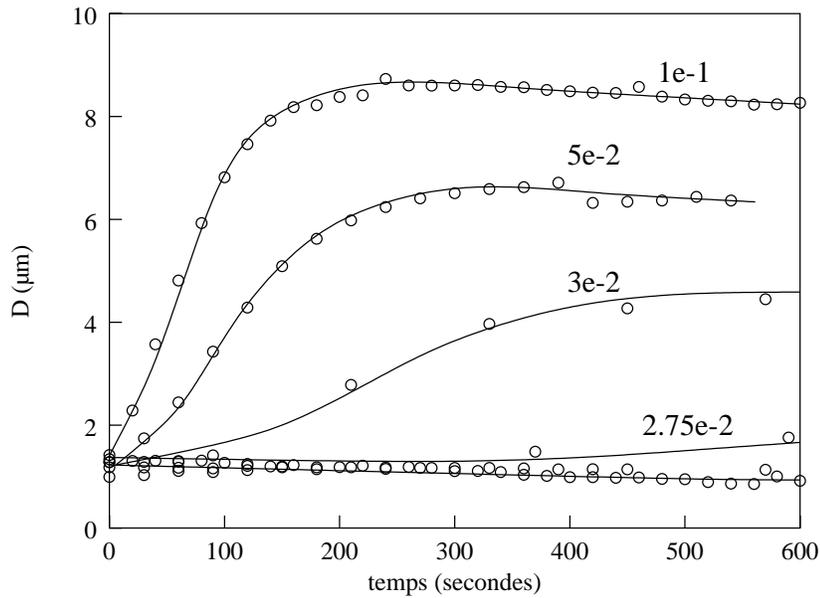


FIG. 3.25 – *Cinétique de croissance en présence de NaCl.*

ensuite rapidement et atteignent une taille au alentour de  $7 \mu\text{m}$ . On constate peu de différences entre les vitesses d'agitation.

### 3.2.3.3 Ajout progressif de $\text{NaCl}$ à une solution de Smectite

Le même type de cinétique de croissance est obtenu avec de la Smectite. La croissance des agrégats commence pour des concentrations en  $\text{NaCl}$  légèrement plus faibles que pour l'Illite. La croissance est ensuite très rapide et les agrégats atteignent des tailles de l'ordre de  $25 \mu\text{m}$ . La taille décroît ensuite lentement pour toutes les cinétiques pour atteindre, au bout d'une heure, des valeurs d'environ  $17 \mu\text{m}$ . De même que pour le cas de l'Illite, la vitesse d'agitation semble avoir peu d'effet sur la cinétique tant pour la croissance que pour la diminution de taille en fin de cinétique.

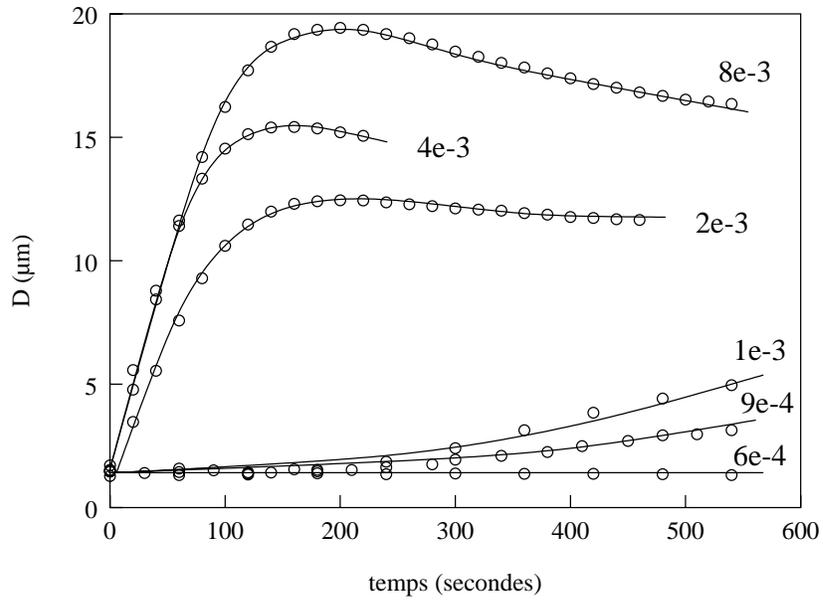


FIG. 3.26 – Cinétique de croissance en présence de  $CaCl_2$ .

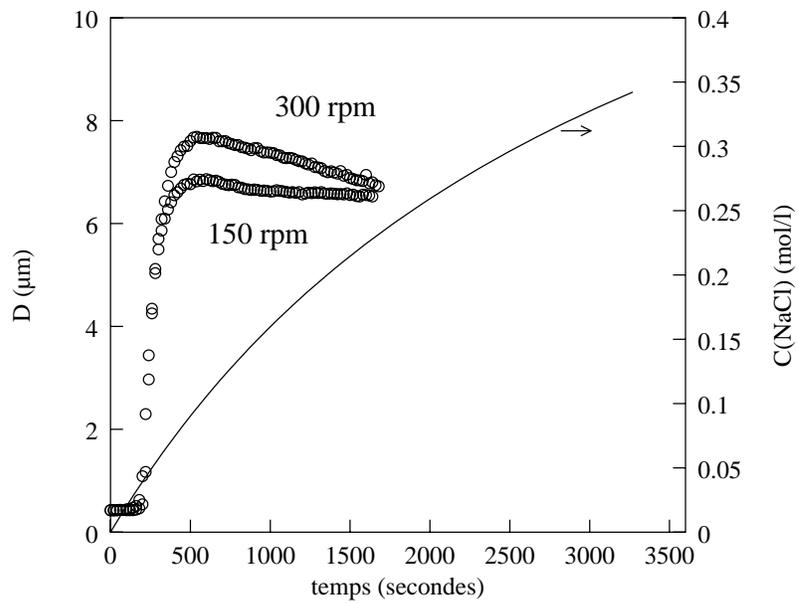


FIG. 3.27 – Cinétique de croissance pour une solution d'illite progressivement mélangée à une solution de  $NaCl$ .

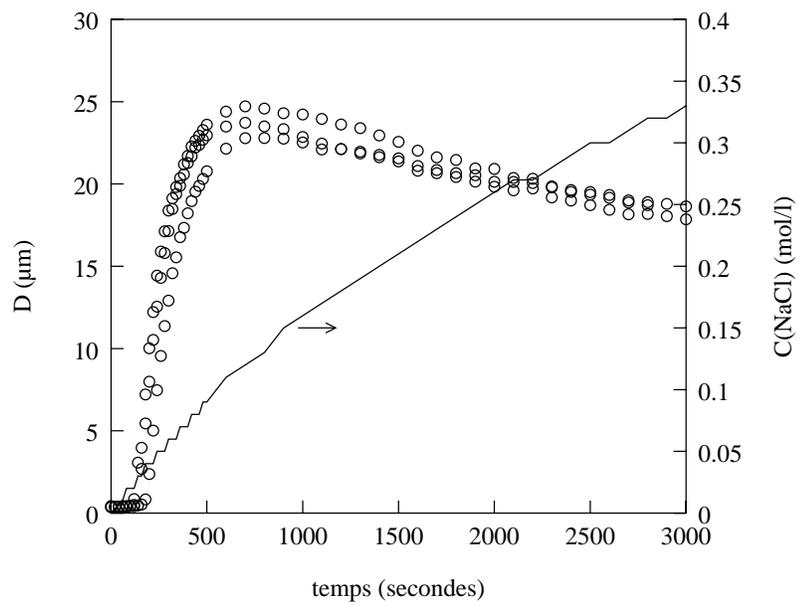


FIG. 3.28 – *Cinétique de croissance pour une solution de Smectite progressivement mélangée à une solution de NaCl.*

# Chapitre 4

## Discussion

### 4.1 Contribution des résultats d'agrégation de laboratoire

Les cinétiques de croissance réalisées sur les particules en suspension de l'eau du Rhône et sur les Illites sont nettement différentes. On constate une croissance très lente des particules de l'eau du Rhône alors que les Illites s'agrègent très rapidement. Ce résultat est étonnant car, à réactivité égale, on aurait pu s'attendre à une croissance aussi rapide voire plus rapide dans le cas des particules de l'eau du Rhône. En effet, les solutions de particules d'eau du Rhône décantée ont, d'une part la même concentration que les solutions d'Illite et d'autre part, la taille initiale des particules est plus importante dans le cas de l'eau du Rhône que dans le cas des Illites. Or, dans ces expériences, ce sont les collisions par cisaillement qui dominent. La taille des agrégats augmente fortement la fréquence des collisions par cisaillement. Ainsi, les fréquences de chocs sont plus importantes dans le cas des particules du Rhône que dans le cas des Illites.

L'écart de vitesse de croissance peut donc être attribué à une différence de réactivité. Il est possible d'utiliser le modèle *Batchsmolu* pour estimer cette différence de réactivité au travers du paramètre **alpha**. Le tableau 4.1 montre les paramètres utilisés pour cette simulation. Seules les distributions initiales et le paramètre **alpha** sont changés. La figure 4.1 présente les résultats obtenus.

Dans le cas des argiles, une valeur de **alpha** de 0.4 produit une croissance proche de celle observée expérimentalement. Par contre, dans le cas des particules du Rhône, il faut utiliser une valeur de **alpha** de 0.009 pour reproduire la cinétique expérimentale. Les particules les plus fines dans une eau chargée du Rhône sont beaucoup moins réactives que des argiles vis à vis de l'agrégation. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les argiles dans l'eau du Rhône ne constituent qu'une part de la masse des MES<sup>1</sup>. D'autre part, la matière organique adsorbée en surface des minéraux peut freiner la cinétique de croissance.

---

1. On peut estimer que la part d'argile correspond à 30-50% de la masse [64, 116]

TAB. 4.1 – Paramètres utilisés pour la figure 4.1

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07 sur NBCLASSE=100					
Paramètres† concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu m$ )	0.1	wrho	1000	alpha	variable
dmax ( $\mu m$ )	25	( $Kg.m^{-3}$ )		alphab	1
df	2.2	temperature	298	tmin (s)	0
prho	2500	(K)		tmax (s)	3.6e+03
( $Kg.m^{-3}$ )					
conc ( $mg.l^{-1}$ )	480	viscos	0.00089	dt (s)	150
dmoy ( $\mu m$ )	variable	( $Kg.(ms)^{-1}$ )		eps	0.01
sig	variable	G ( $s^{-1}$ )	63	hmin (s)	0
Dmax ( $\mu m$ )	9	isperte	non	h1	1
A (J)	4.0e-20	Sh (m)	0.25	mode	perméab.

† voir nomenclature en annexe A.1 p:300.

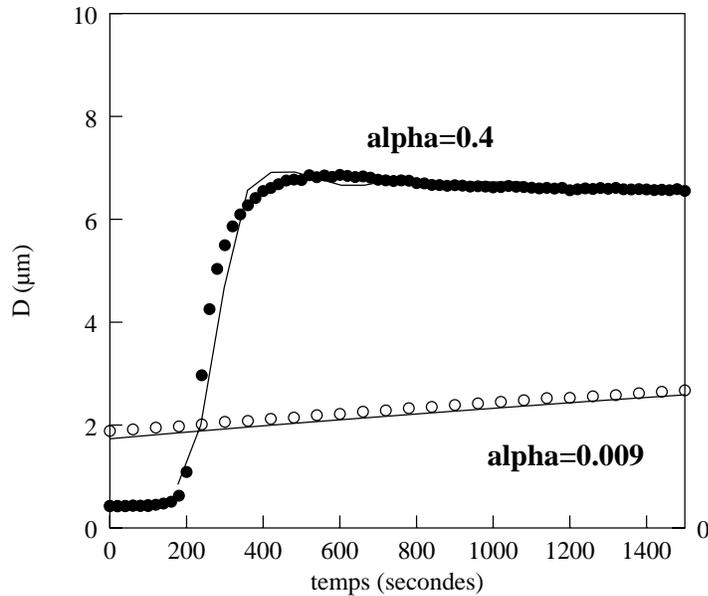


FIG. 4.1 – Cinétiques de croissance des particules du Rhône ( $\circ$ ) et des Illites ( $\bullet$ ) comparées aux simulations avec *Batchsmolu* (—).

## 4.2 Les conditions du mélange

Selon les conditions de mélange entre les eaux douces et les eaux salées, la déstabilisation des particules est susceptible de se produire à différents endroits de l'estuaire. Les conditions hydrologiques et climatiques ainsi que la morphologie de l'estuaire ont une grande importance à cet égard. De l'amont vers l'aval on peut distinguer plusieurs domaines où les conditions de mélange changent.

### 4.2.1 Le chenal du fleuve

La position de la remontée d'eau salée est très variable d'une campagne à l'autre et elle influence les conditions de mélange. Par exemple, à faible débit (Avril 1997), le coin salé remonte très en amont et on constate une augmentation de la salinité de surface. En effet, celle-ci est de  $1 \text{ g.l}^{-1}$   $5 \text{ km}$  après Barcarin et de  $2.3 \text{ g.l}^{-1}$  juste avant l'embouchure. Cette augmentation précoce de la salinité n'a pas lieu pour les débits plus forts.

La présence du coin salé dans le chenal du fleuve a un autre effet: à faible et à moyen débit au niveau de l'embouchure, on constate une accélération de la vitesse d'écoulement de surface. Cette accélération se traduit par une augmentation de l'épaisseur de l'interface au niveau des points de prélèvement St15 et Pr16 en Avril 1997 et St15 et Pr12 en Mai 1997.

### 4.2.2 La zone de haut fond

Juste après l'embouchure, on constate que la salinité de la couche de surface augmente plus vite. Dans cette zone, la profondeur est nettement plus faible (3-4  $m$ ) que dans le chenal, et même en condition de faible débit et sans vent, elle est le siège de déferlement important de vagues. La photographie 4.2 montre cette zone dans une période de grand calme en Avril 1997 (faible débit, pas de vent). En période de crue (Avril 1998), la salinité de surface augmente légèrement dans cette zone, mais à la bouée Roustan, elle reste nettement moins forte que dans le cas des autres campagnes.

### 4.2.3 Le panache

Plus en aval, au niveau du panache, les conditions de mélange sont très différentes. En effet, ce sont les conditions de vent plus que le débit du fleuve qui expliquent la dynamique du mélange dans cette zone [51, 121, 106]. Il est très important de connaître les conditions de mélange dans cette zone car c'est là que les particules déstabilisées séjournent le plus longtemps. Seules quelques mesures de salinité ont été effectuées dans le panache en Avril 1998, mais on dispose de données bibliographiques. Naudin et col. [121] donnent des salinités de surfaces mesurées suivant un protocole similaire à la campagne d'Avril 1998. En effet, ils suivent une bouée dérivante lâchée au niveau de la bouée Roustan. Plusieurs trajectoires sont réalisées au cours desquelles la salinité est mesurée. Il est aussi possible d'utiliser les

FIG. 4.2 – Photographie de la zone de déferlement juste après l’embouchure du fleuve

prédictions d’un modèle numérique de mélange. En effet, les travaux de Estournel et col [51] permettent de simuler le mélange eau douce / eau salée. Le modèle de Estournel et col. [51] a été utilisé avec des conditions de débit similaires à celles observées lors des deux campagnes de 1997 (débits faible et moyen) et avec un forçage de vent correspondant aux mesures de la station météorologique de la tour du Valat en Camargue. Les sorties du modèle sont les salinités en fonction de la profondeur et du temps pour une masse d’eau initialement placée au niveau de la bouée Roustan. La figure 4.3 regroupe l’ensemble des mesures de salinité de surface des trois campagnes, les données de Naudin et col. [121] et les prédictions du modèle de Estournel et col. [51]. Excepté en Avril 1997, la salinité commence à augmenter de façon significative au niveau de la zone de haut fond. La partie hachurée représente la gamme de salinité pour laquelle la cinétique de croissance des MES de Rhône s’accélère comme cela a été constaté en laboratoire (cf. chapitre 2.2.3.1.1). Une salinité supérieure à cette gamme de salinité est atteinte dans toutes les campagnes autour de la bouée Roustan. Les vitesses de mélange sont ensuite très variables. Il est intéressant de noter que les données du modèle numérique de Estournel et col. [51] sont en bon accord avec les mesures de terrain.

## 4.3 La dynamique des particules

### 4.3.1 Sédimentation

Dans un écoulement, la taille des particules maintenues en suspension dépend de la vitesse d’écoulement du fluide [76, 149, 151]. Il est donc important de connaître

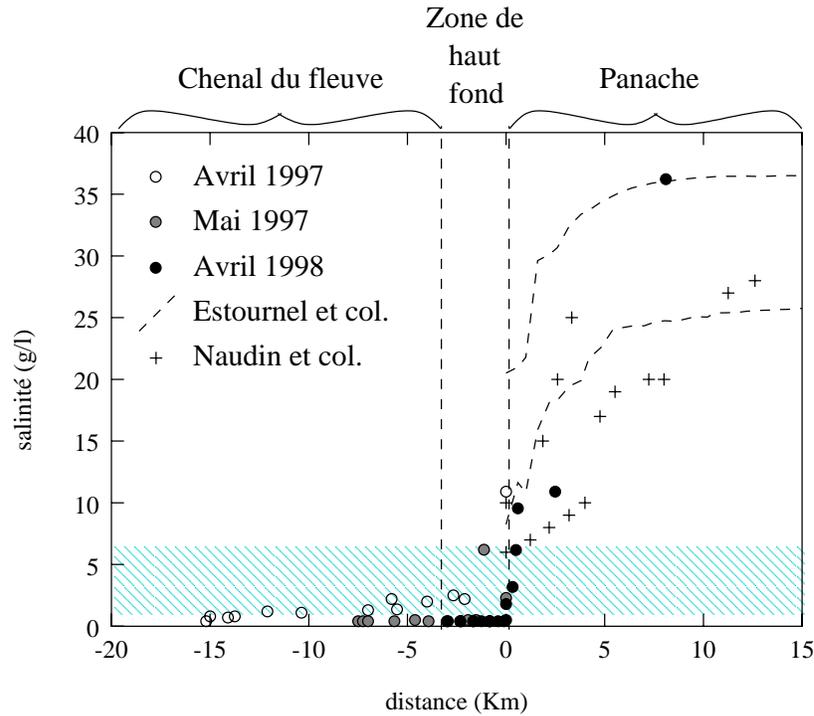


FIG. 4.3 – Évolution de la salinité de surface pour les différentes campagnes de prélèvements

les profils de vitesse d'écoulement dans la zone de mélange. Les seules mesures de vitesses de courant de surface ont été effectuées en période de crue durant la campagne d'Avril 1998. Elles donnent des valeurs comprises entre  $40 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $1 \text{ m.s}^{-1}$ . Au niveau de l'embouchure, la vitesse moyenne était de l'ordre de  $60 \text{ cm.s}^{-1}$ . À cette vitesse, les plus gros grains de sables susceptibles d'être transportés ont  $100 \mu\text{m}$  de diamètre. Mais les diagrammes reliant la taille des particules transportées à leur taille ne sont pas valables pour les agrégats. En effet, il a été constaté *in situ* que les agrégats commencent à décanter pour des vitesses beaucoup plus faibles [47]. Ainsi, s'il y a décanteration des particules agrégées, elle ne se produira qu'après l'embouchure lorsque le courant de surface ralentit.

La figure 3.8 (p:203) suggère une sédimentation. En effet, la concentration de surface en particules décroît d'autant plus vite que leur taille est importante. Lors des campagnes à faible et moyen débit, la zone du panache n'était pas accessible. On ne dispose donc pas de mesures de comptage de particules pour la zone de vitesse plus calme où la sédimentation est susceptible de se produire. Néanmoins, sur les cartes de répartition 3.10, 3.11, 3.12 et 3.14, on constate que les concentrations des grosses particules décroissent de l'aval vers l'amont. Dans la couche d'eau salée, le courant est en sens contraire de la couche d'eau douce. Ainsi, les particules de la couche d'eau salée sont lentement transportées vers l'amont. Etant donné que la vitesse de la couche d'eau salée est plus réduite que celle de la couche d'eau douce, il est possible que les particules y décanterent. Le fait que leur concentration décroisse pendant leur transport supporte cette hypothèse. Les cartes de répartition 3.15 et 3.16 constituent à cet égard une exception. En effet, dans ces cas, la concentration

est maximale en amont du coin salé.

Le fait que la décroissance des concentrations des particules soit proportionnelle à leur taille est très net sur les mesures en période de crue dans le panache du Rhône. Les concentrations en particules des différentes classes de taille montrent une décroissance d'autant plus grande que leur taille est importante. Il faut aussi tenir compte, dans cette décroissance, de la dilution par l'eau de mer. En effet, au niveau du panache, l'eau de mer présente des concentrations en particules plus faibles pour toutes les classes de tailles. Toutefois, la prise en compte de la dilution est délicate car :

- les concentrations en particules dans l'eau de mer sont très variables le long de la zone de mélange,
- il est difficile de connaître les sources d'eau salée, et donc de particules, ayant contribué à la dilution.

En première approximation, on utilise les concentrations en profondeur du profil A98St5 mesurées à la bouée Roustan (annexe B.43 p:339), à savoir  $10000 \text{ part.ml}^{-1}$  de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ,  $3000 \text{ part.ml}^{-1}$  de 10 à 50  $\mu\text{m}$  et  $5 \text{ part.ml}^{-1}$  de 50 à 100  $\mu\text{m}$ . La salinité à chaque instant peut être approximée par une loi du type :

$$S(t) = \frac{S_{em}\delta t + S_{ed}}{1 + \delta t} \quad (4.1)$$

où  $\delta$  est une vitesse de dilution en  $\text{ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . On constate sur la figure 4.6 que cette loi de dilution représente raisonnablement les données. On peut donc calculer, avec la même loi de dilution, les concentrations corrigées de la dilution  $\tilde{C}(t)$  définies par :

$$\tilde{C}(t) = C(0) + (C(t) - C_d(t)) \quad (4.2)$$

$$C_d(t) = \frac{\text{avec} \\ C_{em}\delta t + C_{ed}(0)}{1 + \delta t} \quad (4.3)$$

où  $C_{ed}$  et  $C_{em}$  sont respectivement les concentrations des pôles eau douce et eau de mer. La figure 4.6 représente les concentrations corrigées  $\tilde{C}(t)$  en fonction de la distance à la bouée Roustan. L'évolution des concentrations corrigées est due à la sédimentation. Les vitesses de chute des agrégats sont difficiles à estimer. Les mesures effectuées *in situ* par divers auteurs montrent une grande variabilité. Le schéma 4.4 représente les gammes de vitesse de chute en fonction de la taille des particules que l'on peut trouver dans la bibliographie. Si l'on fait l'hypothèse que les particules chutent avec une vitesse  $V_s$  tout au long du panache après la bouée Roustan, il est possible de calculer la concentration des particules en fonction du temps. Si on suit un volume de fluide que l'on considère homogène et d'épaisseur  $D$  (cf. schéma 4.5), alors la variation de concentration s'écrit :

$$\underbrace{AD \frac{d\tilde{C}}{dt}}_{\text{variation de masse}} = \underbrace{-\tilde{C}(t)AV_s}_{\text{flux sortant}} \quad (4.4)$$

où  $A$  et  $D$  sont respectivement l'aire basale et la hauteur du volume de fluide,  $\tilde{C}(t)$  et  $V_s$  sont la concentration corrigée et la vitesse de chute des particules considérées. On a donc :

$$\frac{d\tilde{C}}{\tilde{C}} = -\frac{1}{D}V_s dt \quad (4.5)$$

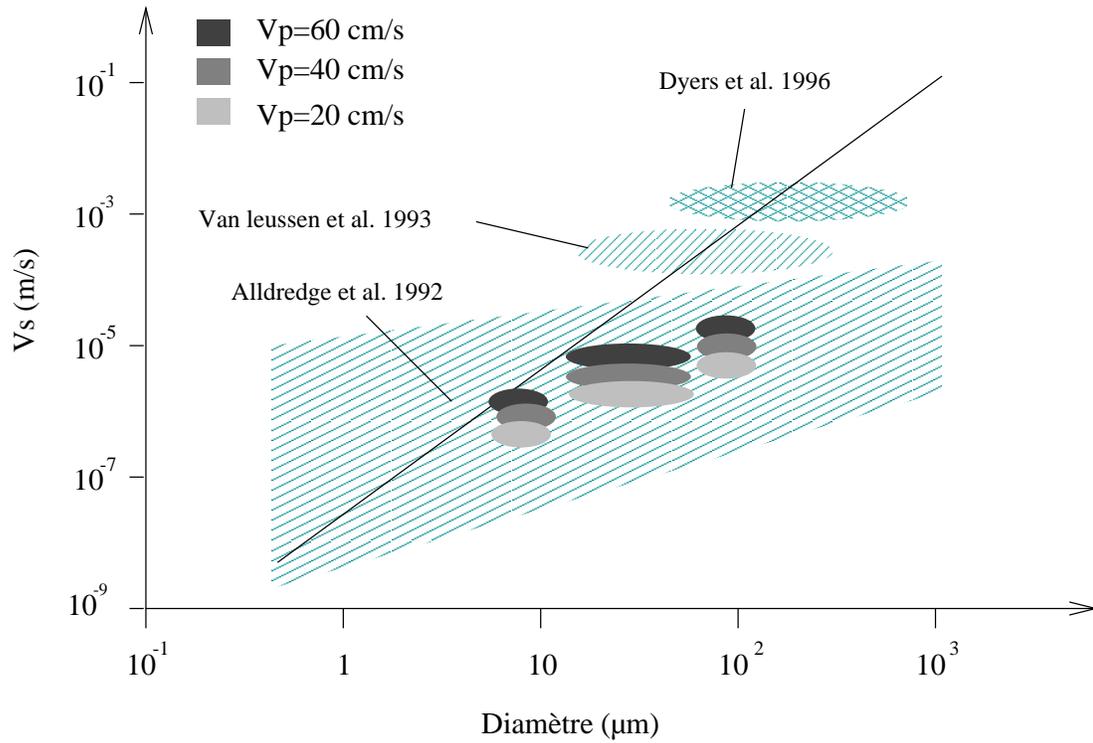


FIG. 4.4 – Diverses lois de vitesse de chute en fonction du diamètre des particules.

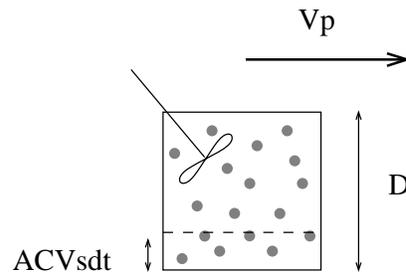


FIG. 4.5 – Volume de fluide homogène transporté à vitesse constante.

qui s'intègre en donnant :

$$\frac{\tilde{C}}{\tilde{C}_0} = \exp\left(\frac{-V_s t}{D}\right) \quad (4.6)$$

En faisant l'hypothèse que ce volume de fluide est transporté à vitesse constante dans le panache, il est donc possible de calculer la concentration corrigée en fonction de la distance. Si la couche homogène a une épaisseur de 25 cm, on obtient les évolutions de concentration de la figure 4.6. Les vitesses de sédimentation qui permettent de décrire l'évolution observée des particules de 5 à 10, 10 à 50 et 50 à 100  $\mu m$  pour des valeurs de  $V_p$  de 60, 40 et 20  $cm.s^{-1}$  sont présentées sur la figure 4.4. On constate que :

- les tendances d'évolution des concentrations sont bien décrites par de simples lois de dilution et de sédimentation dans les premiers kilomètres du mélange,
- les valeurs de vitesse de sédimentation sont en accord avec les valeurs trouvées

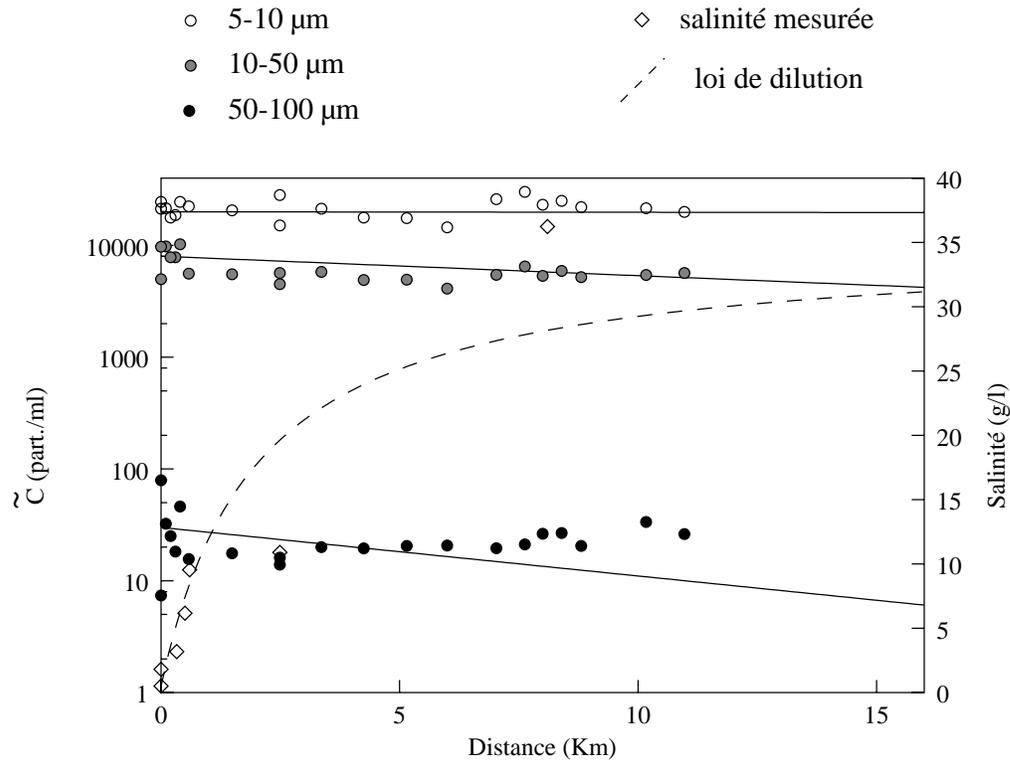


FIG. 4.6 – Évolution de la concentration corrigée en particules de 5 à 10, 10 à 50 et 50 à 100  $\mu\text{m}$  et de la salinité en fonction de la distance à la bouée Roustan dans un volume de fluide homogène. Comparaison aux mesures dans le panache en Avril 1998.

dans la bibliographie.

Deux critiques importantes doivent toutefois être émises. L'épaisseur de la couche homogène varie au fur et à mesure du mélange. Comme elle a tendance certainement à diminuer, ceci accélère le flux de sédimentation. Comme il est difficile de connaître à chaque instant la teneur en particules de l'eau salée qui se mélange à l'eau du panache, la dilution n'est pas prise en compte de façon très réaliste.

### 4.3.2 Remise en suspension

Au même titre qu'il y a une limite de vitesse de courant pour la décantation, il y a une limite de cisaillement pour le dépôt. Il a été montré que dans le cas de suspension de floccs, il ne peut y avoir dépôt que si les agrégats sont suffisamment solides pour supporter le cisaillement de fond. Dans le cas contraire, les agrégats se fragmentent au niveau du fond et les fragments sont remis en suspension [117]. Durant les campagnes de mesures, des zones de remise en suspension ont pu être mises en évidence. Elles sont de deux types :

- la zone correspondant au début du coin salé,
- la zone de haut fond de l'embouchure.

En période de débit moyen (Mai 1997), le début du coin salé se situe au niveau de la station de prélèvement St10, en aval du lieu dit “la pécherie” (cf. figures 3.2 p:197). À ce niveau, on constate une augmentation de la concentration des grosses particules au fond du fleuve. Les perturbations de concentrations de particules sur les mesures de fond sont toujours à prendre avec précaution. En effet, il est possible que le dispositif de prélèvement touche le fond et ainsi contribue à remettre des particules en suspension. Ainsi, par exemple, le prélèvement St6 en amont du début du coin salé présente aussi une augmentation de la concentration en particules de 50 à 100  $\mu m$  de diamètre, mais cette augmentation semble concerner uniquement le dernier point de mesure. Le reste des profils de tailles semble montrer une tendance en désaccord avec ce dernier point. Dans ce cas, il est probable que le dispositif de prélèvement soit responsable de l’augmentation. Par contre, sur le profil St10, au début du coin salé, l’augmentation concerne aussi les autres profondeurs. Or, comme les échantillons sont prélevés à des profondeurs croissantes, pour ces points il n’est pas possible que le dispositif de prélèvement ait touché le fond.

Pour ce qui est de la deuxième zone de remise en suspension, il n’a été fait qu’un seul profil en St18 en période de débit moyen (Mai 1997). Cette zone de prélèvement n’était pas située dans la zone de déferlement maximum<sup>2</sup>. Par contre, au passage de la zone de haut fond sur le profil horizontal B.20 (annexe p:321), on constate une augmentation de la concentration de toutes les classes de taille supérieure à 5  $\mu m$ . Cette augmentation semble être un phénomène intermittent car elle n’est pas constatée sur le profil horizontal B.21 (annexe p:322). Il est donc possible qu’il s’agisse d’une zone de remise en suspension.

En période de crue (Avril 1998), les deux zones de remise en suspension se situent quasiment au même niveau de l’estuaire. En effet, le début du coin salé se situe à “la flèche” qui est aussi le début de la zone de hauts fonds. On constate de fortes augmentations des concentrations de toutes les classes de tailles au niveau du profil St1 (annexe B.39 p:337). De même qu’en période de débit moyen (Mai 1997), le phénomène est très variable en amplitude car on constate des augmentations beaucoup moins fortes lors des prélèvements St4 et St8 qui se situent au même niveau (cf. figure 3.17). Par contre, on retrouve cette zone de forte augmentation sur les profils horizontaux B.36 et B.37 (respectivement en annexe p:335 et p:335). Sur le profil B.37, on constate une baisse extrêmement rapide des concentrations de toutes les classes de particules. Cette baisse, notamment pour les particules de 2 à 5  $\mu m$ , ne peut pas être expliquée par une simple décantation. Étant donné que les remises en suspension sont intermittentes et que les trajectoires suivies par les masses d’eau sont très variables<sup>3</sup>, il est possible que dans la trajectoire suivie pour ce profil horizontal, on ait croisé une zone de forte concentration. Une alimentation par “bouffées” de remise en suspension peut expliquer pour partie les fluctuations que l’on observe sur les concentrations de particules fines au niveau du panache (cf. schéma 4.7)

---

2. Cette zone s’avère pénible, voir impossible à échantillonner, notamment pour des profils verticaux.

3. A cause, notamment du vent

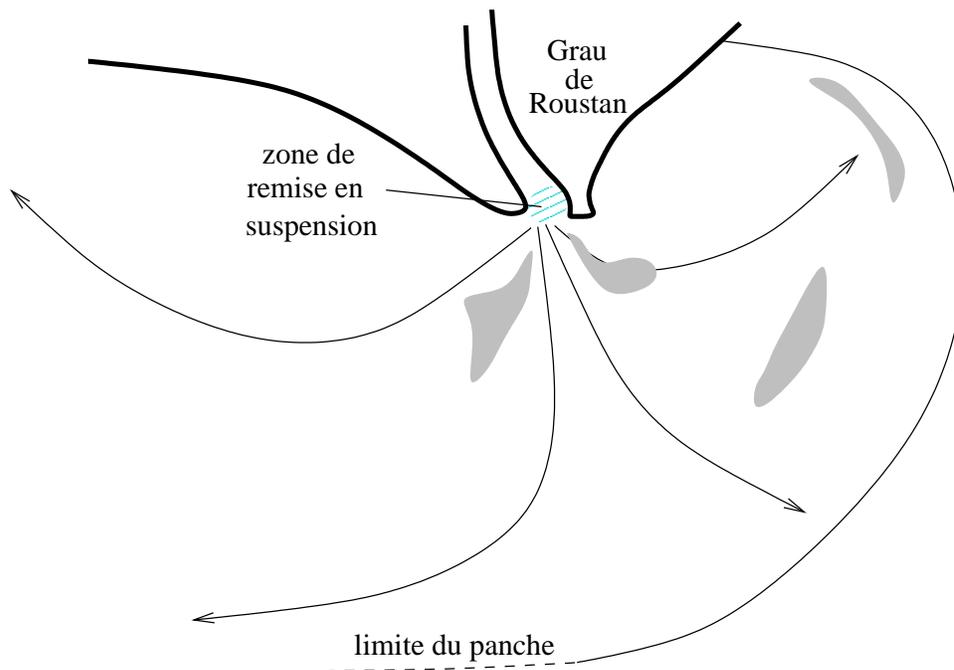


FIG. 4.7 – Hypothèse d’une alimentation du panache par “bouffées” de particules fines.

#### 4.4 Cas des particules de 2 à 5 $\mu\text{m}$ de diamètre

On constate systématiquement une augmentation de la concentration des particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  au niveau de l’embouchure. Il semble que cette tendance se confirme dans le panache. On peut proposer quatre mécanismes pouvant expliquer cette augmentation :

- apport de particules fines par le coin salé,
- production biologique,
- agrégation de particules de plus petites tailles,
- fragmentation de particules plus grosses.

Ces quatre hypothèses sont successivement discutées ci dessous.

##### 4.4.1 Apport par le coin salé

En période d’étéage (Avril 1997), le coin salé est très riche en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. En effet, sur la carte 3.9 (p:205), on constate que l’eau du fleuve comporte environ 4000  $\text{part.ml}^{-1}$  alors que la partie amont du coin salé en comporte plus de 7000  $\text{part.ml}^{-1}$ . C’est le coin salé qui permet, par mélange, d’augmenter la salinité de la couche d’eau supérieure de 1  $\text{g.l}^{-1}$  au niveau de Port St Louis jusqu’à plus de 2  $\text{g.l}^{-1}$  au niveau de l’embouchure. Il est donc possible que des particules fines de l’eau salée participent aussi à ce mélange. Or, la stricte dilution par l’eau la plus riche en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  du coin salé ne ferait passer la concentration que de 4000 à 4150  $\text{part.ml}^{-1}$  au niveau de l’embouchure. Or, à ce niveau, on trouve plus de 6000  $\text{part.ml}^{-1}$  de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Ces particules ne proviennent donc que de

façon négligeable d'un apport du coin salé.

En période de débit moyen (Mai 1997), on constate encore une augmentation de la quantité de particules de 2 à 5  $\mu m$  tout au long du mélange. Cette concentration passe de moins de 5000  $part.ml^{-1}$  en amont du coin salé à plus de 7000  $part.ml^{-1}$  en surface après l'embouchure. Dans ce cas, le coin salé contient moins de particules de 2 à 5  $\mu m$  que l'eau du fleuve. Il n'est donc pas possible qu'elles puissent provenir du mélange des deux eaux.

En période de crue (Avril 1998), il faut distinguer la partie amont de la partie aval. En amont de l'embouchure, la zone de début du coin salé est très riche en particules fines. Mais cet enrichissement concerne toutes les classes de particules. Cette augmentation du nombre de particules est attribuée à un phénomène de remise en suspension, également constaté sur le profil horizontal B.36 (annexe p:335) de concentration en MES. Après cette zone, (où de fortes augmentations ont été constatées) on retrouve des valeurs proches de celles mesurées dans le fleuve. D'autre part, on peut souligner le fait que différents profils mesurés au début du coin salé montrent des augmentations d'importances très variables (cf. figure 3.17). Ainsi, cette zone de forte augmentation de la concentration de toutes classes de particules serait liée à un phénomène de resuspension de position constante (le début du coin salé) mais d'intensité variable. Il s'agit donc d'un phénomène différent. En aval de l'embouchure, par contre, les mesures effectuées dans le panache semblent traduire aussi une tendance à l'augmentation du nombre de particules comme le montre la figure B.37 (annexe p:336). Il y a de fortes fluctuations mais globalement, les concentrations semblent augmenter de 40000 à plus de 60000  $part.ml^{-1}$ . Au niveau du panache, la situation est similaire à celle rencontrée dans le coin salé de Mai 1997 (débit moyen). Les couches d'eau salée contiennent moins de particules de petites tailles que les couches de surface. La figure 4.8 montre pour les points ThA, ThB et ThC les profils de concentration en nombre de particules de 2.5  $\mu m$ . On constate que, dans tous les cas, la couche de surface est plus riche en particules fines que la couche de fond.

L'hypothèse d'un apport dans la couche de surface de particules fines venant de l'eau de mer ne permet pas d'expliquer l'augmentation que l'on observe et ceci pour toutes les campagnes de mesures.

#### 4.4.2 Production biologique

Le Rhône constitue un apport important de nutriments à la mer. On sait que la zone de mélange est propice au développement de nombreux microorganismes. Le panache du Rhône constitue donc une zone de forte production primaire. Or, les microorganismes qui se développent dans le panache ont des tailles très diverses; certains d'entre eux pouvant être détectés par le compteur de particules. Les microorganismes peuvent notamment avoir des tailles comprises dans la gamme 2 à 5  $\mu m$  et seraient susceptibles de participer à l'augmentation du nombre de particules fines que l'on observe systématiquement.

La diversité des microorganismes est très importante et les blooms de production primaire sont très variables dans le temps et dans l'espace. Il est donc difficile de confirmer cette hypothèse dans le cas des campagnes de mesures. On peut toutefois citer les travaux de Eisma [48] qui a effectué des comptages de nombres de cellules

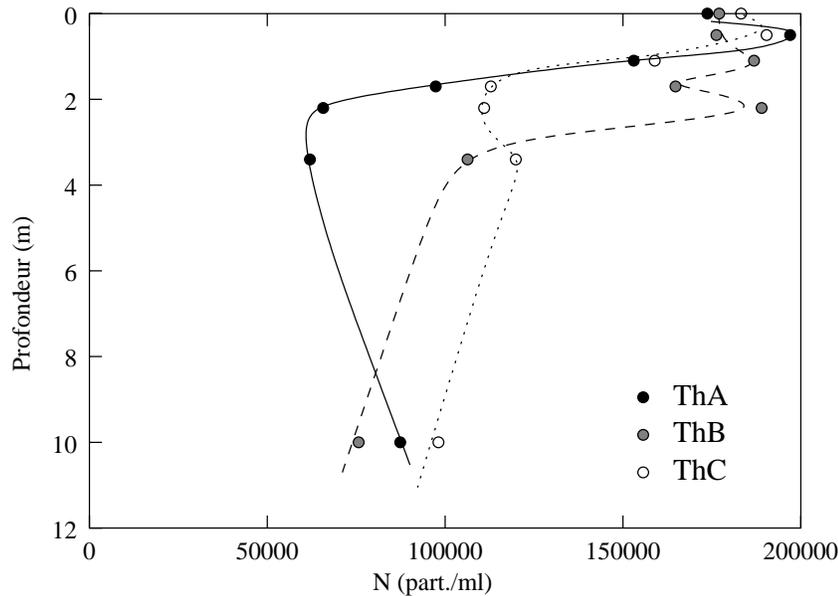


FIG. 4.8 – Concentration en particules de  $2.5 \mu m$  sous l'interface aux points de prélèvement A98ThA, A98ThB et A98ThC.

dans divers estuaires et notamment dans l'estuaire du Rhône en Février 1985. Les résultats qu'il obtient dans le cas du Rhône sont présentés sur la figure 4.9. Il ressort de ces résultats que le nombre total de cellules par millilitre augmente de 6000 entre l'embouchure et la bouée Roustan. Parmi ces 6000 cellules supplémentaires, presque 20 % ont une taille supérieure à  $10 \mu m$ . Il est très probable qu'une part encore plus importante de ces cellules correspond à des tailles comprises entre 2 et  $5 \mu m$ . Cette augmentation est importante et l'on peut donner au moins deux arguments qui laissent prévoir qu'elle est sans doute sous-estimée dans nos campagnes de terrain. Premièrement, l'étude de Eisma s'est déroulée en hiver. Ce n'est pas la saison la plus propice pour la production primaire. Deuxièmement, ces mesures sont localisées avant la bouée Roustan. Dans cette zone l'eau est encore turbide. Or, on sait que la production primaire est directement reliée à la turbidité des eaux. Il est donc très probable que les quantités de cellule soient encore plus importantes dans les zones moins turbides au delà de la bouée Roustan. La figure 4.10 montre les mesures de concentration en particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre obtenues en période de crue (Avril 1998) dans les eaux de surface. Les droites en pointillé indiquent une tendance qui correspond à l'augmentation du nombre total de cellules mesuré par Eisma [48] en Février 1985. On considère une augmentation de  $6000 \text{ cell.ml}^{-1}$  tous les  $2.5 \text{ km}$  si 100% de l'augmentation du nombre de cellules mesuré par Eisma correspond à des tailles de 2 à  $5 \mu m$ . Les droites notées 50% et 25% correspondent au cas où respectivement 50% et 25% des cellules produites sont considérées comme ayant une taille comprise entre 2 et  $5 \mu m$ . Dans l'augmentation en nombre total de cellules, un grand nombre de ces cellules correspondent à des microorganismes dont la taille n'est pas comprise entre 2 et  $5 \mu m$ . Il est difficile de prédire quel pourcentage de ces cellules correspond à cette gamme de taille. Si l'on considère qu'il est très probable que la production primaire en Avril soit plus forte qu'en Février, le déve-

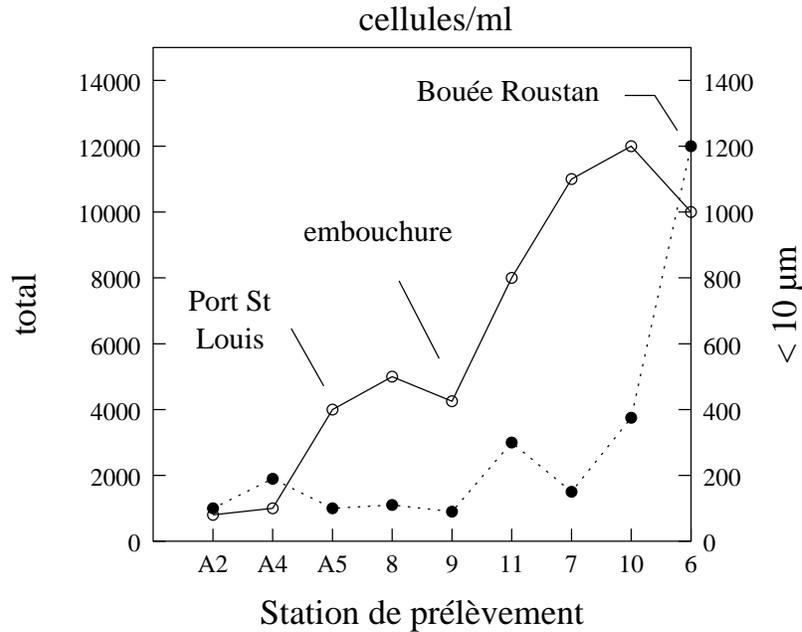


FIG. 4.9 – Résultats issus des travaux de Eisma [48]. Nombre total de cellules (○) et nombre de cellules  $> 10 \mu m$  (●) dans l'estuaire du Rhône en Février 1985.

loppement de microorganismes paraît être un mécanisme possible pour l'explication de l'augmentation systématique des particules de 2 à 5  $\mu m$  de diamètre.

#### 4.4.3 Fragmentation de grosses particules

Les concentrations de particules de diamètre supérieur à 5  $\mu m$  diminuent au fur et à mesure du mélange. Cette baisse de concentration est notamment constatée avant la zone de réduction de la vitesse de surface. En période de crue, la forte remise en suspension au niveau de l'embouchure ne permet pas de distinguer cette baisse avant la bouée Roustan. Par contre, en période de débit moyen, sur les profils horizontaux B.20 et B.21 (respectivement en annexe p:321 et p:322), on constate bien que cette baisse de concentration commence 5 km avant la bouée Roustan au niveau du lieu dit "les Argilas". Il y a donc diminution de la concentration de surface des particules de taille supérieure à 5  $\mu m$  dans une zone où :

- la vitesse de courant n'a pas encore diminué,
- il n'y a pas encore de sel en surface.

Une baisse de la taille moyenne des agrégats a déjà été observée par d'autres auteurs [47, 175]. Eisma observe cette baisse dans les zones de faible salinité de l'estuaire de l'Éms notamment. Il montre que la diminution de taille moyenne est concomitante avec une augmentation de la concentration en matière organique dissoute. Il fait l'hypothèse que l'augmentation de la salinité entraîne une desorption de substance organique qui joue un rôle dans le collage des agrégats. Ainsi, les agrégats sont fragilisés. Dans notre cas, la baisse de concentration en particules de grande taille est constatée avant que la salinité n'augmente. Par contre, elle se situe dans une zone où la vitesse de courant s'accélère du fait de la présence du coin salé en fond de fleuve.

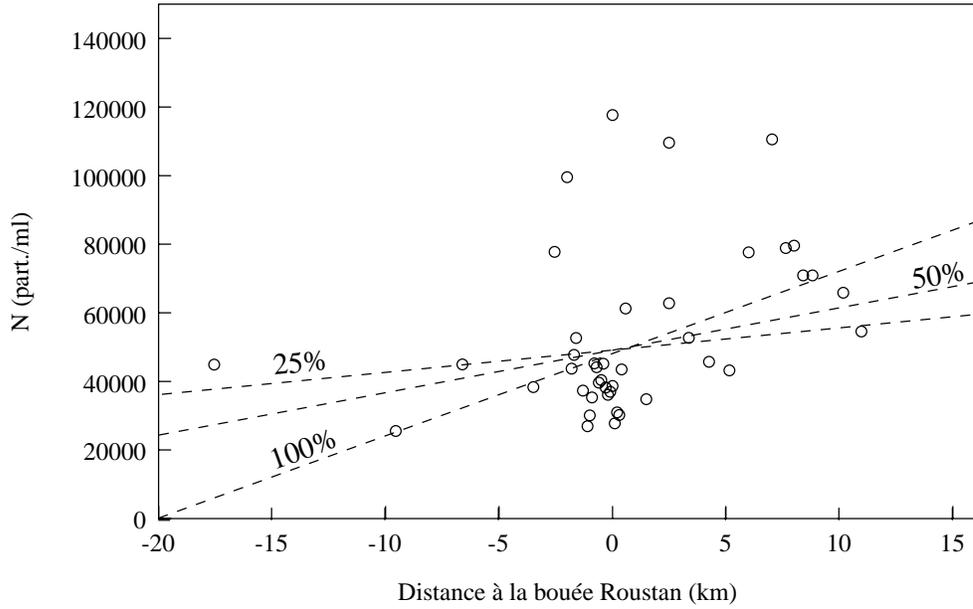


FIG. 4.10 – Concentration en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la distance à la bouée Roustan mesurée en période de crue. Les droites en pointillé correspondent à la tendance d'augmentation en nombre total de cellules donné par Eisma [48] (cf. texte).

Il est possible que les agrégats soient fragmentés du fait d'un stress hydrodynamique accru. Aucune mesure de vitesse de courant n'est disponible et il est donc difficile de donner de valeur à cette augmentation de stress hydrodynamique.

Il est d'autre part intéressant de souligner que la baisse du nombre de particules de grandes tailles est nettement suffisante pour former les particules de petites tailles. On peut prendre l'exemple du profil horizontal du 16 Mai 1997 (cf. annexe B.21 p:322). Dans ce cas, entre -5 et -1.66 km de la bouée Roustan, la salinité n'a quasiment pas changé et on observe les variations de concentration présentées sur la figure 4.11. Si on considère que ces particules sont fractales, on peut écrire :

$$m = m_0 k \left( \frac{d}{d_0} \right)^{d_f} \quad (4.7)$$

où  $m$  et  $d$  sont respectivement la masse et le diamètre de l'agrégat,  $k$  est le préfacteur fractal,  $d_f$  est la dimension fractale et  $m_0$  et  $d_0$  sont respectivement la masse et le diamètre des particules primaires. Ainsi, il est possible de calculer le bilan de masse d'après les variations de concentration en nombre. On a

$$\begin{aligned} \Delta m_t &= \Delta m_{2-5} + \Delta m_{5-10} + \Delta m_{10-50} + \Delta m_{50-100} + \Delta m_{100-200} \\ &= m_{2-5} \Delta n_{2-5} + \dots + m_{100-200} \Delta n_{100-200} \\ &= m_0 k \left( \frac{d_{2-5}}{d_0} \right)^{d_f} \Delta n_{2-5} + \dots + m_0 k \left( \frac{d_{100-200}}{d_0} \right)^{d_f} \Delta n_{100-200} \\ &= \left( \frac{m_0 k}{d_0^{d_f}} \right) \left( d_{2-5}^{d_f} \Delta n_{2-5} + \dots + d_{100-200}^{d_f} \Delta n_{100-200} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

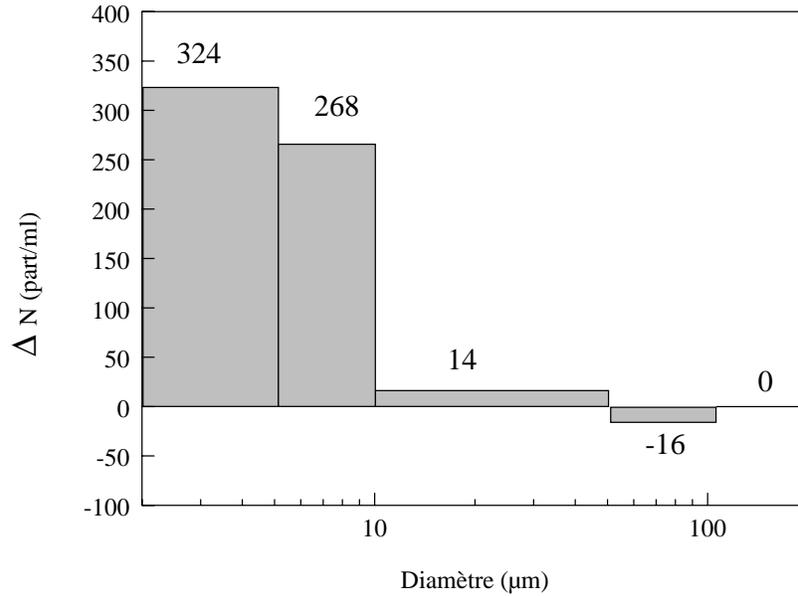


FIG. 4.11 – Variation des concentrations des différentes classes de taille entre -5 et -1.66 km de la bouée Roustan sur le profil horizontal de 16 Mai 1997.

Finalement, la fragmentation des 16 particules par millilitre de 50 à 100  $\mu m$  de diamètre permet de produire les autres particules si :

$$d_{2-5}^{d_f} \Delta n_{2-5} + \dots + d_{100-200}^{d_f} \Delta n_{100-200} = 0 \quad (4.9)$$

La figure 4.12 présente la valeur du terme de gauche de l'équation (4.9) en fonction de la valeur de dimension fractale  $d_f$  considérée. On constate donc que la fragmentation de l'ensemble des particules de 50 à 100  $\mu m$  de diamètre constitue une quantité de matière qui permet largement d'expliquer la masse produite dans les classes de taille plus petite. Pour les dimensions fractales les plus probables, c'est à dire 2 et 2.5, il suffit que respectivement 30% et 15% des agrégats de 50 à 100  $\mu m$  se soient fragmentés pour expliquer la formation des autres particules.

#### 4.4.4 Agrégation de particules fines

Dans le cas des mesures effectuées dans le panache, il n'est pas possible que la tendance à l'augmentation de particules fines soit liée à une fragmentation. S'il est probable qu'une production biologique explique cette augmentation, aucune mesure effectuée lors des campagnes ne nous permet d'étayer cette hypothèse. Il est possible que l'augmentation des particules de 2 à 5  $\mu m$  de diamètre soit due à l'agrégation de particules plus fines non accessibles par la technique de comptage de particules. D'autre part, la tendance à l'augmentation de la quantité de fines particules semble se poursuivre dans la zone de faible vitesse. Dans cette zone, une part importante des grosses particules décante et il n'est pas vraisemblable qu'une fragmentation intervienne. Comme pour les deux hypothèses précédentes, nous disposons de peu d'informations directes pour nous permettre d'étayer la discussion. On peut toutefois apporter des arguments sur la quantité respective des différentes fractions comme pour le paragraphe précédent. Plusieurs auteurs ont montré que la fraction fine

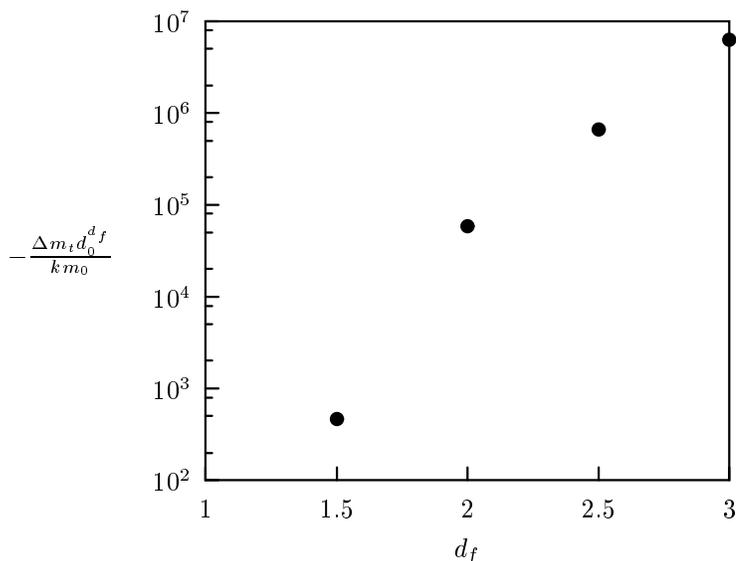


FIG. 4.12 – *Quantité de particules primaires contenues dans les agrégats détruits moins la quantité de particules primaires contenues dans les agrégats formés.*

(<à  $0.45 \mu m$ ) représente une masse généralement équivalente à 10% de la masse de MES [47, 138]. Cette quantité de matière représente un nombre très important de particules. Il est tout à fait plausible, d'un point de vue strictement quantitatif, que les particules fines expliquent l'augmentation des particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre.

Il y a deux inconnues majeures dans ce problème. Premièrement, la nature et la réactivité vis à vis de l'agrégation de ces fractions colloïdales sont très mal connues. Deuxièmement, il y a un aspect cinétique qu'il est important de prendre en compte. Si la réaction est possible, elle ne dispose que d'un certain temps pour se dérouler. En effet, pendant le mélange eau douce / eau salée, la concentration en particules baisse; l'eau de mer étant nettement moins riche en matière en suspension. Cette baisse entraîne un ralentissement des cinétiques de croissance des agrégats du fait de la baisse des fréquences de chocs entre les particules.

#### 4.4.5 Bilan

Si on considère la dynamique générale du mélange dans l'estuaire et le comportement des différentes classes de particules, il est possible d'expliquer les mesures obtenues sur le terrain lors des différentes campagnes de mesure. Seul le comportement des particules de 2 à  $5 \mu m$  de diamètre est difficilement explicable à la seule vue des résultats. En effet, on constate systématiquement une augmentation de la concentration de ces particules dans la zone de mélange. Parmi les quatre processus susceptibles d'expliquer cette augmentation, seuls trois peuvent jouer un rôle significatif dans le cas de nos observations. En effet, un apport de particules fines par l'eau de mer est impossible la majeure partie du temps. Lorsqu'il est possible, il ne peut expliquer qu'une part minoritaire de l'augmentation de concentration.

Pour les trois autres mécanismes, nos mesures ne permettent pas de trancher quant

à leur importance relative. On peut distinguer le début du mélange dans le lit du fleuve et le panache du Rhône. Dans le fleuve, il est possible que les agrégats de grandes tailles soient fragmentés, mais il n'est pas non plus exclu que l'agrégation de fines particules soit responsable de l'augmentation de concentration. Dans le panache, les agrégats ne devraient pas se fragmenter, par contre, la croissance de fines particules est toujours possible. D'autre part, le panache est une zone de forte production primaire. Il est possible que l'on mesure de plus en plus de microorganismes dans la classe de taille 2 à 5  $\mu m$ . Si on arrive, à l'aide de la modélisation, à estimer l'importance de l'agrégation des fines particules, il sera possible dans les deux cas de trancher sur le mécanisme dominant.



## Chapitre 5

# Modélisation des phénomènes d'agrégation

Il est possible d'expliquer l'évolution des concentrations des différentes classes de particules de taille supérieure à  $5 \mu m$  de façon logique par la simple prise en compte de la dilution et de la sédimentation des particules. Ainsi, il ne semble pas nécessaire de considérer le phénomène d'agrégation. Néanmoins, les paramètres qui permettent de décrire l'évolution des différentes classes de particules ne sont pas toujours mesurés expérimentalement et sont donc entachés d'une grande incertitude. Par exemple, dans le cas des mesures effectuées sur le panache du Rhône en période de crue, le phénomène de décantation donne une tendance d'évolution qui semble comparable à ce qui est observé sur le terrain. Dans ce calcul, on fait des hypothèses sur :

- la dilution,
- la vitesse d'écoulement dans le panache,
- la vitesse de décantation des agrégats,
- la nature de la décantation (couche de fluide homogène de hauteur  $D$ ).

Il est possible que la vitesse d'écoulement dans le panache soit plus lente et les vitesses de chute identiques. Dans ce cas, la décroissance des concentrations sera plus rapide que ce qui est constaté sur le terrain. Il n'est donc pas exclu, si l'on considère l'incertitude sur les différents phénomènes liés à la décantation, qu'il y ait une production de particules de grandes tailles en même temps que celles-ci décantent. D'autre part, le fait que les particules de diamètre compris entre 2 et  $5 \mu m$  montrent une augmentation systématique dans la zone de mélange peut aussi être lié à un phénomène d'agrégation. Il n'est pas possible de répondre directement à ces questions car certaines informations expérimentales sont manquantes. Un phénomène d'agrégation implique la participation de particules plus petites que la limite de détection du compteur de particules. Il n'a pas été effectué de mesures qui permettent de déterminer la distribution de taille de ces petites particules. D'une manière générale, ce type d'information est très difficile à obtenir *in situ*.

Le manque d'information pour la prise en compte précise de ces phénomènes dans le transfert des particules nous pousse à adopter une approche très systématique. Dans ce chapitre, on décrit les différents processus qui vont intervenir dans le transfert des particules, et on tente de cerner les variations des paramètres qui contrôlent ces différents processus. On effectue ensuite des simulations à l'aide du modèle *Batchsmolu*

de manière systématique.

## 5.1 Principe d'utilisation du modèle *Batchsmolu*

Le modèle *Batchsmolu* est décrit au chapitre II.1. Il permet de suivre la croissance d'un ensemble d'agrégats contenus dans un élément de fluide homogène. On utilise ce modèle de la même façon que pour le suivi de la décantation des particules (cf. schéma 4.5 p:225). On considère que l'élément de fluide homogène est transféré dans le panache à une vitesse constante  $V_p$ . Au fur et à mesure du transfert, il y a à la fois, perte de particules par décantation, par dilution avec de l'eau de mer et agrégation. Le schéma 5.1 montre le principe d'utilisation du modèle.

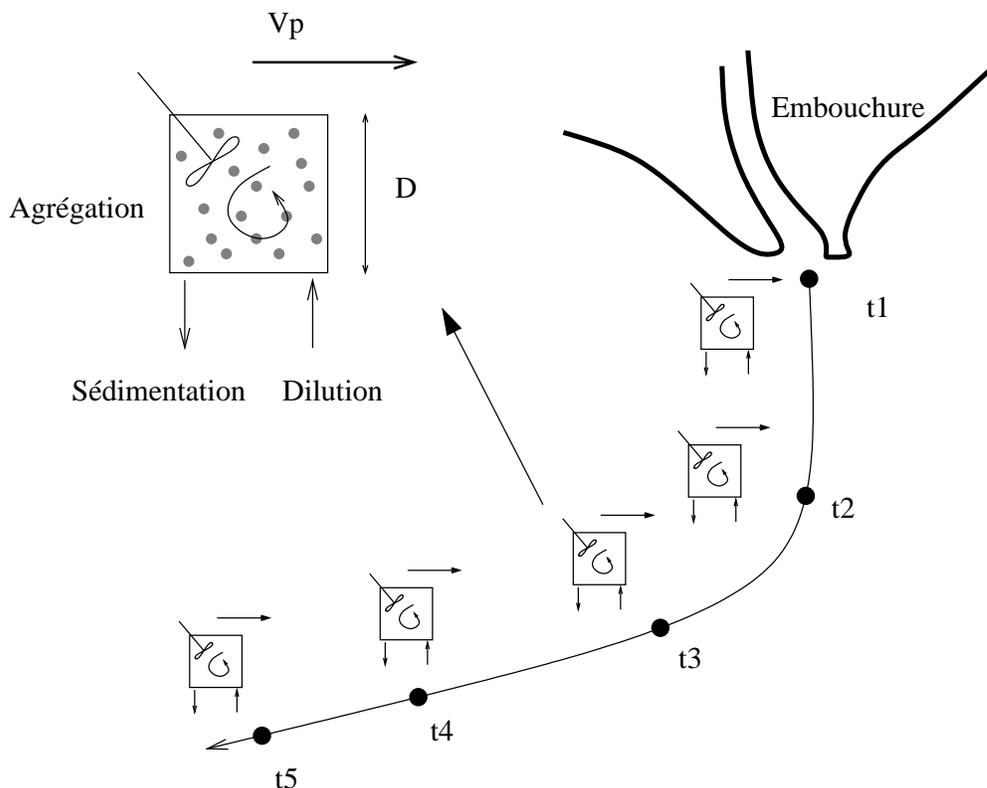


FIG. 5.1 – Principe d'utilisation de *Batchsmolu* pour le transfert des MES dans le panache du Rhône.

Il est donc nécessaire de déterminer certains paramètres pour pouvoir utiliser ce principe de simulation. Ces paramètres sont :

- la hauteur de la couche de fluide homogène,
- la vitesse de la couche de surface  $V_p$ ,
- la distribution de taille de particules au début de la trajectoire,
- le facteur d'efficacité des chocs  $\alpha$ ,
- la dimension fractale des particules  $d_f$ ,
- la loi de vitesse de décantation en fonction de la taille des particules,
- le taux de dilution du milieu au fur et à mesure du transport.

On discute dans les paragraphes suivants du choix de ces paramètres et de leur gamme de variation les uns après les autres.

### 5.1.1 Hauteur de la couche homogène

On ne peut pas dire qu'il y ait réellement une couche homogène dans le panache. La salinité augmente avec la profondeur depuis la valeur de salinité de surface jusqu'à la salinité de l'eau de mer. La profondeur à laquelle la salinité atteint la valeur de l'eau de mer dépend du débit, de la distance à l'embouchure et des conditions de vent. Lors des campagnes de terrain, à la bouée Roustan, cette profondeur était de quelques dizaines de centimètre en période d'étiage et de plusieurs mètres en crue. Dans cette tentative de simulation, on s'attache à la couche d'eau de surface. En effet, c'est dans cette zone que l'on dispose du plus grand nombre de mesures de distribution de tailles. On fait l'hypothèse que ces prélèvements sont représentatifs des 25 premiers centimètres de la colonne d'eau. On choisit donc de fixer  $D$  à 25 cm tout au long du mélange. Le choix de la hauteur de couche homogène a uniquement un effet sur la vitesse de perte de particules par sédimentation.

### 5.1.2 Vitesse de la couche d'eau de surface

La vitesse de la couche d'eau de surface est très variable et dépend notamment fortement des conditions de vent. En période de crue, la bouée dérivante parcourt les 10 km qui séparent la bouée Roustan du bord Est du panache en un peu plus de 4 heures. Cela correspond à une vitesse moyenne de plus de 60  $cm.s^{-1}$ . Naudin et col. [121] ont mesuré précisément les vitesses de transfert au cours du temps pour plusieurs trajectoires d'une bouée dérivante lâchée depuis la bouée Roustan. La figure 5.2 montre les vitesses de surface en fonction de la distance à l'embouchure pour deux de leurs trajectoires. Les vitesses de surface sont comprises entre 20 et 80

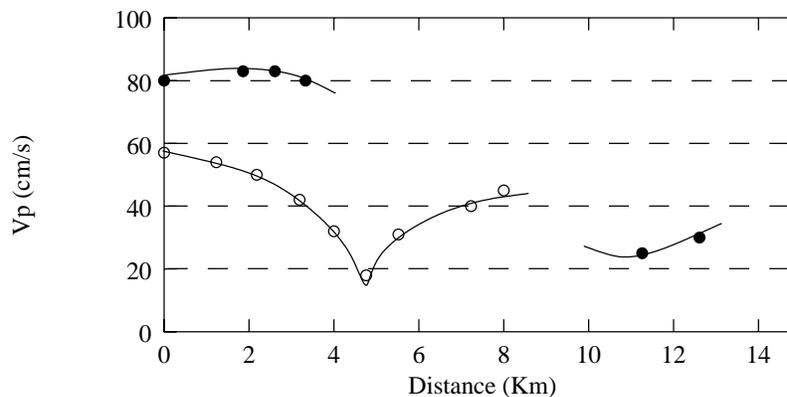


FIG. 5.2 – Données issues de Naudin et col. 1997 [121]: Vitesse de surface pour deux trajectoires pour des débits d'environ 2200 (●) et 1800  $m^3.s^{-1}$  (○).

$cm.s^{-1}$ . Dans le cadre de l'utilisation du modèle, on se propose d'utiliser des vitesses de transfert  $V_p$  constantes de 20, 40, 60 et 80  $cm.s^{-1}$ .

### 5.1.3 Distribution de tailles initiales

Le compteur de particules utilisé sur le terrain ne dispose que de 6 classes de tailles. Pour déterminer l'allure des distributions de tailles de particules dans l'eau douce, il est intéressant d'utiliser un appareil plus précis. Lors de la campagne effectuée en période de débit moyen, certains échantillons ont été utilisés pour réaliser des cinétiques d'agrégation en laboratoire. À cette occasion, il a été fait des mesures de distribution de tailles à l'aide du compteur Hiac Royco de laboratoire sur l'eau du Rhône. La figure 5.3 montre la distribution de taille correspondante. Cette distribution de tailles ne correspond qu'à un cas particulier. On sait que les

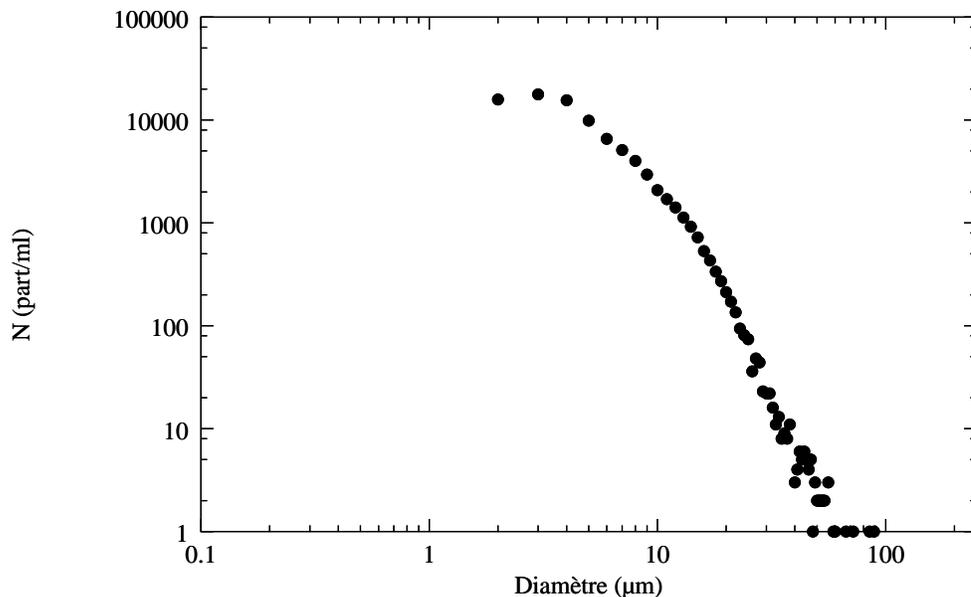


FIG. 5.3 – *Distribution de tailles de particules dans l'eau du Rhône en Mai 1997.*

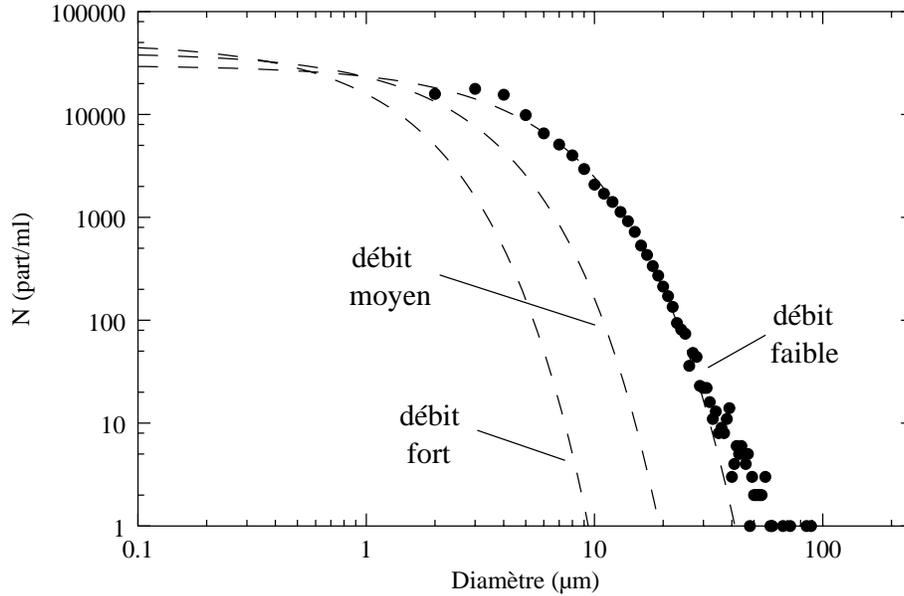
conditions de débits influence la nature des MES [64, 116] et les distributions de tailles [9]. Alldredge et Jackson [9] utilisent des distributions de tailles modèles de la forme :

$$n(t) = a \exp(-bD) \quad (5.1)$$

Un ajustement de la distribution mesurée à une fonction de cette forme est présenté sur la figure 5.4. La forme de la distribution de tailles dépend du débit. On constate, dans les cas de débits plus forts, que la distribution de tailles est déplacée vers les petites tailles. Par contre, les agrégats sont plus gros lorsque le débit est plus faible [9]. Dans notre cas, à la distributions de tailles de la figure 5.3 correspond un diamètre moyenne en volume de plus de 10  $\mu m$  alors que sur le prélèvement réalisé lors de la forte crue du Rhône en Novembre 1997, la taille moyenne en volume était de l'ordre de 2  $\mu m$  (cf. figure 3.23 p:215). Pour tenir compte de cette variation, on fait varier les termes  $a$  et  $b$  de l'équation 5.1. Les valeurs utilisées sont présentées dans le tableau 5.1.

TAB. 5.1 – Valeurs de  $a$  et  $b$  utilisées dans l'équation 5.1.

	paramètres des distributions	
	$a$	$b$
débits faibles	30000	0.25
débits moyens	40000	0.55
débits forts	50000	1.15

FIG. 5.4 – Ajustement de la distribution de taille à l'équation 5.1, avec variation des paramètres  $a$  et  $b$  (cf. tableau 5.1).

### 5.1.4 Coefficient d'efficacité des chocs

A concentration égale, les MES du Rhône s'agrègent moins rapidement qu'une solution d'argile. Pourtant la taille initiale des particules en solution est plus grande dans le cas des échantillons naturels que dans le cas des argiles. Ainsi, les fréquences de chocs devraient être plus importantes. Le fait que la cinétique de croissance soit plus lente vient du fait que :

- parmi les MES du Rhône, il y a des minéraux présents sous forme de grains de grande taille et par conséquent moins réactifs ou pas réactifs du tout vis à vis de l'agrégation (les grains de sable par exemple),
- les minéraux réactifs peuvent être recouverts de matières organiques qui stabilisent les particules comme cela a déjà été constaté par certains auteurs [47, 169].

Au paragraphe II.1.8, dans le cas de particules complètement déstabilisées, on trouve des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0.1 et 0.3. Ces valeurs sont de l'ordre de celles proposées comme valeurs limites d'efficacité de choc par O'Melia [129]. On a vu expérimentalement que les Illites et les Smectites ont une efficacité de chocs de l'ordre de 0.4 et les MES du Rhône de l'ordre de 0.009. Dans les simulations qui suivent on a souvent choisi de considérer des MES très réactives ( $\alpha = 0.3$ ), ce qui

correspond donc à des cas où l'agrégation est fortement favorisée par rapport à ce qui est plausible sur le terrain.

### 5.1.5 Dimension fractale

Il y a très peu de mesures de la dimension fractale *in situ* dans les estuaires et le milieu cotier. Par diffusion de la lumière, Risović [136] trouve des valeurs de dimensions fractales d'autant plus fortes que la profondeur est faible. Il trouve  $d_f=2.9$  près de la surface et  $d_f=2$  en profondeur. En combinant le comptage de particules à l'analyse d'image, Li et col. [101] trouvent des valeurs de dimensions fractales comprises entre 1.82 et 2.54. On se propose de tester plusieurs dimensions fractales dans le cadre des simulations. On utilisera  $d_f = 1.75, 2, 2.25$  et  $2.5$  afin de balayer la gamme des structures possibles.

### 5.1.6 Vitesse de sédimentation en fonction de la taille

La figure 4.4 (p: 225) montre quelques-unes des lois de vitesses de chute en fonction du diamètre que l'on trouve dans la bibliographie. On constate que ces vitesses de sédimentation sont très variables. Sur les mesures effectuées dans le panache du Rhône en période de crue, on a pu montrer que les évolutions de concentration en fonction de la distance à l'embouchure suivent une loi qui a l'allure de celle d'une décantation. Mais d'autres processus prennent sans doute part à l'évolution des concentrations de grosses particules. Plutôt que d'utiliser ces valeurs, on utilise trois lois différentes qui les encadrent (cf. figure 5.5). Ces trois lois de vitesse de décantation sont établies à partir de la loi empirique de vitesse de chute du modèle *Batchsmolu* :

$$V = k_s d^{n_s} \quad (5.2)$$

Avec les paramètres du tableau 5.2 .

TAB. 5.2 – Valeurs des coefficients de l'équation 5.2

	$k_s$	$n_s$
vitesse rapide	1e-5	0.7
vitesse moyenne	1e-6	0.7
vitesse lente	1e-7	0.7

### 5.1.7 Vitesse de dilution

Pour tenir compte de la dilution, on considère que le volume de fluide homogène reçoit un débit constant d'eau sans particule. Ce débit noté  $\delta$  est en litre par litre et par secondes. Ainsi, à chaque instant la concentration est donnée par

$$C(t) = \frac{C_{em}\delta t + C_{ed}(0)V(0)}{V(0) + \delta t} \quad (5.3)$$

où  $C_{ed}(0)$  et  $V(0)$  sont respectivement la concentration et le volume initial pour le volume de fluide homogène.  $C_{em}$  est la concentration de l'eau ajoutée. Pour choisir

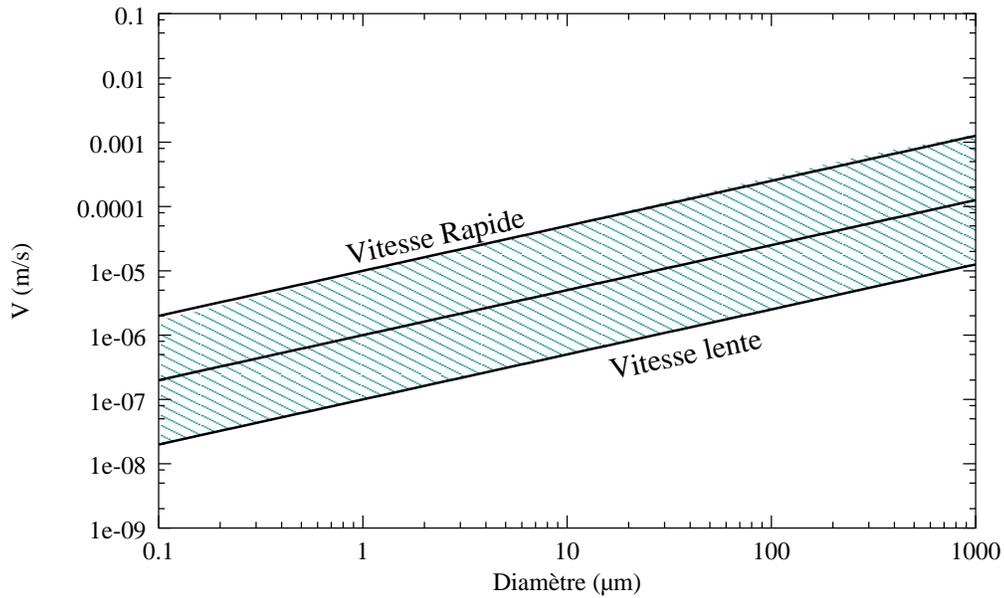


FIG. 5.5 – Zones de vitesse de décantation prises en compte dans les simulations.

les valeurs du paramètre  $\delta$ , on peut examiner les valeurs de salinité en fonction de la distance pour

- les mesures réalisées durant les différentes campagnes,
- les valeurs prédites par le modèle de Estournel et col. [51],
- les mesures de la bibliographie.

La figure 5.6 regroupe l'ensemble de ces mesures. On constate tout d'abord que la loi de dilution de l'équation 5.3 permet de bien reproduire la tendance globale d'évolution de la salinité en fonction de la distance. On peut donc considérer que l'hypothèse d'une vitesse constante d'ajout d'eau de mer est utilisable en première approximation. Les valeurs de taux de dilution  $\delta$  sont comprises entre  $0.02$  et  $0.4 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

## 5.2 Quelques cas de figure

Plutôt que d'examiner l'ensemble des combinaisons des différents paramètres que l'on a choisi de faire varier, on s'attache tout d'abord à quelques cas de figures dans le cas de particules très réactives ( $\alpha = 0.3$ ).

### 5.2.1 Un cas très favorable

Si on combine les conditions suivantes :

- vitesse de dilution lente ( $\delta = 0.02 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),
- vitesse de décantation lente ( $k_s = 10^{-7}$ ),
- faible dimension fractale ( $d_f = 1.75$ ).

alors la taille des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure augmente même pour des concentrations très faibles comme le montre la figure 5.7. Ainsi, dans ces

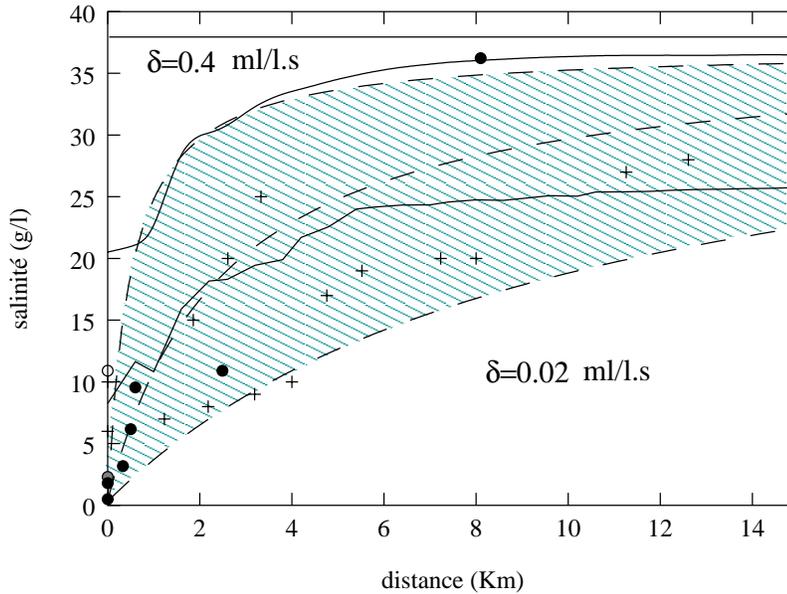


FIG. 5.6 – Salinité en fonction de la distance à la bouée Roustan pour les gammes de valeurs de  $\delta$  compatibles avec les observations de terrain ( $\circ$  et  $\bullet$ ), le modèle numérique de Estournel et col. [51] (—) et les données de Naudin et col. [121] (+).

conditions et malgré la faible concentration ( $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$ ), le modèle prédit une forte augmentation de la taille des agrégats en surface dans le panache.

Une vitesse de dilution  $\delta$  de  $0.02 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  correspond à la limite inférieure des dilutions de la figure 5.6 et à des cas où le débit est fort et le vent est faible. La vitesse de sédimentation prise en compte dans ce cas est très faible mais elle se situe encore dans la gamme de vitesses mesurées *in-situ* comme le montre la figure 4.4. En fait, le paramètre le plus favorable à l'agrégation dans ce cas est la dimension fractale. Une valeur de 1.75 correspond à un système complètement déstabilisé sur lequel s'exerce peu de stress hydrodynamique. Dans les conditions du panache, une telle dimension fractale est peu probable. D'autre part, les valeurs les plus faibles mesurées *in-situ* sont de cet ordre de grandeur, mais elle correspondent à des neiges marines dont les conditions de formation sont très différentes. La figure 5.8 montre l'effet d'une variation de la dimension fractale des agrégats sur les prédictions de croissance dans le cas favorable avec  $V_p = 20 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$ . On constate que pour  $d_f = 2$  la croissance est déjà nettement ralentie. Pour  $d_f = 2.25$  ou 2.5, les agrégats ne croissent presque plus dans le panache. Les traits pointillés montrent l'effet d'un changement de la concentration sur la croissance lorsque  $d_f$  vaut 2.25. On constate qu'il faut une concentration comprise entre 50 et  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  pour que la croissance soit aussi rapide que pour  $d_f = 2$  et qu'il faut une concentration de  $1 \text{ g.l}^{-1}$  pour obtenir une croissance aussi rapide que dans le cas où  $d_f = 1.75$ .

### 5.2.2 Un cas moyen

On considère les paramètres suivants :

- vitesse de dilution moyenne ( $\delta = 0.08 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),

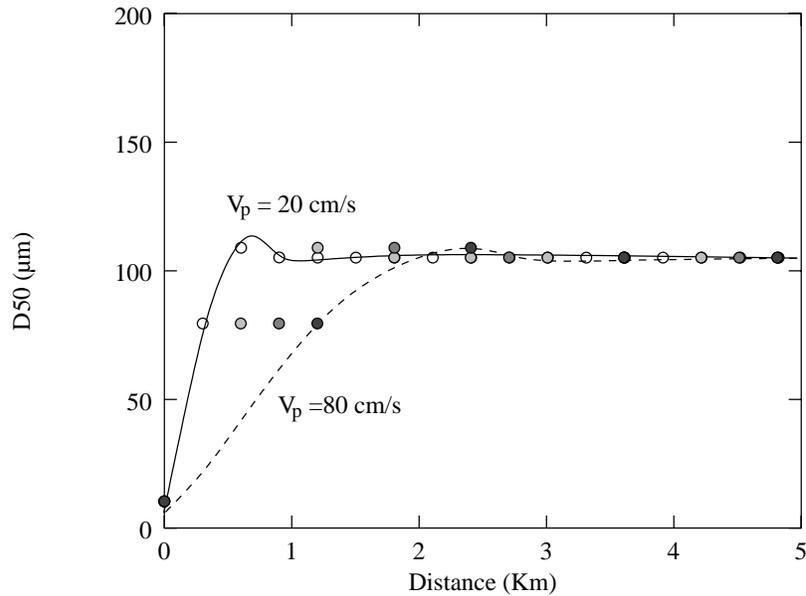


FIG. 5.7 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.02 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-7}$ ,  $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$  et  $d_f = 1.75$ .

- vitesse de décantation moyenne ( $k_s = 10^{-6}$ ),
- dimension fractale moyenne ( $d_f = 2$  ou  $2.25$ ).

Dans ces conditions, le modèle prédit les évolutions de la figure 5.9 et 5.10 pour respectivement  $d_f=2$  et  $2.25$ .

On constate tout d'abord, que les tailles maximales atteintes par les agrégats sont plus faibles que les tailles maximales de rupture. En effet, la taille ne dépasse pas  $50 \mu\text{m}$  lorsque  $d_f = 2$  alors que  $\mathbf{Dmax}$  vaut  $150 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, la vitesse de décantation des gros agrégats est plus forte. Ainsi, dès qu'ils se forment, ils décantent ensuite rapidement. Par exemple, pour  $V_p = 20 \text{ cm.s}^{-1}$ , on constate que la taille des agrégats augmente jusqu'à environ  $40 \mu\text{m}$  à  $6 \text{ km}$  de l'embouchure puis elle diminue du fait de la forte baisse de concentration et de la perte préférentielle des particules les plus grosses par décantation. Dans le cas où  $d_f = 2.25$ , les agrégats n'ont pas suffisamment de temps pour se former. La taille maximale dépasse à peine  $12 \mu\text{m}$  à  $4 \text{ km}$  de l'embouchure lorsque  $V_p = 20 \text{ cm.s}^{-1}$ . Dans le cas où  $d_f = 2.25$ , les cinétiques de croissance en fonction de la concentration initiale sont représentées sur la figure 5.11. On constate que plus la concentration initiale augmente, plus les agrégats atteignent une taille importante. La taille maximale est atteinte entre  $4$  et  $6 \text{ km}$  après l'embouchure. Ensuite, la taille décroît rapidement pour toutes les concentrations. En bout de panache, la taille est à nouveau proche de  $10 \mu\text{m}$  pour toutes les valeurs de concentration.

### 5.2.3 Un cas défavorable

Dans ce cas on utilise les paramètres extrêmes les plus défavorables à l'agrégation des particules. Ces paramètres sont les suivants :

- vitesse de dilution rapide ( $\delta = 0.4 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),

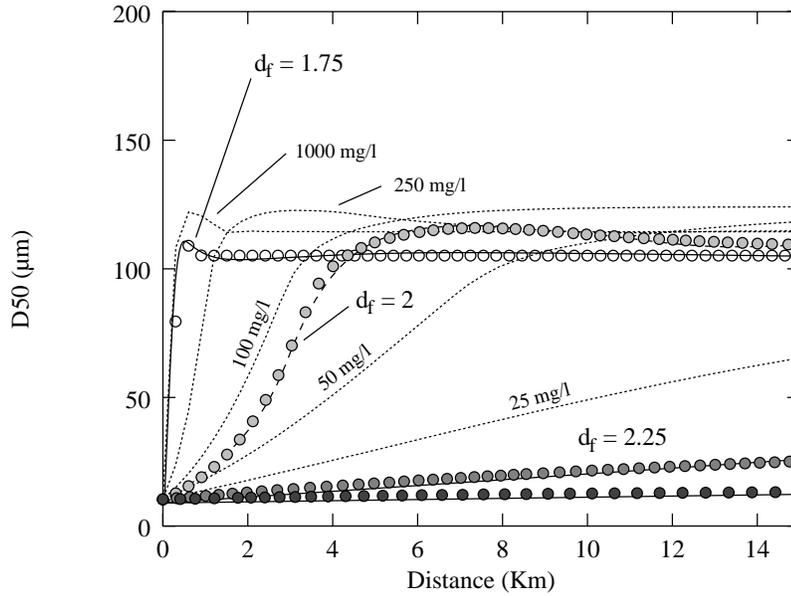


FIG. 5.8 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l’embouchure pour  $\delta = 0.02 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-7}$  et pour plusieurs dimensions fractales.

- vitesse de décantation rapide ( $k_s = 10^{-5}$ ),
- dimension fractale forte ( $d_f = 2.5$ ).

La figure 5.12 montre les prédictions du modèle dans ces conditions lorsque la concentration initiale est de  $1 \text{ g.l}^{-1}$ . Dans ces conditions et même pour une concentration extrêmement forte, la croissance est rapidement stoppée. Les particules sont diluées et décantent très rapidement. Une concentration de  $1 \text{ g.l}^{-1}$  correspond à une valeur extrême dans une crue. Dans ces conditions, les MES transportées par le Rhône ne sont pas constituées uniquement de particules réactives comme on en fait l’hypothèse ici. En effet, il n’y a jamais plus de 50 % d’argiles dans la masse totale de MES.

## 5.2.4 Bilan

On constate, d’après ces trois cas de figures, que même si on fait l’hypothèse que les MES du Rhône sont constituées de particules extrêmement réactives ( $\alpha = 0.3$ ), il existe des cas où la dilution combinée à la perte de masse par décantation fait que les agrégats ne disposent pas d’un temps suffisamment long pour croître.

Dans le cas où les réactivités sont plus proches des valeurs moyennes des MES du Rhône ( $\alpha = 0.009$ ), les conditions où la croissance n’est pas assez rapide en comparaison à la vitesse de mélange sont encore plus probables. La figure 5.13 montre les cinétiques de croissance obtenues avec des valeurs de  $\alpha$  plus faibles pour les mêmes conditions que celles de la figure 5.9, c’est à dire un cas moyennement favorable. On constate que la croissance obtenue dans le cas de particules très réactives diminue très vite avec  $\alpha$ . Lorsque  $\alpha$  est égale à la valeur estimée en laboratoire, on n’observe plus aucune croissance des agrégats.

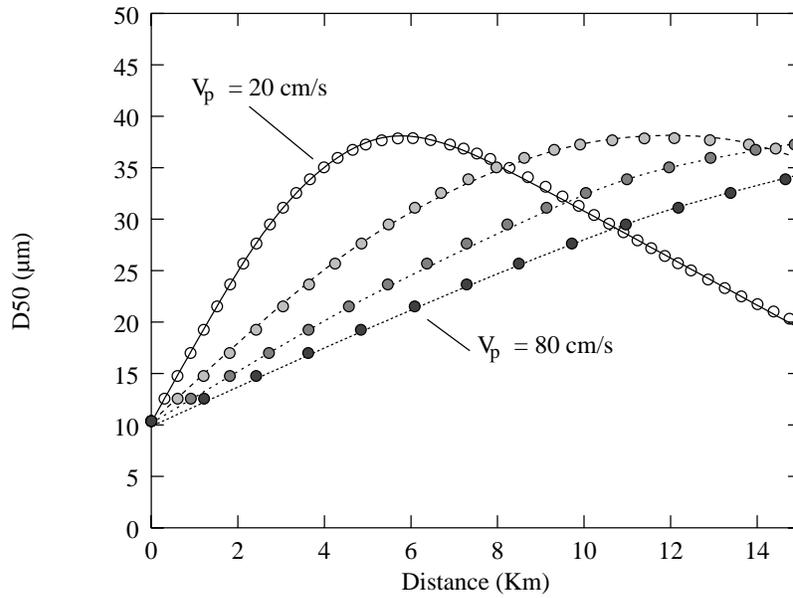


FIG. 5.9 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.08 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-6}$ ,  $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$  et  $d_f = 2$ .

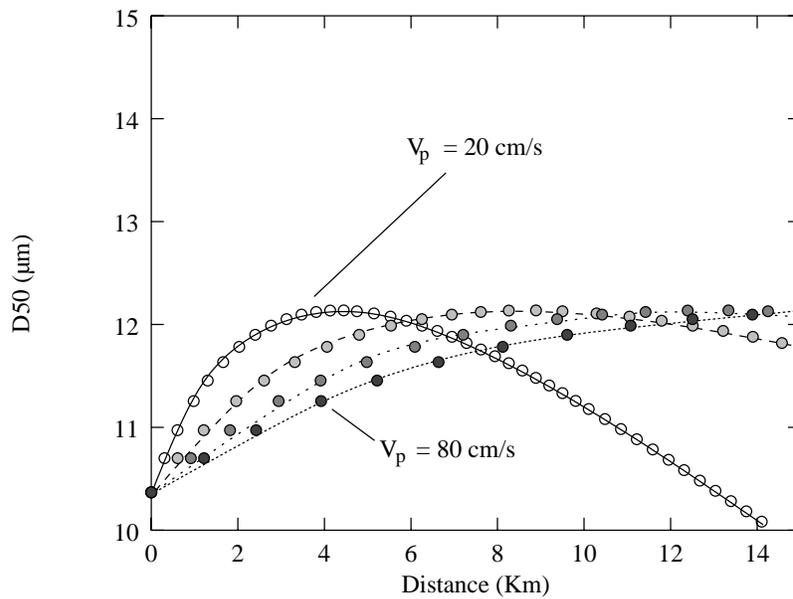


FIG. 5.10 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.08 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-6}$ ,  $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$  et  $d_f = 2.25$ .

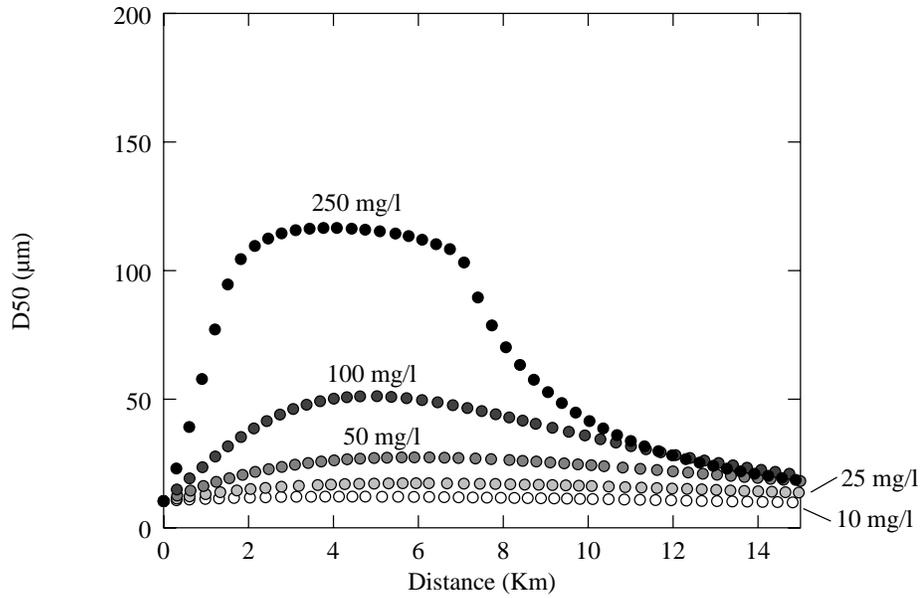


FIG. 5.11 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.08 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-6}$ ,  $V_p = 20 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $d_f = 2.25$ .

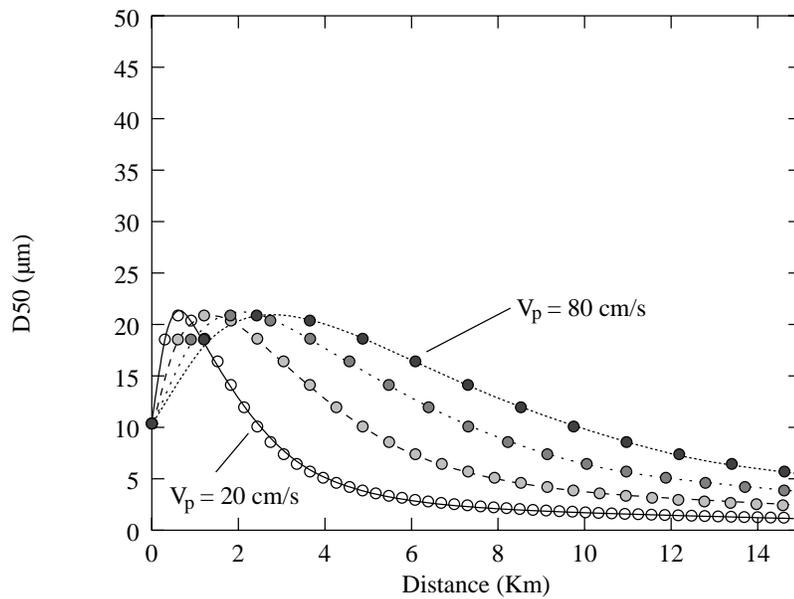


FIG. 5.12 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.4 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-5}$ ,  $C = 1 \text{ g.l}^{-1}$  et  $d_f = 2.5$ .

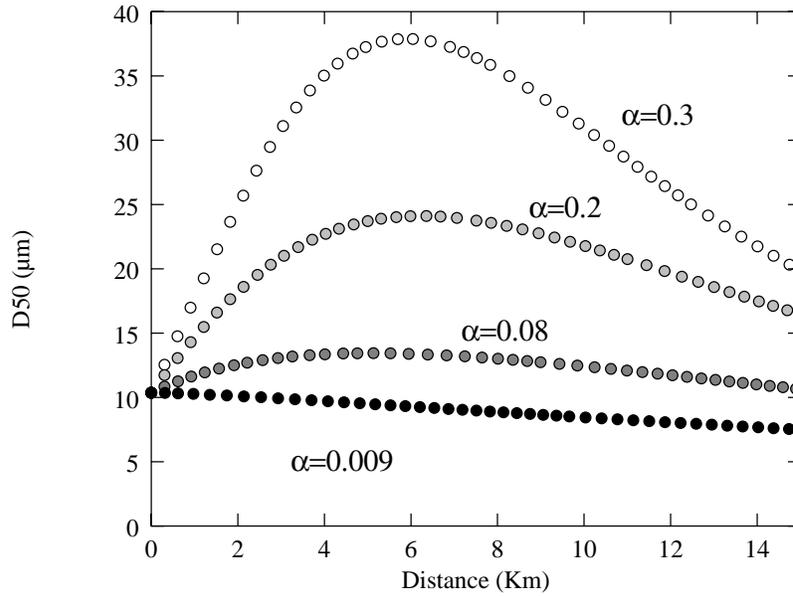


FIG. 5.13 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour  $\delta = 0.08 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-6}$ ,  $C = 10 \text{ mg.l}^{-1}$  et  $d_f = 2$ .

### 5.3 Le cas naturel

On se place maintenant dans des conditions plus proches du milieu naturel en ce qui concerne la réactivité des MES. Ainsi, on choisit d'utiliser  $\alpha = 0.01$ . En effet, à partir des cinétiques de croissance réalisées en laboratoire sur la MES du Rhône, on a montré que la réactivité des particules était faible. La vitesse de décantation des particules dans le panache du Rhône n'est pas connue. On choisit de ne pas introduire de perte par sédimentation. Le paramètre *isperte* du modèle est donc fixé à 0. D'autre part, on choisit de garder une valeur forte pour le gradient de cisaillement. On fixe  $G = 5 \text{ s}^{-1}$ , soit une valeur fortement surestimée par rapport aux prédictions du modèle de Estournel et col. [51] qui prédit des gradients nettement inférieurs à 1. Dans ces conditions, comme le mécanisme dominant pour l'agrégation est le cisaillement, il n'y a pas de biais lié à un choix erroné de vitesse de décantation. La figure 5.14 montre les tailles moyennes atteintes par les agrégats 15 km après l'embouchure pour différentes concentrations et différents taux de dilution lorsque l'on considère une vitesse de transfert dans le panache de  $60 \text{ cm.s}^{-1}$  avec une dimension fractale faible ( $d_f=2.1$ ). On constate une agrégation des particules uniquement pour les concentrations les plus fortes. Ce résultat est obtenu dans un cas où l'agrégation est fortement favorisée. En effet :

- il n'y a pas de perte par décantation,
- on utilise une distribution de taille de faible débit (cf. figure 5.4),
- la dimension fractale est faible,
- on utilise un gradient de vitesse fortement surestimé ( $G=5 \text{ s}^{-1}$ )

Les zones représentatives de la concentration et de la vitesse de dilution des trois campagnes de terrain sont placées sur la figure 5.14. On constate que tous les cas observés se situent dans des zones où l'agrégation est fortement improbable. Dans

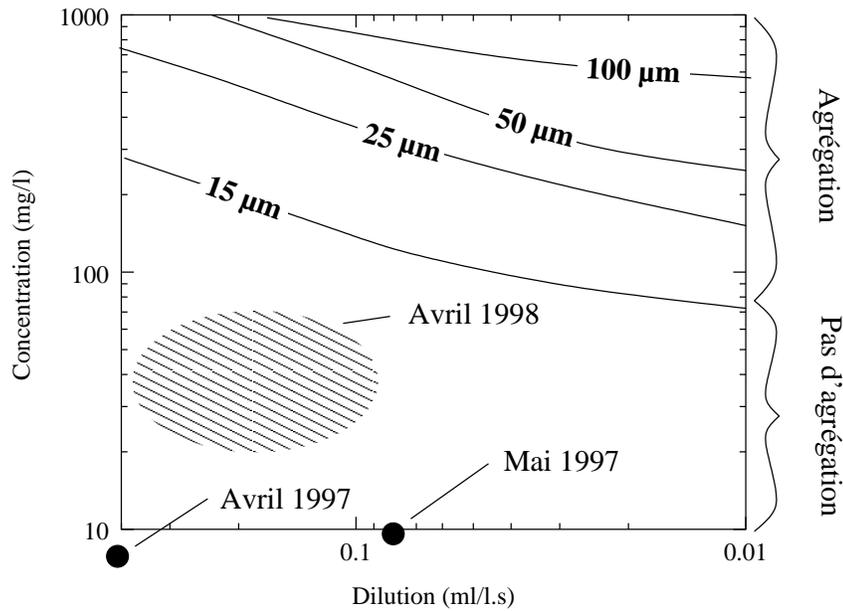


FIG. 5.14 – Taille moyenne des agrégats à 15 km de l'embouchure pour  $\alpha = 0.01 \text{ ml.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_s = 10^{-7}$  et  $d_f = 2.1$  sans pertes par décantation.

le cas de la campagne d'Avril 1998 (période de crue), on présente une zone qui va jusqu'à des concentration de  $70 \text{ mg.l}^{-1}$ . Cette concentration correspond à la valeur observée dans la rivière. À la bouée Roustan, cette concentration a chuté à moins de  $30 \text{ mg.l}^{-1}$ . Ainsi, même dans un cas très favorable, le modèle ne prédit pas d'agrégation des MES dans le panache du Rhône si on utilise la valeur de  $\alpha$  estimée en laboratoire.

## 5.4 Les cas des particules de 2 à 5 $\mu\text{m}$

On a observé lors des différentes campagnes de terrain que les particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  montraient systématiquement une augmentation de leur concentration dans la zone de mélange. On se propose d'utiliser le modèle cinétique pour étudier dans quelle mesure une réaction d'agrégation pourrait expliquer cette hausse de concentration.

Avec le modèle *Batchsmolu*, on considère une réactivité homogène pour toute les MES. On suppose aussi que la MES est composée d'agrégats tous construits avec les mêmes unités de base selon une structure donnée. D'autre part, le stress appliqué sur les agrégats est faible. Dans ces conditions, ils sont susceptibles d'atteindre des tailles importantes ( $D_{\text{max}}=150 \mu\text{m}$ ). Les fréquences de chocs entre une particules de 3.5  $\mu\text{m}$  et les autres tailles de particules sont représentées sur la figure 5.15. D'autre part, on représente la gamme de taille de particule initialement présente pour les différentes distributions de tailles de la figure 5.4. S'il y a initialement des particules de grandes tailles, comme dans le cas des distributions de faible et de moyen débits, alors les fréquences de chocs entre les particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  et les grosses particules sont importantes. Dans ces conditions, on constate sur la figure 5.16 que la concentration de particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  diminue immédiatement à cause des collisions avec les

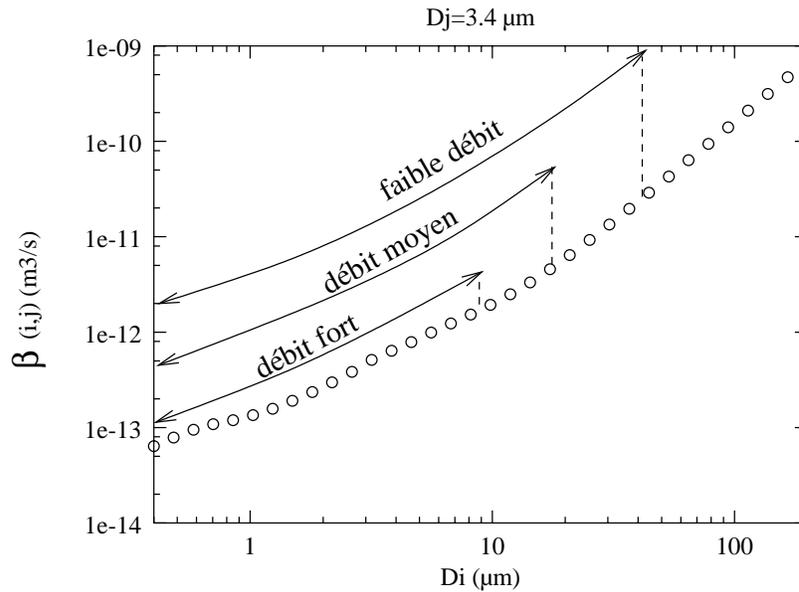


FIG. 5.15 – Fréquence de choc entre une particule de  $3.5 \mu m$  et les autres particules.

agrégats de plus grandes tailles. Par contre, s'il n'y a pas initialement d'agrégats, alors la concentration de particules de  $2$  à  $5 \mu m$  montre d'abord une augmentation avant de diminuer dès que les gros agrégats sont suffisamment nombreux. La figure 5.16 montre l'évolution de la concentration en particules de  $2$  à  $5 \mu m$  pour les trois distributions présentées sur la figure 5.4 plus une distribution de tailles encore plus décalée vers les petites tailles. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont présentés dans le tableau 5.3.

Pour constater une augmentation, il faut une distribution de tailles dans laquelle il n'a pas de grosses particules très réactives. En effet, dans ce cas, le grand nombre de chocs efficaces entre ces particules et les particules de  $2$  à  $5 \mu m$  ne permet pas une augmentation du nombre de particules de  $2$  à  $5 \mu m$ . D'autre part, il faut également que la réactivité soit forte. La figure 5.16 montre des calculs effectués en considérant  $\alpha = 0.3$ . La ligne en gras montre le résultat obtenu si l'on utilise  $\alpha = 0.01$  pour la distribution de tailles qui montre la plus forte croissance en particules de  $2$  à  $5 \mu m$  lorsque  $\alpha = 0.3$ . Pour une réactivité faible, la croissance des particules de  $2$  à  $5 \mu m$  n'est pas observée. À la bouée Roustan, le jour des prélèvements sur la Thétis II, les tailles de particules en surface étaient proches de la distribution correspondant à un faible débit. La figure 5.17 montre cette distribution de taille. Ainsi, dans le cas de la campagne en période de crue, on se trouve dans une situation où de gros agrégats sont présents. Dans ces conditions, si la réactivité des particules est homogène sur toute la distribution de tailles, il n'est pas possible qu'il y ait une augmentation des particules de  $2$  à  $5 \mu m$  de diamètre par agrégation. Il est probable toutefois, que les particules les plus fines soient aussi les plus réactives vis à vis de l'agrégation. On peut envisager le cas de figure où des particules "inertes" de grands diamètres coexistent avec des particules réactives de petites tailles. Dans ces conditions, la concentration en particules réactives est encore plus faible. En outre, la détermination de la valeur de  $\alpha$  sur les MES du Rhône a été faite après une décantation de 2h30. Celle-ci est donc représentative majoritairement de la fraction

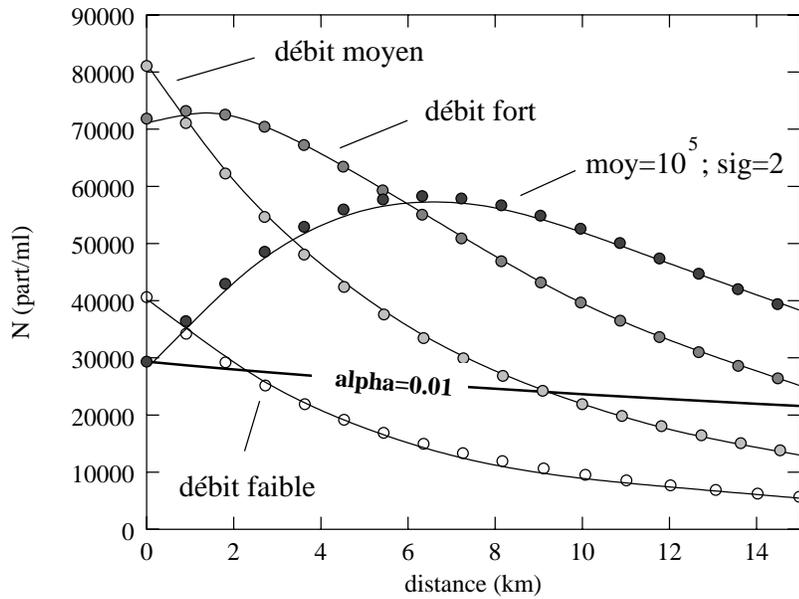


FIG. 5.16 – Évolution de la concentration en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  pour différentes distributions de tailles initiales.

TAB. 5.3 – Paramètres utilisés pour la figure 5.16

Simulation avec <i>Batchsmolu</i> v:0.07 sur NBCLASSE=100					
Paramètres concernant					
les particules		le solvant		le modèle	
dmin ( $\mu\text{m}$ )	0.4	wrho	1000	alpha	0.3
dmax ( $\mu\text{m}$ )	200	( $\text{Kg.m}^{-3}$ )		alphab	1
df	2	temperature	298	tmin (s)	0
prho	2500	(K)		tmax (s)	7.5e+04
( $\text{Kg.m}^{-3}$ )		viscos	0.00089	dt (s)	1.5e+03
conc ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	10	( $\text{Kg.(ms)}^{-1}$ )		eps	0.01
d moy ( $\mu\text{m}$ )	<b>variable</b>	G ( $\text{s}^{-1}$ )	5	hmin (s)	0
sig	<b>variable</b>	isperte	oui	h1 (s)	1
Dmax ( $\mu\text{m}$ )	150	Sh (m)	0.25	mode	perméab.
A (J)	4.0e-20			model	Happel
				pap	5.0e-01
				vdecmode	Empirique
				ks	0.0e+00
				ns	7.0e-01

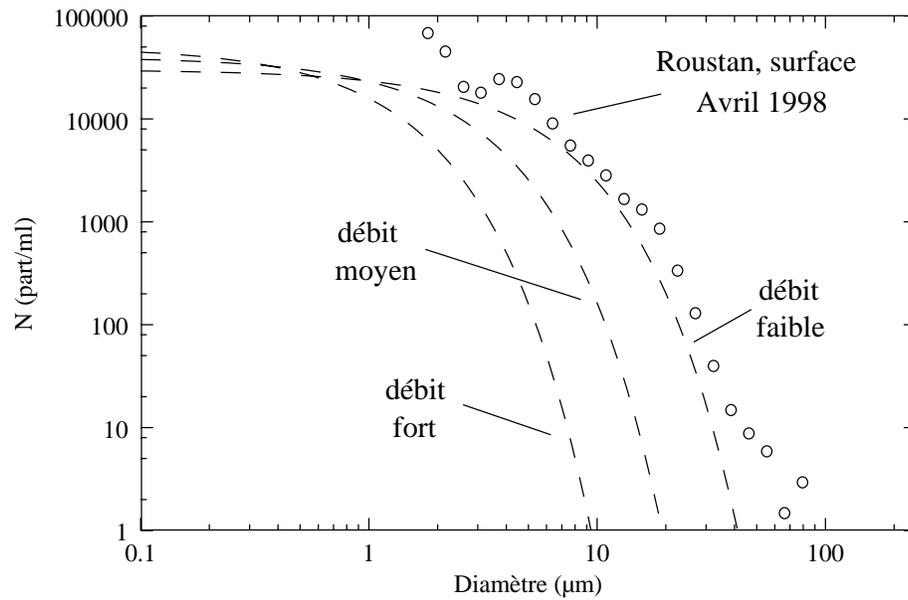


FIG. 5.17 – *Distribution de taille à la bouée Roustan en surface (○) comparée aux distributions utilisées pour la figure 5.16 (- -).*

fine. Ainsi, même si les particules fines ont sans doute des probabilités de collage plus fortes que les grosses particules, celles-ci restent faibles dans le cas des MES du Rhône.



## Chapitre 6

### Conclusion

Pour estimer s'il y a un effet de l'augmentation de la salinité sur le dépôt des particules dans la zone proche de l'embouchure, on a combiné une observation de terrain, une expérimentation en laboratoire et une étude numérique du phénomène d'agrégation.

En ce qui concerne les observations *in situ*, on a mesuré l'évolution des distributions de tailles par comptage de particules tout au long de la zone de mélange dans des conditions hydrodynamiques contrastées. Une période d'étiage en Avril 1997 ( $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), une période de débit moyen en Mai 1997 ( $1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et une petite crue en Mai 1998 ( $2400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ont été échantillonnées en zodiac et à bord du navire océanographique de l'INSU Thétis II.

On constate que les particules ne montrent pas une augmentation significative de leur taille moyenne dans la zone de mélange. On constate même le contraire dans les premiers temps du mélange en période d'étiage et de débit moyen et tout au long du panache en période de crue.

En période de faible et de moyen débits, on constate une augmentation de la concentration en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  dans une zone où les particules n'ont pas commencé à décanter. Cette augmentation peut être expliquée soit par une fragmentation de particules de plus grandes tailles soit par une agrégation de particules plus fines. Lors de la crue d'Avril 1998, cette augmentation de la concentration en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre est aussi constatée, elle est également associée à de très fortes fluctuations. Dans le panache, le stress appliqué sur les agrégats est trop faible pour qu'il puisse s'agir d'un phénomène de rupture. Par contre, le panache est le siège d'une intense production primaire. Cette production primaire a été observée par Eisma et col. [46] dans la même zone. Ils constatent, dans des conditions plus défavorables que celles rencontrées en Avril 1998, une augmentation importante du nombre total de cellules. Cette augmentation se situe dans la gamme des valeurs observées par comptage de particules. Néanmoins, aucune donnée expérimentale ne nous permet de valider cette hypothèse. Il est aussi probable que l'augmentation de concentration en particules de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre soit dû à l'agrégation de particules plus fines.

Finalement, l'observation *in situ* des MES montre qu'il ne semble pas y avoir de croissance significative d'agrégats dans la zone de mélange. Toutefois, il est possible

que l'augmentation de particules de 2 à 5  $\mu m$  de diamètre soit liée à l'agrégation de particules plus fines. Lorsqu'on mélange de l'eau du Rhône fortement chargée en MES avec de l'eau de mer, on constate une agrégation. Mais celle-ci est extrêmement lente vu les conditions de concentration employées. Autrement dit, la probabilité de chocs efficaces moyenne des MES du Rhône est très faible. Une valeur de 0.009 a été déterminée pour la fraction non décantable des MES récoltées lors d'une crue.

Pour évaluer la part probable des phénomènes d'agrégation dans les campagnes de terrain, on utilise le modèle cinétique présenté dans la partie II. L'utilisation de ce modèle nécessite la détermination d'un grand nombre de variables. Plutôt que de discuter de l'ensemble des cas possibles, certains "cas d'école" sont examinés. Ils se placent généralement dans des conditions où l'agrégation est favorisée par rapport à un cas réel. On montre que :

- pour des particules très réactives, la baisse de concentration due à la dilution et à la perte de matière par décantation est un facteur limitant important de l'agrégation,
- dans les conditions du milieu naturel observées pendant les diverses campagnes de terrain, une augmentation de la taille moyenne des particules paraît très peu probable,
- l'augmentation de la concentration de particules de 2 à 5  $\mu m$  de diamètre ne peut être lié à l'agrégation que si i) il n'y a pas de grandes particules réactives, ii) la probabilité de collage des particules fines est forte.

Ainsi, dans le cas des campagnes réalisées à faible et moyen débits, la simulation de l'agrégation permet de rejeter l'hypothèse d'une agrégation de particules fines pour expliquer l'augmentation des particules de 2 à 5  $\mu m$ . Dans ces conditions, la fragmentation d'agrégats de grandes tailles est l'hypothèse la plus probable. Ceci a été observé dans d'autres estuaires [47]. La remobilisation de molécules organiques dans les premiers stade du mélange est souvent invoquée pour expliquer cette baisse de tailles de particules [46].

Dans le cas de la période de crue, il semble, de la même façon, que l'agrégation ne permette pas d'expliquer l'augmentation des concentrations de particules fines. Par contre, le panache est le siège d'une intense production primaire. Or, de nombreux microorganismes ont des tailles de l'ordre de quelques microns. L'augmentation de la concentration en particules fines pourrait donc être liée à la production primaire. Les fluctuations, quant à elles, sont sans doute liées à la remise en suspension au niveau de l'embouchure. La forte hétérogénéité du panache en matières minérales de petites tailles a aussi été constatée par d'autres auteurs, notamment F. Eyrolle [52] trouve une forte variabilité des teneurs en colloïde à base de fer et d'aluminium dans la zone sous influence fluviale. Une alimentation du panache par bouffées de remise en suspension pourrait être un mécanisme d'exportation de fines particules important .

## Chapitre 7

### Perspectives

Il est établi par cette étude et par de nombreuses autres que la MES du Rhône arrive au niveau de la zone de mélange sous une forme largement agrégée. Ceci est dû au fait que i) la force ionique de l'eau du Rhône n'est pas négligeable, ii) des molécules organiques sont susceptibles de jouer un rôle "de colle" entre les agrégats. Une étude plus précise de l'état de la MES avant son arrivée dans la zone de mélange paraît intéressante à conduire. Néanmoins, comme cela a été montré par D. Pont [116], la nature des MES du Rhône est fortement variable notamment du fait de la grande hétérogénéité géologique de son bassin versant. Une telle étude implique donc un suivi durant une longue période pour identifier une gamme représentative d'évènements pluvieux.

La fraction la plus réactive est la fraction colloïdale et du fait de leur grande surface spécifique, les colloïdes constituent le vecteur privilégié de nombreux polluants. Si leur devenir n'a pas d'impact significatif sur la quantité de sédiment, elle a un impact qualitatif majeur.

Le facteur limitant pour l'étude de cette fraction est la lourdeur expérimentales des techniques à mettre en œuvre pour la quantifier ou l'observer. Des observations au Microscope Electronique à Transmission ont été réalisées durant ce travail, mais elles se rapportent à des conditions bien particulières. Vue la forte variabilité spatiale et temporelle des différentes propriétés de l'estuaire, l'obtention d'une vision statistique du comportement et de la nature des différentes fractions colloïdales nécessite un travail lourd d'échantillonnage et d'analyse. Cela n'a pas pu être menée à bien mais il s'agit d'un travail qu'il est intéressant d'envisager.

En ce qui concerne la modélisation, les perspectives majeures vont dans le sens d'une meilleure prise en compte de l'hydrodynamique particulière de la zone de mélange. Une vitesse linéaire de transfert en surface constitue une approximation très grossière de la dynamique complexe du panache. D'autre part, la circulation en profondeur est fondamentale dans la compréhension du devenir de la MES. Cet aspect est très mal quantifié. Une étude plus précise de l'hydrodynamique de mélange *in-situ* paraît donc aussi une perspective majeure pour une bonne compréhension de la dynamique des dépôts dans la zone de mélange.



Partie V  
Cas d'un écoulement stratifié modèle



L'observation *in situ* du transport de la matière en suspension est une étape importante car elle permet d'appréhender la complexité du fonctionnement d'un estuaire. De nombreux processus très variés entrent en jeu dans le transport et le dépôt de la matière en suspension en milieu côtier. Comme nous l'avons vu dans la partie IV, il n'est pas facile de déterminer l'importance relative des différents processus. Une simplification du système en laboratoire permet de mieux comprendre les différents mécanismes individuellement. Cette approche "modèle" est l'objet de ce chapitre. On utilise un dispositif pilote afin de suivre l'agrégation de particules modèles dans un écoulement stratifié contrôlé. Le chapitre 1 présente le dispositif pilote. Le chapitre 2 décrit ensuite les objectifs et les choix relatifs aux expériences. Les résultats obtenus sont présentés puis discutés aux chapitres 3 et 4 respectivement. Ce travail constitue la suite logique de l'étude *in situ* et n'est ici qu'ébauché. Les conclusions et les perspectives qui se dégagent de cette étude préliminaire sont présentées au chapitre 5.



# Chapitre 1

## Matériels et méthodes

### 1.1 Les particules modèles

#### 1.1.1 Critères de choix

Pour pouvoir être utilisées dans cette étude, les particules doivent :

- se disperser facilement dans l'eau,
- être de petite taille ( $< 1 \mu m$ ),
- être réactives vis à vis de l'agrégation,
- être disponibles en grande quantité (100 g par expérience).

Nous avons choisi d'utiliser une Montmorillonite. Celle-ci est disponible en grande quantité et elle se disperse bien dans l'eau. Elle contient par contre une part non négligeable de sable et de particules grossières qu'il est difficile d'éliminer.

#### 1.1.2 Caractérisation

##### 1.1.2.1 Caractérisation morphologique

Des centrifugations de solution contenant  $10 g.l^{-1}$  de Montmorillonite ont été réalisées (8 heures, 18000 tour/min.,  $4^\circ C$ ). Le culot de centrifugation n'était pas homogène, on sépare différentes fractions en fonction de leur densité. On distingue une fraction fine qui forme un dépôt d'aspect mielleux, une fraction moyenne et une fraction dense de couleur plus sombre. La masse des différentes fractions est estimée. Une mesure de la taille des trois fractions est également réalisée par granulométrie laser.

##### 1.1.2.2 Caractérisation minéralogique

Chaque fraction en poudre est analysée par diffraction des rayons X (diffractomètre de rayons X de marque Philips PW3710 (40mV, 40 mA) équipé d'une antichambre de cobalt ( $\lambda=1.79\text{\AA}$ )).

##### 1.1.2.3 Caractérisation chimique

L'analyse chimique est réalisée par ICP (Inductively Coupled Plasma) sur un appareil de type Jobin Yvon 38 Type III. Les éléments mesurés sont *Si*, *Al*, *Mg*,

*Ca, Fe, Na, K et Mn.*

### 1.1.3 Estimation de la Concentration Critique de Coagulation

La salinité pour laquelle la barrière de répulsion électrostatique est annulée est estimée par des mesures de turbidimétrie. On adopte le mode opératoire suivant :

- des solutions de 100 et 200  $mg.l^{-1}$  sont préparées à partir de la fraction fine à des forces ioniques variables,
- les différentes solutions sont agitées de façon identique pendant 15 minutes,
- on laisse ensuite les solutions au repos pendant 90 minutes dans une éprouvette,
- le surnageant est prélevé lentement et on mesure sa turbidité.

### 1.1.4 Préparation pour l'utilisation dans le pilote de mélange

Pour les expériences sur le pilote de mélange, on disperse 100 *g* de Montmorillonite dans 2 litres d'eau MilliQ pendant 24 heures. Cette solution est versée dans le bac d'eau douce du pilote au travers d'un tamis de 50  $\mu m$  afin d'éliminer une partie du sable.

## 1.2 Description du dispositif expérimental

### 1.2.1 Le pilote de mélange eau douce / eau salée

On utilise un pilote de mélange eau douce / eau salée conçu et réalisé par le LEMTA<sup>1</sup> en deux exemplaires (cf. photographie 1.1). L'un des deux pilotes est installé au LEMTA à Nancy afin d'étudier les aspects hydrodynamiques du mélange et de la stabilité de l'écoulement stratifié. Le deuxième pilote est installé au CEREGE pour l'étude des phénomènes d'agrégation à l'interface.

Le schéma du pilote est présenté sur la figure 1.2. Le mélange eau douce / eau salée est réalisé dans un canal de 300 *cm* de longueur et de 20 *cm* de largeur. Il contient une couche de 10 *cm* de hauteur d'eau de salinité réglable sur laquelle coule une couche de 10 *cm* de hauteur d'eau douce chargée en particules.

les étapes de mise en route et de fonctionnement du pilote de mélange sont les suivantes :

- mise en route du dispositif de fabrication d'eau salée,
- remplissage de la couche d'eau salée,
- remplissage de la couche d'eau douce,
- stabilisation de l'écoulement aux réglages choisis,
- injection des particules dans la couche d'eau douce.

---

1. Laboratoire d'Energétique de Mécanique Théorique et Appliquée

FIG. 1.1 – Photographie du pilote de mélange eau douce / eau salée.

#### 1.2.1.1 Fabrication et remplissage de l'eau salée

Le bac **B** contient une saumure préparée avec du sel de mer<sup>2</sup>. La fabrication de l'eau salée consiste en une opération de dilution contrôlée de la saumure dans le bac **C** constamment agité. A cet effet, la partie inférieure du bac **C** reçoit en continu de l'eau du robinet (**r**) et par intermittence de la saumure du bac **B**. L'injection de saumure depuis le bac **B** est régulée par l'électrovanne **5b**. L'ouverture de cette électrovanne est commandée par la sonde **5a** qui mesure en continu la conductivité du bac de mélange **C**. On règle des valeurs de seuils haut et bas sur le conductimètre selon la salinité que l'on souhaite tester. Ainsi, lorsque la valeur de conductivité mesurée dans le bac **C** est inférieure à la valeur du seuil bas du conductimètre, l'électrovanne est ouverte jusqu'à ce que la salinité dépasse le seuil haut. Le bac **C**, dans lequel est fabriquée la solution à salinité régulée, alimente en permanence le bac **D**. Ce bac est un réservoir à niveau constant dont le trop plein est recirculé dans le bac de mélange **C**. Du fait de la position surélevée du bac d'eau salée, l'ouverture de la vanne **6** entraîne le remplissage de la couche d'eau salée dans le bac de mélange **A**. Lorsque la hauteur a atteint 10 *cm*, la vanne **6** est refermée.

#### 1.2.1.2 Remplissage de l'eau douce

L'eau douce est stockée dans un réservoir de 1000 litres. La pompe **1** permet :

- d'agiter le bac **E** par le circuit de recirculation,
- d'alimenter le bac **A** à un débit précis, mesuré par le débitmètre **3**.

---

2. Sel fourni par la société des Salins de Giraud

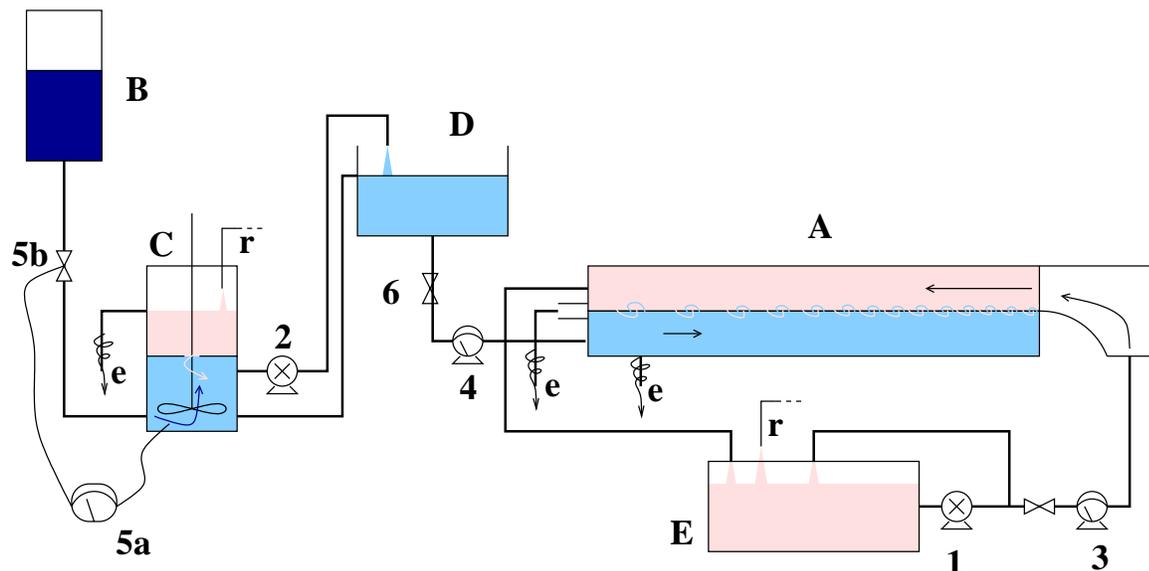


FIG. 1.2 – Schéma du pilote de mélange eau douce / eau salée.

L'injection d'eau douce se fait juste au-dessus de la couche d'eau salée et après que le fluide ait traversé un nid d'abeille<sup>3</sup>. Pendant les premiers temps du remplissage, le débit est réglé à moins de  $200 \text{ l.h}^{-1}$  afin de limiter le mélange. À l'opposé de la zone d'injection, la couche d'eau douce est séparée en deux parties. La plus proche de l'interface est envoyée à l'égoût (**e**) et le restant est recirculé dans le bac d'eau douce **E**. La valeur relative du débit recirculé et du débit jeté est réglée par une plaque mobile. La séparation des débits permet :

- d'économiser l'eau douce qui n'a pas été en contact avec l'eau salée,
- de ne pas risquer de "contaminer" l'eau douce du bac **E** avec l'eau salée de l'interface.

D'autre part, l'eau de l'interface n'est pas recirculée dans le bac de préparation d'eau salée **C**, comme cela était prévu initialement, afin de ne pas injecter de particules de l'interface dans le circuit d'eau salée.

Lorsque la couche d'eau douce atteint une hauteur de  $10 \text{ cm}$ , l'eau déborde au dessus de deux trop-pleins de hauteur réglables placés de part et d'autre du bac de mélange **A**. Lorsque l'eau douce commence à déborder au niveau des trop-pleins, on ouvre à nouveau la vanne **6** d'alimentation d'eau salée.

### 1.2.1.3 Réglage du pilote

Pour chaque expérience, on fait varier la stabilité de l'interface en jouant soit sur le débit d'injection d'eau douce, soit sur la salinité de la couche d'eau salée. Une fois le remplissage des deux couches terminé, il faut s'assurer que les deux couches ont bien une hauteur de  $10 \text{ cm}$  sur toute la longueur du bac **A**. En fonction du débit ou de la salinité, il est nécessaire d'ajuster :

- la hauteur de surpression d'eau salée du bac **C**,

<sup>3</sup>. Cela permet de produire un écoulement laminaire

- la hauteur des trop-pleins de recirculation et d'évacuation de l'eau douce et de l'eau de l'interface respectivement.

#### 1.2.1.4 Injection de particules

Pendant toute la phase de remplissage et de réglage, le bac d'eau douce ne contient que de l'eau. Son volume est maintenu constant par un apport continu d'eau du robinet ( $\mathbf{r}$ ). Lorsque le réglage est terminé, on coupe l'arrivée d'eau et on injecte une solution concentrée d'argiles préalablement dispersées dans de l'eau milliQ. Pour la plupart des expériences, le remplissage avec la solution concentrée de particules se fait au travers d'un tamis de  $50 \mu m$  afin d'éliminer une partie des sables et des impurités présentes dans l'argile.

### 1.2.2 Principe de la mesure de taille

Un dispositif de prélèvement est installé le long du bac **A**. Il permet de positionner précisément le prélèvement à différentes distances, notées  $X_p$ , du point d'injection d'eau douce et à différentes hauteurs, notées  $Z_p$ . Le prélèvement est réalisé par siphonnage avec un tuyau de  $4 mm$  de diamètre. Le débit de prélèvement est constant ( $100 ml.min^{-1}$ ). Les échantillons prélevés sont mesurés au granulomètre laser sans recirculation.

Trois types d'expériences sont effectués :

- des mesures de taille en un point donné  $(X_p, Z_p)$  en fonction du temps afin d'évaluer les temps d'établissement d'un éventuel régime stationnaire,
- des profils horizontaux ( $Z_p = cst$ ,  $X_p$  variable) afin de situer les zones d'agrégation,
- des profils verticaux ( $X_p = cst$ ,  $Z_p$  variable) afin de situer les zones d'agrégation par rapport à l'interface.



## Chapitre 2

# Stratégie et objectifs des expériences

Le processus d'agrégation dans le pilote de mélange se caractérise par le fait que les particules susceptibles de s'agréger se trouvent dans la couche d'eau douce alors que le sel qui permet cette agrégation est apporté par la couche d'eau salée. Les conditions de mélange de ces deux masses d'eau sont donc fondamentales au regard de l'agrégation. L'eau douce, plus légère, a tendance à flotter sur l'eau salée, plus lourde, sans que le mélange se fasse. La diffusion moléculaire est très lente et ce sont les forces de viscosité liées à la vitesse différentielle des deux masses d'eau qui favorisent le mélange.

L'amplitude de ce phénomène est mesurée par le nombre adimensionnel de Ridcharson, noté  $R_i$ . Il traduit le rapport entre l'effet stabilisant des forces de pesanteur et l'effet déstabilisant des forces de viscosité. Le nombre de Ridcharson peut prendre plusieurs formes. Dans le cadre de ce chapitre, on utilise l'équation suivante :

$$R_i = \frac{g\Delta\rho D}{\rho_d \Delta u^2} \quad (2.1)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  est la différence de densité entre la couche d'eau douce de densité  $\rho_d$  et la couche d'eau salée,  $D$  est une constante égale à  $0.1 \text{ m}$  et  $\Delta u^2$  est le carré de la différence de vitesse entre les deux couches de fluide.

Il est possible d'approximer l'épaisseur de l'interface dans le cas du pilote de mélange grâce à l'équation :

$$H_i = 0.32 \frac{\rho_d u^2}{g\Delta\rho} \quad (2.2)$$

À partir de l'équation (2.2), on peut définir le terme  $G_i$  proportionnel au cisaillement moyen à l'interface :

$$G_i = \frac{u}{H_i} = \frac{g\Delta\rho}{0.32\rho_d u} \quad (2.3)$$

Plus le nombre de Ridcharson est grand, plus l'interface entre les deux masses d'eau est stable. Dans notre cas, on s'intéresse à l'effet de la stabilité de cette interface sur l'agrégation des particules. Il est possible de faire varier le nombre de Ridcharson, et donc la stabilité de l'interface, soit en diminuant le gradient de densité soit en augmentant la différence de vitesse entre les deux couches d'eau. On choisit de travailler à salinité constante afin de ne pas modifier la physico-chimie du système. Le nombre de Ridcharson est donc modifié au travers de la vitesse  $u$ . Afin de balayer

une grande gamme de nombres de Ridcharson, on utilise les paramètres du tableau 2.1.

TAB. 2.1 – *Conditions des expériences*

débit $m^3.s^{-1}$	vitesse $m.s^{-1}$	$R_i$ —	$H_i$ $m$	$G_i$ $s^{-1}$
$2.875 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	35.6	$9 \cdot 10^{-4}$	16
$4.167 \cdot 10^{-4}$	$2.083 \cdot 10^{-2}$	17	$1.9 \cdot 10^{-3}$	11
$5.5 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-2}$	9.8	$3.3 \cdot 10^{-3}$	8.3
$7.5 \cdot 10^{-4}$	$3.75 \cdot 10^{-2}$	5.2	$6.15 \cdot 10^{-3}$	6.1
$9.44 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	3.3	$9.7 \cdot 10^{-3}$	4.9

Il est difficile de travailler avec des nombres de Ridcharson plus faibles que 3.3. En effet, plus le nombre de Ridcharson est faible, plus l'expérience est courte car on est limité par la quantité d'eau douce. Ainsi à  $R_i=3.3$ , il est possible de faire des mesures pendant seulement un peu plus d'une heure.

# Chapitre 3

## Résultats

### 3.1 Caractéristiques des argiles

#### 3.1.1 Caractéristiques morphologiques

Les estimations des masses et des tailles de chaque fraction sont présentées sur le tableau 3.1. On constate que la fraction fine représente 14% de la masse avec un diamètre moyen de  $0.4 \pm 0.1 \mu m$ , Alors que la fraction dense représente 21% de la masse avec un diamètre de  $27 \pm 2 \mu m$ . Le reste correspond à la fraction moyenne dont la taille est de  $4 \pm 1 \mu m$ .

TAB. 3.1 – *Les différentes fractions de l'argile*

fraction	% en masse	diamètre ( $\mu m$ )
fine	14	$0.44 \pm 0.1$
moyenne	65	$4 \pm 1$
dense	21	$27 \pm 2$

#### 3.1.2 Caractéristiques minéralogiques et chimiques

Quatre échantillons sont analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont regroupés en annexe C.

- le diffractogramme du matériel brut présente les pics de diffraction d'une Montmorillonite calcique, qui est une argile gonflante de type Smectite, de la Cristobalite<sup>1</sup>, du Quartz, des Feldspaths et de la Marcassite<sup>2</sup>.
- Le diffractogramme de la fraction moyenne sur lame orientée présente la raie 001 à 13.3 Å. Elle se déplace à 17.5 Å par traitement à la vapeur de glycol.
- Le diffractogramme de la fraction fine sur poudre présente les pics caractéristiques d'une Montmorillonite. Il montre aussi la présence de Cristobalite.

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le tableau 3.2. Ils montrent une teneur en *Si* plus forte que pour une Montmorillonite pure attribuée à la présence de Cristobalite.

---

1. Matériel siliceux cristallisé

2. Sulfure de fer

TAB. 3.2 – Analyse chimique de l'argile par ICP

	fraction fine	% fraction moyenne	fraction dense	matériel brut
% $SiO_2$	68.11	66.76	63.66	67.16
% $Al_2O_3$	14.11	12.92	9.59	11.88
% $MgO$	2.95	2.65	0.64	2.64
% $CaO$	0.82	0.93	2.22	0.96
% $Fe_2O_3$	1.29	1.74	9.23	1.82
% $Na_2O$	0.86	0.87	2.15	1.75
% $K_2O$	0.17	0.08	2.21	0.11
% $MnO$		0.01		0.01
% $TiO_2$		0.2		0.2

### 3.1.3 Concentration critique de coagulation

La figure 3.1 montre les valeurs de turbidité du surnageant  $\tau$  pour les différentes salinités. Pour les deux concentrations d'argile,  $\tau$  baisse jusqu'à une valeur de 1.5 pour une salinité de  $2 \pm 0.1 \text{ g.l}^{-1}$ .

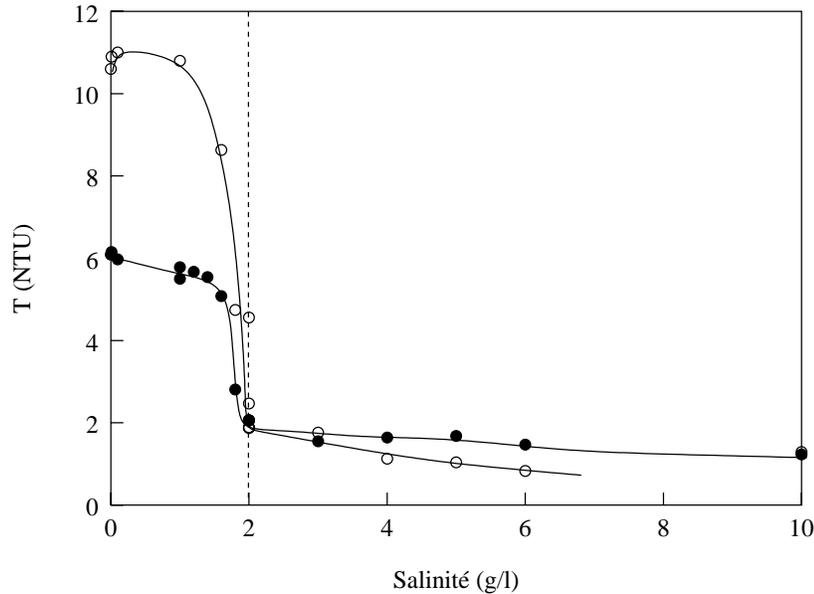


FIG. 3.1 – Mesure de la turbidité après agrégation et décantation en fonction de la force ionique pour  $C=100 \text{ mg.l}^{-1}$  (●) et  $C=200 \text{ mg.l}^{-1}$  (○).

## 3.2 Influence des conditions de mélanges sur l'agrégation

Les profils de tailles en fonction du temps et les profils horizontaux à  $Z_p$  constant sont mesurés à  $Z_p=10 \text{ cm}$  (au niveau de l'interface). Le paramètre de taille retenu est le  $D_{pic}$  qui correspond au maximum de la distribution volumique de taille. C'est le

paramètre le moins perturbé lors de la mesure au granulomètre par les fluctuations dues à la faible obscuration des échantillons.

### 3.2.1 Profil de vitesse et circulation des agrégats dans le bac de mélange

Les allures schématiques des profils de vitesse et de densité dans le bac de mélange sont présentées sur la figure 3.2. La vitesse diminue puis s'annule dans la partie supérieure de la couche d'eau salée. Plus en profondeur, l'écoulement se fait en contre courant à des vitesses beaucoup plus faibles.

Malgré le tamisage de l'argile, lors de son mélange dans le réservoir **E**, il reste des amas de grandes tailles. Ainsi, dans les premiers temps du mélange, on constate que de nombreuses particules franchissent l'interface par simple décantation. La vitesse de chute des agrégats dans la couche d'eau salée est plus lente et ceux-ci sont entraînés vers le point d'injection d'eau douce du fait du contre courant.

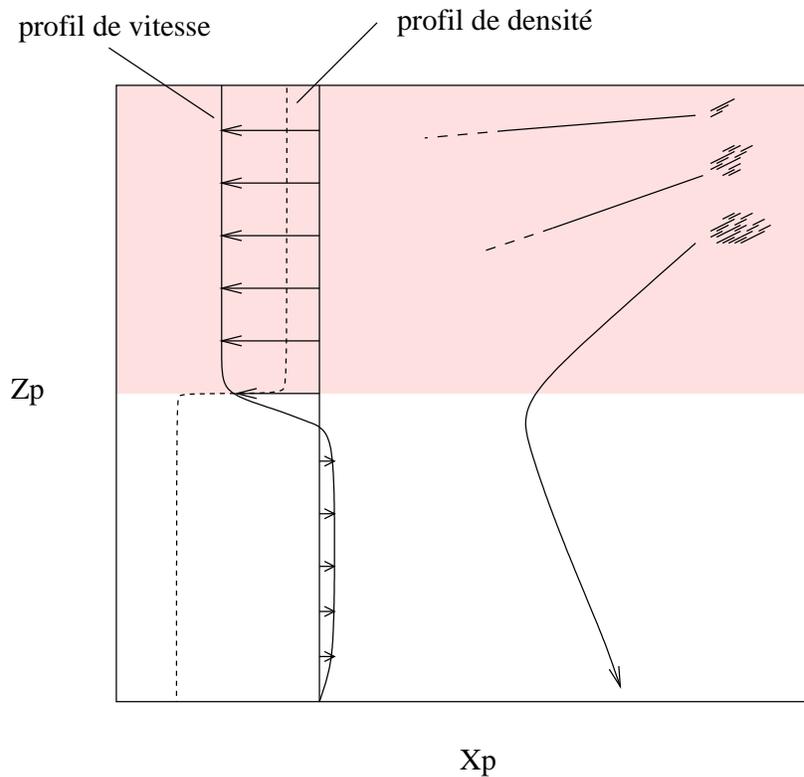


FIG. 3.2 – Allures du profil de vitesse, du profil de densité et de la circulation des agrégats dans le bac **A**.

### 3.2.2 Profils de tailles en fonction du temps

La figure 3.3 montre l'évolution de la taille  $D_{pic}$  en fonction du temps pour un écoulement stable ( $R_i=35.6$ ). Dans un cas, la mesure se situe près du point d'injection d'eau douce ( $X_p=50\text{ cm}$ ), dans l'autre cas, elle se situe au bout du bac

de mélange ( $X_p=250 \text{ cm}$ ). On constate dans les deux cas que la taille des particules diminue avec le temps. Pour  $X_p=250$ , la taille est initialement plus grande.

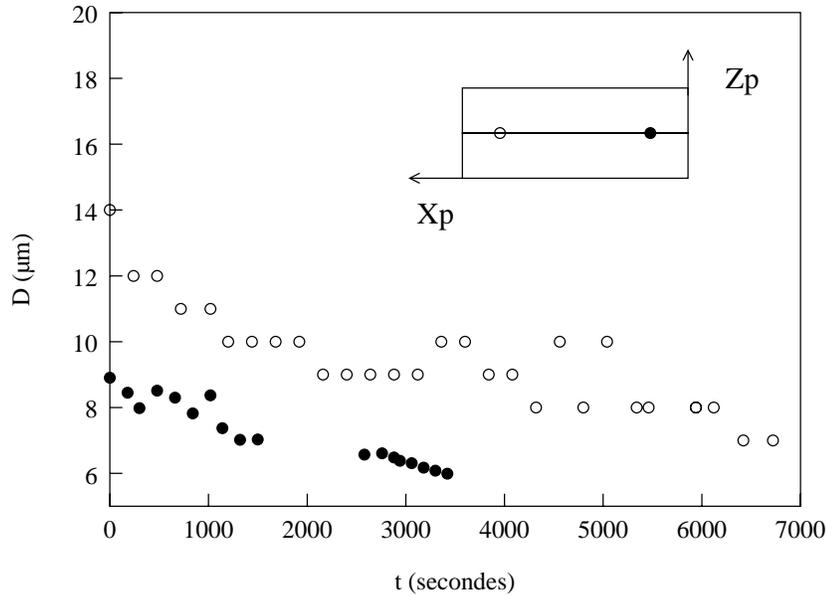


FIG. 3.3 – Évolution de la taille en fonction du temps à  $Z_p = 10 \text{ cm}$ ,  $R_i = 35.6$  pour  $X_p = 50 \text{ cm}$  (●) et  $X_p = 250 \text{ cm}$  (○).

La figure 3.4 montre aussi une comparaison de l'évolution de la taille en fonction du temps entre le début et la fin du bac de mélange. Dans ce cas, l'écoulement est moins stable ( $R_i = 5.2$ ). D'autre part, le profil mesuré près du point d'injection d'eau douce a été obtenu sans que les argiles ne soient tamisées lors de leur incorporation dans le bac d'eau douce. On constate dans ces conditions que la taille initiale est plus grande près du point d'injection d'eau douce. Par contre, elle diminue rapidement pour être finalement inférieure à celle mesurée en fin de bac de mélange sur un échantillon d'argile tamisée.

Sur la figure 3.5, on constate que près du point d'injection d'eau douce, la taille initiale est plus grande pour  $R_i = 5.2$  que pour  $R_i = 35.6$ . L'écart entre les deux profils diminue avec le temps. La figure 3.6 montre l'évolution de tailles des particules à la fin du bac de mélange pour deux nombres de Richardson différents. On constate encore une fois que la taille moyenne des agrégats diminue avec le temps. La différence entre les deux profils semble s'atténuer aussi avec le temps. En effet, la taille semble diminuer plus vite lorsque  $R_i = 5.2$  que lorsque  $R_i = 3.3$ . À  $t = 3000$  secondes, la taille des particules est proche de  $9 \mu\text{m}$  pour les deux nombres de  $R_i$ .

### 3.2.3 Profils de tailles en fonction de $X_p$

On constate sur les figures 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 que d'une manière générale, la taille des particules au niveau de l'interface augmente depuis le point d'injection d'eau douce jusqu'au bout du bac de mélange **A**. D'autre part, quel que soit le nombre de Richardson, les tailles mesurées en début d'expérience sont systématiquement plus grandes qu'en fin d'expérience. Cette différence de taille entre le début et la fin de

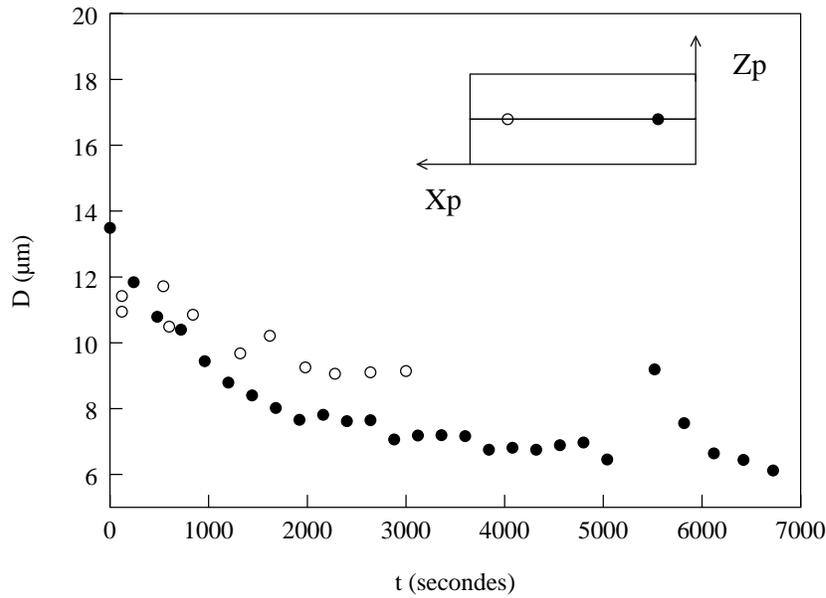


FIG. 3.4 – Évolution de la taille en fonction du temps à  $Z_p = 10$  cm,  $R_i = 5.2$  pour  $X_p = 50$  cm (●) non tamisé et  $X_p = 250$  cm tamisé (○).

l'expérience est d'autant plus importante que le nombre de Richardson est grand. En effet, pour  $R_i = 35.6$ , on observe au début de l'expérience, des tailles de l'ordre de  $25 \mu m$  alors que sur le profil de fin d'expérience, les tailles obtenues sont inférieures à  $10 \mu m$ . A l'opposé, pour  $R_i = 3.3$ , les profils de début et de fin d'expérience sont très similaires.

### 3.2.4 Profils de tailles en fonction de $Z_p$

La figure 3.11 montre des profils verticaux réalisés pour plusieurs nombres de Richardson (17.1, 5.2 et 3.3). On constate que les tailles de particules mesurées dans la couche d'eau salée sont d'environ  $30 \mu m$  alors que dans la couche d'eau douce elles sont de l'ordre de  $8 \mu m$ . La transition entre ces deux tailles se fait en quelques centimètres. Il semble que la transition soit d'autant plus brutale que le nombre de Richardson est grand. Toutefois, on constate aussi de fortes fluctuations des valeurs de taille dans la couche d'eau salée pour tous les nombres de Richardson et au niveau de l'interface pour  $R_i = 3.3$ .

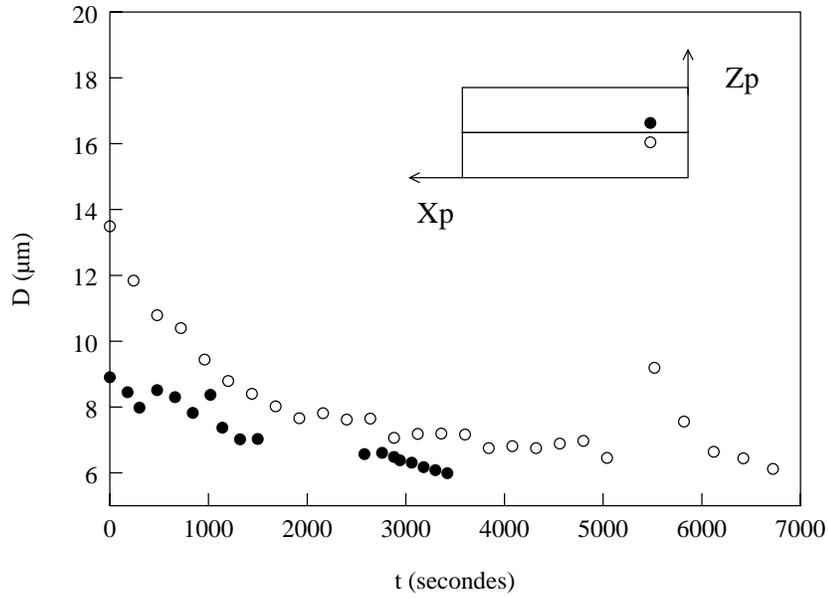


FIG. 3.5 – Évolution de la taille en fonction du temps à  $Z_p = 10 \text{ cm}$ ,  $X_p = 50 \text{ cm}$  pour  $R_i = 5.2$  ( $\circ$ ) et  $R_i = 35.6$  ( $\bullet$ ).

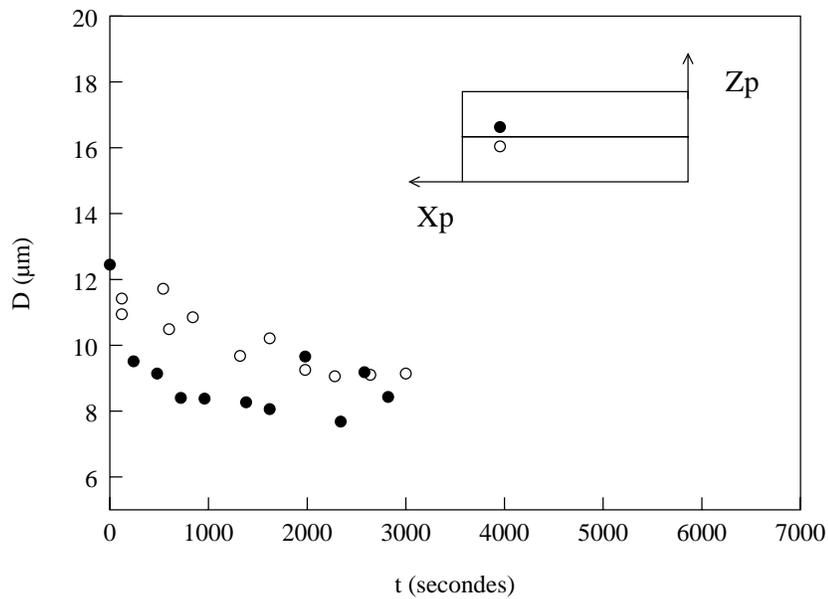


FIG. 3.6 – Évolution de la taille en fonction du temps à  $Z_p = 10 \text{ cm}$ ,  $X_p = 250 \text{ cm}$  pour  $R_i = 5.2$  ( $\circ$ ) et  $R_i = 3.3$  ( $\bullet$ ) tamisé.

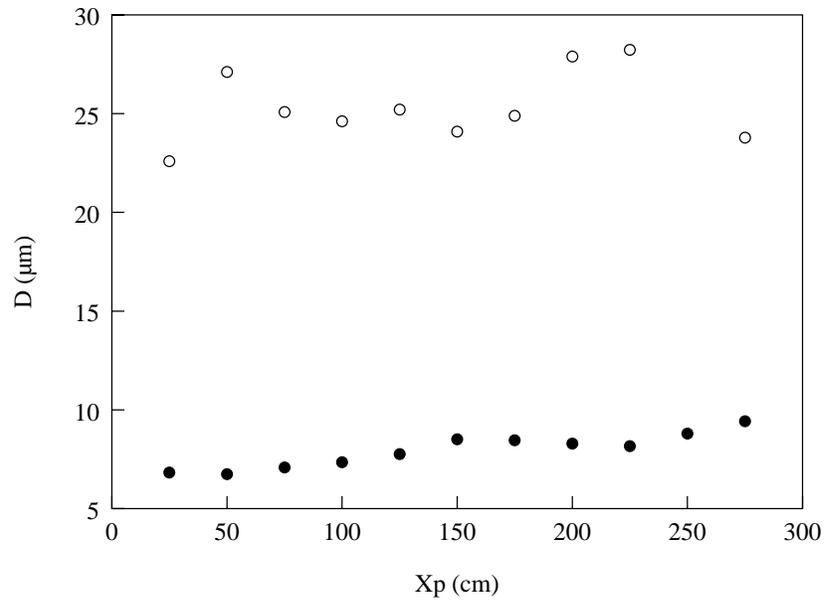


FIG. 3.7 – Évolution de la taille en fonction de  $X_p$  à  $Z_p = 10$  cm au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour  $R_i=35.6$ .

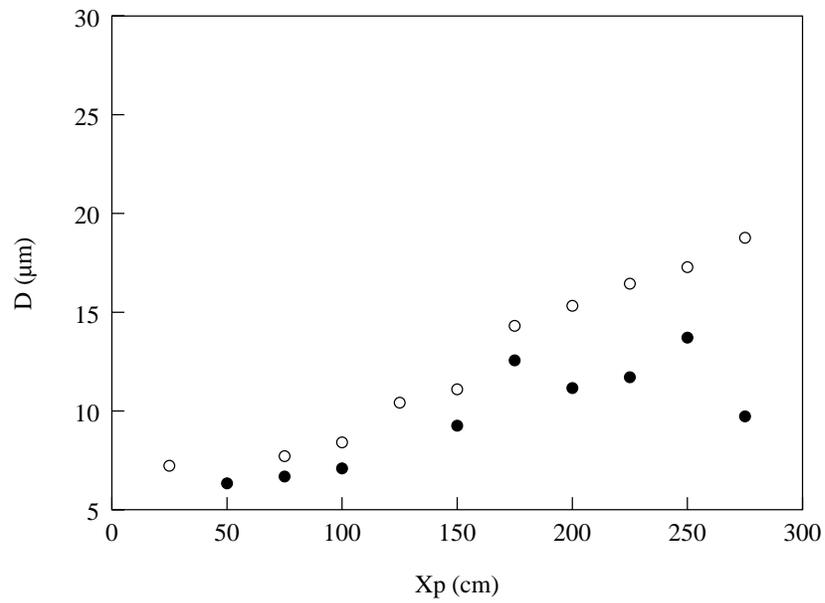


FIG. 3.8 – Évolution de la taille en fonction de  $X_p$  à  $Z_p = 10$  cm au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour  $R_i=17.1$ .

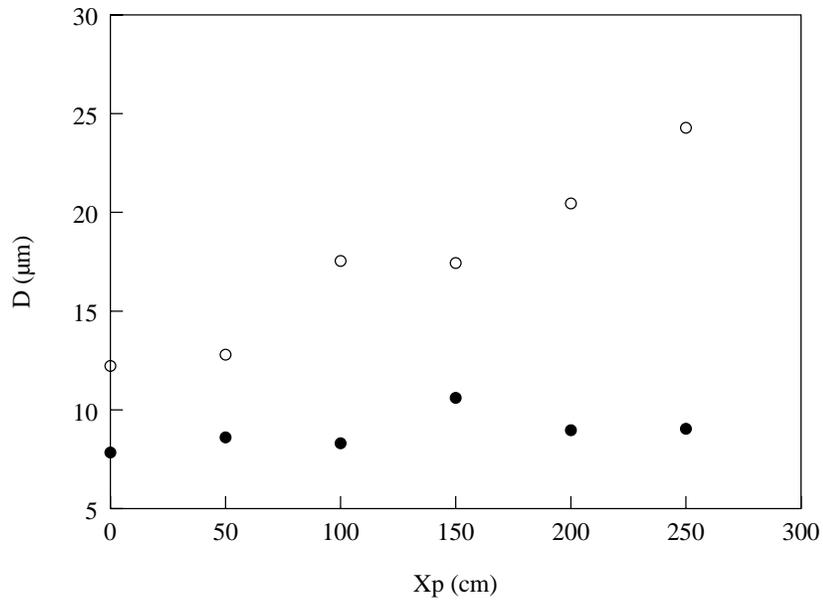


FIG. 3.9 – Évolution de la taille en fonction de  $X_p$  à  $Z_p = 10$  cm au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour  $R_i=5.2$ .

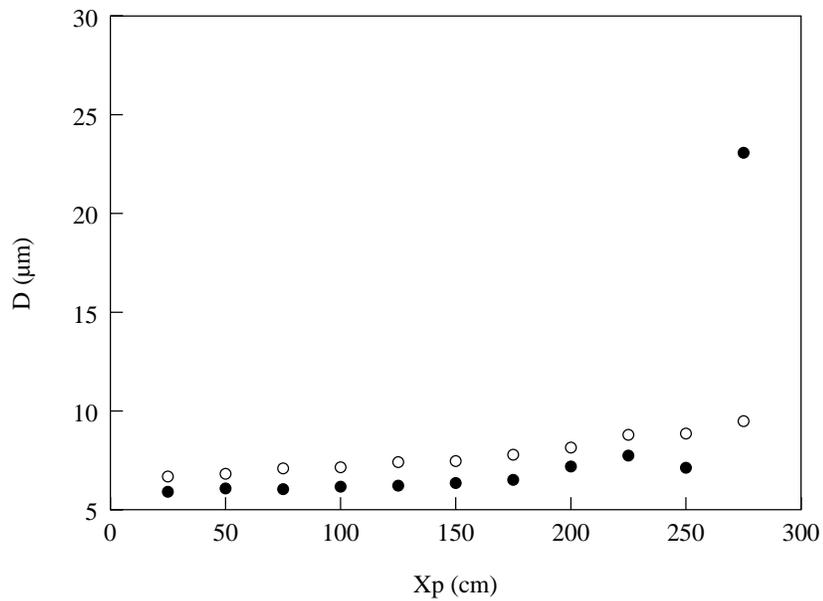


FIG. 3.10 – Évolution de la taille en fonction de  $X_p$  à  $Z_p = 10$  cm au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour  $R_i=3.3$ .

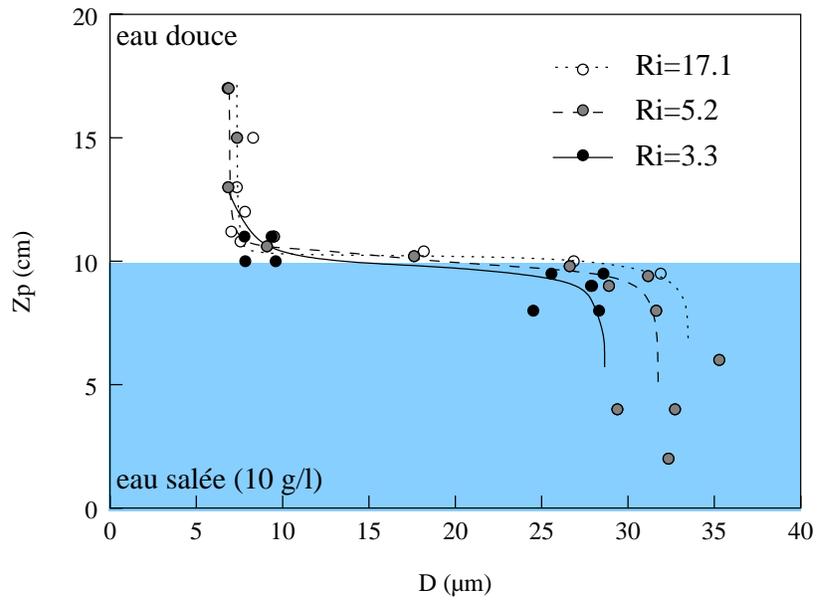


FIG. 3.11 – Évolution de la taille en fonction de  $Z_p$  pour  $R_i=3.3, 5.2$  et  $17.1$ .



# Chapitre 4

## Discussion

### 4.1 Décantation des agrégats

Malgré le tamisage lors du mélange de la solution concentrée d'argile avec l'eau du robinet dans le bac **E**, on constate quand même la présence de nombreux agrégats. Ils sont susceptibles de franchir le gradient de densité par simple décantation. Sur les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 on constate que la taille  $D_{pic}$  diminue au cours du temps. Afin de vérifier s'il est possible qu'il s'agisse d'un simple effet de décantation, on se propose de calculer comment évolue la taille moyenne des particules dans le bac d'eau douce **E** en fonction du temps.

Sur la figure 4.1 est schématisée la circulation de l'eau du bac **E**. Un débit  $Q_{out}$

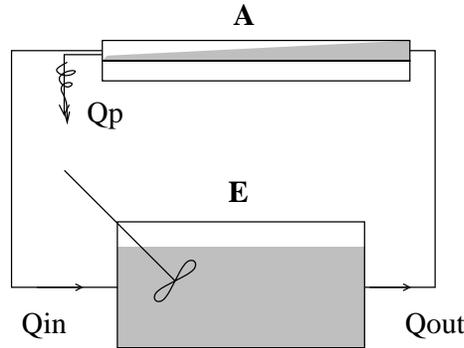


FIG. 4.1 – Circulation dans les bac **A** et **E**.

alimente la couche d'eau douce du bac **A**. À la sortie de ce bac, un débit  $Q_{in}$  est recirculé dans le bac **E** et un débit  $Q_p$  part à l'égout. Le débit  $Q_p$  correspond à la hauteur d'eau  $\delta h$  proche de l'interface que l'on ne souhaite pas recirculer dans le bac **E** afin d'éviter d'augmenter sa salinité. Ainsi, le volume du bac **E** diminue avec le temps suivant :

$$\frac{dV}{dt} = Q_{in} - Q_{out} \quad (4.1)$$

Or  $Q_{in}$  et  $Q_{out}$  sont reliés par

$$Q_{in} = \frac{D - \delta h}{D} Q_{out} \quad (4.2)$$

où  $D$  est la hauteur de la couche d'eau douce et  $\delta h$  est la hauteur d'eau jetée à l'égout. En remplaçant (4.2) dans (4.1), on obtient

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\delta h}{D} Q_{out} \quad (4.3)$$

soit

$$V(t) = V_0 - \tilde{\delta} Q_{out} t \quad (4.4)$$

où  $V_0$  est le volume d'eau initial dans le bac **E** et  $\tilde{\delta} = \frac{\delta h}{D}$  est le rapport de la hauteur d'eau jetée à l'égout sur la hauteur totale d'eau douce. L'expérience peut se poursuivre jusqu'à ce que le bac **E** soit vide. Cela se produit lorsque  $t = \tau_0/\tilde{\delta}$  avec  $\tau_0 = V_0/Q_{out}$ . Ainsi, toutes les équations suivantes, lorsque  $\delta h$  est différent de 0, sont valables pour  $t \in [0, \tau_0/\tilde{\delta}]$ .

Les particules décantent à chaque passage de l'eau douce dans le bac **A**. Ainsi, le bac **A** agit comme un piège pour les grosses particules. La figure 4.2 montre le trajet des particules dans deux cas de figure. On distingue les cas suivants :

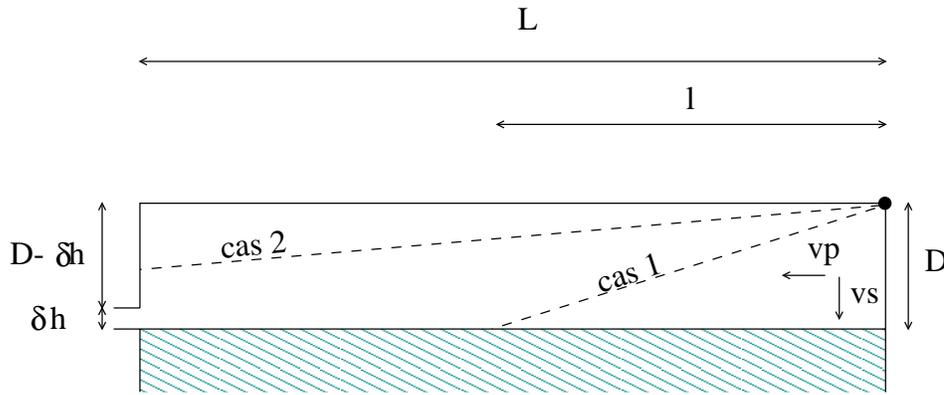


FIG. 4.2 – *décantation dans le bac A.*

- les particules qui partent du point le plus haut de la couche d'eau douce atteignent l'interface avant la fin du bac (cas 1),
- les particules qui partent du point le plus haut de la couche d'eau douce sortent par l'autre bout du bac (cas 2).

Le temps maximum mis par une particule qui décante à une vitesse  $v_s$  pour atteindre l'interface est  $t_s = \frac{D}{v_s}$ . Si, dans le même temps, la particule parcourt une distance inférieure à la longueur  $L$  du bac **A** alors, on se trouve dans le premier cas de figure. Ainsi, on peut écrire la condition suivante :

$$\begin{aligned} \text{si} \quad l = \frac{D}{v_s} v_p < L & \quad \text{alors on se trouve dans le cas 1} \\ \text{si} \quad l = \frac{D}{v_s} v_p > L & \quad \text{alors on se trouve dans le cas 2} \end{aligned}$$

→ Cas 1 :

Dans ce cas, la concentration en particules à la sortie du bac **A** est nulle. En effet,

toutes les particules ont franchi l'interface avant d'avoir atteint l'autre bout du bac. La variation de masse de particules dans le bac **E** s'écrit :

$$V(t) \frac{dC(t)}{dt} = Q_{in} \underbrace{C_{in}}_0 - Q_{out} C(t) \quad (4.5)$$

En séparant les variables et en remplaçant  $V(t)$  par son expression (equation (4.4)), on obtient :

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = \frac{-Q_{out}}{V_0 - \tilde{\delta} Q_{out} t} dt \quad (4.6)$$

Avec  $\tau_0 = \frac{V_0}{Q_{out}}$ , on obtient :

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = \frac{1}{\tilde{\delta}} \frac{dt}{t - \tau_0/\tilde{\delta}} \quad (4.7)$$

En intégrant l'équation (4.7) on trouve :

$$\ln C(t) = \frac{1}{\tilde{\delta}} \ln |t - \tau_0/\tilde{\delta}| + cst \quad (4.8)$$

Soit,

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{\tilde{\delta}} \ln \left| 1 - \frac{\tilde{\delta} t}{\tau_0} \right| \quad t \in [0, \tau_0/\tilde{\delta}] \quad (4.9)$$

→ Cas 2 :

Dans ce cas, la concentration en particules en sortie du bac **A** dépend de la hauteur de chute des particules lorsqu'elles ont parcouru les trois mètres qui les séparent de la sortie du bac **A**. Le temps qui s'écoule pour que les particules atteignent l'autre côté du bac est  $t_p = \frac{L}{v_p}$ . Les particules décantent donc pendant ce temps d'une hauteur  $h_s$  qui vaut :

$$h_s = t_p v_s = \frac{L v_s}{v_p} \quad (4.10)$$

Si  $h_s$  est plus grand que  $D - \delta h$ , on se trouve dans le premier cas de figure. Dans le cas contraire, on fait l'hypothèse que le flux surfacique de particules est conservé tout au long du bac **A**. On a

$$\frac{Q_{in} C_{in}}{D - h_s} = \frac{Q_{out} C_{out}}{D} \quad (4.11)$$

Le bilan de masse du bac **E** s'écrit de la même façon que dans le cas précédent :

$$V(t) \frac{dC(t)}{dt} = Q_{in} C_{in} - Q_{out} C(t) \quad (4.12)$$

En utilisant l'équation (4.11), on trouve :

$$V(t) \frac{dC(t)}{dt} = \left( \frac{-h_s}{D} \right) Q_{out} C(t) \quad (4.13)$$

Ce qui donne avec l'équation (4.4) :

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = \frac{h_s}{D \tilde{\delta}} \frac{dt}{t - \tau_0/\tilde{\delta}} \quad (4.14)$$

Cette équation s'intègre et se simplifie comme dans le cas 1, seule la constante change. On obtient donc :

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = \frac{h_s}{D \tilde{\delta}} \ln \left| 1 - \frac{\tilde{\delta} t}{\tau_0} \right| \quad t \in [0, \tau_0/\tilde{\delta}] \quad (4.15)$$

On fait l'hypothèse que les particules chutent à une vitesse  $v_s$  donnée par la loi  $v_s = k_s D^{n_s}$ . Connaissant la distribution de taille initiale, il est possible de calculer son évolution dans le temps en utilisant selon le cas les équations (4.9) ou (4.15) correspondant à chaque classe de particules. La figure 4.3 montre la comparaison des distributions de taille mesurées et calculées pour  $R_i=5.2$  en considérant  $k_s = 3 \cdot 10^{-5}$  et  $n_s = 1$ . Le calcul est en bon accord avec les mesures effectuées jusqu'à  $t=1320$  secondes. On constate ensuite l'apparition de particules de grandes tailles et un changement de l'allure des distributions de taille.

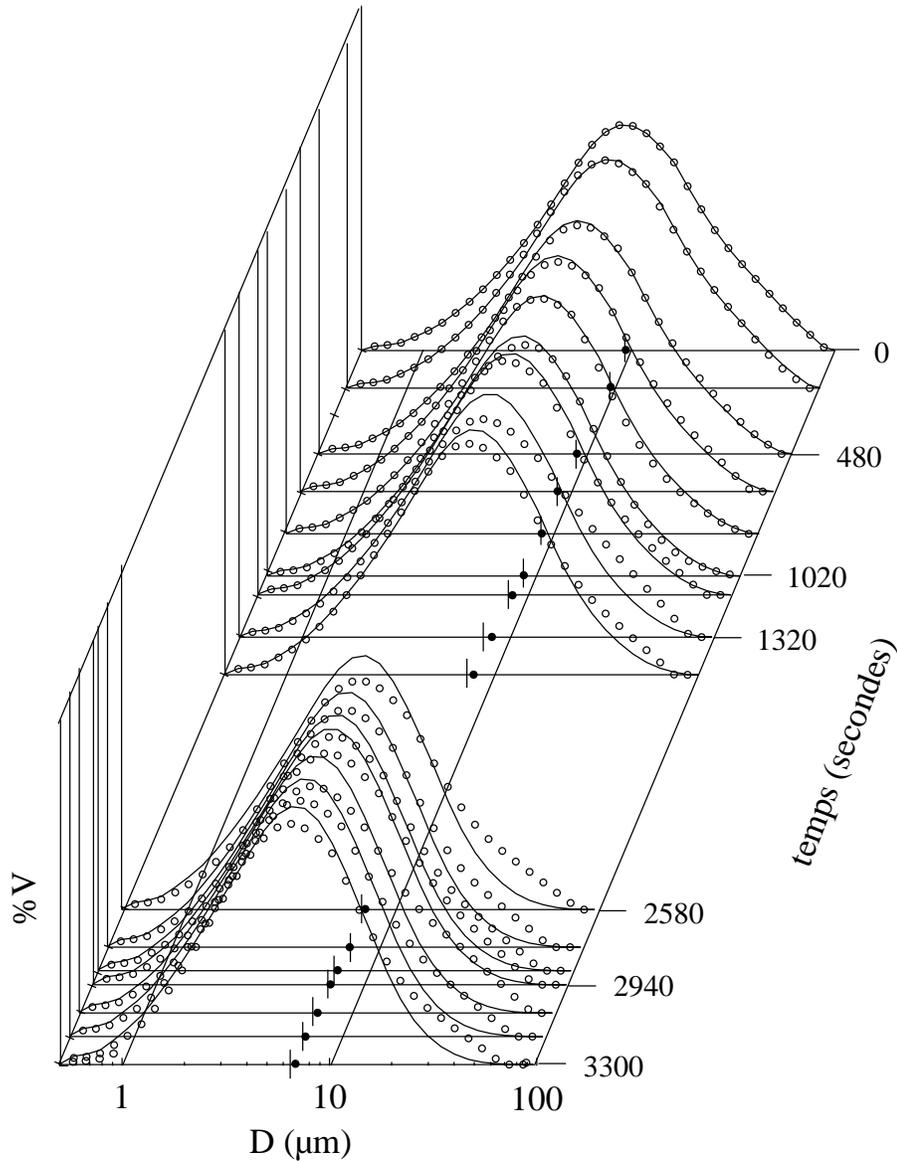


FIG. 4.3 - Évolution des distributions de tailles mesurées ( $\circ$ ) et simulées ( $—$ ) à  $Z_p = 10$  cm,  $X_p = 50$  cm et  $R_i = 5.2$  en fonction du temps. Les valeurs de  $D_{pic}$  expérimentales ( $|$ ) et simulées ( $\bullet$ ) sont figurées sur l'axe des abscisses.

Un bon accord entre le calcul et la mesure est aussi obtenu pour les autres profils. Ainsi, la diminution de taille observée au fur et à mesure du temps correspond bien à un phénomène de décantation. D'autre part, il est intéressant de noter que malgré

la variation de la vitesse d'eau douce, ce calcul semble montré qu'il n'y a pas de variation significative de la vitesse de décantation.

### 4.1.1 Cinétique de croissance : comparaison temps courts/temps longs

Le fait le plus notable des expériences est la différence de cinétique de croissance observée aux temps courts et aux temps longs. On constate en effet que la croissance est systématiquement plus rapide au début de l'injection des particules. On a montré au chapitre précédent qu'en début d'expérience, la taille mesurée à l'interface diminue rapidement du fait de la décantation des particules de grandes tailles. Il est possible que les particules qui décantent participent de manière active à l'agrégation au niveau de l'interface.

#### 4.1.1.1 Quelques hypothèses

Pour pouvoir comparer les cinétiques réalisées à différents nombres de Richardson, il faut tenir compte du temps moyen écoulé au niveau de l'interface à un  $X_p$  donné. Pour ce faire, on fait l'hypothèse que le temps de séjour des agrégats au niveau de l'interface est proportionnel à la vitesse d'injection d'eau douce. On convertit les coordonnées  $X_p$  du point de prélèvement en un temps de contact à l'interface en prenant :

$$t_i = \frac{2X_p}{v_p} \quad (4.16)$$

On fait donc l'hypothèse que la vitesse moyenne horizontale des agrégats à l'interface est  $v_p/2$ .

On sait que dans le cas d'une agrégation où le mécanisme de collision dominant est la vitesse différentielle des agrégats dans un gradient de vitesse, alors le nombre de chocs est proportionnel à  $t^* = tG\phi$  où  $G$  est le gradient de vitesse,  $\phi$  est la concentration volumique et  $t$  est le temps. Dans le cas de l'agrégation à l'interface, on peut donc calculer un terme adimensionnel proportionnel au nombre de chocs en utilisant :

$$t_i^* = \frac{2X_p}{v_p} G_i \phi_{sup}. \quad (4.17)$$

On utilise le temps calculé avec l'équation (4.16),  $G_i$  est le gradient de vitesse et on suppose une concentration volumique constante quel que soit  $R_i$ . On note cette concentration volumique supposée  $\phi_{sup}$ .

Si l'hypothèse que  $\phi_{sup}$  est constante pour tous les nombres de Richardson est vraie, alors toutes les cinétiques de croissance devraient se confondre en une seule courbe caractéristique de la distribution de tailles et de la réactivité des particules. C'est le cas des cercles sur la figure 4.4.

Par contre, si on constate que la cinétique de croissance est sous la droite caractéristique, comme dans le cas des symboles  $\Delta$ , alors cela signifie que le nombre de chocs a été surestimé. Ainsi,  $\phi_{sup}$  est plus grand que ce qu'il devrait être. On a donc  $\phi_{vrai} < \phi_{sup}$  où  $\phi_{vrai}$  est la concentration volumique effectivement présente à l'interface. Dans ce cas, la quantité de particules transférées vers l'interface est

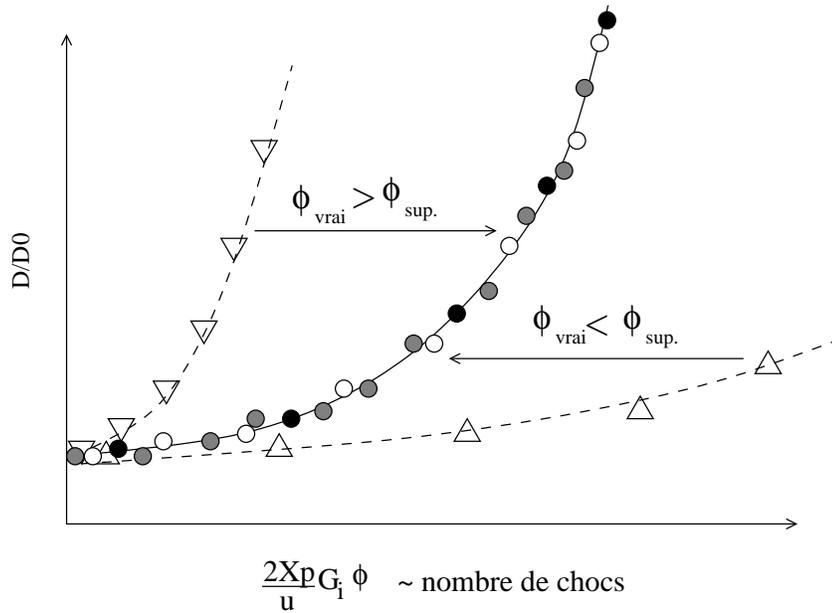


FIG. 4.4 – Évolution schématique de  $D/D_0$  en fonction de  $t_i^*$  à pour différents  $R_i$ .

moins importante que ce qu'on avait supposé.

A l'inverse, si on constate que la croissance en fonction de  $t_i^*$  est plus rapide, alors on a sous estimé le nombre de chocs. C'est le cas des symboles  $\nabla$  de la figure 4.4. Ainsi,  $\phi_{vrai}$  est supérieur à  $\phi_{sup.}$ , c'est à dire que dans ce cas, le transfert de particules vers l'interface est plus efficace.

Il y a deux mécanismes principaux pour transférer des particules depuis la couche d'eau douce vers l'interface :

- la décantation,
- la turbulence.

En ce qui concerne la décantation, il est possible d'évaluer le flux surfacique de particules à l'interface. Si on se place dans le deuxième cas du schéma 4.2 alors on a un flux surfacique constant sur toute la longueur du pilote. En utilisant les notations du schéma 4.5 on a :

$$C(t)v_p A_{out} = A_{int} F_{int} \quad (4.18)$$

où  $F_{int}$  est le flux de particules par unité de surface et par unité de temps au travers de l'interface,  $A_{out} = lh_s$  est l'aire correspondant aux particules qui ont décanté et  $A_{int} = lL$  est l'aire de l'interface. La hauteur de décantation dans la longueur du pilote est donnée par :

$$h_s = L \frac{v_s}{v_p} \quad (4.19)$$

En remplaçant les aires par leur valeur dans l'équation (4.18), on aboutit à :

$$F(t) = C(t)v_s \quad (4.20)$$

Ainsi, le tranfert de particules vers l'interface par unité de surface et par unité de temps dépend seulement de la composante verticale de la vitesse des agrégats et de leur concentration.

En ce qui concerne le transfert par turbulence, il est difficile de proposer une loi.

Par contre, on peut s'attendre à ce que ce mécanisme de transfert soit d'autant plus efficace que le nombre de Richardson est faible.

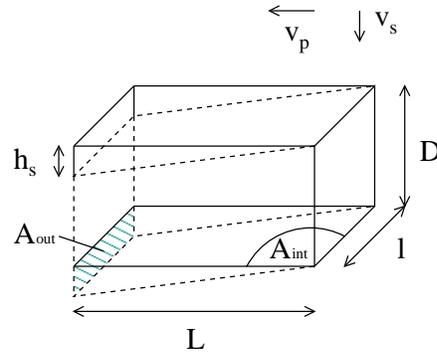


FIG. 4.5 – Flux surfacique de particules décantées.

#### 4.1.1.2 Comparaison temps courts/temps courts

Si on représente l'ensemble des profils réalisés aux temps courts en fonction de  $t_i^*$ , on obtient la figure 4.6. On constate que pour les nombres de Richardson les plus faibles (3.3 et 5.2), les cinétiques de croissance sont confondues. Par contre, la croissance est plus lente dans le cas où  $R_i=17.1$  et elle est nettement plus rapide dans le cas où  $R_i=35.6$ . Cela signifie que dans le cas où  $R_i$  est très grand, le transfert de particules vers l'interface a été nettement plus efficace que pour  $R_i=5.2$  ou 3.3. Par contre, pour  $R_i=17.1$  le transfert de particules vers l'interface a été plus faible.

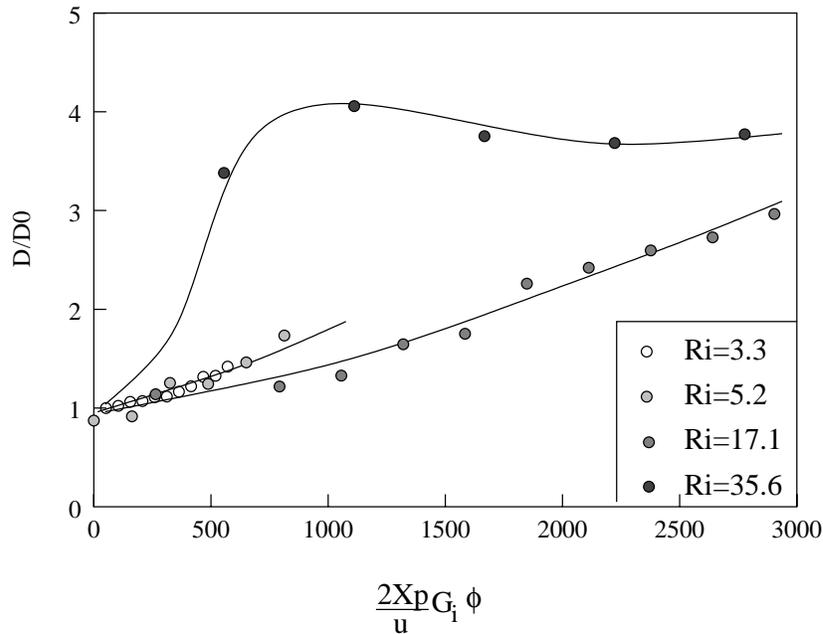


FIG. 4.6 – Évolution de  $D/D_0$  en fonction de  $t_i^*$  à  $Z_p = 10$  cm pour différents  $R_i$  en début d'expérience.

La figure 4.7 présente l'évolution de  $D/D_0$  en fonction de  $t_i^*$  au temps long. Dans ce cas, la croissance est d'autant plus rapide que le nombre de Richardson est faible. Ainsi le transfert de particules vers l'interface aux temps long est d'autant moins efficace que le nombre de Richardson est grand. Les interfaces stables ne favorisent donc pas le transfert des particules non décantables vers l'interface.

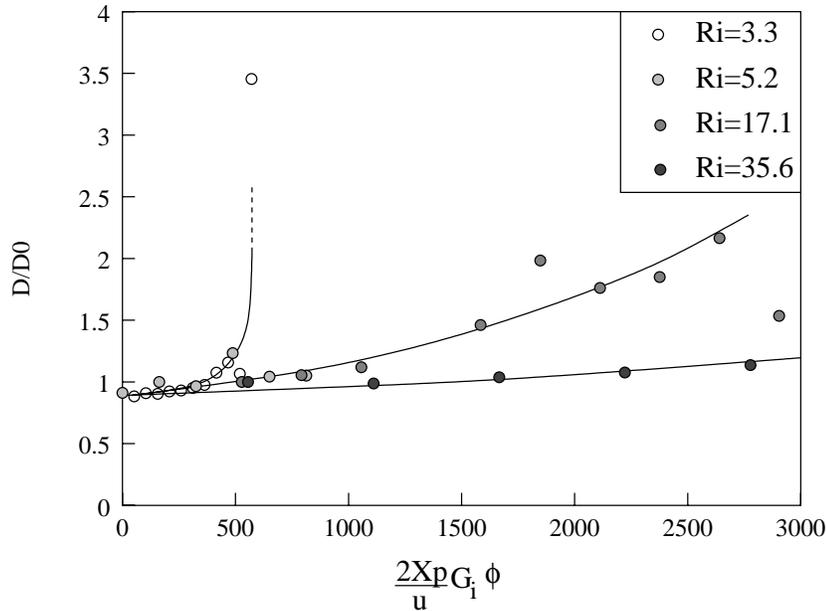


FIG. 4.7 – Évolution de  $D/D_0$  en fonction de  $t_i^*$  à  $Z_p = 10$  cm pour différents  $R_i$  en fin d'expérience.

Pour comparer les efficacités de mélange des différents types d'écoulement, on considère la cinétique de croissance à  $R_i=3.3$  au temps long comme une courbe de référence. Dans ce cas là, on pose donc  $\phi_{vrai} = \phi_{sup.}$ . On ajuste les autres cinétiques de croissance en faisant varier le terme  $\phi_{sup.}$ . Lorsque les cinétiques sont confondues avec la cinétique de référence, on a  $\phi_{vrai} = \phi_{sup.}$ . La figure 4.8, présente les valeurs de  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai}$  pour les différentes cinétiques de croissance. Lorsque  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai} > 1$  alors le transfert de particules vers l'interface est plus efficace que dans le cas de la courbe de référence. En revanche, si  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai} < 1$  alors le transfert de particule vers l'interface est moins efficace que dans le cas de la cinétique de référence.

On constate tout d'abord que pour chaque nombre de Richardson, le transfert est plus important aux temps courts lorsqu'il reste des particules décantables. Aux temps longs, lorsque la plupart des particules décantables est éliminée, le transfert de particules par turbulence est d'autant plus efficace que le nombre de Richardson est faible. On constate que si  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai} = 1$  pour  $R_i=3.3$  alors  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai}=0.65, 0.35$  et  $0.1$  respectivement pour  $R_i=5.2, 17.1$  et  $35.6$ . Par contre, aux temps courts, la tendance n'est pas simple. Les traits pointillés sur la figure 4.8 montrent l'évolution de  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai}$  si on considère que  $\phi_{vrai}$  est proportionnel à  $1/v_p$ . Aux temps courts, plusieurs effets peuvent être à l'origine de fluctuations importantes :

- la fraction de particules décantables peut varier d'un échantillon d'argile à l'autre,

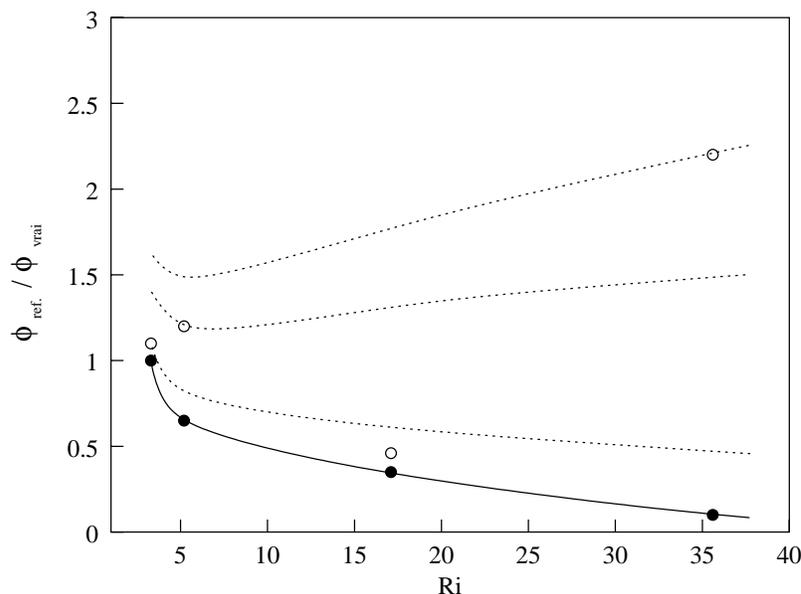


FIG. 4.8 – Valeur de  $\phi_{ref.}/\phi_{vrai}$  pour les différents nombres de Richardson en début (o) et en fin (●) d'expérience.

- l'instant exact du début du profil par rapport au début d'injection peut varier (notamment dans les cas où le réglage du pilote est délicat et où le temps disponible est court),
- le temps mis pour réaliser le profil peut varier.

Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour préciser les mécanismes transitoires.

#### 4.1.2 Histoire des agrégats dans la couche d'eau salée

Il y a deux phénomènes importants dans le devenir des agrégats qui ont franchit l'interface :

- ils sont transférés vers le point d'injection d'eau douce par le courant d'eau salée,
- ils sont susceptibles d'échanger des ions  $C_a^{2+}$  avec des ions  $N_a^+$

Le premier phénomène a été observé visuellement et à l'aide d'une camera vidéo. Les agrégats de la couche d'eau salée circulent à contre courant par rapport au courant d'eau douce. L'observation de la vidéo montre aussi que certains de ces agrégats sont recirculés dans la couche d'eau douce. En effet, il existe des courants verticaux non négligeables dans la couche d'eau salée. Ces courants suffisent à faire remonter certains des agrégats vers l'interface. L'apparition de particules de grandes tailles constatées aux temps longs sur la figure 4.3 est aussi observée pour les autres profils en fonction du temps. Ces particules ne peuvent pas provenir du bac **E**, notamment dans les cas où le profil est réalisé près de la zone d'alimentation (comme dans le cas de la figure 4.3). En effet, il est peu probable qu'il s'agisse d'une agrégation de particules récemment entrées dans le bac de mélange: D'une part, le temps de contact est très court, d'autre part, si c'était le cas, on n'observerait pas systéma-

tiquement de décalage dans le temps entre le début de l'expérience et l'apparition de ces particules plus grosses. Il s'agit donc de particules recirculées de la couche d'eau salée. Ces particules proviennent au maximum d'une distance de 250 *cm*, soit une vitesse maximum de déplacement de  $1.92 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . Cette vitesse maximum représente 20% de la vitesse de la couche d'eau douce. Elle n'est donc pas aberrante. Les argiles utilisées dans les expériences sont calciques. Il est possible qu'en présence d'un solvant riche en ions  $N_a^+$ , il y ait des échanges entre les ions  $C_a^{2+}$  interfoliaires et des ions  $N_a^+$  du solvant. Cet échange d'ions induirait des changements de la morphologie et de la solidité des agrégats. Lorsque l'on fait décanter une solution d'argile à 100 *mg.l*<sup>-1</sup> à une salinité de 10 *g.l*<sup>-1</sup>, on constate que la turbidité du surnageant augmente avec le temps. Toutefois, cette augmentation n'a pas été établie de manière très précise et elle n'a été observée que sur des temps très longs (plusieurs jours).

## Chapitre 5

# Conclusions et Perspectives

Lorsque la concentration est suffisante et que les particules sont réactives, on constate une agrégation au niveau de l'interface eau douce/ eau salée. La vitesse de cette réaction dépend du régime d'écoulement et notamment de la concentration en particules au niveau de l'interface. Deux mécanismes différents permettent d'amener des particules de la couche d'eau douce en contact avec l'eau salée :

- la décantation,
- la turbulence.

Le premier de ces deux mécanismes est transitoire. En effet, au fur et à mesure de la circulation de l'eau douce au dessus de la couche d'eau salée, la concentration en particules décantables diminue. Ainsi, en début d'expérience, le flux de décantation est important et il décroît rapidement avec le temps. L'importance de ce flux est très variable dans les quelques expériences qui ont été conduites. Il paraît très sensible aux conditions initiales et il n'a pas été possible d'expliquer les fluctuations observées.

En fin d'expérience, les particules sont mises en contact avec le sel par le seul effet de la turbulence. Dans ce cas, l'efficacité de transfert est nettement dépendante du nombre de Richardson, c'est à dire de la stabilité de l'écoulement. Les écoulements instables étant plus efficaces pour le transfert de particules non décantables vers l'interface.

On a pu aussi identifier le fait que les agrégats de la couche d'eau salée sont susceptibles d'être recirculés vers l'interface. Cette recirculation a été observée visuellement, mais également détectée par la mesure de taille.

Une vérification de la relation entre le flux de particules non décantables au travers de l'interface paraît importante à conduire. Dans cette optique, on peut envisager de mener le même type d'expériences avec une légère diminution de la salinité. Cela permettrait d'observer plus longtemps les nombres de Richardson favorables au mélange.

En ce qui concerne les temps courts, lorsque le flux par décantation est important, il paraît intéressant de combiner la mesure de profils horizontaux avec un suivi précis de la distribution de tailles dans la couche d'eau douce. En effet, c'est peut être une variation de la distribution de taille initiale entre les différentes expériences qui explique les fortes fluctuations observées.

L'utilisation d'un prélèvement par pompage entraîne un biais important de la

mesure de taille. S'il est possible de suivre les premiers temps de la croissance comme nous l'avons fait ici, il n'est pas possible d'étudier la taille et la structure des gros agrégats de la couche salée. Une réflexion sur d'autres types de méthodes de mesures serait souhaitable.

Le but de cette série d'expériences n'était pas de reproduire ce qui se passe *in-situ*. Il s'agissait d'étudier plus précisément l'effet de la stratification et de l'hydrodynamique particulière d'un écoulement stratifié sur l'agrégation. Cette étude n'a pu être qu'ébauchée dans le cadre de ce travail. Toutefois, elle montre que, même simplifiés, les phénomènes qui se déroulent *in situ* sont extrêmement complexes.

# Conclusion générale



L'objectif de ce travail était de comprendre l'impact de l'agrégation dans le transfert et le dépôt de la matière en suspension dans l'estuaire du grand Rhône. Une étude de terrain aussi complète soit-elle n'est pas suffisante pour répondre à ce genre de problématique car l'accumulation de données ne réduit pas la complexité du système.

Désormais, quelle que soit la thématique, la démarche adoptée pour l'étude de ces systèmes complexes repose sur des campagnes de terrain associées à des expériences sur systèmes simplifiés et à l'utilisation de modèles.

Dans ce travail, l'adoption d'une telle démarche a nécessité le développement d'outils spécifiques : d'une part, un modèle cinétique d'agrégation et d'autre part, un pilote de mélange à hydrodynamique contrôlée. De plus, la mise au point d'un modèle cinétique, prenant en compte la structure des agrégats ne pouvait pas s'affranchir d'une validation expérimentale nécessitant des nouvelles méthodes de mesure de la dimension fractale des agrégats.

## Mesure de la structure des agrégats

On a développé dans ce travail, deux nouvelles méthodes de mesure de la structure applicables à des échantillons pour lesquels les méthodes existantes ne sont pas utilisables.

### Mesure de la structure par microscopie confocale

L'utilisation de la microscopie confocale permet d'accéder à la structure d'agrégats hétérogènes de grandes tailles. La méthode a été validée pour des agrégats modèles et utilisée sur des échantillons de boues activées [159]. On a pu mettre en évidence, d'autre part, que l'étude des coupes permettait effectivement de remonter à une information sur la structure tridimensionnelle [160]. L'étude d'échantillons à l'aide de marqueurs spécifiques, l'amélioration des étapes de traitement d'images, la confrontation à d'autres techniques complémentaires ou encore l'utilisation de techniques dérivées comme la FRAP<sup>1</sup>, sont autant de perspectives qui se dégagent de ce travail.

### Mesure de la structure par diffusion de la lumière

L'un des outils de choix pour l'étude du phénomène d'agrégation est la diffusion de la lumière. Dans ce travail, on a montré que l'utilisation directe des informations granulométriques telles qu'elles sont obtenues par traitement classique n'est pas possible. Une telle approche conduit en effet à des distributions de tailles erronées [63, 157].

Par contre, on montre également dans ce travail qu'il est possible de tirer partie des informations liées à la diffusion multiple. En se basant sur les récents résultats de Botet et col. [20] sur la théorie de champ moyen pour la diffusion par des agrégats fractals, on montre, par une approche théorique [95] et numérique [158], qu'il est possible d'extraire de la courbe d'intensité une information structurale dans

---

1. Fast Recovery After Photobleaching

l'évolution aux grands angles.

## Modélisation cinétique

Le développement du modèle cinétique a permis d'introduire deux nouveautés importantes par rapport aux modèles précédents :

- une méthode de calcul des fréquences de chocs intermédiaire qui permet de tenir compte de l'effet hydrodynamique de la structure des agrégats,
- la possibilité de tenir compte de la variation de la dimension fractale au fur et à mesure de l'agrégation.

On montre, de plus, que la dimension fractale et le mode de collision constituent deux paramètres critiques dans la simulation des cinétiques de croissance. Ils ont une influence largement supérieure à celle du paramètre de réactivité  $\alpha$ . La prise en compte des variations de la dimension fractale tout au long de l'agrégation permet une meilleure simulation des mesures expérimentales. Le modèle, mis au point et validé dans ce travail [157], permet d'introduire les phénomènes d'agrégation dans le cas complexe de l'estuaire du Rhône.

## Transfert et dépôt de la matière en suspension dans l'estuaire du grand Rhône

On obtient dans ce travail, pour la première fois, une série de mesures de tailles de particules tout au long de la zone de mélange, depuis le chenal du fleuve jusqu'en mer, pour des conditions hydrodynamiques contrastées. L'évolution des concentrations des particules les plus grosses ( $>5 \mu m$ ) est expliquée par les conditions de mélange et par la sédimentation. Par contre, on constate une augmentation de la concentration des particules de 2 à 5  $\mu m$  le long de la zone de mélange. Il est clairement établi que cette augmentation ne s'explique pas par un apport de particules de l'eau de mer. Dans les premiers temps du mélange, elle est due à la fragmentation de particules plus grosses. Ensuite, grâce à l'utilisation conjointe du modèle cinétique et des informations expérimentales [121] ou modèles [51] sur la dynamique du mélange, il apparaît plus probable qu'au niveau du panache, elle soit liée à la production primaire. Toutefois, le manque d'informations sur ces aspects biologiques d'une part, et les incertitudes quant à la nature et à la quantité des particules colloïdales d'autre part, ne permettent pas de conclure de façon certaine.

L'étude concernant le pilote de mélange n'a pu être qu'ébauchée dans ce travail. On met toutefois en évidence trois mécanismes d'alimentation de l'interface en particules. Tout d'abord, la décantation intervient de façon transitoire et indépendamment du régime hydrodynamique dans les conditions testées. Ensuite, la turbulence contrôle l'apport de particules au niveau de l'interface. Enfin, on observe que les agrégats de la couche salée sont susceptibles d'être recyclés au niveau de l'interface. Ces résultats montrent l'importance des caractéristiques des écoulements stratifiés sur l'agrégation des particules. Or, *in situ*, les caractéristiques hydrodynamiques

sont peu connues et très peu quantifiées notamment au niveau des profondeurs intermédiaires près de l'embouchure et dans le chenal du fleuve.

Les perspectives majeures qui se dégagent de cette étude sont i) la nécessité d'une meilleure caractérisation de la réactivité des phases colloïdales vis à vis de l'agrégation, ii) la prise en compte des aspects biologiques au niveau du panache et notamment la détermination du nombre d'individus de grandes tailles et iii) la mesure de manière plus précise, dans la zone de mélange, des conditions d'écoulement notamment en profondeur.



## Annexe A

### Lexique des variables du modèle *Batchsmolu*

## A.1 Description des variables

- **version**: la version du programme (en cours : v.0.07)
- **method**: la méthode de résolution des équations différentielles (Euler ou Runge-Kutta)
- **eps**: erreur local maximale admissible (sans unité)
- **hmin**: pas de temps minimum possible ( $s$ )
- **h1**: premier pas de temps testé (Runge-Kutta) ou pas de temps (Euler) ( $s$ )
- **NBCLASSE**: le nombre de classes de tailles dans la discrétisation (sans unité)
- **dmin**: taille minimum de la discrétisation géométrique ( $\mu m$ )
- **dmax**: taille maximum de la discrétisation géométrique ( $\mu m$ )
- **df**: dimension fractal (sans unité)
- **ap**: diamètre des particules primaires ( $\mu m$ )
- **prho**: densité des particules primaires ( $Kg.m^{-3}$ )
- **conc**: concentration initiale ( $mg.l^{-1}$ )
- **A**: constante de Hamaker ( $kT$ )
- **Dmax**: taille maximum des agrégats ( $\mu m$ )
- **Dmax1**: taille de début de fragmentation ( $\mu m$ )
- **isdist**: type de distribution de taille initiale (gaussienne, données ou puissance)
- **moy**: moyenne de la distribution gaussienne en nombre ( $\mu m$ )
- **sig**: écart type de la distribution gaussienne en nombre (sans unité)
- **wrho**: densité du solvant ( $Kg.m^{-3}$ )
- **temperature**: température ( $K$ )
- **viscos**: viscosité du solvant ( $Kg.(ms)^{-1}$ )
- **G**: gradient de vitesse ( $s^{-1}$ )
- **dil**: vitesse de dilution ( $ml.l^{-1}.s^{-1}$ )
- **vdecmode**: mode de calcul de la vitesse de décantation (Stokes, Stokes modifié ou Empirique)
- **ks**: coefficient de la loi de vitesse de décantation empirique
- **ns**: exposant de la loi de vitesse de décantation empirique
- **isperte**: contrôle de la perte par décantation (oui ou non)
- **Sh**: hauteur de la couche de fluide homogène simulée ( $m$ )
- **alpha**: efficacité des chocs (sans unité)
- **alphab**: efficacité des chocs pour le mouvement Brownien (sans unité)
- **tmin**: temps initial ( $s$ )
- **dt**: fréquence approximative de sauvegarde des résultats ( $s$ )
- **tmax**: temps final ( $s$ )
- **correction**: mode de calcul des fréquences de chocs
- **model**: modèle de perméabilité utilisé
- **pap**: diamètre de la plus petite entité imperméable ( $\mu m$ )
- **frag\_type**: mode de fragmentation (aucun, simple, aléatoire, dichotomique)

## A.2 Exemple de fichier d'arguments

```

%
% Fichier d'arguments pour Batchsmolu
% 'fichier exemple'
%
%Le fichier est lu de manière séquentielle. Les variables sont
%lues juste apres le signe "égal". Les noms entre parenthèse
%correspondent aux noms des variables dans le code source du programme.
%

fichier d'entré compatible avec la version =0.07

-----Paramètres relatifs à la résolution des ODEs -----

%
%La résolution des ODEs peut se faire selon plusieurs methodes :
%
% les méthodes sont : 1:Euler,2:Runge-Kunta

méthode de résolution à utiliser (method) =2
erreur relative sur les concentrations (eps) =0.01
pas de temps minimal permis (hmin) =0.0

%Dans le cas Euler h1 est le pas de temps!
%la valeur minimal de h1 dans le cas de la méthode euler est
%(tmax-tmin)/10000
premier pas de temps tester (h1) =5

-----Paramètres relatifs aux particules -----

nombre de classes de tailles (NBCLASSE) =100
premier diamètre de la gamme de taille (d0) =1
dernier diamètre de la gamme de taille (dmax) =100
dimension fractale des agregats (df) =2.1
diamètre des particules primaires (ap) =2.17
masse volumique des particules primaires (prho) =1050
concentration massique en mg/l (conc) =52.5
Constante de Hamaker (A) =4e-20
taille maximum des flocs (Dmax) =60
taille de début de rupture (Dmax1) =50

%la distribution initiale (en nombre)
%si isdist est (2), utilise moy et sig dans une loi de puissance
%si isdist est (1), lit les concentrations à la fin du fichier d'entré
%si isdist est (0), utilise sig et moy pour une distribution gaussienne.

type de distribution (isdist) =0
taille moyenne de la distribution initiale (moy) =2.17
ecart type de la distribution initiale (sig) =0.1

-----Paramètres relatifs au milieu -----

masse volumique du solvant (wrho) =1050
température du solvant (Temperature) =298
viscosité du milieu (viscos) =0.001
gradient de vitesse moyenne dans le milieu (g) =25
taux de dilution (dil) =0

-----Paramètres relatifs à la simulation -----

%choix du mode de décantation à utiliser. 1:Stockes,2:Stockes modifié
%3:loi empirique (ks*d^ns)

équation de vitesse de décantation (vdecmode) =1
%Si vdecmode vaux 3
coefficient de la loi empirique (ks) =1.3e-7
exposant de la loi empirique (ns) =0.95
%Y a-t-il perte de masse par décantation ?
% 0:non 1:oui

```

```
perte par sédimentation (isperte) =0
hauteur de la couche homogène (en mètre) (Sh) =0.1

coefficient d'efficacite des chocs (alpha) =0.35
%coefficient correctif pour les interactions
%hydrodynamiques sur les collisions Brownienne (obsolète?)
alpha Brownien (Adachi 1991) (alphab) =1

temps de début de simulation (t0) =0
intervalle de temps pour l'enregistrement (dt) =200
temps de fin de simulation (tmax) =8000

%type de correction à utiliser pour le calcul des matrices
%de frequence de chocs. 1 :rectiligne; 3 : curvilineaire
% 2 : perméabilité (min(eta)); 4 : vasu (Veerapaneni 1996)

correction pour le calcul des matrices (correction) =4

%
%En cas de prise en compte de trajectoires curvilineaires pour des floccs
%perméables (correction 2 ou 4)
% les modèles de perméabilité sont :
%1:Stokes,2:Happel (cell),3:Happel (fibre),4:CK(Rogak)
%5:CK(Lee),6:Russel,7:Gmachowsky

modèle de permeabilité à utiliser (model) =3
rayon de coeur imperméable (rm) (pap) =2.1

%Les types de fragmentation disponibles sont
% 0 : aucune
% 1 : taille limite + fragmentation simple
% 2 : taille maximum + fragmentation équiprobable
% 3 : taille maximum + fragmentation dichotomique

type de fragmentation (frag_type) =3

-----Lecture de la distribution de taille initiale -----

%lecture du nombre de données nb puis sur deux colonnes Diamètre et Conc
%Pour chaque diametre de D[1] à D[nb] les concentrations sont en part/l =
```

## Annexe B

# Résultats des campagnes de terrains

### B.1 Avril 1997

TAB. B.1 – *Mesures effectuées en Avril 1997*

<b>Nom</b>	<b>pK</b>	<b>GPS</b>	<b>CTD</b>	<b>Taille</b>	<b>MES (<math>mg.l^{-1}</math>)</b>	
<b>A97St1</b>	Arles	285	43 ° 39'44.36"N 4 ° 36'3.46"E	non	oui	8.1 (fond)
<b>A97Pr5</b>	Amont de Barcarin	314	non	oui	non	non
<b>A97Pr6</b>	Aval de Barcarin	317	non	oui	non	non
<b>A97Pr7</b>		318	non	oui	non	non
<b>A97Pr8</b>		319.5	non	oui	non	non
<b>A97Pr9</b>		320.5	non	oui	non	non
<b>A97St11 †</b>	Port St Louis	322	non	oui	oui	9.6 (surface) 6.4 (fond)
<b>A97Pr11</b>		—	non	oui	non	non
<b>A97Pr12</b>		—	non	oui	non	non
<b>A97St13</b>	Les Argilas	285	43 ° 21'36.8"N 4 ° 50'3.26"E	oui	oui	9.7 (surface) 6.3 (fond)
<b>A97St15</b>	La Flèche	285	43 ° 20'37.2"N 4 ° 50'14.30"E	oui	oui	8.4 (surface) 14.2 (fond)
<b>A97Pr16</b>		—	non	oui	non	non
<b>A97Pr19</b>		—	non	oui	non	non
<b>A97St20</b>	La Flèche	—	43 ° 18'41"N 4 ° 50'31.18"E	oui	oui	8.8 (surface) 29.4 (fond)

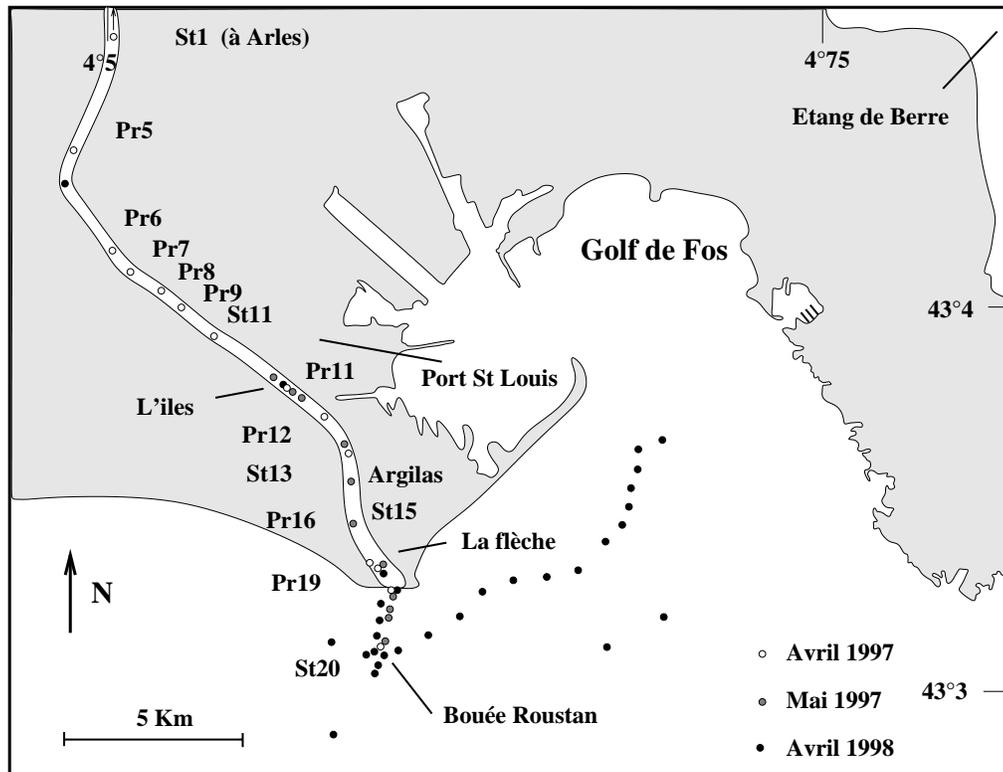


FIG. B.1 – Position des stations de mesures de la campagne d’Avril 1997

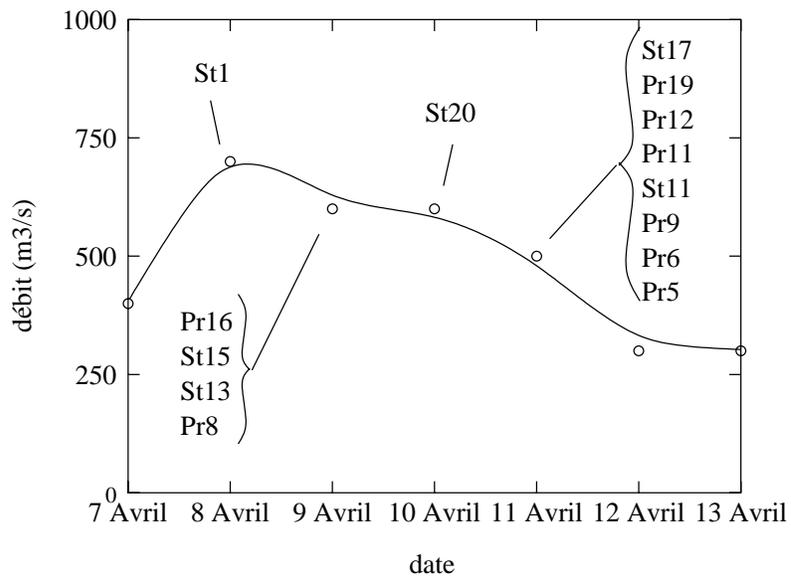


FIG. B.2 – Débit moyen journalier du 7 au 13 Avril 1997 (Données CNR)

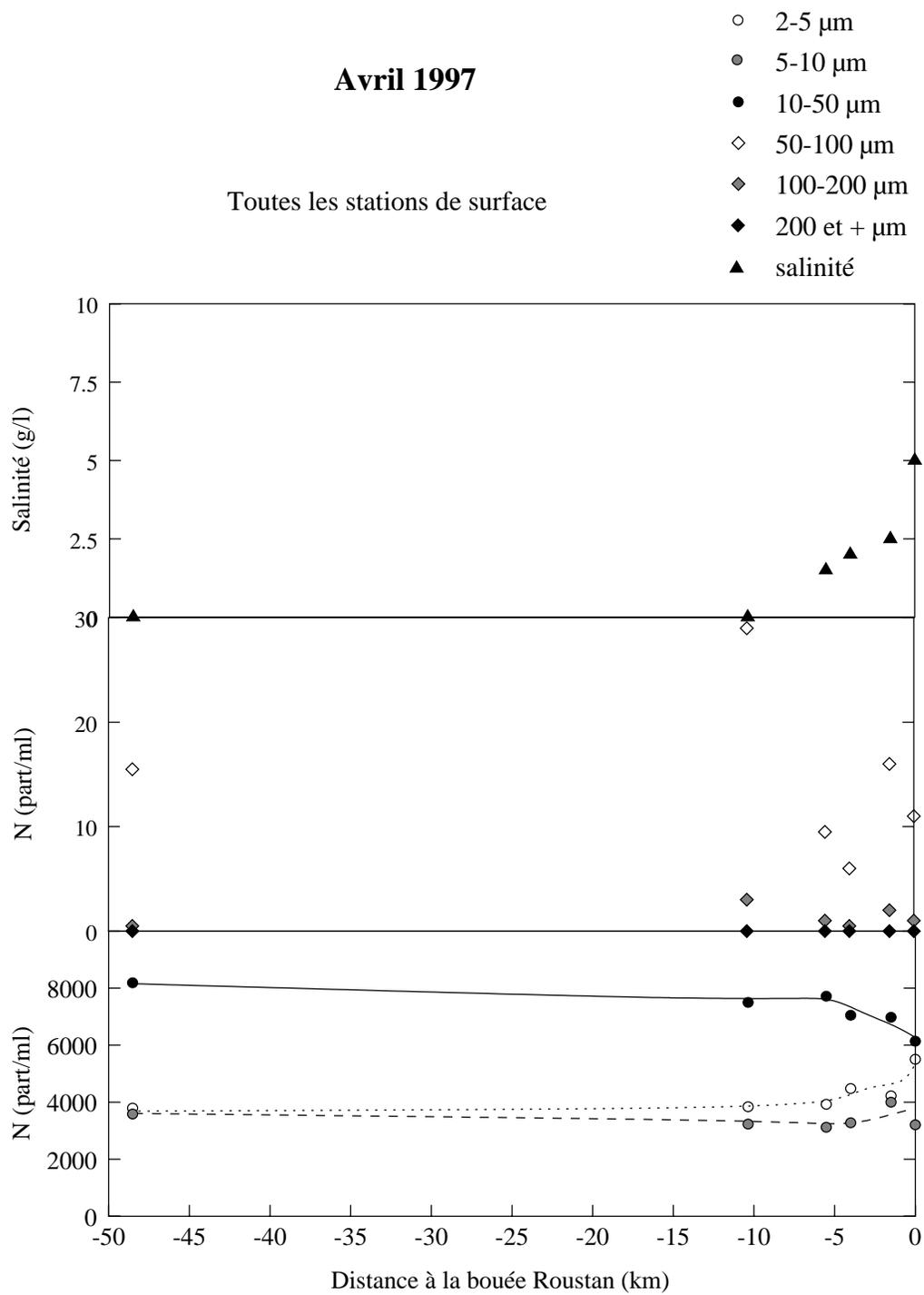


FIG. B.3 – Profil horizontal de surface

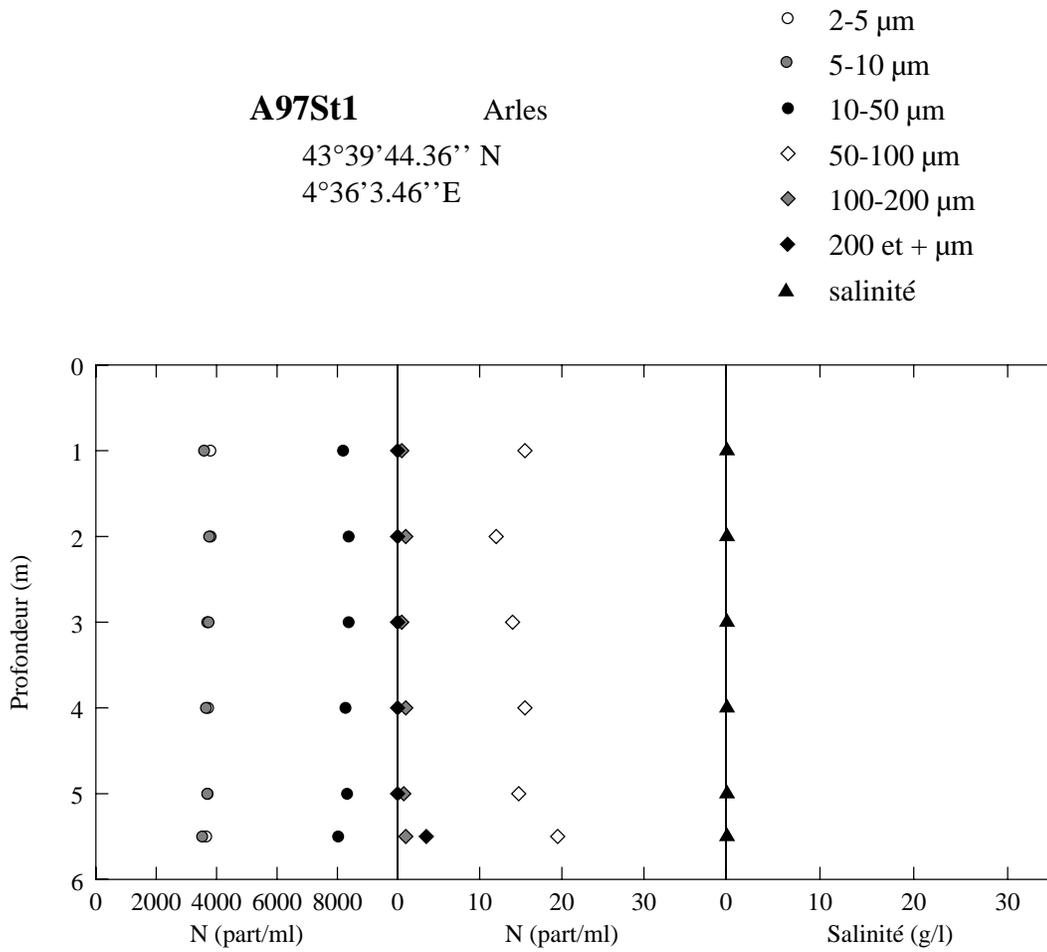


FIG. B.4 – Station 1: en aval d'Arles

A97Pr5

pK 314

Point CTD

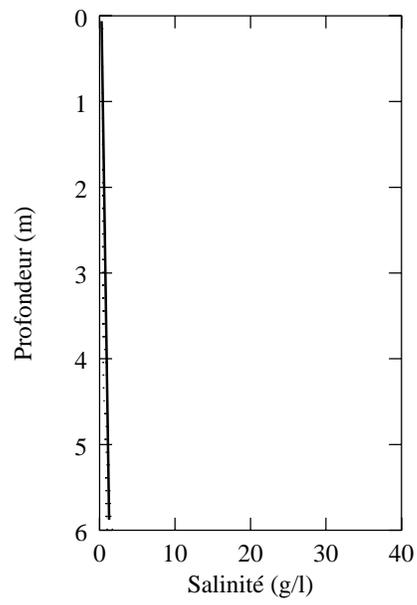


FIG. B.5 – Profil 5 : pK 314

A97Pr6

pK 317

Point CTD

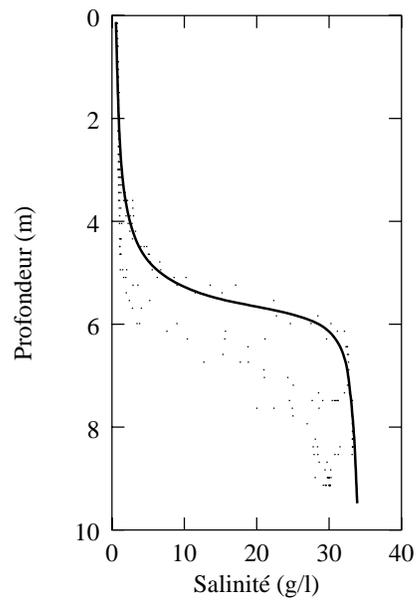


FIG. B.6 – Profil 6 : pK 317

**A97Pr7**

pK 318

Point CTD

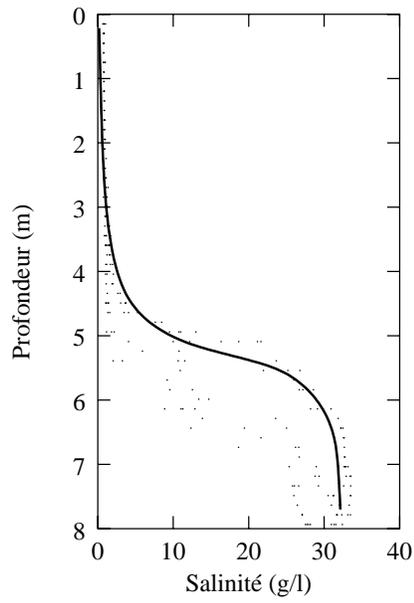


FIG. B.7 – Profil 7: pK 318

**A97Pr8**

pK 319.5

Point CTD

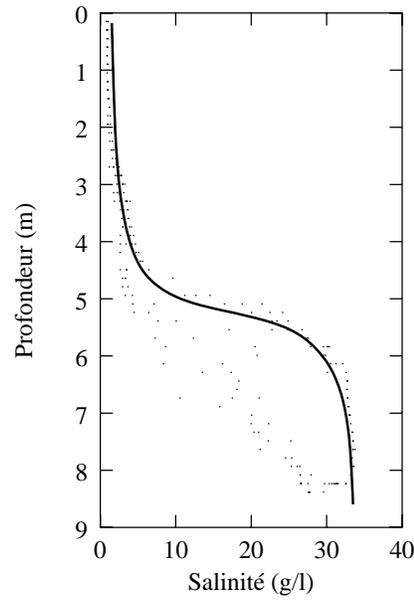


FIG. B.8 – Profil 8: pK 319.5

A97Pr9

pK 320.5

Point CTD

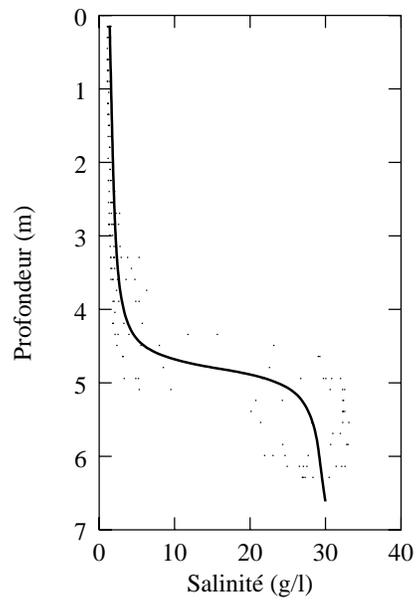


FIG. B.9 – Profil 9 : pK 320.5

**A97St11** Port St Louis (pk322)

- 2-5  $\mu\text{m}$
- 5-10  $\mu\text{m}$
- 10-50  $\mu\text{m}$
- ◇ 50-100  $\mu\text{m}$
- ◇ 100-200  $\mu\text{m}$
- ◆ 200 et +  $\mu\text{m}$
- ▲ salinité

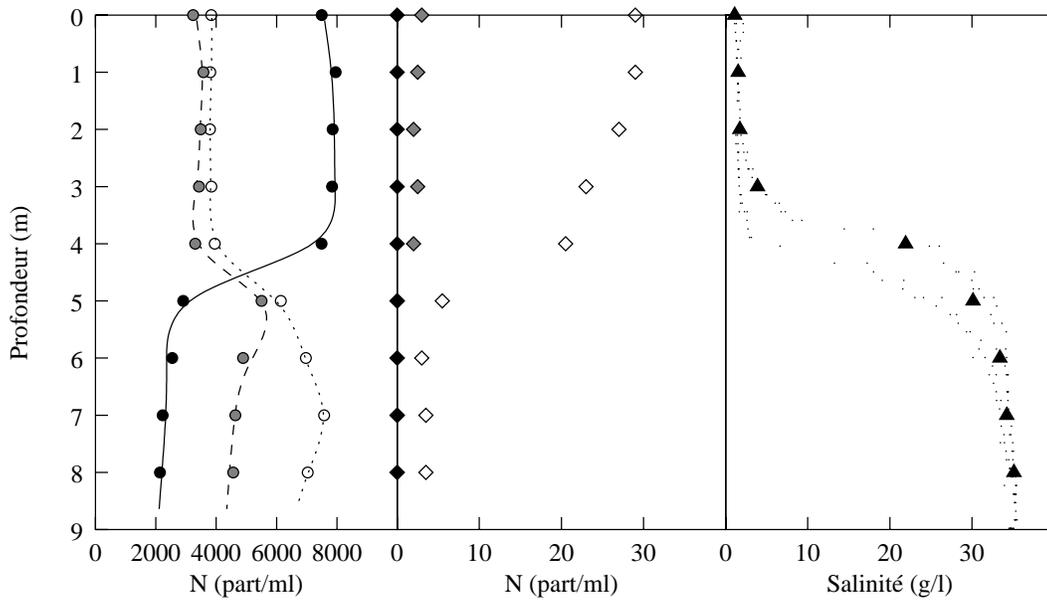
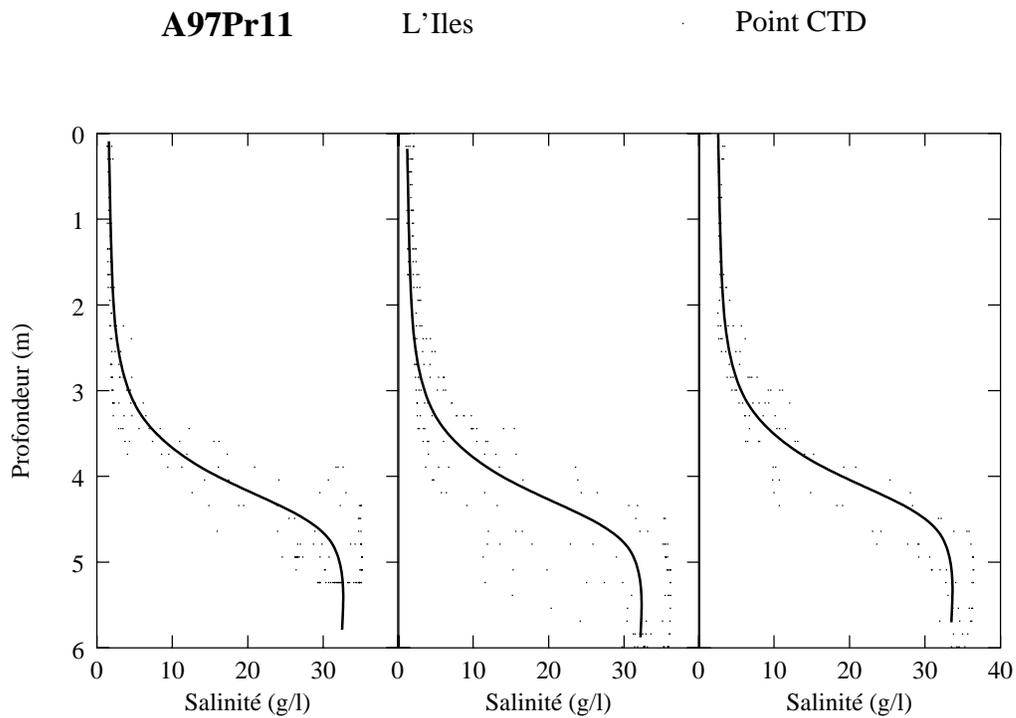
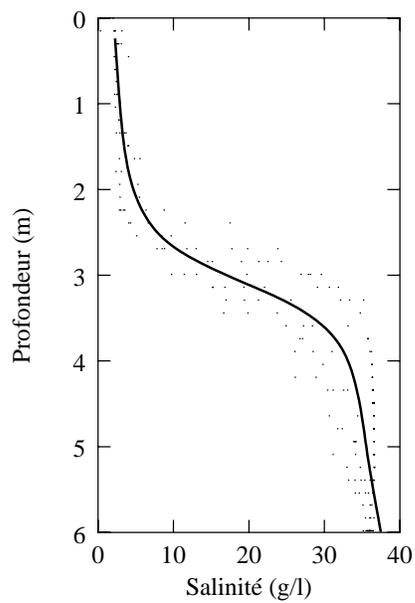


FIG. B.10 – Station 11 : Port St Louis

FIG. B.11 – *Profil 11: L'iles*

**A97Pr12**                      La digue                      Point CTD

FIG. B.12 – *profil 12: La digue*

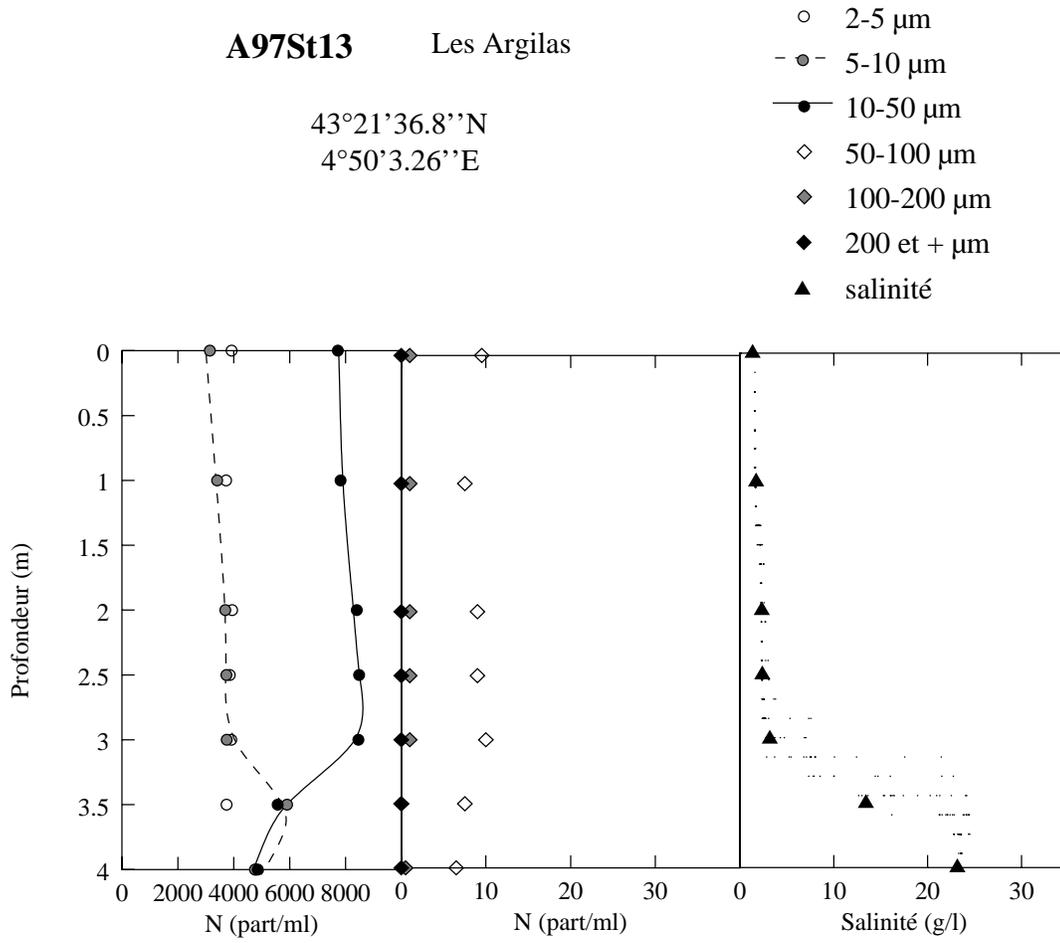


FIG. B.13 – Station 13: Les Argilas

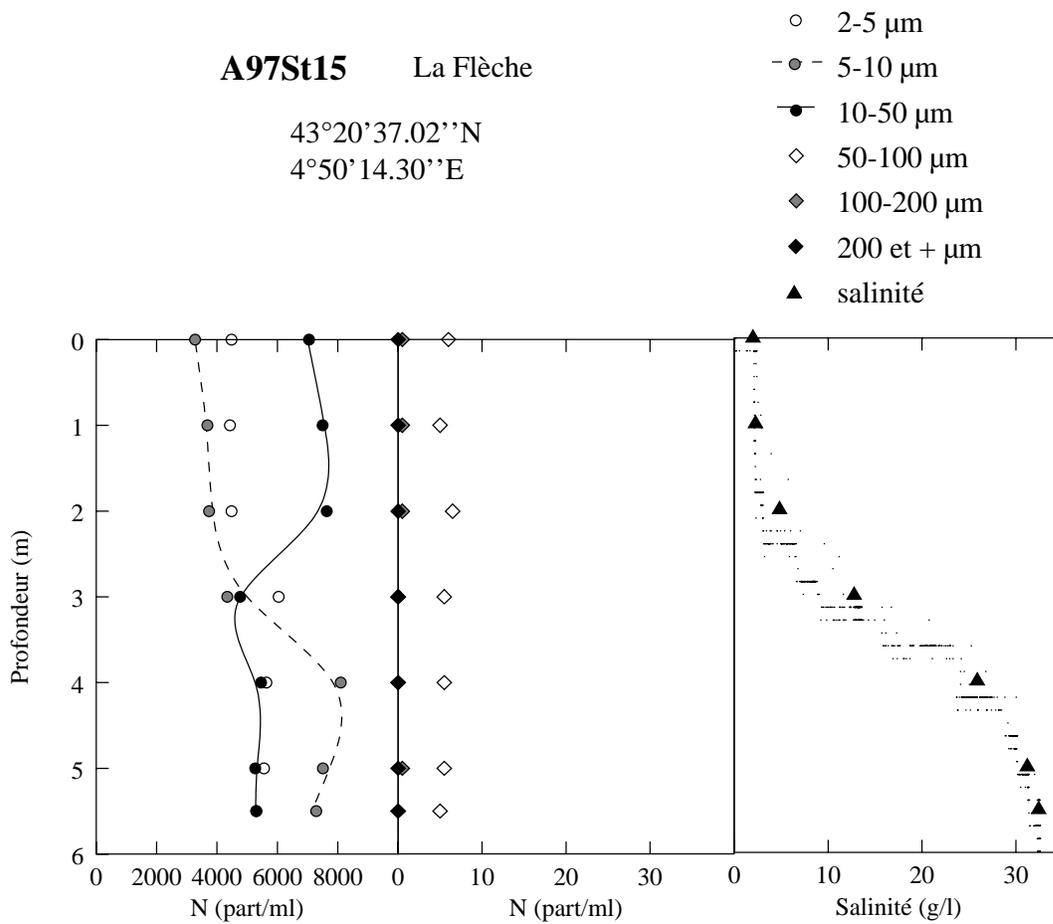


FIG. B.14 – *Station 15: La Flèche*

**A97Pr16**

Embouchure

Point CTD

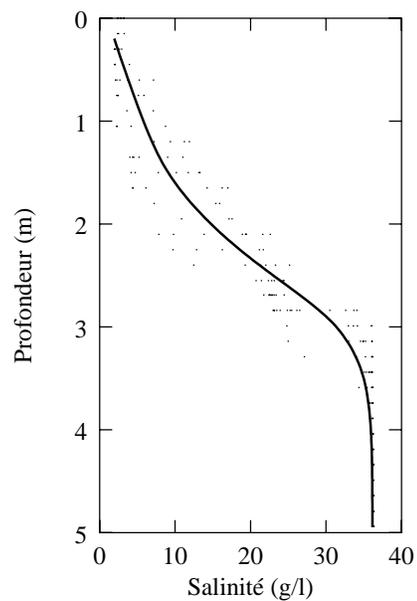


FIG. B.15 – *Profil 16: Embouchure*

**A97Pr19**

Embouchure

Point CTD

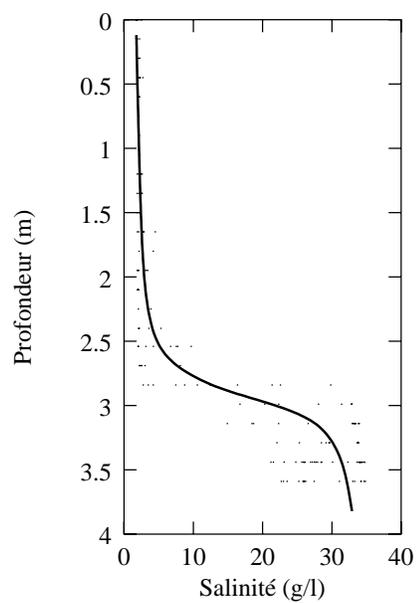


FIG. B.16 – *Profil 19: Embouchure*

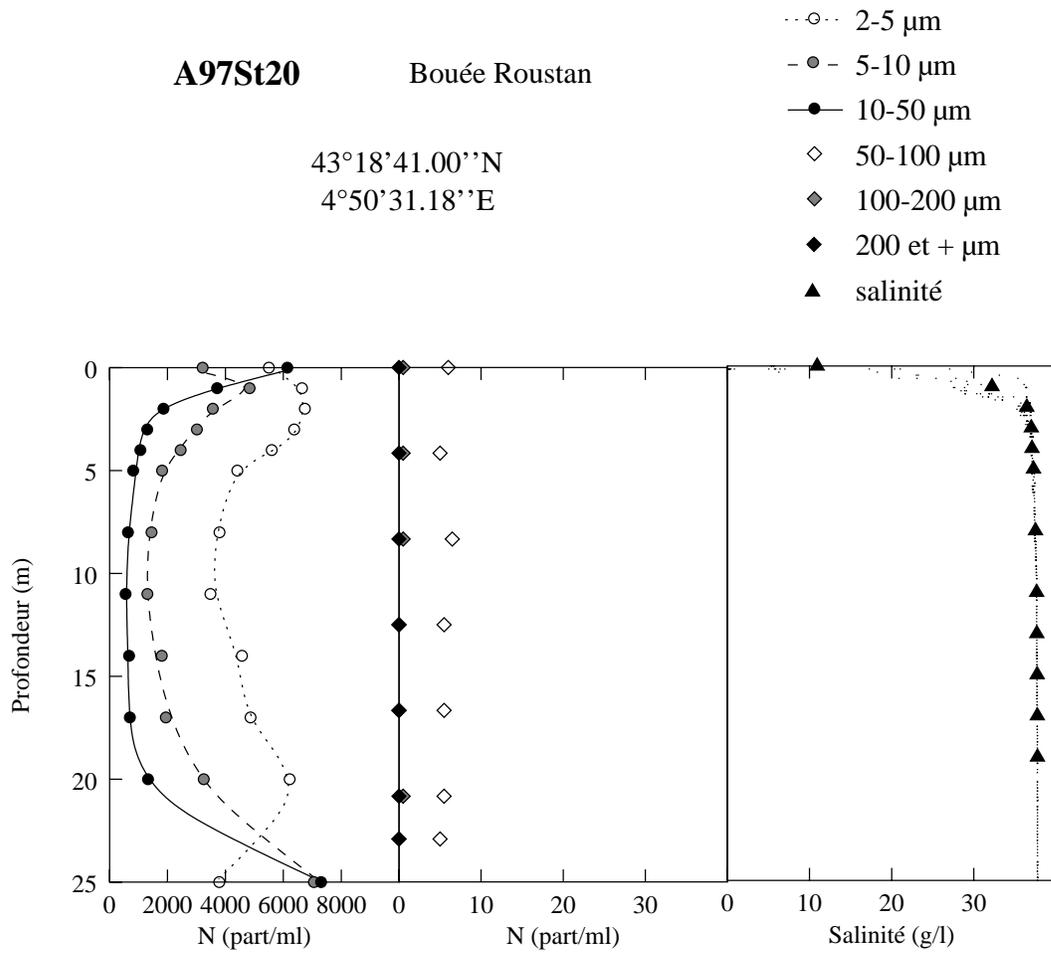


FIG. B.17 – Station 20: Bouée Roustan

## **B.2 Mai 1997**

TAB. B.2 – *Mesures effectuées en Mai 1997*

	<b>Nom</b>	<b>pK</b>	<b>CTD</b>	<b>Comptage</b>	<b>MES (<math>mg.l^{-1}</math>)</b>
<b>M97pr5</b>	Amont de l'Iles	—	oui	non	non
<b>M97St6</b>	Bas de l'Iles	—	oui	oui	non
<b>M97pr7</b>	Bas de l'Iles	—	oui	non	non
<b>M97pr8</b>	La Pécherie	—	oui	non	non
<b>M97St10</b>	Aval de la pécherie	—	oui	oui	8.8 (surface) 30.8 (fond)
<b>M97pr12</b>		—	oui	non	non
<b>M97St14</b>	Les Argilas	—	oui	oui	11.8 (surface) 24.3 (fond)
<b>M97St15†</b>	Les Gabians	—	oui	oui	8.3 (surface) 29.7 (fond)
<b>M97pr16</b>	Embouchure	—	oui	non	non
<b>M97pr17</b>	Embouchure	—	oui	non	non
<b>M97St18</b>	Vers Roustan	—	oui	oui	non
<b>M97St20</b>	Bouée Roustan	—	oui	oui	10.1 (surface) 14.8 (fond)

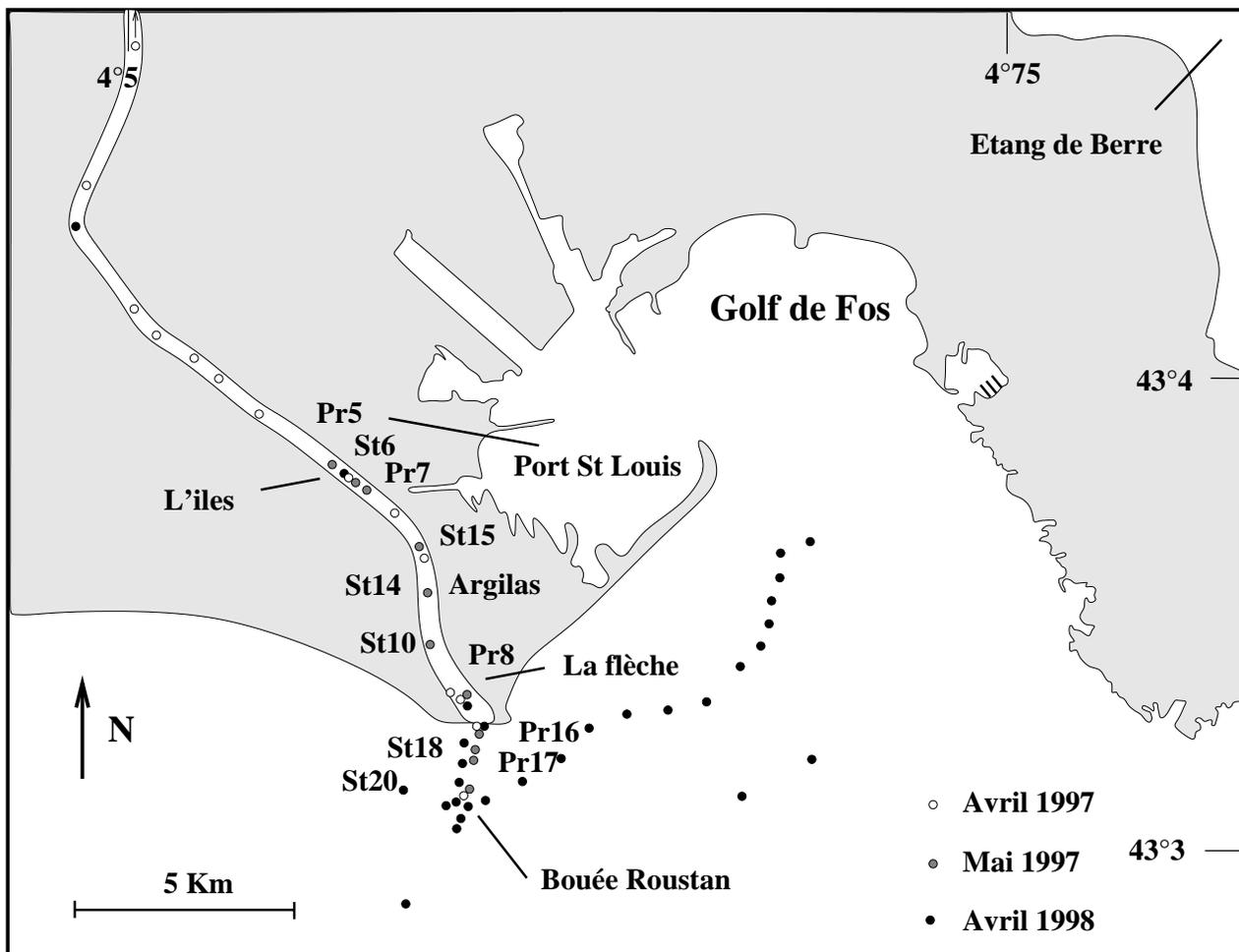


FIG. B.18 – Position des stations de mesures de la campagne de Mai 1997

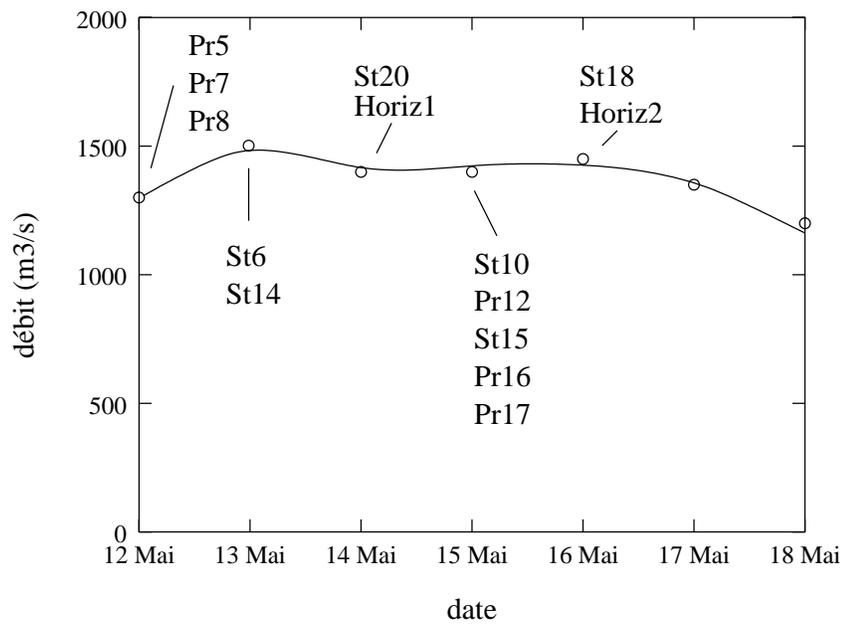


FIG. B.19 – Débit moyen journalier du 12 au 18 Mai 1997 (Données CNR)

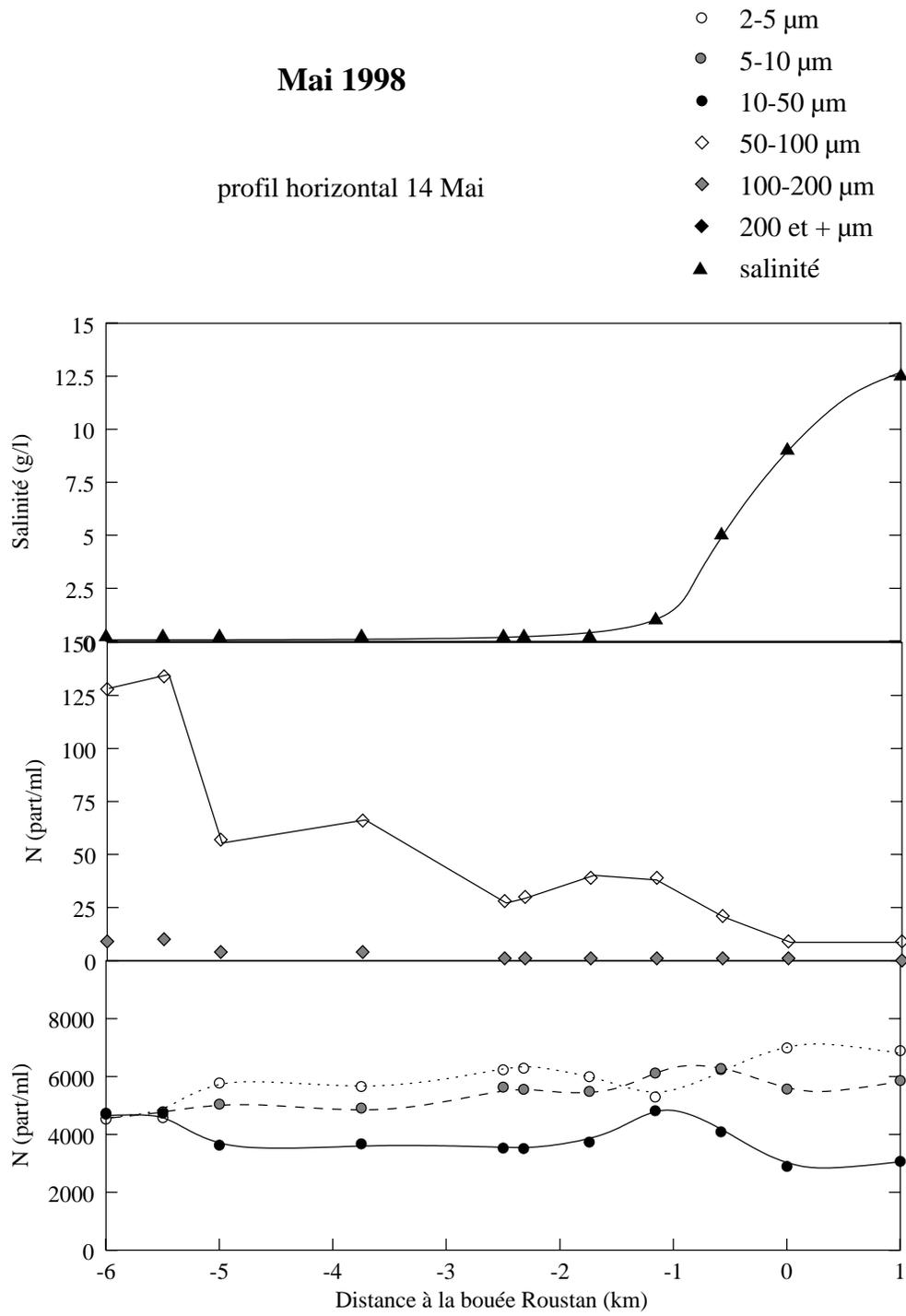


FIG. B.20 – Profil horizontal du Mercredi 14 Mai 1997

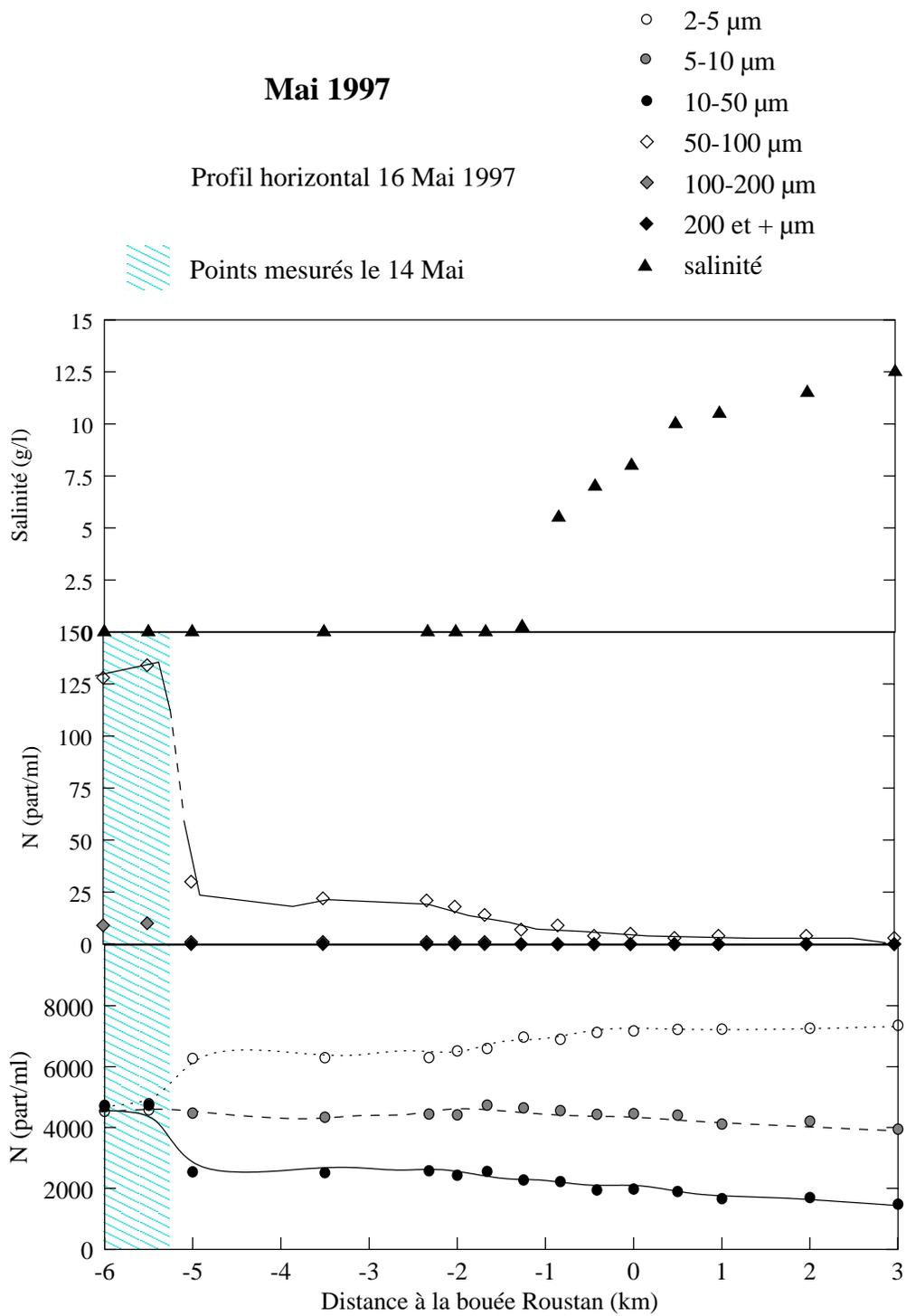


FIG. B.21 – Profil horizontal du Vendredi 16 Mai 1997

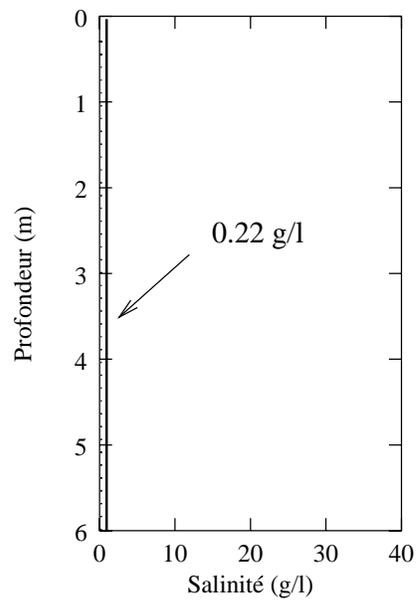
**M97Pr5** Bas de l'Iles

FIG. B.22 – Profil 5: Amont de l'Iles

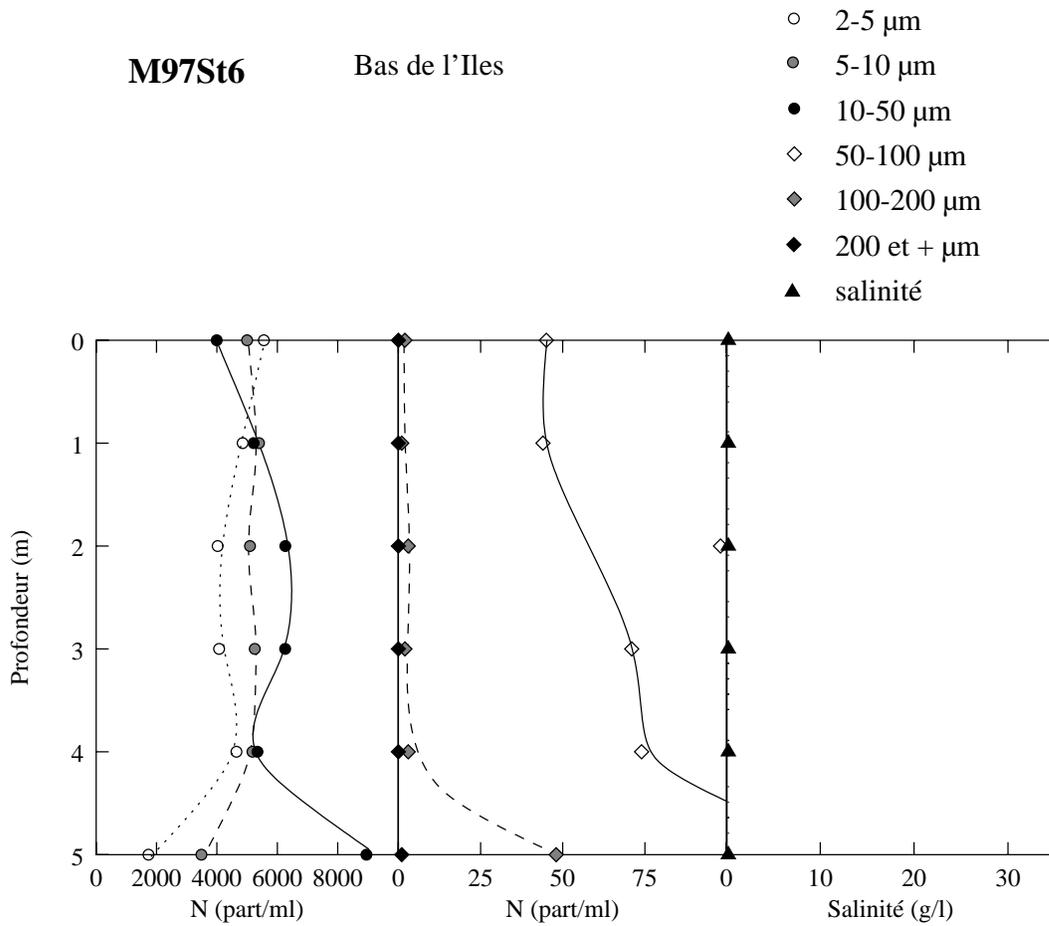


FIG. B.23 – Station 6: Bas de l'Iles

**M97Pr7**

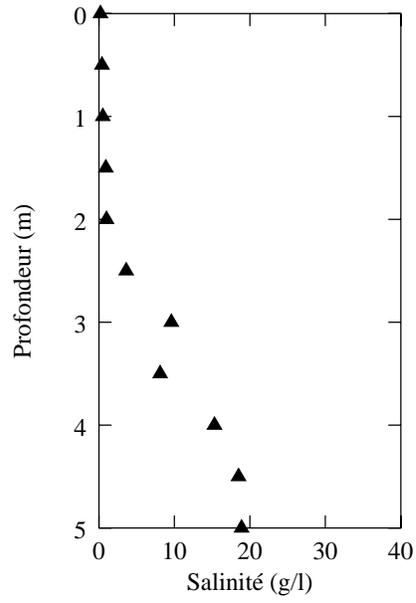


FIG. B.24 – Profil 7: Bas de l'Iles

**M97Pr8**      La Pécherie

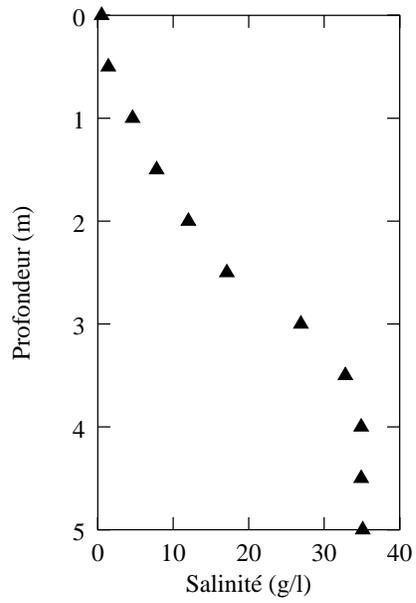


FIG. B.25 – Profil 8: La Pécherie

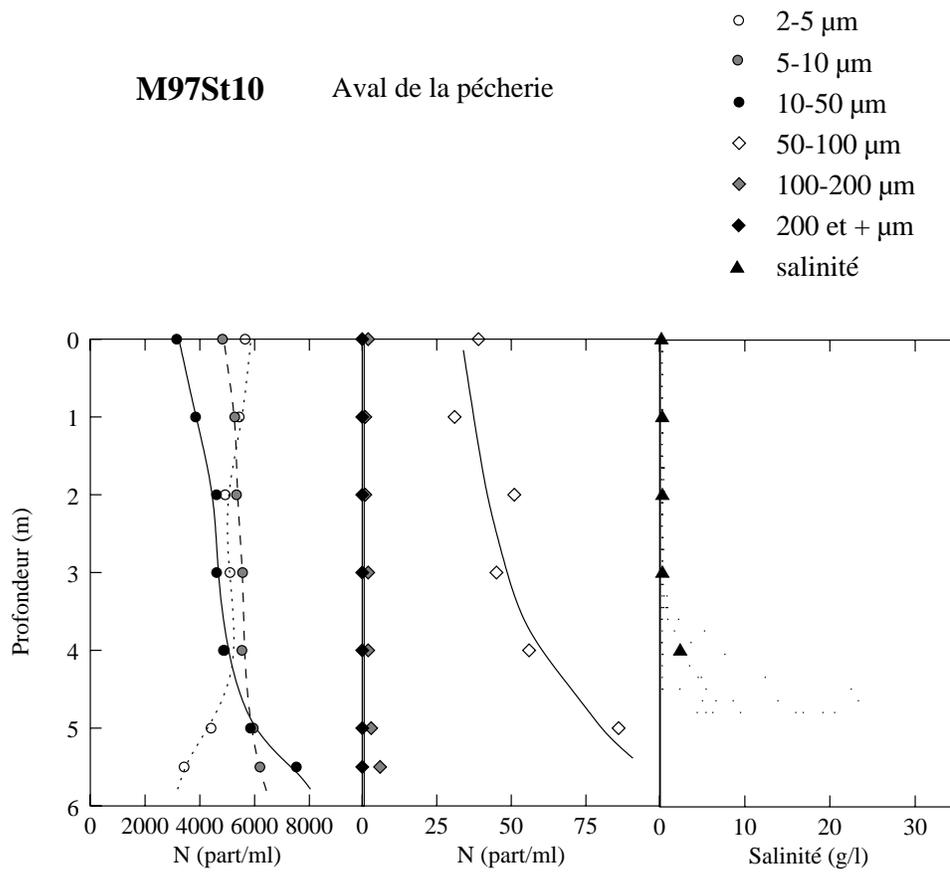


FIG. B.26 – Station 10: Aval de la Pêche

**M97Pr12**      Entre la Pêche  
et les Argilas

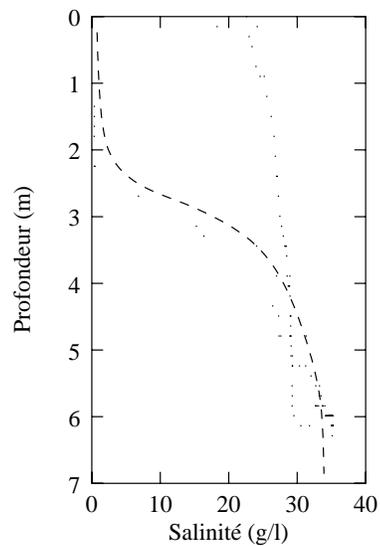


FIG. B.27 – Profil 12: Entre la Pêche et les Argilas

**M97St14** Les Argilas

- 2-5  $\mu\text{m}$
- 5-10  $\mu\text{m}$
- 10-50  $\mu\text{m}$
- ◇ 50-100  $\mu\text{m}$
- ◇ 100-200  $\mu\text{m}$
- ◆ 200 et +  $\mu\text{m}$
- ▲ salinité

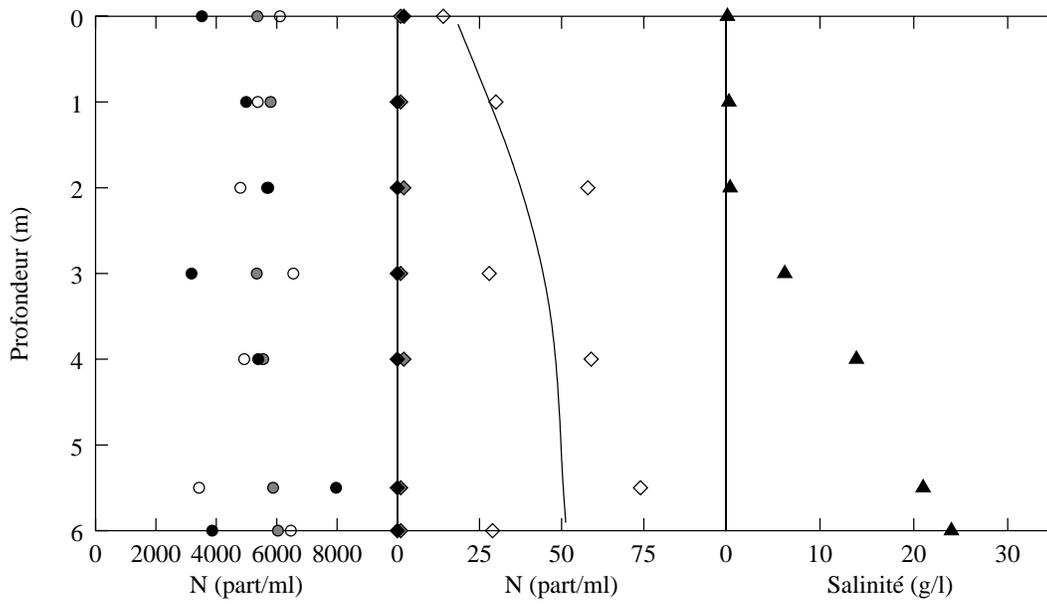


FIG. B.28 – Station 14: Les Argilas

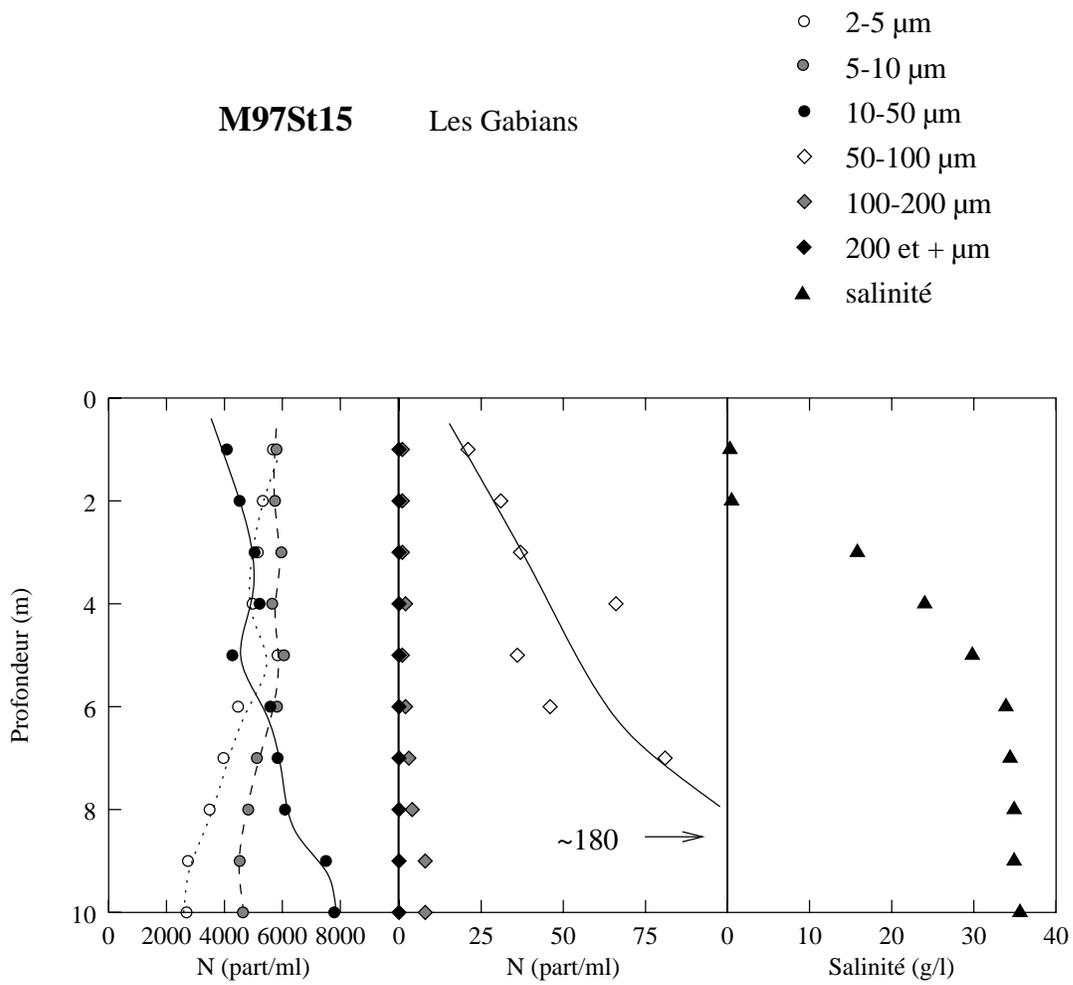


FIG. B.29 – Station 15: Les Gabians

**M97Pr16**

Embouchure

Point CTD

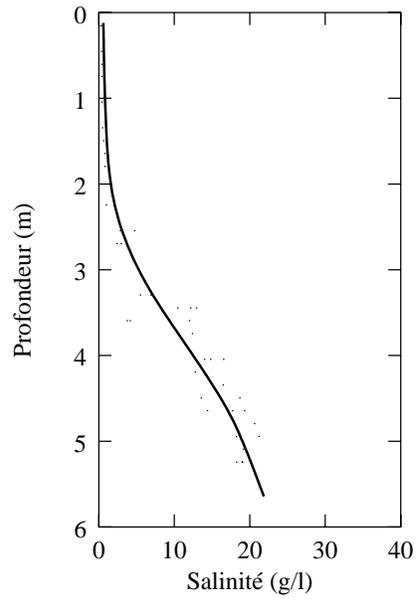


FIG. B.30 – *Profil 16: Embouchure*

**M97Pr17**

Embouchure

Point CTD

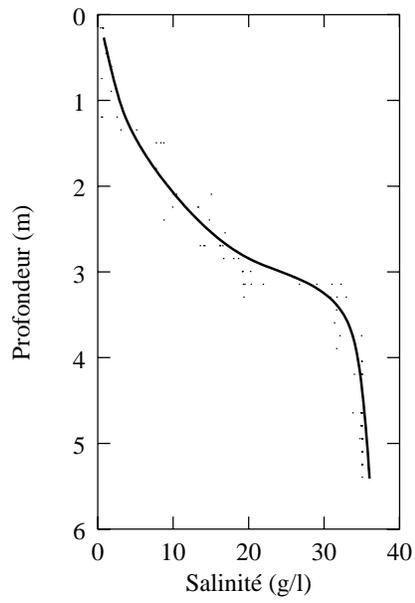


FIG. B.31 – *Profil 17: Embouchure*

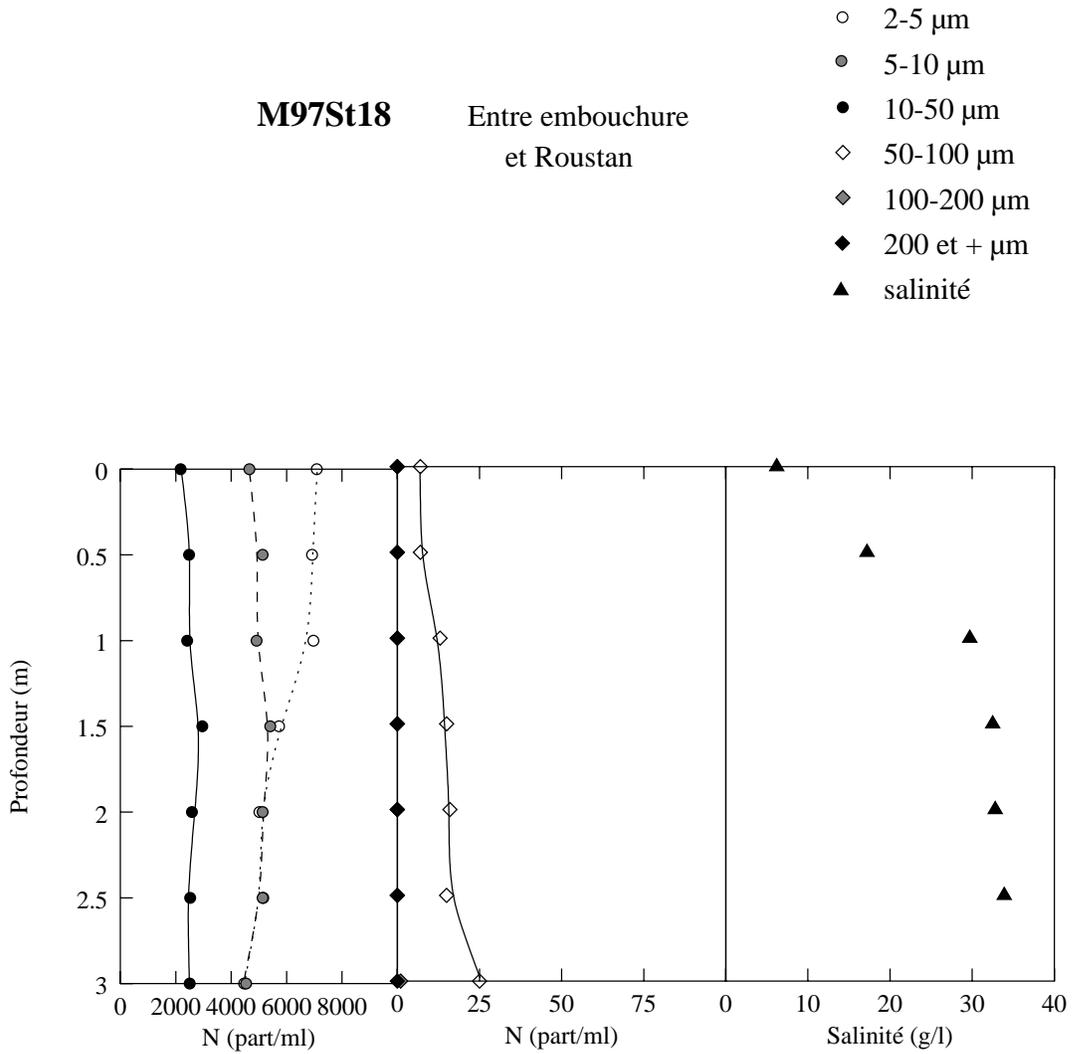


FIG. B.32 – Station 18: Vers Roustan

**M97St20** Bouée Roustan

- 2-5  $\mu\text{m}$
- 5-10  $\mu\text{m}$
- 10-50  $\mu\text{m}$
- ◇ 50-100  $\mu\text{m}$
- ◆ 100-200  $\mu\text{m}$
- ◆ 200 et +  $\mu\text{m}$
- ▲ salinité

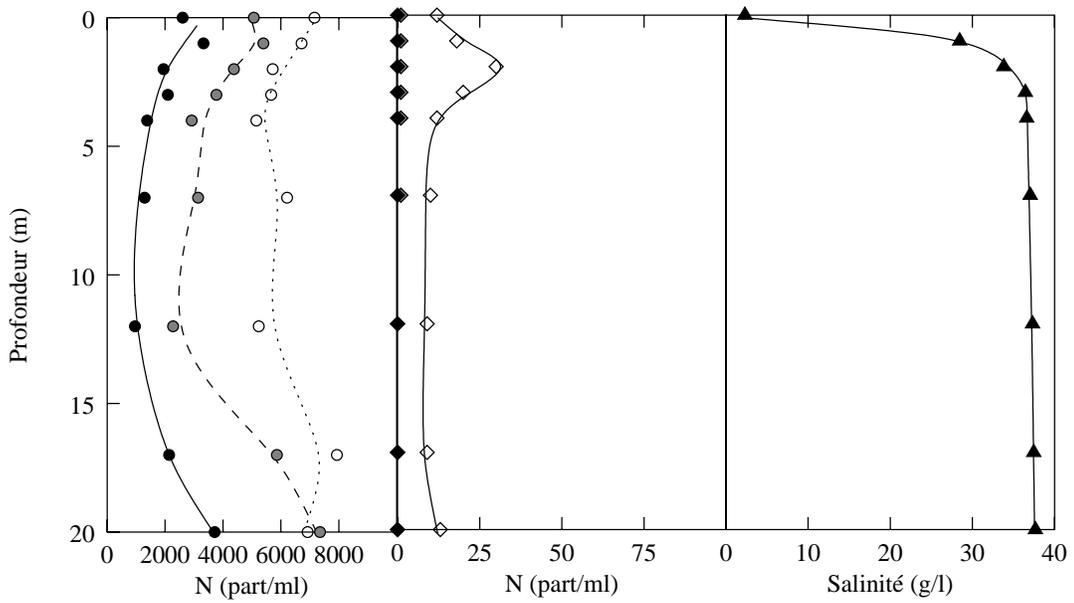


FIG. B.33 – Station 20: Bouée Roustan

### B.3 Avril 1998

TAB. B.3 – Mesures effectuées en Avril 1998

Nom	GPS		CTD‡	Comptage	MES† ( $mg.l^{-1}$ )
<b>A98ThA</b>	43 ° 18'448 N	4 ° 50'845 E	oui	oui	oui
<b>A98ThB</b>	43 ° 17'512 N	4 ° 50'125 E	oui	oui	oui
<b>A98ThC</b>	43 ° 17'467 N	4 ° 49'720 E	oui	oui	oui
<b>A98ThD</b>	43 ° 18'748 N	4 ° 55'532 E	oui	oui	oui
<b>A98ThE</b>	43 ° 19'187 N	4 ° 56'719 E	oui	oui	oui
<b>A98ThF</b>	43 ° 18'470 N	5 ° 2'109 E	oui	oui	oui
<b>A98ThG</b>	43 ° 21'899 N	4 ° 56'676 E	oui	oui	oui
<b>A98ThH</b>	43 ° 21'739 N	4 ° 56'560 E	oui	oui	oui
<b>A98ThI</b>	43 ° 21'432 N	4 ° 56'138 E	oui	oui	oui
<b>A98ThJ</b>	43 ° 21'128 N	4 ° 56'560 E	oui	oui	oui
<b>A98ThK</b>	43 ° 20'852 N	4 ° 55'969 E	oui	oui	oui
<b>A98ThL</b>	43 ° 20'558 N	4 ° 55'793 E	oui	oui	oui
<b>A98ThM</b>	43 ° 20'307 N	4 ° 55'455 E	oui	oui	oui
<b>A98ThN</b>	43 ° 19'851 N	4 ° 54'887 E	oui	oui	oui
<b>A98ThO</b>	43 ° 19'739 N	4 ° 54'233 E	oui	oui	oui
<b>A98ThP</b>	43 ° 19'715 N	4 ° 53'507 E	oui	oui	oui
<b>A98ThQ</b>	43 ° 19'551 N	4 ° 52'855 E	oui	oui	oui
<b>A98ThR</b>	43 ° 19'165 N	4 ° 52'367 E	oui	oui	oui
<b>A98ThS</b>	43 ° 18'895 N	4 ° 51'727 E	oui	oui	oui
<b>A98ThT</b>	43 ° 18'659 N	4 ° 51'124 E	oui	oui	oui
<b>A98ThU</b>	43 ° 18'561 N	4 ° 50'446 E	oui	oui	oui
<b>A98ThV</b>	43 ° 18'787 N	4 ° 49'720 E	oui	oui	oui
Nom			CTD	Comptage	MES ( $mg.l^{-1}$ )
<b>A98Pr0</b>	Horizontal + Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St1</b>	La Flèche		oui	oui	oui
<b>A98St2</b>	100m de Roustan		oui	oui	oui
<b>A98Pr3</b>	Embouchure		oui	oui	oui
<b>A98St4</b>	La Flèche		oui	oui	oui
<b>A98St5</b>	Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St6</b>	Embouchure		oui	oui	oui
<b>A98St7</b>	Entre embouchure et Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St8</b>	La Flèche		oui	oui	oui
<b>A98St9</b>	Entre embouchure et Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St10</b>	pK 315		oui	oui	oui
<b>A98St11</b>	L'Iles		oui	oui	oui
<b>A98St12</b>	3/4 Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St13</b>	1/2 Roustan		oui	oui	oui
<b>A98St14</b>	1/4 Roustan		oui	oui	oui
<b>A98horiz</b>	Profil horizontal		oui	oui	oui

† Mesures effectuées par d'autres équipes

‡ Mesures effectuées par le LSEET

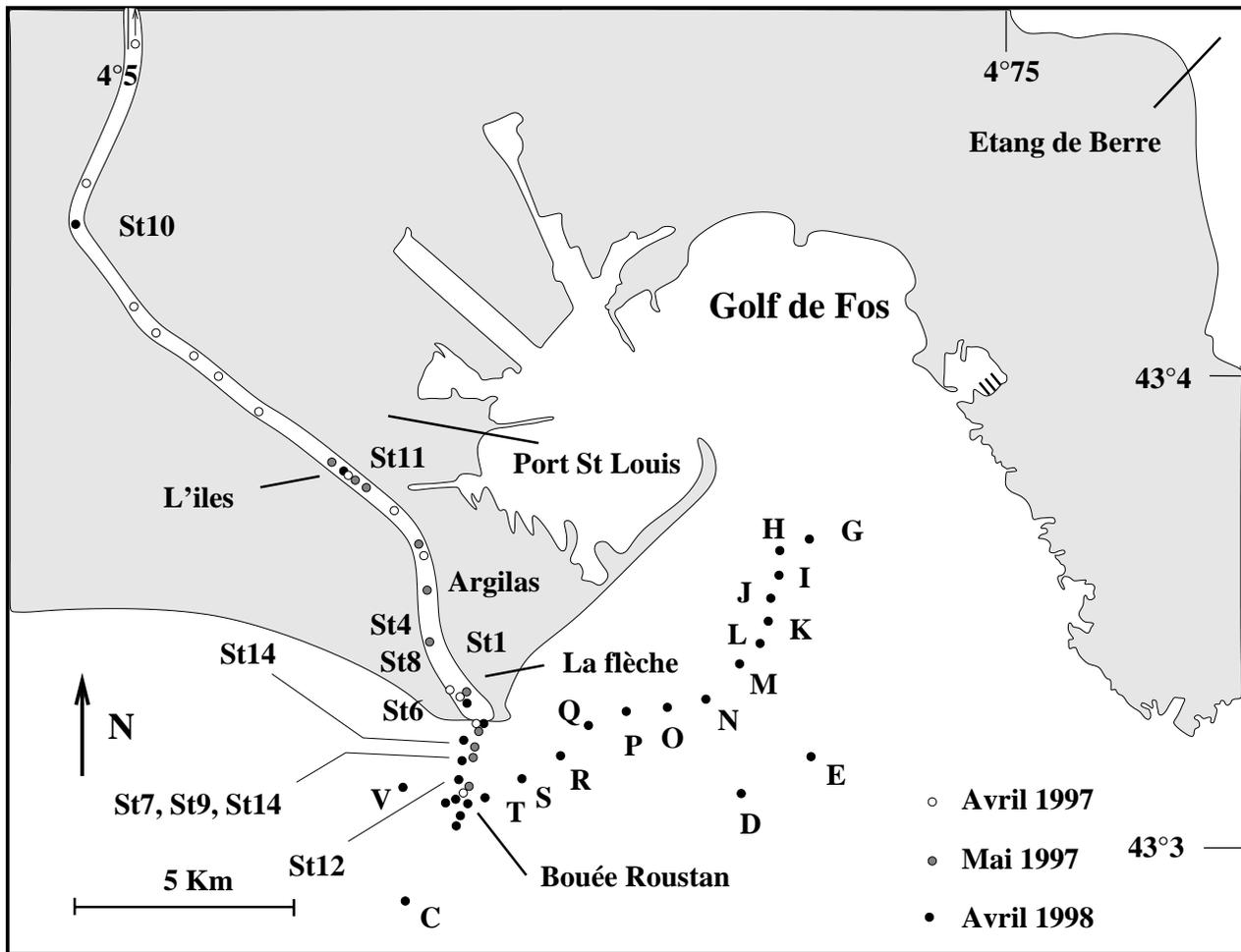


FIG. B.34 – Position des stations de mesures de la campagne d'Avril 1998

**Avril 1998**

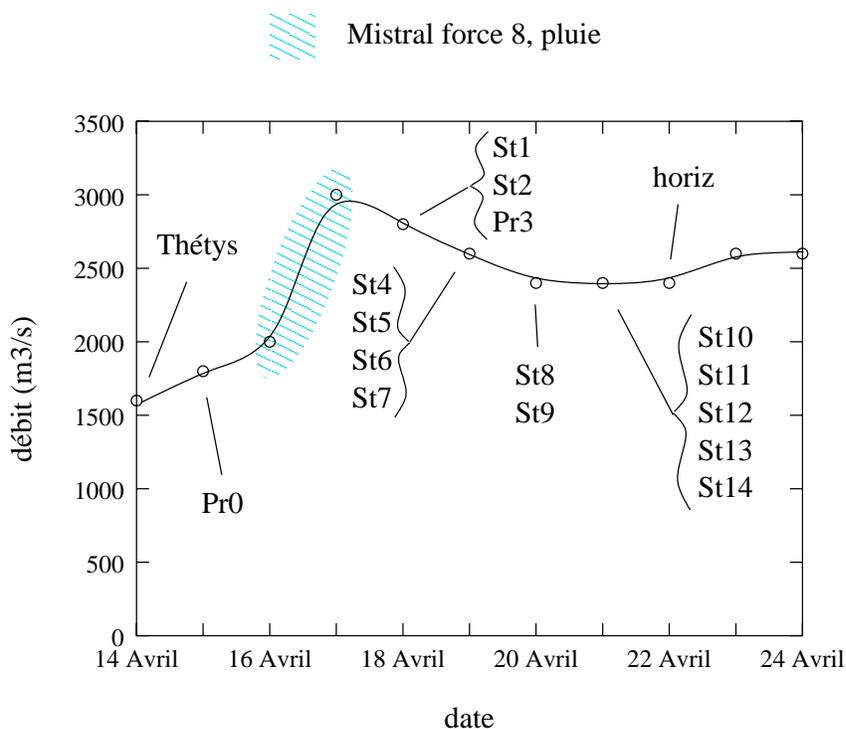


FIG. B.35 – Débit moyen journalier du 14 au 24 Avril 1998 (Données CNR)

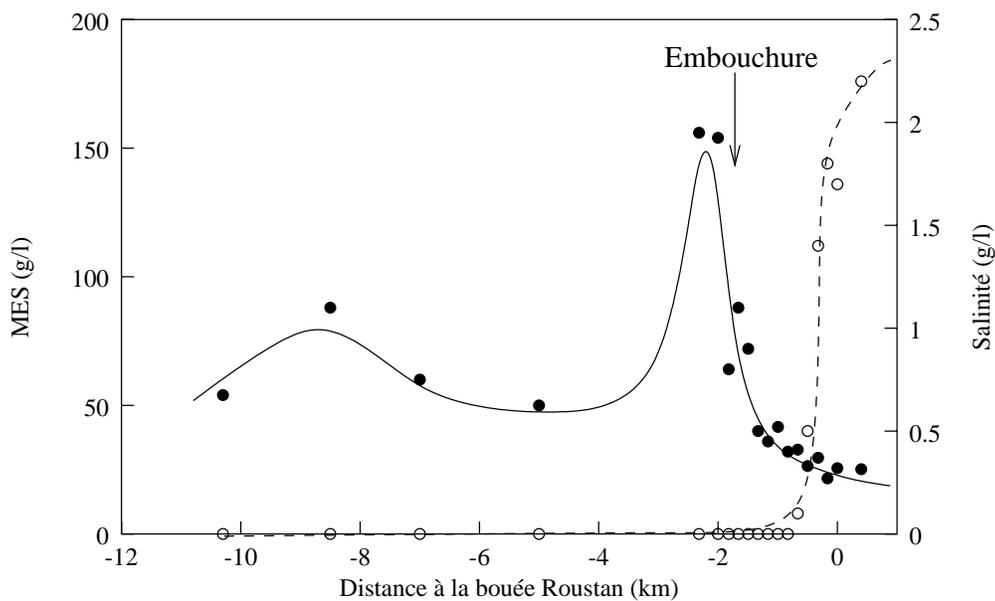


FIG. B.36 – Profil horizontal du 15 Avril 1998

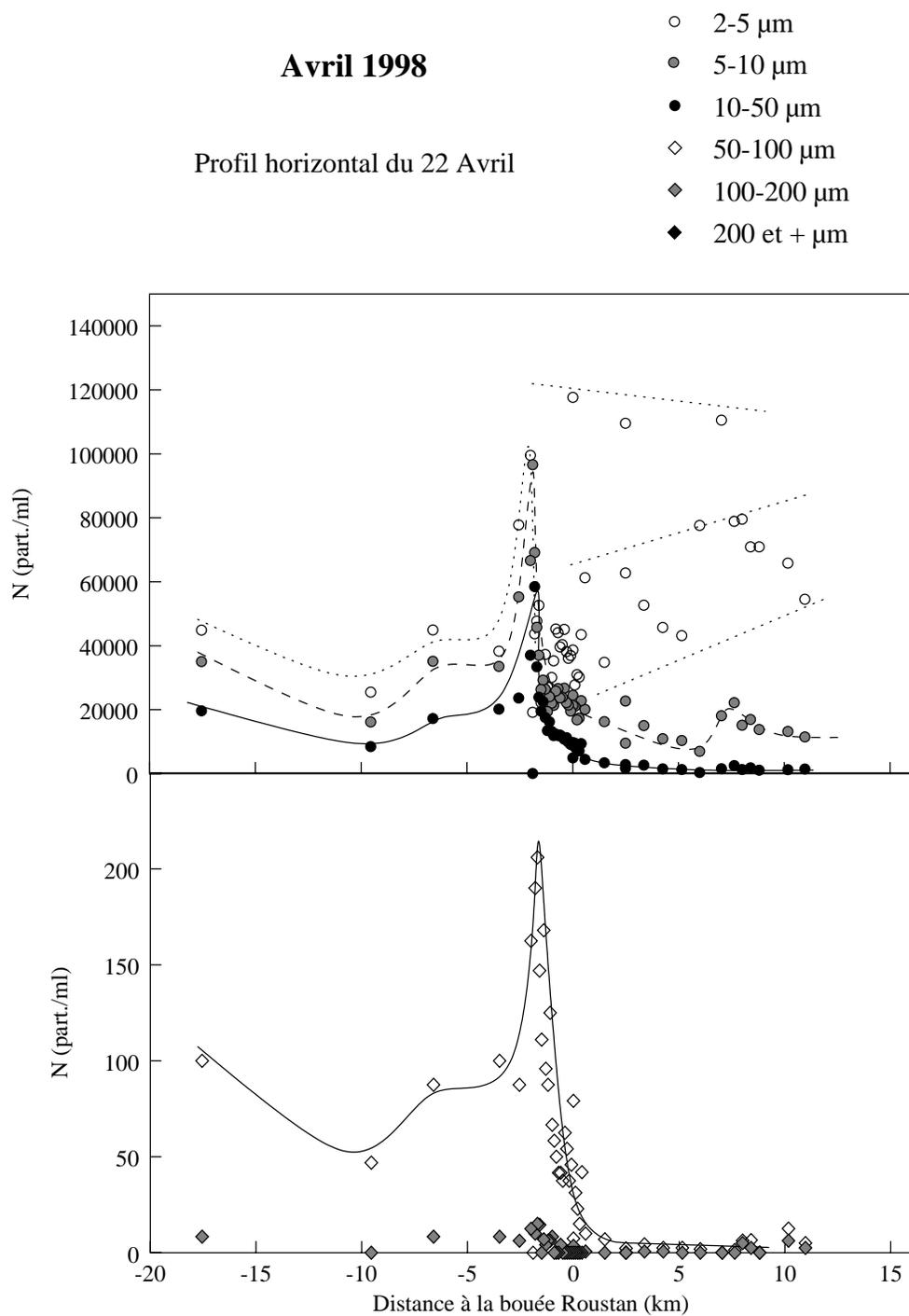


FIG. B.37 – *Profil horizontal du 22 Avril 1998*

**A98Pr0**

Bouée Roustan

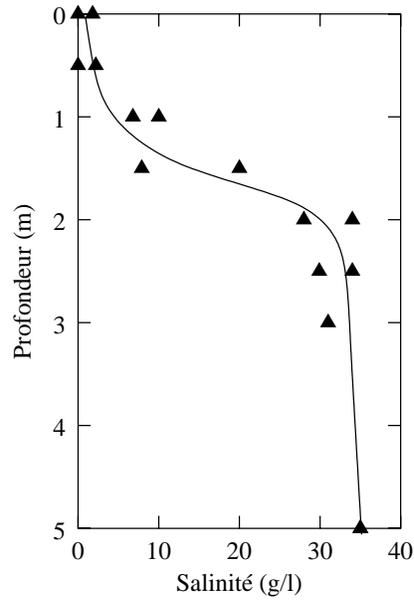


FIG. B.38 – Profil 0 : Salinité à la bouée Roustan

**A98St1**

La Flèche

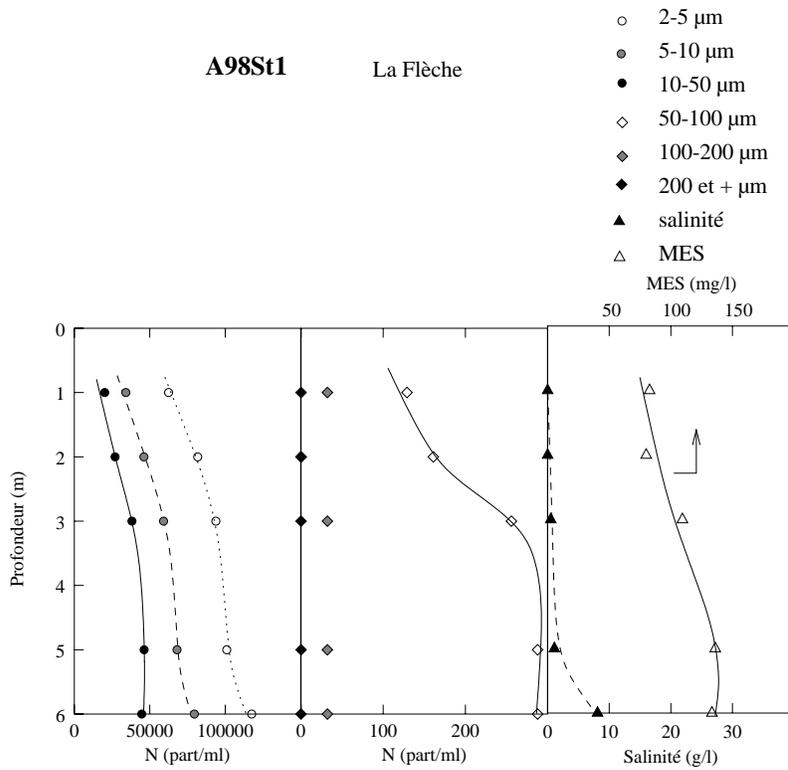


FIG. B.39 – Station 1 : La Flèche

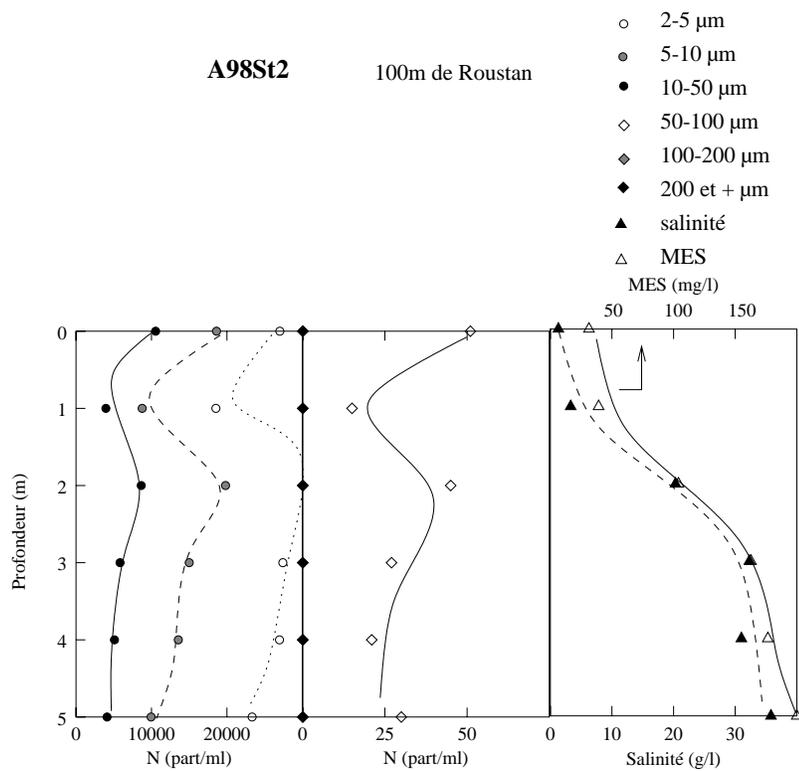


FIG. B.40 – Station 2: 100m de Roustan

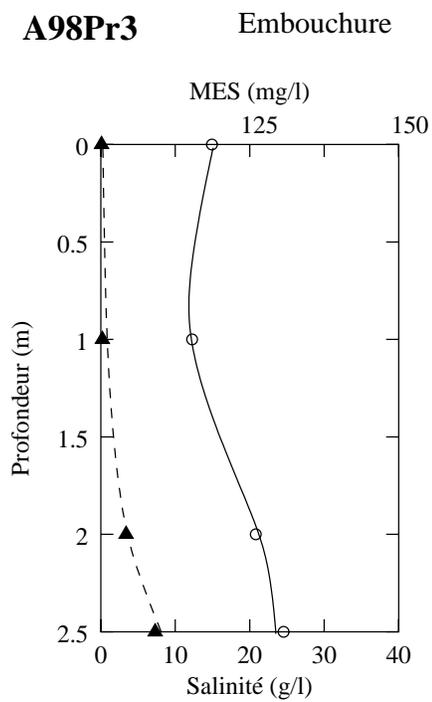


FIG. B.41 – Profil 3: Salinité et MES à l'embouchure

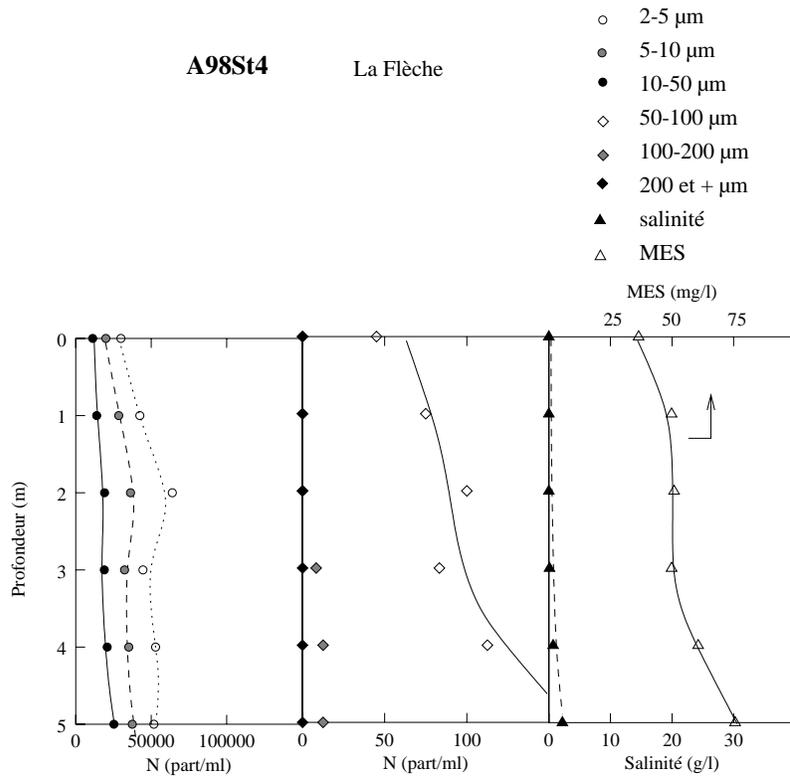


FIG. B.42 – Station 4 : La Flèche

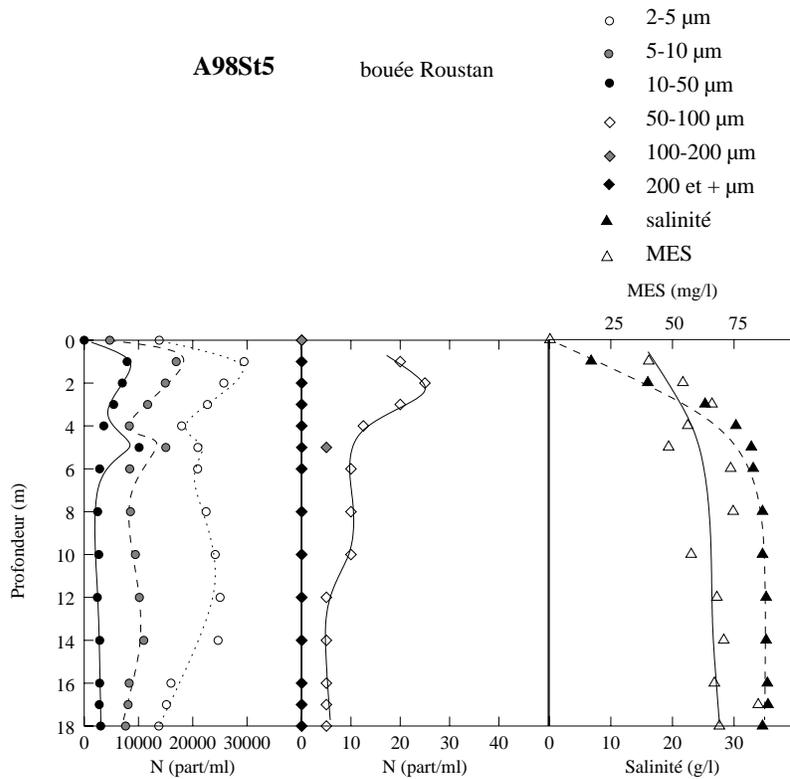


FIG. B.43 – Station 5 : Bouée Roustan

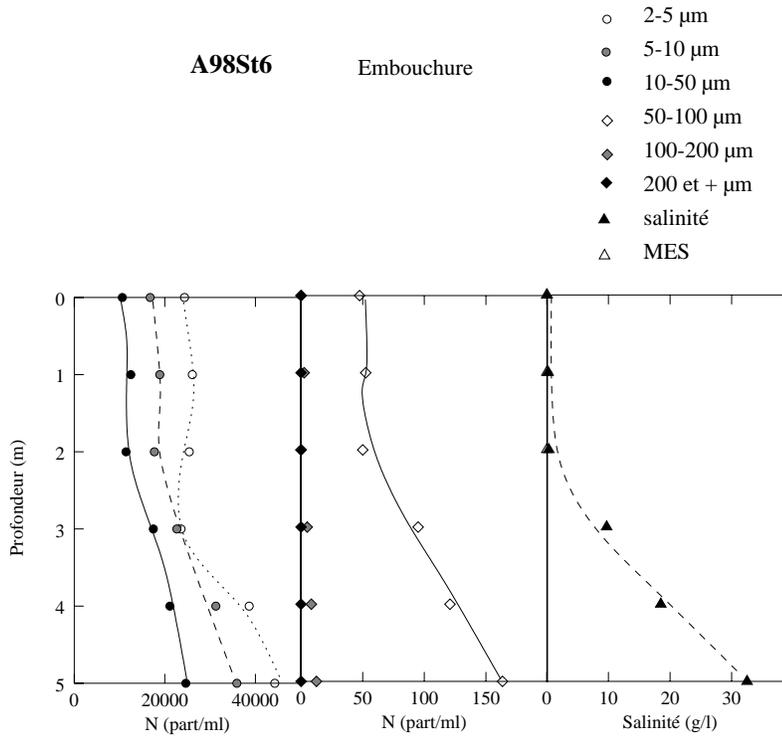


FIG. B.44 – Station 6: Embouchure

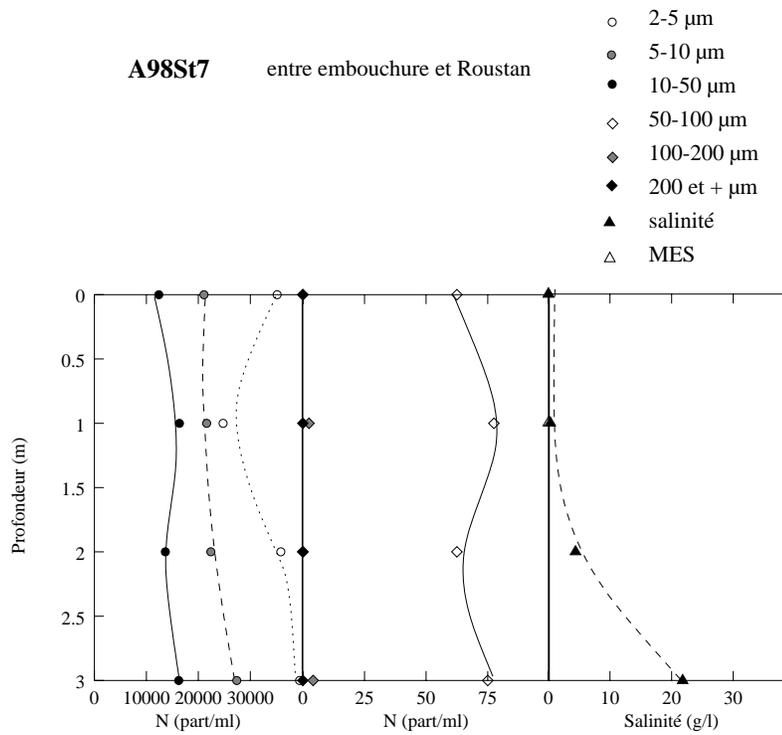


FIG. B.45 – Station 7: Entre embouchure et Roustan

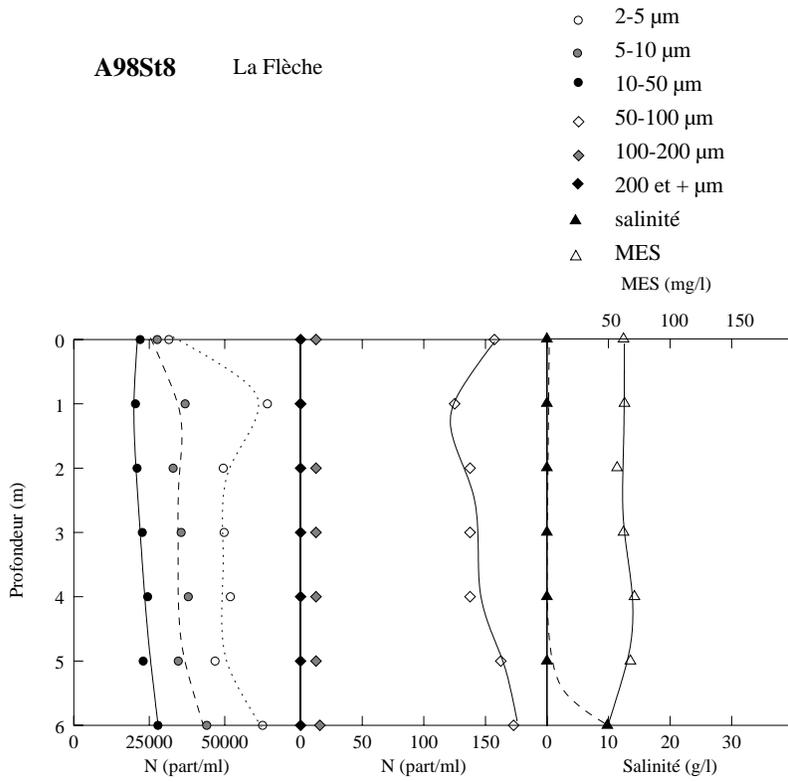


FIG. B.46 – Station 8: La Flèche

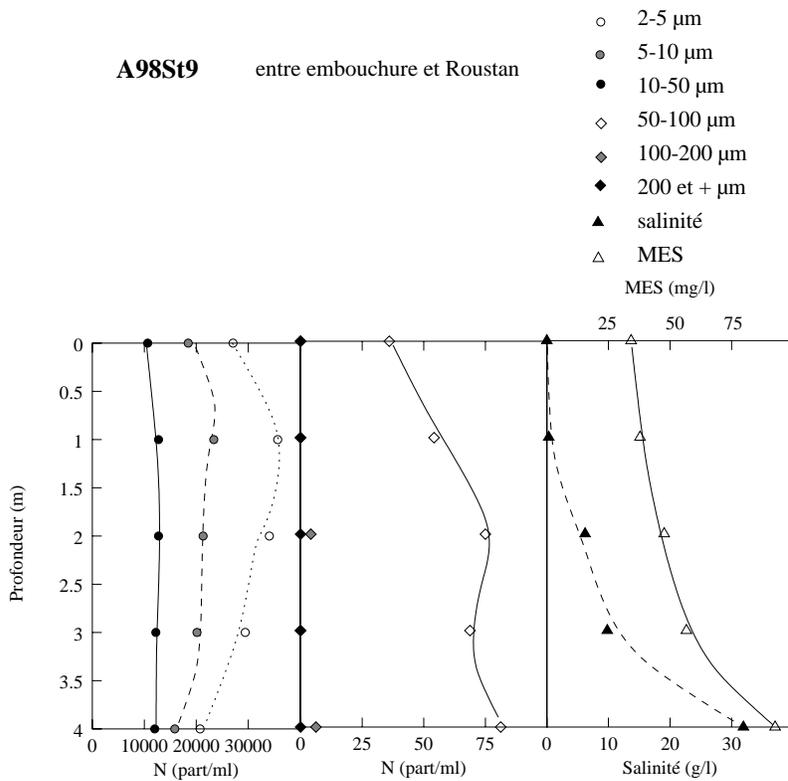


FIG. B.47 – Station 9: Entre embouchure et Roustan

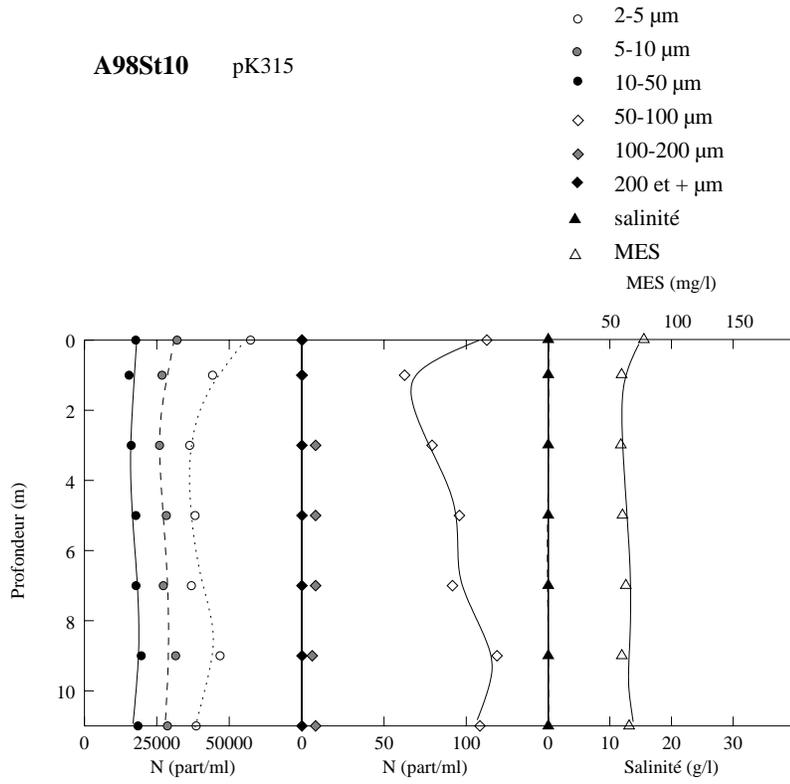


FIG. B.48 – Station 10: pK315 (référence eau douce)

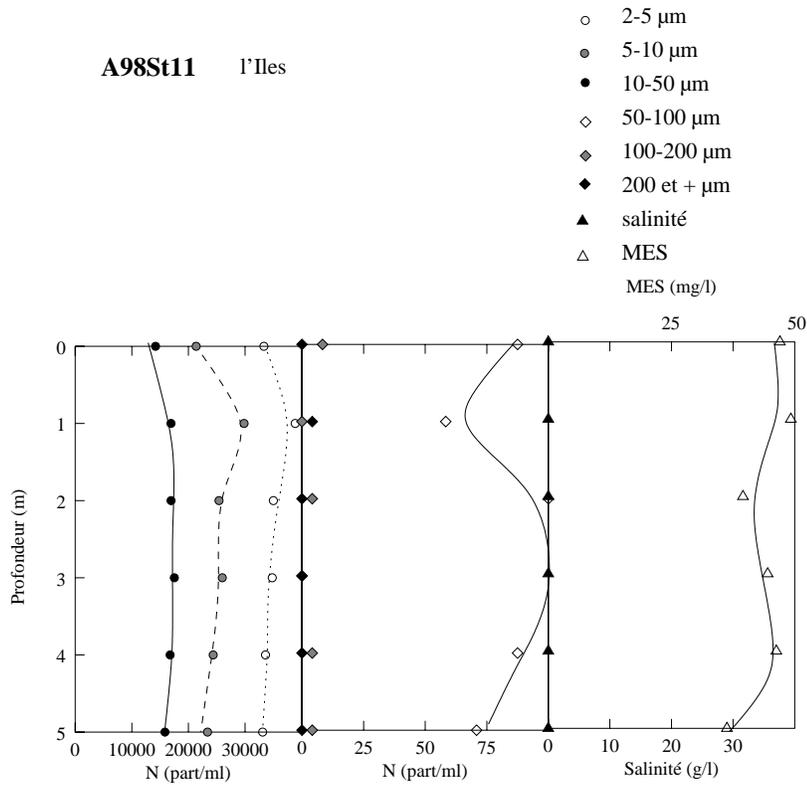


FIG. B.49 – Station 11: L'Îles

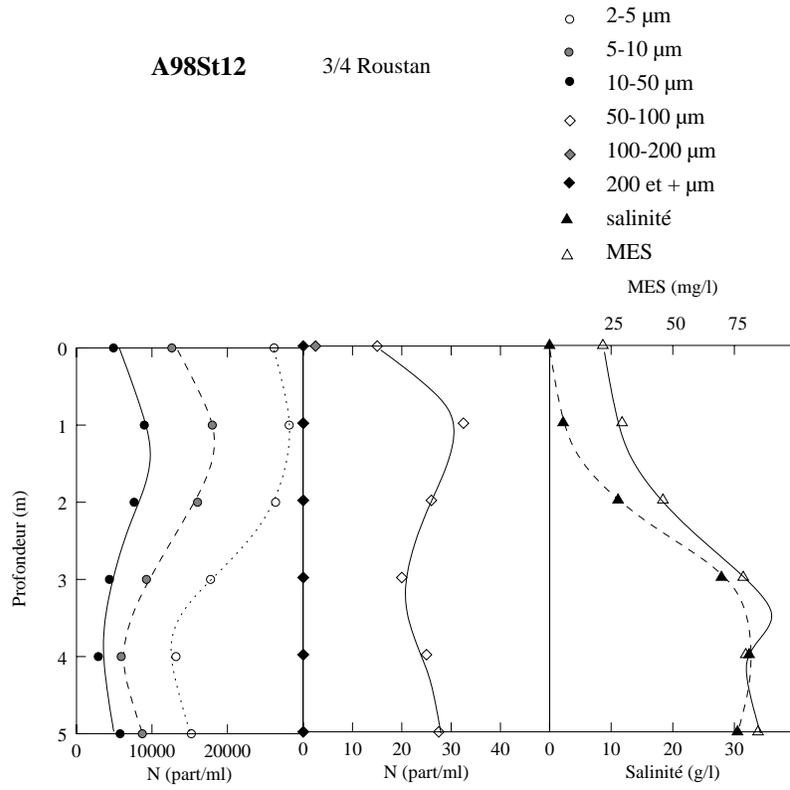


FIG. B.50 – Station 12:  $\frac{3}{4}$  Roustan

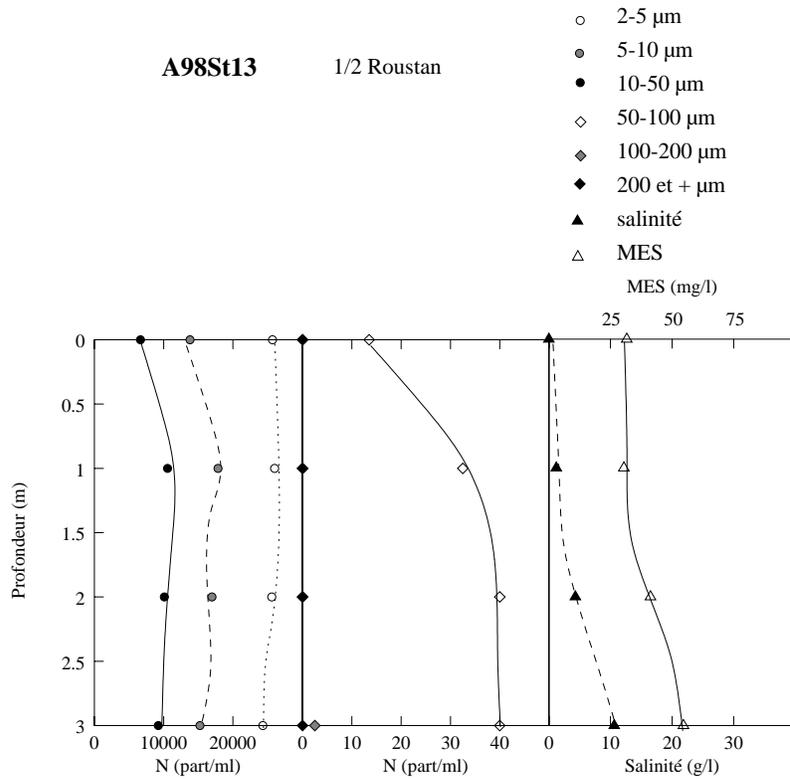


FIG. B.51 – Station 13:  $\frac{1}{2}$  Roustan

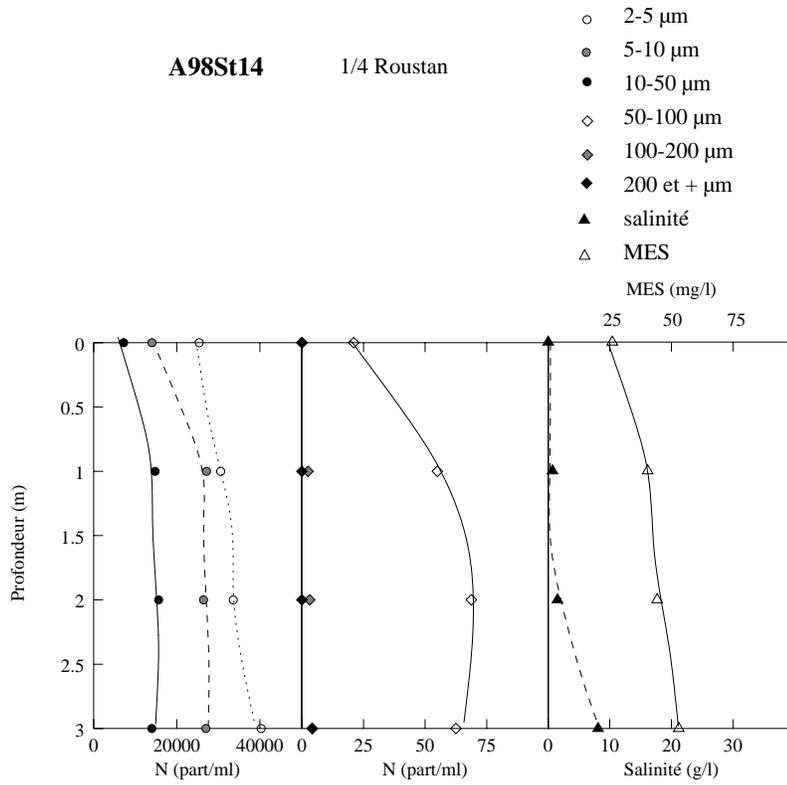


FIG. B.52 – Station 14 :  $\frac{1}{4}$  Roustan

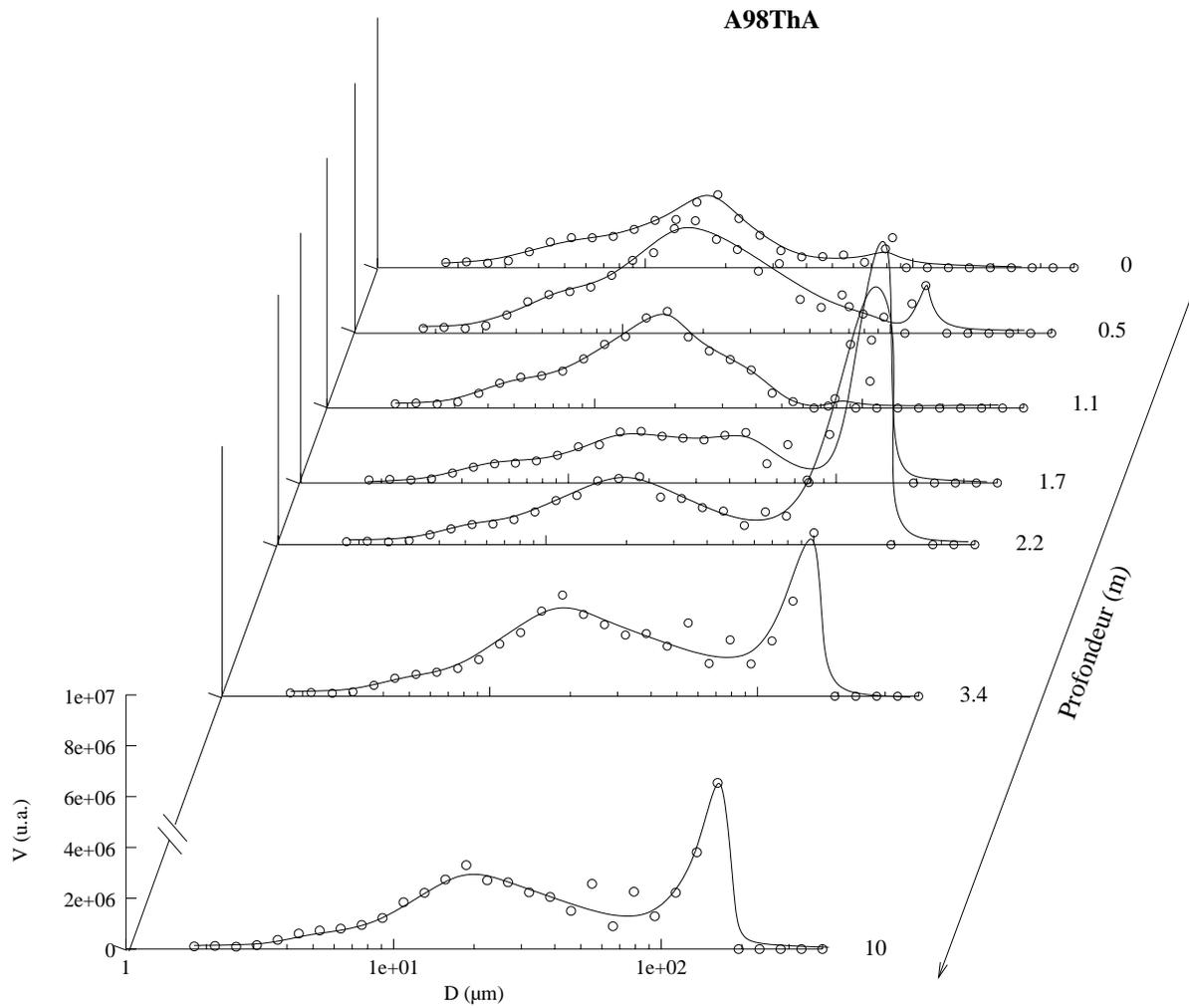


FIG. B.53 – *Profil vertical A, près de la bouée Roustan*

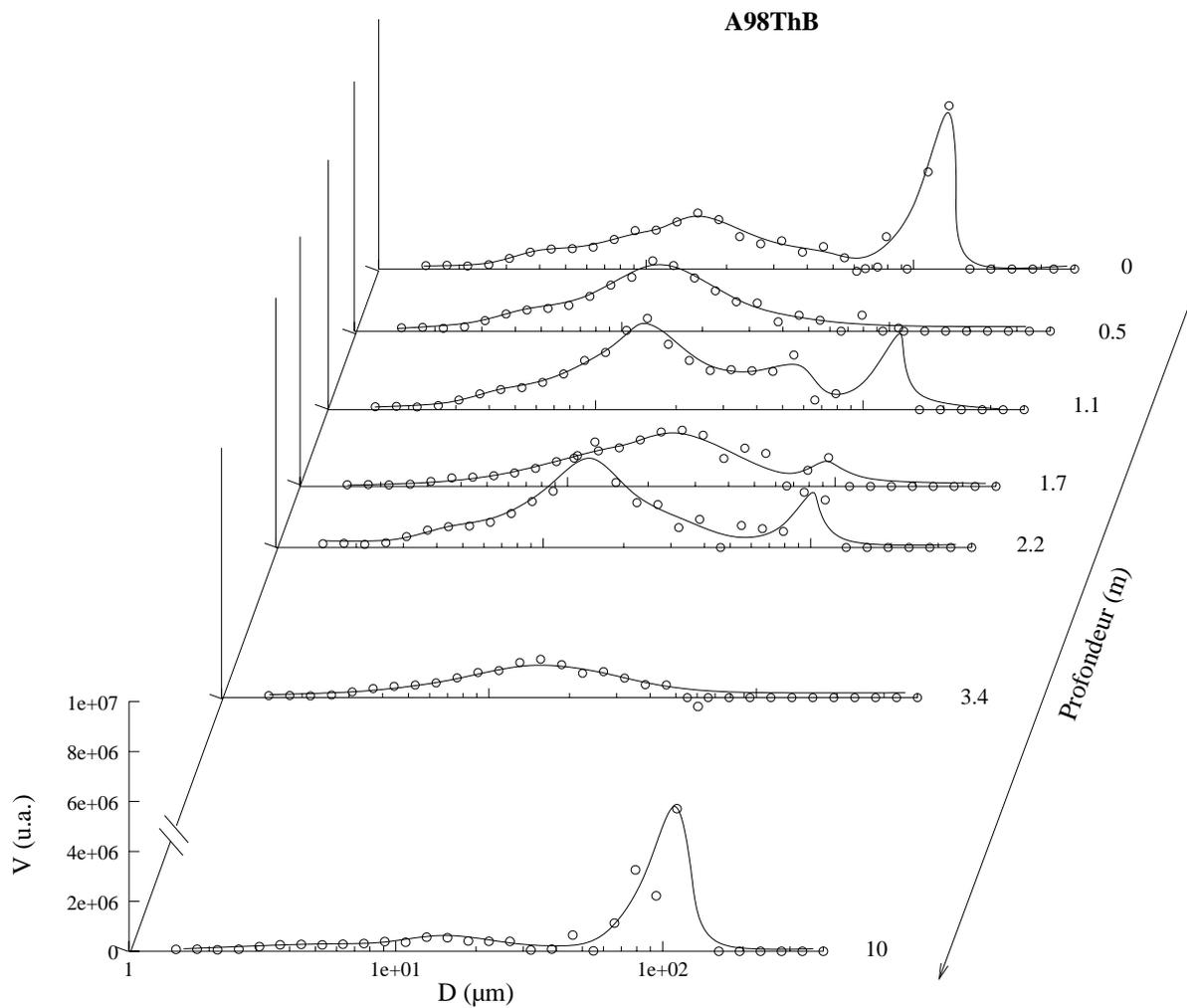


FIG. B.54 – Profil vertical B (cf. table B.3)

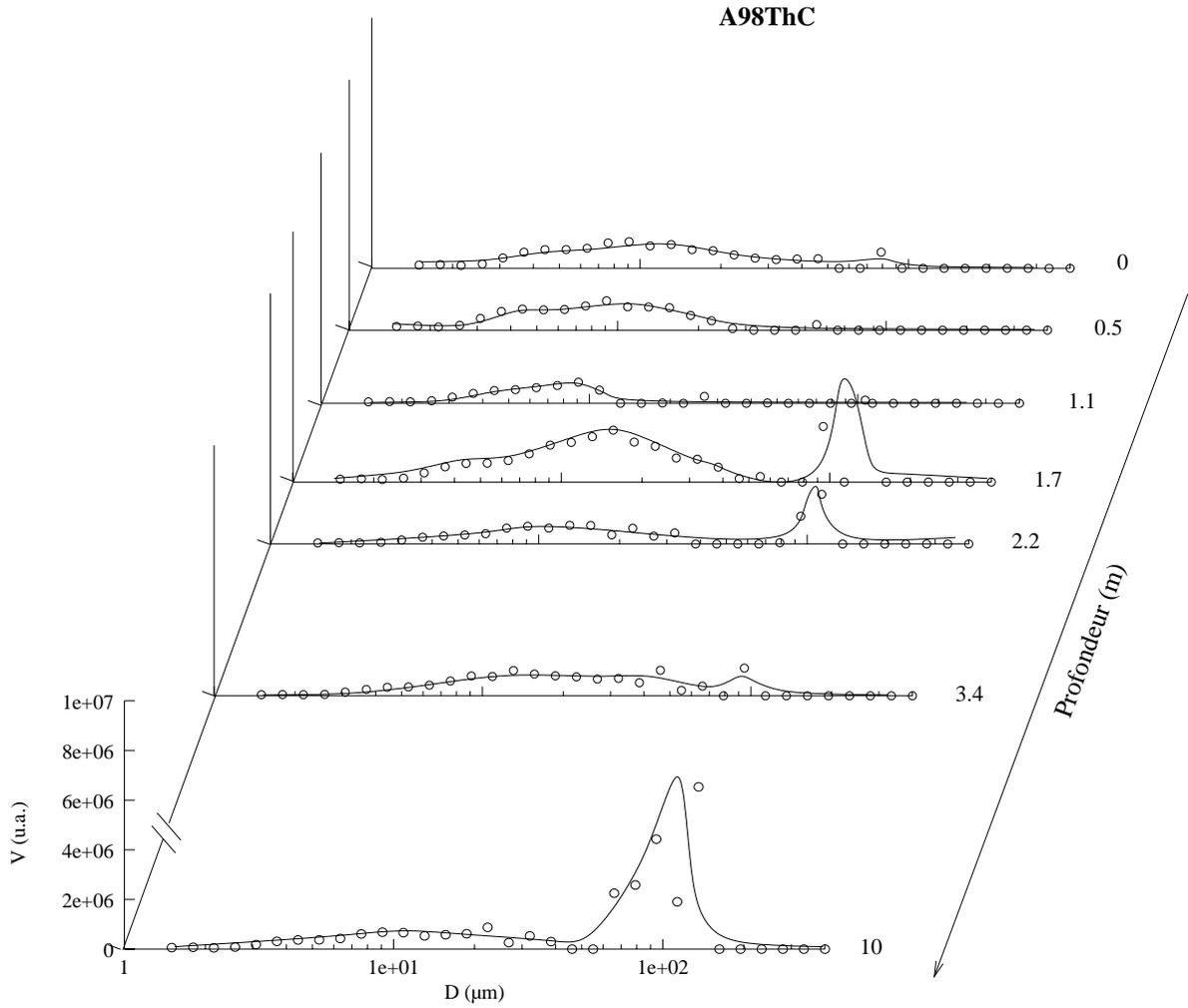


FIG. B.55 – Profil vertical C (cf. table B.3)

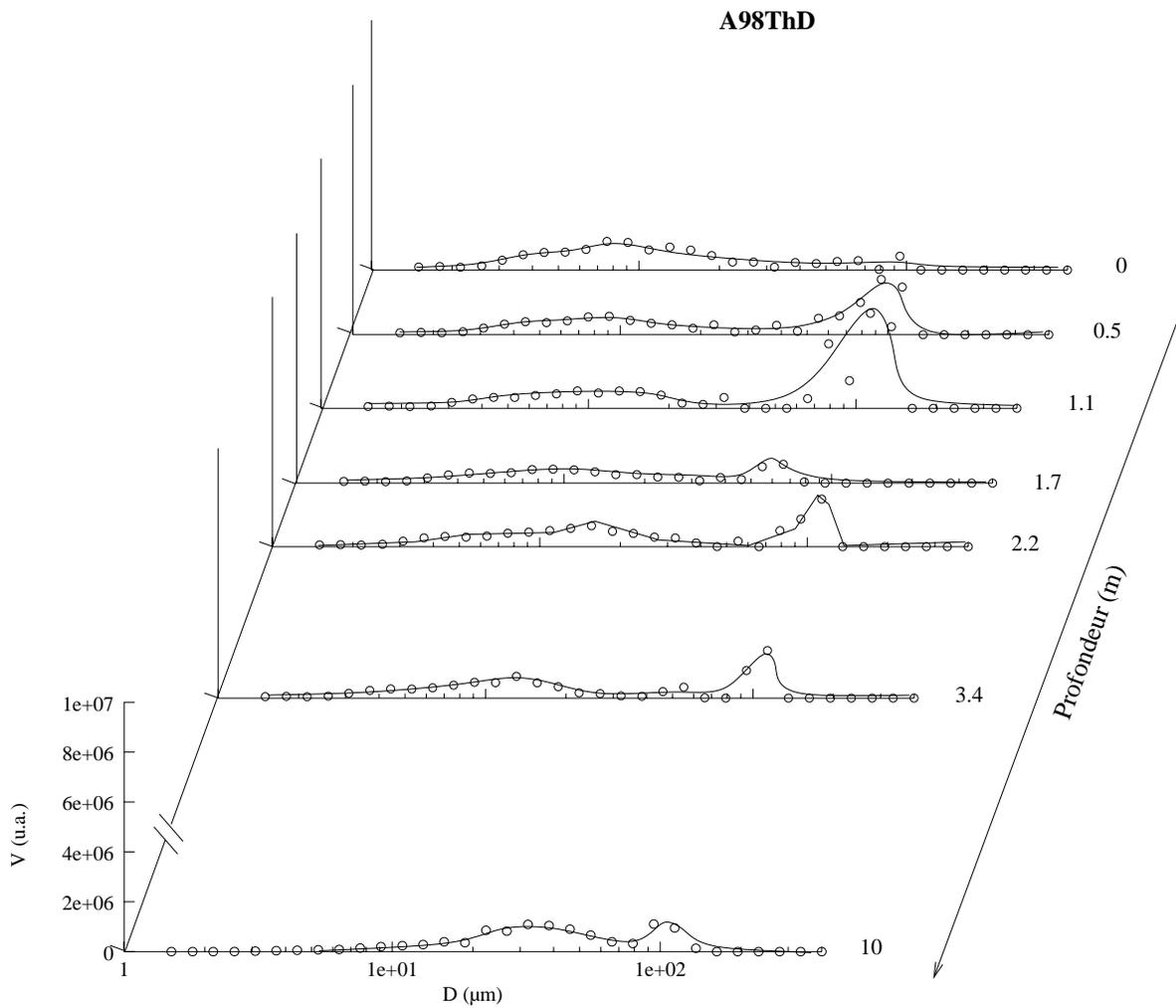


FIG. B.56 – Profil vertical  $D$  (cf. table B.3)

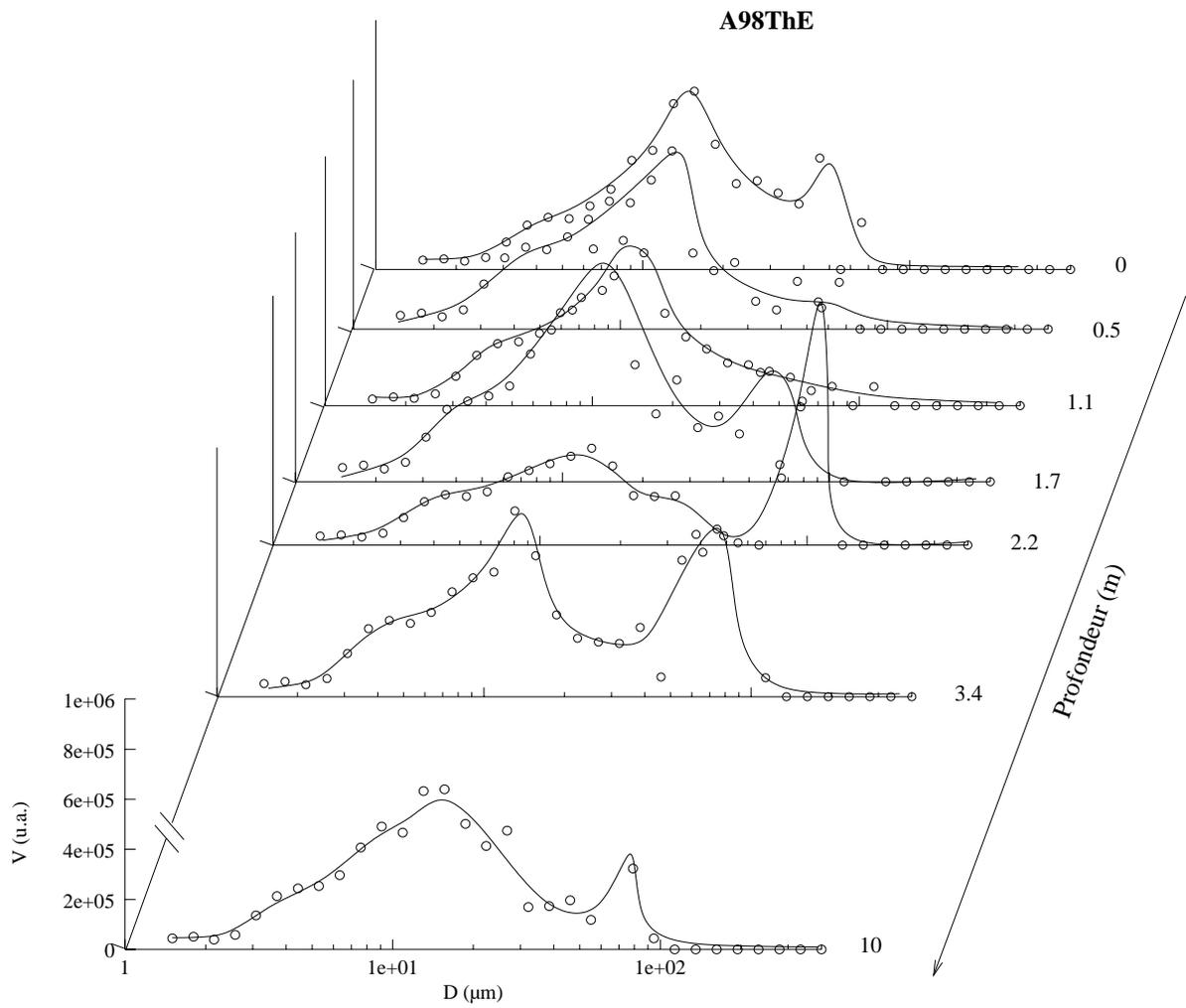


FIG. B.57 – *Profil vertical E (cf. table B.3)*

## A98ThF

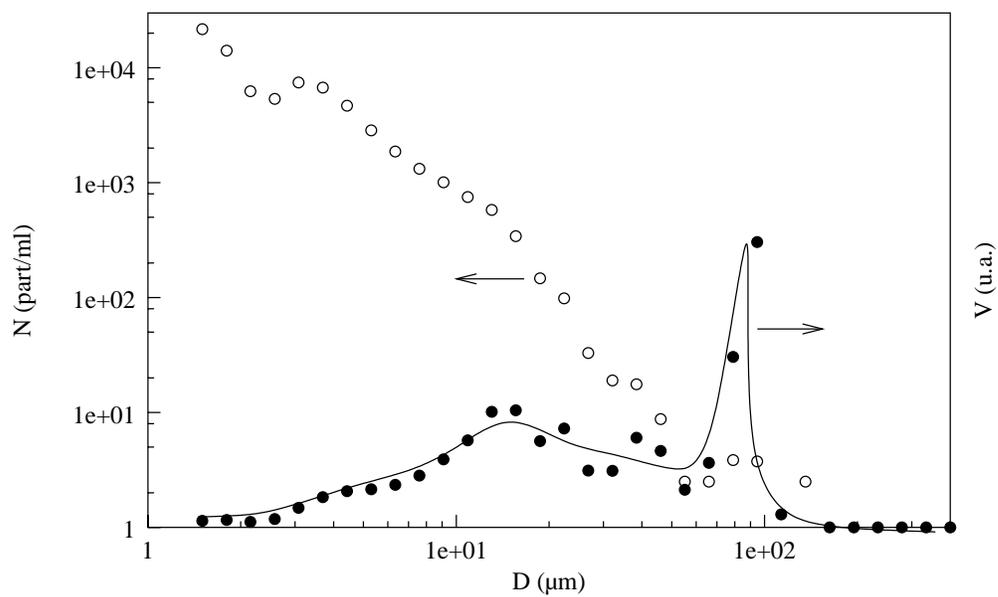


FIG. B.58 – Prélèvement de surface au point F (cf. table B.3)

## A98ThG

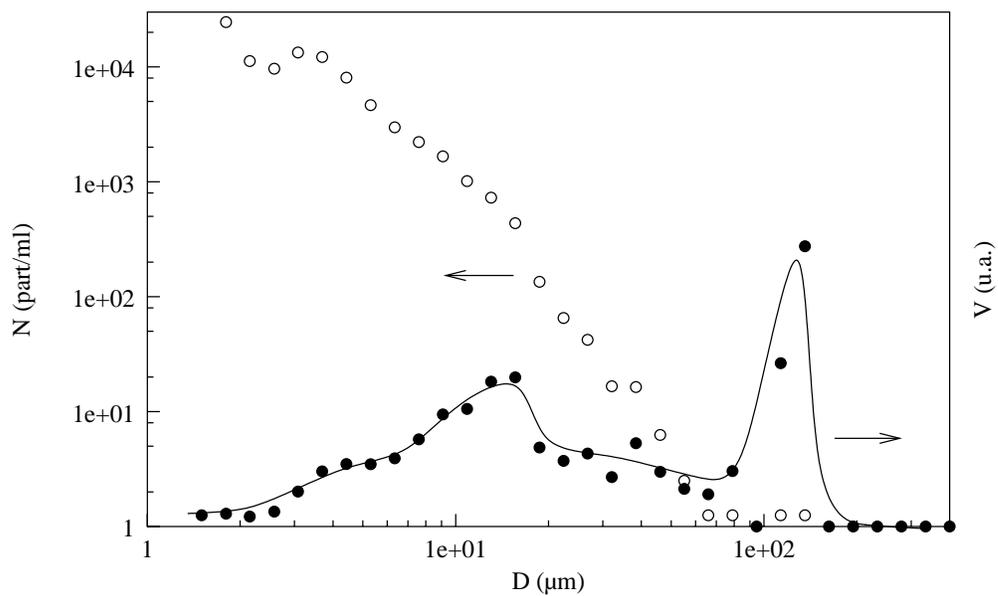


FIG. B.59 – Prélèvement de surface au point G (cf. table B.3)

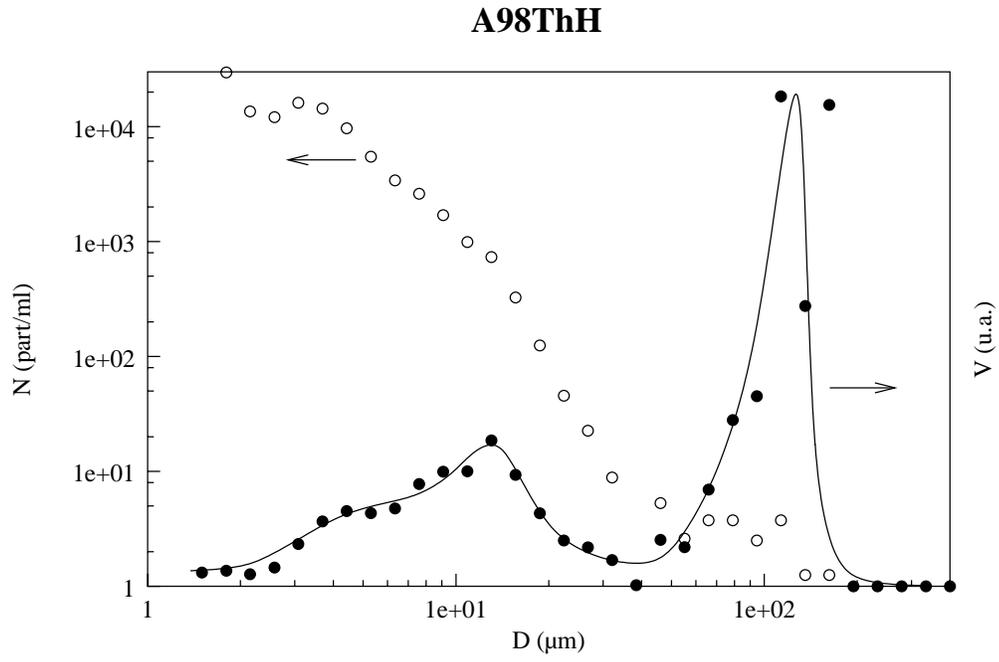


FIG. B.60 – Prélèvement de surface au point H (cf. table B.3)

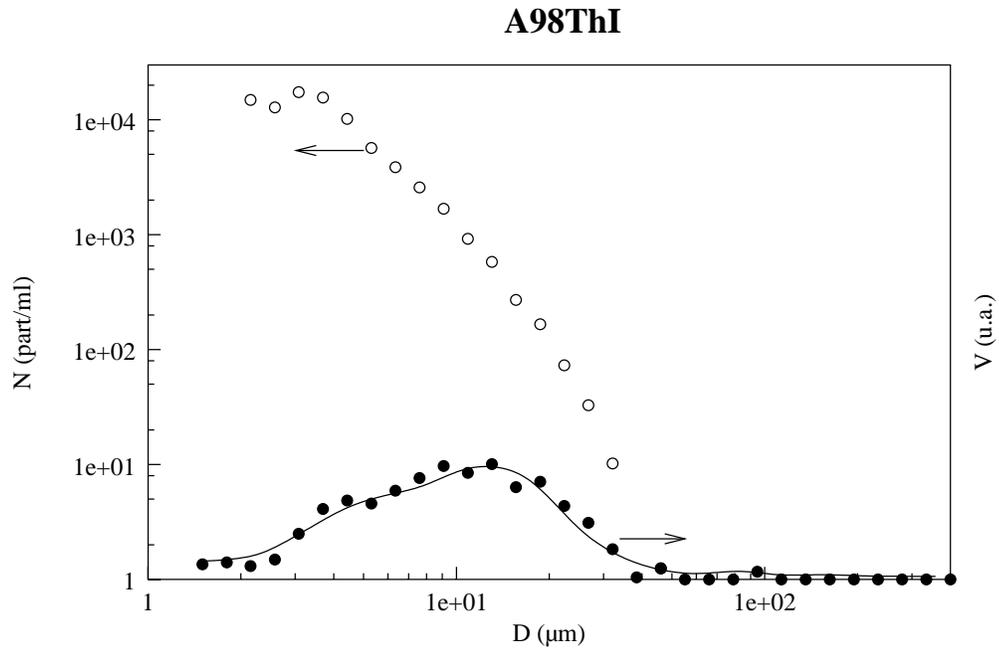


FIG. B.61 – Prélèvement de surface au point I (cf. table B.3)

## A98ThJ

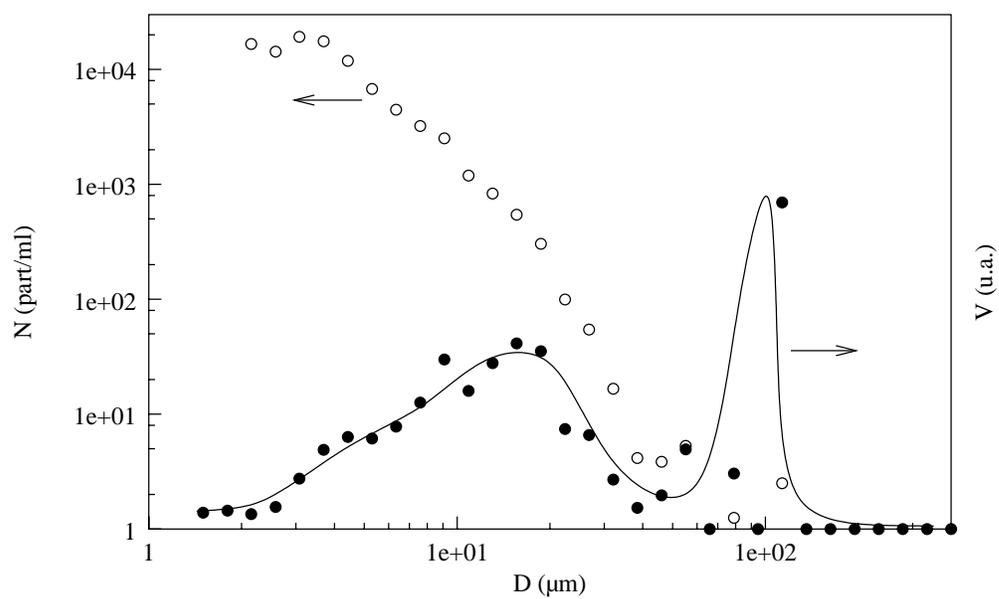


FIG. B.62 – Prélèvement de surface au point J (cf. table B.3)

## A98ThK

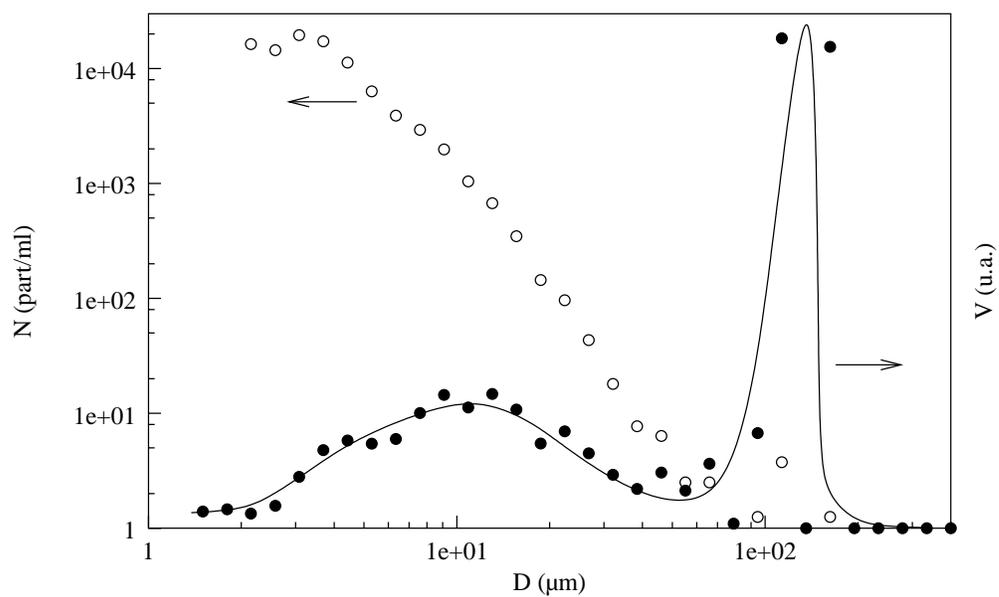


FIG. B.63 – Prélèvement de surface au point K (cf. table B.3)

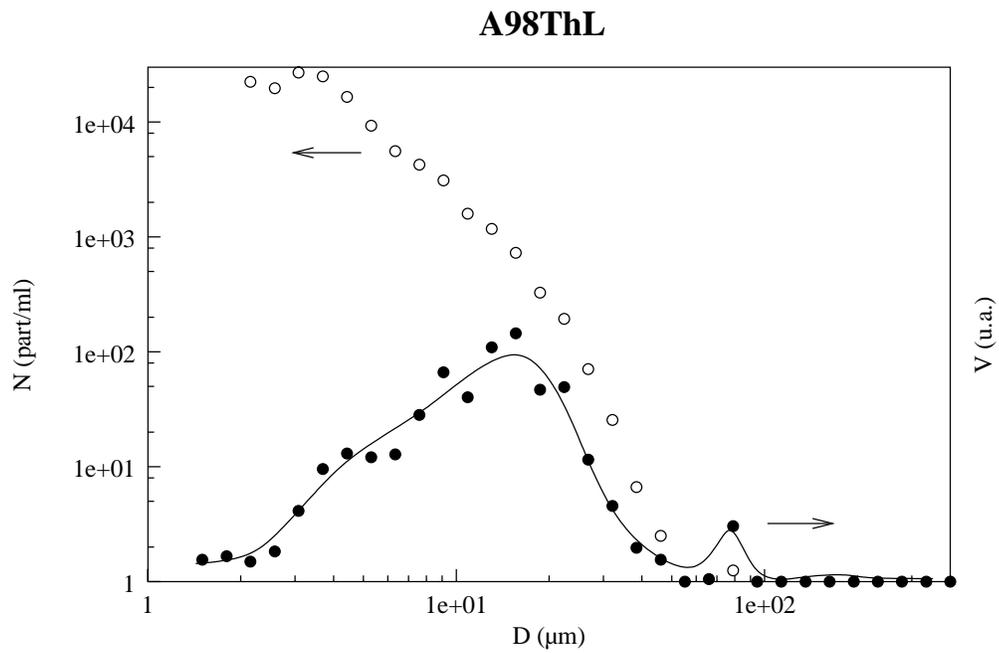


FIG. B.64 – Prélèvement de surface au point L (cf. table B.3)

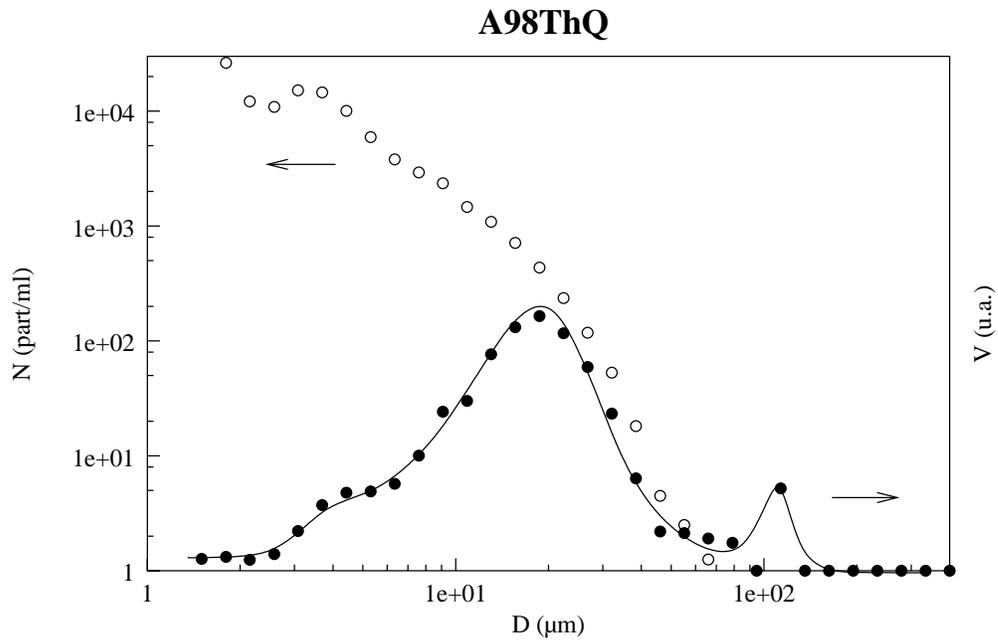


FIG. B.65 – Prélèvement de surface au point Q (cf. table B.3)

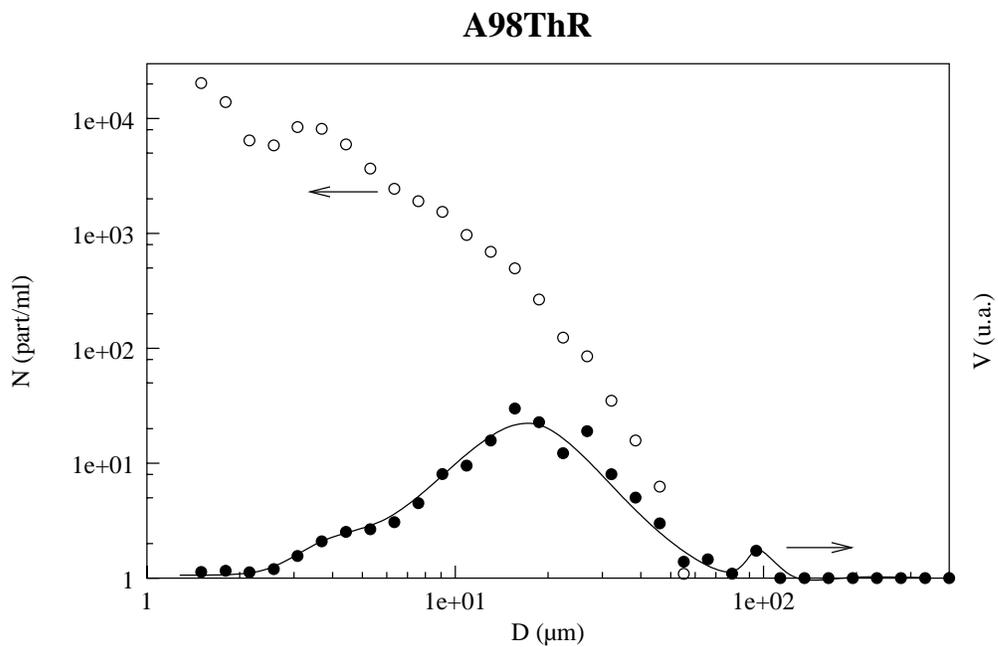


FIG. B.66 – Prélèvement de surface au point R (cf. table B.3)

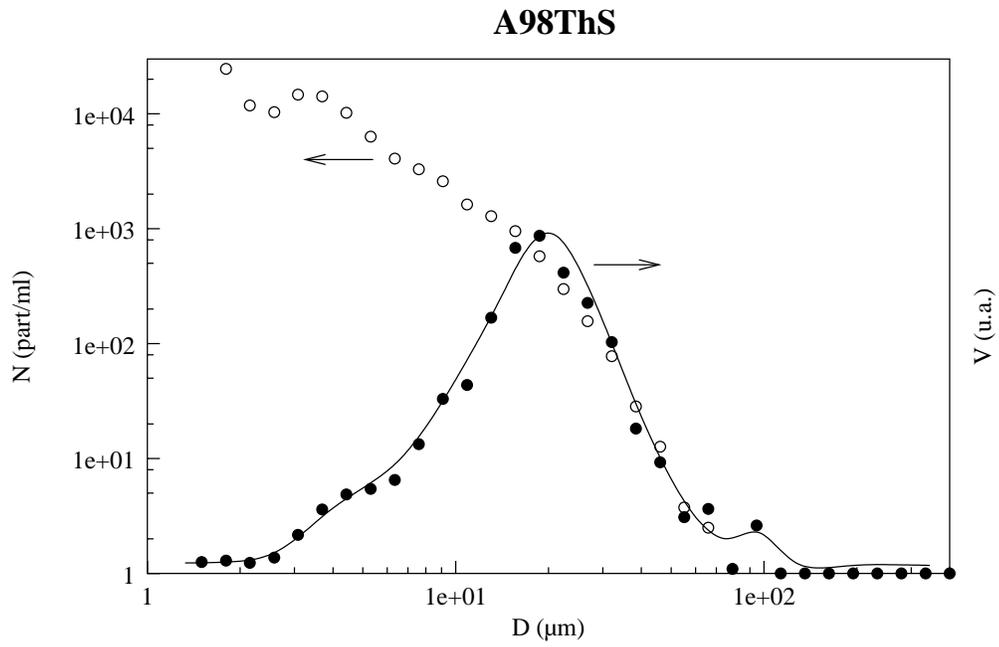


FIG. B.67 – Prélèvement de surface au point S (cf. table B.3)

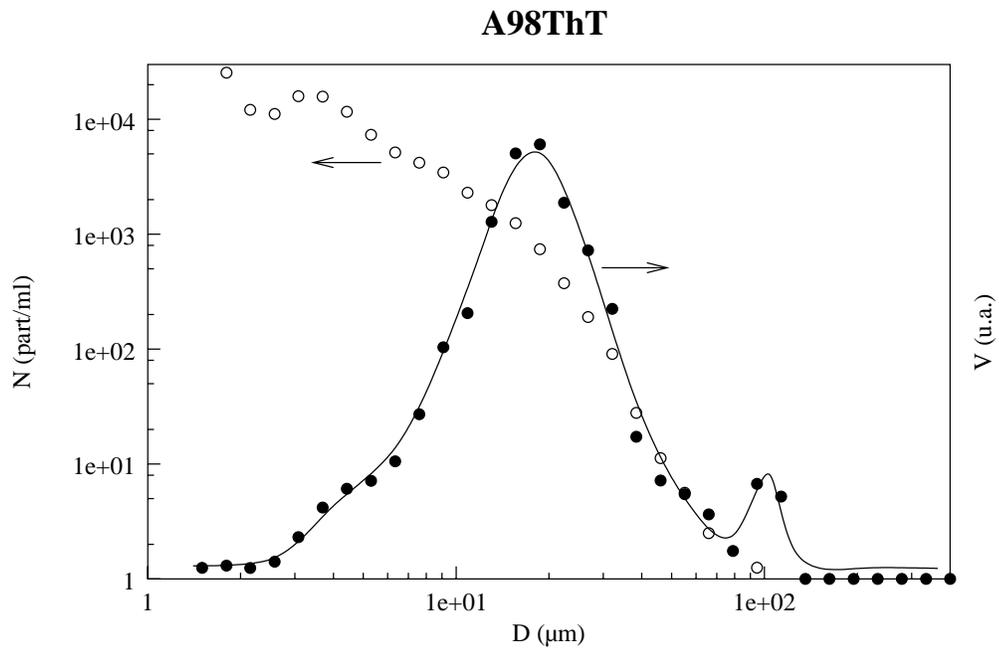


FIG. B.68 – Prélèvement de surface au point T (cf. table B.3)

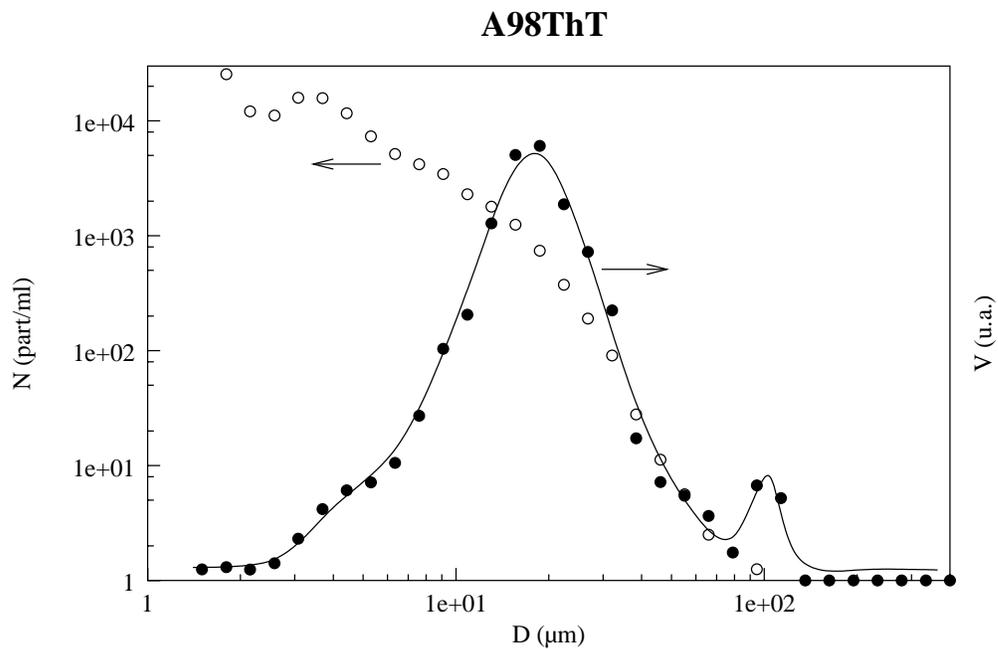


FIG. B.69 – Prélèvement de surface au point  $U$  (cf. table B.3)

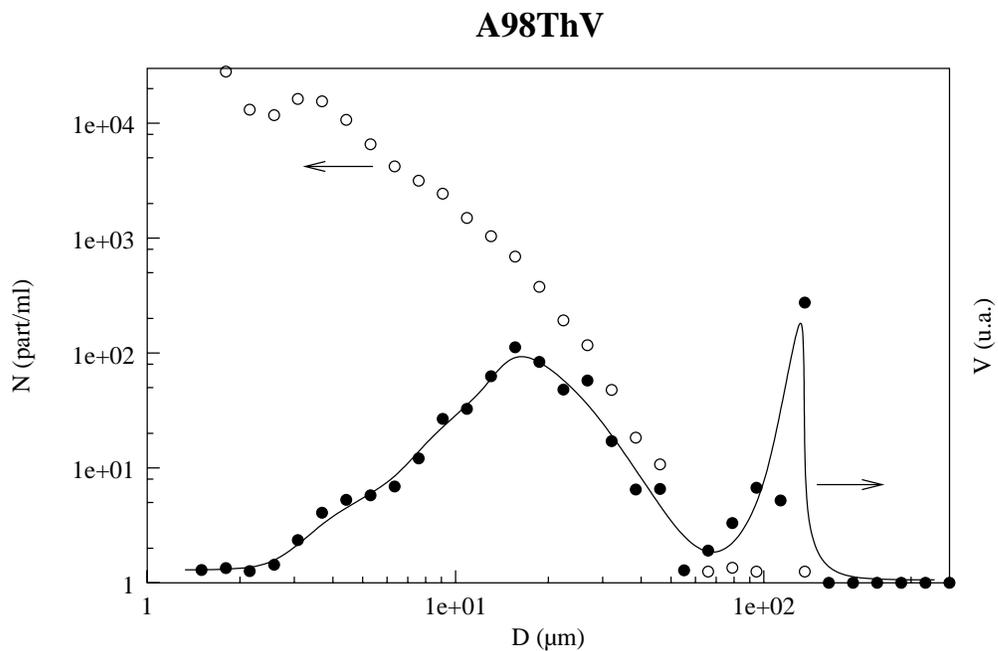


FIG. B.70 – Prélèvement de surface au point  $V$  (cf. table B.3)

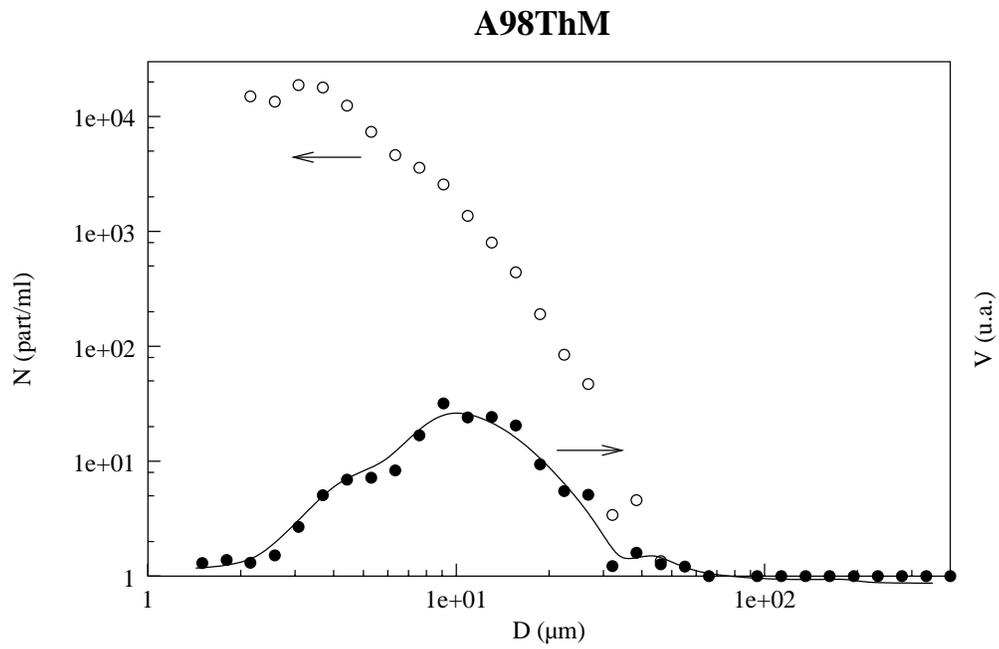


FIG. B.71 – Prélèvement de surface au point M (cf. table B.3)

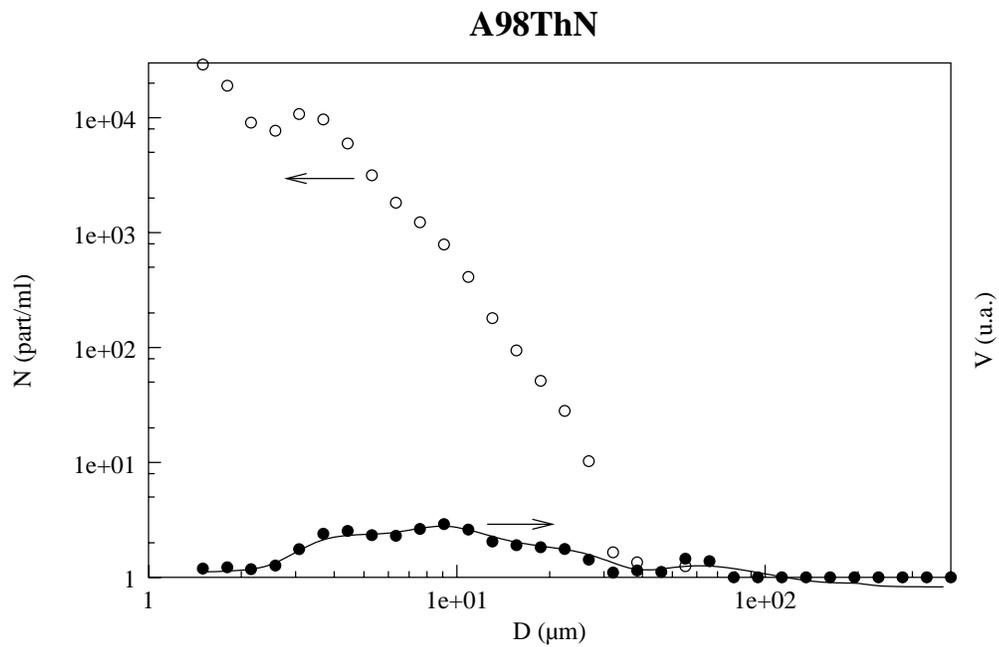


FIG. B.72 – Prélèvement de surface au point N (cf. table B.3)

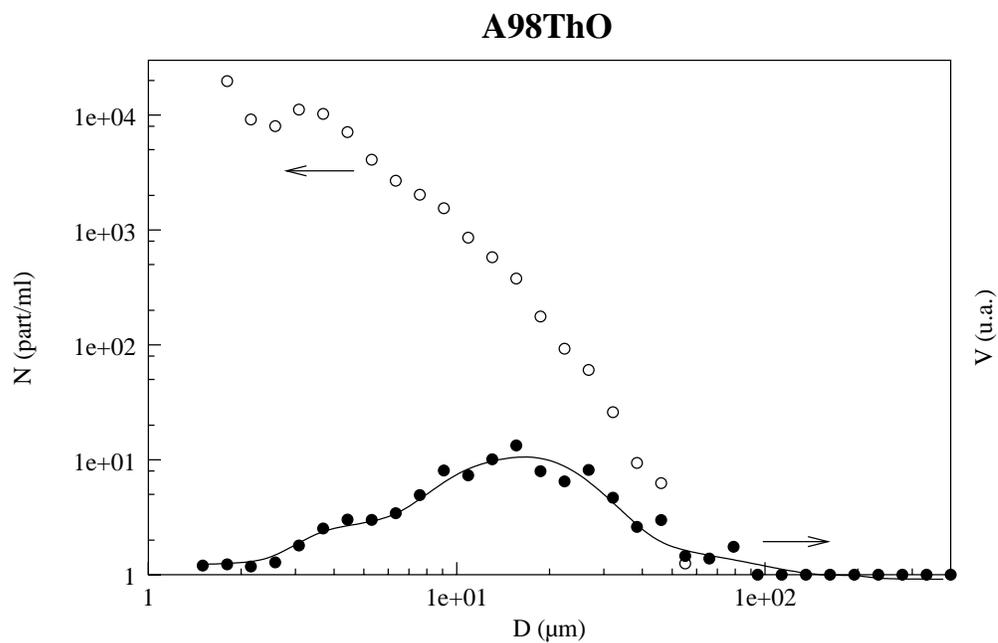


FIG. B.73 – Prélèvement de surface au point O (cf. table B.3)

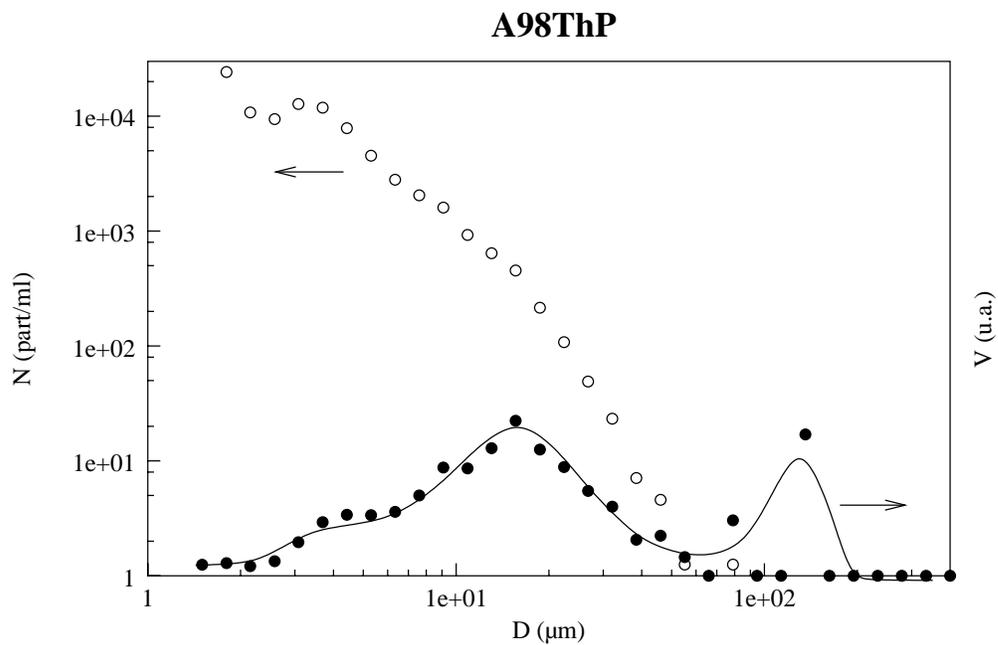


FIG. B.74 – Prélèvement de surface au point P (cf. table B.3)

## Annexe C

# Diffraction des rayons X



# Annexe D

## Publications

D.1 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., 204,357-362  
(1998)



## D.2 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., en cours d'édition





### D.3 Lambert et col., J. Colloid Interf. Sci., soumis



**D.4 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., soumis**



## D.5 Thill et col., en préparation

# Bibliographie

- [1] Y. ADACHI. Dynamic aspects of coagulation and flocculation. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 56:1–31, 1995.
- [2] Y. ADACHI and S. OOI. Geometrical structure of a floc. *J. Colloid Interface Sci.*, 135(2):374–384, 1989.
- [3] Y. ADACHI and Y. TANAKA. Settling velocity of an aluminium-kaolinite floc. *Water Res.*, 31(3):449–454, 1997.
- [4] P.M. ADLER. Heterocoagulation in shear flow. *J. Colloid Interface Sci.*, 83(1):106–115, 1981.
- [5] P.M. ADLER and P.M. MILLS. *J. Rheol.*, 23:25, 1975.
- [6] C. ALLAIN, M. CLOITRE, and F. PARISSE. Settling by cluster deposition in aggregating colloidal suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 178:411–416, 1996.
- [7] A.L. ALLDREDGE and C.C. GOTSCHALK. In situ settling behaviour of marine snow. *Limnol. Oceanogr.*, 33(3):339–351, 1988.
- [8] A.L. ALLDREDGE and C.C. GOTSCHALK. Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatoms aggregates. *Deep-Sea res. part II*, 36:159–171, 1989.
- [9] A.L. ALLDREDGE and G.A. JACKSON. Aggregation in marine systems. *Deep-Sea Res. part II*, 42(1):223–256, 1995.
- [10] J.C. ALOISI, J.P. CAMBON, J. CARBONNE, G. CAUWET, C. MILLOT, A. MONACO, and H. PAUC. Origine et rôle du néphéloïde profond dans le transfert des particules au milieu marin. application au golf du lion. *Ocean Acta*, 5(4):481–491, 1982.
- [11] D. ASNAGHI. Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regimes between diffusion-limited and reaction-limited cluster aggregation. *physical review A*, 45(2):1018–1023, 1992.
- [12] S.R. ASTON. *Chemical oceanography*, chapter Estuarine chemistry, pages 361–440. Academic press, New York, 2nd edition, 1978.
- [13] O. ATTEIA. Evolution of size distributions of natural particles during aggregation: modelling versus field results. *Colloids and Surfaces A*, 139:171–188, 1998.
- [14] C. AUBERT and D.S. CANNELL. *Phys. Rev. Lett.*, 56:738, 1986.
- [15] M.A.V. AXELOS, D. TCHOUBAR, and R. JULLIEN. X-ray scattering functions of fractal structures: comparison between simulations and experiments. *Journal de Physique*, 47:1843–1847, 1986.
- [16] D.F. BAGSTER and D. TOMI. *Chem. Eng. Sci.*, 29:1773, 1974.

- [17] P.W. BARBER and S.C. HILL. *Light Scattering by particles: computational methods*. advances series in applied physics. World scientific, 1990.
- [18] E.K. BERNER and R.A. BERNER. *Global environment. Water, Air, and Geochemical cycles*. Prentice-Hall, Inc., Upper Sanddle River, New Jersey, 1996.
- [19] H.J. BOKUNIEWITCZ and R.B. GORDON. *Estuarine physics and chemistry: study in Long island sound*, chapter Sediment transport and deposition in Long island sound, pages 69–106. Advances in geophysics 22. Academic press, New York, London, 1980.
- [20] Robert BOTET, Pascal RANNOU, and Michel CABANE. Mean-field approximation of mie scattering by fractal aggregates of identical spheres. *Applied Optics*, 36(33):8791–8797, 1997.
- [21] E. BOYLE, J.M. EDMOND, and E.R. SHOLKOVITZ. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41:1313–1324, 1977.
- [22] R.S. BRADLEY. *Phil. Mag.*, 13:853–862, (1932).
- [23] J. BUFFLE, K.J. WILKINSON, S. STOLL, M. FILELLA, and J. ZHANG. A generalized description of aquatic colloidal interactions : the three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.*, 32:2887–2899, 1998.
- [24] J.D. BURTON. *Estuarine chemistry*, chapter Basic properties and processes in estuarine chemistry, pages 1–35. Academic press, London, 1976.
- [25] J.D. BURTON. *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, chapter Riverborn materials and the continent-ocean interface, pages 299–321. Kluwer, Amsterdam, 1988.
- [26] C. CAMETTI. Aggregation kinetics in model colloidal systems : a light scattering study. *J. Colloid Interface Sci.*, 131(2):409–422, 1988.
- [27] S.L. CARNIE. Interaction free energy between identical spherical colloidal particles : the linearized poisson-boltzmann theory. *J. Colloid Interface Sci.*, 155:297, 1993.
- [28] J.R. CASH and A.H. KARP. *ACM transaction on mathematical software*, 16:201–222, 1990.
- [29] R.R.P. CHASE. Settling behavior of natural aquatic particles. *Limnol. Oceanogr.*, 24(3):417–426, 1979.
- [30] S. CHELLAM and M.R. WIESNER. Fluid mechanics and fractal aggregates. *Water Res.*, 27(9):1493–1496, 1993.
- [31] J.P. CHEVALIER, C. COLLIEX, and M. TENCE. Annular dark-field imaging in a stem : application to the calculation of the fractal dimension of aggregates of iron particles. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 10:417–424, 1985.
- [32] C.J. CHIN, S. YIACOUMI, and C. TSOURIS. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *J. Colloid Interface Sci.*, 206:523–545, 1998.
- [33] M.M. CLARK and R.V. FLORA. Floc restructuring in varied turbulent mixing. *J. Colloid Interface Sci.*, 147(2):407–421, 1991.
- [34] R.F. CONSIDINE, R.A. HAYES, and R.G. HORN. Forces measured between latex spheres in aqueous electrolyte: non-dlvo behavior and sensitivity to dissolved gas. *Langmuir*, 15:1657–1659, 1999.

- [35] L.S.jr. COONLEY, E.B. BAKER, and H.D. HOLLAND. Iron in the mullica river and in the great bay, new jersey. *Chem. Geol.*, pages 51–63, 1971.
- [36] M. DAI, J.M. MARTIN, and G. CAUWET. The significant role of colloids in the transport and transformation of the organic carbon and associated trace metals (cd, cu and ni) in the rhône delta (france). *Marine Chem.*, 51:159–175, 1995.
- [37] J.H. DE BOER. *Trans. Faraday Soc.*, 32:10–38, (1936).
- [38] B.V. DERJAGUIN. Friction and adhesion iv. the theory of adhesion of small particles. *Kolloid Zeits.*, 69:155–164, (1934).
- [39] B.V. DERJAGUIN and L. LANDAU. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14:733–762, 1941.
- [40] P.G.J. VAN DONGEN and M.H. ERNST. Dynamic scaling in the kinetics of clustering. *Phys. Rev. Lett.*, 54(13):1386–1399, 1985.
- [41] I.G. DROPPO and E.D. OGLEBY. Flocculation of suspended sediment in rivers of sotheastern canada. *Water Res.*, 28(8):1799–1809, 1994.
- [42] K.R. DYER. *Estuarine environments*, chapter Sedimentation in estuaries, pages 10–32. Applied Science, London, 1972.
- [43] K.R. DYER. *Coastal and estuarine sediment dynamics*. John Wiley, Chichester, U.K., 1986.
- [44] J.K. EDZWALD and Ch.R. O'MELIA. Clay distribution in recent estuarine sediments. *Clays and clay minerals*, 23:39–44, 1975.
- [45] D. EISMA. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. *Neth. J. Sea Res.*, 20:183–199, 1986.
- [46] D. EISMA. *Physical and chemical wheathering in geochemical cycles*, chapter Transport and deposition of suspended matter in estuaries and the nearshore sea, pages 271–298. Kluwer, Amsterdam, 1988.
- [47] D. EISMA. *Suspended matter in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [48] D. EISMA, P. BERNARD, G.C. CADEE, V. ITTEKKOT, J. KALF, R. LAANE, J.M. MARTIN, W.G. MOOK, A. VAN PUT, and T. SCHUH-MACHER. Suspended-matter particle size distribution in some west-european estuaries; part i: Particle size distribution. *Neth. J. Sea Res.*, 28(3):193–214, 1991.
- [49] M. ELIMELECH, J. GREGORY, X. JIA, and WILLIAMS R. *Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation*. Butterworth-Heinemann, 1995.
- [50] I.M. ELMINYAWI, S. GANGOPADHYAY, and C.M. SORENSEN. Numerical solutions to the smoluchowski aggregation-fragmentation equation. *J. Colloid Interface Sci.*, 144(2):315–323, 1991.
- [51] C ESTOURNEL, V KONDRACHOFF, P MARSALEIX, and R VEHIL. The plume of the rhone: numerical simulation and remote sensing. *Est. Coast. Schelf Sci.*, 17(8):899–924, 1997.
- [52] F. EYROLLE. Rôle des substances colloïdales dans les mécanismes de transfert des radionucléïdes drainés par le rhône vers la mer méditerranée. IPSN, 1998.

- [53] F. FAMILY, P. MEAKIN, and J.M. DEUTCH. Kinetics of coagulation with fragmentation: scaling behavior and fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 57(6):727–730, 1986.
- [54] W.K. FLECHTER, G.S. HOLMES, and A.G. LEWIS. Geochemistry and biological availability of iron and trace elements in the upper fraser river estuary. *Marine Chem.*, 12:195–217, 1983.
- [55] G. FORSGREN, M. JANSSON, and P. NILSSON. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 43:259–268, 1996.
- [56] L.E. FOX. The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 16:431–440, 1983.
- [57] S.K. FRIEDLANDER. *Smoke, dust and haze*. John WILLEY, 1977.
- [58] N. FUCH. Über die stabilität und aufladung der aerosole. *Z. Physik*, 89:736–743, 1934.
- [59] BLANC G. and E. GUYON. La physique de la sédimentation. *La Recherche*, 22:866–873, 1991.
- [60] GANCZARCZYK. Microbial aggregates in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 30(8):87–95, 1994.
- [61] K.H. GARDNER. Colloid aggregation : numerical solution and measurements. *Colloids and Surfaces A*, 141:237–252, 1998.
- [62] K.H. GARDNER and T.L. THEIS. A unified kinetic model for particle aggregation. *J. Colloid Interface Sci.*, 180:162–173, 1996.
- [63] K.H. GARDNER, T.L. THEIS, and T.C. YOUNG. The significance of shear stress in the agglomeration kinetics of fractal aggregates. *Water Res.*, 32(9):2660–2668, 1998.
- [64] J.M. GARNIER, J.M. MARTIN, J.M. MOUCHEL, and A.J. THOMAS. Surface reactivity of the rhône suspended matter and relation with trace element sorption. *Marine Chem.*, 36:267–289, 1991.
- [65] R.J. GIBBS. Sites of river-derived sedimentation in the ocean. *Geology*, 9:77–80, 1981.
- [66] R.J. GIBBS. Estuarine flocs: their size, settling velocity and density. *journal of geophysical research*, 90(C2):3249–3251, 1985.
- [67] L. GMACHOWSKI. Mechanism of shear aggregation. *Water Res.*, 29(8):1815–1820, 1995.
- [68] L. GMACHOWSKI. Hydrodynamics of aggregated media. *J. Colloid Interface Sci.*, 178:80–86, 1996.
- [69] M.R. GREENE, D.A. HAMMER, and W.L. OLBRICHT. The effect of hydrodynamic flow field on colloidal stability. *J. Colloid Interface Sci.*, 167:232–246, 1994.
- [70] J. GREGORY. *Solid-liquid dispersions*, chapter Flocculation by polymers and polyelectrolytes, pages 163–181. Academic Press, London, 1987.
- [71] H. GROUT. occurrence of... *Earth and Planetary Science Letter*, page submitted, 1999.
- [72] POSTMA H. *Chemistry and biochemistry of estuaries*, chapter Sediment transport and sedimentation, pages 153–186. John Wiley, New York, 1980.

- [73] H.C. HAMAKER. the london-van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4:1058–1072, 1937.
- [74] M. HAN and D.F. LAWLER. The (relative) insignificance of  $g$  in flocculation. *Journal of AWWA*, 84:79–81, 1992.
- [75] N. HAWLEY. Settling velocity distribution of natural aggregates. *J. Geophys. Res.*, 87(C12):9489–9498, 1982.
- [76] F. HJULSTRÖM. Studies in the morphological activity of rivers as illustrated by river fysis. *Bull. Geol. Inst. Univ. Ups*, 25:221–527, 1935.
- [77] R. HOGG, T.W. HEALY, and D.W. FUERSTENAU. mutual coagulation of colloidal dispersion. *J. Colloid Interface Sci.*, 62:1638, 1966.
- [78] P.W. HOLMES. Sedimentary studies of late quaternary material in windermere lake (great britain). *Sediment Geol.*, 2:191–200, 1968.
- [79] H. HONG and D.R. KESTER. Chemical forms of iron in the connecticut river estuary. 21:449–459, 1985.
- [80] R.G. HORN and J.N. ISRAELACHVILI. Measurement of structural forces between two particles in a non-polar liquid. *J. Chem. Phys.*, 75, 1981.
- [81] M.J. HOUNSLOW, R.L. RYAL, and V.R. MARSHALL. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AlChEJ*, 34:1821–1832, 1988.
- [82] A.J. HURD and D.W. SCHAEFER. Diffusion limited agregation in two dimensions. *Physical review letter*, 54(10):1043–1046, 1985.
- [83] J. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, London, 1992.
- [84] Q. JIANG and B.E. LOGAN. Fractal dimensions of aggregates from shear devices. *Journal of AWWA*, 88:100–113, 1996.
- [85] C.P. JOHNSON, X. LI, and B.E. LOGAN. Settling velocities of fractal aggregates. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1911–1918, 1996.
- [86] R. JULLIEN and R. BOTET. *aggregation and fractal aggregates*. World Scientific, 1987.
- [87] J. KAJIHARA. Settling velocity and porosity of large suspended particle. *J. Ocean. Soc. Japan*, 27(4):158–162, 1971.
- [88] K. KELTS and K.J. HSU. *Lakes; chemistry, geology, geophysics*, chapter Freshwater carbonate sedimentation, pages 295–323. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- [89] S.G. KIM and J.R. BROCK. *Journal of applied physics*, 60:509, 1986.
- [90] S.G. KIM and J.R. BROCK. Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 116(2):431–443, 1987.
- [91] KLUTE. *Mixing in coagulation and flocculation*. AWWARF, 1991.
- [92] K. KRANCK. Flocculation of suspended matter in the sea. *Nature*, 246:348–350, 1973.
- [93] K. KRANCK and T.G. MILLIGAN. Macroflocs: production of marine snow in the laboratory. *Mar. ecol. prog. ser.*, 3:19–24, 1980.
- [94] R.B. KRONE. *Estuarine transport process*, chapter Aggregation of suspended particle in estuaries, pages 177–190. University of south carolina press, Colombia, S.C., 1978.

- [95] S. LAMBERT, A. THILL, J.Y. BOTTERO, and P. GINESTET. Structural interpretation of static light scattering patterns of fractal aggregates. part i: Introduction of a mean optical index. numerical simulations. *submitted*, 1999.
- [96] D.J. LEE. On the free-settling test for estimating activated sludge floc density. *Water Res.*, 30(3):541–550, 1996.
- [97] F. LEYVRAZ. *On growth and form*, chapter p:136. Nijhoff, 1986.
- [98] D.H. LI and J.J. GANCZARCZYK. Stromboscopic determination of settling velocity, size and porosity of activated sludge flocs. *Water Res.*, 21(3):257–262, 1987.
- [99] X. LI and B.E. LOGAN. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1237–1242, 1997.
- [100] X. LI and B.E. LOGAN. Collision frequencies of fractal aggregates with small particles by differential sedimentation. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1229–1236, 1997.
- [101] X. LI, U. PASSOW, and B.E. LOGAN. Fractal dimensions of small (15-200  $\mu\text{m}$ ) particles in eastern pacific coastal waters. *Deep-sea research, Part I*, 45:115–131, 1998.
- [102] E.M. LIFSHITZ. Theory of molecular attractive forces. *Sov. Phys. JETP*, 2:73, 1956.
- [103] M.Y. LIN, H.M. LINDSAY, D.A. WEITZ, R.C. BALL, R. KLEIN, and P. MEAKIN. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 339:360–362, 1989.
- [104] J. LYKLEMA. *Fundamentals of interfaces and colloid science*, volume I:Fundamentals. Academic Press, 1991.
- [105] B.B. MANDELROT. *The fractal geometry of nature*. Freeman, 1983.
- [106] P. MARSALEIX, C. ESTOURNEL, V. KONDRACHOFF, and R. VEHL. A numerical study of the formation of the rhone river plume. *journal of marine systems*, 14:99–115, 1998.
- [107] J.H. MASLIYAH, G. NEALE, K. MALYSA, and T.G. Van de VEN. Creeping flow over a composite sphere: solid core with porous shell. *Chem. Eng. Sci.*, 42(2):245–253, 1987.
- [108] A.D. McLACHLAN. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, 202:224–243, (1963).
- [109] A.D. McLACHLAN. *Mol. Phys.*, 6:423–427, (1963).
- [110] R.H. MEADE. Transport and deposition of sediment in estuaries. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 133:91–120, 1972.
- [111] P. MEAKIN. Computer simulation of cluster-cluster aggregation using linear trajectories: results from three-dimensional simulations and a comparison with aggregates formed using brownian trajectories. *J. Colloid Interface Sci.*, 102(2):505–512, 1984.
- [112] P. MEAKIN. Fractal structure from an evaporation/ condensation model. *J. Chem. Phys.*, 88(8):4086–4092, 1985.
- [113] P. MEAKIN. The effects of restructuring on the geometry of clusters formed by diffusion-limited, ballistic, and reaction-limited cluster-cluster aggregation. *J. Chem. Phys.*, 89(1):246–250, 1988.

- [114] P. MEAKIN. The effects of attractive and repulsive interactions on three-dimensional reaction-limited aggregation. *J. Colloid Interface Sci.*, 134(1):235–244, 1990.
- [115] P. MEAKIN. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge university press, 1998.
- [116] MEDDELT. *Evaluation of water fluxes and sediment supply*, Venezia, October 2-5 1996.
- [117] A.J. MEHTA and E. PARTHENIADES. An investigation of the depositional properties of flocculated fine sediment. *J. Hydrol. Res.*, 13:361–381, 1975.
- [118] K. MÜHLE. *Coagulation and flocculation, theory and application*, chapter Flocc stability in laminar and turbulent flow, pages 355–390. DOBIÁS, B. (Marcel DEKKER), New York, 1993.
- [119] K. MÜHLE and K. DOMASCH. Stability of particle aggregates in flocculation with polymers. *Chem. Eng. Process.*, 28, 1991.
- [120] J.D. MILLIMAN. *Ocean margin process in global change*, chapter Flux and fate of fluvial sediment and water in coastal seas, pages 69–89. John Wiley, Chichester, 1991.
- [121] J.J. NAUDIN, G. CAUWET, M.-J. CHRETIENNOT-DINET, B. DENIAUX, J.-L. DEVENON, and H. PAUC. River discharge and wind influence upon particulate transfert at the land-ocean interaction: case study of the rhone river plume. *Estuarine, coastal and shelf science*, 45:303–316, 1997.
- [122] G. NEALE, N. EPSTEIN, and W. NADER. Creeping flow relative to permeable spheres. *Chem. Eng. Sci.*, 28:1865, 1973.
- [123] G. NEALE, N. EPSTEIN, and W. NADER. *Chem. Eng. Sci.*, 29:1352, 1974.
- [124] G.A. NIKLASSON, A. TOREBRING, LARSSON C., C.G. GRANQVIST, and T. FARESTAM. *Physical review letter*, 60:1735, 1988.
- [125] B.W. NINHAM and V.A. PARSEGHIAN. Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution. *J. Theor. Biol.*, 31:405, 1971.
- [126] M.H. NOEL. *Le plutonium comme traceur du transfert et de l'accumulation des apports particulaires du Rhône en Méditerranée Nord Occidentale*. PhD thesis, Université Paris XII-Val de Marne, 1996.
- [127] V. OLES. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 154(2):351–358, 1992.
- [128] C.R. O'MELIA and K.S. BOWMAN. Origins and effects of coagulation in lakes. *Z. Hydrol.*, 46:64–85, 1984.
- [129] C.R. O'MELIA and C.L. TILLER. *Environmental particles*, volume Vol. 2, chapter Physico-chemical aggregation and deposition in aquatic environments, pages 353–386. Lewis, 1992.
- [130] R.M. PASHLEY, M.E. KARAMAN, V.S.J. CRAIG, and M.M. KOHONEN. Use of the light-lever technique for the measurement of colloidal forces. *Colloids and surfaces A.*, 144:1–8, 1998.
- [131] J.L. PAVONI, M.W. TENNEY, and ECHELBERGER W.F. Bacterial exocellular polymer and biological flocculation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 44:414–431, 1972.

- [132] H.W. PEARL. Detritus in lake tahoe: structural modification by attached microflora. *Science*, 180:496–498, 1973.
- [133] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, and B.P. FLANERY. *Numerical recipes in C, the art of scientific computing*. Cambridge university press, 2nd ed. edition, 1992.
- [134] J.G. RARITY. Colloids stick to fractal rules. *Nature*, 339:340–341, 1989.
- [135] H. REERINK and J.Th.G. OVERBEEK. The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodine sols. *Discuss. Faraday Soc.*, 18:74–84, 1954.
- [136] D. RISOVIC. On correlation of fractal dimension of marine particles with depth. *J. Colloid Interface Sci.*, 197:391–394, 1998.
- [137] S.N. ROGAK and R.C. FLAGAN. Stokes drag on self-similar clusters of spheres. *J. Colloid Interface Sci.*, 134(1):206–218, 1989.
- [138] P.H. SANTSCHI, L. GUO, M. BASKARAN, S. TRUMBORE, J. SOUTHON, T.S. BIANCHI, B.D. HONEYMAN, and L. CIFIENTES. Isotopic evidence for the contemporary origin of high-molecular weight organic matter in oceanic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:625–631, 1995.
- [139] P.H. SANTSCHI, J.J. LENHART, and B.D. HONEYMAN. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. *Marine Chem.*, 58:99–125, 1997.
- [140] T. SERRA and X. CASAMITJANA. Structure of aggregates during the process of aggregation and breakup under shear flow. *J. Colloid Interface Sci.*, 206:505–511, 1998.
- [141] T. SERRA, J. COLOMIER, and X. CASAMITJANA. Aggregation and breakup of particles in a shear flow. *J. Colloid Interface Sci.*, 187:466–473, 1997.
- [142] T. SERRA and B.E. LOGAN. Collision frequencies of fractal bacterial aggregates with small particles in a shear fluid. *Environ. Sci. Technol.*, 33(13):2247–2251, 1999.
- [143] E.R. SHOLKOVITZ. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40:831–845, 1976.
- [144] W.R. SIMPSON. Particulate matter in the oceans—sampling methods, concentration, size distribution and particle dynamics. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann.Rev.*, 20:119–172, 1982.
- [145] Von SMOLUCHOWSKI. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationkinetik kolloider lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 92(129), 1917.
- [146] R.C. SONNTAG and W.B. RUSSEL. Structure and breakup of floc subjected to fluid stresses. *J. Colloid Interface Sci.*, 113(2):399–413, 1986.
- [147] P.T. SPICER and S.E. PRATSINIS. Coagulation and fragmentation: universal steady-state particle-size distribution. *AIChE Journal*, 42(6):1612–1620, 1996.
- [148] P.T. SPICER and S.E. PRATSINIS. Shear-induced flocculation: evolution of floc structure and shape of the size distribution at steady state. *Water Res.*, 30(5):1049–1056, 1996.
- [149] R.W. STERNBERG, L.H. LARSEN, and Y.T. MIAO. Tidally driven sediment transport on the east china sea continental shelf. *Cont. Shelf Res.*, 4(1/2):105–120, 1985.

- [150] S. STOLL and J. BUFFLE. Computer simulation of flocculation processes: the roles of chain conformation and chain/colloid concentration ratio in the aggregate structures. *J. Colloid Interface Sci.*, 205:290–304, 1998.
- [151] A. SUNDBORG. Some aspects on fluvial sediments and fluvial morphology. i general views and graphics methods. *Geogr. Ann.*, 49:333–343, 1967.
- [152] L. SURESH and J.Y. WALTZ. Direct measurement of the effect of surface roughness on the colloidal forces between a particle and flat plate. *J. Colloid Interface Sci.*, 196:177–190, 1997.
- [153] D.L. SWIFT and S.K. FRIEDLANDER. The coagulation of hydrosols by brownian motion and laminar shear flow. *Journal of colloid science*, 19:621–647, 1964.
- [154] J.P.M. SYVITSKI, K.W. ASPREY, and K.W.G. LEBLANC. In-situ characteristics of particles settling within a deep-water estuary. *Deep-sea research II*, 42(1):223–256, 1995.
- [155] N. TAMBO. Physical aspect of flocculation process ii. contact flocculation. *Water Res.*, 13:441–448, 1979.
- [156] TENCE. On the measurement of the fractal dimension of aggregated particules by electron microscopy: experimental method, corrections and comparison with numerical models. *J. de Physique*, 47:1989–1998, 1986.
- [157] A. THILL, J. AZIZ, S. LAMBERT, S. MOUSTIER, M.R. WIESNER, and J.Y. BOTTERO. Floc restructuring during aggregation: experimental evidence and numerical simulation. In preparation.
- [158] A. THILL, S. LAMBERT, S. MOUSTIER, and J.Y. BOTTERO. Structural interpretation of static light scattering patterns of fractal aggregates. part ii: Experimental study. *submitted*.
- [159] A. THILL, S. VEERAPANENI, B. SIMON, M.R. WIESNER, J.Y. BOTTERO, and D. SNIDARO. Determination of structure of aggregates by confocal scanning laser microscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, 204:357–362, 1998.
- [160] A. THILL, M WAGNER, and J.Y. BOTTERO. Confocal scanning laser microscopy as a tool for the determination of 3d flocs structure. *Journal of colloid ans interface science*, In press.
- [161] D.N. THOMAS, S.J. JUDD, and N. FAWCETT. Flocculation modelling: a review. *Water Res.*, 33(7):1579–1592, 1999.
- [162] F.E. TORRES, W.B. RUSSEL, and W.R. SHOWALTER. Simulations of coagulation in viscous flows. *J. Colloid Interface Sci.*, 145(1):51–73, 1991.
- [163] T.G.M. Van de VEN and S.G. MASON. The microrheology of colloidal suspension. *Colloid polymer sci.*, 255:468–479, 1977.
- [164] T.G.M. Van de VEN and S.G. MASON. Comparison of hydrodynamic and colloidal forces in paper machine headboxes. *Tappi*, 64:171–175, 1981.
- [165] S. VEERAPANENI and M.R. WIESNER. Hydrodynamics of fractal agregates with radially varying permeability. *J. Colloid Interface Sci.*, 177:45–57, 1996.
- [166] E.J.W. VERWEY and J.Th.G. OVERBEEK. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. elsevier, Amsterdam, 1948.
- [167] R.D. VIGIL and R.M. ZIFF. On the stability of coagulation-fragmentation population balances. *J. Colloid Interface Sci.*, 133(1):257–264, 1989.

- [168] J.Y. WALZ. The effect of surface heterogeneities on colloidal forces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 74:119–168, 1998.
- [169] U. WEILENMANN, Ch.R. O'MELIA, and W. STUMM. Particle transport in lakes: models and measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 34:11–18, 1989.
- [170] D.A. WEITZ and J.S. HUANG. *Self-similar structures and the kinetics of aggregation of gold colloids*. Kinetics of aggregation and gelation. Elsevier Science, 1984.
- [171] D.A. WEITZ and M. OLIVERIA. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical review letter*, 52(16):1433–1436, 1984.
- [172] R. WIESE and T.W. HEALY. Effect of particle size on colloidal stability. *Trans. Faraday Soc.*, 66:490, 1970.
- [173] M.R. WIESNER. Kinetics of aggregate formation in rapid mix. *Water Res.*, 26:379–387, 1992.
- [174] T.A. WITTEN and L.M. SANDERS. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical review letter*, 47(19):1400–1403, 1981.
- [175] L. YAN, R.F. STALLARD, D.A. CRERAR, and R.M. KEY. Experimental evidence on the behavior of metal bearing colloids in low-salinity estuarine water. *Chem. Geol.*, 100:163–174, 1992.
- [176] A.K.C. YEUNG and R. PELTON. Micromechanics: a new approach to studying the strength and breakup of flocs. *J. Colloid Interface Sci.*, 184:579–585, 1996.
- [177] F. ZARTARIAN, C. MUSTIN, G. VILLEMIN, T. AIT-ETTAGER, A. THILL, J.Y. BOTTERO, J.L. MALLET, and D. SNIDARO. Three-dimensional modeling of an activated sludge floc. *langmuir*, 13(1):35–40, 1997.
- [178] R.I. ZOLLARS and S.I. ALI. Shear coagulation in the presence of repulsive interparticle forces. *J. Colloid Interface Sci.*, 114:149–166, 1986.

# Table des matières

<b>Avant propos</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>I Le processus d'agrégation</b>	<b>11</b>
<b>1 Les conditions de stabilité</b>	<b>13</b>
1.1 Les forces de van der Waals . . . . .	13
1.1.1 Théorie . . . . .	13
1.1.2 Exemples . . . . .	15
1.2 Les forces électrostatiques . . . . .	17
1.2.1 Origine de la charge de surface: la double couche . . . . .	17
1.2.2 Surface chargée dans un électrolyte . . . . .	17
1.2.3 Potentiels et forces électrostatiques . . . . .	18
1.2.3.1 Cas des grandes distances . . . . .	18
1.2.3.2 Cas des petites distances . . . . .	20
1.3 Les autres forces . . . . .	21
1.3.1 Les forces de proximité . . . . .	21
1.3.2 Les forces de solvatation . . . . .	21
1.3.3 Forces liées à des macromolécules adsorbées . . . . .	21
1.4 La théorie DLVO . . . . .	22
1.4.1 Principe . . . . .	22
1.4.2 Confrontation à l'expérience et limite de la théorie . . . . .	22
1.4.3 Exemples . . . . .	23
1.4.4 ccc et stabilité . . . . .	24
1.4.4.1 Généralités . . . . .	24
1.4.4.2 La ccc . . . . .	25
1.4.4.3 Probabilité de chocs efficaces . . . . .	25
1.5 Bilan . . . . .	27
<b>2 L'approche structurale</b>	<b>29</b>
2.1 La notion de fractale . . . . .	29
2.2 Le modèle "Cluster-Cluster" . . . . .	31
2.2.1 Effet de la probabilité de collage . . . . .	32
2.2.1.1 Observations expérimentales . . . . .	32
2.2.1.2 Simulations numériques . . . . .	34

2.2.2	Effet des conditions de mouvement . . . . .	36
2.2.3	Effet de la restructuration . . . . .	37
2.3	Impact de la structure sur les propriétés des agrégats . . . . .	39
2.3.1	Solidité des agrégats . . . . .	39
2.3.2	Perméabilité des agrégats . . . . .	41
2.3.3	Écoulement dans un agrégat . . . . .	45
2.3.4	Décantation d'un agrégat . . . . .	49
2.3.4.1	Force de pesanteur . . . . .	49
2.3.4.2	Force de frottement . . . . .	49
2.3.4.3	Vitesse de décantation . . . . .	51
2.4	Bilan . . . . .	54
<b>3</b>	<b>L'approche cinétique</b>	<b>55</b>
3.1	Bilan de masse lors d'une réaction d'agrégation . . . . .	55
3.1.1	Agrégation irréversible . . . . .	55
3.1.2	Agrégation réversible . . . . .	56
3.1.2.1	Fréquence de rupture . . . . .	56
3.1.2.2	Taille maximale de croissance . . . . .	57
3.1.3	Prise en compte de la sédimentation . . . . .	58
3.2	Les fréquences de chocs . . . . .	59
3.2.1	Mécanismes rectilinéaires . . . . .	59
3.2.1.1	Mouvement Brownien . . . . .	60
3.2.1.2	Agitation du solvant . . . . .	61
3.2.1.3	Sédimentation différentielle . . . . .	63
3.2.1.4	Comparaison des fréquences de chocs . . . . .	64
3.2.2	Le modèle curvilinéaire . . . . .	66
3.2.2.1	Mouvement Brownien . . . . .	67
3.2.2.2	Dans le cas d'une agitation . . . . .	69
3.2.2.3	Dans le cas d'une sédimentation différentielle . . . . .	71
3.2.2.4	Comparaison des fréquences de chocs . . . . .	72
3.2.3	Vers un modèle intermédiaire . . . . .	72
3.3	Résolution des équations de Smoluchowsky . . . . .	74
3.3.1	Vitesse initiale . . . . .	74
3.3.2	Hypothèse d'autosimilarité . . . . .	74
3.3.3	Résolution numérique . . . . .	75
3.4	Bilan . . . . .	77
	<b>II Modélisation de l'agrégation</b>	<b>81</b>
<b>1</b>	<b>Un modèle cinétique</b>	<b>83</b>
1.1	Un modèle pour quoi faire? . . . . .	83
1.1.1	Les précédents modèles cinétiques . . . . .	84
1.1.2	Les nouveautés de ce modèle . . . . .	85
1.1.3	Les limitations de ce modèle . . . . .	86
1.2	Description du modèle . . . . .	86
1.2.1	Choix de développement . . . . .	86

1.2.2	Algorithme général commenté . . . . .	87
1.3	Initialisation du modèle . . . . .	89
1.3.1	Principe de discrétisation . . . . .	89
1.3.1.1	Discrétisation linéaire . . . . .	89
1.3.1.2	Discrétisation à progression géométrique . . . . .	90
1.3.2	Établissement d'une distribution de tailles initiale . . . . .	93
1.3.2.1	Expression analytique de la fonction de distribution initiale . . . . .	93
1.3.2.1.1	Gaussienne . . . . .	93
1.3.2.1.2	Loi de puissance . . . . .	94
1.3.2.2	Distribution initiale issue d'une série de données . . . . .	94
1.3.3	Calcul des paramètres relatifs aux propriétés des agrégats . . . . .	95
1.3.3.1	Calcul de la perméabilité . . . . .	95
1.3.3.2	Calcul de $\Omega$ et de $\eta$ . . . . .	96
1.3.3.3	Calcul de la vitesse de décantation . . . . .	97
1.3.3.4	Calcul des fréquences de chocs . . . . .	98
1.3.3.4.1	Algorithme commenté . . . . .	98
1.3.3.4.2	Calcul des termes $\alpha^c$ . . . . .	98
1.4	Mode de fragmentation . . . . .	102
1.5	Résolution des équations différentielles . . . . .	103
1.6	Étude de performance et de sensibilité du modèle . . . . .	106
1.6.1	Effet des paramètres de résolution des équations différentielles . . . . .	108
1.6.1.1	Cas de la méthode de Euler . . . . .	108
1.6.1.2	Cas de la méthode Runge-Kutta . . . . .	108
1.6.2	Effet des choix de discrétisation . . . . .	111
1.7	Effet du mode de fragmentation . . . . .	116
1.7.1	Effet du mode de décantation . . . . .	120
1.7.2	Effet du mécanisme de collision . . . . .	123
1.7.2.1	Le mode rectilinéaire . . . . .	123
1.7.2.2	Le mode curvilinéaire . . . . .	125
1.7.2.3	Le mode intermédiaire . . . . .	125
1.7.2.4	Bilan . . . . .	130
1.7.3	Effet de la dimension fractale . . . . .	131
1.7.3.1	La dimension fractale: un cas particulier . . . . .	131
1.7.3.2	Effet géométrique et hydrodynamique . . . . .	131
1.7.3.3	allure des cinétiques de croissance et évolution de $df$ . . . . .	132
1.8	Validation du modèle . . . . .	136
1.8.1	Comparaison avec les travaux de Olès [127] . . . . .	136
1.8.1.1	Description . . . . .	136
1.8.1.2	Choix des paramètres . . . . .	136
1.8.1.3	Résultats . . . . .	137
1.8.1.4	Conclusions . . . . .	140
1.8.2	Comparaison avec une série d'expériences . . . . .	141
1.8.2.1	Description . . . . .	141
1.8.2.1.1	Protocole Expérimental . . . . .	141
1.8.2.1.2	Traitement des données de diffusion de la lumière . . . . .	142

1.8.2.1.3	Résultats Expérimentaux . . . . .	142
1.8.2.2	Choix des paramètres du modèle . . . . .	143
1.8.2.3	Résultats . . . . .	143
1.9	Conclusion et perspectives . . . . .	146
<b>2</b>	<b>Un modèle structural</b>	<b>151</b>
2.1	Un modèle structural pour quoi faire? . . . . .	151
2.2	Description du modèle . . . . .	152
2.2.1	Choix de développement . . . . .	152
2.2.2	Algorithme général commenté . . . . .	152
2.2.3	Description des “objets” . . . . .	153
2.2.3.1	L’objet <code>point</code> . . . . .	153
2.2.3.2	L’objet <code>boite</code> . . . . .	153
2.2.3.3	L’objet <code>cluster</code> . . . . .	154
2.2.3.4	L’objet <code>paire</code> . . . . .	155
2.2.3.5	L’objet <code>floc</code> . . . . .	155
2.3	Quelques exemples . . . . .	156
2.3.1	Agrégats DLA . . . . .	156
2.3.2	Diversité des particules primaires . . . . .	157
2.3.3	Présence de polymères . . . . .	158
2.4	Conclusion et perspectives . . . . .	159
<b>III</b>	<b>Caractérisation structurale des agrégats</b>	<b>163</b>
<b>1</b>	<b>Microscopie confocale</b>	<b>165</b>
1.1	Principes . . . . .	165
1.1.1	Intérêt de la méthode et principes théoriques . . . . .	165
1.1.2	Principe de fonctionnement du microscope confocal . . . . .	166
1.1.3	Préparation des échantillons . . . . .	167
1.1.4	Méthodes d’acquisition des images . . . . .	167
1.1.5	Méthodes de traitement des données . . . . .	168
1.2	Validation de la technique . . . . .	168
1.3	Perspectives . . . . .	169
<b>2</b>	<b>Diffusion de la lumière</b>	<b>171</b>
2.1	Théorie . . . . .	171
2.1.1	Diffusion de la lumière par une particule isolée sphérique . . . . .	171
2.1.2	Diffusion de la lumière par un agrégat de particules . . . . .	172
2.1.3	Diffusion de la lumière par un ensemble d’agrégats . . . . .	175
2.2	Utilisation du granulomètre laser Mastersizer . . . . .	175
2.2.1	Description . . . . .	175
2.2.2	Mesure de l’intensité diffusée . . . . .	175
2.2.3	Extraction de l’information de taille . . . . .	176
2.2.4	Extraction de l’information de structure . . . . .	177

## IV Étude des phénomènes d'agrégation dans un écoulement stratifié naturel. Le cas de l'estuaire du grand Rhône. 181

<b>1</b>	<b>Les précédentes études du phénomène d'agrégation dans les estuaires.</b>	<b>183</b>
1.1	Les particules fines . . . . .	183
1.2	La matière en suspension . . . . .	185
<b>2</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>187</b>
2.1	Mesures <i>in situ</i> . . . . .	187
2.1.1	Description de la zone de prélèvement . . . . .	187
2.1.2	Zone et stratégie de prélèvement . . . . .	188
2.1.3	Protocole d'échantillonnage . . . . .	188
2.1.3.1	Mesures dans le chenal du Rhône . . . . .	188
2.1.3.2	Mesures dans le panache . . . . .	189
2.2	Mesures en laboratoire . . . . .	191
2.2.1	Caractérisation des échantillons . . . . .	191
2.2.1.1	Les échantillons du Rhône . . . . .	191
2.2.1.2	L'Illite . . . . .	191
2.2.1.3	La Smectite . . . . .	191
2.2.2	Méthodes de caractérisation des agrégats . . . . .	192
2.2.2.1	Comptage de particules . . . . .	192
2.2.2.2	Granulométrie laser . . . . .	192
2.2.2.3	Microscopie optique . . . . .	192
2.2.3	Expériences d'agrégation . . . . .	192
2.2.3.1	Agrégation de la matière en suspension d'eaux naturelles . . . . .	193
2.2.3.1.1	Eaux faiblement chargées . . . . .	193
2.2.3.2	Eaux fortement chargées . . . . .	193
2.2.4	Agrégation des particules d'une eau à minéralogie reconstituée . . . . .	194
2.2.4.1	Illite . . . . .	194
2.2.4.2	Smectite . . . . .	194
<b>3</b>	<b>Résultats</b>	<b>195</b>
3.1	Les campagnes de terrain . . . . .	195
3.1.1	Débits et conditions de mélange . . . . .	195
3.1.1.1	Avril 1997 . . . . .	195
3.1.1.2	Mai 1997 . . . . .	196
3.1.1.3	Avril 1998 . . . . .	196
3.1.2	Évolution de la MES . . . . .	199
3.1.3	Évolution des distributions de tailles de particules . . . . .	199
3.1.3.1	Distribution de tailles dans l'eau douce . . . . .	200
3.1.3.2	Évolution en surface . . . . .	200
3.1.3.3	Evolution générale . . . . .	204
3.1.3.3.1	Avril 1997 ( $\sim 500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) . . . . .	204
3.1.3.3.2	Mai 1997 ( $\sim 1400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) . . . . .	205
3.1.3.3.3	Avril 1998 ( $\sim 2500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) . . . . .	210

3.2	Résultats d'agrégation de laboratoire . . . . .	210
3.2.1	Caractérisation des échantillons utilisés . . . . .	210
3.2.1.1	Minéralogie des MES des eaux du Rhône . . . . .	210
3.2.1.2	L'Illite . . . . .	213
3.2.1.3	La Smectite . . . . .	213
3.2.2	Expériences d'agrégation de la matière en suspension de l'eau du Rhône . . . . .	213
3.2.2.1	Eaux faiblement chargées ( $\sim 10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) . . . . .	213
3.2.2.2	Expériences sur les eaux chargées ( $\sim 1 \text{ g.l}^{-1}$ ) . . . . .	213
3.2.3	Expériences d'agrégation sur les eaux à minéralogie contrôlée . . . . .	214
3.2.3.1	Détermination de la CCC de l'Illite . . . . .	214
3.2.3.2	Ajout progressif de <i>NaCl</i> à une solution d'Illite . . . . .	214
3.2.3.3	Ajout progressif de <i>NaCl</i> à une solution de Smectite . . . . .	216
<b>4</b>	<b>Discussion</b> . . . . .	<b>219</b>
4.1	Contribution des résultats d'agrégation de laboratoire . . . . .	219
4.2	Les conditions du mélange . . . . .	221
4.2.1	Le chenal du fleuve . . . . .	221
4.2.2	La zone de haut fond . . . . .	221
4.2.3	Le panache . . . . .	221
4.3	La dynamique des particules . . . . .	222
4.3.1	Sédimentation . . . . .	222
4.3.2	Remise en suspension . . . . .	226
4.4	Cas des particules de 2 à 5 $\mu\text{m}$ de diamètre . . . . .	228
4.4.1	Apport par le coin salé . . . . .	228
4.4.2	Production biologique . . . . .	229
4.4.3	Fragmentation de grosses particules . . . . .	231
4.4.4	Agrégation de particules fines . . . . .	233
4.4.5	Bilan . . . . .	234
<b>5</b>	<b>Modélisation des phénomènes d'agrégation</b> . . . . .	<b>237</b>
5.1	Principe d'utilisation du modèle <i>Batchsmolu</i> . . . . .	238
5.1.1	Hauteur de la couche homogène . . . . .	239
5.1.2	Vitesse de la couche d'eau de surface . . . . .	239
5.1.3	Distribution de tailles initiales . . . . .	240
5.1.4	Coefficient d'efficacité des chocs . . . . .	241
5.1.5	Dimension fractale . . . . .	242
5.1.6	Vitesse de sédimentation en fonction de la taille . . . . .	242
5.1.7	Vitesse de dilution . . . . .	242
5.2	Quelques cas de figure . . . . .	243
5.2.1	Un cas très favorable . . . . .	243
5.2.2	Un cas moyen . . . . .	244
5.2.3	Un cas défavorable . . . . .	245
5.2.4	Bilan . . . . .	246
5.3	Le cas naturel . . . . .	249
5.4	Les cas des particules de 2 à 5 $\mu\text{m}$ . . . . .	250

<b>6 Conclusion</b>	<b>255</b>
<b>7 Perspectives</b>	<b>257</b>
<b>V Cas d'un écoulement stratifié modèle</b>	<b>261</b>
<b>1 Matériels et méthodes</b>	<b>263</b>
1.1 Les particules modèles . . . . .	263
1.1.1 Critères de choix . . . . .	263
1.1.2 Caractérisation . . . . .	263
1.1.2.1 Caractérisation morphologique . . . . .	263
1.1.2.2 Caractérisation minéralogique . . . . .	263
1.1.2.3 Caractérisation chimique . . . . .	263
1.1.3 Estimation de la Concentration Critique de Coagulation . . . . .	264
1.1.4 Préparation pour l'utilisation dans le pilote de mélange . . . . .	264
1.2 Description du dispositif expérimental . . . . .	264
1.2.1 Le pilote de mélange eau douce / eau salée . . . . .	264
1.2.1.1 Fabrication et remplissage de l'eau salée . . . . .	265
1.2.1.2 Remplissage de l'eau douce . . . . .	265
1.2.1.3 Réglage du pilote . . . . .	266
1.2.1.4 Injection de particules . . . . .	267
1.2.2 Principe de la mesure de taille . . . . .	267
<b>2 Stratégie et objectifs des expériences</b>	<b>269</b>
<b>3 Résultats</b>	<b>271</b>
3.1 Caractéristiques des argiles . . . . .	271
3.1.1 Caractéristiques morphologiques . . . . .	271
3.1.2 Caractéristiques minéralogiques et chimiques . . . . .	271
3.1.3 Concentration critique de coagulation . . . . .	272
3.2 Influence des conditions de mélanges sur l'agrégation . . . . .	272
3.2.1 Profil de vitesse et circulation des agrégats dans le bac de mélange . . . . .	273
3.2.2 Profils de tailles en fonction du temps . . . . .	273
3.2.3 Profils de tailles en fonction de $X_p$ . . . . .	274
3.2.4 Profils de tailles en fonction de $Z_p$ . . . . .	275
<b>4 Discussion</b>	<b>281</b>
4.1 Décantation des agrégats . . . . .	281
4.1.1 Cinétique de croissance: comparaison temps courts/temps longs	285
4.1.1.1 Quelques hypothèses . . . . .	285
4.1.1.2 Comparaison temps courts/temps courts . . . . .	287
4.1.2 Histoire des agrégats dans la couche d'eau salée . . . . .	289
<b>5 Conclusions et Perspectives</b>	<b>291</b>

<b>Conclusion générale</b>	<b>295</b>
<b>A Lexique des variables du modèle <i>Batchsmolu</i></b>	<b>299</b>
A.1 Description des variables . . . . .	300
A.2 Exemple de fichier d'arguments . . . . .	301
<b>B Résultats des campagnes de terrains</b>	<b>303</b>
B.1 Avril 1997 . . . . .	303
B.2 Mai 1997 . . . . .	317
B.3 Avril 1998 . . . . .	332
<b>C Diffraction des rayons X</b>	<b>359</b>
<b>D Publications</b>	<b>361</b>
D.1 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., 204,357-362 (1998) . . . . .	362
D.2 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., en cours d'édition . . . . .	363
D.3 Lambert et col., J. Colloid Interf. Sci., soumis . . . . .	364
D.4 Thill et col., J. Colloid Interf. Sci., soumis . . . . .	365
D.5 Thill et col., en préparation . . . . .	366

# Table des figures

1.1	Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie attractive de deux sphères de rayon $1 \mu m$ . ( $\diamond$ ) $A = 5 \cdot 10^{-21} J$ , ( $\bullet$ ) $A = 1 \cdot 10^{-20} J$ , ( $\circ$ ) $A = 3 \cdot 10^{-20} J$ et ( $\times$ ) $A = 6 \cdot 10^{-20} J$ . . . . .	16
1.2	Énergies attractives pour : deux sphères de $1 \mu m$ ( $\times$ ), une sphère de $1 \mu m$ et un plan ( $\circ$ ) et deux plans semi-infinis (surface de $0.5 \mu m^2$ ) ( $\bullet$ ), de même constante de Hamaker ( $A = 1 \cdot 10^{-20} J$ ) . . . . .	16
1.3	Allure de la répartition des contre-ions et des co-ions au droit d'une surface chargée ( $C_\infty = 0.1 mol.l^{-1}$ , $\psi_0 = 25 mV$ , $\kappa^{-1} = 3.5 nm$ . . . . .	19
1.4	Gamme de potentiel total pour deux sphères de rayon $0.4 \mu m$ et de constante de Hamaker $3.5 \cdot 10^{-21} J$ avec un potentiel de surface compris entre $50$ ( $\bullet$ ) et $75 mV$ ( $\circ$ ) . . . . .	24
2.1	Mesure à différentes précisions de la longueur d'un trait de côte schématique . . . . .	29
2.2	Construction itérative d'un agrégat de $27 \mu m$ . . . . .	30
2.3	Gestion des effets de bord par les conditions périodiques de continuité. . . . .	32
2.4	Impact de la probabilité de choc sur la structure des agrégats. a) DLA, b) RLA . . . . .	33
2.5	Projection selon $xy$ d'un agrégat de $500$ particules de $1 \mu m$ dans le cas DLA (obtenue avec le modèle structural du chapitre II.2). . . . .	35
2.6	Évolution du rayon $r$ en fonction de la masse $m$ de l'agrégat au cours de la réaction de construction de l'agrégat de la figure 2.5 . . . . .	35
2.7	Effet de la taille des agrégats sur la perméabilité; $d_f = 2$ , $a = 0.1 \mu m$ . . . . .	42
2.8	Effet de la taille des agrégats sur la perméabilité; $d_f = 1.5$ , $a = 0.1 \mu m$ . . . . .	42
2.9	Effet de la structure sur la perméabilité des agrégats; $r = 50 \mu m$ , $a_p = 0.1 \mu m$ . . . . .	44
2.10	Effet de la taille des particules primaires sur la perméabilité des agrégats; $r = 50 \mu m$ , $d_f = 1.5$ . . . . .	44
2.11	Écoulement schématique dans un agrégat perméable; a), b) et c) représentent des agrégats de plus en plus perméables . . . . .	46
2.12	Évolution de $\eta$ en fonction de $\xi$ . Positions des différents modèles correspondant au cas où $d_f = 1.5$ , $a_p = 0.1 \mu m$ . . . . .	48
2.13	Évolution de $\eta$ en fonction de $K$ pour des agrégats de $10$ à $100 \mu m$ , pour $d_f = 2$ et $a_p = 0.1 \mu m$ ; ( $\triangleright$ ) Carman-Kozeny, ( $\circ$ ) Gmachowsky, ( $\star$ ) Happel (fibre), ( $\times$ ) Happel (cellule), ( $*$ ) Stokes et ( $\bullet$ ) Russel . . . . .	48
2.14	Évolution de $\Omega$ en fonction de $r$ pour $d_f = 1.5$ , $a_p = 0.1 \mu m$ . . . . .	51
2.15	Évolution de $\Omega$ en fonction de $r$ pour $d_f = 2$ , $a_p = 0.1 \mu m$ . . . . .	52
2.16	Évolution de $\Omega$ en fonction de $d_f$ pour $r = 25 \mu m$ , $a_p = 0.1 \mu m$ . . . . .	53

2.17	Influence réciproque des conditions de formation et de la structure l'un sur l'autre. . . . .	54
3.1	Évolution de la concentration de particules de masse $k$ . . . . .	56
3.2	Évolution de la concentration de particules de masse $k$ . . . . .	57
3.3	Redistribution des tailles par fragmentation. La ligne pointillée représente la taille maximale. . . . .	58
3.4	Évolution de la concentration de particules de masse $k$ . . . . .	59
3.5	Évolution de la concentration de particules dans une tranche homogène de solvant de hauteur $z$ . . . . .	59
3.6	Illustration schématique des différents mécanismes de collision. a) par mouvement Brownien; b) par agitation; c) par sédimentation différentielle . . . . .	60
3.7	Évolution de $\beta_{br}$ en fonction de $r_1$ pour $r_2 = 1\mu m$ ( $\diamond$ ) et $r_2 = 0.1\mu m$ ( $\star$ ) ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ , $T = 298K$ et $\mu = 0.0089$ ) . . . . .	61
3.8	Mouvement différentiel de deux particules dans un écoulement laminaire	62
3.9	Principe de calcul du flux au travers de la sphère de collision . . . . .	62
3.10	Évolution de $\beta_{sh}$ en fonction de $r_1$ pour $r_2 = 1\mu m$ ( $\diamond$ ) et $r_2 = 0.1\mu m$ ( $\star$ ) ( $G = 10s^{-1}$ ) . . . . .	63
3.11	Évolution de $\beta_{se}$ en fonction de $r_1$ pour $r_2 = 1\mu m$ ( $\diamond$ ) et $r_2 = 0.1\mu m$ ( $\star$ ) ( $\Delta\rho = 500 Kg.m^{-3}$ , $\mu = 0.0089 Kg.(m.s)^{-1}$ et $g = 9.81m.s^{-2}$ ) . . . . .	65
3.12	$\beta_{tot}$ pour $D_j = 1\mu m$ en fonction de $D_i$ ; $\beta_{br}^c$ ( $\bullet$ ), $\beta_{sh}^c$ ( $*$ ), $\beta_{se}^c$ ( $\star$ ) et $\beta_{tot}$ (-) . . . . .	66
3.13	Modèles de trajectoires rectilinéaire et curvilinéaire . . . . .	67
3.14	Évolution de $\alpha_{br}^c$ en fonction de $\lambda$ pour plusieurs taille de particules $r_1 = 0.2\mu m$ ( $\diamond$ ), $r_1 = 1\mu m$ ( $\star$ ), $r_1 = 10\mu m$ ( $\bullet$ ) et $r_1 = 200\mu m$ ( $\circ$ ) . . . . .	68
3.15	Effet Queen Mary? . . . . .	70
3.16	Évolution de $\alpha_{sh}^c$ en fonction de $\lambda$ pour plusieurs valeurs de $\log(H_A)$ : $r_1 = 0.2\mu m$ ( $\diamond$ ), $r_1 = 1\mu m$ ( $\star$ ), $r_1 = 10\mu m$ ( $\bullet$ ) et $r_1 = 200\mu m$ ( $\circ$ ) . . . . .	70
3.17	Évolution de $\alpha_{se}^c$ en fonction de $\lambda$ pour plusieurs valeurs de $\log(N_g)$ : $\log(N_g) = 0$ ( $\diamond$ ), $\log(N_g) = -3$ ( $\star$ ), $\log(N_g) = -6$ ( $\bullet$ ) et $\log(N_g) = -\infty$ ( $\circ$ ) . . . . .	72
3.18	$\beta_{tot}$ pour $D_j = 1\mu m$ en fonction de $D_i$ ; $\beta_{br}^c$ ( $\bullet$ ), $\beta_{sh}^c$ ( $*$ ), $\beta_{se}^c$ ( $\star$ ) et $\beta_{tot}$ (-) . . . . .	73
1.1	Algorithme général de <i>Batchsmolu</i> . . . . .	88
1.2	Discrétisation linéaire en classe de masse . . . . .	90
1.3	Discrétisation géométrique en classe de masse . . . . .	91
1.4	Gestion des chocs dans le cas d'une discrétisation géométrique . . . . .	92
1.5	Différence du nombre de classes de volume à évolution "rapide" et "lente" entre les deux types de discrétisation. . . . .	92
1.6	Interpolation des concentrations ( $\cdot$ ) pour les classes de tailles de la discrétisation géométrique ( $d_0 = 0.1\mu m$ , $d_{max} = 100\mu m$ et $d_f = 2$ ) avec une série de données ( $\bullet$ ). . . . .	95
1.7	Vitesses de décantation calculées pour la loi de Stokes ( $\bullet$ ), la loi de Stokes modifiée ( $\circ$ ) et la loi empirique avec les paramètres donnés dans Alldredge et col. [8] ( $\diamond$ ) . . . . .	97

1.8	Algorithme de calcul des fréquences de chocs; les termes $\beta^r$ sont les fréquences de chocs rectilinéaires et les termes $\alpha^c$ sont les facteurs correctifs curvilinéaires . . . . .	99
1.9	Coefficients $a$ ( $\bullet$ ), $b$ ( $\circ$ ), $c$ ( $\diamond$ ) et $d$ ( $\star$ ) donnés par Han et Lawler [74] et coefficients utilisés dans <i>Batchsmolu</i> ( $—$ ) . . . . .	100
1.10	Représentation schématique des différents modes de fragmentation. a) aucune fragmentation ( <b>frag_type=0</b> ), b) fragmentation simple ( <b>frag_type=1</b> ), c) fragmentation équiprobable ( <b>frag_type=2</b> ) et d) fragmentation dichotomique ( <b>frag_type=3</b> ) . . . . .	101
1.11	Représentation schématique des probabilités de rupture. La zone hachurée correspond à la proportion d'agrégats fragmentés. . . . .	103
1.12	Propagation schématique des concentrations initiales pour trois pas de temps $\Delta t = 0.6, 1.6$ et $2.6$ . Il y a nettement divergence pour $\Delta t = 1.6$ et $2.6$ . . . . .	104
1.13	Propagation de la solution d'un pas de temps $\Delta t$ avec la méthode d'Euler ( $\odot$ ) et la méthode de Runge-Kutta ( $\otimes$ ) . . . . .	105
1.14	Propagation de la solution d'un pas de temps $\Delta t$ avec la méthode Runge-Kutta du quatrième ordre ( $\otimes$ ) . . . . .	106
1.15	Illustration des choix possibles dans le fichier d'entrée et des paramètres intervenant dans ces choix. . . . .	107
1.16	Effet de l'évolution du pas de temps $\Delta t$ sur la cinétique de croissance ( $—$ ) et sur les temps de calcul ( $-\bullet-$ ). Les pas de temps sont: $\Delta t = 10$ ( $\triangleright$ ), 5, 3, 1, 0.5, 0.3, 0.2 et 0.1 ( $\triangleleft$ ) secondes. . . . .	109
1.17	Effet du paramètre de contrôle d'erreur <b>eps</b> sur la cinétique de croissance ( $—$ ) et sur les temps de calcul ( $-\bullet-$ ). Les valeurs de <b>eps</b> sont: 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 et 0.001. . . . .	110
1.18	Effet de l'évolution de <b>eps</b> sur la cinétique de croissance. Les valeurs de <b>eps</b> sont: 10 ( $\circ$ ), 5 ( $\star$ ), 1 ( $\triangleleft$ ) et 0.001 ( $—$ ). . . . .	111
1.19	Distribution de tailles de particules à $t = 270$ s avec la méthode de Euler pour <b>h1=0.1</b> ( $\bullet$ ) et la méthode Runge-Kutta avec <b>eps=0.005</b> ( $—$ ). . . . .	112
1.20	Effet de <b>NBCLASSE</b> sur la cinétique de croissance. <b>NBCLASSE=50, 100</b> et <b>250</b> ( $\circ$ de taille proportionnelle à <b>NBCLASSE</b> ) . . . . .	113
1.21	Effet de <b>NBCLASSE</b> sur la cinétique de croissance et sur les temps de calcul $t_{exec}$ ( $\bullet$ ). <b>NBCLASSE=10</b> ( $\triangleleft$ ), 50, 100 et 250 ( $\triangleright$ ). . . . .	114
1.22	Effet du choix de <b>dmin</b> sur la cinétique de croissance. <b>dmin=0.05, 0.1</b> et <b>0.5</b> ( $\circ$ de taille proportionnelle à <b>dmin</b> ). . . . .	115
1.23	Allure des cinétiques de croissance pour les différents modes de fragmentation. <b>frag_type=0</b> ( $—$ ), <b>frag_type=1</b> ( $\circ$ ), <b>frag_type=2</b> ( $\bullet$ ) et <b>frag_type=3</b> ( $\triangleleft$ ) . . . . .	117
1.24	Allure des distributions de tailles sur le plateau pour les différents modes de fragmentation. <b>frag_type=0</b> ( $—$ ), <b>frag_type=1</b> ( $\circ$ ), <b>frag_type=2</b> ( $\bullet$ ) et <b>frag_type=3</b> ( $\triangleleft$ ) . . . . .	118
1.25	Allure des cinétiques de croissance pour différentes valeurs de <b>Dmax1</b> . <b>Dmax1=0.5 <math>\mu m</math></b> ( $\bullet$ ), <b>Dmax1=10 <math>\mu m</math></b> ( $\circ$ ) et <b>Dmax1=60 <math>\mu m</math></b> ( $\triangleleft$ ) . . . . .	118
1.26	Effet du décalage de <b>dmin</b> sur la distribution de tailles. <b>dmin=0.5</b> ( $—$ ) et <b>dmin=0.05</b> ( $\circ$ ). . . . .	119

1.27	Vitesse de décantation avec la loi empirique pour : ( $ns=1, ks=10^{-6}$ ) ( $\circ$ ), ( $ns=1.5, ks=1.18 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\bullet$ ) et ( $ns=2, ks=1.25 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\triangleleft$ ). . . . .	120
1.28	Cinétiques d'agrégation pour : ( $ns=1, ks=10^{-6}$ ) ( $\circ$ ), ( $ns=1.25, ks=1.18 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\bullet$ ) et ( $ns=2, ks=1.25 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\triangleleft$ ). . . . .	121
1.29	Cinétiques d'agrégation pour : ( $ns=1, ks=10^{-6}$ ) ( $\circ$ ), ( $ns=1.5, ks=1.18 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\bullet$ ) et ( $ns=2, ks=1.25 \cdot 10^{-6}$ ) ( $\triangleleft$ ) et évolution des concentrations ( $\text{—}$ ). . . . .	121
1.30	Effet des différents modes de collision sur la cinétique de croissance des particules. Mode rectilinéaire ( $\triangleleft$ ), mode curvilinéaire ( $\triangleright$ ), modes inter- médiaires : Stokes ( $*$ ), Happel cellule ( $\star$ ), Happel fibre ( $\diamond$ ), Carman- Kozeni avec $pap = 0.1 \mu m$ ( $\circ$ ), Carman-Kozeni avec $pap = 0.8 \mu m$ ( $\bullet$ ), Russel (+) et Gmachowski ( $\times$ ) . . . . .	124
1.31	Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j =$ $0.8 \mu m$ ) et les autres particules $D_i$ en mode de collision rectilinéaire. .	124
1.32	Allure des distributions volumiques de tailles de particules pour $t =$ $0s, t = 21s, t = 49s, t = 66s$ et $t = 71s$ en mode de collision rectilinéaire.	125
1.33	Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j =$ $0.8 \mu m$ ) et les autres particules $D_i$ en mode de collision curvilinéaire. .	126
1.34	Allure des distributions volumiques de tailles de particules pour $t =$ $0s, t = 21s, t = 49s, t = 66s$ et $t = 71s$ en mode de collision curvilinéaire. . . . .	126
1.35	Matrice de fréquences de chocs en mode de collision curvilinéaire. . .	127
1.36	Allure des fréquences de chocs entre une particule primaire ( $D_j =$ $0.8 \mu m$ ) et les autres particules $D_i$ en mode de collision intermédiaire.	128
1.37	Illustration de la dominance de la particule la plus grosse dans le mode d'approche . . . . .	128
1.38	Matrice de fréquence de chocs en mode de collision intermédiaire. . .	129
1.39	Allure des distributions volumiques de taille de particule pour $t = 0s,$ $t = 21s, t = 49s, t = 66s$ et $t = 71s$ en mode de collision intermédiaire.	129
1.40	Indice de croissance potentiel pour les deux mécanismes extrêmes de collision. . . . .	130
1.41	Cinétiques de croissance obtenues pour $df = 1.8$ ( $\triangleleft$ ), 2, 2.2, 2.4, 2.6 et 2.8 ( $\triangleright$ ) en mode rectilinéaire. . . . .	132
1.42	Cinétiques de croissance obtenues pour $df = 2.3$ ( $\circ$ ) et pour $df$ compris entre 1.8 et 2.7 (évolution de 0.1 toutes les 40 secondes) ( $\bullet$ ). . . . .	133
1.43	Impact d'un changement de $df$ sur l'indice de croissance potentiel $\sum_i \sum_j \beta(i, j)$ pour $df = 1.7$ ( $\circ$ ), 2.1 ( $\triangleleft$ ), 2.5 ( $\triangleright$ ) et 3 ( $\bullet$ ) . . . . .	135
1.44	Impact d'un changement de $df$ sur la cinétique de croissance pour $df = 2.0$ ( $\bullet$ ) et $df = 2.2$ ( $\circ$ ). . . . .	135
1.45	Cinétiques de croissance pour différents modèles de collision avec $df = 2.1$	138
1.46	Ajustement du modèle avec les données expérimentales de Olès [127].	138
1.47	Effet de la zone de fragmentation sur la cinétique de croissance pour $G = 25 s^{-1}$ ( $\bullet$ ) et $G = 125 s^{-1}$ ( $\circ$ ) . . . . .	139
1.48	Ajustement du modèle avec les données expérimentales de Olès [127] pour $G = 25$ ( $\bullet$ ) et $125$ ( $\circ$ ) $s^{-1}$ et pour $df$ variable (cf. tableau 1.9). . .	140
1.49	Montage expérimental pour les expériences de cinétique de croissance	142

1.50	Résultats des cinétiques de croissance effectuées avec $G = 63 \text{ s}^{-1}$ (●) et $G = 230 \text{ s}^{-1}$ (○) . . . . .	143
1.51	Ajustement du modèle avec les données expérimentales pour $G=63 \text{ s}^{-1}$ .	145
1.52	Comparaison des ajustements obtenus avec et sans restructuration dans le cas du modèle intermédiaire associé au modèle de perméabilité de Gmachowski . . . . .	146
1.53	Ajustement du modèle obtenu pour $G=63 \text{ s}^{-1}$ (●) et $G=230 \text{ s}^{-1}$ (○).	147
1.54	Comparaison des allures des distributions volumiques de taille calcu- lées par le logiciel du granulomètre (●) et issues du modèle <i>Batchsmolu</i> (—). . . . .	148
1.55	$S_g(q) = I_{granulo}(q)/I_0(q)$ pour $G = 63 \text{ s}^{-1}$ mesuré par le granulo- mètre (○) and $\varphi(r)S_r(q)$ simulé (—) avec le modèle <i>Batchsmolu</i> . . . .	149
2.1	Algorithme général du modèle structural . . . . .	153
2.2	L'objet <b>point</b> . . . . .	153
2.3	L'objet <b>boite</b> . . . . .	154
2.4	L'objet <b>cluster</b> . . . . .	154
2.5	L'objet <b>paire</b> . . . . .	155
2.6	L'objet <b>floc</b> . . . . .	155
2.7	Projection sur le plan xy d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 500 particules primaires de $1 \mu m$ de diamètre. . . . .	156
2.8	Projection sur le plan xy d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 500 particules primaires dont 250 ont un diamètre de $1 \mu m$ et 250 un diamètre de $0.5 \mu m$ . . . . .	157
2.9	Relation masse/taille pour les agrégats intermédiaires dans le cas de la figure 2.8. . . . .	158
2.10	Projection sur le plan xy d'un agrégat "Cluster-Cluster" RLA de 620 particules primaires dont 20 de $1 \mu m$ de diamètre et 20 polymères composés de 30 monomères de $0.25 \mu m$ . . . . .	159
1.1	Schéma de principe d'un microscope confocal. . . . .	166
1.2	Schéma des lames porte échantillons utilisées. . . . .	168
2.1	Intensité diffusée par des sphères de différentes tailles. L'amplitude des intensités n'est pas à l'échelle. . . . .	172
2.2	Intensité normalisée diffusée par une suspension de bille de latex de concentration variable. . . . .	173
2.3	Allure de la fonction $S_r(q)$ pour un agrégat unique de rayon $r$ composé de particules primaires de rayon $r_0$ . . . . .	174
2.4	Extraction de l'information de taille sur les courbes d'intensité diffusée.	176
1.1	Schéma du comportement dit "conservatif" ou "non-conservatif" d'un élément par rapport à un traceur du mélange. . . . .	184
2.1	Positions des différentes stations de mesures (cf. Annexe pour le détail par campagne) . . . . .	189
2.2	Prélèvement dans le chenal du Rhône . . . . .	190
2.3	Bouée dérivante pour prélèvement "Lagrangien" . . . . .	190

3.1	Campagne d'Avril 1997 ( $\sim 500m^3.s^{-1}$ ). Position de l'isohaline 20 g/l et épaisseur de la couche d'eau de salinité comprise entre 10 et 30 $g.l^{-1}$ . Trait plein: isohaline 20 $g.l^{-1}$ , trait pointillé: profondeur estimée à partir des points de mesures. . . . .	196
3.2	Campagne de Mai 1997 ( $\sim 1400m^3.s^{-1}$ ). Position de l'isohaline 20 g/l et épaisseur de la couche d'eau de salinité comprise entre 10 et 30 $g.l^{-1}$ . Trait plein: isohaline 20 $g.l^{-1}$ , trait pointillé: profondeur estimée à partir des points de mesures. . . . .	197
3.3	Campagne d'Avril 1998 ( $\sim 2500m^3.s^{-1}$ ). Position de l'isohaline 20 g/l et épaisseur de la couche d'eau de salinité comprise entre 10 et 30 $g.l^{-1}$ . Trait plein: isohaline 20 $g.l^{-1}$ , trait pointillé: profondeur estimée à partir des points de mesures. . . . .	198
3.4	Mesure de salinité aux points St1, St4 et St8 les 18, 19 et 20 Avril 1998 respectivement. . . . .	198
3.5	Carte de répartition des concentrations de MES dans la zone de mélange en Avril 1998. La zone hachurée correspond au fond. . . . .	200
3.6	Distribution de tailles de particules dans l'eau du Rhône pour les trois campagnes de mesure. . . . .	201
3.7	Photographie d'un agrégat prélevé en aval d'Arles en Mai 1997 . . . .	202
3.8	Évolution du rapport du nombre de particules $N$ sur le nombre de particules en amont de la zone de mélange $N0$ pour les différentes classes de particules. Cercle noir: campagne d'Avril 1997, cerclce gris: campagne de Mai 1997, cercle blanc: campagne d'Avril 1998. . . . .	203
3.9	Carte de répartition des particules de 2 à 5 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997. . . . .	205
3.10	Carte de répartition des particules de 5 à 10 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997. . . . .	206
3.11	Carte de répartition des particules de 10 à 50 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997. . . . .	206
3.12	Carte de répartition des particules de 50 à 100 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne d'Avril 1997. . . . .	207
3.13	Carte de répartition des particules de 2 à 5 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Mai 1997. . . . .	208
3.14	Carte de répartition des particules de 5 à 10 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Mai 1997. . . . .	208
3.15	Carte de répartition des particules de 10 à 50 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Mai 1997. . . . .	209
3.16	Carte de répartition des particules de 50 à 100 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Mai 1997. . . . .	209
3.17	Profils verticaux de concentrations pour les stations St1, St4 et St8. . .	210
3.18	Carte de répartition des particules de 2 à 5 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Avril 1998. . . . .	211
3.19	Carte de répartition des particules de 5 à 10 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Avril 1998. . . . .	211
3.20	Carte de répartition des particules de 10 à 50 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Avril 1998. . . . .	212

3.21	Carte de répartition des particules de 50 à 100 $\mu m$ de diamètre lors de la campagne de Avril 1998. . . . .	212
3.22	Évolution du nombre total de particules avec le temps pour différentes salinités. . . . .	214
3.23	Évolution de la taille des agrégats avec le temps dans le cas de l'eau du Rhône non décantée. . . . .	215
3.24	Évolution de la taille des agrégats avec le temps dans le cas de l'eau du Rhône décantée 2h30. . . . .	215
3.25	Cinétique de croissance en présence de $NaCl$ . . . . .	216
3.26	Cinétique de croissance en présence de $CaCl_2$ . . . . .	217
3.27	Cinétique de croissance pour une solution d'illite progressivement mélangée à une solution de $NaCl$ . . . . .	217
3.28	Cinétique de croissance pour une solution de Smectite progressivement mélangée à une solution de $NaCl$ . . . . .	218
4.1	Cinétiques de croissance des particules du Rhône ( $\circ$ ) et des Illites ( $\bullet$ ) comparées aux simulations avec <i>Batchsmolu</i> ( $-$ ). . . . .	220
4.2	Photographie de la zone de déferlement juste après l'embouchure du fleuve . . . . .	222
4.3	Évolution de la salinité de surface pour les différentes campagnes de prélèvements . . . . .	223
4.4	Diverses lois de vitesse de chute en fonction du diamètre des particules. . . . .	225
4.5	Volume de fluide homogène transporté à vitesse constante. . . . .	225
4.6	Évolution de la concentration corrigée en particules de 5 à 10, 10 à 50 et 50 à 100 $\mu m$ et de la salinité en fonction de la distance à la bouée Roustan dans un volume de fluide homogène. Comparaison aux mesures dans le panache en Avril 1998. . . . .	226
4.7	Hypothèse d'une alimentation du panache par "bouffées" de particules fines. . . . .	228
4.8	Concentration en particules de 2.5 $\mu m$ sous l'interface aux points de prélèvement A98ThA, A98ThB et A98ThC. . . . .	230
4.9	Résultats issus des travaux de Eisma [48]. Nombre total de cellules ( $\circ$ ) et nombre de cellules $> 10 \mu m$ ( $\bullet$ ) dans l'estuaire du Rhône en Février 1985. . . . .	231
4.10	Concentration en particules de 2 à 5 $\mu m$ de diamètre en fonction de la distance à la bouée Roustan mesurée en période de crue. Les droites en pointillé correspondent à la tendance d'augmentation en nombre total de cellules donné par Eisma [48] (cf. texte). . . . .	232
4.11	Variation des concentrations des différentes classes de taille entre -5 et -1.66 $km$ de la bouée Roustan sur le profil horizontal de 16 Mai 1997. . . . .	233
4.12	Quantité de particules primaires contenues dans les agrégats détruits moins la quantité de particules primaires contenues dans les agrégats formés. . . . .	234
5.1	Principe d'utilisation de <i>Batchsmolu</i> pour le transfert des MES dans le panache du Rhône. . . . .	238

5.2	Données issues de Naudin et col. 1997 [121] : Vitesse de surface pour deux trajectoires pour des débits d'environ 2200 (●) et 1800 $m^3.s^{-1}$ (○). . . . .	239
5.3	Distribution de tailles de particules dans l'eau du Rhône en Mai 1997. . . . .	240
5.4	Ajustement de la distribution de taille à l'équation 5.1, avec variation des paramètres $a$ et $b$ (cf. tableau 5.1). . . . .	241
5.5	Zones de vitesse de décantation prises en compte dans les simulations. . . . .	243
5.6	Salinité en fonction de la distance à la bouée Roustan pour les gammes de valeurs de $\delta$ compatibles avec les observations de terrain (○ et ●), le modèle numérique de Estournel et col. [51] (—) et les données de Naudin et col. [121] (+). . . . .	244
5.7	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.02 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-7}$ , $C = 10mg.l^{-1}$ et $d_f = 1.75$ . . . . .	245
5.8	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.02 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-7}$ et pour plusieurs dimensions fractales. . . . .	246
5.9	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.08 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-6}$ , $C = 10mg.l^{-1}$ et $d_f = 2$ . . . . .	247
5.10	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.08 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-6}$ , $C = 10mg.l^{-1}$ et $d_f = 2.25$ . . . . .	247
5.11	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.08 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-6}$ , $V_p = 20 cm.s^{-1}$ et $d_f = 2.25$ . . . . .	248
5.12	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.4 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-5}$ , $C = 1 g.l^{-1}$ et $d_f = 2.5$ . . . . .	248
5.13	Taille moyenne des agrégats en fonction de la distance à l'embouchure pour $\delta = 0.08 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-6}$ , $C = 10mg.l^{-1}$ et $d_f = 2$ . . . . .	249
5.14	Taille moyenne des agrégats à 15 km de l'embouchure pour $\alpha = 0.01 ml.l^{-1}.s^{-1}$ , $k_s = 10^{-7}$ et $d_f = 2.1$ sans pertes par décantation. . . . .	250
5.15	Fréquence de choc entre une particule de 3.5 $\mu m$ et les autres particules. . . . .	251
5.16	Évolution de la concentration en particules de 2 à 5 $\mu m$ pour différentes distributions de tailles initiales. . . . .	252
5.17	Distribution de taille à la bouée Roustan en surface (○) comparée aux distributions utilisées pour la figure 5.16 (- - -). . . . .	253
1.1	Photographie du pilote de mélange eau douce / eau salée. . . . .	265
1.2	Schéma du pilote de mélange eau douce / eau salée. . . . .	266
3.1	Mesure de la turbidité après agrégation et décantation en fonction de la force ionique pour $C=100 mg.l^{-1}$ (●) et $C=200 mg.l^{-1}$ (○). . . . .	272
3.2	Allures du profil de vitesse, du profil de densité et de la circulation des agrégats dans le bac <b>A</b> . . . . .	273
3.3	Évolution de la taille en fonction du temps à $Z_p = 10 cm$ , $R_i=35.6$ pour $X_p=50 cm$ (●) et $X_p=250 cm$ (○). . . . .	274
3.4	Évolution de la taille en fonction du temps à $Z_p = 10 cm$ , $R_i=5.2$ pour $X_p=50 cm$ (●) non tamisé et $X_p=250 cm$ tamisé (○). . . . .	275
3.5	Évolution de la taille en fonction du temps à $Z_p = 10 cm$ , $X_p=50 cm$ pour $R_i=5.2$ (○) et $R_i=35.6$ (●). . . . .	276

3.6	Évolution de la taille en fonction du temps à $Z_p = 10\text{ cm}$ , $X_p=250\text{ cm}$ pour $R_i=5.2$ (○) et $R_i=3.3$ (●) tamisé. . . . .	276
3.7	Évolution de la taille en fonction de $X_p$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour $R_i=35.6$ . . . . .	277
3.8	Évolution de la taille en fonction de $X_p$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour $R_i=17.1$ . . . . .	277
3.9	Évolution de la taille en fonction de $X_p$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour $R_i=5.2$ . . . . .	278
3.10	Évolution de la taille en fonction de $X_p$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ au début (○) et à la fin de l'expérience (●) pour $R_i=3.3$ . . . . .	278
3.11	Évolution de la taille en fonction de $Z_p$ pour $R_i=3.3, 5.2$ et $17.1$ . . . . .	279
4.1	Circulation dans les bac <b>A</b> et <b>E</b> . . . . .	281
4.2	décantation dans le bac <b>A</b> . . . . .	282
4.3	Évolution des distributions de tailles mesurées (○) et simulées (—) à $Z_p = 10\text{ cm}$ , $X_p=50\text{ cm}$ et $R_i=5.2$ en fonction du temps. Les valeurs de $D_{pic}$ expérimentales ( ) et simulées (●) sont figurées sur l'axe des abscisses. . . . .	284
4.4	Évolution schématique de $D/D_0$ en fonction de $t_i^*$ à pour différents $R_i$ . . . . .	286
4.5	Flux surfacique de particules décantées. . . . .	287
4.6	Évolution de $D/D_0$ en fonction de $t_i^*$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ pour différents $R_i$ en début d'expérience. . . . .	287
4.7	Évolution de $D/D_0$ en fonction de $t_i^*$ à $Z_p = 10\text{ cm}$ pour différents $R_i$ en fin d'expérience. . . . .	288
4.8	Valeur de $\phi_{ref.}/\phi_{vrai}$ pour les différents nombres de Richardson en début (○) et en fin (●) d'expérience. . . . .	289
B.1	Position des stations de mesures de la campagne d'Avril 1997 . . . . .	305
B.2	Débit moyen journalier du 7 au 13 Avril 1997 (Données CNR) . . . . .	305
B.3	Profil horizontal de surface . . . . .	306
B.4	Station 1: en aval d'Arles . . . . .	307
B.5	Profil 5: pK 314 . . . . .	308
B.6	Profil 6: pK 317 . . . . .	308
B.7	Profil 7: pK 318 . . . . .	309
B.8	Profil 8: pK 319.5 . . . . .	309
B.9	Profil 9: pK 320.5 . . . . .	310
B.10	Station 11: Port St Louis . . . . .	311
B.11	Profil 11: L'îles . . . . .	312
B.12	profil 12: La digue . . . . .	312
B.13	Station 13: Les Argilas . . . . .	313
B.14	Station 15: La Flèche . . . . .	314
B.15	Profil 16: Embouchure . . . . .	315
B.16	Profil 19: Embouchure . . . . .	315
B.17	Station 20: Bouée Roustan . . . . .	316
B.18	Position des stations de mesures de la campagne de Mai 1997 . . . . .	319
B.19	Débit moyen journalier du 12 au 18 Mai 1997 (Données CNR) . . . . .	320
B.20	Profil horizontal du Mercredi 14 Mai 1997 . . . . .	321

B.21 Profil horizontal du Vendredi 16 Mai 1997 . . . . .	322
B.22 Profil 5: Amont de l'Iles . . . . .	323
B.23 Station 6: Bas de l'Iles . . . . .	324
B.24 Profil 7: Bas de l'Iles . . . . .	325
B.25 Profil 8: La Pécherie . . . . .	325
B.26 Station 10: Aval de la Pécherie . . . . .	326
B.27 Profil 12: Entre la Pécherie et les Argilas . . . . .	326
B.28 Station 14: Les Argilas . . . . .	327
B.29 Station 15: Les Gabians . . . . .	328
B.30 Profil 16: Embouchure . . . . .	329
B.31 Profil 17: Embouchure . . . . .	329
B.32 Station 18: Vers Roustan . . . . .	330
B.33 Station 20: Bouée Roustan . . . . .	331
B.34 Position des stations de mesures de la campagne d'Avril 1998 . . . . .	334
B.35 Débit moyen journalier du 14 au 24 Avril 1998 (Données CNR) . . . . .	335
B.36 Profil horizontal du 15 Avril 1998 . . . . .	335
B.37 Profil horizontal du 22 Avril 1998 . . . . .	336
B.38 Profil 0 : Salinité à la bouée Roustan . . . . .	337
B.39 Station 1: La Flèche . . . . .	337
B.40 Station 2: 100m de Roustan . . . . .	338
B.41 Profil 3: Salinité et MES à l'embouchure . . . . .	338
B.42 Station 4: La Flèche . . . . .	339
B.43 Station 5: Bouée Roustan . . . . .	339
B.44 Station 6: Embouchure . . . . .	340
B.45 Station 7: Entre embouchure et Roustan . . . . .	340
B.46 Station 8: La Flèche . . . . .	341
B.47 Station 9: Entre embouchure et Roustan . . . . .	341
B.48 Station 10: pK315 (référence eau douce) . . . . .	342
B.49 Station 11: L'îles . . . . .	342
B.50 Station 12: $\frac{3}{4}$ Roustan . . . . .	343
B.51 Station 13: $\frac{1}{2}$ Roustan . . . . .	343
B.52 Station 14: $\frac{1}{4}$ Roustan . . . . .	344
B.53 Profil vertical A, près de la bouée Roustan . . . . .	345
B.54 Profil vertical B (cf. table B.3) . . . . .	346
B.55 Profil vertical C (cf. table B.3) . . . . .	347
B.56 Profil vertical D (cf. table B.3) . . . . .	348
B.57 Profil vertical E (cf. table B.3) . . . . .	349
B.58 Prélèvement de surface au point F (cf. table B.3) . . . . .	350
B.59 Prélèvement de surface au point G (cf. table B.3) . . . . .	350
B.60 Prélèvement de surface au point H (cf. table B.3) . . . . .	351
B.61 Prélèvement de surface au point I (cf. table B.3) . . . . .	351
B.62 Prélèvement de surface au point J (cf. table B.3) . . . . .	352
B.63 Prélèvement de surface au point K (cf. table B.3) . . . . .	352
B.64 Prélèvement de surface au point L (cf. table B.3) . . . . .	353
B.65 Prélèvement de surface au point Q (cf. table B.3) . . . . .	354
B.66 Prélèvement de surface au point R (cf. table B.3) . . . . .	354
B.67 Prélèvement de surface au point S (cf. table B.3) . . . . .	355

B.68 Prélèvement de surface au point T (cf. table B.3)	355
B.69 Prélèvement de surface au point U (cf. table B.3)	356
B.70 Prélèvement de surface au point V (cf. table B.3)	356
B.71 Prélèvement de surface au point M (cf. table B.3)	357
B.72 Prélèvement de surface au point N (cf. table B.3)	357
B.73 Prélèvement de surface au point O (cf. table B.3)	358
B.74 Prélèvement de surface au point P (cf. table B.3)	358



# Résumé



Dans le cadre du programme européen METROMED, on étudie le rôle de l'agrégation dans le transfert et le dépôt de la matière en suspension du Rhône.

De façon préliminaire, des méthodes nouvelles de mesure de la structure des agrégats sont développées. D'une part une technique utilisant la microscopie confocale et d'autre part une méthode nouvelle d'interprétation des intensités diffusées aux grands angles. Ces deux méthodes ont permis de mettre au point et de valider un nouveau modèle cinétique de l'agrégation. Ce modèle prend en compte les effets géométrique et hydrodynamique de la structure des agrégats et permet de tenir compte des effets de fragmentation et de restructuration. On montre que les nouveautés de ce modèle permettent d'améliorer nettement les ajustements aux données expérimentales.

On obtient pour la première fois une description de l'évolution des distributions de tailles tout au long de la zone de mélange du Rhône, depuis le chenal de la rivière jusqu'en bordure de panache. Si la complexité de l'estuaire du Rhône ne permet pas, de prime abord, de déterminer la part des phénomènes d'agrégation, l'utilisation du modèle cinétique en conjonction avec un modèle hydrodynamique du panache permet de lever certainement ambiguïtés sur les résultats. On montre ainsi, que dans les conditions observées, la faible réactivité des matières en suspension ainsi que la dilution rapide des eaux du Rhône empêche qu'il y ai une agrégation significative. Le développement de microorganismes dans le panache constitue sans doute plus que l'augmentation de la force ionique le moteur du piégeage de la matière en suspension.