



HAL
open science

Étude de l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils collectés sur médias fibreux

Benjamin Sutter

► **To cite this version:**

Benjamin Sutter. Étude de l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils collectés sur médias fibreux. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL067N . tel-01748734

HAL Id: tel-01748734

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748734v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Institut National de Recherche
et de Sécurité (INRS)**

Département Ingénierie des
Procédés
Rue du Morvan
CS 60027
F-54519 Vandoeuvre Cedex

**Institut National Polytechnique de
Lorraine**

2, Avenue de la Forêt de Haye
BP 3
F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy
Cedex

**Laboratoire des Sciences du
Génie Chimique (LSGC)**

UPR CNRS 6811
1, Rue Grandville
BP 20451
F-54001 Nancy Cedex

Ecole Doctorale RP²E

Ressources Procédés Produits Environnement

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'INPL

spécialité
Génie des Procédés et des Produits

**Etude de l'évaporation d'aérosols liquides
semi-volatils collectés sur médias fibreux**

par

Benjamin SUTTER

Soutenue publiquement : le 3 Novembre 2009, devant le jury composé de :

Présidente	Evelyne GEHIN	Professeur à l'Université Paris XII
Rapporteurs	Alain BERNIS Anne PERWUELZ	Professeur émérite à l'Université de Savoie Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix
Examineurs	Jean-Christophe APPERT-COLLIN Denis BEMER Alain GINESTET Noël MIDOUX Dominique THOMAS	Maître de Conférences à l'UHP, Nancy 1 Ingénieur d'étude à l'INRS Vandoeuvre Chargé d'études au CETIAT Professeur émérite à l'INPL Nancy Professeur à l'UHP, Nancy 1

Remerciements

L'environnement de recherche que constitue l'INRS a été l'un des atouts majeurs pour la réalisation de ces travaux. En effet, par nature, l'INRS regroupe en son sein des personnes de différentes spécialités, parfois très éloignées, ce qui lui permet d'appréhender des problèmes que d'autres centres de recherche ne sauraient résoudre. J'ai donc usé et très certainement abusé de cette pluridisciplinarité qui m'était offerte pour réaliser ces présents travaux de recherche. Les résultats présentés dans ce tapuscrit sont donc le fruit d'une coopération de nombreuses personnes de l'INRS dont les noms ne pourront tenir sur cette page. Je souhaite donc en premier lieu remercier le personnel de l'INRS, tant scientifique et technique que de gestion, pour m'avoir accompagné pendant cette formidable aventure.

Parmi ces personnes, je souhaite remercier le laboratoire PROCEP, qui m'a accueilli à bras ouverts et qui n'a pas hésité à mettre à ma disposition tout le matériel dont j'ai eu besoin.

Je ne peux pas clore mes remerciements au personnel de l'INRS sans écrire quelques lignes en hommage à Denis Bémer, qui a été mon maître à penser pendant ces trois années. Nos nombreuses discussions scientifico-politico-sociétales ont été de façon incontestable un régal pour mes neurones. A son contact, j'ai pu sans cesse faire évoluer ma façon de penser et mon savoir-faire, ce qui a, à mon sens, une valeur toute particulière. C'est donc un merci lourd de sens que j'adresse à Denis.

Si l'INRS est la mère de cette étude, le groupe Sisyphe du LSGC en est incontestablement le père. Les conseils avisés de mon directeur de thèse, Dominique Thomas du LSGC, ont été précieux pour prendre du recul par rapport à ces travaux et ne pas s'égarer dans le fourmillement des expérimentations. De même, le travail d'orfèvrerie qu'a réalisé Jean-Christophe Appert-Collin à chaque correction de rapports, communications et publications, a constitué un catalyseur puissant m'ayant permis d'améliorer en permanence mes capacités à communiquer. Pour cela, un très grand merci à eux deux.

Ma reconnaissance va aussi au professeur Noël Midoux pour le travail très important de modélisation des phénomènes observés qu'il a réalisé pendant cette étude. Par ailleurs, chacun de nos échanges a été riche, formateur et passionnant. Le professeur Midoux est l'une des personnes scientifiques les plus motivantes que j'ai eu l'occasion de rencontrer et qui alimentent ma passion de la science. Merci pour tout.

Je ne peux terminer cette page sans remercier très chaleureusement le professeur Alain Bernis qui est pour moi un exemple professionnel et humain que je m'efforcerai de suivre. Je n'aurais pu réaliser cette thèse sans ses relations particulières avec l'INRS.

Enfin, je remercie les membres du jury de cette thèse pour avoir accepté d'évaluer ces présents travaux et pour les échanges toujours enrichissants que nous avons eu lors de la soutenance.

Pendant ces trois ans, le soutien de ma famille, de mes amis et de ma lili, a été sans condition. C'est donc avec ce dernier grand merci que je fais place à la science...

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	9
PARTIE I Approche Globale	13
Nomenclature.....	14
Introduction	19
Chapitre I Etat de l'art.....	21
I. Evaporation : définitions.....	22
I.1. Système fermé : équilibre liquide – vapeur	22
I.2. Système ouvert : recherche de l'équilibre	25
I.3. Cas des fortes volatilités	27
II. Evaporation : application à une sphère	28
II.1. Théories	28
II.2. Corrections	30
II.3. Discussion et Bilan.....	38
III. Evaporation d'un aérosol collecté sur filtre	40
III.1. Mise en évidence	40
III.2. Modélisation	43
Chapitre II Matériels & Méthodes.....	49
I. Objectifs et principes généraux	50
II. Génération d'aérosol et colmatage de filtre.....	51
II.1. Génération	51
II.2. Dépôt sur filtre.....	54
II.3. Caractéristiques des aérosols modèles.....	58
II.4. Caractéristiques des filtres utilisés	59
III. Evaporation et quantification des vapeurs à l'aval du filtre.....	60
III.1. Système d'évaporation	60
III.2. Technique analytique.....	62

Chapitre III Résultats.....	73
I. Aérosols de composés purs.....	74
I.1. Tendances générales.....	74
I.2. Elaboration du modèle semi-empirique.....	76
I.3. Exploitation des modèles semi-empiriques.....	82
I.4. Bilan des observations.....	89
II. Aérosols multicomposés et polydispersés.....	90
II.1. Aérosols « binaires ».....	90
II.2. Aérosols « ternaires ».....	95
Conclusion de l'approche globale.....	99
 PARTIE II Approche Microscopique.....	 101
Nomenclature.....	102
Introduction.....	105
 Chapitre I Etat de l'art.....	 107
I. Définitions générales et observations.....	108
II. Les films uniformes.....	111
II.1. Expérimentations issues de la littérature.....	111
II.2. Stabilité théorique des films.....	114
III. Calcul de profils de gouttes onduloïdes.....	118
III.1. Cas général.....	118
III.2. Cas d'un mouillage total.....	120
 Chapitre II Matériels & Méthode.....	 123
I. Objectifs et principe général.....	124
II. Déposition et évaporation de l'aérosol.....	124
II.1. Génération et collection.....	124
II.2. Composés chimiques et filtres testés.....	125
II.3. Système d'évaporation pour microscope optique.....	126
III. Observations microscopiques.....	127
III.1. Matériels.....	127
III.2. Acquisition d'images.....	128
III.3. Post-traitement des acquisitions vidéo.....	129
III.4. Calibrage distances – temps et estimation des incertitudes.....	131

Chapitre III Résultats	135
I. Observations globales	136
II. Applicabilité du modèle de Carroll	137
III. Corrélation des dimensions géométriques des gouttes	139
III.1. Longueur des gouttes sur les fibres	139
III.2. Angle de contact	141
III.3. Volume des gouttes	142
IV. Cinétique d'évaporation des gouttes	146
IV.1. Suivi du volume au cours du temps	146
IV.2. Etude qualitative des paramètres influençant \dot{V}_g	148
Conclusion de l'approche microscopique	153
 Conclusion Générale et Perspectives	 155
 Références Bibliographiques	 159
 Annexes	 165
Annexe A Caractéristiques physico-chimiques des composés chimiques utilisés.....	166
Annexe B Températures d'ébullition et Pression de vapeur de différents composés à 20°C	168
Annexe C Paramétrage du chromatographe Varian 3900 pour l'analyse des phtalates et des alcanes	169
Annexe D Données brutes des essais d'évaporation retenus pour la modélisation semi-empirique de l'approche globale	170
Annexe E Résultats détaillés des modélisations semi-empiriques réalisées sur les essais d'évaporation retenus lors de l'approche globale	176
Annexe F Résultats détaillés des observations de gouttes sur fibres.....	178

Introduction générale

La santé des salariés est en partie tributaire de la qualité de l'air qu'ils respirent sur leur lieu de travail. L'identification, la quantification et l'élimination des polluants atmosphériques présents sous forme gazeuse et particulaire dans l'air respiré sont donc indispensables pour une démarche efficace de limitation de l'exposition.

Nombreuses sont les activités produisant des aérosols contenant des particules susceptibles de s'évaporer.

Prenons pour premier exemple le cas des traitements à base de pesticides utilisés pour une grande part dans le secteur agricole, mais aussi dans d'autres secteurs avec des opérations telles que les traitements de voirie, des lignes SNCF, etc. Les composés actifs utilisés sont solubilisés dans de l'eau et des solvants puis nébulisés sous la forme d'un aérosol liquide qui doit se déposer sur les plantes à traiter. Or, seulement 30 % de l'aérosol généré est effectivement collecté sur les surfaces à traiter. Le reste est dispersé dans l'environnement par les vents et l'aérosol peut alors pénétrer dans le système de ventilation de la cabine de l'agriculteur et l'exposer à des composés nocifs voire toxiques. Pendant le transport aérien, les gouttelettes générées initialement s'évaporent. La granulométrie se déplace donc vers des diamètres plus fins jusqu'à l'entrée de l'aérosol dans le système de ventilation des cabines. Les systèmes de ventilation doivent donc contenir un filtre de haute efficacité pour arrêter les fines particules, mais aussi un lit d'adsorbant (charbon actif) permettant d'arrêter les vapeurs des composés volatils produites pendant le transport et la filtration. Il est donc légitime de s'interroger sur la durée de vie du lit adsorbant sachant que la quantité de vapeur pénétrant dans le lit d'adsorbant est inconnue.

L'évaporation d'aérosol déposé dans les systèmes de filtration pose aussi de nombreux problèmes dans les industries travaillant le verre, le plastique ou des pièces métalliques (liste non exhaustive). Dans le cas du travail de métaux, les huiles de coupe sont largement utilisées pour faciliter les opérations de tournage, taraudage, déformation, etc. Pendant ces opérations, la température au point de contact entre l'outil et la pièce métallique peut atteindre quelques centaines de degrés volatilissant ainsi une grande quantité d'huile dans l'atmosphère qui se recondense quasi-instantanément au contact de l'air environnant beaucoup plus froid. Un aérosol est donc créé par ce processus auquel s'ajoutent des gouttes d'huile produites par projection lorsque les pièces travaillées ont une vitesse de rotation élevée. Généralement, les pièces et les outils en fonctionnement sont capotés et l'air contaminé est aspiré puis conduit jusqu'à un système de filtration. Les filtres jouent alors leur rôle d'abattement de la concentration particulaire de l'aérosol traité, mais ne traitent pas les vapeurs produites par la source. De plus, il a été constaté que lorsque les systèmes de filtration sont mis en fonctionnement alors que les opérations de transformation ne sont pas en action, des vapeurs sont quantifiables à l'aval des filtres du fait de l'évaporation des huiles collectées préalablement sur les filtres. Les salariés sont ainsi exposés aux vapeurs pendant la transformation des pièces mais aussi pendant les temps de pause de production.

Cette situation est aussi observable pour les appareils de protection respiratoire individuels qui sont réutilisés et qui ont été préalablement contaminés par un aérosol semi-volatile. Mais aucune méthode ne permet de quantifier la capacité de l'aérosol collecté à s'évaporer et donc d'évaluer les risques liés à l'exposition aux vapeurs des salariés.

Quant à l'évaluation de l'exposition des salariés sur leur lieu de travail, les méthodes normalisées préconisent l'utilisation de filtre à fibres très haute efficacité pour collecter la phase particulaire des aérosols. La quantification de la phase vapeur n'est donc pas réalisée. Ayant constaté l'évaporation des aérosols tels que les huiles de coupe lorsqu'ils sont collectés sur des filtres, il existe donc un artéfact non négligeable sur les mesures de concentration particulaire qui n'est pour l'heure pas quantifiable.

L'étude de l'évaporation d'aérosols liquides collectés sur des filtres à fibres est donc d'un grand intérêt pour la prévention des risques dans le milieu du travail ainsi que pour l'évaluation des niveaux d'exposition des salariés à ces aérosols. La compréhension des phénomènes physiques d'évaporation de gouttes collectées sur des fibres est une étape clef pour pouvoir développer des modèles théoriques prédictifs des pertes par évaporation. Cependant, contrairement à la littérature, il nous semble que la complexité de la structure des filtres à fibres ainsi que le dépôt des gouttes sur les fibres rend vaine toute tentative de modélisation basée sur des hypothèses microscopiques (diamètre des gouttes déposées, surface développée, etc).

Notre stratégie d'étude est donc, dans un premier temps, de considérer le phénomène d'évaporation de gouttes collectées sur filtre de façon globale. Le suivi de la cinétique d'évaporation est alors réalisé en moyenne avec l'analyse au cours du temps de la concentration en vapeur à l'aval des filtres préalablement colmatés, en fonction de différents paramètres dont la granulométrie et la charge initiale d'aérosol collecté sur les filtres. Les résultats de cette approche globale sont riches en enseignement mais vont à l'encontre des modèles de la littérature développés jusqu'à maintenant. Même si l'approche globale nous permet de montrer une divergence du comportement de l'évaporation par rapport à la théorie, elle ne permet pas pour autant d'en identifier la cause. Nous nous sommes donc orientés, dans un second temps, vers l'étude de l'évaporation à l'échelle microscopique pour tenter de comprendre et d'expliquer les phénomènes mis en jeu dans l'évaporation de gouttes collectées sur des fibres.

Ces deux phases de l'étude sont retranscrites dans ce tapuscrit en deux parties principales intitulées « Approche globale » et « Approche microscopique », reflétant la démarche de recherche mise en œuvre pendant ces trois années de thèse. Chaque partie contient un développement théorique permettant au lecteur de comprendre les éléments-clefs mis en jeu lors de l'évaporation de liquide et de gouttes déposées sur des fibres, un exposé des matériels et méthodes mis en œuvre pour le suivi de l'évaporation de manière globale et microscopique, ainsi que la présentation et la discussion des résultats. Enfin, une conclusion générale permet de dresser le bilan des connaissances principales générées lors de cette étude et de présenter les orientations possibles à l'issue de ce travail.

PARTIE I

Approche Globale

Nomenclature

Lettres latines - Majuscules

$A_{C_{17}}$	Aire de pic de l'étalon interne C_{17}	$(\mu\text{V}\cdot\text{min}^{-1})$
A_f	Surface transversale du filtre offerte à l'air	(m^2)
$A_{p,i}$	Aire de pic du composé i contenu dans le prélèvement p	$(\mu\text{V}\cdot\text{min}^{-1})$
A_s	Surface évaporante d'une sphère	(m^2)
C_N	Concentration numérique particulaire d'un aérosol.....	(m^{-3})
C_{NaCl}	Concentration en NaCl de la solution saline utilisée par le MAG 3000	$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
D	Coefficient de diffusion	$(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
DAMM	Diamètre aérodynamique médian en masse.....	(m)
E_s	Energie de surface.....	(J)
G	Energie libre de Gibbs	(J)
H	Enthalpie molaire	$(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
J	Flux de vapeur surfacique.....	$(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$
K	Perméabilité des filtres $K = \eta v L / \Delta P$	(m^2)
K_e	Constante de proportionnalité.....	$(\text{N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{C}^{-2})$
K_D	Coefficient de désorption.....	$(-)$
Kn	Nombre de Knudsen $\text{Kn} = 2\lambda_m / dp$	$(-)$
L	Epaisseur totale de filtre	(m)
L_D	Limite de détection	(μg)
L_Q	Limite de quantification.....	(μg)
L_v	Chaleur latente d'évaporation.....	$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$
M	Masse molaire	$(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
$M_a(t)$	Masse d'aérosol restante sur le filtre au temps t	(mg)
M_{AB}	Masse molaire moyenne de deux composés $M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$	$(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
M_{ev}	Masse totale d'aérosol évaporée au temps t	(g)
M_r	Masse totale réduite d'aérosol évaporée $M_r(t) = M_{ev}(t)/M_w$...	$(-)$
M_w	Masse totale d'aérosol déposée sur le filtre et mesurée par méthode gravimétrique	(g)
N	Nombre de constituants dans un mélange	$(-)$
	Nombre de particules	$(-)$
\mathcal{N}_a	Nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_a \approx 6,022\cdot 10^{23}$	(mol^{-1})
P	Pression totale	(Pa)
P_0	Pression totale à l'amont d'un filtre.....	(Pa)
P_e	Nombre de Peclet.....	$(-)$
P_e	Pression de vapeur saturante corrigée par l'effet électrique	(Pa)
P_k	Pression de vapeur saturante corrigée par l'effet Kelvin.....	(Pa)
$P_{k,e}$	Pression de vapeur saturante corrigée par l'effet Kelvin et l'effet électrique	(Pa)
P_v	Pression partielle de vapeur	(Pa)

P_{vs}	Pression de vapeur saturante.....	(Pa)
$P_{v,g}$	Pression partielle de vapeur à la surface d'une goutte.....	(Pa)
$P_{v,\infty}$	Pression partielle de vapeur dans l'environnement lointain d'une goutte	(Pa)
ΔP	Perte de charge totale d'un filtre.....	(Pa)
Q	Débit volumique à une profondeur z du filtre.....	($m^3 \cdot s^{-1}$)
$Q_{by-pass 1}$	Débit volumique du by-pass 1 dans le MAG 3000.....	(Graduation)
$Q_{by-pass 2}$	Débit volumique du by-pass 2 dans le MAG 3000.....	(Graduation)
$Q_{dilution}$	Débit volumique de dilution utilisé dans le système b de génération d'aérosol et colmatage de filtre.....	($m^3 \cdot s^{-1}$)
Q_0, Q_f	Débit volumique à l'amont du filtre	($m^3 \cdot s^{-1}$)
$Q_{MAG,év}$	Débit volumique entrant dans l'évaporateur du MAG 3000	(Graduation)
$Q_{MAG,tot}$	Débit volumique total alimentant le MAG 3000	(Graduation)
Q_p	Débit volumique de prélèvement de vapeur	($m^3 \cdot s^{-1}$)
R	Rayon d'une goutte sphérique	(m)
\mathfrak{R}	Constante des gaz parfaits.....	($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds de particule.....	(-)
R_A	Vitesse d'évaporation au temps t_1 issue de l'optimisation du modèle A	($mg \cdot min^{-1}$)
$R_{max,A}$	Vitesse d'évaporation maximale issue de l'optimisation du modèle A	($mg \cdot min^{-1}$)
$R_{max,exp}$	Vitesse d'évaporation maximale expérimentale $R_{max,exp} = c_{max} Q_f$	($mg \cdot min^{-1}$)
$R_{max,theo}$	Vitesse d'évaporation maximale théorique $R_{max,theo} = c_{sat} Q_f$	($mg \cdot min^{-1}$)
S	Concentration réduite $S = c/c_s$	(-)
Sc	Nombre de Schmidt	(-)
Sh	Nombre de Sherwood	(-)
T	Température absolue.....	(K)
T_0	Température absolue de la surface d'une particule	(K)
T_i	Température initiale du filtre	(°C)
T_f	Température finale du filtre	(°C)
$T_{MAG,év}$	Température de l'évaporateur du MAG 3000.....	(°C)
$T_{MAG,réch}$	Température du réchauffeur du Mag 3000	(°C)
T_∞	Température absolue dans l'environnement d'une particule.....	(K)
V	Volume molaire	($m^3 \cdot mol^{-1}$)
V_p	Volume d'air prélevé pendant un prélèvement p	(m^3)
X_l	Fraction de masse évaporée à la transition entre les régimes d'évaporation de plateau et de décroissance à t_1	(-)

Lettres latines - Minuscules

c	Concentration en vapeur	(g.m^{-3})
c_0	Concentration en vapeur à la surface d'une particule	(g.m^{-3})
c_f	Concentration totale en vapeur dans le filtre	(g.m^{-3})
c_{\max}	Concentration maximale en vapeur atteinte à l'aval d'un filtre..	(g.m^{-3})
c_r	Concentration réduite en vapeur à l'aval d'un filtre $c_r = c/c_{\text{sat}}$.	(-)
c_{sat}	Concentration en vapeur saturante	(g.m^{-3})
c_{∞}	Concentration en vapeur dans l'environnement lointain d'une particule	(g.m^{-3})
d_f	Diamètre d'une fibre	(m)
$d_{f,Davies}$	Diamètre d'une fibre déterminé à partir du modèle de Davies...	(m)
dp	Diamètre de particule	(m)
dp'	Diamètre de particule réduit $dp' = dp/dp_0$	(-)
dp_0	Diamètre de particule initial avant évaporation	(m)
e	Charge élémentaire $e = 1,6.10^{-19}$ C	(C)
f_F	Facteur de correction de Fuchs	(-)
f_g	Facteur de correction de l'interaction goutte-fibre	(-)
f_K	Facteur de correction – effet Kelvin	(-)
g	Force totale appliquée par unité de masse	$(\text{m.s}^{-2}.\text{kg}^{-1})$
j	Flux massique de vapeur.....	(g.s^{-1})
k	Coefficient cinétique d'évaporation.....	(min^{-1})
k_B	Constante de Boltzman $\approx 1,3806.10^{-23}$	(J.K^{-1})
k_g	Conductivité thermique d'un gaz.....	$(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
m	Masse d'une particule	(g)
m_0	Masse d'aérosol présente sur un filtre	(g)
\dot{m}_e	Masse initiale d'aérosol collectée sur un filtre	(g)
\dot{m}_e	Flux de vapeur issu d'une tranche dz de filtre	$(\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$m_{ev,p}$	Masse d'aérosol évaporée pendant le prélèvement p	(g)
m_m	Masse moléculaire	(g)
m_p	Masse de vapeur adsorbée pendant un prélèvement p	(g)
n	Concentration en nombre de molécules de vapeur	(m^{-3})
n_z	Flux net de molécules de vapeur condensant sur la surface d'une particule	(s^{-1})
r	Rayon d'une sphère virtuelle (variable).....	(m)
p	Numéro d'un prélèvement	(-)
t	Temps.....	(s)
t'	Temps réduit $t' = (Q_0 t)/(A_f L (1 - \alpha))$	(-)
t_0	Temps de colmatage d'un filtre	(s)
t_1	Temps au bout duquel la transition entre le régime de plateau et de décroissance se produit	(min)
t_{dc}	Temps entre la déconnexion et la connexion des tubes de prélèvement.....	(s)

t_p	Temps de prélèvement des vapeurs	(s)
v	Vitesse relative entre un gaz et une particule	(m.s ⁻¹)
\bar{v}_m	Vitesse moléculaire moyenne	(m.s ⁻¹)
x	Fraction molaire dans le liquide.....	(-)
y	Fraction molaire dans le gaz	(-)
z	Nombre de molécules gazeuses frappant une surface par unité de temps	(m ⁻² .s ⁻¹)
	Profondeur d'un filtre (variable).....	(m)
z'	Epaisseur réduite $z' = z/L$	(-)
z_c	Nombre de molécules gazeuses condensées par unité de surface et de temps.....	(m ⁻² .s ⁻¹)
z_e	Nombre de molécules gazeuses quittant la surface d'une particule par unité de temps	(m ⁻² .s ⁻¹)

Lettres Grecques

α	Compacité du filtre	(-)
α_c	Fraction de molécules de vapeur condensant sur la surface d'une particule	(-)
γ	Coefficient d'activité	(-)
δ	Perte de charge réduite $\delta = \Delta P/P_0$	(-)
δt	Décalage d'origine du modèle semi-empirique A	(min)
Δ	Epaisseur de la zone de transfert de masse contrôlée par la théorie cinétique des gaz.....	(m)
ε_a	Erreur absolue entre la masse d'aérosol totale dosée par la méthode analytique et la masse déterminée par gravimétrie	(-)
ε_r	Constante diélectrique d'un liquide	(-)
ε_r	Erreur relative entre la masse d'aérosol totale dosée par la méthode analytique et la masse déterminée par gravimétrie	(-)
ζ	Temps d'évaporation normé $\zeta = t/M_w$	(min.mg ⁻¹)
η	Viscosité dynamique d'un gaz.....	(Pa.s)
η_s	Efficacité unitaire de collecte d'une fibre.....	(-)
λ_m	Libre parcours moyen	(m)
ξ	$= \frac{4\eta_s \alpha L}{\pi d_f (1-\alpha)}$	(-)
ρ	Masse volumique d'un gaz binaire $\rho = (PM_{AB})/(\mathfrak{R}T)$	(g.m ⁻³)
ρ_l	Masse volumique d'un liquide.....	(g.m ⁻³)
σ	Tension de surface	(N.m ⁻¹)
σ_g	Ecart-type géométrique de la granulométrie de l'aérosol.....	(-)

Σ	Somme des volumes de diffusion atomique	(-)
τ_1	Constante de temps du modèle semi-empirique <i>A</i> ; caractérise la mise en régime de l'évaporation	(min)
τ'_1	Constante de temps du modèle semi-empirique <i>B</i> ; caractérise la mise en régime de l'évaporation	(min)
τ_2	Constante de temps du modèle semi-empirique <i>B</i> ; caractérise la cinétique d'évaporation.....	(min)
τ_T	Constante de temps caractérisant l'équilibre thermique du filtre	(min)
Φ_T	Flux thermique	(J.s ⁻¹)
Φ	Flux de vapeur	(g.m ⁻³)
Φ_c	Flux de vapeur obtenu par convection.....	(g.m ⁻³)
Φ_D	Flux de vapeur obtenu par diffusion	(g.m ⁻³)
Φ_{teg}	Flux de vapeur obtenu selon la théorie cinétique des gaz.....	(g.m ⁻³)
Ω	Surface unitaire évaporante	(m ⁻²)

Introduction

Les premières études menées sur l'évaporation d'aérosols collectés sur filtre ont été réalisées à partir des années 80, dans le domaine environnemental. La communauté scientifique a alors constaté que les mesures des concentrations en polluants atmosphériques particulaires, notamment hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et nitrate d'ammonium, possédaient un artéfact de mesure non négligeable, lié à l'évaporation des particules collectées (Colovos *et al.*, 1977; Smith *et al.*, 1978; Dunwoody, 1986; Witz *et al.*, 1990; Furuuchi *et al.*, 2001).

Ce n'est que plus tardivement que les hygiénistes du travail ont mis en évidence un tel artéfact notamment lors de la filtration de brouillards d'huile de coupe (Menichini, 1986; McAneny *et al.*, 1995; Cooper *et al.*, 1998; Raynor *et al.*, 1999; Riss *et al.*, 1999; Volckens *et al.*, 1999; Simpson *et al.*, 2000; Lafontaine *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2003; Simpson *et al.*, 2003). D'autres produits sont susceptibles de s'évaporer tels que les principes actifs des pesticides (molécules souvent aromatiques et semi-volatiles) (Thorpe *et al.*, 2003), et par extension, tous les composés semi-volatils pouvant présenter un risque sanitaire.

Toutes ces études ont utilisé la mesure de la concentration en vapeur à l'aval des filtres colmatés ou la mesure de la masse du filtre colmaté au cours du temps pour identifier les phénomènes d'évaporation. Ces méthodes sont donc des approches globales où les caractéristiques microscopiques des particules collectées ne sont pas étudiées. En effet, nous allons voir par la suite que les gouttes déposées sont soumises à des quantités d'interactions qui les déforment plus ou moins fortement. Il semble donc évident que l'approche globale du problème d'évaporation est justifiée, et que les phénomènes d'évaporation d'un aérosol collecté doivent être considérés en moyenne.

Cependant, la littérature n'apporte que peu de données expérimentales permettant de développer des modèles prédictifs de l'évaporation d'aérosols collectés. Malgré ce manque de données, deux auteurs, Raynor *et al.*, 1999 et Furuuchi *et al.*, 2001 ont tenté de modéliser le comportement d'un aérosol collecté en se basant sur des hypothèses microscopiques. Or, nous verrons que ces hypothèses ne semblent *a priori* pas justifiées.

L'objectif de cette partie est donc de fournir des données expérimentales d'évaporation d'aérosols modèles permettant ou non de valider les modèles théoriques présentés par la littérature.

Parce que les phénomènes d'évaporation sont ubiquistes dans la vie courante, de nombreuses idées reçues peuvent nous induire en erreur quant aux paramètres clés régissant l'évaporation de composés semi-volatils. Nous proposons donc dans un premier chapitre, d'effectuer un état de l'art des phénomènes d'évaporation liés aux composés semi-volatils nous permettant de comprendre les modèles d'évaporation développés dans la littérature.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons les matériels et les méthodes qui nous ont permis d'obtenir les données expérimentales de cette approche globale et dans un troisième chapitre, nous tenterons d'identifier les paramètres clés contrôlant l'évaporation d'aérosols collectés à l'aide de modèles semi-empiriques spécialement développés.

Chapitre I

Etat de l'art

I. Evaporation : définitions

I.1. Système fermé : équilibre liquide – vapeur

Depuis la création de la thermodynamique par Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), les équilibres thermodynamiques ont été largement étudiés. Ce chapitre développera de manière très concise les connaissances nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans l'évaporation de liquides. De nombreux livres synthétisent d'ores et déjà les connaissances sur le sujet. Le lecteur peut s'orienter, pour plus de détails, vers des ouvrages tels que : « The Properties of gases and Liquids » de Poling *et al.*, 2001, ou « CRC Handbook of Chemistry and Physics » de Lide, 2008 (liste non exhaustive).

I.1.1. Composés Purs

Dans un système fermé indéformable et adiabatique, un liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur lorsque la température, la pression et le potentiel chimique de chaque phase sont égaux. L'équilibre entre les phases est alors décrit par l'équation de Clapeyron (cité dans Poling *et al.*, 2001) :

$$\frac{dP_{vs}}{dT} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}}{T \Delta V_{l \rightarrow v}} \quad (\text{I-1})$$

avec ΔH la variation d'enthalpie et ΔV la variation du volume molaire induite par le changement de phase liquide – vapeur.

La relation entre la pression de vapeur saturante P_{vs} et la température T peut être établie expérimentalement avec la construction du diagramme $P_{vs} = f(T)$ (Figure I-1) où l'équation de Clapeyron représente la pente. La courbe prend fin au « point critique » où il n'est plus possible de différencier les phases.

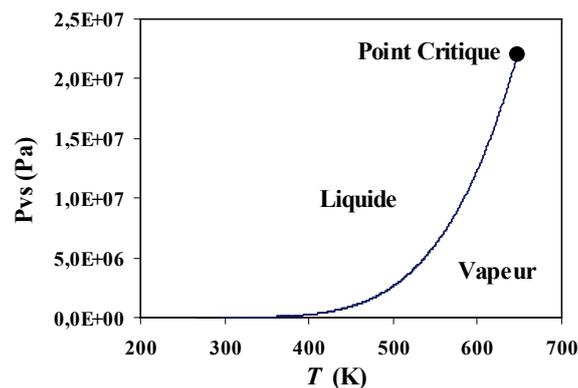


Figure I-1 : Diagramme $P_{vs} = f(T)$ de l'eau pure.

L'établissement complet du diagramme de chaque composé est fastidieux. La littérature fournit une très grande quantité de données expérimentales mais seulement sur des domaines limités de la courbe. Il est donc nécessaire d'interpoler ou d'extrapoler les données pour déterminer les valeurs du couple $P_{vs} - T$. L'équation proposée par Antoine en 1888 est une régression des plus couramment utilisée pour calculer le couple $P_{vs} - T$:

$$\log_{10} P_{vs} = A - \frac{B}{T + C - 273,15} \quad (\text{I-2})$$

Les coefficients A , B et C sont déterminés par l'expérimentation. La littérature recueille une base de données conséquente sur la valeur de ces coefficients pour nombre de composés. D'autres équations de corrélation ont été développées plus récemment (Poling *et al.*, 2001), mais ne seront pas abordées. L'informatisation des bases de données a produit des logiciels commerciaux plus rapides à utiliser. Lors de ces présents travaux, le logiciel Component Plus version 3.8.0.1 édité par la société ProSim SA a été utilisé. Il calcule la pression de vapeur saturante d'après l'équation suivante :

$$P_{vs} = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right)} \quad (\text{I-3})$$

Les coefficients A , B , C , D et E , de tous les composés utilisés pendant cette étude sont donnés en Annexe A, p166.

La loi des gaz parfaits permet de convertir rapidement la pression de vapeur en concentration et vice versa par :

$$c = \frac{P_v M_v}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{I-4})$$

avec c la concentration en vapeur (g.m^{-3}), P_v la pression partielle en vapeur (Pa) et M_v la masse molaire de la vapeur (g.mol^{-1}).

Dans la suite de ce manuscrit, la pression de vapeur et la concentration seront utilisées indifféremment.

La définition de la pression de vapeur étant établie, nous pouvons à présent différencier les composés volatils des composés semi-volatils. La directive 2004/42/CE du parlement européen et du conseil du 21 avril 2004 définit un composé volatil comme étant un composé dont le point d'ébullition, mesuré à pression standard (101325 Pa), est inférieur ou égal à 250°C. Pour autant, il n'existe pas de définition officielle de ce qu'est un composé semi-volatil. Mais, par extension, un composé semi-volatil peut être défini comme étant un composé dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C. Cette définition peut être reformulée en termes de pression de vapeur. En effet, il semble globalement qu'un composé dont le point d'ébullition est de 250°C possède une pression de vapeur environ égale à 1 Pa à une température égale à 20°C (Annexe B, p168).

I.1.2. Mélanges de composés

Considérons à présent le même système clos qu'au paragraphe précédent, à la différence près que le système contient plusieurs composés de natures chimiques différentes.

La pression totale obtenue à l'équilibre thermodynamique dans le système est alors égale à la somme des pressions de vapeur de chaque constituant. Le moyen le plus rapide d'estimer la pression de vapeur de chaque composé est d'appliquer la loi de Raoult suivante :

$$P_{v,i} = \gamma_{i,l} x_{i,l} P_{vs,i} \quad (\text{I-5})$$

avec $P_{v,i}$ la pression partielle du composé i , $\gamma_{i,l}$ le coefficient d'activité et $x_{i,l}$ la fraction molaire du composé i dans le liquide, et $P_{vs,i}$ la pression de vapeur saturante du composé i .

La détermination du coefficient d'activité γ de chaque composé du mélange est donc indispensable pour déterminer de façon précise leur pression de vapeur à l'équilibre. Le calcul de ce coefficient est encore aujourd'hui sujet à de nombreuses recherches tant les interactions entre les molécules peuvent être complexes. Cependant, certaines méthodes de calcul du coefficient d'activité disponibles dans la littérature peuvent être utilisées mais uniquement dans leur domaine d'application. Elles sont classées en fonction de leur principe de calcul dans le Tableau I-1 (liste non exhaustive).

Tableau I-1 : Synthèse des différents modèles et leur utilisation, pour l'estimation des coefficients d'activité de chaque constituant d'un mélange liquide (Poling *et al.*, 2001).

Principe	Nom de modèles	Conditions d'utilisation
Equation de Gibbs-Duhem + Energie de Gibbs	<ul style="list-style-type: none"> • Margules à 2, 3 ou 4 paramètres • Van Laar • Wilson • NRTL (Non-Random Two Liquid) • UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) 	Coefficients d'activité connus d'après quelques points expérimentaux. Faibles pressions $\leq 5.10^5$ Pa.
Interactions de van der Waals et van Laar entre composés.	<ul style="list-style-type: none"> • Regular Solution Theory 	Enthalpies de vaporisation et volumes molaires des constituants connus. Faibles pressions.
Contribution de chaque groupe chimique des composés	<ul style="list-style-type: none"> • ASOG (Analytical Solution Of Groups) • UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) 	Lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible. Faibles pressions.
Equation d'état (Equation of State (EoS))	<ul style="list-style-type: none"> • Redlich-Kwong-Soave cubic EoS • Peng-Robinson cubic EoS • LKP non analytic EoS (Lee-Kesler-Plöcher) • BWRS non analytic EoS (Benedict-Webb-Rubin-Starling) 	Hautes pressions $> 5.10^5$ Pa.

Le lecteur est invité à consulter la référence Poling *et al.*, 2001, pour le détail de ces modèles.

Là encore, des logiciels commerciaux ont été développés pour faciliter le calcul. Pour cette étude, le modèle UNIFAC mis en œuvre par le logiciel Simulis® de la société ProSim SA a été utilisé pour le calcul des pressions de vapeurs des mélanges.

Dans les rares cas où les natures chimiques des composés sont suffisamment proches pour produire un mélange dit « idéal », le coefficient d'activité de tous les composés est alors égal à l'unité, ce qui signifie que les interactions entre les différents types de molécules (répulsion, attraction, forces de van der Waals) ne modifient pas leur comportement par rapport à leur état pur. Le calcul de la loi de Raoult est alors grandement simplifié.

I.2. Système ouvert : recherche de l'équilibre

I.2.1. Première loi de Fick

Lorsque les systèmes précités sont ouverts sur un environnement suffisamment grand pour être considéré comme infini, il y a une recherche permanente d'un équilibre entre les phases liquide et vapeur. Du fait du déséquilibre entre les concentrations en vapeurs à la surface du liquide et dans l'environnement lointain, celles-ci vont diffuser du point le plus concentré vers le point le moins concentré. Le flux de vapeur J ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) traversant une surface virtuelle unitaire est calculé par la première loi de Fick (Hinds, 1999) (Figure I-2) :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{I-6})$$

où D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et dc/dx le gradient de concentration en vapeur (g.m^{-4}).

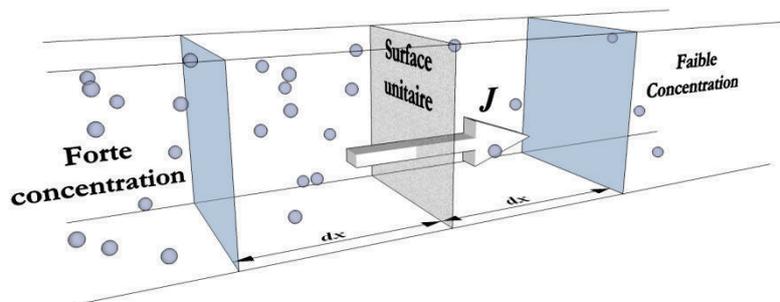


Figure I-2 : Schéma du processus diffusionnel de molécules gazeuses (sphères) selon la première loi de Fick.

I.2.2. Coefficient de diffusion ou diffusivité

Le coefficient de diffusion D détermine la diffusion d'un composé A dans une matrice B qui peut être un autre composé initialement pur ou un mélange de composés. Ce coefficient de diffusion binaire, noté D_{AB} , est fonction des interactions intermoléculaires entre les composés A et B.

Le calcul théorique de ce coefficient a été largement étudié mais la complexité des interactions intermoléculaires limite la précision du calcul théorique qui est équivalente, voire inférieure, à certains modèles empiriques (Poling *et al.*, 2001). Nous avons donc utilisé le modèle empirique de Fuller *et al.* (Fuller *et al.*, 1965; Fuller *et al.*, 1966; Fuller *et al.*, 1969) qui calcule le coefficient de diffusion binaire selon l'équation (I-7) :

$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{10^{-5} P M_{AB}^{1/2} \left[(\Sigma_A)^{1/3} + (\Sigma_B)^{1/3} \right]^2} \quad (I-7)$$

avec M_{AB} la moyenne harmonique des masses molaires M_A et M_B des deux composés (g.mol^{-1}) telle que $M_{AB} = 2 \left[(1/M_A) + (1/M_B) \right]^{-1}$, et Σ la somme des volumes de diffusion atomiques de chaque atome constituant la molécule considérée. Les volumes de diffusion atomiques des principaux atomes sont synthétisés dans le Tableau I-2 d'après Poling *et al.*, 2001.

Tableau I-2 : Volumes atomiques de diffusion.

Volume atomique et structurel de diffusion			
C	15,9	F	14,7
H	2,31	Cl	21,0
O	6,11	Br	21,9
N	4,54	I	29,8
Cycle aromatique	-18,3	S	22,9
Hétérocycle	-18,3	Air	19,7

Pour un gaz, D_{AB} est supposé indépendant de la composition. Avec cette approximation, le coefficient de diffusion multicomposés D_{ij} est estimé par l'équation de Stefan-Maxwell suivante (Bird, 1960; Poling *et al.*, 2001) :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^N \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left(\frac{J_j}{c_j} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (I-8)$$

avec dy_i/dz le gradient en fraction molaire y dans le gaz du composé i dans la direction z .

Dans le cas de composés faiblement volatils, le composé i peut être considéré comme très dilué dans un mélange m gazeux et homogène, alors $J_j \approx 0$. L'équation (I-8) se réduit à :

$$\frac{dy_i}{dz} = -J_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{y_j}{c D_{ij}} \quad (I-9)$$

En définissant un coefficient de diffusion effectif du composé i dans le mélange m par :

$$D_{im} = \frac{-J_i}{dy_i/dz} \quad (I-10)$$

On obtient la relation de la loi de Blanc (Poling *et al.*, 2001) suivante :

$$D_{im} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (I-11)$$

I.3. Cas des fortes volatilités

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent uniquement l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils. Dans ce cas, la théorie de l'évaporation se limite aux propriétés exposées dans les paragraphes précédents. Cependant, il semble intéressant d'exposer brièvement certains phénomènes, jusqu'ici négligés, intervenant dans l'évaporation de composés beaucoup plus volatils tels que les solvants organiques.

Bird, 1960, estime le flux massique total de vapeur j_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) comme étant la somme de quatre autres flux schématisés en Figure I-3.

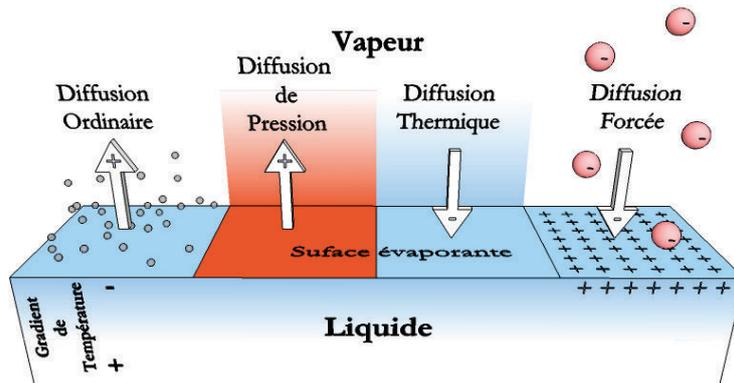


Figure I-3 : Synthèse des différents flux pouvant s'exercer lors de l'évaporation de liquides volatils.

Le flux total j_i est donc exprimé par :

$$j_i = j_i^{(D)} + j_i^{(P)} + j_i^{(g)} + j_i^{(T)} \quad (\text{I-12})$$

avec :

- Flux de diffusion ordinaire $j_i^{(D)}$: application de la loi de Fick modifiée pour la diffusion multicomposés. Ce flux dépend de la concentration de chaque constituant dans le mélange gazeux.

$$j_i^{(D)} = \frac{c^2}{\rho RT} \sum_{j=1}^N M_i M_j D_{ij} \left[y_j \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left(\frac{\partial \bar{G}_j}{\partial y_k} \right)_{T,P,y_s} \nabla y_k \right] \quad (\text{I-13})$$

- Flux de diffusion de pression $j_i^{(P)}$: traduit les mouvements nets des composés i lorsqu'un gradient de pression est présent entre la surface évaporante et son environnement. La tendance d'un mélange de composés gazeux à se séparer sous l'effet d'un gradient de pression est faible et très souvent négligeable. Cependant, dans le cas très particulier de séparateurs cyclones, le gradient de pression est tel qu'il doit être pris en compte dans le calcul du flux évaporant.

$$j_i^{(P)} = \frac{c^2}{\rho RT} \sum_{j=1}^N M_i M_j D_{ij} \left[y_j M_j \left(\frac{\bar{V}_j}{M_j} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla P \right] \quad (\text{I-14})$$

- Flux de diffusion thermique $j_i^{(T)}$: décrit la tendance des composés i à diffuser dans un gradient de température créé par l'évaporation. Cet effet est faible mais est renforcé et utilisé dans certains équipements tels que la colonne de Clusius-Dickel

qui applique un fort gradient thermique dans un air sans convection pour séparer des isotopes.

$$j_i^{(T)} = -D_i^T \nabla \ln T \quad (\text{I-15})$$

- Flux de diffusion forcée $j_i^{(g)}$: intervient dans les systèmes où des espèces ioniques sont en présence. La force externe f_{eg} ($\text{m.s}^{-2}.\text{kg}^{-1}$) exercée par unité de masse sur un ion est égale au produit de sa charge avec le champ électrique local. Par conséquent, chaque espèce ionique est susceptible de migrer de façon différente en fonction de sa charge et de son environnement.

$$j_i^{(g)} = -\frac{c^2}{\rho RT} \sum_{j=1}^N M_i M_j D_{ij} \left[y_j M_j \left(g_j - \sum \frac{\rho_k}{\rho} g_k \right) \right] \quad (\text{I-16})$$

avec g la force totale exercée sur un ion par unité de masse ($\text{m.s}^{-2}.\text{kg}^{-1}$).

II. Evaporation : application à une sphère

II.1. Théories

II.1.1. Application de la première loi de Fick

Considérons une fraction suffisamment faible de liquide de sorte que la gravité soit négligeable. Si on place cette fraction en suspension dans un gaz sans écoulement, la tension qui s'exerce à l'interface liquide-gaz, appelée tension de surface (cf. paragraphe II.2.2), tend à minimiser la surface de cette interface ce qui aboutit à la formation d'une goutte liquide parfaitement sphérique.

Le flux de vapeur Φ_D (g.s^{-1}) traversant la surface d'une sphère virtuelle de rayon r (m), en direction de l'environnement, se calcule d'après la première loi de Fick selon l'équation (I-17) :

$$\Phi_D = A_s J = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (\text{I-17})$$

Les conditions aux limites pour l'intégration de l'équation (I-17) sont les suivantes :

$c = c_\infty$ pour $r = \infty$, dans l'environnement lointain de la goutte,

$c = c_0$ pour $r = R$, à la surface de la goutte.

On obtient alors :

$$\Phi_D = 4\pi R D (c_0 - c_\infty) = 2\pi dp D (c_0 - c_\infty) \quad (\text{I-18})$$

avec dp le diamètre de la goutte (m).

Le flux d'évaporation est ainsi contrôlé par la diffusion. Cependant, en fonction de la taille de la goutte ainsi que des propriétés de l'interface liquide-gaz (tension de surface, température, charge électrique) il est nécessaire d'apporter certaines corrections à l'équation (I-18) qui seront développées dans les paragraphes suivants.

II.1.2. Théorie cinétique des gaz

Lorsque la vitesse d'évaporation devient trop faible pour satisfaire la loi de Fick, l'évaporation n'est alors plus contrôlée par la diffusion (Shaw, 1978). Ce cas est observé dans les deux conditions suivantes :

- On constate, dans un premier temps, que le flux d'évaporation surfacique calculé d'après (I-18) augmente lorsque le diamètre diminue :

$$\frac{\Phi_D}{A_s} = \frac{2D(c_0 - c_\infty)}{dp} \quad (\text{I-19})$$

Cependant les gouttes en dessous d'un certain diamètre ne peuvent plus s'évaporer aussi vite que ce que prédit la théorie.

- Lorsque le coefficient de diffusion des vapeurs est augmenté par une baisse significative de la pression totale environnante, la vitesse d'évaporation est telle qu'elle n'est plus contrôlée par la surface, même pour de grosses gouttes.

La surface du liquide perd et gagne simultanément des molécules de composé par évaporation et condensation. A l'équilibre, les deux processus s'égalisent.

Selon la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules de vapeur frappant la surface liquide par seconde et unité de surface z ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) est :

$$z = \frac{n \bar{v}_m}{4} \quad (\text{I-20})$$

n est la concentration en nombre de molécules de vapeur par unité de volume (m^{-3}). Si on raisonne en pression partielle, n peut s'exprimer selon :

$$n = \frac{P_{v,\infty} \mathcal{N}_a}{\mathcal{R}T} = \frac{P_{v,\infty}}{k_B T} \quad (\text{I-21})$$

avec $P_{v,\infty}$ la pression de vapeur partielle dans l'environnement lointain de la goutte et la constante de Boltzman $k_B = \mathcal{R}/\mathcal{N}_a$.

La vitesse moléculaire moyenne \bar{v}_m est donnée par Hinds, 1999 :

$$\bar{v}_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_m}} \quad (\text{I-22})$$

où m_m est la masse moléculaire (g).

L'équation (I-20) peut alors être réécrite en utilisant (I-21) et (I-22) :

$$z = \frac{P_{v,\infty}}{\sqrt{2\pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-23})$$

Parmi ce nombre de molécules frappant la surface liquide d'une goutte, une fraction α_c condense et une autre fraction $1 - \alpha_c$ est redispersée dans l'environnement gazeux. La valeur estimée du coefficient de condensation α_c , communément utilisée pour l'eau, est de 0,04 alors que pour des composés organiques non polaires, α_c semble

être égale à l'unité (Hinds, 1999). On obtient alors le flux surfacique de molécules condensées par seconde et unité de surface z_c ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$z_c = \frac{\alpha_c P_{v,\infty}}{\sqrt{2 \pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-24})$$

Le flux surfacique de molécules quittant la surface par évaporation z_e est :

$$z_e = \frac{P_{v,g}}{\sqrt{2 \pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-25})$$

avec $P_{v,g}$ la pression partielle de vapeur à la surface d'une goutte (Pa).

Le flux net n_z (s^{-1}) de molécules de vapeur condensant sur la surface liquide est égal à :

$$n_z = (z_c - z_e) A_s = \frac{\pi dp^2 \alpha_c (P_{v,\infty} - P_{v,g})}{\sqrt{2 \pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-26})$$

Le flux de vapeur Φ_{icg} quittant une goutte par évaporation, calculé selon la théorie cinétique des gaz, est donc égal à :

$$\Phi_{icg} = \frac{\pi M dp^2 \alpha_c (P_{v,g} - P_{v,\infty})}{\mathcal{N}_a \sqrt{2 \pi m_m k_B T}} = \frac{\pi dp^2 \alpha_c \mathcal{R} T (c_0 - c_\infty)}{\mathcal{N}_a \sqrt{2 \pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-27})$$

En normant par la surface évaporante, il vient :

$$\frac{\Phi_{icg}}{A_s} = \frac{4 \alpha_c \mathcal{R} T (c_0 - c_\infty)}{\mathcal{N}_a \sqrt{2 \pi m_m k_B T}} \quad (\text{I-28})$$

Le flux surfacique de vapeur n'est alors plus dépendant du diamètre de la goutte contrairement à la relation (I-19) basée sur la loi de Fick.

II.2. Corrections

II.2.1. Correction de Fuchs

Si on place une goutte dans les conditions nécessaires pour mettre en défaut le contrôle par diffusion (cf. paragraphe précédent), deux zones situées entre la surface de la goutte et son environnement peuvent être identifiées (Fuchs, 1959) (Figure I-4) :

- De la surface jusqu'à une distance Δ où la concentration en vapeur est notée c_1 , le flux d'évaporation est contrôlé par la théorie cinétique des gaz, donc Φ_{tcg} est applicable.
- De Δ à l'infini, le flux est contrôlé par la diffusion et l'utilisation de Φ_D est justifiée.

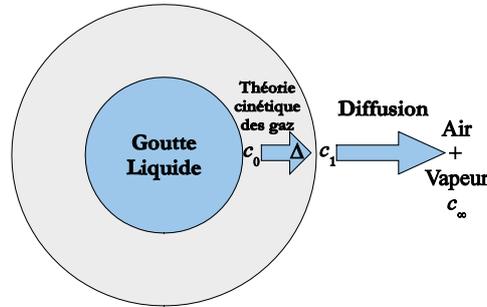


Figure I-4 : Evaporation d'une goutte selon les deux modes de transfert de masse.

Le flux total de vapeur est identique dans les deux zones, ce qui permet d'écrire l'égalité suivante :

$$\Phi = \frac{\pi dp^2 \alpha_c (c_0 - c_1)}{\mathcal{N}_a \sqrt{2\pi m_m k_B T}} = 2\pi(dp + 2\Delta) D(c_1 - c_\infty) \quad (\text{I-29})$$

D'après des résultats expérimentaux, Davies (Shaw, 1978) indique que la distance Δ est :

$$\Delta = \frac{2D}{\bar{v}_m} = \frac{2\lambda_m}{3} \quad (\text{I-30})$$

où λ_m est le libre parcours moyen (m).

Le libre parcours moyen est lié à la viscosité dynamique η (Pa.s) par la théorie cinétique des gaz selon la relation suivante (Bricard, 1977) :

$$\lambda_m = \frac{2\eta}{\rho \bar{v}_m} \quad (\text{I-31})$$

avec ρ la masse volumique du mélange (kg.m^{-3}) égale à $\rho = (PM_{AB})/(\mathcal{R}T)$ et P la pression totale du gaz (Pa).

On peut réécrire l'équation (I-31) en utilisant l'expression \bar{v}_m (I-22) pour obtenir :

$$\lambda_m = \frac{\eta}{P} \sqrt{\frac{\pi \mathcal{R} T}{2M}} \quad (\text{I-32})$$

Pour un air pur à température et pression standard ($T = 20^\circ\text{C}$, $P = 101325$ Pa) :

$$\left| \begin{array}{l} \eta = 18,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s} \quad M_{air} = 28,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \\ \lambda_m = 0,066 \mu\text{m} \end{array} \right.$$

Pour des composés semi-volatils qui sont par nature beaucoup plus lourds que l'air, le libre parcours moyen se reformule ainsi (Bricard, 1977) :

$$\lambda_m = \frac{\eta_{air}}{P} \sqrt{\frac{\pi \mathfrak{R} T}{4} \left(\frac{1}{M_{air}} + \frac{1}{M_v} \right)} \quad (\text{I-33})$$

avec M_v la masse molaire de la vapeur.

Les libres parcours moyens de trois composés semi-volatils mélangés à l'air sont calculés dans le Tableau I-3. On constate que λ_m varie peu avec la masse molaire.

Tableau I-3 : Libres parcours moyens de trois composés semi-volatils mélangés à l'air.

	N° CAS	M_v (kg.mol ⁻¹)	λ_m (μm)
1-Dodécanal	112-54-9	184,3	0,0494
n-Tétradécane	629-59-4	198,4	0,0492
n-Hexadécane	544-76-3	226,4	0,0488

Des expressions (I-29) et (I-30), Davies en déduit l'expression de Φ telle que :

$$\Phi = \Phi_D f_F \quad (\text{I-34})$$

avec $f_F = \frac{2\lambda_m + dp}{dp + 5,33 \left(\frac{\lambda_m^2}{dp} \right) + 3,42\lambda_m}$, le facteur de correction de Fuchs. (I-35)

Si on utilise le nombre de Knudsen noté Kn et égal à $\text{Kn} = 2\lambda_m/dp$, on obtient :

$$f_F = \frac{1 + \text{Kn}}{1 + 1,71\text{Kn} + 1,333\text{Kn}^2} \quad (\text{I-36})$$

La Figure I-5 trace l'évolution du facteur de correction de Fuchs en fonction du diamètre d'une goutte de composés semi-volatils tels que ceux précités (correction équivalente pour les trois composés). On constate que la correction ne devient importante que pour des diamètres inférieurs au micromètre.

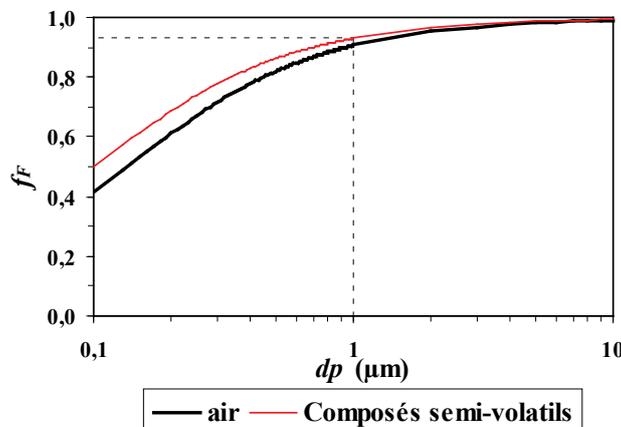


Figure I-5 : Evolution du facteur de correction de Fuchs f_F en fonction du diamètre de particule.

II.2.2. Tension de surface - Effet de Kelvin

L'interface liquide-gaz peut être considérée comme une troisième phase ayant des propriétés distinctes du liquide et du gaz (Poling *et al.*, 2001). Une photographie qualitative à l'échelle microscopique de l'interface (Figure I-6-a) montre un déséquilibre entre les forces agissant sur les molécules au sein d'un liquide et au sein d'un gaz. Une molécule située à l'interface liquide-gaz subit des forces d'attraction élevées en provenance du liquide et très faibles concernant le gaz. La très forte densité moléculaire par rapport au gaz, beaucoup moins dense, est à l'origine de ce déséquilibre des forces. Une tension de surface notée σ (N.m^{-1}) est donc appliquée à l'interface. L'énergie de surface E_s (J) développée par une interface plane, aussi appelée énergie libre de Gibbs, est alors calculée par :

$$E_s = \sigma \Omega \quad (\text{I-37})$$

avec Ω la surface unitaire évaporante (m^2).

A l'équilibre, pour une température et une pression données, l'énergie de surface tend vers son minimum. Par conséquent, la surface développée par l'interface recherche la valeur minimale correspondante au volume de liquide qu'elle contient. Ainsi, lorsqu'une fraction de liquide suffisamment faible pour pouvoir négliger la force de gravité est en suspension dans l'air, une goutte parfaitement sphérique se forme.

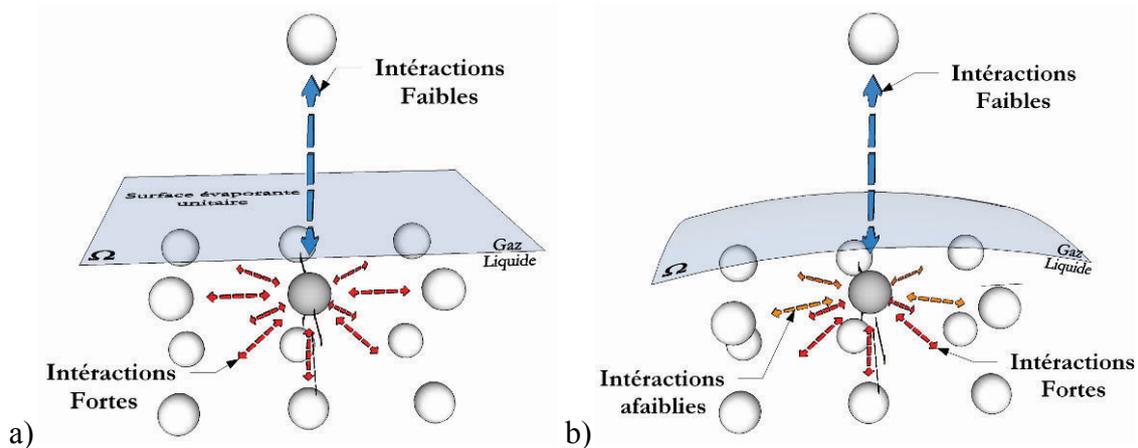


Figure I-6 : Schéma des forces d'interactions s'exerçant sur une molécule de liquide située à l'interface gaz-liquide.

Cependant la courbure de l'interface liquide-gaz n'est pas sans effet sur la pression de vapeur saturante définie au paragraphe I.1. Lorsque la courbure est très prononcée, les forces d'attraction entre les molécules situées à l'interface liquide-gaz sont modifiées (Hinds, 1999) (Figure I-6-b). Ainsi, plus la courbure de l'interface est élevée, moins les forces d'attraction exercées sur les molécules sont importantes.

Leur capacité à quitter le liquide est alors augmentée, ce qui se traduit par une augmentation de la pression de vapeur saturante avec la courbure. Ce phénomène est communément appelé effet de Kelvin.

Pour un liquide pur, la pression de vapeur saturante P_k atteinte par effet Kelvin est calculée par l'équation de Kelvin ou Thomson-Gibbs :

$$P_k = P_{vs} \exp\left(\frac{4\sigma M}{\rho_l \mathcal{R} T dp}\right) \quad (\text{I-38})$$

où ρ_l est la masse volumique du liquide (g.m^{-3}), et dp le diamètre pour lequel la goutte est en équilibre avec la phase vapeur.

La Figure I-7 trace la variation du facteur de correction f_K égale au ratio P_k/P_{vs} en fonction du diamètre de goutte. On observe que l'effet de Kelvin est négligeable ($< 3\%$) dans le cas de composés semi-volatils et d'eau, pour un diamètre de goutte supérieur à $0,5\ \mu\text{m}$.

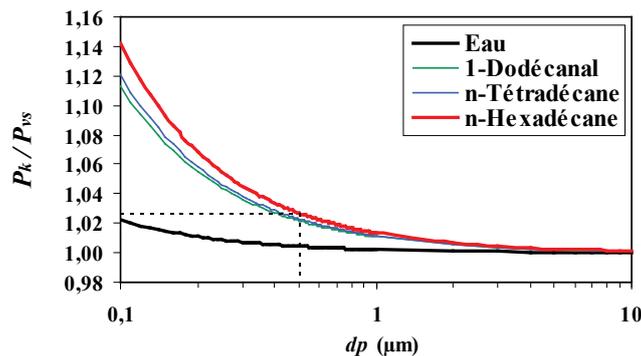


Figure I-7: Variation du ratio P_k/P_{vs} en fonction du diamètre de goutte à pression et température standards.

II.2.3. Effet électrique

Lorsque la goutte porte une charge électrique à sa surface, la pression de vapeur saturante à la surface est diminuée (Baron *et al.*, 2001; Levdansky *et al.*, 2008) par interaction de la charge avec les forces d'attraction des molécules à l'interface liquide – vapeur. La pression de vapeur saturante P_e atteinte à la surface est calculée par (Hinds, 1999; Levdansky *et al.*, 2008) :

$$P_e = P_{vs} \exp\left[-\frac{4M}{\rho \mathcal{R} T} \cdot \frac{n^2 K_e e^2 (1 - 1/\epsilon_r)}{2\pi dp^4}\right] \quad (\text{I-39})$$

avec n le nombre de charges élémentaires portées par la surface de la goutte, K_e la constante de proportionnalité entre les systèmes d'unités ($K_e = 9,0 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$), e la charge élémentaire égale à $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et ϵ_r la constante diélectrique du liquide (-).

Le Tableau I-4 donne les constantes diélectriques de trois composés utilisées pour tracer sur la Figure I-8, l'évolution de l'effet électrique calculé par P_e/P_{vs} en fonction du diamètre d'une goutte portant une seule charge élémentaire.

Tableau I-4 : Constante diélectrique de l'eau et de deux composés semi-volatils

	ϵ_r
Eau	80,100
n-Tétradécane	2,0343
n-Hexadécane	2,0460

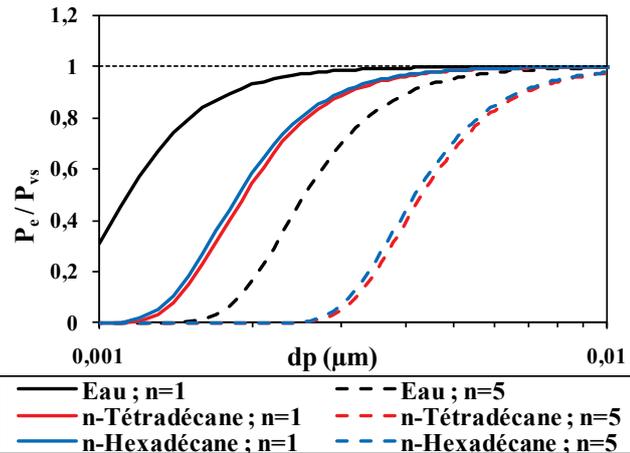


Figure I-8 : Variation du ratio P_e/P_{vs} en fonction du diamètre d'une goutte portant une charge élémentaire à sa surface. Pression et température standards.

Quel que soit le composé testé, l'effet de la charge électrique sur la pression de vapeur saturante est négligeable pour des gouttes de diamètre supérieur à 10 nm.

En deçà, les charges élémentaires diminuent la pression de vapeur saturante à la surface de la goutte. On peut noter que les composés les plus conducteurs (eau) sont moins influencés par les charges élémentaires que les composés non conducteurs (composés organiques).

Nous avons vu que lorsque l'effet électrique devient important, le diamètre de goutte est très faible et entre dans le domaine d'application de la correction de Kelvin. Le couplage des deux effets s'écrit :

$$P_{k,e} = P_{vs} \exp \left[\frac{4M}{\rho \mathcal{R} T} \cdot \left(\frac{\sigma}{dp} - \frac{n^2 K_e e^2 (1 - 1/\epsilon_r)}{2\pi dp^4} \right) \right] \quad (I-40)$$

La Figure I-9 trace l'évolution de $P_{k,e}/P_{vs}$ en fonction du diamètre, pour les trois composés comparés précédemment et un nombre n de charges élémentaires égal à 1 et 5.

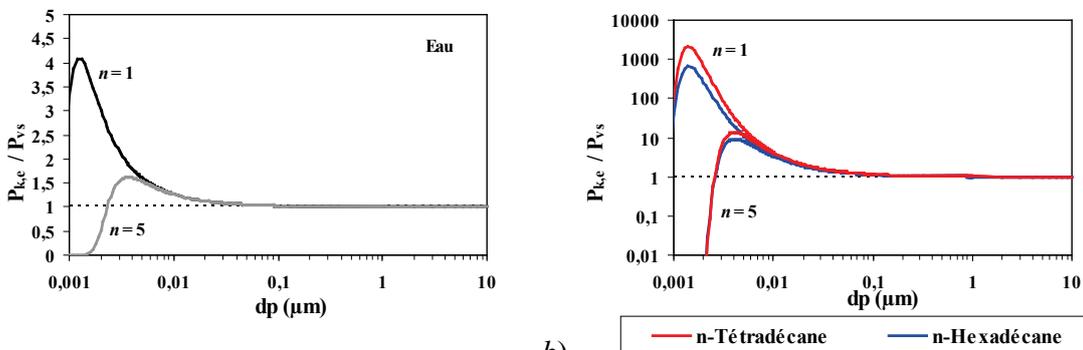


Figure I-9 : Variation du rapport $P_{k,e}/P_{vs}$ en fonction du diamètre d'une goutte portant n charges élémentaires à sa surface. a) eau, b) n=tétradécane et n=hexadécane.

La pression de vapeur à la surface de la goutte chargée passe par un maximum lorsque le diamètre est de l'ordre du nanomètre, puis diminue très rapidement avec le diamètre. Lorsque le nombre de charges augmente et pour les très petits diamètres, la pression de vapeur devient nulle. Ceci signifie que la goutte ne peut pas s'évaporer même dans un environnement exempt de vapeur.

II.2.4. Effet thermique

Pendant l'évaporation, le changement de phase de l'état liquide à l'état gazeux nécessite l'apport d'une énergie thermique appelée chaleur latente de vaporisation L_v ($J.kg^{-1}$). Cette énergie est apportée jusqu'à la surface d'évaporation par conduction thermique dans le liquide lui-même et dans le gaz environnant.

Si on considère une sphère de liquide en suspension dans un air parfaitement calme, de sorte que l'on puisse négliger la convection thermique et que l'on néglige le transfert thermique par rayonnement, on obtient d'après Bricard, 1977, l'équation du flux thermique quasi-stationnaire ϕ_T ($J.s^{-1}$) suivant :

$$\phi_T = 2\pi k_g dp (T_\infty - T_0) \quad (I-41)$$

avec k_g la conductivité thermique du gaz ($W.m^{-1}.K^{-1}$), T_∞ et T_0 respectivement la température de l'environnement et de la surface évaporante (K). Pour l'air à une pression de 10^5 Pa et pour une température de 293 K, $k_g = 0.0254 W.m^{-1}.K^{-1}$ (extrapolation des données expérimentales fournies par Lide, 2008).

A l'équilibre, la quantité de chaleur reçue par la goutte est égale à celle qui est absorbée par l'évaporation :

$$\phi_T = \Phi L_v \quad (I-42)$$

En réarrangeant les équations (I-18), (I-41) et (I-42), on obtient la différence de température entre le milieu environnant et la surface de la goutte en régime permanent telle que :

$$\Delta T = (T_\infty - T_0) = \frac{DL_v}{k_g} (c_0 - c_\infty) \quad (I-43)$$

Les ΔT de deux composés semi-volatils dont le 1-Dodécanal qui se situe à la limite entre volatilité et semi-volatilité et le n-hexadécane ont été calculés et comparés à celui obtenu pour l'eau. Les paramètres de calcul et les résultats sont synthétisés dans le Tableau I-5. On constate que pour le 1-Dodécanal, la différence de température attendue est inférieure à deux centièmes de degré. Pour l'eau, le ΔT obtenu est aberrant du fait de la variation non négligeable de L_v et k_g entre les températures initiales et finales du calcul, qui ne permet pas d'appliquer l'équation quasi-stationnaire (I-41). Ce n'est pas le cas des composés semi-volatils où les variations des paramètres dépendants de la température sont largement négligeables.

Tableau I-5 : Calcul de ΔT pour trois composés à $T_\infty = 20^\circ\text{C}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$ et $c_\infty = 0 \text{ g.m}^{-3}$.

Composé	1-Dodécanal	n-Hexadécane	Eau pure
$P_{vs, 20^\circ\text{C}}$ (Pa)	0,964	0,112	2317
c_0 (g.m^{-3})*	$72,9 \cdot 10^{-3}$	$10,4 \cdot 10^{-3}$	17,1
$D_{AB, 20^\circ\text{C}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$5,252 \cdot 10^{-6}$	$4,606 \cdot 10^{-6}$	$1,833 \cdot 10^{-5}$
$L_v, 20^\circ\text{C}$ (J.g^{-1})	392,4	353,6	2447
$k_g, 20^\circ\text{C}$ ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$7,906 \cdot 10^{-3}$	$6,497 \cdot 10^{-3}$	$18,341 \cdot 10^{-3}$
$(T_\infty - T_0)$ (K)	0,019	0,0026	41,8

* c_0 est calculé d'après $P_{vs, 20^\circ\text{C}}$.

L'effet thermique est donc négligeable pour tous les composés semi-volatils.

II.2.5. Sphère soumise à un mouvement d'air

Lorsqu'une vitesse relative entre la goutte et l'air existe, le flux d'évaporation est augmenté (Davies, 1978). A la diffusion des vapeurs dans l'air s'ajoute un transfert de masse par convection lorsque la vitesse relative est élevée (Figure I-10).

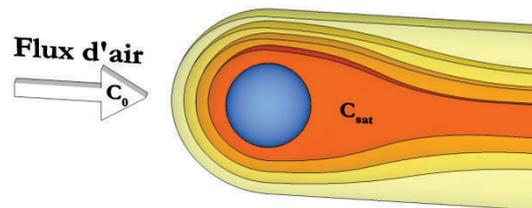


Figure I-10 : Schéma de l'influence d'un flux d'air sur une sphère évaporante.

Le transfert de masse dépend alors des nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) suivants :

$$\text{Re} = \frac{\rho v dp}{\eta} \quad \text{et} \quad \text{Sc} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (\text{I-44})$$

avec v la vitesse relative entre la goutte et le gaz (m.s^{-1}).

Le flux de vapeurs lié à la convection Φ_c pendant l'évaporation quasi-stationnaire est exprimé sous forme adimensionnelle par rapport au flux diffusionnel à l'aide du nombre de Sherwood :

$$\text{Sh} = \frac{\Phi_c}{\Phi_D} = \frac{\Phi_c}{2\pi dp D(c_0 - c_\infty)} \quad (\text{I-45})$$

Le nombre de Sherwood (Sh) ainsi défini, tend vers 1 lorsque la goutte est placée dans un air calme. En fonction de la vitesse relative, le nombre de Sherwood est fonction de Re et Sc. La relation qui lie ces paramètres a été l'objet de nombreux travaux. Les développements théoriques de Fuchs, 1959, confirmés par les expérimentations de Frossling, 1938, et Ranz *et al.*, 1952, ont abouti, pour le cas d'une sphère exposée à un flux d'air, à la relation suivante :

$$\text{Sh} = 1 + 0,276 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{I-46})$$

Bird *et al.*, 2007, simplifie cette expression par :

$$\text{Sh} = 1 + 0,3 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{I-47})$$

Zhang et Davis (Zhang *et al.*, 1987a) proposent :

$$\text{Sh} = 1 + 0,5 \left[\frac{1}{(0,5 \text{Pe} + 0,3026 \text{Pe}^2)^3} + \frac{1}{(1,008 \text{Pe}^{1/3})^3} \right]^{-1/3} \quad (\text{I-48})$$

avec Pe le nombre de Peclet défini tel que $\text{Pe} = \text{ReSc} = v dp / D$.

Le nombre de Sherwood est tracé Figure I-11 en fonction du diamètre d'une goutte d'eau et d'une goutte de composé semi-volatil pur (1-Dodécanal, n-Tétradécane ou n-Hexadécane), pour une vitesse relative égale à 5 cm.s^{-1} et une température d'air égale à 20°C . La Figure I-12 représente le nombre de Sherwood en fonction du diamètre d'une goutte de composés semi-volatils et en fonction de la vitesse d'air, selon la corrélation de Bird.

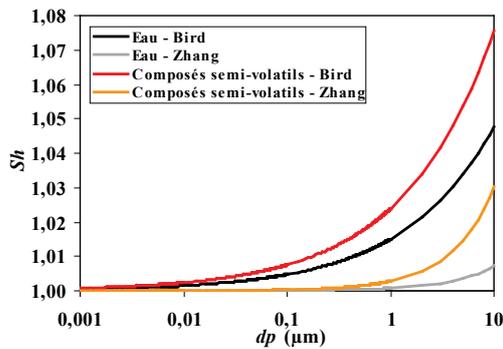


Figure I-11 : Nombre de Sherwood en fonction du diamètre d'une goutte exposée à un flux d'air de 5 cm.s^{-1} à 20°C .

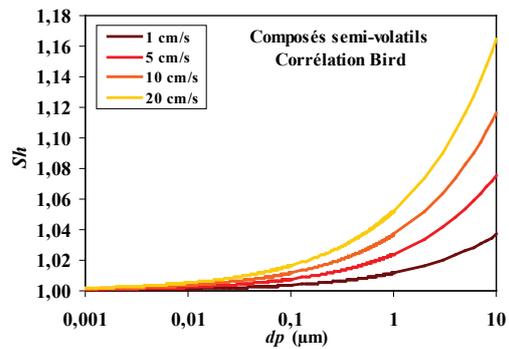


Figure I-12 : Nombre de Sherwood d'après le modèle de Bird, en fonction du diamètre de goutte de composés semi-volatils et de la vitesse d'air à 20°C .

Nous pouvons constater que l'effet du mouvement d'air devient important pour des gouttes micrométriques ou plus. La relation proposée par Zhang sous-estime le nombre de Sherwood par rapport à celles de Frössling et Bird.

II.3. Discussion et Bilan

Les tailles de gouttes auxquelles nous nous intéressons sont de l'ordre du micromètre ou plus. Pendant le processus d'évaporation de ces gouttes, leur masse diminue selon un facteur 10^3 par rapport à leur diamètre. Ainsi les gouttes de $0,1 \mu\text{m}$ ont une masse négligeable par rapport aux gouttes de $1 \mu\text{m}$ et le calcul de la masse évaporée de telles gouttes est alors inutile pour des diamètres inférieurs à $0,1 \mu\text{m}$.

Le bilan des corrections, exprimées en pourcentage par rapport aux valeurs non corrigées et pour des gouttes de n-hexadécane de $0,1$, 1 et $10 \mu\text{m}$ de diamètre, est dressé dans le Tableau I-6. On constate que les corrections de Fucks et de Kelvin se compensent en partie. Cependant, la résultante de ces deux corrections pour un diamètre de $0,1 \mu\text{m}$ est de -36% ce qui paraît élevé mais doit être relativisé par la masse et le

diamètre initial de la goutte. Les effets électrique et thermique sur l'évaporation sont négligeables. Par conséquent seule la correction apportée pour traduire l'effet du mouvement d'air autour de la goutte semble justifiée pour les grands diamètres.

Tableau I-6 : Valeurs relatives des corrections d'évaporation d'une goutte sphérique de n-hexadécane selon un processus Fickien.

Diamètre de goutte	0,1 μm	1 μm	10 μm
Correction de Fucks f_F	-50%	-5%	0%
Correction de Kelvin f_K	+14%	+2%	0%
Effet électrique	0%	0%	0%
Effet thermique	0%	0%	0%
Mouvement d'air (10 cm.s^{-1})	0%	+4%	+15%

L'équation (I-18) peut donc être réécrite sous la forme :

$$\Phi = 2\pi dp D Sh(c_0 - c_\infty) \quad (\text{I-49})$$

Si on définit la masse d'une goutte ainsi que sa variation au cours du temps par :

$$m = \frac{\pi dp^3}{6} \rho_l \text{ et } \frac{dm}{dt} = \frac{\pi dp^2}{2} \rho_l \frac{ddp}{dt} \quad (\text{I-50})$$

Du flux $\Phi = dm/dt$ (I-49), il vient la variation du diamètre de goutte :

$$\frac{ddp}{dt} = - \frac{4ShD(c_0 - c_\infty)}{dp\rho_l} \quad (\text{I-51})$$

Ces équations sont valables pour une goutte parfaitement sphérique en suspension dans un air qui peut être en mouvement par rapport à celle-ci. En revanche, lorsqu'un aérosol contenant une multitude de gouttes est collecté par les fibres d'un filtre au cours du processus de filtration, l'évaporation totale de cet aérosol collecté doit être redéfinie.

III. Evaporation d'un aérosol collecté sur filtre

III.1. Mise en évidence

Riss *et al.*, 1999, synthétisent le comportement d'un aérosol liquide semi-volatil au cours de sa filtration selon la Figure I-13 :

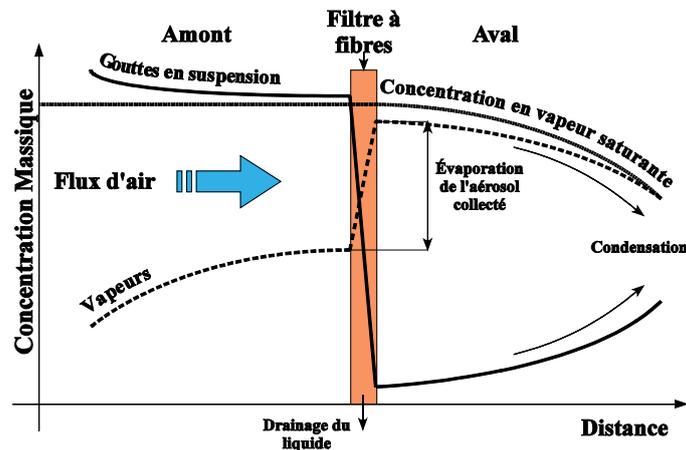


Figure I-13 : Evolution de la concentration massique de particules et de vapeurs d'un aérosol semi-volatil au cours de son processus de filtration (Riss *et al.*, 1999).

De la source jusqu'à l'aval des filtres, les fractions de liquide et de vapeur dans l'aérosol évoluent constamment.

En effet, pendant le transport de l'aérosol jusqu'au filtre, les gouttes en suspension s'évaporent pour produire à l'équilibre dans leur environnement proche, une concentration égale à la concentration saturante. La fraction de vapeur tend alors à augmenter alors que la fraction liquide tend à diminuer.

Les gouttes d'aérosol sont ensuite collectées sur le filtre en fonction de l'efficacité de celui-ci. L'élimination de la phase particulaire est donc conforme à la théorie de la filtration où les gouttes peuvent se déposer sur les fibres par impaction, interception ou diffusion. Le flux d'air traversant le média de collecte induit l'évaporation des gouttes qui y sont déposées lorsque la concentration en vapeur de l'air est inférieure à la concentration saturante.

Ainsi, la concentration particulaire entre l'amont et l'aval du filtre diminue, contrairement à la concentration de vapeur qui se voit augmentée par le passage d'air non saturé dans le média colmaté. Les salariés sont donc protégés vis-à-vis de l'exposition à la phase particulaire mais sont exposés à des vapeurs qui peuvent atteindre la concentration saturante.

De plus, les vapeurs fortement concentrées issues du filtre peuvent, lorsqu'elles sont en contact avec un environnement plus froid, se recondenser sur des surfaces telles que les sols ou les murs, ou sur les poussières en suspension dans l'air de travail (Raynor *et al.*, 1999). Dans ce dernier cas, la formation d'un aérosol secondaire semble probable.

La littérature confirme ce comportement dynamique de l'aérosol semi-volatil collecté par des études menées à la fois sur les filtres industriels de ventilation générale

(Cooper *et al.*, 1998; Riss *et al.*, 1999; Simpson *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2003) et sur les filtres de prélèvement de contrôles atmosphériques (Volckens *et al.*, 1999; Volckens *et al.*, 2002; Simpson, 2003; Verma *et al.*, 2006; Simpson *et al.*, 2008).

Toutes ces études montrent que, conformément à la théorie de l'évaporation (cf. Chapitre I paragraphe I.1.2, p23) et dans le cas d'un fluide complexe tel qu'une huile de coupe entière, constituée en partie par des composés aliphatiques hydrocarbonés lourds (nombre de carbones supérieur à 6), l'évaporation des composés les plus volatils est prédominante par rapport aux composés les moins volatils. Ainsi, au cours du temps, la phase liquide s'enrichit en composés lourds et la phase vapeur en composés légers. L'évaporation à température ambiante est vraisemblablement limitée aux composés aliphatiques dont le nombre de carbones est inférieur à 19 (Cooper *et al.*, 1998; Volckens *et al.*, 1999; Simpson, 2003). Au-delà, la pression de vapeur des composés dans le mélange et donc l'évaporation sont négligeables. Ces résultats ne permettent pas d'anticiper l'évaporation dans la mesure où la formulation des fluides est inconnue. Seul Simpson *et al.*, 2000, propose d'évaluer la capacité d'une huile à s'évaporer par la valeur de sa viscosité. Simpson démontre que plus l'huile est visqueuse, moins elle contient de composés légers facilement évaporables. Mais, la relation établie n'est pas extrapolable à d'autres situations que celle testée par l'auteur.

Par ailleurs, les études comparatives de différentes techniques de prélèvement montrent clairement que l'utilisation de filtres à fibres augmente fortement les possibilités d'évaporation du fait de la très grande surface d'évaporation développée par les gouttes déposées (Volckens *et al.*, 1999; Volckens *et al.*, 2002; Simpson, 2003).

Seuls deux auteurs ont cherché à modéliser la cinétique d'évaporation d'un aérosol collecté sur un filtre au cours du temps.

Dans un premier temps, les travaux de Furuuchi (Furuuchi *et al.*, 2001) ont été réalisés sur un aérosol solide environnemental de nitrate d'ammonium collecté par un TEOM permettant la mesure de la concentration en aérosols atmosphériques de façon continue. Cet appareil est constitué d'une microbalance vibrante pouvant mesurer des variations de masses inférieures au microgramme. Furuuchi a collecté plusieurs masses m_0 d'aérosol sur le filtre de la microbalance et l'a ensuite alimenté en air propre. La masse évaporée m est mesurée au cours du temps t jusqu'à évaporation totale de l'aérosol collecté initialement. La Figure I-14 présente les résultats obtenus pour quatre masses différentes. Les masses collectées de 10, 35, 85 et 240 μg correspondent à des masses surfaciques de filtre égales à environ 75, 264, 640 et 1808 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$. La masse évaporée m est normée par la masse initialement déposée m_0 et pour pouvoir comparer les différentes masses, le temps d'évaporation t est aussi divisé par m_0 .

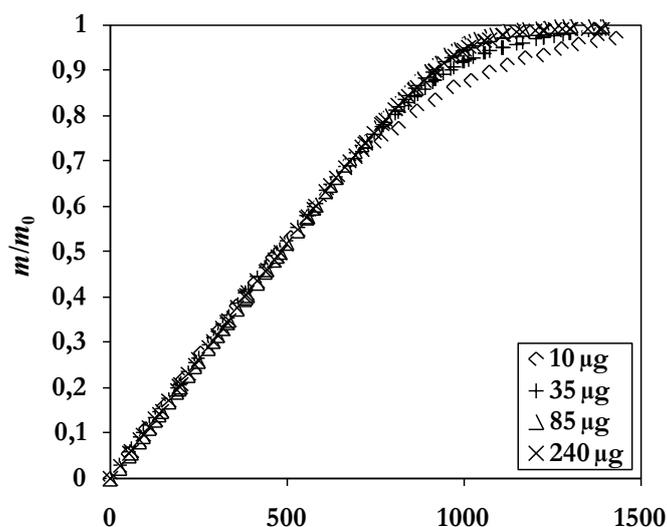


Figure I-14 : Evolution de la masse évaporée de nitrate d'ammonium en fonction du temps pour différentes masses initialement collectées sur le filtre du TEOM utilisé.
Données expérimentales de Furuuchi *et al.*, 2001.

On remarque que l'évaporation s'effectue en deux étapes. La première étant une évaporation constante et maximale au cours du temps, jusqu'à un point d'inflexion situé à environ 750 min.mg^{-1} . Après ce point, la vitesse d'évaporation diminue et la masse évaporée tend lentement vers 1. On observe une grande similitude entre les courbes d'évaporation des quatre masses déposées. Sur cette base expérimentale, l'auteur développe un modèle théorique décrit au paragraphe III.2 ci-après.

Dans un second temps, Raynor *et al.*, 1999, a étudié l'évaporation d'un aérosol liquide de n-tétradécane et n-hexadécane. Les masses surfaciques collectées sont beaucoup plus importantes que celles de Furuuchi et sont égales à environ $43,5 \text{ g.m}^{-2}$ de filtre. De plus, le nombre de mesures de la masse d'aérosol sur le filtre, effectuées manuellement, ne permet pas un suivi continu de l'évaporation. Ainsi, l'évolution observée de la masse évaporée en fonction du temps se limite à une seule droite correspondante à la première phase observée dans les essais de Furuuchi. L'évolution en fin d'évaporation n'est donc pas observée.

Pour diminuer l'évaporation des aérosols collectés, il est donc nécessaire de diminuer la surface évaporante de celui-ci. Ainsi, Volckens *et al.*, 2002, a démontré que l'utilisation d'un échantillonneur électrostatique permettait de diminuer de façon significative l'évaporation des huiles collectées pendant les prélèvements.

Par extension, il est envisageable de remplacer les filtres des systèmes de ventilation générale par des électrofiltres, mais ces derniers ne constituent pas une réalité de terrain (coût, efficacité).

III.1.1. Conclusion

Par le nombre de personnes exposées, la prévention de l'exposition des salariés aux fluides de coupe est essentielle. Cependant, le caractère volatil des aérosols produits par les procédés de fabrication rend les mesures de concentration atmosphérique par prélèvement sur filtre non fiables, et les filtres de ventilation générale inaptes en termes d'élimination de vapeurs.

La compréhension théorique du comportement de l'aérosol liquide semi-volatile déposé sur un filtre à fibres est donc indispensable pour estimer les pertes par évaporation du média colmaté.

III.2. Modélisation

Zhang X. Q. et McMurry P.H. furent les premiers à proposer une modélisation de l'évaporation de particules solides de nitrate d'ammonium collectées par un impacteur et un filtre (Zhang *et al.*, 1987b, 1991, 1992). Cependant, le modèle est élaboré pour un prélèvement d'aérosol à l'équilibre thermodynamique où la concentration en vapeur est égale à la concentration saturante. Ce n'est que plus tardivement que Furuuchi *et al.* a retravaillé le modèle de Zhang pour des aérosols qui ne sont pas à l'équilibre. Parallèlement à Furuuchi, Raynor *et al.* a développé un modèle d'évaporation d'un aérosol liquide multicomposé non équilibré et déposé sur un filtre à fibres pour répondre à la problématique de l'évaporation des huiles de coupe (Raynor *et al.*, 1999).

Les modèles proposés par Furuuchi et Raynor sont basés sur celui de Zhang. Tous les modèles sont donc similaires et leur élaboration est exposée dans le paragraphe suivant.

III.2.1. Développements du modèle

Considérons un filtre ayant une aire faciale A_f perpendiculaire à la direction du flux d'air z et une compacité α . Sur une tranche dz de filtre, supposée parfaitement mélangée et homogène, le bilan massique en vapeur donne (Raynor *et al.*, 1999) :

$$A_f (1 - \alpha) \frac{\partial c_f(z, t)}{\partial t} dz = \underbrace{\dot{m}_e dz}_{\text{Evaporation}} - \underbrace{\frac{\partial (c_f(z, t) Q(z))}{\partial z} dz}_{\text{Effet de la perte de charge}} \quad (\text{I-52})$$

avec c_f la concentration en vapeur dans le filtre au point z et au temps t , et \dot{m}_e le flux de vapeur issu d'une tranche dz de filtre.

La variation de concentration en vapeur dans le filtre en fonction de z et de t est donc égale à :

$$\frac{\partial c_f(z, t)}{\partial t} = \frac{\dot{m}_e - \frac{\partial (c_f(z, t) Q(z))}{\partial z}}{A_f (1 - \alpha)} \quad (\text{I-53})$$

L'effet de la perte de charge est lié à la dilution des vapeurs par l'augmentation du débit volumique dans la tranche dz de filtre. Le débit volumique en fonction de la perte de charge se calcule d'après :

$$Q(z) = \frac{Q_0}{1 - \frac{\Delta P}{P_0} \left(\frac{z}{L} \right)} \quad (\text{I-54})$$

avec Q_0 et P_0 le débit volumique et la pression totale à l'amont du filtre, ΔP la perte de charge engendrée par le filtre (Pa) et L l'épaisseur du filtre (m).

De récentes études ont été menées pour déterminer la relation qui existe entre ΔP et les paramètres de la filtration (vitesse de filtration, viscosité, diamètre de fibre, compacité, colmatage, etc.). Les travaux de thèse de Frising, 2004, et de Charvet, 2008, synthétisent et améliorent les relations existantes qui ne seront donc pas abordées dans ce manuscrit.

Le terme d'évaporation des gouttes déposées sur la tranche dz est calculé en faisant intervenir la théorie de la filtration qui permet d'estimer le nombre de gouttes dans la tranche dz du filtre (Hinds, 1999) :

$$\frac{dN}{dz} = C_N Q_0 t_0 \frac{4 \eta_s \alpha}{\pi d_f (1 - \alpha)} \left[\exp \left(- \frac{4 \eta_s \alpha z}{\pi d_f (1 - \alpha)} \right) \right] \quad (\text{I-55})$$

avec C_N la concentration particulaire de l'aérosol (m^{-3}), t_0 le temps total du colmatage (s), η_s l'efficacité unitaire de collecte d'une fibre (= 1 pour les liquides) et d_f le diamètre de la fibre (m).

En combinant l'équation du flux de vapeur issu d'une goutte sphérique (I-49) avec les corrections de Fuchs (f_F) (I-36), Kelvin (f_K) (I-38), d'interactions goutte-fibre (f_g) et la théorie de la filtration (I-55), les auteurs obtiennent le flux de vapeur \dot{m}_e ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) issu d'une tranche dz de filtre :

$$\begin{aligned} \dot{m}_e &= \Phi \frac{dN}{dz} \text{ d'où} \\ \dot{m}_e &= 2\pi dp \underbrace{Sh f_g f_F D(f_K c_0 - c_\infty)}_{= -\frac{ddp}{dt} \frac{dp \rho_l}{4}} C_N Q_0 t_0 \frac{4 \eta_s \alpha}{\pi d_f (1 - \alpha)} \left[\exp \left(- \frac{4 \eta_s \alpha z}{\pi d_f (1 - \alpha)} \right) \right] \quad (\text{I-56}) \end{aligned}$$

avec f_g le facteur de correction faisant état de la modification du flux d'évaporation entre une goutte sphérique à l'état libre et une goutte collectée sur une fibre.

$$\text{Soit } \xi = \frac{4 \eta_s \alpha L}{\pi d_f (1 - \alpha)} \text{ avec } L \text{ l'épaisseur totale du filtre.}$$

On obtient après réarrangement :

$$\dot{m}_e = \frac{\pi Q_0 t_0 C_N \rho_l \xi}{2L} \exp\left(-\xi \frac{z}{L}\right) dp^2 - \frac{ddp}{dt} \quad (\text{I-57})$$

Si on reprend l'équation (I-53) avec ces nouveaux termes, il vient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\pi Q_0 t_0 C_N \rho_l \xi}{2L A_f (1-\alpha)} \exp\left(-\xi \frac{z}{L}\right) dp^2 - \frac{ddp}{dt} - \frac{\partial(c(z,t) Q(z))}{\partial z} \frac{1}{A_f (1-\alpha)} \quad (\text{I-58})$$

Posons les termes adimensionnels suivants :

$$z' = \frac{z}{L} \text{ et } \delta = \frac{\Delta P}{P_0} \quad (\text{I-59})$$

$\frac{\partial(c(z',t) Q(z'))}{\partial z'}$ s'exprime alors par :

$$\frac{\partial(c(z',t) Q(z'))}{\partial z'} = \frac{\partial c}{\partial z'} \frac{Q_0}{(1-\delta z')} + \frac{c \delta Q_0}{(1-\delta z')^2} \quad (\text{I-60})$$

On obtient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{Q_0}{A_f L (1-\alpha)} \left[\frac{\pi t_0 C_N \rho_l \xi}{2} \exp(-\xi z') dp^2 - \frac{ddp}{dt} \dots \right. \\ \left. \dots - \frac{1}{1-\delta z'} \left(\frac{\partial c}{\partial z'} + \frac{c \delta}{1-\delta z'} \right) \right] \quad (\text{I-61})$$

Considérons maintenant les termes adimensionnels suivants :

$$t' = \frac{Q_0 t}{A_f L (1-\alpha)} \quad dp' = \frac{dp}{dp_0} \quad S = \frac{c(z,t)}{c_{sat}} \quad (\text{I-62})$$

Le réarrangement de l'équation (I-61) aboutit à l'équation différentielle commune à Furuuchi et Raynor :

$$\frac{\partial S}{\partial t'} = \frac{\pi Q_0 t_0 C_N \rho_l \xi dp_0^3}{2 c_{sat} A_f L (1-\alpha)} \exp(-\xi z') dp'^2 - \frac{ddp'}{dt'} - \frac{1}{1-\delta z'} \left(\frac{\partial S}{\partial z'} + \frac{\delta}{1-\delta z'} S \right) \quad (\text{I-63})$$

Cette équation différentielle ne possède pas de solution analytique. Seules des méthodes d'itération peuvent la résoudre.

III.2.2. Discussion et conclusions

Outre la difficulté d'utilisation de ce modèle par les préleveurs pour estimer l'artéfact de mesure dû à l'évaporation pendant les prélèvements de contrôle, ce modèle peut être mis en défaut d'un point de vue physique.

Dans les études de Furuuchi et Raynor, le facteur de correction f_g ainsi que le coefficient de diffusion D sont utilisés pour faire correspondre les résultats théoriques aux expérimentations. De plus, il est impossible de déterminer par avance la valeur de f_g du fait de la complexité des interactions mises en jeu.

L'interaction la plus évidente d'entre toutes est la déformation des gouttes lorsqu'elles entrent en contact avec une fibre. Il s'en suit une modification de la surface évaporante qui se traduit par une modification de l'expression de la loi de Fick appliquée à une sphère parfaite. Le modèle n'est alors plus cohérent avec la réalité physique du dépôt de liquide sur les filtres à fibres.

L'observation sous microscope électronique à balayage d'un aérosol de n-hexadécane, collecté sur un filtre à fibres de quartz haute qualité, illustre le fait que les gouttes d'un même produit chimique peuvent présenter différentes géométries lorsqu'elles sont en contact avec les fibres (Figure I-15).

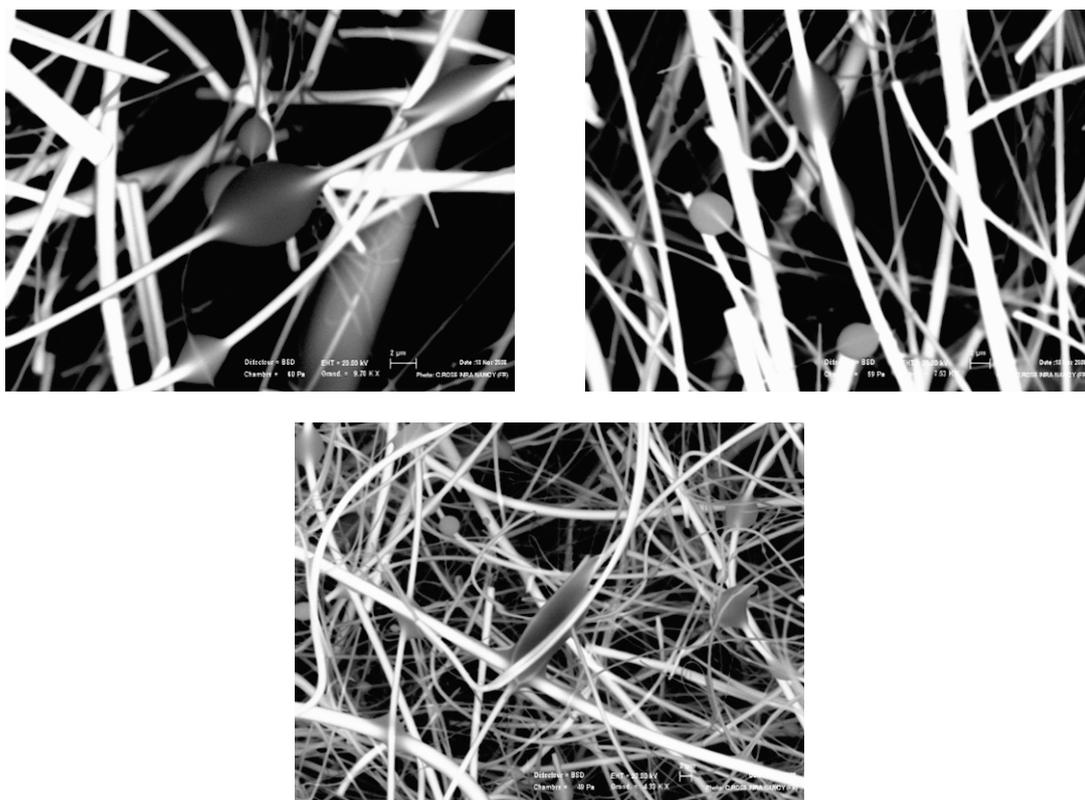


Figure I-15 : Observations en microscopie électronique à balayage avec détecteur BSD et platine à effet peltier, de gouttes micrométriques de n-hexadécane déposées sur des fibres de quartz haute qualité d'un filtre Whatman QM-A.

Ces observations mettent en évidence la complexité du dépôt des aérosols liquides sur un filtre à fibres. La géométrie de dépôt pour un composé pur est tellement variable qu'il est illusoire de tenter de modéliser la surface développée par les gouttes déposées à la surface de ces filtres. Par conséquent, les modélisations effectuées sur la base d'hypothèses microscopiques ne semblent physiquement pas appropriées.

Pour ces raisons, nous avons choisi, dans un premier temps, d'aborder de façon globale le problème de l'évaporation d'aérosols semi-volatils collectés sur des filtres à fibres. Ainsi, nous allons étudier et observer la cinétique d'évaporation d'aérosols collectés via des grandeurs physiques macroscopiques mesurables telles que la masse d'aérosol déposée et évaporée ainsi que la concentration en vapeurs à l'aval du filtre au cours de la filtration.

Chapitre II

Matériels & Méthodes

I. Objectifs et principes généraux

L'un des objectifs principaux de l'étude est de compléter les données expérimentales rares issues de la littérature. En effet, le suivi cinétique de l'évaporation au cours du temps n'a été réalisé que par Furuuchi *et al.*, 2001 en ce qui concerne l'évaporation de très faibles masses déposées d'aérosols solides purs, et Raynor *et al.*, 1999, pour des masses plus importantes d'aérosols liquides multicomposés. Par conséquent, le manque de données expérimentales dans le domaine des faibles masses d'aérosols liquides collectés (cas des prélèvements de contrôle sur filtre) ne permet pas de justifier l'utilisation des modèles théoriques proposés par les auteurs.

Pour répondre à ce manque de données, nous proposons de suivre au cours de la filtration, la quantité d'aérosol évaporée et préalablement collectée, en fonction de paramètres tels que :

- masse d'aérosol initialement collectée ;
- nature de l'aérosol :
 - mono ou polydispersé,
 - composé pur ou mélange binaire et ternaire de composés ;
- paramètres liés à la filtration :
 - température,
 - vitesse d'air,
 - perte de charge,
 - type de filtre.

Le contrôle de ces paramètres est indispensable afin d'identifier clairement leur influence sur l'évaporation de l'aérosol collecté.

En pratique, lors de la filtration d'un aérosol semi-volatil, le dépôt de l'aérosol sur le filtre et son évaporation sont simultanés. Par conséquent, la concentration en vapeur de l'aérosol, qui est l'un des paramètres essentiels influençant l'évaporation, est inconnue et aucun moyen analytique ne permet à ce jour de la quantifier de manière fiable.

Afin de maîtriser la concentration en vapeur à l'amont du filtre au cours de l'évaporation, les essais sont menés en trois phases schématisées en Figure II-1 :

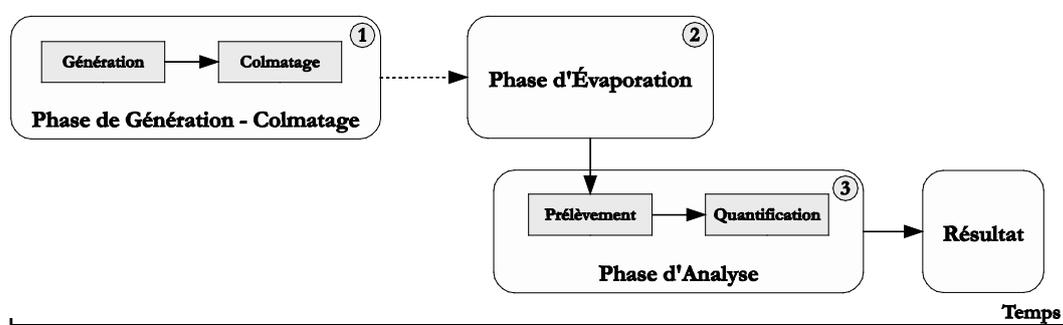


Figure II-1 : Méthodologie permettant le suivi de l'évaporation d'un aérosol liquide collecté sur filtre.

- Phase 1 ou génération – colmatage : l'aérosol est généré puis collecté sur le filtre testé via un premier dispositif. Le filtre colmaté est ensuite déplacé dans un second dispositif permettant de réaliser la phase 2.
- Phase 2 ou évaporation : un air exempt de vapeur et de particules est filtré par le filtre préalablement colmaté.
- Phase 3 ou analyse : simultanément à la phase 2, les vapeurs issues du filtre colmaté sont prélevées et quantifiées.

Le détail des matériels et des méthodes utilisés pendant les trois phases est exposé dans les paragraphes suivants.

II. Génération d'aérosol et colmatage de filtre

Cette phase primordiale doit permettre de collecter une quantité connue d'un aérosol liquide dont les caractéristiques physico-chimiques sont elles aussi connues. Par conséquent, la génération, le transport et la collecte de l'aérosol doivent être parfaitement maîtrisés.

II.1. Génération

L'état initial de l'aérosol avant sa collecte a théoriquement une grande importance sur sa cinétique d'évaporation lorsqu'il est collecté sur un filtre à fibres. La dispersion de la granulométrie constitue donc un paramètre clef dont l'influence doit être observée.

Les aérosols liquides prélevés ou filtrés dans les industries sont très souvent constitués de nombreux constituants apportant des propriétés particulières aux fluides utilisés. L'influence de la composition des aérosols liquides sur leur évaporation, lorsqu'ils sont collectés, doit être étudiée.

Les techniques de génération utilisées ont été sélectionnées pour répondre à ces deux objectifs.

II.1.1. Générateurs

II.1.1.1. Générateur d'aérosol polydispersé

La génération d'un aérosol polydispersé est la plus simple à mettre en œuvre. Pour cela, un nébuliseur DeVilbiss n°40 en verre est utilisé (Figure II-2). Ce nébuliseur a l'avantage de pouvoir changer très facilement la nature du liquide nébulisé et peut ainsi produire un aérosol polydispersé mono ou multiconstituants.

Le nébuliseur est alimenté en air comprimé filtré et sec (filtre HEPA, humidité relative < 1% à 20°C), à un débit de 8 L.min⁻¹. Le volume du réservoir de liquide à nébuliser est d'environ 10 ml.

Pendant la nébulisation, une diminution du volume de liquide dans le réservoir est constatée mais ne modifie pas de manière significative la granulométrie de l'aérosol tant que la variation de volume est inférieure à 30 %. Dans le cas de liquides multiconstituants, un enrichissement en composés les moins volatils dans le liquide contenu dans le réservoir peut être attendu. Il est donc indispensable de renouveler le liquide régulièrement afin de conserver les proportions en constituants constantes.

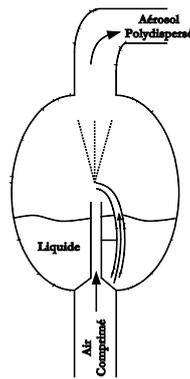


Figure II-2 : Schéma de fonctionnement du nébuliseur DeVilbiss n°40

II.1.1.2. Générateur d'aérosol monodispersé MAG 3000

La génération d'aérosol liquide monodispersé est en revanche plus délicate. Initialement, des techniques de génération par orifice vibrant (Vibrating Orifice Aerosol Generator VOAG), électro-génération ou disque tournant ont été envisagées. Cependant, les concentrations en aérosol susceptibles d'être générées sont, pour les deux premiers, très faibles et l'intégration de ces appareils avec le matériel d'acheminement de l'aérosol utilisé est difficile. Seule l'utilisation d'un générateur d'aérosol monodispersé (MAG) fonctionnant par condensation de vapeur semble adaptée.

Un générateur MAG 3000 de la société Palas a été adapté aux objectifs de l'étude. L'appareil est couramment utilisé pour générer un aérosol monodispersé de DEHS (Di(2-EthylHexyl) Sébaçate, CAS 122-62-3). Cependant, afin d'utiliser des composés proches de ceux rencontrés dans les huiles de coupe, le DEHS a été remplacé par du n-hexadécane pur (noté C₁₆). Quel que soit le composé, le principe de fonctionnement est identique (Figure II-3).

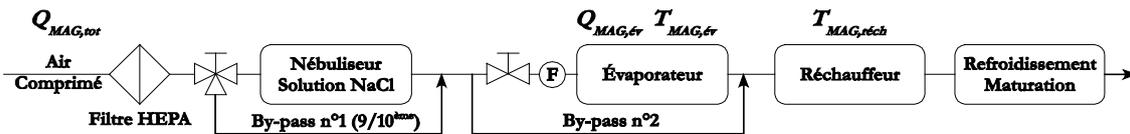


Figure II-3 : Schéma de fonctionnement du Générateur d'Aérosol Monodispersé MAG 3000, Palas.

Le principe de fonctionnement du MAG 3000 est basé sur le générateur de Sinclair-LaMer (LaMer *et al.*, 1943), où des vapeurs du composé choisi sont condensées équimassiquement sur des noyaux de nucléation de NaCl. La génération de l'aérosol se décompose en quatre étapes :

- Première étape : génération des noyaux de condensation. Un nébuliseur, alimenté par de l'air filtré, produit un aérosol largement polydispersé d'une solution saline de NaCl. La fraction la plus fine de l'aérosol (diamètre de goutte < 1 μm) est ensuite sélectionnée par un cyclone. Une vanne à deux positions permet de dériver ou non une partie du débit d'alimentation du nébuliseur afin de diluer d'un facteur 10 l'aérosol produit par le nébuliseur. Pendant le transport de l'aérosol salin jusqu'à

l'évaporateur, l'eau contenue dans les gouttes s'évapore totalement, ce qui produit des cristaux de NaCl appelés noyaux de condensation d'un diamètre d'environ 10 nm. La taille des noyaux évolue avec la concentration de la solution saline C_{NaCl} dans le nébuliseur. Or, la taille des noyaux a une influence importante sur le flux de condensation des vapeurs (cf. effet de Kelvin : paragraphe II.2.2, p33). Ainsi, la concentration de la solution saline doit être maintenue constante afin d'obtenir une taille de noyaux de condensation et donc une granulométrie finale, constante.

- Deuxième étape : production de vapeur. Une fraction du débit d'air total, noté $Q_{MAG,év}$,ensemencée par les noyaux de condensation, est injectée directement dans l'évaporateur alors que la seconde fraction est by-passée à la sortie de celui-ci.

Les vapeurs sont produites par bullage de l'airensemencé dans le liquide pur chauffé à la température $T_{MAG,év}$ sélectionnée. Le débit $Q_{MAG,év}$ est régulé manuellement par une vanne trois voies et mesuré par un débitmètre à flotteur. La valeur de $Q_{MAG,év}$ conditionne celle du débit circulant dans le by-pass n°2 de l'évaporateur de telle sorte que $Q_{by-pass 2} = Q_{MAG,tot} - Q_{MAG,év}$. Ainsi, plus $Q_{MAG,év}$ est important, plus la quantité de vapeur dans le mélange final est importante et plus le diamètre massique médian de l'aérosol est important.

- Troisième étape : homogénéisation des masses de liquide condensées. L'aérosol entrant dans le réchauffeur est composé de noyaux de condensation issus du by-pass, de gouttes de vapeurs condensées issues de l'évaporateur, de gouttes de liquide produites par éclatement des bulles dans l'évaporateur et de vapeurs. L'aérosol est donc polydispersé. Afin d'homogénéiser les masses de liquide condensées sur les noyaux, l'aérosol est chauffé à une température $T_{MAG,réch}$ supérieure à celle de l'évaporateur permettant ainsi le transport partiel ou total de la fraction liquide vers la phase vapeur.

- Quatrième étape : condensation équimassique. A l'aval du réchauffeur, une simple canalisation non chauffée permet de condenser les vapeurs saturées sur les noyaux de condensation. La condensation se produit alors de façon homogène et génère un aérosol dont la granulométrie est très resserrée.

Le choix et la maîtrise des paramètres de ces quatre étapes conditionnent la production de l'aérosol monodispersé pour le diamètre massique médian sélectionné. Cependant, le nombre de paramètres mis en jeu rend délicate l'utilisation de cet appareil. Pour produire un aérosol aux caractéristiques stables dans le temps et reproductibles entre les essais, il est nécessaire de respecter une mise en régime de la génération d'au minimum quinze minutes.

Les diamètres massiques médians sélectionnés pour cette étude et mesurés au point de contact entre l'aérosol et le filtre sont synthétisés et mis en relation avec les paramètres de fonctionnement de l'appareil dans le paragraphe II.3, p58.

Remarque :

L'utilisation du MAG 3000 est destinée uniquement à la production d'aérosol de liquides purs. En effet, en présence d'un mélange de composés, la vaporisation préférentielle des composés les plus volatils par rapport aux moins volatils induit une modification rapide du mélange liquide contenu dans l'évaporateur. Il est donc impossible de déterminer avec exactitude la composition du liquide et de la vapeur contenues dans l'aérosol final.

II.1.2. Produits chimiques modèles

Deux familles de composés ont été sélectionnées sur la base du retour d'expérience de l'INRS, tant sur les problèmes de prélèvements que sur l'analyse chimique des composés.

Dans un premier temps, deux composés de la famille des phtalates avec le phtalate de di-n-butyle (noté DBP) et de diisobutyle (noté DIBP) ont été étudiés. Ces composés ont une capacité d'évaporation non négligeable sur les mesures effectuées lors de prélèvements atmosphériques réalisés dans des postes d'extrusion de matières plastiques. Les techniques de prélèvement, ainsi que l'analyse de quantification des vapeurs de ces composés, sont maîtrisées par l'INRS et donc adaptables à l'étude.

Dans un deuxième temps, des alcanes à longue chaîne ont été testés afin de simuler partiellement l'évaporation d'huiles de coupe entières. Le n-tétradécane (noté C₁₄), le n-pentadécane (noté C₁₅) et le n-hexadécane (noté C₁₆) sont les trois alcanes sélectionnés pour leur faible volatilité et leur état liquide à température ambiante lorsqu'ils sont purs. Pour les alcanes en C₁₇ ou plus, la température de fusion est supérieure à la température ambiante ce qui peut poser des problèmes de solidification des aérosols à l'état libre ou collecté, et modifier les conditions d'évaporation par rapport aux aérosols liquides. La génération d'aérosol monodispersé par le MAG 3000 est uniquement réalisée avec du n-hexadécane car l'optimisation des conditions de génération est très longue et fastidieuse.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés sont reportées en Annexe A, p166.

II.2. Dépôt sur filtre

Après la génération de l'aérosol modèle, l'objectif est d'en collecter une quantité connue, répartie de façon homogène et reproductible sur la surface frontale du filtre.

Le système d'acheminement de l'aérosol ainsi que le moyen de collecte ont été développés et optimisés afin de répondre à ces exigences.

II.2.1. Dispositif d'acheminement de l'aérosol

Le système d'acheminement de l'aérosol généré évolue selon deux configurations, en fonction du type de générateur utilisé.

Dans la première configuration, le dispositif, schématisé Figure II-4-a, achemine l'aérosol produit par le générateur DeVilbiss n°40. Ce système est alimenté en air comprimé filtré par un débitmètre massique régulateur (Brooks 5850S à un débit

nominal de $20 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$). Une électrovanne trois voies (tout ou rien) (TH Contact) contrôlée par un temporisateur (Crouzet - Syrelec n°814) permet de générer une bouffée calibrée d'aérosol qui est entraînée jusqu'au filtre via un tube d'homogénéisation.

Ce tube est conçu en métal inoxydable, d'un diamètre interne de 34 mm, d'une longueur de 25 cm et équipé d'un diaphragme d'un diamètre de 3 mm à son entrée. La totalité du débit d'air ($8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) traverse le filtre colmaté. Un temps de 10 secondes doit être respecté entre la génération de la bouffée et le retrait du filtre colmaté afin de garantir le dépôt total de l'aérosol sur le filtre et de limiter l'évaporation de celui-ci après collecte.

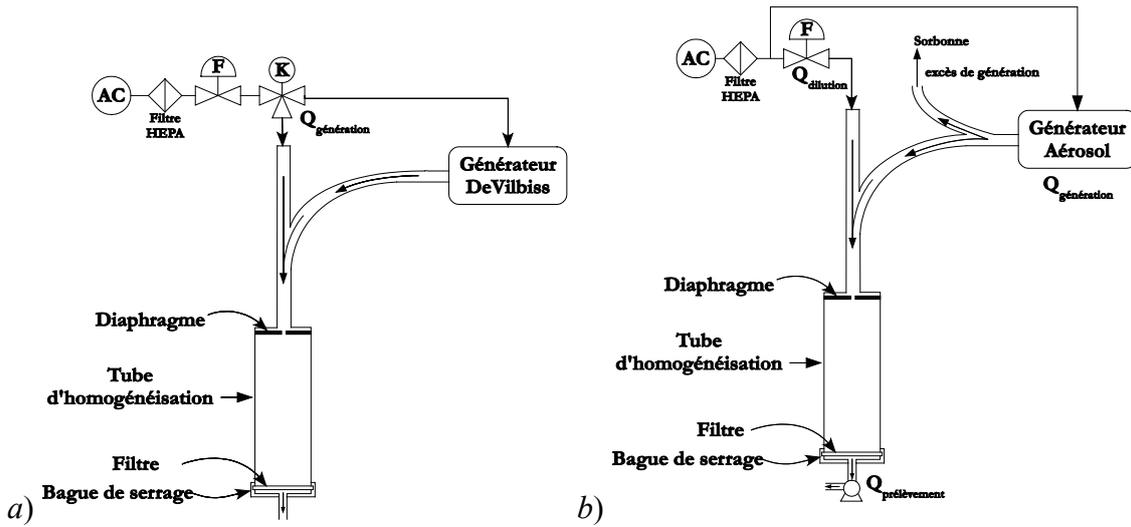


Figure II-4 : Schéma de fonctionnement des configurations d'acheminement et de collecte des aérosols, en fonction du type de génération.

Dans la deuxième configuration, le système présenté Figure II-4-b, a été conçu pour l'utilisation du générateur d'aérosol monodispersé MAG 3000. Ce générateur fonctionne à débit fixe et nécessite une mise en régime de 15 minutes contrairement au nébuliseur qui génère instantanément l'aérosol. En conséquence, la quantité d'aérosol collectée sur le filtre n'est plus maîtrisée par la durée de génération (cas *a*) mais par la durée de prélèvement de l'aérosol. Le débit de prélèvement traversant le filtre est fixé à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Un débit de dilution $Q_{dilution}$ permet d'adapter la concentration de l'aérosol générée en fonction de la masse cible à collecter sur le filtre et du temps de prélèvement. Ainsi, le débit excédentaire d'aérosol généré est dirigé hors du système par une canalisation d'évacuation. Le temps de prélèvement est minimisé pour limiter l'évaporation de l'aérosol collecté au cours du colmatage.

Quel que soit le système utilisé, le support de filtre maintient le filtre à colmater de 37 mm de diamètre par pincement du bord sur 1,5 mm. Le diamètre utile du filtre est donc égal au diamètre du tube d'homogénéisation qui est de 34 mm. Cette fixation du filtre par ce système garantit la répartition homogène des débits d'air sur toute la section du filtre, et par voie de conséquence, l'homogénéité du dépôt de l'aérosol.

La masse d'aérosol déposée sur le filtre M_w est déterminée par gravimétrie avant et après le colmatage avec une balance de précision $\pm 5 \mu\text{g}$ (Mettler Toledo MX5). Avant chaque pesée, les filtres sont neutralisés par décharge couronne pour limiter l'erreur de pesée induite par les charges électrostatiques portées par ceux-ci.

II.2.2. Homogénéité du dépôt

Les systèmes de dépôt d'aérosol présentés au paragraphe précédent sont l'aboutissement d'une optimisation de l'homogénéité de dépôt de l'aérosol sur les filtres. Préalablement, le tube d'homogénéisation ainsi que le support de filtre étaient en matières plastiques. Des résultats incohérents nous ont avertis d'un éventuel problème d'homogénéité de dépôt. La génération d'un aérosol aqueux de fluorescéine saturée a mis en évidence la répartition du dépôt.

- Effet du support : le filtre à colmater était initialement déposé sur un support en matière plastique pour filtres et membranes millipore de 37 mm de diamètre.

Ce support possède des points de contact avec le filtre afin de limiter la déformation de celui-ci au cours de la filtration. Le traçage par l'aérosol de fluorescéine est présenté Figure II-5. L'effet des points de contact avec le filtre sur la répartition du dépôt est clairement visible. Pour éliminer cet effet de support, nous avons donc remplacé le support par le système de pincement par les bords du filtre décrit précédemment.

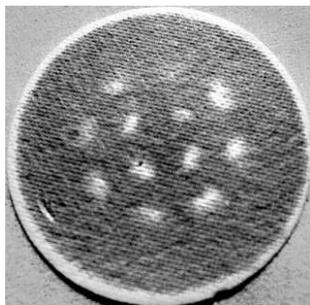


Figure II-5 : Photographie d'un filtre Whatman QM-A déposé sur un support de cassette millipore et colmaté par un aérosol de fluorescéine (gris foncé).

- Effet du tube d'homogénéisation : la nature du tube d'homogénéisation a une grande importance sur l'homogénéité de l'aérosol avant sa filtration. A l'origine, un tube en matière plastique non équipé d'un diaphragme a été utilisé. Le traçage par l'aérosol de fluorescéine a montré que l'aérosol ne se déposait pas de façon homogène (Figure II-6). Lorsque le système d'acheminement de l'aérosol schématisé Figure II-4-b est utilisé sans diaphragme et sans dilution, le dépôt d'aérosol révèle des zones de courant exemptes de particules (Figure II-6-a). Des effets électrostatiques sont très probablement à l'origine de cette ségrégation des particules. Lorsqu'un débit de dilution de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est appliqué (soit une dilution au $4/5^{\text{ème}}$ de l'aérosol), l'hétérogénéité du dépôt est amplifiée (Figure II-6-b) et une géométrie de dépôt très particulière et reproductible est obtenue. Suite à ces observations, nous avons remplacé le tube d'homogénéisation en matière plastique par un tube en métal inoxydable qui élimine l'effet électrostatique sur le dépôt de l'aérosol.

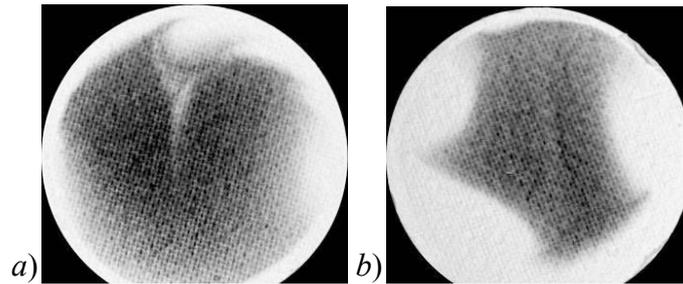


Figure II-6 : Photographies de deux filtres Whatman QM-A suspendus par pincement à la sortie d'un tube d'homogénéisation en matière plastique et colmatés par un aérosol de fluorescéine (gris foncé), sans dilution (a) et avec dilution (b) de l'aérosol.

• Effet de la dilution : les essais de traçage du dépôt avec le nouveau tube d'homogénéisation métallique sans diaphragme mettent en évidence un effet important de la dilution comme constaté précédemment (Figure II-7-b). On constate également que l'effet électrostatique observé dans les traçages de la Figure II-6 est éliminé dans le présent cas. Cependant, une ligne exempte de particules est tout de même observable dans le cas a où il n'y a pas de dilution. L'homogénéisation complète de l'aérosol est alors réalisée par placement d'un diaphragme d'un diamètre de 3 mm situé à l'amont du tube d'homogénéisation.

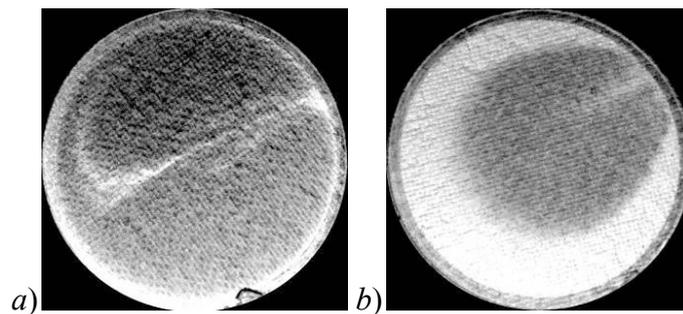


Figure II-7 : Photographies de deux filtres Whatman QM-A suspendus par pincement à la sortie d'un tube d'homogénéisation métallique et colmatés par un aérosol de fluorescéine (gris foncé), sans dilution (a) et avec dilution (b) de l'aérosol.

Suite à ces modifications, le dépôt obtenu est visuellement homogène sur toute la surface du filtre (Figure II-8).

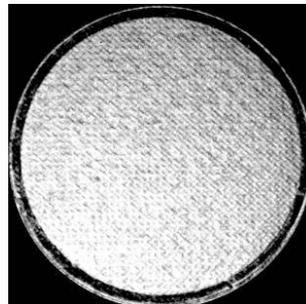


Figure II-8 : Photographie d'un filtre Whatman QM-A suspendu par pincement à la sortie d'un tube d'homogénéisation métallique équipé d'un diaphragme et colmaté par un aérosol de fluorescéine (gris foncé), toutes dilutions.

II.3. Caractéristiques des aérosols modèles

En fonction des paramètres de fonctionnement des générateurs utilisés, les caractéristiques des aérosols mis en œuvre pendant cette étude, mesurées au point de collecte sur les filtres, sont synthétisées dans les paragraphes suivants.

Quels que soient la dilution et le mode de génération, aucune modification de la granulométrie n'a été observée contrairement à ce qui pourrait être attendu. En effet, la dilution de l'aérosol semi-volatile par un air exempt de vapeurs modifie l'équilibre gouttes – vapeur et provoque l'évaporation des gouttes et donc un décalage de la granulométrie vers de plus faibles diamètres. Cependant, le temps de contact entre l'aérosol et l'air de dilution est suffisamment faible (environ 14 secondes pour un débit de prélèvement de 1 L.min⁻¹) pour ne pas modifier la granulométrie de manière significative quels que soient les composés testés.

II.3.1. Aérosols polydispersés

Le débit de génération du nébuliseur DeVilbiss étant fixé à 8 L.min⁻¹, seules les viscosités et les tensions de surface des liquides nébulisés peuvent avoir une influence sur la granulométrie de l'aérosol généré. Le Tableau II-1 synthétise les valeurs des viscosités et des tensions de surface des composés testés comparées à celle du phtalate de di(2-éthylhexyle) (noté DEHP, CAS 117-81-7). L'ensemble des composés possède des valeurs similaires pour les deux paramètres sauf pour le DEHP qui présente une viscosité supérieure aux autres composés.

Tableau II-1 : Viscosité et tension de surface estimées par le logiciel ProSim à 20°C, pour les composés testés.

	Viscosité dynamique (Pa.s)	Tension de surface (N.m ⁻¹)
DEHP	0,0075	0,033
DBP	0,0021	0,033
DIBP	0,0036	0,034
C ₁₆	0,0034	0,028
C ₁₅	0,0028	0,027
C ₁₄	0,0023	0,027

Les granulométries d'aérosols purs de DEHP et de C₁₆ ont donc été déterminées respectivement par un impacteur Marple (Anderson, type SE298) et un impacteur QCM (California Measurements Inc., modèle PC-2E), afin de comparer l'influence de la viscosité sur la granulométrie de l'aérosol.

Les diamètres aérodynamiques médians en masse DAMM ainsi que les écarts-types géométriques des distributions σ_g sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau II-2 : Diamètre aérodynamique médian massique et écart-type géométrique des aérosols polydispersés générés.

	DAMM (μm)	σ_g
DEHP	2,60	2,22
C ₁₆	3,96	2,21

Nous constatons que le DAMM varie de façon inverse à la viscosité. Cependant, le domaine de variation du DAMM est restreint entre le DEHP et le C₁₆ (environ 1,4 µm entre les composés). La variation de granulométrie attendue entre les composés utilisés pour les essais d'évaporation (tous sauf DEHP) est donc négligeable compte-tenu de la similarité de la viscosité de ces composés par rapport à celle du DEHP. Par conséquent, quelle que soit la nature du liquide généré lors des essais de cette étude (pur ou multicomposés), nous considérerons que toutes les générations d'aérosols polydispersés auront une granulométrie caractérisée par un DAMM = 3,96 µm et un $\sigma_g = 2,21$.

II.3.2. Aérosols monodispersés

La granulométrie de l'aérosol de n-hexadécane (C₁₆) générée est dépendante des conditions de fonctionnement du MAG 3000 (cf. paragraphe II.1.1.2, p52).

Les conditions correspondantes aux granulométries sélectionnées pour les essais, sont synthétisées Tableau II-3.

Tableau II-3 : Paramètres de fonctionnement du MAG 3000 pour la génération d'aérosols monodispersés de C₁₆.

Notation (DAMM ciblé (µm))	1	4	7
By-pass 1 (On/Off)	On	Off	Off
$Q_{MAG,év}$ (graduation*)	5	0	12
$Q_{MAG,tot}$ (graduation*)	15,6	15,6	15,6
$T_{MAG,év}$ (°C)	140	90	190
$T_{MAG,réch}$ (°C)	240	120	230
C_{NaCl} (mg.L ⁻¹)	500	10	10
DAMM (µm)	1,48	4,43	7,64
σ_g	1,26	1,26	1,14

*équation de conversion graduation débitmètre à flotteur / débit : $Q = 0,263 N_{graduations} - 0,689$

La monodispersion des aérosols générés est satisfaisante dans la mesure où les écarts-types géométriques sont inférieurs à 1,30 ce qui permet aux granulométries de ne pas se chevaucher. Dans le cas contraire, des ambiguïtés pourraient apparaître lors des essais d'identification de l'effet de la granulométrie sur l'évaporation.

II.4. Caractéristiques des filtres utilisés

Les caractéristiques des filtres testés sont présentées dans le Tableau II-4.

Le diamètre des filtres testés est de 37 mm ce qui permet leur insertion et leur maintien correct par pincement dans les systèmes de colmatage et d'évaporation. La majorité des essais de suivi d'évaporation a été effectuée avec les filtres Whatman QM-A notés W. Les autres types de filtres permettent de comparer l'évaporation sur quelques points d'expériences obtenus avec les filtres W.

La perméabilité K des filtres (m^2) est définie par :

$$K = \frac{\eta v L}{\Delta P} \quad (\text{II-1})$$

Avec ΔP la perte de charge moyenne des filtres (Pa) mesurée à $v = 5 \text{ cm.s}^{-1}$.

Tableau II-4 : Caractéristiques des filtres testés.

Matériau	Polyester	Verre			Quartz haute qualité
	Référence	P452 SX	D-309	B-346W	A-320CW
Fournisseur	-	Bernard Dumas S.A.			Whatman Internation Ltd
Filtre (notation)	P	D	B	A	W
Grammage ($g.m^{-2}$)	528	75	70	70	75
Épaisseur (mm)	1,72	0,58	0,60	0,65	0,40
Compacité	0,222	0,056	0,052	0,048	0,073
$d_{f,Davies}$ (μm)	20,4	1,12	2,85	5,59	0,53
Δp_f (Pa) à 5 cm.s^{-1}	40,9	299,2	46,4	21,5	580
K (m^2)	$3,8.10^{-11}$	$1,7.10^{-12}$	$1,2.10^{-11}$	$2,7.10^{-11}$	$6,4.10^{-13}$

avec $d_{f,Davies}$ le diamètre des fibres déterminé à partir du modèle de Davies, 1973.

III. Evaporation et quantification des vapeurs à l'aval du filtre

Après le colmatage par l'aérosol modèle, le filtre est placé dans un second système permettant le passage d'air pur à travers celui-ci. Les vapeurs produites par l'évaporation de l'aérosol collecté sur le filtre sont ensuite prélevées et quantifiées pour déterminer l'évolution de la concentration en vapeurs et de la masse évaporée d'aérosol au cours du temps. La conception et le fonctionnement du système d'évaporation ainsi que la méthode de quantification des vapeurs sont discutés dans les paragraphes suivants.

III.1. Système d'évaporation

Après colmatage, les filtres sont placés dans le système d'évaporation schématisé Figure II-9. Le corps du dispositif est constitué d'un tube en acier inoxydable d'un diamètre de 34 mm permettant, notamment, de limiter l'adsorption des vapeurs issues du filtre sur les parois et minimiser ainsi les erreurs de mesures des concentrations en vapeurs au cours du temps. Deux configurations, avec et sans chauffage du dispositif sont à distinguer.

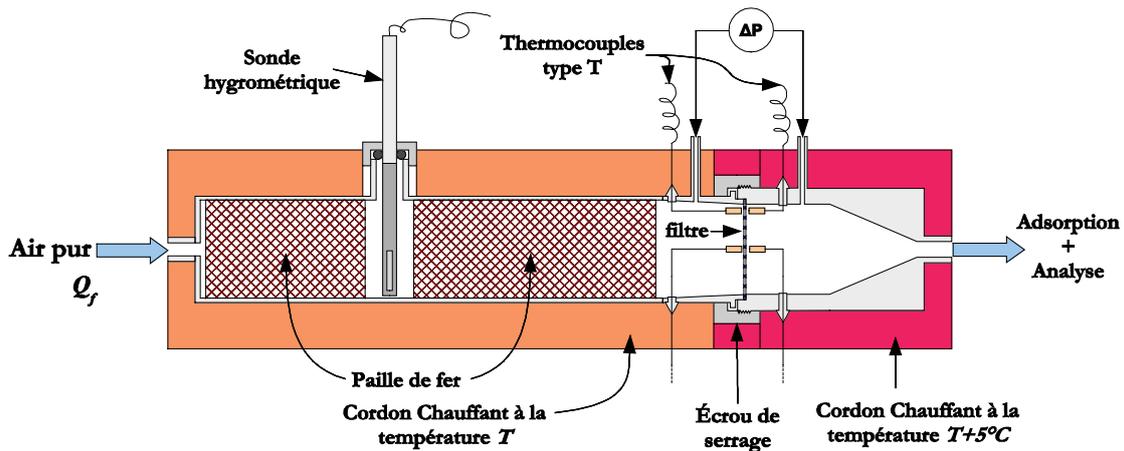


Figure II-9 : Schéma de fonctionnement du système d'évaporation de filtre colmaté.

III.1.1. Cas du dispositif chauffé

Cette configuration est utilisée pour les essais d'évaporation utilisant les deux phtalates modèles sélectionnés afin d'accélérer le phénomène d'évaporation.

Dans un premier temps, le filtre colmaté est placé entre les deux parties du dispositif qui sont ensuite serrées de façon hermétique à l'aide d'un écrou de serrage.

Le filtre est ainsi comprimé par ses bords selon la même configuration que le système de colmatage (1,5 mm de pincement et un diamètre utile exposé à l'air de 34 mm).

Dans un second temps, de l'air comprimé filtré, sec (humidité relative (RH) < 1% à 20°C) et à température ambiante est injecté à un débit Q_f via un débitmètre massique régulateur (Brooks 5850S à un débit nominal de 5 NL.min⁻¹). L'humidité est contrôlée en permanence par une sonde thermohygrométrique capacitive (Ahlborn FHA646E1C) afin de prévenir tout changement de conditions de production de l'air comprimé filtré. Le flux d'air est ensuite conditionné en fonction de la température d'air voulue pour l'essai par un premier cordon chauffant régulé en température à $\pm 1^\circ\text{C}$ (Cordon HORST n°020302 HBS, L = 1 m et P = 250 W ; Boîtier de régulation HORST n°063002 HT30). La chaleur produite par le cordon chauffant est conduite au cœur du système par deux lits de paille de fer qui permettent aussi d'uniformiser les vitesses d'air avant le passage dans le filtre.

L'uniformisation est cependant toute relative. En effet, la vitesse moyenne maximale utilisée dans cette étude est de 5 cm.s⁻¹, ce qui correspond à un nombre de Reynolds d'environ 100, soit un régime d'écoulement des gaz laminaire. Ainsi, le profil de vitesse n'est pas uniforme à l'approche du filtre. Nous nous accommoderons de cet artéfact expérimental dans la mesure où la collecte d'aérosol est visuellement homogène alors que la dispersion théorique des vitesses d'air au niveau du filtre dans le système de génération et collecte est plus importante que dans le système d'évaporation.

Pendant la percolation de l'air conditionné à travers le filtre, les températures à l'amont et à l'aval du filtre ainsi que la perte de charge sont mesurées en continu. Quatre thermocouples miniatures de type T (Honeywell, n°HEL 707-T-0-12), dont

l'erreur de mesure étendue est de $\pm 0,2$ °C, sont répartis tels que schématisés Figure II-9 afin de mesurer tout gradient de température sur la section du filtre et sur son épaisseur. La perte de charge des filtres est mesurée par un capteur de pression différentiel (Keller PD-41X) précis à $\pm 0,6$ Pa dans la plage de mesure utilisée.

La seconde partie du dispositif située à l'aval du filtre est surchauffée de 5°C par rapport à la première partie, à l'aide d'un deuxième cordon chauffant régulé indépendamment du premier. Cette surchauffe est nécessaire pour prévenir toute possibilité de condensation de vapeurs dans la seconde partie qui modifierait les mesures de concentration au cours du temps.

III.1.2. Cas du dispositif non chauffé

Cette configuration est utilisée pour tous les essais réalisés avec les alcanes lourds sélectionnés. La pression de vapeur de ces alcanes étant plus élevée que les phtalates, les essais d'évaporation peuvent se dérouler à température ambiante dans des temps raisonnables (maximum d'1 heure pour un essai). La climatisation du laboratoire permet de réguler la température d'évaporation à $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ entre les essais. Pendant chaque essai, il a été mesuré une variation de température inférieure à la précision des sondes.

Le surchauffage de la deuxième partie du dispositif n'est pas activé dans cette configuration car tous les éléments du dispositif ainsi que les vapeurs produites ont une température homogène qui ne permet pas la condensation de celles-ci. Un dosage des vapeurs potentiellement condensées et / ou adsorbées à la surface de la deuxième partie du dispositif a été réalisé et démontre la présence de composé en quantité tout à fait négligeable par rapport aux masses les plus faibles mises en œuvre dans les essais.

III.2. Technique analytique

III.2.1. Objectifs

Le suivi en temps réel de la cinétique d'évaporation est indispensable pour la compréhension des phénomènes dynamiques mis en jeu. La technique analytique doit donc répondre à ce critère ou, le cas échéant, s'en rapprocher au maximum.

Une étude exploratoire destinée à identifier et concevoir une méthode de quantification en temps réel des vapeurs à l'aval du filtre colmaté a été réalisée préalablement à ces travaux de thèse. Des capteurs à semi-conducteur ainsi qu'un détecteur à photo-ionisation (PID) ont été testés. L'avantage de ces détecteurs est leur lecture en temps réel de la concentration en vapeurs (fréquence d'acquisition < 1 Hz). Cependant, ces capteurs ne sont pas spécifiques aux molécules de vapeurs testées ce qui rend la quantification de mélange de vapeurs impossible. De plus, une grande variabilité de la réponse des capteurs à semi-conducteur au cours du temps ainsi qu'une possibilité de condensation des vapeurs dans le PID testé ont été démontrées. En conséquence, l'erreur très importante sur les mesures de concentration de vapeurs nous a obligé à nous orienter vers une technique analytique plus « classique » par prélèvement sur support adsorbant, désorption et dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Cette technique analytique est réalisée en routine par l'INRS dans le cadre des prélèvements sur site de vapeurs de phtalates (INRS, 2006), et d'hydrocarbures lourds de C_6 à C_{12} (INRS, 2009). Cependant, les temps de prélèvement recommandés par les

méthodes varient respectivement de 30 à 60 minutes. Ces méthodes ne sont donc pas applicables directement pour le suivi continu de l'évaporation.

Le développement de méthodes analytiques nouvelles pour cette étude, basées sur les méthodes référencées dans la base de données MétroPol de l'INRS, a donc pour objectif de diminuer le temps de prélèvement jusqu'à 2 minutes afin d'obtenir un suivi semi-continu dont la fréquence d'acquisition semble raisonnable par rapport aux phénomènes observés. De plus, les limites de quantification des méthodes doivent être diminuées afin de produire une erreur limitée sur les concentrations obtenues.

Quels que soient les composés analysés, le principe général des méthodes analytiques est similaire. Nous nous proposons de détailler à présent ces méthodes.

III.2.2. Prélèvements sur support adsorbant

En fonction du type de composé, le support et la méthode de prélèvement sont différents.

III.2.2.1. Prélèvement des phtalates

Le cas le plus simple est celui du prélèvement de phtalates. Un tube en verre de 15 cm, contenant deux tronçons de 4 cm de mousse de polyuréthane (Recticel T28190) de masse volumique $25\text{-}27\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, est connecté au système d'évaporation à l'aide d'un tube d'hexacanal assurant l'étanchéité (Figure II-10). Ainsi, la totalité du débit Q_f traversant le filtre est prélevée par le tube. Le gradient de température existant entre la sortie du système et le tube de prélèvement (non chauffé) est favorable à la condensation des vapeurs sur les mousses, en plus de l'adsorption.

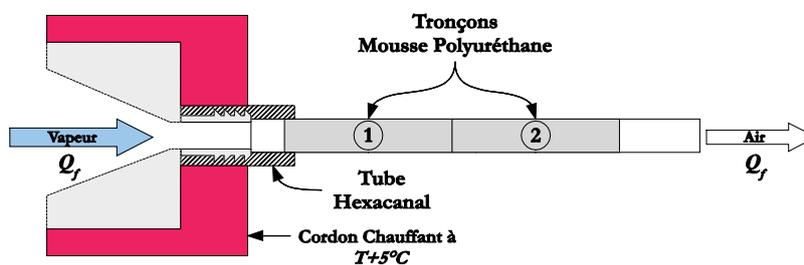


Figure II-10 : Schéma de prélèvement de vapeurs de Phtalates.

Des essais de prélèvement dans les conditions les plus défavorables (concentrations saturantes en vapeur de phtalates à une température de 55°C et un débit $Q_f = 2,7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ prélevé pendant 20 minutes) ont révélé qu'une très faible quantité de phtalates était adsorbée sur le deuxième tronçon, laissant supposer que la très grande majorité des vapeurs est arrêtée par le premier tronçon. Ainsi, ces tubes de prélèvement ont une capacité et une efficacité d'adsorption suffisante pour effectuer, sans perte, les prélèvements de vapeurs nécessaires pour le suivi de la cinétique d'évaporation.

III.2.2.2. Prélèvement des alcanes

Le prélèvement des vapeurs d'alcanes est plus complexe du fait du matériel utilisé (Figure II-11). L'adsorbant adapté à ces composés est le charbon actif (CA). Nous avons utilisé la solution commerciale proposée par la méthode MétroPol n°55 qui préconise l'utilisation de tube type NIOSH et fourni par la société SKC (SKC, Anasorb® CSC n°226-01). Ces tubes, d'une longueur de 7 cm et d'un diamètre de

4 mm, possèdent deux plages de CA de 100 et 50 mg maintenues par du coton de verre à l'amont (orange) et deux petits tronçons de mousse de polyuréthane (gris).

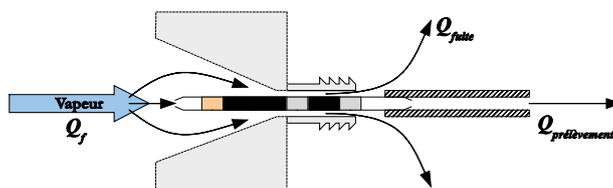


Figure II-11 : Schéma de prélèvement de vapeurs d'alcanes.

Le débit de prélèvement utilisé est de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui est la valeur maximale pour ce type de tube. Par conséquent, la totalité du débit Q_f ne peut pas être prélevée et une fuite à l'aval du point de prélèvement situé dans le système d'évaporation permet l'évacuation du débit excédentaire. Ainsi, le débit Q_f est obligatoirement supérieur à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui, le cas échéant, ferait entrer de l'air extérieur n'ayant pas percolé à travers le filtre dans le système. Le débit de prélèvement est assuré par une pompe à vide (Neuberger, $\Delta P = 4 \text{ bar}$) reliée à un col sonique assurant la stabilisation du débit. Cependant, chaque tube présente une perte de charge différente qui modifie légèrement le débit de prélèvement. Un débitmètre massique (TSI, type 4100) est donc placé entre le tube SKC et le col sonique afin de mesurer le débit moyen effectif pendant chaque prélèvement.

La performance de prélèvement de ces tubes a été vérifiée par une exposition de 30 min à une quantité connue d'un mélange d'alcanes (C_{12} à C_{16}) correspondante à la masse maximale adsorbée pendant un prélèvement de 2 min au cours des essais. L'analyse du deuxième tronçon montre que celui-ci est vierge de vapeurs adsorbées.

La totalité des vapeurs est donc adsorbée sur le premier tronçon (confirmé par dosage) et démontre la très bonne performance de ces tubes pour le prélèvement des alcanes testés.

III.2.2.3. Conditions générales de prélèvement

De façon générale, entre chaque prélèvement, une période incompressible de 5 secondes entre la déconnexion du tube usagé et la connexion d'un nouveau tube a lieu (Figure II-12). Pendant ce laps de temps noté t_{dc} , le volume non prélevé représente 4 % du volume total passant à travers le filtre pendant le temps d'intégration de 2 min. La quantité de matière ainsi perdue peut raisonnablement être estimée à partir de la moyenne des concentrations en vapeurs qui succède la connexion. Des temps d'intégration inférieurs à 2 min induiraient une estimation hasardeuse des masses évaporées dans la mesure où plus de 5 % du volume de vapeur n'est pas prélevé. Le calcul de la masse totale de vapeur évaporée au cours du temps prend donc en compte ces 5 secondes via l'estimation de la concentration faite pendant cette période.

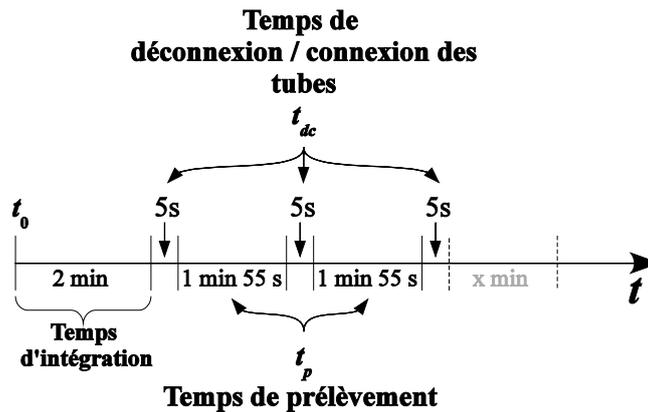


Figure II-12 : Déroulement des prélèvements au cours du temps.

Enfin, en fonction du temps, la concentration à l'aval du filtre varie généralement d'une concentration proche de la saturation à une concentration très faible en fin d'évaporation, contrairement à la limite de quantification qui reste identique. Afin de pouvoir quantifier les faibles concentrations, le temps de prélèvement est adapté (augmentation) afin de recueillir une masse minimale supérieure à la limite de quantification de la méthode ; le temps de déconnexion / connexion t_{dc} restant inchangé.

III.2.3. Désorption des supports et post-traitement

Dans la mesure du possible, les tubes sont désorbés immédiatement après le prélèvement pour limiter les artefacts de mesure liés à la conservation des échantillons non désorbés. Les essais de conservation réalisés n'ont montré aucune perte sur 24 heures. En fonction du type de composé, les solutions de désorption utilisées sont différentes.

III.2.3.1. Désorption des phtalates

Concernant les phtalates, la méthode MétroPol n°96 préconise l'utilisation de disulfure de carbone (CS_2) pour désorber les vapeurs collectées sur les mousses de polyuréthane. Cependant, la sensibilité de la méthode n'est pas suffisante pour les exigences de l'étude. La méthode a donc été largement modifiée pour permettre le dosage des vapeurs avec les contraintes imposées. Ces modifications ont été guidées par la fiche F de la base de données MétroPol (INRS, 2003) destinée à la mise au point de techniques analytiques de vapeurs prélevées en atmosphère de travail.

Lorsque l'évaporation est maximale et que les prélèvements se font sur 2 min, la masse de phtalates correspondante (DBP ou DIBP), adsorbée sur le support, est égale à environ 30 μg . Si on souhaite observer les phénomènes d'évaporation en début et fin d'évaporation de l'aérosol, où les concentrations en phtalates sont très faibles, nous devons être capables de quantifier cent fois moins de phtalates sur le support, soit environ 0,3 μg . Or, la méthode MétroPol possède une limite de quantification estimée à 4,5 μg , ce qui est bien supérieur à nos objectifs. Par conséquent, des modifications ont été apportées à cette méthode pour diminuer le seuil de quantification. La méthode est schématisée Figure II-13 et décrite dans les points suivants.

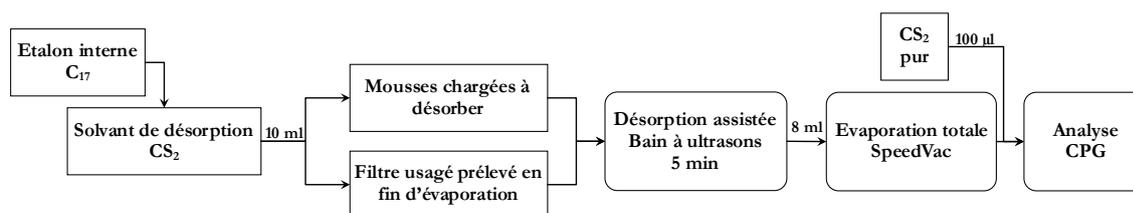


Figure II-13 : Synoptique de la méthode d'analyse des phtalates par CPG.

- Solution de désorption :

La solution de désorption utilisée permet, en une seule opération, de désorber les mousses chargées de phtalates et d'injecter de façon reproductible un étalon interne nécessaire à leur quantification. Le dosage par étalon interne est ici recommandé car les échantillons subissent une série de traitement pouvant induire des pertes non reproductibles entre les échantillons. Par conséquent, l'injection de l'étalon interne de n-heptadecane (noté C₁₇), dès la phase de désorption des mousses, permet de répercuter les variations dues au traitement des échantillons sur le résultat final du dosage et donc d'éliminer l'une des sources d'erreur les plus importantes.

Dans le cas idéal, la quantité d'étalon interne doit être du même ordre de grandeur que la concentration en phtalates dans les échantillons dosés. Or, dans notre cas où la concentration varie fortement, la quantité d'étalon injectée dans chaque échantillon doit être intermédiaire entre la quantité de phtalates la plus élevée et la plus basse. Ainsi, la concentration de l'étalon interne contenu dans la solution de désorption est fixée à 1,5 µg de C₁₇ par ml de CS₂. Pour chaque essai, 500 ml de solution de désorption est préparée et utilisée pour la désorption de tous les échantillons, blancs et gamme d'étalonnage analysés.

- Préparation des échantillons de mousse et du filtre :

Après chaque prélèvement, les tronçons de mousse sont extraits des tubes de verre et sont plongés dans 10 ml de solution de désorption, puis sont placés dans un bain à ultrasons pendant 5 min pour augmenter l'efficacité de désorption du solvant.

8 ml de surnageant de chaque échantillon (désorbat) sont transférés dans des tubes à fond rond qui sont ensuite placés dans un évaporateur basse pression SpeedVac (Thermo Scientific, Express SpeedVac Concentrator SC250) qui permet d'évaporer totalement le CS₂ à température ambiante et d'obtenir un dépôt de phtalates désorbés dans le fond des tubes. Des pertes, toutefois limitées, de phtalates désorbés ont lieu. Cependant, elles sont compensées par la gamme d'étalonnage interne à points multiples réalisée parallèlement et subissant les mêmes traitements que les échantillons.

Après évaporation totale du CS₂, les résidus (phtalates, C₁₇) sont repris dans 100 µl de CS₂. Le facteur de concentration du désorbat est donc égal à 80. Le désorbat concentré obtenu est ensuite injecté dans le chromatographe pour analyse.

Lorsque l'évaporation de l'aérosol collecté est complète, le filtre usagé est extrait puis analysé selon le même protocole que les tronçons de mousse. Une seconde gamme d'étalonnage interne à points multiples, contenant des filtres vierges au lieu des tronçons de mousse, est alors réalisée pour pouvoir doser de manière fiable la quantité résiduelle de phtalates restante sur le filtre en fin d'évaporation.

III.2.3.2. Désorption des Alcanes

La méthode de désorption préconisée par la fiche MÉTROPOL n°55 a été aussi modifiée afin de limiter la manipulation du CS₂ utilisé comme solvant de désorption des vapeurs d'alcanes adsorbées sur charbon actif. De plus, des aspects réglementaires nous ont obligés à substituer le CS₂ par un autre solvant. L'identification d'un autre solvant aux performances de désorption similaires a donc été menée.

- Recherche du solvant de désorption :

L'évaluation des performances de désorption d'un solvant vis-à-vis du couple composé adsorbé / adsorbant se fait par la détermination du coefficient de désorption K_D . Ce coefficient K_D est le rapport entre la quantité de matière du composé i désorbée par le solvant et la quantité de matière totale du même composé i initialement adsorbée sur le support. Les K_D obtenus pour quatre solvants organiques différents et pour du C₁₇ adsorbé sur du charbon actif sont synthétisés Tableau II-5.

Tableau II-5 : Coefficients de désorption de C₁₇ adsorbé sur du charbon actif, pour quatre solvants organiques

	CS ₂	Acétone	Toluène	n-Hexane
K_D	0,997	0,15	0,93	0,90

On constate que le solvant le plus adapté est le CS₂ avec un K_D très proche de 1. La désorption est donc totale et c'est pour cette raison que la méthode MÉTROPOL préconise son utilisation. L'acétone est en revanche un très mauvais solvant. Seuls le toluène et le n-hexane semble pouvoir substituer le CS₂ avec un K_D d'environ 0,9, ce qui représente une valeur « correcte ». D'un point de vue toxicologique, l'utilisation du n-hexane est préférable à celui du toluène. Notre choix se portera donc sur l'utilisation du n-hexane pour la désorption des alcanes.

Les coefficients de désorption K_D ont été déterminés pour tous les alcanes sélectionnés pour l'étude (Tableau II-6) et sont supérieurs au K_D de l'étalon interne n-heptadécane.

Tableau II-6 : Coefficients de désorption de trois alcanes C₁₄, C₁₅ et C₁₆ adsorbés sur du charbon actif et désorbés par du n-hexane.

	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
K_D	0,95	0,93	0,91

De manière identique à la solution de désorption des phtalates et pour les mêmes raisons, le n-hexane est dopé par un étalon interne de n-heptadécane (C₁₇) à une concentration d'environ 8 µg.ml⁻¹.

La construction d'une gamme d'étalonnage interne à points multiples, réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons, permet de compenser le manque d'efficacité de désorption du solvant et de ne pas utiliser les coefficients de désorption dans les calculs de quantification.

La méthode utilisée est schématisée Figure II-14 et décrite dans les points suivants.

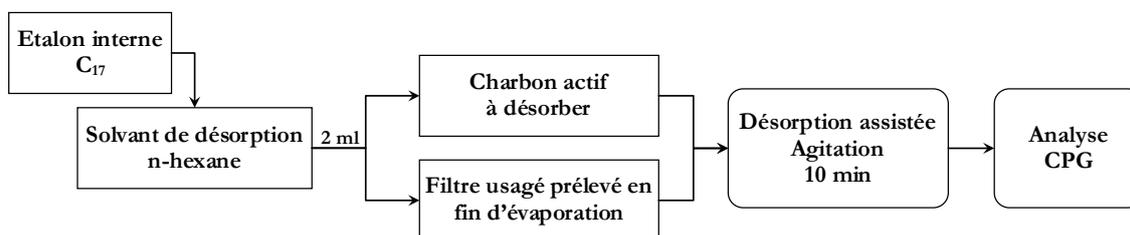


Figure II-14 : Synoptique de la méthode d'analyse des alcanes par CPG.

- Préparation des échantillons et du filtre :

Seuls le premier lit de charbon actif (100 mg) du tube SKC et le coton de verre (situé à l'amont du premier lit) ayant été en contact avec les vapeurs sont désorbés, compte tenu de l'absence de vapeurs d'alcane dosables sur le deuxième tronçon. Le coton et le charbon actif sont désorbés dans 2 ml de solution de désorption contenant l'étalon interne, puis agité pendant un minimum de 10 min.

Le surnageant est ensuite prélevé et directement analysé par chromatographie, puis comparé à une gamme d'étalonnage interne à points multiples, réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons.

De même que pour les phtalates, en fin d'évaporation le filtre usagé est désorbé par la solution de désorption puis dosé à l'aide d'une seconde gamme d'étalonnage interne à points multiples adaptée au dosage des filtres.

III.2.4. Dosage, limite de quantification et calcul d'erreur

Le dosage des désorbats obtenus selon les deux méthodes de désorption présentées est réalisé par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (FID). Le chromatographe utilisé est un Varian 3900. Pour améliorer la reproductibilité des injections, un passeur automatique Varian CP-8400 est adapté sur le chromatographe. Les méthodes chromatographiques entre les phtalates et les alcanes diffèrent légèrement mais restent basées sur une programmation de température à débit d'hélium constant. La colonne utilisée est une colonne très légèrement polaire (Restek Corp., RTX 5ms (5% diphenyle – 95% diméthyle polysiloxane), L = 30 m, ID = 25 µm, DF = 0,25 µm) permettant une très bonne séparation des phtalates en 20 min et des alcanes en 12 minutes. Les méthodes chromatographiques sont données Annexe C, p169.

Après séparation des composés par la colonne chromatographique, les composés sont injectés dans le détecteur FID. Une flamme, obtenue par combustion d'hydrogène et d'air ionise les composés organiques qui sont alors collectés sur deux électrodes entre lesquelles un champ électrique est appliqué. Le courant électrique résultant entre les électrodes est recueilli par un électromètre qui produit le signal électrique final, enregistré puis traité. L'avantage de ce détecteur est qu'il produit une réponse linéaire sur une très grande gamme de concentration en composé organique, en plus d'une grande sensibilité, particulièrement utile pour notre étude.

Deux chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des deux types de composés sont présentés Figure II-15. L'intégration des pics selon une méthode optimisée préalablement, fournit pour chaque composé identifié l'aire de pic correspondante en

$\mu\text{V}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces aires de pics sont les données brutes qui permettent, après calculs, de déterminer la concentration en vapeur dans l'air prélevé à l'aval des filtres colmatés.

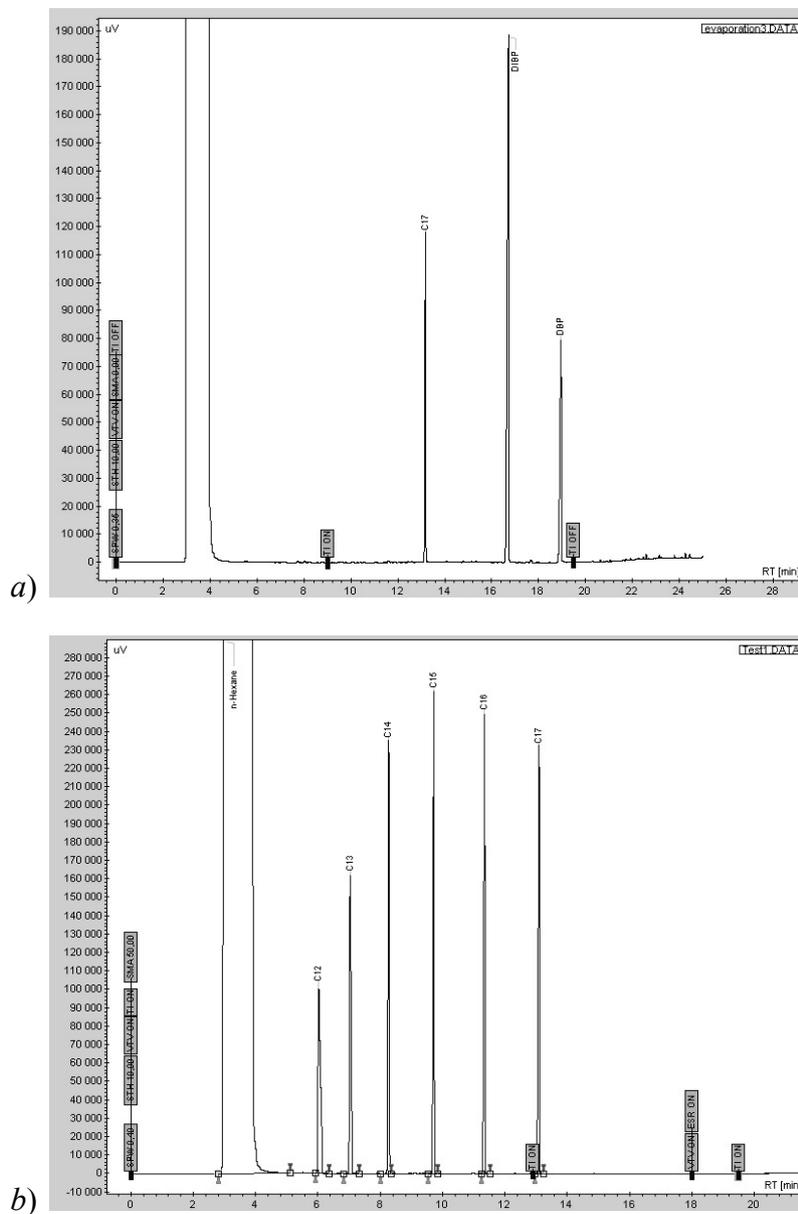


Figure II-15 : Chromatogrammes types obtenus lors d'analyses de phtalates (a) et d'alcane (b).

Pour corréler les valeurs des aires de pics à une quantité de matière du composé i , une gamme d'étalonnage interne à points multiples est établie. Cette gamme d'étalonnage est réalisée de façon classique avec des masses progressives en composés à doser dont les valeurs sont adaptées sur la plage de variation des masses attendues dans les échantillons. Une quantité connue et identique d'étalon interne C_{17} est alors injectée, via les solutions de désorption dopées, dans tous les désorbats analysés (gamme d'étalonnage, échantillons, blancs). La corrélation entre le rapport de l'aire de pic du composé i sur l'aire de pic de l'étalon, avec les masses de la gamme d'étalonnage, permet de calculer la masse du composé i adsorbée pendant chaque prélèvement.

Les gammes d'étalonnages types réalisées pour les phtalates et les alcanes sont présentées Figure II-16.

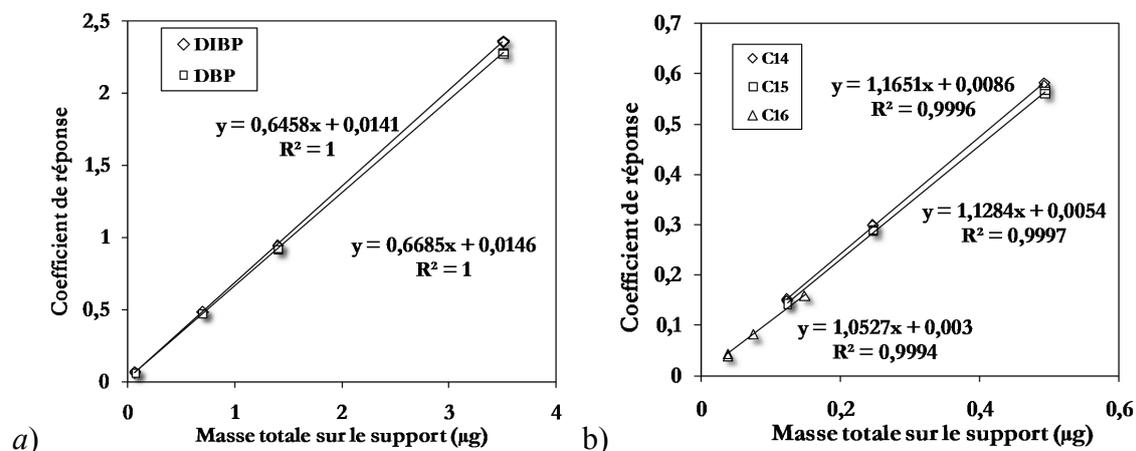


Figure II-16 : Gammes d'étalonnages internes à points multiples types obtenues pour le dosage des phtalates (a) et des alcanes (b)

On constate que les gammes d'étalonnages sont linéaires sur tout le domaine des masses testées. La masse $m_{p,i}$ du composé i adsorbée pendant le prélèvement p se calcule par :

$$m_{p,i} = \left(\frac{A_{p,i}}{A_{C_{17}}} - b \right) \frac{1}{a} \quad (\text{II-2})$$

avec $A_{p,i}$ et $A_{C_{17}}$ respectivement les aires de pics du composé i du prélèvement p et de l'étalon interne C_{17} , a et b les coefficients de corrélation de la gamme d'étalonnage utilisée.

Le calcul de la concentration moyenne du composé i pendant le prélèvement p se fait donc par :

$$c_{i,t_p} = \frac{m_{p,i}}{V_p} = \frac{m_{p,i}}{Q_p t_p} \quad (\text{II-3})$$

La masse du composé i évaporée depuis le filtre colmaté et pendant le temps de d'intégration $t_p + t_{dc}$ est donc :

$$m_{ev,p,i} = c_{i,t_p} Q_p (t_p + t_{dc}) \quad (\text{II-4})$$

Les limites de détection (L_D) et de quantification (L_Q) sont calculées à partir des gammes d'étalonnage internes à points multiples à l'aide de la méthode explicitée dans la fiche P 224 des Techniques de l'ingénieur (Feinberg, 2001).

Le Tableau II-7 présente les limites de détection et de quantification des composés analysés par chromatographie. On constate que la limite de quantification L_q est très faible pour tous les composés, ce qui confirme la très grande sensibilité de la méthode chromatographique et du détecteur FID associé.

Tableau II-7 : Limites de détection et de quantification des composés analysés par chromatographie.

	DBP	DIBP	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
L _D (µg)	0,034	0,038	0,017	0,013	0,006
L _Q (µg)	0,063	0,075	0,038	0,033	0,030

L'estimation de la valeur vraie se fait par le calcul d'erreur réalisé à partir des données d'étalonnage (Neuilly, 1987, p13). Les erreurs moyennes sur les quantifications des composés testés lors d'un essai d'évaporation sont reportées Tableau II-8. Les erreurs sur les mesures sont cohérentes avec les objectifs de précision que nous nous sommes donnés préalablement. Cependant, les erreurs calculées sont extrêmement sensibles à la qualité des gammes d'étalonnage.

Tableau II-8 : Erreur moyenne de quantification des composés analysés par chromatographie pour un essai d'évaporation.

	DBP	DIBP	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
Erreur (µg)	0,403	0,317	0,155	0,162	0,069
Ecart-type	0,009	0,014	0,036	0,005	0,015

Les erreurs calculées précédemment ne concernent que la méthode analytique.

Les erreurs générées par les imprécisions sur les débits d'alimentation du système d'évaporation, le débit de prélèvement des vapeurs dans le cas des alcanes, les temps de déconnexion / connexion, sont très difficilement estimables. De plus, en fin d'évaporation, l'erreur sur chaque prélèvement se cumule. Ainsi, la détermination de la masse de vapeur produite par le filtre colmaté possède une erreur grandissante en fonction du temps.

C'est pourquoi, systématiquement, une comparaison entre la masse totale d'aérosol déposée déterminée par gravimétrie et la masse totale d'aérosol prélevée et dosée sur le filtre par la méthode analytique est réalisée. Lorsque les essais présentent une différence de masse supérieure à 15 % entre les deux méthodes, l'erreur est considérée comme trop importante pour que l'essai soit représentatif des phénomènes physiques observés.

Chapitre III

Résultats

I. Aérosols de composés purs

I.1. Tendances générales

Les mesures continues des températures effectuées par les thermocouples miniatures ont permis de mettre en évidence que les températures entre l'amont et l'aval ainsi que le centre et le bord du filtre ne varient pas. Les variations de perte de charge des filtres au cours de l'évaporation n'ont pas non plus été mises en évidence, même pour les plus fortes masses testées. Les conditions d'évaporation peuvent donc être considérées comme stables au cours des essais, dans la limite des erreurs sur les mesures.

Les essais d'évaporation effectués sur les composés purs de phtalates et d'alcanes possèdent en grande majorité un comportement d'évaporation quasi-similaire.

Ce comportement est révélé par la représentation au cours du temps de la concentration c en vapeur à l'aval du filtre et de la masse cumulée d'aérosol évaporée M_{ev} telle que :

$$M_{ev}(t) = \sum_{p=1}^n m_{ev,p} \quad (\text{III-1})$$

avec n le nombre de prélèvements p effectués entre $t = 0$ min et t .

La totalité des résultats expérimentaux de suivi d'évaporation retenus pour cette partie de l'étude, est disponible en Annexe D, p170.

La Figure III-1 présente les résultats obtenus pour deux essais d'évaporation d'aérosols de DIBP et de C_{16} collectés sur un filtre type W, pour des masses collectées similaires et égales à $517 \pm 28 \mu\text{g}$, et une vitesse d'approche d'air sur le filtre $v = 4,6 \pm 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$.

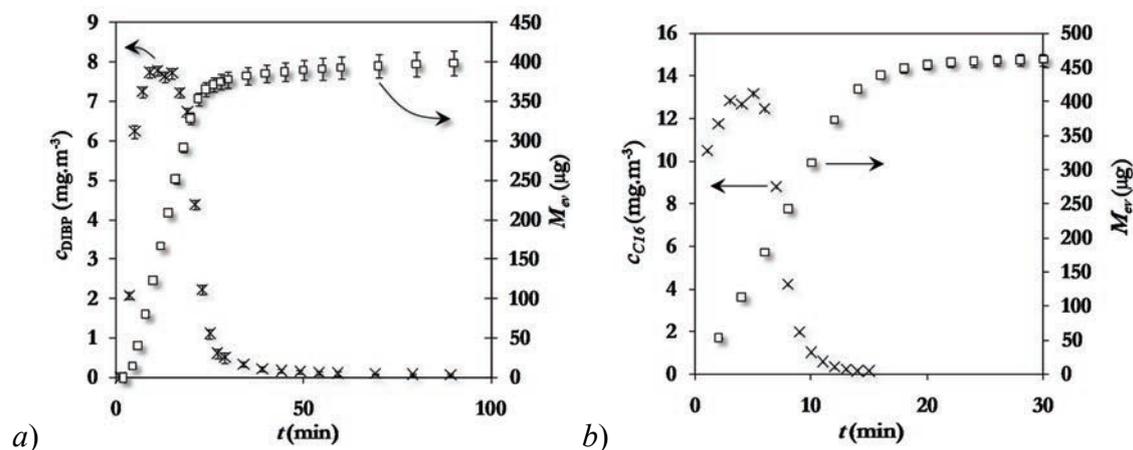


Figure III-1 : Essais d'évaporation d'aérosols purs, $v = 4,66 \pm 0,2 \text{ cm.s}^{-1}$, filtre W.

a) aérosol polydispersé de DIBP, DAMM = $2,6 \mu\text{m}$, $T = 48,5^\circ\text{C}$;

b) aérosol monodispersé de C_{16} , DAMM = $1 \mu\text{m}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

Bien que la nature, la granulométrie et la température d'évaporation soient différentes, des similitudes entre les deux essais sont clairement observables. Pour

comparer l'évolution de la concentration en vapeur entre les deux essais au cours du temps, considérons les trois variables normées suivantes :

$$c_r(t) = \frac{c(t)}{c_{sat}}, \quad M_r(t) = \frac{M_{ev}(t)}{M_w} \quad \text{et} \quad \zeta = \frac{t}{M_w} \quad (\text{min.mg}^{-1}) \quad (\text{III-2})$$

où M_w est la masse totale d'aérosol initialement collectée et déterminée par pesée.

La Figure III-2 trace la concentration réduite c_r et la masse réduite M_r en fonction de ζ pour les deux essais d'évaporation présentés précédemment.

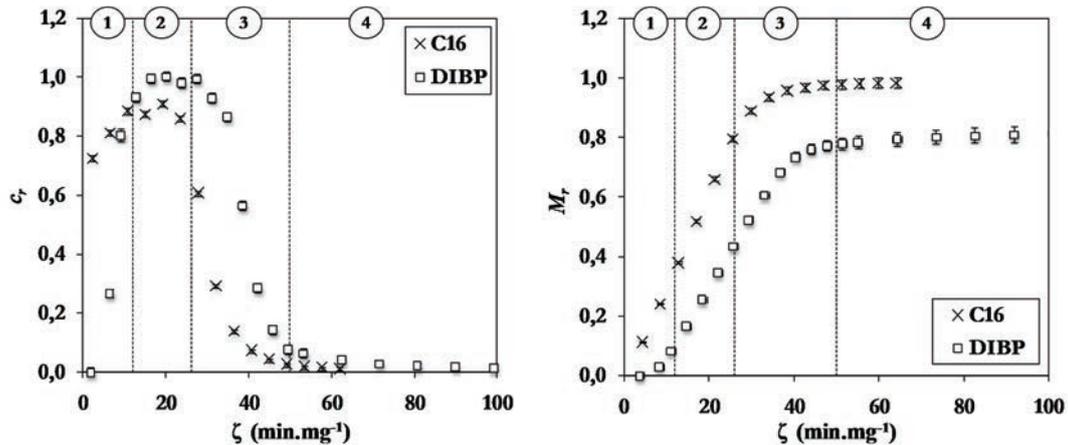


Figure III-2 : Concentration réduite c_r et masse réduite M_r en fonction de ζ pour deux aérosols de DIBP et C₁₆ collectés sur un filtre W.

On constate, après réduction des variables, que le comportement d'évaporation des deux aérosols placés dans des conditions très différentes est similaire. Quatre phases peuvent être distinguées en fonction de ζ :

- Phase 1 : mise en régime de l'évaporation. Dans le cas du DIBP, après colmatage du filtre à température ambiante, celui-ci est placé dans le système d'évaporation préalablement chauffé à 45°C. Il y a donc une période pendant laquelle il existe une recherche de l'équilibre entre les températures du filtre, des gouttes et de l'air traversant. En revanche, la mise en régime observée dans le cas du C₁₆ est surprenante car elle ne peut pas être expliquée par un phénomène thermique tel que celui observé dans le cas du DIBP. En effet, toute l'expérience se réalise à température ambiante. Il n'y a donc pas de mise à l'équilibre des températures. Par conséquent, il y a une modification de l'état physique du système gouttes / filtre qui est favorable à l'évaporation et qui est pour l'heure inexplicable.

- Phase 2 : stabilisation de l'évaporation à sa vitesse maximale. La concentration maximale atteinte c_{max} est proche de la concentration saturante ($c_r = 1$). L'évaporation atteint alors une vitesse maximale notée $R_{max,exp}$ calculée par $R_{max,exp} = c_{max} Q_f$ (mg.s⁻¹).

- Phase 3 : ralentissement brutal de l'évaporation. La concentration en vapeur à l'aval du filtre colmaté décroît rapidement lorsque la masse d'aérosol évaporée atteint environ 80 % de la masse totale collectée initialement ($M_r = 0,8$). Ceci montre qu'en dessous d'une certaine masse critique et par extension, d'une surface d'évaporation critique développée par les gouttes déposées, le transfert de matière n'est plus suffisant pour quasi-saturer le débit d'air traversant le système.

- Phase 4 : production d'une concentration résiduelle faible. Cette concentration résiduelle tend lentement vers une valeur nulle, jusqu'à ce que la technique analytique ne permette plus de la quantifier. On peut noter que la masse résiduelle du DIBP est alors importante (environ 20 % de la masse initiale déposée), contrairement au C₁₆ pour lequel la masse résiduelle est quasi-nulle.

Le comportement similaire de l'évaporation pour ces deux essais tend à rassurer l'expérimentateur sur la possibilité d'une modélisation fiable permettant de le prédire lorsque les conditions expérimentales sont connues. Cependant, une modélisation strictement empirique de ces résultats n'est pas satisfaisante car elle ne sera pas utilisable pour d'autres situations.

Par conséquent, sur la base des résultats expérimentaux, nous allons construire un modèle semi-empirique qui permettra à posteriori de retraiter les résultats afin d'identifier les paramètres ayant une influence ou non sur l'évaporation.

I.2. Elaboration du modèle semi-empirique

I.2.1. Evaporation rapide à plateau de vitesse

Examinons l'essai d'évaporation de l'aérosol de C₁₆ collecté sur le filtre W, présenté dans le paragraphe précédent. Cet essai est représentatif de tous les essais d'évaporation réalisés pendant cette étude. Simplifions le comportement de l'évaporation observé en seulement deux phases s'articulant autour du temps critique t_1 correspondant à la transition entre les phases 2 et 3 décrites au paragraphe précédent.

On peut définir la fraction de masse évaporée X_1 au temps t_1 d'après la relation :

$$X_1 = \frac{M_{ev}(t_1)}{M_{ev,\infty}} \quad (\text{III-3})$$

avec $M_{ev,\infty}$ la masse d'aérosol totale évaporée en fin d'évaporation.

Lorsque $t < t_1$, la mise en régime rapide du système est représentée arbitrairement par un mécanisme de premier ordre jusqu'à atteindre un plateau de vitesse où la vitesse est maximale. L'évaporation se produit selon un régime appelé « régime de plateau ».

La vitesse d'évaporation maximale théorique $R_{\max,theo}$ est alors égale à :

$$R_{\max,theo} = Q_f c_{sat} \quad (\text{III-4})$$

Lorsque $t > t_1$, la vitesse d'évaporation décroît et apparaît modélisable selon un phénomène du premier ordre par rapport à la masse d'aérosol présente sur le filtre. L'évaporation se produit alors selon un régime appelé « régime de décroissance ».

La vitesse d'évaporation peut alors se modéliser selon un modèle A défini par le couple d'équations suivant :

$$\text{Modèle } A \left\{ \begin{array}{l} t < t_1 \quad \frac{dM_{ev}(t)}{dt} = R_{\max,A} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \\ t > t_1 \quad \frac{dM_{ev}(t)}{dt} = R_A(t_1) \left[\frac{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)}{M_{ev,\infty}(1 - X_1)} \right] \end{array} \right. \quad (\text{III-5})$$

$$\text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} t = 0 \quad M_{ev} = 0 \\ t = t_1 \quad R_A(t_1) = R_{\max,A} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \end{array} \right. \quad (\text{III-6})$$

où τ_1 est une constante de temps qui est un paramètre d'ajustement du modèle aux points expérimentaux permettant de prendre en compte l'effet de mise en régime de l'évaporation.

Ce modèle assure la continuité de la vitesse à $t = t_1$ mais pas la continuité de sa dérivée. Dans le cas d'une cinétique présentant une vitesse assez faible, il serait possible de négliger τ_1 . En général, la transition du régime de plateau en début d'évaporation est assez rapide.

Si $R_{\max,theo}$ est atteint, c'est que $t_1 \gg \tau_1$. Par conséquent, $R_A(t_1) \cong R_{\max,theo}$. Le couple d'équations (III-5) conduit alors à l'expression de la masse évaporée selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} t < t_1 \quad M_{ev}(t) = R_{\max,A} \int_0^t \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] dt \\ t > t_1 \quad \int_{M_{ev,\infty}X_1}^{M_{ev}(t)} \frac{dM_{ev}(t)}{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)} = \frac{R_A(t_1)}{M_{ev,\infty}(1 - X_1)} \int_{t_1}^t dt \end{array} \right. \quad (\text{III-7})$$

Compte tenu des relations (III-6), le système (III-7) s'intègre sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} t < t_1 \quad M_{ev}(t) = R_{\max,A} \left[t - \tau_1 + \tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \\ t > t_1 \quad M_{ev}(t) = M_{ev,\infty} - M_{ev,\infty}(1 - X_1) \exp\left[-\frac{R_{\max,A}}{M_{ev,\infty}} \left(\frac{t - t_1}{1 - X_1} \right) \right] \end{array} \right. \quad (\text{III-8})$$

$$\text{avec : } (t - \tau_1) = \frac{M_{ev}(t)}{R_{\max,A}} = \frac{M_{ev,\infty}}{R_{\max,A}} X_1 \quad (\text{III-9})$$

D'autres séries d'expériences présentent simplement un plateau avec un léger décalage d'origine de l'ordre de moins d'une minute en général. On se contentera dans ces cas de traduire ce décalage d'origine par le décalage δt . Les relations (III-5) et (III-8) deviennent :

$$\left| \begin{array}{l} \delta t < t_1 \\ t > t_1 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \frac{dM_{ev}(t)}{dt} = R_{\max,A} \\ \frac{dM_{ev}(t)}{dt} = R_{\max,A} \left[\frac{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)}{M_{ev,\infty}(1-X_1)} \right] \end{array} \right. \quad (III-10)$$

$$\left| \begin{array}{l} t < t_1 \\ t > t_1 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} M_{ev}(t) = R_{\max,A}(t - \delta t) \\ M_{ev}(t) = M_{ev,\infty} - M_{ev,\infty}(1-X_1) \exp \left[-\frac{R_{\max,A}}{M_{ev,\infty}} \left(\frac{t-t_1}{1-X_1} \right) \right] \end{array} \right. \quad (III-11)$$

$$\text{avec : } (t_1 - \delta t) = \frac{M_{ev}(t_1)}{R_{\max,A}} = \frac{M_{ev,\infty}}{R_{\max,A}} X_1 \quad (III-12)$$

Au cours de l'évaporation, les erreurs sur chaque prélèvement se cumulent. Ainsi, en fin d'expérience, la masse totale évaporée $M_{ev,\infty}$ est entachée d'une erreur égale à la somme des erreurs des masses de tous les prélèvements. Pour tous les essais, l'erreur relative ε_r , entre M_w et $M_{ev,\infty}$ est inférieure à 15 %.

Les quatre paramètres τ_1 ou δt , $R_{\max,A}$, t_1 et $M_{ev,\infty}$ sont optimisés à partir des relations (III-8) et (III-9) ou (III-11) et (III-12) et des résultats expérimentaux. Au sens des moindres carrés, on recherche le minimum de σ tel que :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{p=1}^n (M_{ev,p,calc} - M_{ev,p,exp})^2} \quad (III-13)$$

La validation du modèle est assurée par une faible valeur de σ mais également par le fait que les valeurs de $M_{ev,\infty}$ et $R_{\max,A}$ optimisées sont proches, d'une part, de la valeur expérimentale et, d'autre part, de la valeur fournie par la relation (III-4). $M_{ev,\infty}$ est fournie en première approximation par l'expérimentation telle que $M_{ev,\infty} = M_w$.

I.2.2. Evaporation lente sans plateau de vitesse

Lorsque $M_{ev,\infty}$ est insuffisante et/ou le débit de gaz Q_f est trop important pour conduire à la valeur $R_{\max,theo}$ de la cinétique, l'évaporation est alors trop lente pour saturer le débit de gaz et seul le régime de décroissance existe (Figure III-3).

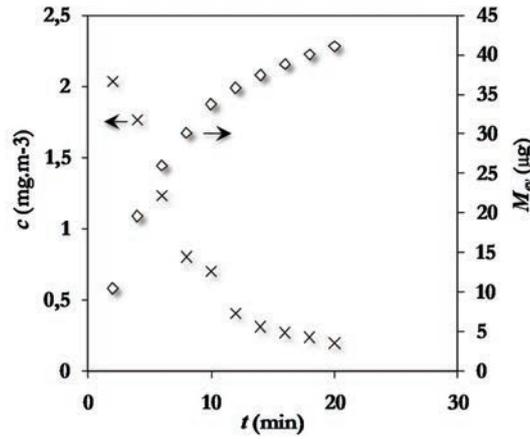


Figure III-3 : Evaporation de 50 µg d'un aérosol de C₁₆ monodispersé collecté sur filtre W, DAMM = 1 µm, $v = 4,76 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 21,6^\circ\text{C}$.

Le modèle *A* est alors mis en défaut puisqu'à aucun moment $R_{\text{max,theo}}$, qui constitue une valeur de référence, n'est atteinte. Il semble raisonnable de conserver le phénomène du premier ordre tel que celui développé dans le régime de décroissance du modèle *A*, tout en conservant un retard au démarrage caractérisé par la constante de temps τ'_1 qui peut être différente de τ_1 , dans la mesure où le processus considéré n'est pas le même. La cinétique d'évaporation est prise en compte à l'aide d'une seconde constante de temps τ_2 . L'expression de la vitesse d'évaporation selon le modèle *B* devient :

$$\text{Modèle B} \quad \left| \frac{dM_{ev}(t)}{dt} = \frac{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)}{\tau_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'_1}\right) \right] \right. \quad (\text{III-14})$$

L'intégration de (III-14) donne :

$$\int_0^{M_{ev}(t)} \frac{dM_{ev}(t)}{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)} = \frac{1}{\tau_2} \int_0^t \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'_1}\right) \right] dt \quad (\text{III-15})$$

Ce qui aboutit à :

$$\frac{M_{ev}(t)}{M_{ev,\infty}} = 1 - \exp\left\{ -\frac{1}{\tau_2} \left[t - \tau'_1 + \tau'_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau'_1}\right) \right] \right\} \quad (\text{III-16})$$

Ce modèle dynamique dépend de trois paramètres : $M_{ev,\infty}$, τ'_1 et τ_2 qui sont optimisés selon la même méthode que le modèle *A*.

S'il s'agit de décaler l'origine, on obtient :

$$\frac{dM_{ev}(t)}{dt} = \frac{M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)}{\tau_2} \quad (\text{III-17})$$

L'intégration de l'équation (III-17) donne :

$$\frac{M_{ev}(t)}{M_{ev,\infty}} = 1 - \exp\left\{ -\frac{t - \delta t'}{\tau_2} \right\} \quad (\text{III-18})$$

Le choix entre les deux modèles *A* et *B* s'appuie uniquement sur les résultats expérimentaux avec l'observation ou non du régime de plateau au début de l'évaporation.

I.2.3. Confirmation expérimentale des modèles

I.2.3.1. Cas des faibles masses

La Figure III-4 présente les résultats de modélisation par les modèles *A* et *B* d'un essai d'évaporation de 133 μg d'un aérosol monodispersé (DAMM = 1 μm) de C_{16} collecté sur filtre W. Les paramètres expérimentaux et théoriques utilisés pour les modèles sont synthétisés Tableau III-1.

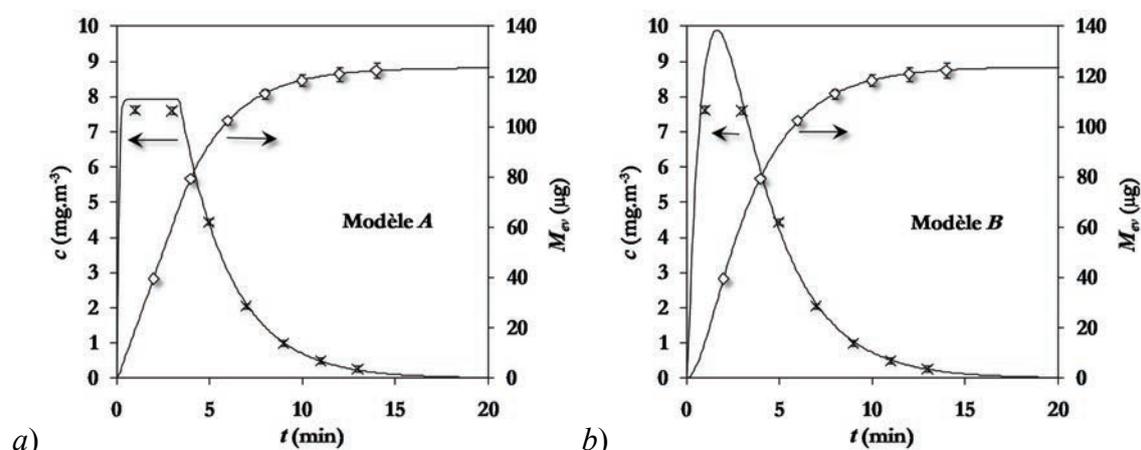


Figure III-4 : Comparaison de la modélisation des résultats expérimentaux par les modèles *A* et *B* pour un essai d'évaporation de 133 μg de C_{16} monodispersé; DAMM = 1 μm , filtre W, $v = 4,8 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 23,4^\circ\text{C}$.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres de modélisation de l'essai présenté en Figure III-4.

	Modèle <i>A</i>	Modèle <i>B</i>
$R_{\max,theo}$ ($\mu\text{g.min}^{-1}$)	39,4	
$R_{\max,A}$ ($\mu\text{g.min}^{-1}$)	20,6	-
$M_{ev,\infty,experimental}$ (μg)	122,5	
$M_{ev,\infty,optimisé}$ (μg)	123,5	123,9
τ_1 et τ'_1 (min)	0,07	1,08
t_1 (min), τ_2 (min)	3,3	2,8
X_1	0,54	-
$\sigma/M_{ev,\infty}$	0,00103	0,00322

On constate que les deux modèles s'appliquent correctement compte tenu des informations en notre possession. Le modèle *A* présente une vitesse d'évaporation optimisée de $20,6 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, très inférieure à la vitesse théorique fournie par $R_{\text{max,theo}}$ et égale à $39,4 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce modèle n'a donc pas de réalité physique même si l'évolution de la concentration calculée est cohérente avec les points expérimentaux. C'est donc bien le modèle *B* qui doit s'appliquer.

On remarque que l'écart relatif $\sigma/M_{\text{ev},\infty}$ est meilleur dans le cas du modèle *A* que pour le modèle *B*. Ce phénomène est lié à l'optimisation mathématique qui s'effectue sur quatre paramètres pour le modèle *A* contre trois pour le modèle *B*, ce qui permet de mieux minimiser les écarts au sens des moindres carrés entre le modèle *A* et les points expérimentaux en comparaison avec le modèle *B*.

I.2.3.2. Cas des fortes masses

La Figure III-5 et le Tableau III-2 présentent les résultats d'optimisation des modèles *A* et *B* réalisés sur un essai d'évaporation de $489 \mu\text{g}$ du même aérosol de C_{16} qu'au paragraphe précédent.

Le modèle *A* présente une vitesse maximale optimisée égale à $32,2 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, légèrement inférieure à la vitesse maximale théorique de $36,8 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. Cet écart ne peut s'expliquer que par un artefact expérimental car la pente de la courbe d'évaporation est clairement marquée.

En revanche, on remarque que la courbe d'évaporation optimisée par le modèle *B* ne modélise pas correctement les points expérimentaux.

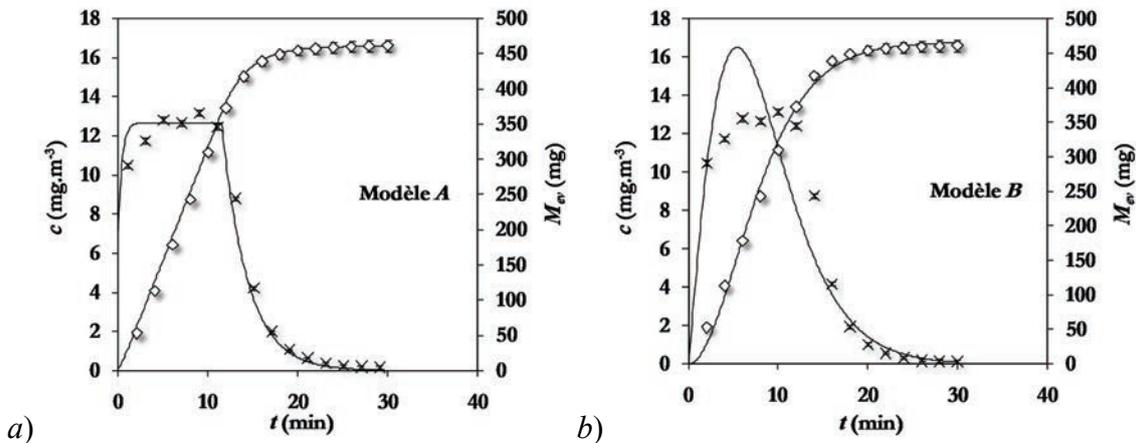


Figure III-5 : Comparaison de la modélisation des résultats expérimentaux par les modèles *A* et *B* pour un essai d'évaporation de $489 \mu\text{g}$ de C_{16} monodispersé; DAMM = $1 \mu\text{m}$, filtre W, $\nu = 4,66 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres de modélisation.

	Modèle A	Modèle B
$R_{\max,theo}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	36,8	
$R_{\max,A}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	32,2	-
$M_{ev,\infty,experimental}$ (μg)	468,2	
$M_{ev,\infty,optimisé}$ (μg)	460,4	466,0
τ_1 et τ_1' (min)	0,42	8,61
t_1 (min), τ_2 (min)	11,9	3,5
X_1	0,80	-
$\sigma/M_{ev,\infty}$	0,0026	0,0225

L'écart relatif est bien plus faible pour le modèle A que pour le modèle B. Ceci s'explique par une meilleure corrélation des points expérimentaux du modèle A mais qui doit être relativisée par l'artéfact mathématique lié au nombre de paramètres utilisés.

Remarque :

L'information expérimentale est de fait intégrale car on relève la concentration moyenne sur une tranche de temps. L'obtention d'une bonne forme différentielle (vitesse) nécessite un bon modèle de départ et un très bon accord numérique. Le modèle dynamique fournit une corrélation intégrale « convenable » mais une cinétique erronée dans la forme. Avec un modèle correct, l'approche intégrale présente le mérite de lisser les fluctuations expérimentales à condition qu'elles soient aléatoires. Si ce n'est pas le cas et que, par exemple, on sous-estime constamment les concentrations mesurées, cela se répercutera sur $M_{ev,\infty}$ et, dans une moindre mesure, sur les autres paramètres.

I.3. Exploitation des modèles semi-empiriques

Les paramètres de tous les essais réalisés et modélisés sont présentés Annexe E, p176.

I.3.1. Justification de l'utilisation du modèle du 1^{er} ordre en fin d'évaporation

Pendant le régime de décroissance, la cinétique d'évaporation est dominée par le transfert interfacial et doit, d'après la littérature, être modélisable par les lois de Fick. Si on applique l'équation (I-18) un ensemble de N_i sphères de même diamètre en faisant intervenir la masse d'aérosol présente sur le filtre $M_a(t) = M_{ev,\infty} - M_{ev}(t)$, on obtient l'équation (III-19) :

$$\phi(t) = N_i 2\pi \left(\frac{6 M_a(t)}{\pi \rho N_i} \right)^{1/3} D c_{sat} f \quad (\text{III-19})$$

avec f le facteur de correction appliqué (Fucks, Kelvin, etc...).

Un comportement de la vitesse d'évaporation en loi puissance 1/3 peut alors être attendu. Cependant, bien que l'aérosol déposé soit initialement monodispersé, nous avons vu en Figure I-15 (p46) qu'une goutte peut présenter différentes géométries et donc différentes surfaces d'évaporation. On peut donc s'attendre à une polydispersion des surfaces d'évaporation présentes sur le filtre. Afin de lever le doute sur cette hypothèse, nous avons réalisé deux observations de filtre W sur lesquels est déposé 1 mg de deux aérosols monodispersés de n-hexadécane avec un DAMM égale à 1 et 7 μm (Figure III-6).

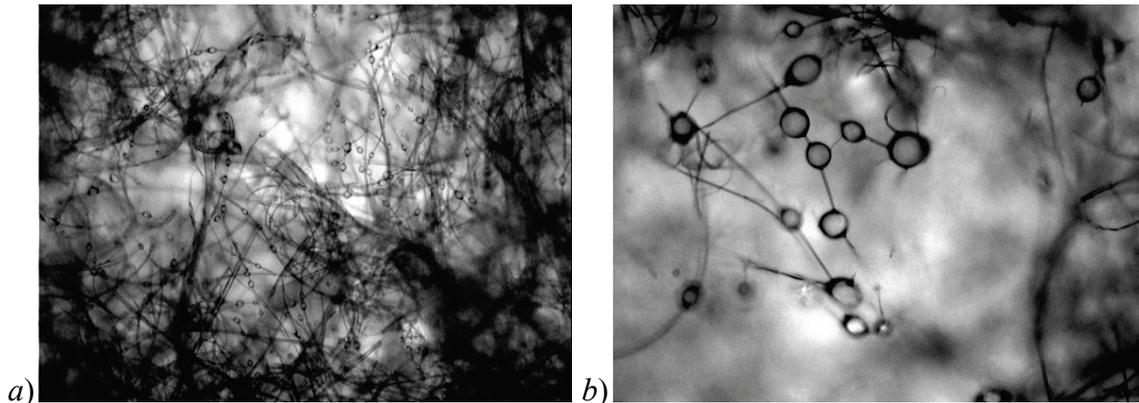


Figure III-6 : Observation sous microscope optique de filtres W colmatés par 1 mg d'un aérosol de n-hexadécane. a) DAMM = 1 μm , b) DAMM = 7 μm . Grandissement X200.

On constate que, même à forte charge, les diamètres des gouttes sont homogènes et possèdent le même ordre de grandeur que l'aérosol libre généré. Ceci indique que la probabilité de coalescence des gouttes est relativement faible. Quelques déformations de gouttes sont visibles, mais la grande majorité des gouttes est déposée de manière axisymétrique le long des fibres. Ainsi, la polydispersion des surfaces d'évaporation présumée n'est pas justifiée et l'hypothèse simplificatrice réalisée ici semble applicable.

La Figure III-7 représente la vitesse d'évaporation $R(t)$, normée par la vitesse maximale théorique $R_{\text{max,theo}}$ en fonction de la masse d'aérosol restante déposée $M_a(t)$, pour trois essais sur des filtres W et deux différentes masses totales d'aérosol évaporées de 36,3 et 121 μg .

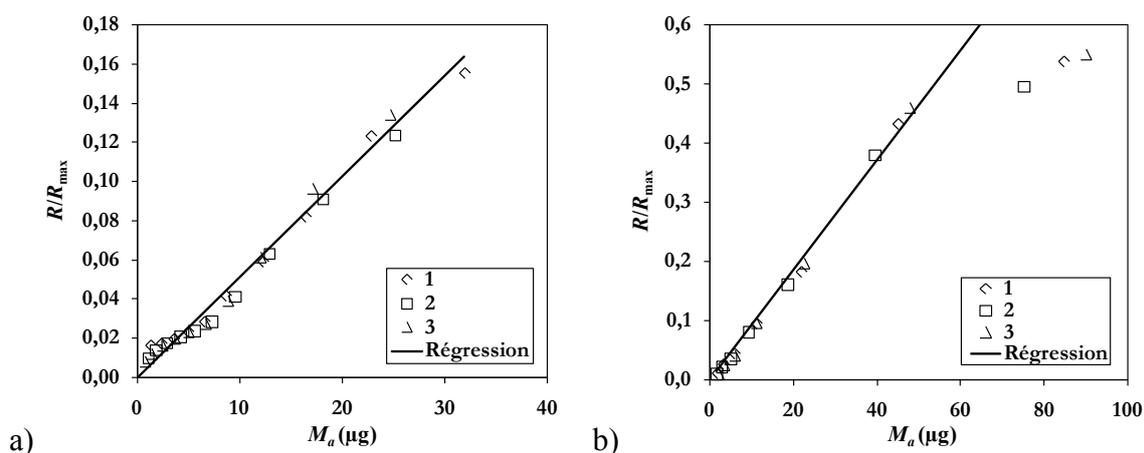


Figure III-7 : Vitesse d'évaporation normée d'un aérosol de C_{16} monodispersé en fonction de la masse résiduelle en régime de décroissance pour trois essais (1, 2 et 3). Filtre W et DAMM = $1 \mu\text{m}$.

a) $M_{ev,\infty} = 36,3 \pm 4,2 \mu\text{g}$, $T = 21,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$. b) $M_{ev,\infty} = 121 \pm 7 \mu\text{g}$, $T = 23,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

La cinétique d'évaporation apparaît clairement linéaire en fonction de $M_a(t)$ pour les essais de masse initiale collectée $M_{ev,\infty} = 36,3 \mu\text{g}$. Lorsque M_a est inférieure à $7 \mu\text{g}$ environ, la précision expérimentale sur M_a est inférieure à 10 % et se dégrade rapidement au fur et à mesure que M_a décroît, ce qui explique les écarts observés. Il est encore possible d'observer le comportement linéaire de la cinétique d'évaporation pour des charges de C_{16} de l'ordre de $M_{ev,\infty} = 121 \mu\text{g}$. On constate que la cinétique d'évaporation devient décroissante du premier ordre lorsque M_a est inférieure à $40 \mu\text{g}$ environ. Ces observations sont également valables pour toutes les granulométries et tous les types de filtres testés avec le C_{16} .

Le calcul de l'équation (III-19) pour le cas a) donne une vitesse d'évaporation réduite d'environ 16 pour $M_a = 1 \mu\text{g}$ et 54 pour $M_a = 36 \mu\text{g}$. Donc en plus d'une évolution de la vitesse d'évaporation théorique non cohérente avec l'expérience, le flux théoriquement obtenu par la diffusion pure surestime largement le flux maximal que l'on peut espérer obtenir dans les conditions de l'expérience.

Pour les charges initiales plus importantes, l'accumulation des mesures sur une durée importante accroît l'imprécision des observations en fin d'évaporation et ne permet pas d'identifier avec précision la cinétique du premier ordre.

La modélisation du régime de décroissance par les modèles semi-empiriques A et B selon une cinétique de premier ordre semble donc tout à fait justifiée. Cela signifie, selon toute probabilité, que l'évaporation n'est pas gouvernée par un processus diffusionnel pur observé lors d'évaporation de gouttes en suspension dans un air calme et modélisé par les lois de Fick.

I.3.2. Transition entre régime de plateau et régime de décroissance

Au point de transition t_1 entre le régime de plateau et le régime de décroissance, la masse d'aérosol restante $M_a(t_1)$ est définie par $M_a(t_1) = M_{ev,\infty}(1 - X_1)$. L'erreur sur $M_a(t_1)$ ne permet pas d'exploiter les résultats des essais à fortes charges supérieures ou égales à 1 mg car l'erreur absolue $\varepsilon_a = |M_{ev,\infty} - M_w|$ est supérieure à $M_a(t_1)$. Seuls les essais ayant une erreur absolue ε_a inférieure ou égale à $40 \mu\text{g}$ sont exploités et tracés sur la Figure III-8.

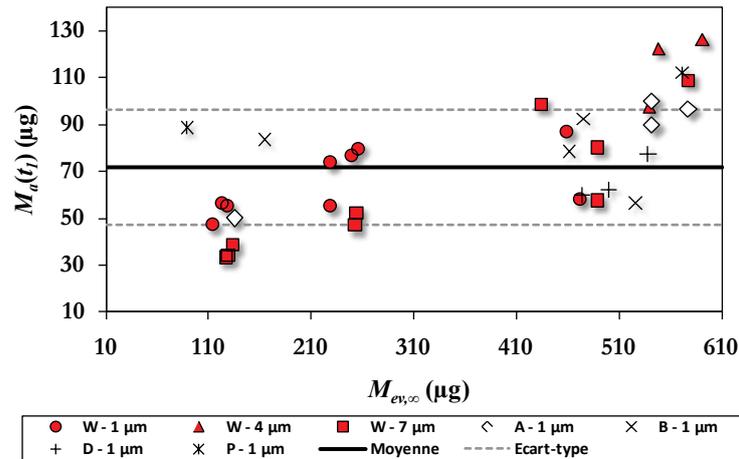


Figure III-8 : Masse d'aérosol de C16 restante au point de transition t_1 en fonction de la charge initiale $M_{ev,\infty}$ et pour différents filtres. $M_{ev,\infty} \geq 88 \mu\text{g}$ et $\varepsilon_a \leq 40 \mu\text{g}$, $v = 4,8 \pm 0,1 \text{ cm.s}^{-1}$, $T = 23,1 \pm 0,4^\circ\text{C}$.

$M_a(t_1)$ semble globalement stable quels que soient les granulométries et les types de filtres testés et dans la gamme de masse initiale d'aérosol déposée. La masse de transition est égale en moyenne à $70 \pm 25 \mu\text{g}$. On peut noter pour les filtres W (points rouges) que $M_a(t_1)$ a tendance à augmenter avec $M_{ev,\infty}$ quelle que soit la granulométrie testée, ce qui n'est pas le cas pour les autres types de filtres.

Lorsqu'on ajoute aux résultats obtenus avec le C₁₆, les essais réalisés avec du DBP et DIBP pour des fortes masses déposées sur filtre W (Figure III-9), on remarque une évolution continue de la masse de transition $M_a(t_1)$ en fonction de la masse totale évaporée $M_{ev,\infty}$, indépendamment des caractéristiques de l'aérosol, du filtre et de la température d'évaporation. Cette tendance peut se modéliser par :

$$M_a(t_1) = 0,22(M_{ev,\infty} - 40) + 40 \quad (\text{III-20})$$

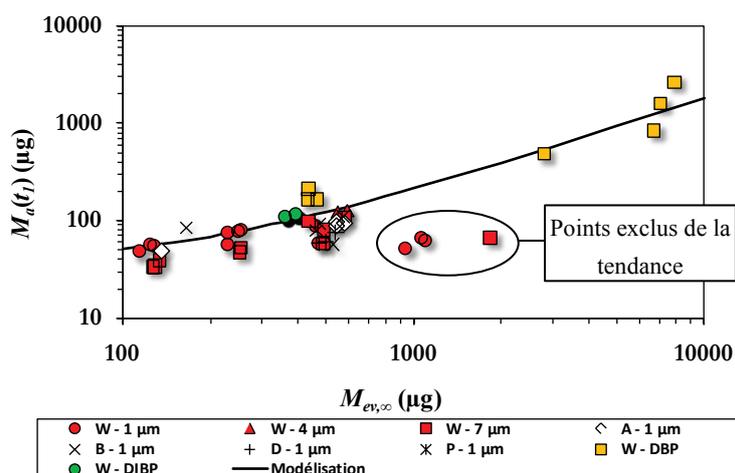


Figure III-9 : Masse de transition en fonction de la masse totale évaporée pour tous les essais possédant un régime de plateau. $v = 4,9 \pm 0,1 \text{ cm.s}^{-1}$.

L'apparition du régime de décroissance peut donc être attendue pour des masses totales de l'ordre de 40 μg . Cependant, l'observation de la transition à de telles masses n'est pas réalisable via la méthode expérimentale utilisée du fait du très faible temps nécessaire à leur évaporation totale. La masse de transition semble croître avec la masse déposée. Il est assez difficile d'expliquer le phénomène. L'apparition du régime de décroissance caractérise la diminution critique de la capacité de transfert liée notamment à l'aire interfaciale, c'est-à-dire au nombre de gouttes et à leur taille. On peut faire l'hypothèse que l'accroissement de la masse déposée induit des coalescences, un accroissement de la taille des gouttes et une diminution de leur nombre. La capacité de transfert décroît alors fortement, ce qui pourrait expliquer l'accroissement de $M_a(t_1)$ avec $M_{ev,\infty}$. Cependant les observations faites Figure III-6 p83, montrant la faible probabilité de coalescence des gouttes pour les charges testées, nous oblige à relativiser cette hypothèse.

L'évolution similaire de la masse résiduelle en fonction des granulométries testées pour le C_{16} peut être expliquée par la création d'une polydispersion des gouttes collectées au cours de l'évaporation, dans le sens où les gouttes déposées dans les premières tranches du filtre s'évaporent avant celles collectées dans la profondeur du filtre.

Statistiquement, il n'est pas possible d'extrapoler ces résultats à d'autres conditions que celles testées, compte tenu du faible nombre de répétitions réalisées (maximum 4 pour chaque condition) sur peu de composés (C_{16} , DIBP et DBP) et de filtres de natures différentes (W, P, A, B, D).

I.3.3. Vitesses d'évaporation

Pour pouvoir comparer les vitesses expérimentales d'évaporation $R_{\text{max,exp}}$ de tous les essais présentant un régime de plateau, nous les avons normées par la vitesse maximale théorique $R_{\text{max,theo}}$ correspondante à chaque essai. Ainsi, la vitesse relative peut être tracée en fonction de la charge d'aérosol collectée (Figure III-10). On remarque alors des comportements différents entre les filtres testés.

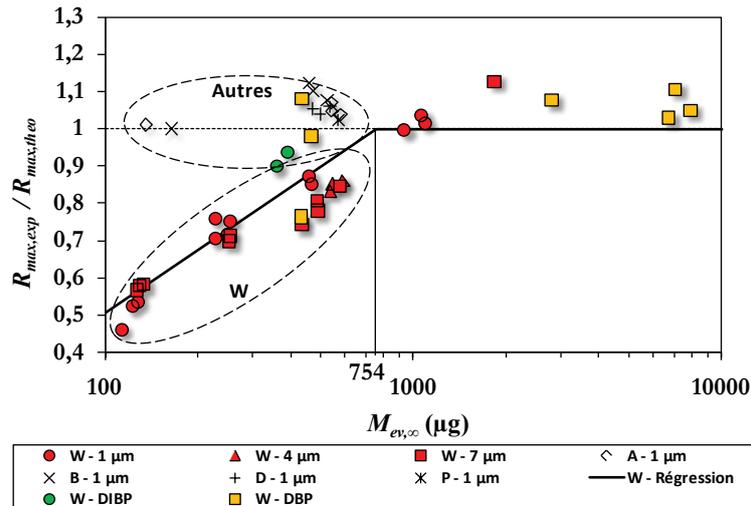


Figure III-10 : Vitesse maximale normée en fonction de la masse de C₁₆ collectée pour tous les essais. $\nu = 4,9 \pm 0,1 \text{ cm.s}^{-1}$.

Pour tous les filtres testés avec du C₁₆, sauf le filtre W, on observe un bon accord entre $R_{\max,\text{exp}}$ et $R_{\max,\text{theo}}$, quelle que soit $M_{\text{ev},\infty}$. Les valeurs des vitesses normées supérieures à l'unité n'ont pas de sens physique car elles sont dues à l'optimisation mathématique du modèle semi-empirique. En revanche, pour les filtres W, $R_{\max,\text{exp}}$ évolue clairement en fonction de la charge jusqu'à une masse critique d'environ 750 μg où $R_{\max,\text{theo}}$ est atteinte indépendamment de la granulométrie. En revanche, il est impossible d'établir une telle relation pour les phtalates testés compte tenu des informations expérimentales en notre possession.

Ce comportement dissemblable des filtres W vis-à-vis du C₁₆ peut être lié à des interactions goutte-fibre différentes entre des fibres de quartz, de verre et de polyester, avec des interactions de type Van der Waals plus importantes dans le cas de fibres de quartz que dans les autres cas. La structure hétérogène des filtres W avec la présence de zones plus ou moins denses se répétant régulièrement sur la surface frontale du filtre, contrairement aux autres filtres où la structure semble homogène, peut être également une source d'explications.

I.3.4. Coefficients cinétiques en fin d'évaporation

Pour observer l'évaporation pendant le régime de décroissance, calculons le coefficient cinétique d'évaporation k correspondant :

$$\begin{aligned} \text{Modèle A} \quad k &\cong \frac{R_{\max,\text{exp}}}{M_{\text{ev},\infty} (1 - X_1)} \\ \text{Modèle B} \quad k &= \tau_2^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III-21})$$

Pour rendre compte des variations de vitesse d'air et de température entre les expériences, k est normé par le facteur (νc_{sat}) .

La Figure III-11 présente les coefficients cinétiques d'évaporation de tous les essais réalisés sur un aérosol monodispersé de C₁₆ à un DAMM égal à 1 μm.

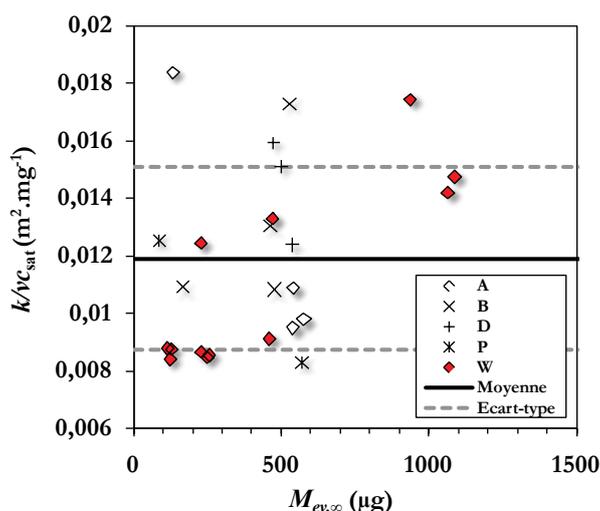


Figure III-11 : Coefficients cinétiques en régime de décroissance pour DAMM = 1 µm en fonction de $M_{ev,\infty}$; $v = 4,9 \pm 0,1$ cm.s⁻¹, $T = 23,2 \pm 0,4$ °C.

Aucune tendance du coefficient cinétique n'est globalement observable sur les essais sélectionnés. Les coefficients se répartissent autour d'une valeur moyenne de $k/vc_{sat} = 0,012 \pm 0,003$ m².mg⁻¹. Cependant, l'observation des coefficients obtenus pour les filtres W montre une évolution marquée à l'augmentation en fonction de la masse collectée.

Bien qu'il faille considérer le filtre W comme un cas particulier au regard du comportement des autres filtres, la Figure III-12 présente les coefficients cinétiques des trois granulométries d'aérosol de C₁₆ testées selon des charges variables sur des filtres W.

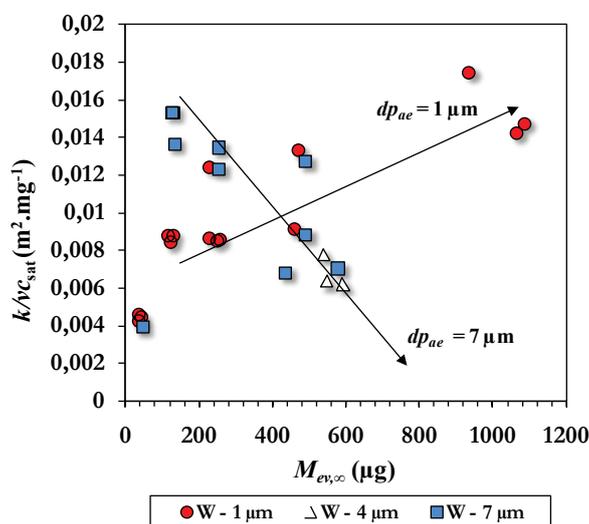


Figure III-12 : Coefficients cinétiques en régime de décroissance des trois aérosols monodispersés de C₁₆ testés, en fonction de $M_{ev,\infty}$; $v = 4,8 \pm 0,1$ cm.s⁻¹, $T = 22,8 \pm 0,6$ °C.

On remarque une évolution décroissante de k/vc_{sat} en fonction du diamètre initial de l'aérosol déposé pour une masse initiale donnée. On peut lier cet effet au nombre de particules et à l'aire interfaciale correspondante avec des situations à DAMM = 1 µm, où l'on a beaucoup de petites particules pour une masse donnée, et pour

DAMM = 7 μm , avec peu de particules mais de taille plus importante. Il apparait ainsi un couplage complexe entre la taille de l'aérosol et la masse déposée. La masse déposée tend à accroître le nombre de gouttes et donc l'aire interfaciale. Réciproquement, l'accroissement du nombre de gouttes augmente la probabilité de coalescence qui diminue le nombre de gouttes et accroît leur taille. Mais cette hypothèse est spéculative compte tenu du nombre de mesures effectuées pour tracer ces tendances. De plus, les observations faites Figure III-6 p83 viennent contredire l'hypothèse émise.

L'évolution du coefficient cinétique en fonction du diamètre aérodynamique massique médian d'un aérosol de C_{16} déposé sur des filtres W et d'une charge initiale donnée est tracée en Figure III-13.

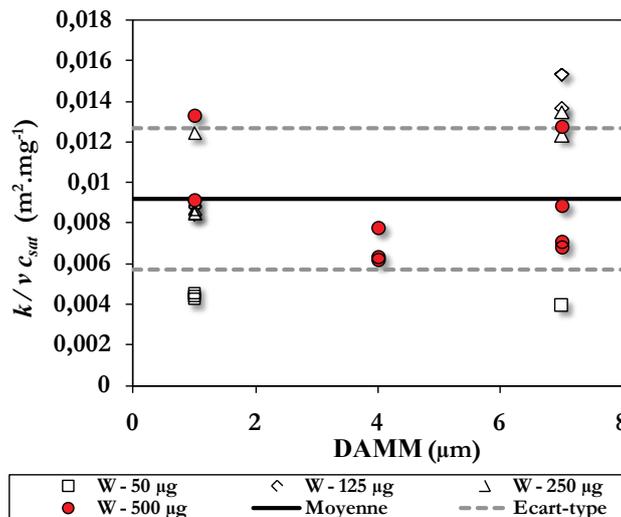


Figure III-13 : Coefficients cinétiques en régime de décroissance pour des aérosols monodispersés de C_{16} déposé sur filtre W, en fonction de DAMM et pour différentes charges.

On remarque qu'il n'y a pas d'influence significative du diamètre initial des gouttes sur k pour une charge donnée ($k = 0,0092 \pm 0,0035$). On peut noter en revanche une légère variation de $k/v c_{sat}$ en fonction de la masse initiale d'aérosol déposée où k semble réduit pour des masses d'environ 50 μg par rapport aux masses supérieures, mais ces observations sont à confirmer statistiquement.

I.4. Bilan des observations

Dans une première phase expérimentale, nous avons tenté de décrire de manière générale les différentes étapes de l'évaporation d'un aérosol liquide collecté sur un filtre à fibres. L'évaporation peut ainsi être décrite par deux phases principales. Pendant la première, l'évaporation est maximale et s'effectue selon un régime de plateau car la vitesse d'évaporation est constante lorsque la température du filtre est elle-même constante. Pendant la seconde phase, la vitesse d'évaporation chute brutalement et passe en régime de décroissance.

Cependant la description réalisée ne permet pas une étude approfondie de l'influence des différents paramètres testés. C'est pourquoi nous avons développé dans un second temps deux modèles semi-empiriques représentant fidèlement les données expérimentales afin de pouvoir ensuite comparer les différents paramètres

expérimentaux testés de ces modèles pour mettre en évidence l'influence ou non de ceux-ci sur l'évaporation. L'exploitation de ces modèles semi-empiriques nous ont permis de mettre en évidence :

- le désaccord entre l'évaporation de l'aérosol collecté et les lois de Fick pendant le régime de décroissance et pour de très faibles masses collectées inférieures à 40 µg,
- une évolution, cohérente entre tous les essais, de la masse de transition entre les régimes de plateau et de décroissance en fonction de la masse initialement déposée, quel que soit le type de filtre utilisé, le composé testé, la granulométrie mise en œuvre et la température d'évaporation,
- un comportement différencié, non clairement explicable, de l'évaporation d'aérosols de C₁₆ déposés sur un filtre W par rapport aux autres filtres testés,
- la non influence de la masse d'aérosol initialement déposée ainsi que de la granulométrie sur la cinétique d'évaporation pendant le régime de décroissance.

Si l'on se place maintenant dans le cas d'évaporation d'aérosols multicomposés, le problème se complexifie de telle sorte que les modèles semi-empiriques développés pour l'évaporation d'aérosols purs ne sont plus applicables. Nous proposons donc d'observer les résultats d'évaporation des aérosols multicomposés uniquement via l'évolution des masses et des concentrations des composés au cours du temps dans la section suivante.

II. Aérosols multicomposés et polydispersés

II.1. Aérosols « binaires »

L'évaporation d'aérosols polydispersés contenant deux composés de même famille chimique et déposés sur filtre W a été étudiée dans un premier temps.

L'analyse chromatographique nous donne l'évolution des concentrations en vapeurs des deux composés testés à l'aval du filtre au cours du temps. Ces concentrations sont normées par leurs concentrations saturantes telles que :

$$c_{r,i}(t) = \frac{c_i(t)}{c_{sat,i}} \quad (\text{III-22})$$

On peut alors calculer une concentration totale normée telle que :

$$c_{r,Totale}(t) = \sum_{i=1}^n c_{r,i}(t) \quad (\text{III-23})$$

$$\text{avec } c_{r,Totale} \leq 1$$

De même, en réutilisant les équations (II-4), (III-1) et (III-2), il vient la masse réduite de chaque composé :

$$M_{r,i}(t) = \frac{M_{ev,i}(t)}{M_{w,i}} \quad (\text{III-24})$$

Ainsi que la masse totale réduite d'aérosol évaporée :

$$M_{r,Totale}(t) = \frac{\sum_{i=1}^n M_{ev,i}(t)}{M_w} \quad (III-25)$$

Parallèlement aux résultats expérimentaux, un calcul théorique selon la loi de Raoult (équation (I-5)) est utilisé pour estimer les concentrations maximales théoriques en vapeur à l'aval du filtre. Pour cela, nous faisons l'hypothèse simplificatrice que l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur est atteint en permanence jusqu'à l'épuisement de l'aérosol collecté, c'est-à-dire que $c_{r,Total} = 1$ à tout moment. La loi de Raoult est utilisée avec les coefficients d'activité des composés égaux à l'unité car les mélanges sont réalisés avec des composés chimiquement très proches.

Pour rendre compte de la variation de température observée au début des essais d'évaporation de phtalates, les concentrations des composés sont calculées en fonction de la variation de température modélisée par :

$$T(t) = T_f - (T_f - T_i) \exp\left(\frac{-t}{\tau_T}\right) \quad (III-26)$$

avec T_i et T_f les températures initiales et finales estimées du filtre (°C), et τ_T la constante de temps d'équilibre de la température (min).

Note : La concentration saturante est calculée avec la température finale T_f .

La constante de temps τ_T est déterminée par optimisation sur les résultats expérimentaux d'évaporation de phtalates purs en minimisant l'écart entre la concentration saturante théorique calculée avec $T(t)$ et la concentration expérimentale, pendant la première phase d'évaporation.

L'équation (III-26) n'est bien évidemment pas utilisée dans le cas des essais pour les alcanes car il n'y a pas de variations de température attendue en début d'évaporation.

Les barres d'erreur présentées dans les figures suivantes représentent l'écart-type observé entre les répétitions des évaporations réalisées dans les mêmes conditions.

II.1.1. Mélanges de phtalates

Deux mélanges de phtalates ont été testés selon les proportions de DIBP/DBP en volume/volume suivantes : 50/50 et 75/25.

Les concentrations réduites individuelles et totales de vapeurs à l'aval des filtres, les masses d'aérosol réduites évaporées individuelles et totales, ainsi que les résultats de modélisation obtenus d'après la loi de Raoult (équation (I-5)), sont tracés en fonction du temps normé ζ en Figure III-14 et Figure III-15.

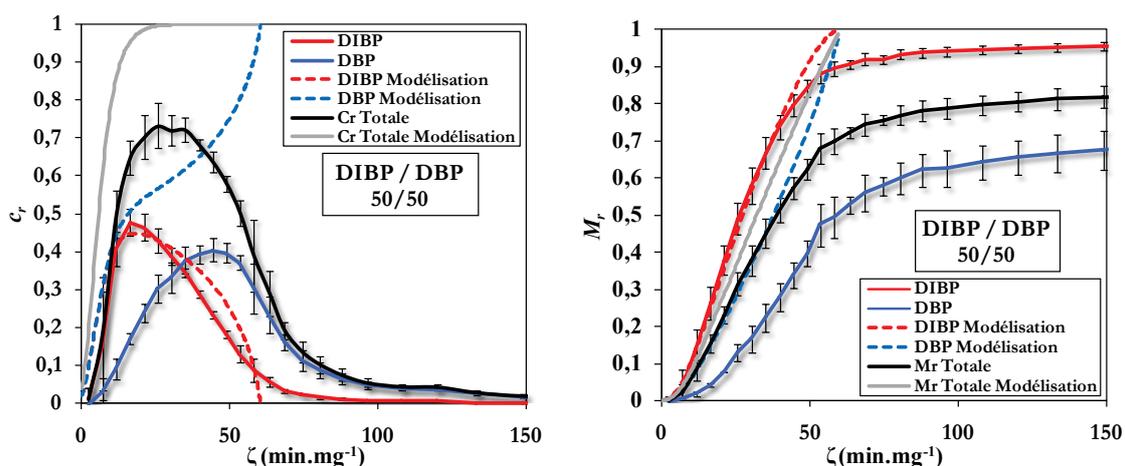


Figure III-14 : Evaporation moyenne de quatre essais d'évaporation de $473 \pm 36 \mu\text{g}$ d'un mélange 50/50 vol./vol. de DIBP / DBP à $48,2 \pm 0,4^\circ\text{C}$, $\nu = 5 \text{ cm.s}^{-1}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$, $T_f = 48^\circ\text{C}$, $\tau_T = 2 \text{ min}$.

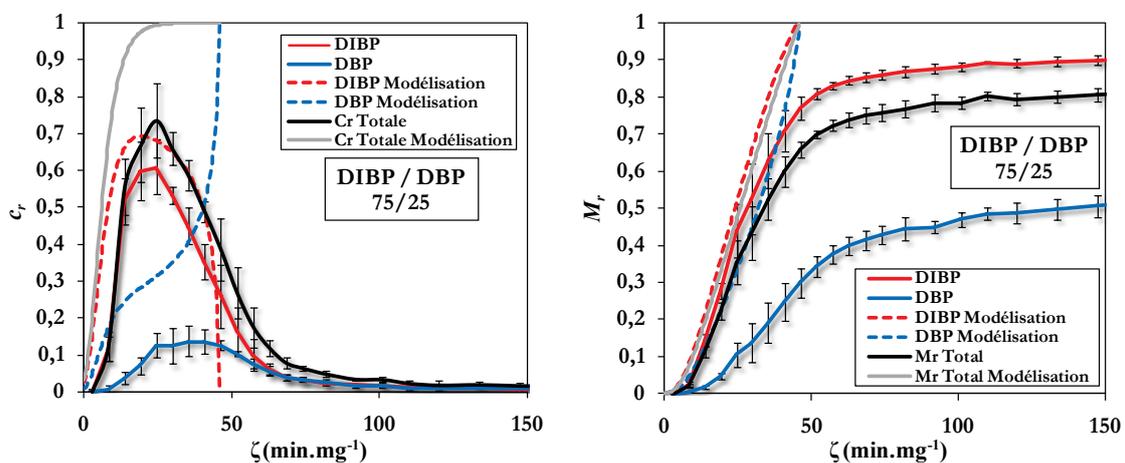


Figure III-15 : Evaporation moyenne de trois essais d'évaporation de $397 \pm 25 \mu\text{g}$ d'un mélange 75/25 vol./vol. de DIBP / DBP à $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $\nu = 5 \text{ cm.s}^{-1}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$, $T_f = 49,5^\circ\text{C}$, $\tau_T = 2 \text{ min}$.

On constate dans un premier temps que la concentration totale en vapeur à l'aval du filtre possède une évolution similaire au cours du temps par rapport aux essais effectués sur les phtalates purs (4 phases, non représentées). Cependant, on constate que la concentration réduite maximale est égale à environ 0,7 au lieu de 1 pour les phtalates purs. Ce résultat n'est pas expliqué dans la mesure où les conditions d'évaporation sont identiques entre les deux cas et où seule la composition de l'aérosol constitue la variable. Or, les deux composés testés sont de compositions chimiques très proches ce qui signifie que les interactions entre les deux types de molécules sont du même ordre de grandeur que celles entre les molécules de même nature, et ne justifie pas un tel écart par rapport aux essais sur composés purs.

Si on observe dans un second temps les résultats de chaque composé et de la modélisation selon la loi de Raoult au cours du temps, on constate globalement un bon accord entre l'évolution de la concentration en DIBP, composé le plus volatil, et le modèle, même si la cinétique est erronée dans la forme (fin de l'évolution des courbes

rouges pointillées non cohérentes avec l'expérience). En revanche, l'estimation de l'évaporation du DBP, composé le moins volatil, est tout à fait erronée.

Le modèle dégénère rapidement lorsque la concentration totale en vapeur diminue, du fait de l'hypothèse simplificatrice de $c_{r,Total} = 1$ à tout moment. Ainsi, il ne prend pas en compte les phases 3 et 4 de décroissance et de concentration résiduelle observées expérimentalement. Par conséquent, l'évolution de la concentration en DIBP estimée par le modèle chute brutalement après que la concentration totale maximale expérimentale ait été atteinte, alors que celle du DBP rejoint la valeur limite égale à l'unité.

L'écart important, dès le début d'évaporation, entre la concentration en DBP expérimentale et théorique explique la faible valeur de la concentration totale maximale expérimentale qui est donc due au manque de volatilité du DBP par rapport à la théorie.

Les masses réduites totales évaporées (courbes noires) se stabilisent à 0,8 pour les deux mélanges testés. Il y a donc près de 20 % de la masse totale d'aérosol qui reste fixée sur le filtre en fin d'évaporation, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les phtalates purs (cf. Figure III-2). La masse restante sur le filtre est en grande partie constituée par le DBP qui s'évapore à environ 70 % pour le mélange 50/50 et 50 % pour le mélange 75/25. En revanche, le DIBP s'évapore à environ 90 % dans les deux cas. En fin d'évaporation, c'est donc le composé le moins volatil qui constitue majoritairement la masse résiduelle déposée sur le filtre.

II.1.2. Mélanges d'alcane

L'intérêt majeur de ces mélanges réside dans le fait que l'intégralité de l'évaporation se fait à la température ambiante contrairement aux essais d'évaporation effectués sur les phtalates. Le début d'évaporation ne subit théoriquement pas de transition, bien que cela soit observé expérimentalement, mais dans une moindre mesure que dans le cas des phtalates.

Trois mélanges d'alcane ont été testés selon les proportions de C₁₅/C₁₆ en volume/volume suivantes : 25/75, 50/50 et 75/25. Les résultats expérimentaux et théoriques sont tracés en Figure III-16, Figure III-17 et Figure III-18.

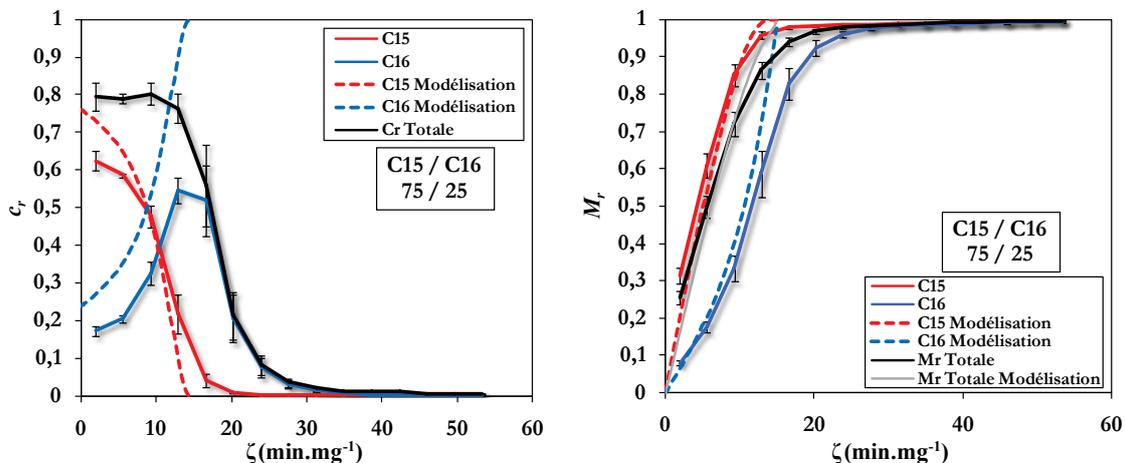


Figure III-16 : Evaporation moyenne de trois essais de $513 \pm 36 \mu\text{g}$ d'un mélange 75/25 vol./vol. de C₁₅/C₁₆ à $21,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$. $v = 5 \text{ cm.s}^{-1}$.

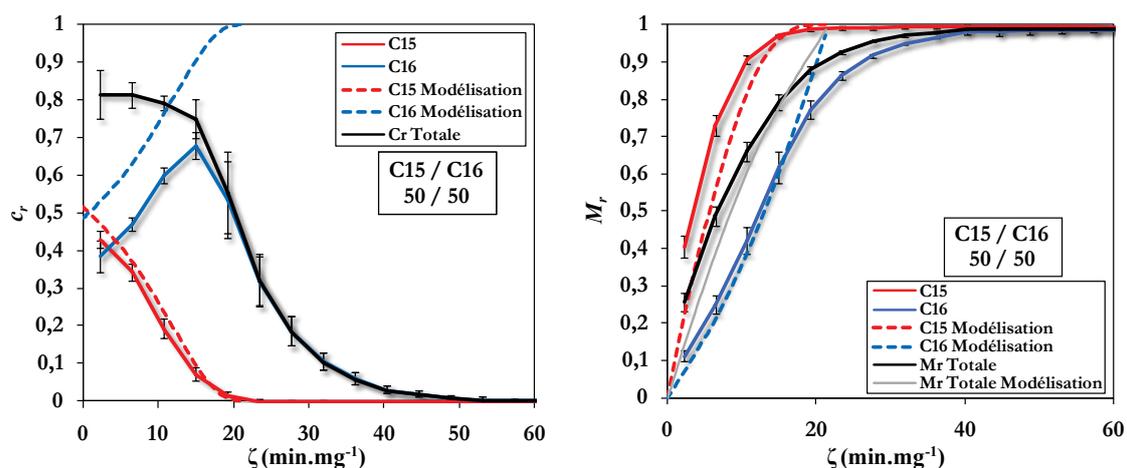


Figure III-17 : Evaporation moyenne de trois essais de $474 \pm 21 \mu\text{g}$ d'un mélange 50/50 vol./vol. de C15/C16 à $22,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$. $v = 5 \text{ cm.s}^{-1}$.

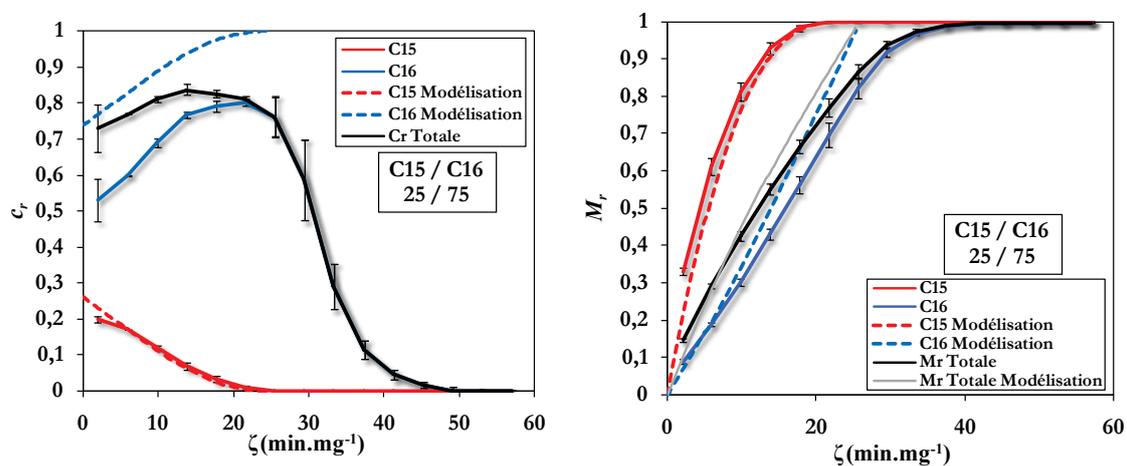


Figure III-18 : Evaporation moyenne de trois essais de $510 \pm 38 \mu\text{g}$ d'un mélange 25/75 vol./vol. de C15/C16 à $21,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$. $v = 5 \text{ cm.s}^{-1}$.

L'observation de ces résultats nous permet d'avancer les mêmes remarques que pour les essais sur les mélanges binaires de phtalates, à quelques différences près :

- L'étape 1 de l'évaporation des aérosols de phtalates étudiés précédemment est supprimée car il n'y a pas de phase de mise à température du système aérosol – filtre dans ces tests sur les mélanges d'alcane.

- Les phases 2 et 3 sont identifiables sur tous les essais réalisés. Cependant, on peut noter que la concentration réduite totale maximale est égale à environ 0,8, ce qui signifie que la concentration maximale $c_{r,Total} = 1$ n'est pas atteinte. Les masses déposées sont très probablement trop faibles pour pouvoir atteindre les concentrations menant à $c_{r,Total} = 1$. En effet, d'après l'analyse semi-empirique réalisée au paragraphe I.3.3 de ce chapitre, l'atteinte de la vitesse maximale d'évaporation est réalisée pour une masse d'aérosol pur de C₁₆ d'environ 750 μg d'aérosol. On peut donc supposer un comportement similaire pour les mélanges d'alcane.

- La quatrième phase est inexistante quel que soit l'essai, à la différence des phtalates. En effet, le paramètre M_r pour chaque composé est égal à 1 en fin d'évaporation. Les quatre étapes d'évaporation observées dans le cas des mélanges de phtalates sont donc réduites au nombre de deux de façon identique aux alcanes purs (cf. paragraphe I.1, p74) du fait de la suppression de la première phase de mise à température du système aérosol – filtre et de l'inexistence d'une concentration résiduelle présente en fin d'évaporation.

- Si on analyse les résultats expérimentaux en portant notre attention sur chaque constituant, on constate que l'élément le plus volatil, c'est-à-dire le C₁₅, possède des résultats théoriques en parfait accord avec les résultats expérimentaux comme cela est le cas pour le DIBP, et ce, quel que soit le mélange et pour les deux paramètres étudiés c_r et M_r . A l'inverse, l'élément le moins volatil, C₁₆, possède une divergence entre la théorie et l'expérience, où la concentration réduite théorique est supérieure à l'expérience, comme pour le DBP.

- De façon similaire aux essais sur les mélanges de phtalates, le modèle n'est plus valable à l'amorce de la phase de décroissance de la vitesse d'évaporation à cause de l'hypothèse de base de celui-ci.

On constate que l'évaporation d'aérosols binaires d'alcane et de phtalates possède des similitudes intéressantes, en dépit des différences de conditions expérimentales appliquées.

II.2. Aérosols « ternaires »

II.2.1. Cas des faibles masses

Aux deux alcanes précédemment utilisés est ajouté le n-Tétradécane noté C₁₄. Un seul mélange équimolaire a été testé. Les conditions d'évaporation des aérosols déposés sur les filtres sont identiques aux précédents essais sur les mélanges binaires d'alcane, et la masse d'aérosol collectée est fixée à environ 500 µg. Les résultats expérimentaux et théoriques sont présentés Figure III-19.

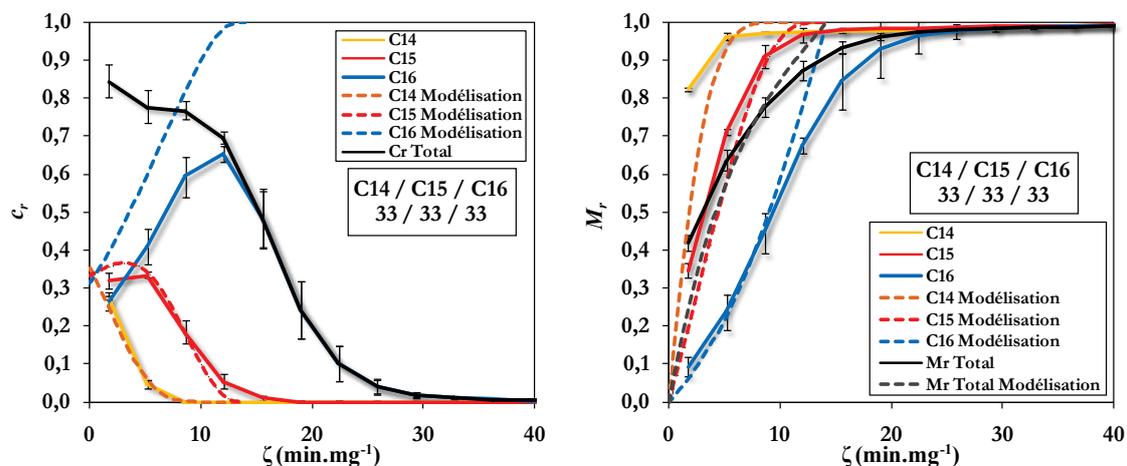


Figure III-19 : Evaporation moyenne de trois essais de $503 \pm 6 \mu\text{g}$ d'un mélange ternaire équimolaire de C14/C15/C16 à $22,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Les résultats montrent, là encore, que la loi de Raoult est cohérente avec l'expérimentation jusqu'à ce que la concentration totale amorce sa décroissance. Il y a une très bonne corrélation entre les concentrations réduites théoriques et expérimentales des composés les plus volatils C₁₄ et C₁₅. Le composé le moins volatil fait toujours exemption avec le C₁₆ qui accuse toujours un décalage entre l'expérience et la théorie en début d'évaporation. De plus, en fin d'évaporation, le C₁₆ voit sa concentration réduite théorique diverger par rapport à la concentration réduite expérimentale pour les mêmes raisons que les cas étudiés précédemment.

II.2.2. Cas des fortes masses

Afin d'observer l'évolution de l'évaporation d'une forte charge d'un aérosol ternaire collecté sur filtre W, des essais d'évaporation à des masses collectées de 2 et 5 mg ont été réalisés. Les résultats sont tracés en Figure III-20 et Figure III-21. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur sur les mesures de l'essai.

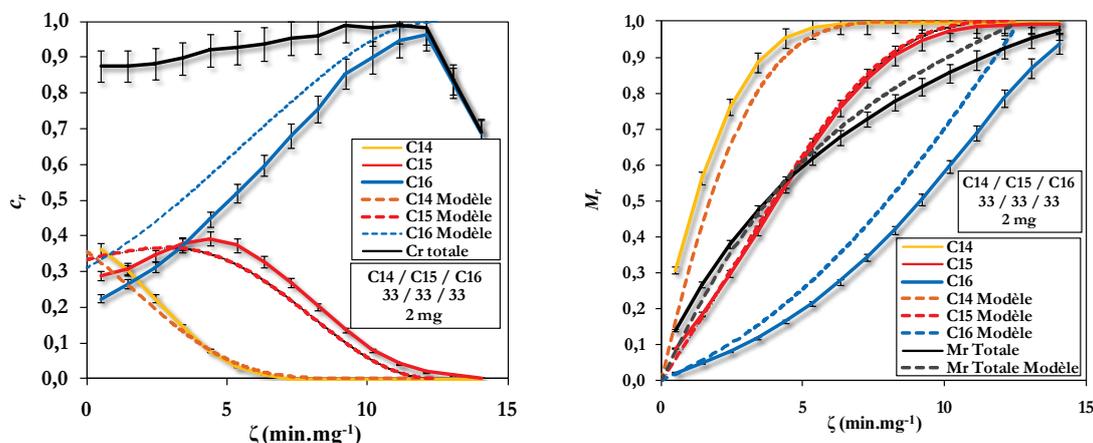


Figure III-20 : Evaporation de 2 mg d'un mélange ternaire équivolumique de C14/C15/C16 à $22,4 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

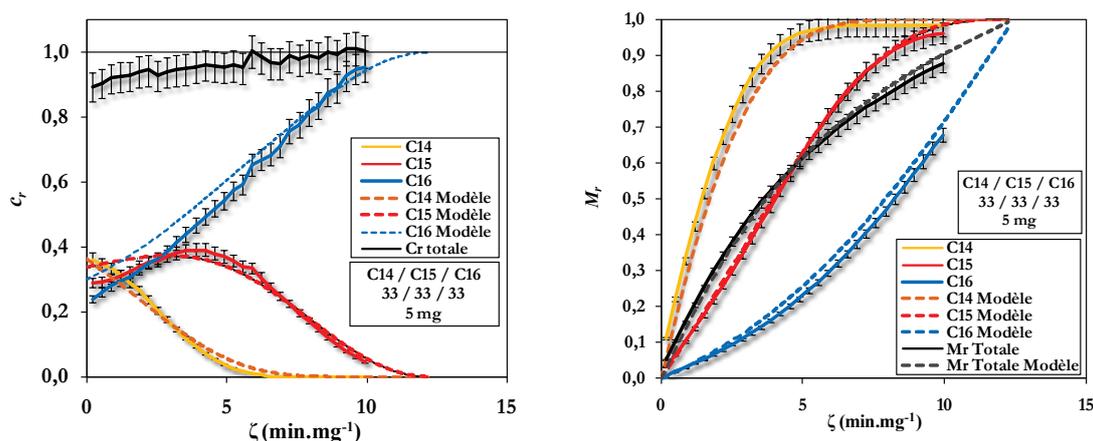


Figure III-21 : Evaporation de $5,945 \pm 0,010$ mg d'un mélange ternaire équivolumique de C14/C15/C16 à $23,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Dans les deux cas, la concentration totale maximale est atteinte après une mise en régime de l'ordre de $\zeta = 7 \text{ min.mg}^{-1}$. On constate que plus la masse d'aérosol est importante plus l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est bon.

Cependant, de telles charges d'aérosol (2,2 à 5,5 g.m⁻²) sont rarement rencontrées dans le cas de prélèvements atmosphériques de contrôle. Le problème se pose surtout pour les filtres industriels colmatés qui peuvent atteindre largement de telles charges.

II.2.3. Bilan des observations

D'après les observations expérimentales, l'estimation de l'évaporation d'aérosols possédant plusieurs composés chimiquement proches est tout à fait envisageable via l'utilisation de la loi de Raoult, pour des masses d'aérosol collectées importantes (supérieures à environ 500 µg) qui permettent d'atteindre une concentration totale réduite en vapeur proche de l'unité.

Cependant, le modèle théorique ne prend pas en compte le régime de décroissance de la vitesse d'évaporation en fin d'évaporation. Mais, dans le cas de fortes charges, la masse résiduelle présente sur le filtre, lorsque le régime de décroissance apparaît, devient très faible et peut être négligée. L'estimation ainsi obtenue ne permet bien évidemment pas de quantifier avec précision la quantité de composé volatilisé mais permet d'apporter une analyse qualitative proche de la réalité.

Nous avons utilisé pour ces essais des mélanges de faible complexité avec des composés chimiquement très proches nous permettant d'utiliser simplement la loi de Raoult. Cependant, dans les fluides réels, type fluides de coupe, la complexité de la composition des liquides nous oblige à utiliser d'autres modèles thermodynamiques que la loi de Raoult cités dans la bibliographie. Mais l'extrapolation des résultats obtenus sur les mélanges simples testés à l'évaporation de mélanges complexes non idéaux doit être vérifiée expérimentalement.

Conclusion de l'approche globale

Pendant cette phase expérimentale exploratoire et du fait de la consommation en temps très importante de la méthode analytique, nous avons fait le choix d'observer un maximum de conditions d'évaporation différentes, au dépend d'un nombre de répétitions très faible de chaque condition. Ainsi, l'exploitation des résultats nous permet d'identifier des grandes tendances de l'évaporation, sans toutefois les confirmer par des tests statistiques complets.

Dans un premier temps, nous avons étudié des évaporations d'aérosols dont les variables caractéristiques ont été réduites à leur minimum (monodispersés et purs). Sur la base des résultats expérimentaux, deux modèles semi-empiriques contenant les paramètres essentiels de l'évaporation ont été développés et optimisés pour représenter fidèlement les résultats. L'étude de la variation de ces paramètres en fonction des conditions testées a produit les observations résumées au paragraphe I.4 du Chapitre III (p89).

L'une des observations majeures issue de l'étude paramétrique est que la cinétique d'évaporation est indépendante de la granulométrie, dans le domaine de variation testé (1 - 7 μm et polydispersée). Nous avons de plus mis en évidence que la cinétique d'évaporation, pendant le régime de décroissance, est proportionnelle à la masse d'aérosol déposée et non au diamètre comme le prédit la théorie de la diffusion. Ces deux principales observations sont donc la preuve que l'évaporation ne se produit pas selon un processus contrôlé uniquement par la diffusion, tel que la littérature le suppose. Par conséquent, les modèles prédictifs issus de la littérature sont physiquement erronés.

Dans un deuxième temps, le cas de l'évaporation de mélanges binaires et ternaires de composés similaires a été exploré. Les résultats de suivi des différents composés pendant la filtration d'air propre montrent que lorsque la charge d'aérosol est suffisante pour que la vitesse d'évaporation soit proche de son maximum théorique, une prédiction du flux de vapeur est réalisable avec une bonne concordance via l'utilisation de la loi de Raoult. Ainsi, il paraît envisageable d'estimer les pertes par évaporation de filtres fortement colmatés, tels que les filtres industriels d'épuration d'air, en quantifiant les composés volatils et semi-volatils contenus dans l'aérosol avant la filtration. En revanche, cette estimation n'est pas valable lorsque la masse collectée est faible, c'est-à-dire lorsque les concentrations en vapeur à l'aval ne répondent plus à la loi de Raoult.

L'écart de comportement de l'évaporation entre la théorie et la pratique pour des faibles masses est tout à fait inattendu et l'identification du processus d'évaporation difficile avec les données produites pendant cette phase expérimentale. De plus, nous ne pouvons pas expliquer avec certitude le comportement différent du filtre W par rapport aux autres filtres testés. Par conséquent, pour lever le doute statistique sur ces résultats, et tenter d'identifier et/ou de caractériser le processus d'évaporation d'un aérosol collecté sur un filtre à fibres, il nous est indispensable d'étudier l'évaporation de façon microscopique via l'observation de gouttes déposées sur des fibres et exposées à un flux d'air. C'est l'objet de la seconde partie de ce manuscrit.

PARTIE II
Approche
Microscopique

Nomenclature

Lettres latines

a	Paramètre de calcul $a = \frac{\delta \cos \theta - 1}{\delta - \cos \theta}$	(-)
A	Constante de Hamaker d'un composé	(-)
b	Taille moléculaire d'un composé	(m)
C_f	Coefficient de forme pour l'évaluation du volume d'une goutte ondoloïde	(-)
cov	Coefficient de variance $\text{cov} = \sigma / \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \dot{v}_{g,i}$	(-)
d_g	Diamètre maximal d'une goutte ondoloïde	(m)
d_f	Diamètre d'une fibre	(m)
e	Épaisseur du film liquide tendu sur une surface solide	(m)
e_c	Épaisseur critique d'un film tendu sur une fibre	(m)
e_0	Épaisseur d'un film à l'équilibre tendu sur une fibre	(m)
E	Equation elliptique incomplète du second ordre	(-)
F	Equation elliptique incomplète du premier ordre	(-)
$F(\dot{v}_{g,i}/\sqrt{V_0})$	Fraction cumulée	(-)
h	Distance de séparation entre deux gouttes suite à la rupture d'un film tendu sur une fibre	(m)
k	Paramètre de calcul des intégrales elliptiques incomplètes $k^2 = 1 - (a/\delta)^2$	(-)
L_w	Longueur de fibre mouillée par une goutte ondoloïde	(m)
n	Rayon de réduit de la goutte $n = r_g/r_f$	(-)
p	Nombre de prélèvements pour un essai d'évaporation	(-)
ΔP_L	Différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte	(Pa)
r	Rayon du profil d'une goutte ondoloïde (variable)	(m)
r_g	Rayon maximal d'une goutte ondoloïde	(m)
r_f	Rayon d'une fibre	(m)
R et R'	Rayons de courbures principaux d'une surface	(m)
S_g	Surface développée par une goutte ondoloïde	(m ²)
S_p	Coefficient de propagation d'un liquide sur un solide	(-)
S_{pc}	Coefficient de propagation critique d'un liquide sur une fibre	(-)
T	Température de l'air traversant le filtre	(°C)
U	Vitesse de propagation d'un film liquide sur une fibre	(m.s ⁻¹)
v	Vitesse d'air frontale arrivant sur le filtre	(m.s ⁻¹)
\dot{v}_g	Débit d'évaporation d'une goutte	(μm ³ .s ⁻¹)
V	Volume d'une goutte ondoloïde	(m ³)

Lettres Grecques

θ	Angle de contact liquide - solide	(rd) ou ($^{\circ}$)
θ_i	Angle de contact liquide - solide au point d'inflexion du profil d'une goutte ondoloïde	(rd) ou ($^{\circ}$)
σ	Ecart-type	
σ_{sl}	Tension de surface solide - liquide	(N.m ⁻¹)
σ_{sv}	Tension de surface solide - vapeur	(N.m ⁻¹)
σ_{lv}	Tension de surface liquide - vapeur	(N.m ⁻¹)
η	Viscosité dynamique d'un liquide	(Pa.s)
δ	Diamètre réduit d'une goutte ondoloïde $\delta = d_g/d_f$	(-)
λ	Longueur de fibre mouillée réduite $\lambda = L_w/d_f$	(-)
λ_a	Longueur apparente de fibre mouillée réduite	(-)
ρ	Rayon réduit du profil d'une goutte (variable) $\rho = 2r/d_f$	(-)
ρ_i	Rayon réduit au point d'inflexion du profil d'une goutte ondoloïde	(-)
ζ	Longueur réduite (variable) $\zeta = 2z/d_f$	(-)
ϕ	Paramètre de calcul des intégrales elliptiques incomplètes $\sin^2 \phi = \delta^2 - 1/\delta^2 k^2$	(-)

Introduction

Nous avons, pendant l'approche globale, fait quelques observations microscopiques de gouttes déposées sur des fibres pour répondre rapidement à la question du mode de répartition de l'aérosol liquide collecté. D'un point de vue microscopique, il semble que l'évaporation d'une goutte déposée soit contrôlée principalement par sa surface d'évaporation déterminée par ses paramètres géométriques.

Les premières études traitant de la forme d'une goutte sur une fibre ont été réalisées par l'industrie textile. La mouillabilité des fibres textiles par un liquide joue en effet un rôle important dans la fabrication des fibres textiles et dans les matériaux avancés contenant des fibres renforcées (Song *et al.*, 1998; Bauer *et al.*, 2000). On peut aussi citer toutes les industries de fabrication de peintures, de lubrifiants, de détergents, où la mouillabilité des surfaces par les liquides est tout aussi importante (McHale *et al.*, 1997; Berim *et al.*, 2005). Le développement des nanotechnologies avec les nanotubes a permis de stimuler les études sur la répartition des gouttes placées sur des fibres nanométriques car le comportement des gouttes donne des indications quant aux propriétés de surface de ce type de fibre (Berim *et al.*, 2005). Ainsi, plusieurs récentes publications exposent des modèles permettant de calculer le profil d'une goutte sur une fibre.

Dans un premier chapitre, nous nous familiariserons avec les différentes géométries de gouttes à l'aide d'observations expérimentales issues de la littérature et d'autres produites spécialement pour notre étude. La possibilité de formation de films de liquide autour d'une fibre sera ensuite étudiée, car ils sont susceptibles d'intervenir fortement dans la cinétique d'évaporation globale. Enfin nous nous concentrerons sur l'étude des paramètres géométriques d'une goutte ondoloïde.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons les matériels et la méthode permettant d'observer à l'échelle microscopique l'évaporation de gouttes ondoloïdes de différentes natures et déposées sur deux filtres A et W, sous différentes conditions.

Enfin un troisième chapitre présentera les résultats de suivi d'évaporation des gouttes et les exploitera pour déterminer des corrélations permettant de calculer les paramètres géométriques tels que le volume de façon plus rapide. Une étude cinétique sera ensuite menée pour tenter d'apporter des réponses quant à l'identification du processus d'évaporation mis en évidence pendant l'approche globale.

Chapitre I

Etat de l'art

I. Définitions générales et observations

L'angle de contact entre un liquide et une surface solide est noté θ (Figure I-1). Plus cet angle est faible, plus le liquide est « mouillant » car est capable de s'étaler sur le support. A l'inverse, lorsque l'angle de contact tend vers 180° , le liquide ne mouille pas le support et forme une goutte sans attache sur le support (exemple : goutte d'eau sur surface hydrophobe).

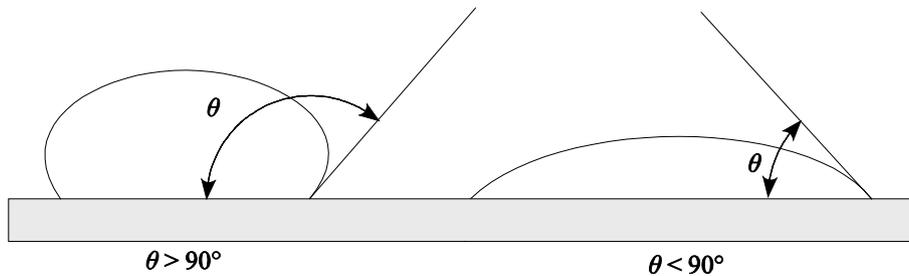


Figure I-1 : Angle de contact de deux gouttes de natures différentes déposées sur une surface plane.

Le contour d'une goutte sessile déposée sur une surface solide plane horizontale est schématisé par la courbe ABC tracée dans la Figure I-2. $P(x,y)$ est un point quelconque situé à la surface de la goutte à partir duquel sont définis les deux rayons de courbures principaux R et R' (m). R est le rayon de courbure dans le plan du papier alors que R' est le rayon de courbure dans un plan normal au papier. Au point particulier B, ces deux rayons sont égaux. Aux points A et C se situe la ligne triple de contact entre les trois phases liquide, solide et vapeur. Il s'exerce donc trois tensions de surface solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur notées respectivement σ_{sl} , σ_{sv} et σ_{lv} (N.m^{-1}), aussi appelées énergies de surface (J.m^{-2}).

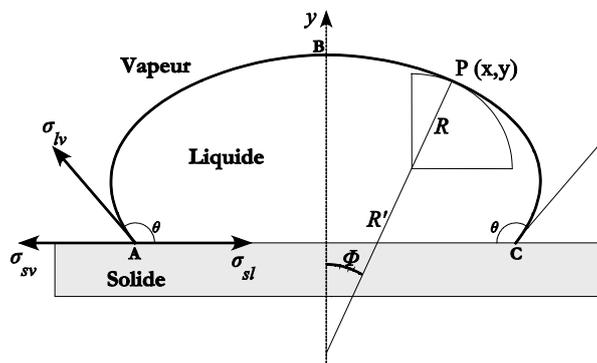


Figure I-2 : Rayons de courbures et tensions de surface d'une goutte sessile déposée sur une surface solide plane horizontale (Le-Neindre, 1993; Furuuchi *et al.*, 2001).

Des modèles permettant de calculer le profil d'une goutte sur une surface plane existent. Cependant, lorsque la goutte est placée sur une fibre, un comportement différent est observable du fait du changement de géométrie du support et d'autres modèles doivent alors être appliqués.

En 1959, Minor (Minor *et al.*, 1959) identifie trois types de profils de gouttes déposées sur une fibre :

- étalement de la goutte jusqu'à formation d'un film uniforme déposé autour de la fibre (Figure I-3, a),
- goutte axisymétrique selon l'axe x de la fibre où l'angle de contact θ est très faible (tend vers 0). Ce type de goutte est nommé « goutte ondoloïde » (Figure I-3,b),
- goutte en forme de palourde (clam-shell), désaxée par rapport à l'axe de la fibre x (Figure I-3, c). L'angle de contact de la goutte θ est grand ($> 50^\circ$, Carroll, 1984).

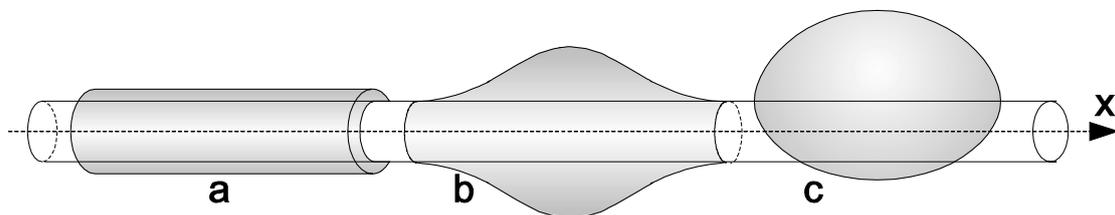


Figure I-3 : Modes de répartition possibles d'une goutte déposée sur une fibre selon Minor (Minor *et al.*, 1959). a) film uniforme autour de la fibre, b) goutte ondoloïde, c) goutte en palourde (clam-shell).

En fonction de la valeur des tensions de surface, du volume de la goutte et du diamètre de la fibre (Bauer *et al.*, 2000), une goutte d'un même composé peut se déposer de façon stable selon les trois formes décrites précédemment. Cependant, la présence d'un film uniforme créé suite à l'étalement d'une goutte ne fait pas l'unanimité entre les auteurs.

Reprenons les observations présentées Figure I-15 p46 de la première partie du manuscrit, rappelées et complétées Figure I-4 et Figure I-5 ci-après.

Des gouttes de n-hexadécane (C_{16}) ont été déposées sur les fibres d'un filtre type W en fibres de quartz de très haute qualité. Les filtres colmatés par l'aérosol ont ensuite été observés sous microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'une platine à effet Peltier. Cette platine a la particularité de refroidir l'échantillon observé jusqu'à -40°C .

Ce refroidissement diminue très fortement la pression de vapeur du composé qui est alors solidifié et figé dans sa géométrie de dépôt. L'observation sous un vide partiel (≈ 50 Pa) nécessaire au déplacement des électrons dans l'enceinte du microscope peut alors se dérouler avec une évaporation des gouttes observées très limitée.

La Figure I-4 présente deux prises de vues de gouttes de C_{16} collectées sur les fibres d'un filtre W. On observe que pour un même composé et des fibres de même nature, les conformations en gouttes ondoloïdes et en palourdes sont parfaitement visibles sur les clichés respectifs *a* et *b*.

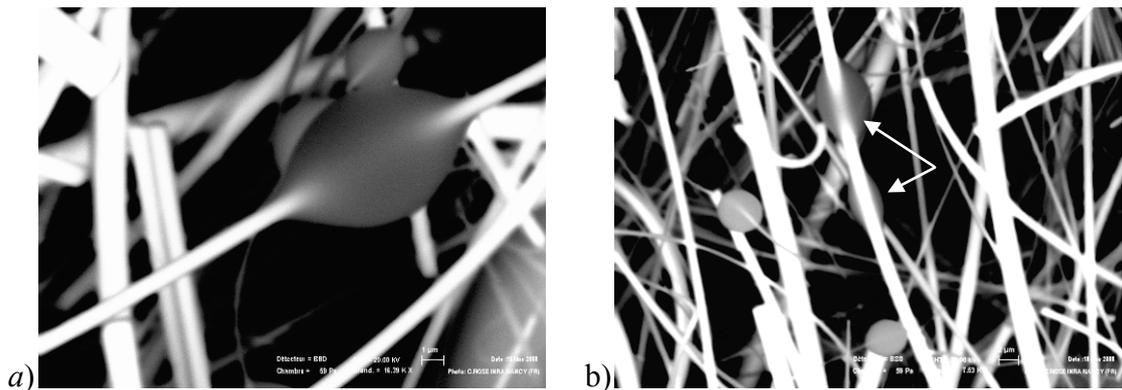


Figure I-4 : Gouttes de n-hexadécane déposées sur des fibres de quartz d'un filtre type W et observées par un MEB avec platine à effet Peltier. a) goutte ondoloïde, b) gouttes en palourdes.

Lorsque les gouttes sont en contact avec plusieurs fibres, la géométrie est alors indéfinissable et tout à fait aléatoire. C'est le cas des clichés *a* et *b* de la Figure I-5 où des films de liquides plus ou moins importants peuvent être tendus entre les fibres en contact.

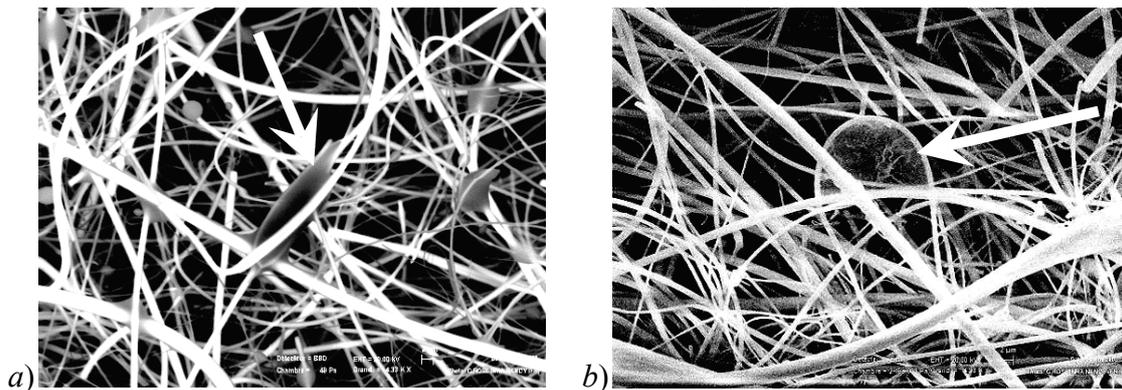


Figure I-5 : Gouttes de n-hexadécane déposées sur des fibres de quartz d'un filtre type W et observées par un MEB avec platine à effet Peltier. Gouttes déformées par contacts multiples.

Dans tous les cas observés, aucun manchon de liquide développé autour des fibres n'a pu être mis en évidence. Pour des fortes charges d'aérosols, nous avons observé des gouttes ondoloïdes déposées en chaînette le long d'une seule fibre et espacées d'environ 10 μm (Figure I-6). De toute évidence, la proximité des gouttes dans ce cas n'induit pas de coalescence produisant un manchon uniforme le long de la fibre.

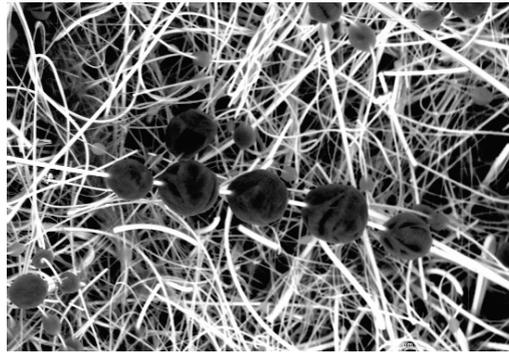


Figure I-6 : Gouttes ondulées de n-hexadécane déposées sur des fibres de quartz d'un filtre type W et observées par un MEB avec platine à effet Peltier. Déposition sous forme de chaînette.

L'évaporation étant contrôlée principalement par la surface d'évaporation, il est nécessaire de savoir dans quelles conditions les liquides déposés sur les fibres sont susceptibles de former un film uniforme ou non autour de ces fibres.

II. Les films uniformes

II.1. Expérimentations issues de la littérature

La première mise en évidence de la présence d'un film mouillant a été réalisée par Minor (Minor *et al.*, 1959) en 1959, où une fibre ayant une goutte déposée à sa surface, mouille un papier absorbant en contact avec une des extrémités de la fibre (Figure I-7). D'autres observations faites par des techniques de résonance de spin électronique (ESR) (Quéré *et al.*, 1988) (Figure I-8) et de fluorescence (Di-Meglio, 1986) (Figure I-9), révèlent la présence d'un film submicronique entre deux gouttes ondulées.

Tous ces auteurs ont mis en évidence le fait que le film développé permet la circulation de liquide le long des fibres. En effet, le premier exemple donné Figure I-7 montre une circulation du liquide de la goutte vers le papier absorbant, et dans le deuxième et troisième exemple (Figure I-8 et Figure I-9), les plus petites gouttes se déversent dans les grandes au bout d'un pas de temps relativement long (journée) du fait de la différence de pression entre les deux gouttes (plus forte dans les petites gouttes que dans les grandes, cf. paragraphe II.2.2, p116).

L'observation de Minor (Minor *et al.*, 1959) soulève cependant un problème. La Figure I-7 révèle que lorsqu'une fibre est parfaitement lisse, il y a absence d'un film de liquide contrairement à une fibre rugueuse. Quéré (Quéré *et al.*, 1988) a observé au microscope électronique la surface de la fibre de polyester employée dans la photographie de la Figure I-8 et montre la présence de rainures plus ou moins importantes de la surface (Figure I-10). Quéré conclut que ces rainures augmentent la vitesse de propagation du liquide sur la fibre par des effets capillaires.

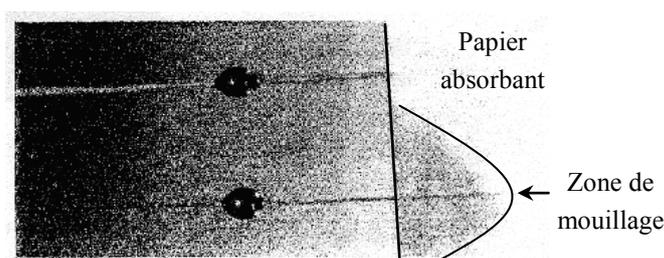


Figure I-7 : Gouttes colorées et déposées sur deux fibres en contact avec un papier absorbant. Fibre du haut : laine lisse. Fibre du bas : viscose rugueuse. (Minor *et al.*, 1959)

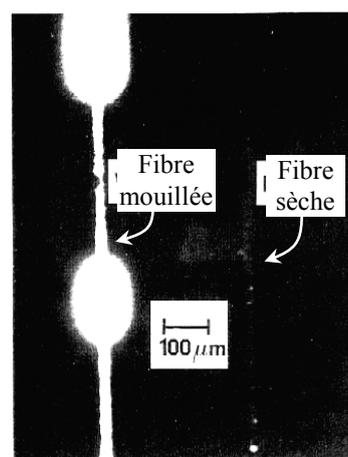


Figure I-8 : Photographie sous microscope ESR de deux fibres de polyester (diamètre 20 μ m). Gauche : fibre mouillée. Droite : fibre sèche. (Quéré *et al.*, 1988)

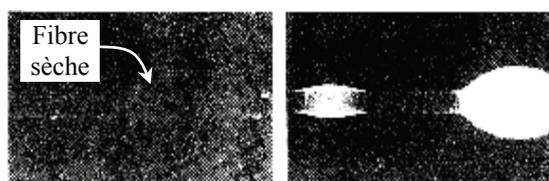


Figure I-9 : Prise de vue en microscopie de fluorescence de Leitz. Gauche : fibre sèche. Droite : deux gouttes déposées sur la fibre. (Di-Meglio, 1986)

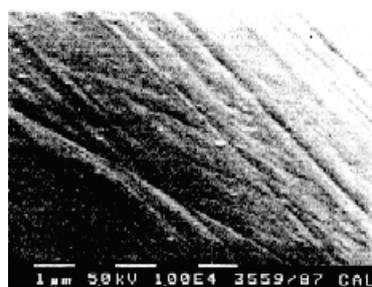


Figure I-10 : Photographie de microscopie électronique : surface d'une fibre de polypropylène. (Quéré *et al.*, 1988)

Carroll, 1984, a étudié l'effet de ces reliefs à la surface des fibres sur le développement d'un film à partir d'une goutte ayant un angle de contact apparent θ égale à 0. L'auteur fait la distinction entre trois types de géométrie de rainures à la surface des fibres :

- les rainures aléatoires donc non directionnelles. L'effet capillaire est présent et un film peut se développer,
- les rainures radiales, i.e. formation d'anneaux le long de la fibre. Il n'y a pas de création de film car le passage du sommet d'un anneau demande de l'énergie au film pour se développer,

- les rainures longitudinales où les vallées forment des canaux capillaires permettant le développement rapide du film.

La capacité d'étalement d'une goutte sous la forme d'un film à la surface d'une fibre est donc grandement influencée par l'état de surface de la fibre.

Pour connaître l'état de surface des fibres de filtres type W employés dans notre étude, des prises de vue en microscopie électronique ont été réalisées (Figure I-11).

On remarque dans un premier temps que les fibres ne présentent pas de rainures réparties de façon homogène sur leur surface. Cependant, on peut remarquer sur la photographie *b* une rainure longitudinale sur la fibre située au milieu du champ ainsi que des fibres groupées en faisceau dans l'arrière-plan de la photographie *c*. Dans les deux cas, une goutte qui se déposerait sur ces fibres aurait tendance à s'étaler par effet capillaire dans la rainure (cas *b*) ou entre les fibres groupées en faisceau (cas *c*). Sur la photographie *a*, des débris de fibres très fins (environ $0,1 \mu\text{m}$) sont déposés sur des fibres de plus gros diamètres (environ $3 \mu\text{m}$). Ces débris peuvent aussi modifier la forme d'une goutte si ceux-ci sont situés au niveau de la ligne triple.

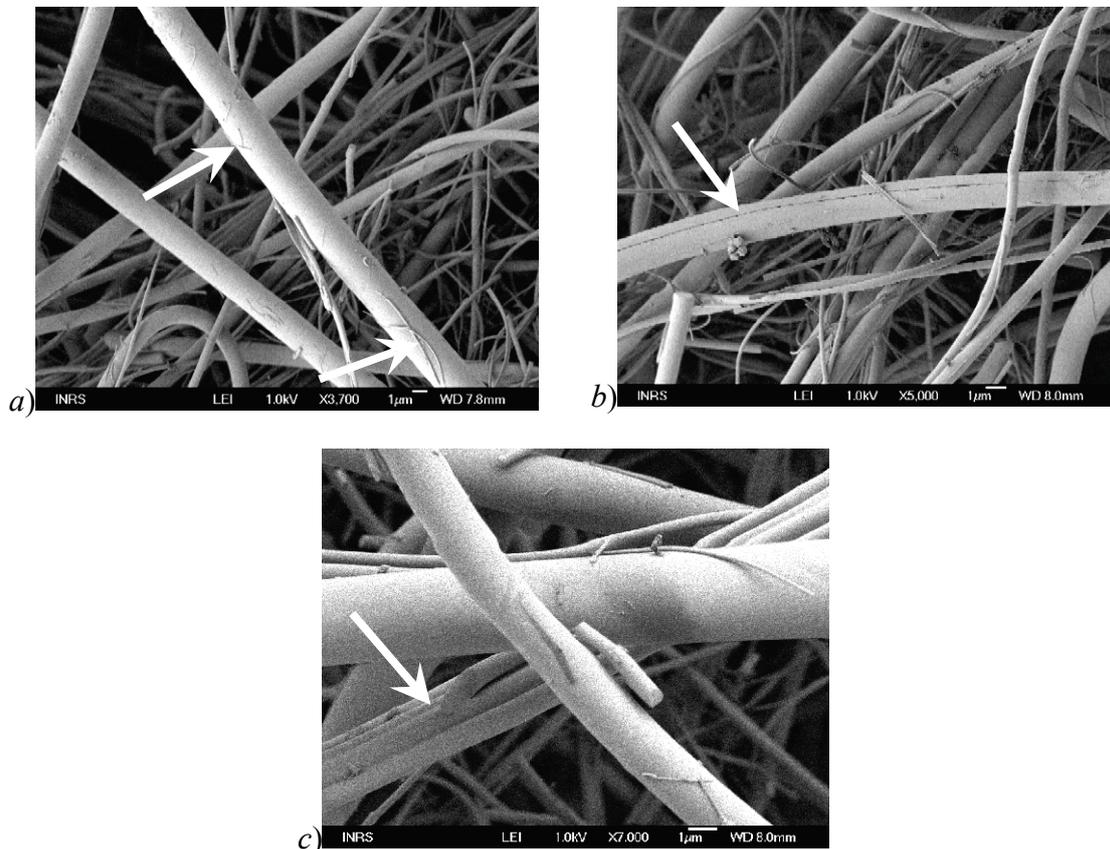


Figure I-11 : Trois prises de vue en microscopie électronique de la surface d'un filtre W de diamètre 3,7 cm.

Quelles que soient les conditions d'établissement d'un film liquide de n-hexadécane autour des fibres de quartz, l'épaisseur de celui-ci semble largement submicronique car non visible lors des observations faites en Figure I-4 p110. On peut ainsi s'interroger sur les conditions de formation et de stabilité de ce film au cours du temps ainsi que sur ses caractéristiques physiques.

II.2. Stabilité théorique des films

En considérant une fibre de surface lisse, où une goutte, suffisamment petite pour pouvoir négliger les effets de la gravité par rapport aux autres interactions de longues portées (Van der Waals), est déposée à sa surface, la stabilité des films créés peut être estimée théoriquement.

Deux approches ont été réalisées pour démontrer la présence ou non de film liquide uniforme sur une fibre lisse. L'une considère les énergies du système film – fibre alors que la deuxième utilise la pression de Laplace du film. Ces deux approches sont présentées ci-après.

II.2.1. Approche énergétique

Sur une surface plane, un liquide non volatil s'étale partiellement ou totalement jusqu'à l'établissement d'un angle de contact θ d'équilibre, en fonction de la valeur du coefficient de propagation S_p (Brochard-Wyart, 1986). Ce coefficient de propagation est la capacité d'étalement d'une goutte sur une surface. Il est calculé par la relation suivante :

$$S_p = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv} \quad (\text{I-1})$$

Lorsque $S_p < 0$, il y a étalement partiel. Le liquide reste sous la forme d'un ovoïde (goutte sessile). L'énergie de surface de la goutte est supérieure à celle du support et ne peut donc pas s'étaler sur celui-ci. L'angle de contact est alors déterminé par l'équation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (\text{I-2})$$

Si $S_p \geq 0$, $\sigma_{lv} \leq \sigma_{sv} - \sigma_{sl}$, l'énergie de surface du support contrebalance celle du liquide qui peut alors s'étaler sur le support. Il y a mouillage total par le liquide qui forme un film sur toute la surface plane disponible. L'épaisseur du film notée $e(S_p)$ est déterminée par la compétition entre le coefficient de propagation S_p et les forces à longue distance qui tendent à épaissir le film (Brochard-Wyart, 1986).

Dans le cas d'un liquide en absence d'effets de gravité :

$$e(S_p) = b \sqrt{\frac{3\sigma_{lv}}{2S_p}} \quad (\text{I-3})$$

avec b la taille moléculaire estimée par :

$$b = \sqrt{\frac{A}{6\pi\sigma_{lv}}} \quad (\text{I-4})$$

et A la constante de Hamaker.

En revanche, lorsque la surface solide possède un rayon de courbure non négligeable (fibre), la limite entre mouillage total et partiel n'est plus définie par un coefficient S_p nul.

Si on étudie la géométrie d'un film déposé sur une fibre, il est facilement observable que la surface de l'interface solide-liquide est inférieure à l'interface liquide-vapeur (Figure I-12). Par conséquent, et d'après l'équation (I-1), il est nécessaire que S_p soit positif et grand pour qu'il y ait formation d'un film autour d'une fibre (Carroll, 1984).

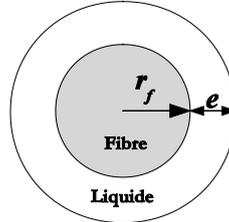


Figure I-12 : Vue en coupe d'un film liquide déposé sur une fibre.

Entre $S = 0$ et $S \gg 0$, Quéré (Quéré *et al.*, 1988) définit un coefficient de propagation critique S_{pc} à partir duquel il y a mouillage ou non de la fibre.

$$S_{pc} = \frac{3}{2} \sigma_{lv} \left(\frac{e_c}{r_f} \right)^{2/3} \quad (\text{I-5})$$

avec e_c l'épaisseur critique du film définie ci-dessous.

Trois configurations sont donc possibles :

- $S_p < S_{pc}$: le liquide déposé reste sous forme de goutte en palourde.
- $S_p = S_{pc}$: un film de liquide est en équilibre instable avec une goutte réservoir. La moindre variation de volume est amplifiée et déstabilisera le système (Brochard, 1986). L'épaisseur du film e_c est dans ce cas égale à :

$$e_c = b^{2/3} r_f^{1/3} \quad (\text{I-6})$$

- $S_p > S_{pc}$: un film de liquide s'étend sur la fibre de façon stable avec une épaisseur e_0 égale à :

$$e_0 = b \sqrt{\frac{3\sigma_{lv}}{2S_p}} \quad (\text{II.7})$$

Pour qu'un film soit stable, il faut nécessairement que $e < e_c$. Dans le cas contraire, le film se rompt et produit des gouttes ondoloïdes régulièrement réparties et espacées par une distance h sur la fibre. Quéré (Quéré *et al.*, 1999) donne la relation suivante en se basant sur les effets d'instabilité des films liquides de Plateau-Rayleigh :

$$h = 2\pi\sqrt{2} r_f \quad (\text{I-7})$$

Si on estime les paramètres de stabilité d'un film de n-hexadécane déposé sur une fibre du filtre W d'un rayon médian de $0,18 \mu\text{m}$, on obtient avec une tension de surface liquide-vapeur σ_{lv} de $0,0276 \text{ N.m}^{-1}$ à 20°C et une longueur moléculaire b estimée à environ $1,4 \text{ nm}$ (données issues du logiciel Prosim) :

$$S_{pc} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}, e_c = 7 \text{ nm} \text{ et } h = 1,6 \mu\text{m}.$$

On note la très faible épaisseur critique du film qui d'une manière générale est comprise entre 3 et 10 nm pour une fibre de diamètre supérieur ou égal à 200 nm (Brochard-Wyart, 1986). Si le film de n-hexadécane développé possède une épaisseur supérieure à 7 nm, le film se rompra en gouttes espacées de 1,6 μm . Le volume de liquide contenu dans chaque partie de film rompu est égal à 1,29 μm^3 , ce qui correspond à des gouttes libres d'un diamètre équivalent à 0,3 μm . On peut donc affirmer que la chaîne de gouttes observée Figure I-6, d'un diamètre d'environ 10 μm chacune, a été formée par une déposition aléatoire des gouttes sur la fibre et non pas par rupture d'un film de liquide.

La vitesse de développement du film sur la fibre peut être calculée par une relation donnée par Quéré (Quéré *et al.*, 1988) :

$$U = 2 \frac{\sigma_{lv} a^2}{\eta e} \quad (\text{I-8})$$

avec η la viscosité dynamique (Pa.s) du liquide.

Si on poursuit l'exemple précédent et en prenant pour viscosité dynamique du n-hexadécane à 20°C $\eta = 0,0034$ Pa.s, on obtient une vitesse de progression du film $U = 4,5 \cdot 10^{-9}$ m.s⁻¹ soit 1,6 μm en une heure. On constate que la vitesse de progression du film est lente et tout à fait négligeable dans les essais réalisés dans cette partie (10 min au maximum). En revanche, les systèmes de filtration individuels et collectifs utilisés dans l'industrie sont susceptibles de présenter des fibres totalement mouillées (usage sur plusieurs mois avec temps de repos).

II.2.2. Pression de Laplace

Carroll (Carroll, 1976) utilise une démarche basée sur l'étude de la pression de Laplace dans une goutte pour démontrer la présence ou non d'un film.

Si une goutte est suffisamment petite tel que l'effet de la gravité puisse être négligé, la pression hydrostatique dans la goutte s'équilibrera rapidement et la goutte adoptera un profil conforme à la loi de Laplace (Carroll, 1976; Carroll, 1984). Pour une goutte déposée sur une surface plane (ex : goutte sessile), la loi de Laplace s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta P_L = \sigma_{lv} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \text{constante} \quad (\text{I-9})$$

avec ΔP_L la différence de pression entre les deux côtés de l'interface liquide-vapeur de la goutte (Pa).

La pression dans la goutte est supérieure à la pression de l'air qui l'entoure du fait de la courbure de la surface de la goutte et de la tension de surface.

Le changement de géométrie du support induit une modification de l'expression de la pression de Laplace. Carroll (Carroll, 1976) montre que la loi de Laplace d'une goutte déposée sur une fibre est :

$$\Delta P_L = \frac{2\sigma_{lv}}{r_f} \left(\frac{n - \cos\theta}{n^2 - 1} \right) = \text{constante} \quad (\text{I-10})$$

avec $n = \frac{r_g}{r_f}$ le rayon réduit de la goutte (Figure I-13).

L'auteur déduit de l'équation (I-10) les expressions de R et R' par :

$$\frac{1}{R} = \frac{n^2 - 2n \cos\theta + 1}{n(n^2 - 1)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{R'} = \frac{1}{n} \quad (\text{I-11})$$

Grâce à ces expressions, on remarque que lorsque l'angle de contact $\theta = 0$, R est fini et négatif. Or, le rayon de courbure R devrait passer d'une valeur finie et positive (cas « a » Figure I-13) à une valeur infinie et négative (cas « b » Figure I-13) pour que la goutte soit en équilibre avec un film, ce qui est physiquement impossible. Ainsi, Carroll démontre que l'établissement d'un film à partir d'une goutte sur une fibre n'est pas possible.

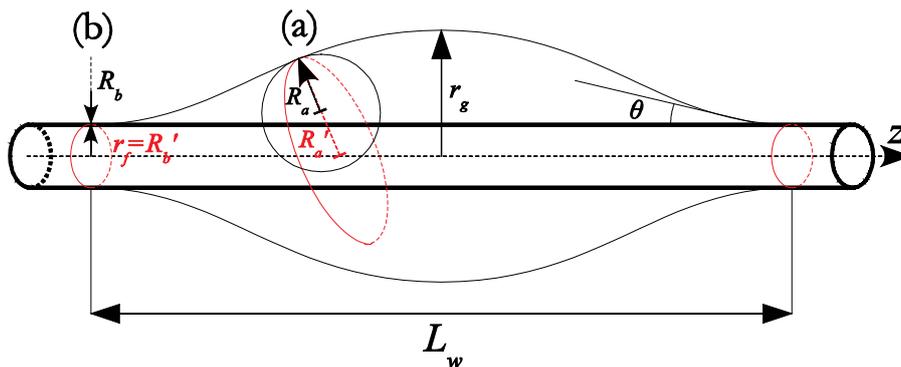


Figure I-13 : Vue en coupe, selon l'axe Z de révolution de la fibre, d'une goutte en tonneau où un changement de courbure peut avoir lieu.

II.2.3. Conclusion

Nous avons vu qu'en fonction de l'approche du problème, il peut ou ne pas y avoir formation de film liquide à partir d'une goutte déposée sur une fibre. Les travaux de Carroll (Carroll, 1976; Carroll, 1984; Carroll, 1986) nous permettent de considérer qu'il n'y a pas de formation de film lorsqu'une goutte, ayant un angle de contact $\theta = 0$, se dépose sur une fibre. Cependant d'autres auteurs tels que Brochard (Brochard-Wyart, 1986) et Quéré (Quéré *et al.*, 1988; Quéré, 1999), considèrent la formation de films liquides sur une fibre possible sous certaines conditions ($S_p \geq S_{pc}$ et $\theta \approx 0$). Dans ce cas, le film créé aurait une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, largement négligeable par rapport aux dimensions des gouttes déposées. De plus, pendant la filtration, les fibres sont soumises à un flux d'air qui augmente l'instabilité de Plateau-Rayleigh ce qui a pour effet de rompre le film plus rapidement que dans le cas d'un air immobile.

III. Calcul de profils de gouttes ondoloïdes

Nous avons vu au paragraphe I p108, que la formation d'une goutte ondoloïde ou en palourde dépend non seulement de l'angle de contact θ de la goutte à l'équilibre mais aussi du volume de la goutte et du diamètre de la fibre.

La littérature s'accorde sur un modèle de calcul du profil des gouttes ondoloïdes basé sur une solution analytique de la loi de Laplace (équation (I-10)). En revanche, il n'existe pas de solution analytique dans le cas d'une goutte en palourde. Seule une approche numérique du problème peut être réalisée (McHale *et al.*, 1997; McHale *et al.*, 2001; McHale *et al.*, 2002).

Il est intéressant de noter qu'une goutte ondoloïde peut devenir une goutte en palourde sous certaines conditions au cours de son évaporation du fait de la réduction de son volume de liquide. Lorsque le volume de la goutte est suffisamment petit, il se produit une transition appelée « Roll-up » où la goutte prendra le profil d'une goutte en palourde. Cette transition a fait l'objet de plusieurs modélisations (Carroll, 1986; McHale *et al.*, 2001; McHale *et al.*, 2002) dont leur résolution se fait par des méthodes numériques mais dépendantes de beaucoup de paramètres expérimentalement non maîtrisés.

D'autre part, lorsqu'une goutte déposée sur une fibre est soumise à un flux d'air, comme dans le cas d'un filtre colmaté en fonctionnement, le profil de la goutte peut être perturbé. Ainsi, si le flux est suffisamment important, une goutte ondoloïde peut former une goutte en palourde (Carroll, 1986) car l'excès de pression dans la goutte déterminé par la loi de Laplace varie. Si ce flux d'air est constant, la goutte adoptera alors un profil de métastabilité qui se remodelera vers un profil stable lorsque le flux sera interrompu.

Au regard de la complexité des gouttes en palourdes, nous ne focaliserons notre attention que sur l'évaporation de gouttes ondoloïdes, pour lesquelles les mesures des paramètres géométriques sont réalisables par microscopie optique.

III.1. Cas général

Sur une fibre, le profil d'équilibre d'une goutte ondoloïde est approximativement un chapeau sphérique auquel on applique une révolution autour de l'axe central de la fibre (Figure I-14). Sous certaines conditions, la courbure du profil passe par un point d'inflexion noté i possédant un angle θ_i avec l'axe de la fibre, lorsque l'on se rapproche de la surface de la fibre (McHale *et al.*, 1997).

Les propriétés géométriques d'une goutte ondoloïde ont été établies par Carroll (Carroll, 1976). L'auteur propose de déterminer ces propriétés géométriques via la mesure expérimentale de d_f , d_g et L_w qui sont respectivement le diamètre de la fibre, le diamètre maximal de la goutte et la longueur mouillée de la fibre (Figure I-14).

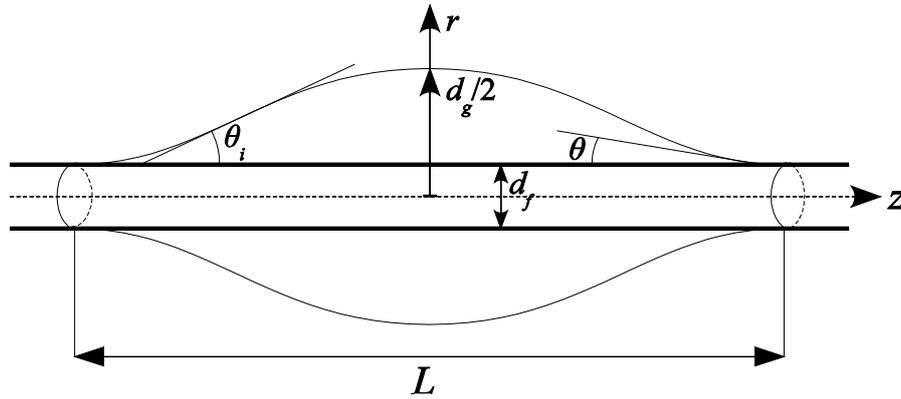


Figure I-14 : Vue en coupe, selon l'axe z de révolution de la fibre, du profil d'une goutte ondoloïde.

Ce profil est défini par les relations de Carroll suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = \frac{d_g}{d_f}; \quad \lambda = \frac{L_w}{d_f}; \quad \rho = \frac{2r}{d_f}; \quad \zeta = \frac{2z}{d_f} \\ a = \frac{\delta \cos \theta - 1}{\delta - \cos \theta}; \quad k^2 = 1 - \left(\frac{a}{\delta}\right)^2; \quad \sin^2 \phi = \frac{\delta^2 - 1}{\delta^2 k^2} \end{array} \right. \quad (\text{I-12})$$

$$\left| \frac{d\zeta}{d\rho} = \frac{-(\rho^2 + a\delta)}{\sqrt{(\delta^2 - \rho^2)(\rho^2 - a^2)}} \right. \quad (\text{I-13})$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta = 0 \quad \frac{d\zeta}{d\rho} = 0 \\ \zeta = \lambda \quad \frac{d\zeta}{d\rho} = \arctan(\theta) \end{array} \right.$$

Le profil de la goutte est fourni par l'équation différentielle (I-13) qui permet de calculer d'autres propriétés géométriques telles que la longueur mouillée réduite $\lambda(\delta, \theta)$, la surface de l'interface liquide-vapeur $S_g(\delta, \theta)$, le volume de liquide dans la goutte $V(\delta, \theta)$ et la pression de Laplace $\Delta P_L(\delta, \theta)$.

La longueur mouillée relative $\lambda(\delta, \theta)$ s'exprime par :

$$\lambda(\delta, \theta) = [a F(\phi, k) + \delta E(\phi, k)] \quad (\text{I-14})$$

avec $F(\phi, k)$ et $E(\phi, k)$ les intégrales elliptiques incomplètes du premier et second ordre telles que :

$$F(\phi, k) = \int_0^\phi \frac{du}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 u}} \quad \text{et} \quad E(\phi, k) = \int_0^\phi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 u} \, du \quad (\text{I-15})$$

La surface de l'interface liquide-vapeur S_g est calculée par la relation suivante :

$$\frac{S_g(\delta, \theta)}{\pi d_g L_w} = \frac{(a + \delta)}{\lambda} E(\phi, k) \quad (\text{I-16})$$

Le volume de la goutte s'exprime par :

$$\frac{4V(\delta, \theta)}{\pi d_g^2 L_w} = \frac{1}{3\lambda\delta^3} \left[(2a^2 + 3a\delta + 2\delta^2)E(\phi, k) - a^2F(\phi, k) + \sqrt{(1-a^2)\left(1-\frac{1}{\delta^2}\right)} \right] \quad (\text{I-17})$$

Enfin, l'excès de pression ΔP_L dans la goutte peut alors être reformulé par :

$$\frac{d_f \Delta P_L(\delta, \theta)}{4\sigma_{lv}} = \frac{\delta - \cos\theta}{\delta^2 - 1} \quad (\text{I-18})$$

III.2. Cas d'un mouillage total

Pendant notre étude, nous avons utilisé principalement des filtres de type W en fibres de quartz de grande pureté (selon les données du fabricant). La tension de surface du quartz est variable selon les sources. Selon la base de données ProSim, le quartz pur possède une tension de surface de 307 mN.m^{-1} alors que d'autres sources donnent $38 \pm 8 \text{ mN.m}^{-1}$. La tension de surface des solides est en fait extrêmement variable en fonction des impuretés, des molécules de vapeurs adsorbées, etc. Mais nous pouvons comparer ces valeurs à celle du n-hexadécane pur qui est égale à 25 mN.m^{-1} à 20°C . La différence entre les tensions de surface du quartz et du n-hexadécane laisse supposer, d'après (I-1) et (I-2) p114, un mouillage quasi-total du quartz par l'alcane.

De fait, l'hypothèse d'un mouillage total des fibres par les alcanes semble raisonnable compte tenu de leur relative faible tension de surface par rapport au support. Cette hypothèse nous permet de simplifier grandement les équations (I-12) à (I-18) et seules les grandeurs géométriques d_g et d_f suffisent pour déterminer les autres propriétés géométriques de la goutte. Il vient après simplification :

$$(\text{I-12}) \quad \rightarrow \quad a = 1; \quad k^2 = 1 - \frac{1}{\delta^2}; \quad \phi = \frac{\pi}{2} \quad (\text{I-19})$$

$$(\text{I-13}) \quad \rightarrow \quad \zeta(\rho, \delta) = \int_{\rho}^{\delta} \frac{x^2 + \delta}{\sqrt{(\delta^2 - x^2)(x^2 - 1)}} dx \quad (\text{I-20})$$

$$(\text{I-14}) \quad \rightarrow \quad \lambda(\delta) = F(\delta) + \delta E(\delta) \quad (\text{I-21})$$

$$(\text{I-15}) \quad \rightarrow \quad F(\delta) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{du}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{1}{\delta^2}\right) \sin^2 u}} \quad (\text{I-22})$$

$$\text{et } E(\delta) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{1}{\delta^2}\right) \sin^2 u} \, du$$

$$(I-16) \rightarrow \frac{S_g(\delta)}{\pi d_g L_w} = \frac{(1+\delta)}{\lambda} E(\delta) \quad (I-23)$$

$$(I-17) \rightarrow \frac{4V(\delta)}{\pi d_g^2 l_g} = \frac{1}{3\lambda\delta^3} \left[(2+3\delta+2\delta^2)E(\delta) - F(\delta) \right] \quad (I-24)$$

$$(I-18) \rightarrow \frac{d_f \Delta P_L(\delta)}{4\sigma_{lv}} = \frac{1}{\delta-1} \quad (I-25)$$

Analytiquement, la longueur de la goutte totalement mouillante est très bien représentée par le développement :

$$\begin{aligned} \lambda(\delta) = & \delta + \ln(4\delta) + \frac{1}{2\delta} \left[\ln(4\delta) - \frac{1}{2} \right] + \frac{1}{4\delta^2} [\ln(4\delta) - 1] + \dots \\ & \dots + \frac{3}{16\delta^3} \left[\ln(4\delta) - \frac{13}{12} \right] + \frac{9}{64\delta^4} \left[\ln(4\delta) - \frac{7}{6} \right] + \dots \end{aligned} \quad (I-26)$$

L'écart maximal entre cette expression et la relation (I-14) est de 4 % pour $\delta = 1$. Dès que $\delta > 4$, il est possible de n'utiliser que les deux premiers termes.

Si on se base sur une lecture visuelle du profil de la goutte ondoïde, on peut vraisemblablement déterminer un angle voisin du point d'inflexion θ_i de sorte que la projection des sous tangentes inflexionnelles sur l'axe de la fibre définisse la longueur apparente mesurée λ_a (Figure I-15).

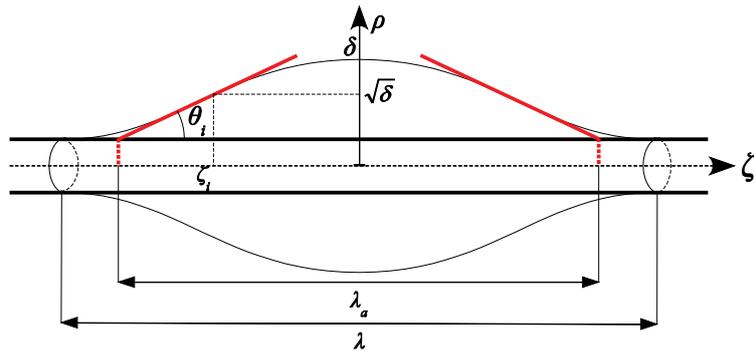


Figure I-15 : Projections des sous tangentes inflexionnelles (lignes rouges) permettant de déterminer la longueur mouillée apparente.

Au point d'inflexion :

$$\rho_i = \pm\sqrt{\delta} \text{ et } \tan(\theta_i) = \pm \left(\frac{\delta-1}{2\sqrt{\delta}} \right) \quad (I-27)$$

La longueur apparente s'exprime alors par :

$$\lambda_a(\delta) = \int_{\sqrt{\delta}}^{\delta} \frac{x^2 + \delta}{\sqrt{(\delta^2 - x^2)(x^2 - 1)}} dx + 2 \frac{\sqrt{\delta}}{1 + \delta} \quad (\text{I-28})$$

Les évolutions théoriques des longueurs de gouttes réduites exprimées par les relations (I-14), (I-21) et (I-26), en fonction du diamètre réduit, sont portées sur la Figure I-16.

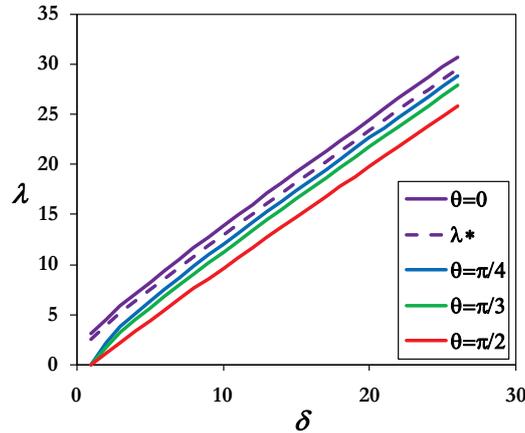


Figure I-16 : Evolution de la longueur réduite de la goutte ondoloïde en fonction de son diamètre réduit. $\lambda(\theta = 0)$ est calculé par (I-21), λ^* par la relation (I-26), les autres par (I-14).

On constate que dès que δ est supérieur à 4, les longueurs de gouttes subissent un décalage quasi-constant entre les différents angles de contact et pour un même δ . L'erreur sur la longueur mouillée de la goutte, entre les différentes expressions, est donc constante en fonction de l'évolution du diamètre jusqu'à un diamètre d_g de quatre fois le diamètre de la fibre d_f .

Sur la base de ces considérations théoriques, pour pouvoir observer l'évolution des différents paramètres géométriques d'une goutte ondoloïde au cours de son évaporation, des mesures optiques des diamètres de gouttes et de fibres, d_g et d_f , ainsi qu'une estimation des longueurs mouillées L_w de gouttes évaporantes, doivent être effectuées.

Chapitre II

Matériels & Méthode

I. Objectifs et principe général

Nous souhaitons dans cette partie de l'étude, observer l'évaporation de gouttes ondoloïdes afin de confirmer les résultats obtenus par l'approche globale et tenter d'identifier le processus d'évaporation des gouttes déposées sur fibres. Pour ce faire, nous avons besoin de mettre en place une méthode nous permettant d'observer de façon fiable des gouttes de taille micronique et d'en effectuer des mesures géométriques convenables. De plus, les conditions d'évaporation des gouttes observées, c'est-à-dire la concentration en vapeur dans l'air à proximité des gouttes ainsi que la température, doivent être maîtrisées afin de pouvoir étudier leur cinétique d'évaporation.

L'observation d'objets microscopiques déposés sur un filtre en fonctionnement n'est pas simple. En effet, les microscopes optiques fonctionnent généralement par transmission de lumière d'une source lumineuse jusqu'à l'objectif à travers l'objet observé. Or, les filtres testés sont opaques à la lumière, en absorbent une grande partie et diffusent le reste dans toutes les directions. Par conséquent, l'observation de filtres n'est pas réalisée dans les conditions idéales de fonctionnement du microscope. Dans tous les cas, le microscope optique nous permet d'observer les gouttes déposées sur les premières fibres visibles réparties sur une épaisseur d'environ 100 μm . Le contrôle de la concentration en vapeur n'est donc possible que pour les gouttes déposées sur les toutes premières fibres exposées par le filtre. En effet, l'air mis en contact avec ces gouttes n'est pas chargé de vapeurs issues de l'évaporation de gouttes situées à l'amont.

Pour réaliser le suivi de l'évaporation, nous devons simultanément focaliser l'objectif du microscope sur une goutte, enregistrer l'évolution des paramètres géométriques de la goutte observée et faire traverser de l'air exempt de vapeur à travers le filtre préalablement colmaté, et ce, dans l'espace disponible entre l'objectif et la platine. Nous avons donc développé un système compact nous permettant de répondre à ces contraintes.

Les images réalisées sont ensuite retraitées pour effectuer les mesures des dimensions des gouttes et des fibres. De ces mesures, des corrélations ont pu être établies afin de mettre en évidence la cinétique d'évaporation des gouttes ondoloïdes.

II. Déposition et évaporation de l'aérosol

II.1. Génération et collection

Les aérosols observés sont générés et déposés par le système de génération d'aérosols polydispersés conçu et présenté dans la première partie de ce manuscrit (Figure II-4, page 55). Le schéma général du système utilisé pour la génération et le colmatage des filtres par l'aérosol polydispersé modèle est rappelé en Figure II-1 ci-dessous. Les conditions de générations sont identiques à la partie précédente.

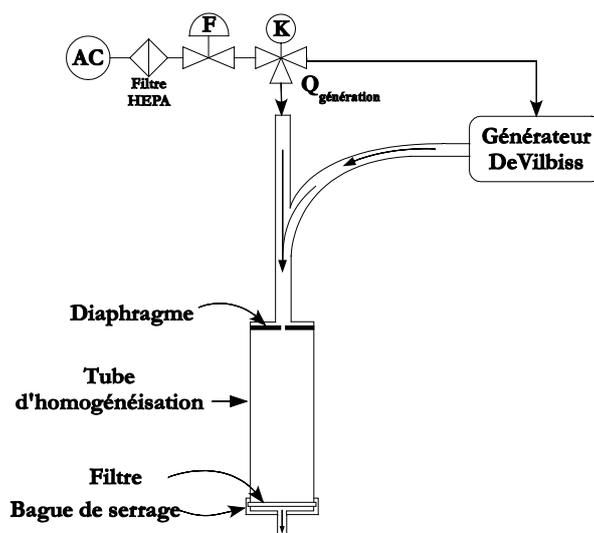


Figure II-1 : Système de génération et colmatage d'aérosols polydispersés de différentes natures.

Les masses totales d'aérosol collectées ne sont pas quantifiées car, contrairement à l'approche globale, nous nous intéressons uniquement à l'évaporation de quelques gouttes ondulées déposées sur des fibres et situées dans le champ d'observation microscopique. Les générations effectuées sont très courtes et sont de l'ordre de 5 s afin de déposer suffisamment de gouttes pour pouvoir observer plusieurs gouttes dans le même champ optique du microscope tout en évitant au maximum les phénomènes de coalescence et d'interaction entre les gouttes.

II.2. Composés chimiques et filtres testés

Afin de suivre l'évaporation de gouttes de différents composés, nous avons effectué des observations de gouttes de n-dodécane noté C_{12} , n-tétradécane noté C_{14} , n-hexadécane noté C_{16} et de n-octanol. L'octanol est un composé chimiquement plus polaire que les alcanes précités du fait de sa fonction alcool en fin de chaîne aliphatique. Les interactions susceptibles d'intervenir entre ce composé et les fibres des filtres testés seront vraisemblablement plus fortes que les alcanes à cause de cette fonction alcool. On peut donc s'attendre à un comportement différencié entre l'octanol et les alcanes, avec une évaporation moindre pour le premier par rapport aux derniers.

Les caractéristiques chimiques de ces composés sont synthétisées en Annexe A p166.

Les similitudes des évaporations observées pour les aérosols déposés sur les filtres A, B, D et P pendant l'approche globale nous permettent de ne sélectionner qu'un seul filtre parmi les quatre pour l'observation microscopique, et ainsi de limiter le nombre d'observations. Nous avons donc choisi d'utiliser le filtre A, de plus faible efficacité et de le comparer au filtre W qui possède un comportement différent bien marqué d'après l'approche globale. Nous pourrions ainsi identifier l'origine de la différence de comportement de l'évaporation entre les deux types de filtre. (Les caractéristiques des filtres ont été données Tableau II-4 de la première partie, p60.)

II.3. Système d'évaporation pour microscope optique

II.3.1. Support de filtre

Le filtre colmaté par l'aérosol modèle est ensuite placé dans un support développé spécialement pour permettre la percolation d'air au travers celui-ci tout en observant sous microscope les gouttes déposées et leur évolution au cours de la percolation.

Le support doit donc posséder un faible encombrement pour pouvoir être placé entre la platine et l'objectif du microscope (maximum 5 cm). De plus, il doit permettre un passage maximal de la lumière provenant du microscope (source éclairant de bas en haut) car un maximum de lumière doit parvenir dans l'objectif par transmission à travers le filtre pour pouvoir obtenir des images nettes et exploitables. Une vue éclatée du support développé est présentée Figure II-2.

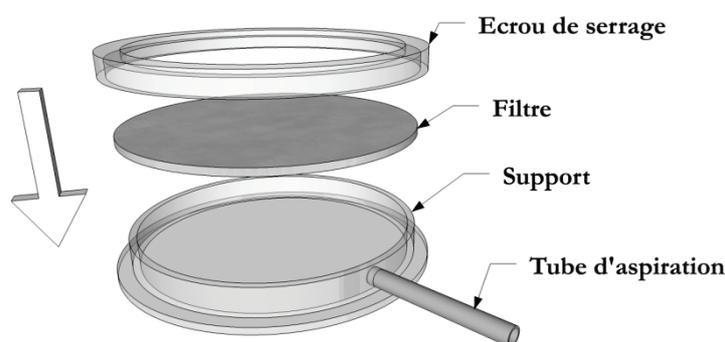


Figure II-2 : Vue éclatée du système d'évaporation sous microscope.

L'écrou de serrage ainsi que le support sont en matière plastique transparente permettant une transmission maximale de la lumière à travers le filtre. Le filtre est bloqué par ses bords à la façon des systèmes précédents par l'écrou de serrage qui assure l'étanchéité par écrasement du filtre (Figure II-3). L'air du laboratoire est aspiré à travers le filtre fixé dans le support par un tube d'aspiration relié à un dispositif de régulation de débit. Nous faisons l'hypothèse d'une répartition homogène des vitesses d'air sur la surface frontale du filtre.

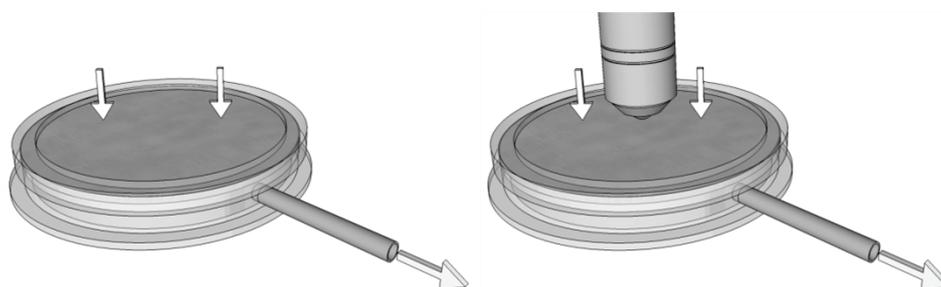


Figure II-3 : Schéma de fonctionnement du système d'évaporation sous microscope.

L'objectif du microscope vient donc se placer au-dessus du filtre et observe les gouttes situées sur les toutes premières fibres de surface du filtre. Ce dernier point a une grande importance sur les résultats obtenus.

En effet, les gouttes déposées sur les toutes premières fibres du filtre sont exposées à l'air du laboratoire supposé exempt de vapeur du composé testé.

En revanche, les gouttes déposées plus profondément dans le filtre sont exposées à l'air chargé en vapeur issue de l'évaporation des gouttes situées en amont. Comme il est techniquement impossible de connaître la concentration en vapeur à laquelle est exposée chaque goutte dans la profondeur du filtre, il est donc impossible d'étudier leur cinétique d'évaporation.

II.3.2. Contrôle des paramètres de la filtration

Les paramètres liés à la filtration de l'air de laboratoire et ayant une influence sur l'évaporation des gouttes déposées sur le filtre observé sont la température et le débit d'air le traversant.

La température est égale à la température ambiante du laboratoire et n'est pas régulée. Par conséquent, une mesure continue de la température est réalisée par une sonde PT100 reliée à une centrale d'acquisition Ahlborn (Almemo 2290-8) et placée sur la platine du microscope. L'expérience montre que les variations de températures enregistrées pendant l'évaporation sont négligeables devant les erreurs sur les mesures de températures.

En revanche, entre les essais, des variations de plusieurs degrés peuvent être constatées à cause de l'échauffement de l'atmosphère par les appareillages (microscope, ordinateurs, pompe, etc.).

Le principe de fonctionnement du système d'évaporation est schématisé Figure II-4.

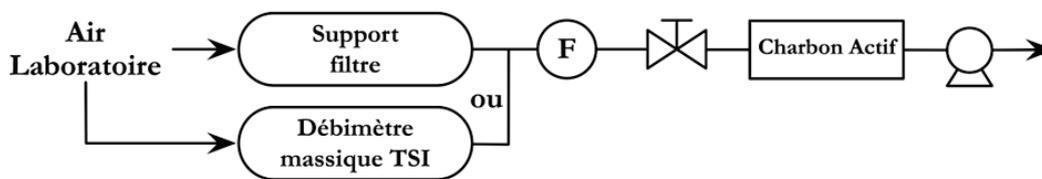


Figure II-4 : Principe de fonctionnement et de contrôle de débit du système d'évaporation.

Le débit d'aspiration est assuré par une pompe à vide, régulé par un débitmètre à flotteur équipé d'une vanne micrométrique. Le débit réel est mesuré avant chaque essai à l'aide d'un débitmètre massique portatif (TSI, type 4100). Les débits utilisés varient entre 0,5 et 2,7 L.min⁻¹ en fonction de la volatilité des composés et pour comparer l'influence du débit sur la cinétique d'évaporation.

Pour éviter un enrichissement de l'atmosphère du laboratoire en vapeur du composé testé, un lit de charbon actif est placé à l'amont de la pompe. De plus, une aération du laboratoire entre chaque essai d'évaporation est effectuée.

III. Observations microscopiques

III.1. Matériels

Le microscope optique utilisé est un microscope (Olympus BX50) équipé de trois objectifs X10, X20 et X40 qui permettent, avec le grossissement X10 des oculaires, de grossir la zone de filtre observée de X100, X200 et X400. Plus le grossissement est fort, plus l'intensité lumineuse utilisée doit être importante. Cependant, ceci n'est pas sans effet sur l'évaporation car une grande partie de la lumière transmise par la lampe du

microscope est absorbée et/ou diffusée par le filtre. Ainsi, pour de fortes intensités lumineuses, on peut s'attendre à un échauffement local du filtre induisant une modification des conditions d'évaporation des gouttes observées. L'échauffement est en partie ou en totalité contrebalancé par le passage d'air du laboratoire dans le filtre au cours des évaporations. Ainsi, ne pouvant pas connaître les apports thermiques avec précision, un compromis a été trouvé et consiste à n'utiliser que l'objectif X20 qui permet d'obtenir une bonne résolution des images avec une intensité lumineuse faible et n'induisant pas, *a priori*, d'échauffement du filtre observé.

Une caméra (Marlin F145C2) est adaptée sur le microscope et nous permet de faire l'acquisition numérique des vues observées sur un ordinateur. La sensibilité réglable de la caméra est exploitée afin de diminuer l'intensité lumineuse de la lampe du microscope jusqu'à son minimum sans observer de dégradation significative des images acquises.

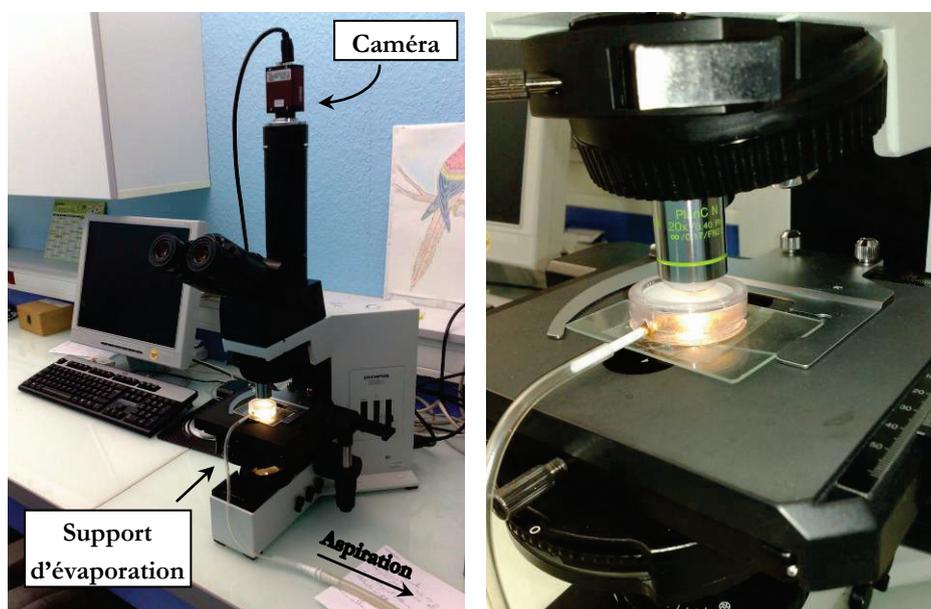


Figure II-5 : Photographies du dispositif d'observation microscopique de gouttes déposées sur filtre.

III.2. Acquisition d'images

III.2.1. Logiciels d'acquisition

L'acquisition du signal provenant de la caméra est réalisée par un logiciel spécifique (Visilog 5.4 de chez NOESIS) destiné principalement à l'enregistrement et au traitement d'images fixes. Or, nous souhaitons enregistrer de façon continue l'évolution des gouttes au cours de leur évaporation afin d'identifier d'éventuels phénomènes de glissement rapide des gouttes le long des fibres.

L'acquisition du signal par d'autres logiciels que celui fourni par le constructeur de la caméra n'est pas possible. Nous avons donc utilisé le logiciel libre CamStudio 2.0 (disponible en téléchargement gratuit à l'adresse <http://camstudio.org>) pour capturer sous la forme d'un film l'affichage de l'écran sur lequel sont projetées de manière continue les images issues de la caméra. Le schéma de principe de la chaîne d'acquisition est donné Figure II-6.

Les fréquences d'acquisition des images par la caméra et par CamStudio sont indépendantes. La fréquence de la caméra est fixée à trois images par secondes (ips) alors que celle de CamStudio est fixée à 1 ips. Ceci permet notamment de limiter le volume des séquences vidéo enregistrées tout en permettant de ne pas faire l'acquisition à plusieurs reprises d'une même image générée par la caméra (désynchronisation des fréquences d'acquisition).

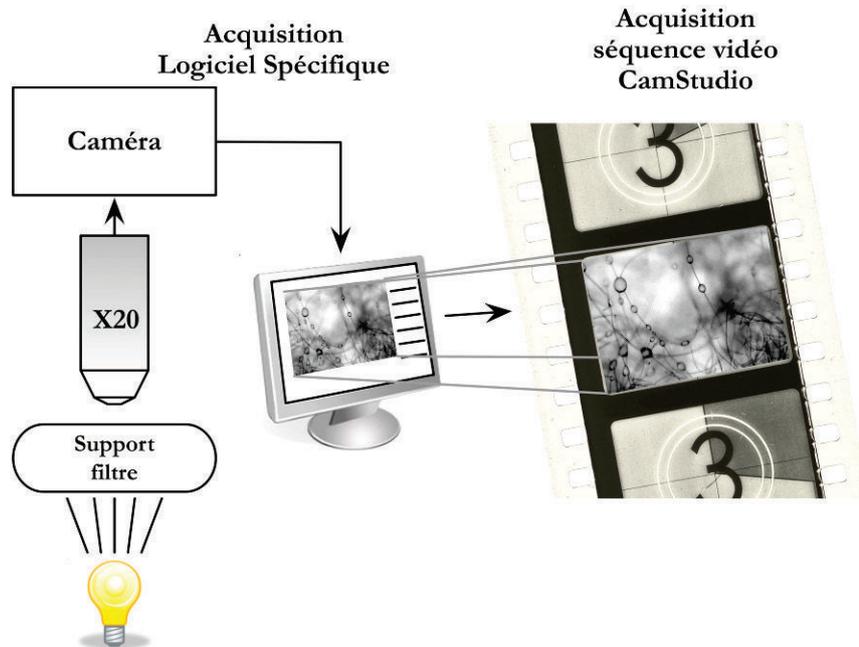


Figure II-6 : Schéma de principe de la chaîne d'acquisition des séquences vidéo d'évaporation de gouttes déposées sur des fibres.

Après enregistrement des séquences vidéo, nous devons extraire les images intéressantes pour pouvoir effectuer les mesures des dimensions géométriques des gouttes en fonction du temps.

III.3. Post-traitement des acquisitions vidéo

Lorsque les acquisitions vidéo sont enregistrées, elles sont retraitées afin d'en extraire des images clefs correspondantes à des temps connus, d'après le processus présenté Figure II-7. La simple acquisition des images via le logiciel spécifique d'acquisition n'est pas possible car elle requiert une procédure trop longue pour pouvoir faire des acquisitions espacées de moins d'une minute.

L'extraction des images est réalisée par un logiciel libre Media Player Classic 6.4 (disponible en téléchargement sur <http://sourceforge.net/projects/guliverkli>). Nous disposons alors d'images de gouttes espacées d'un temps connu. Nous pouvons procéder à la mesure des dimensions géométriques des gouttes ondoïdes présentes dans le champ des images afin d'étudier leurs variations en fonction du temps.

Les mesures des dimensions géométriques sont réalisées à l'aide du logiciel libre Draw inclus dans le pack logiciel OpenOffice (<http://fr.openoffice.org/>). Cet outil

permet facilement de dimensionner les gouttes observées via l'utilisation de cotations préalablement calibrées sur une image de calibration (cf. paragraphe III.4 ci-après).

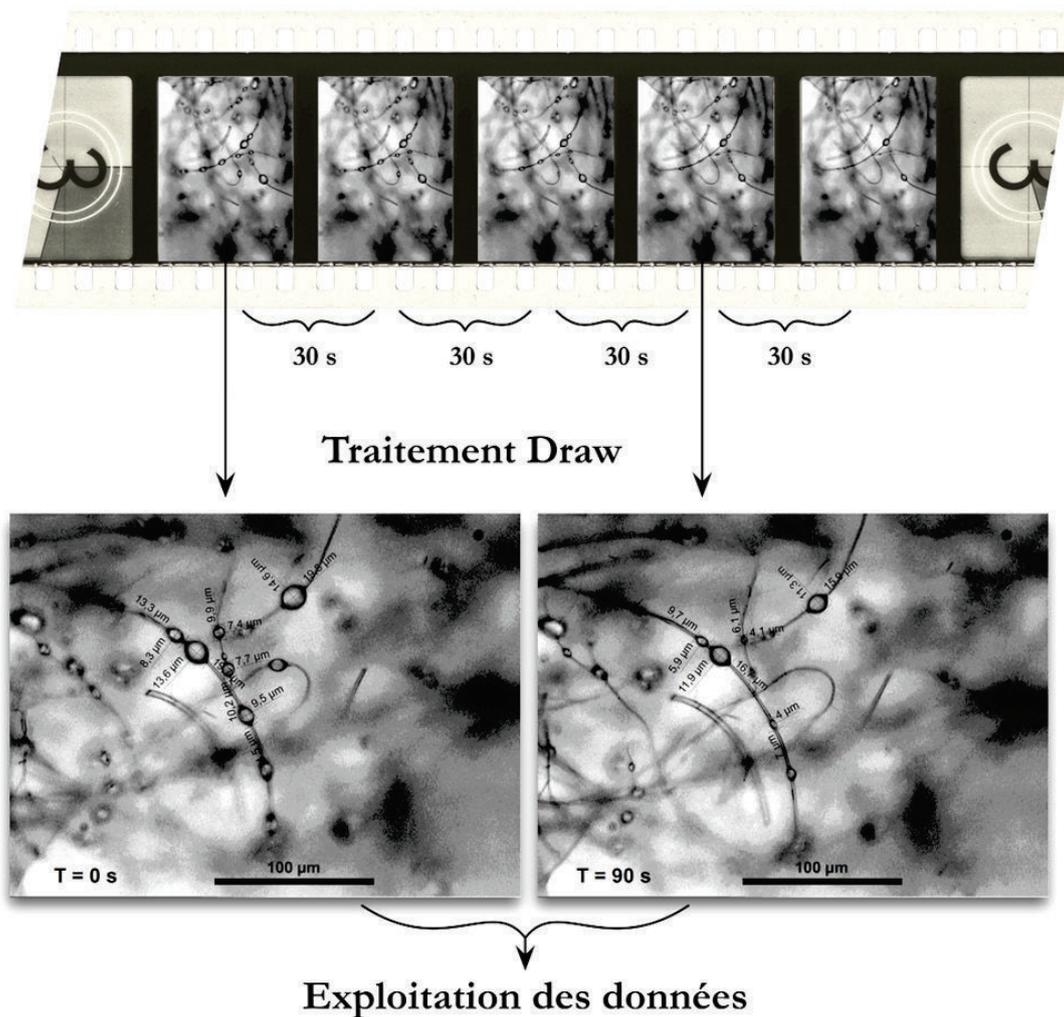


Figure II-7 : Schéma de principe du traitement des acquisitions vidéo pour la mesure des dimensions géométriques des gouttes ondoïdes.

La détermination précise des dimensions d_g , d_f et L_w est réalisée par un agrandissement numérique de l'image d'environ 600 %. Un exemple d'agrandissement est donné Figure II-8. Le grandissement théorique total est alors de 1200.

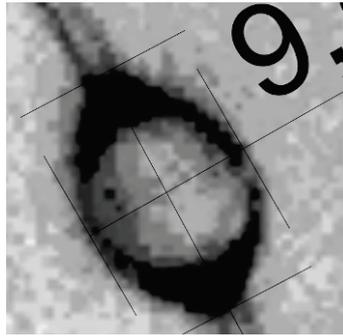


Figure II-8 : Agrandissement numérique de 600% centré sur une goutte ondoloïde présente sur une image d'une séquence d'acquisition.

Le logiciel spécifique de la caméra possède un module de calibrage des distances qui n'existe pas pour CamStudio. De plus, en fonction de la charge du processeur de l'ordinateur, il se peut que le nombre d'images par seconde varie. Ainsi, la distance en micromètres affichée sur les vidéos est inconnue et doit être calibrée. Le temps qui s'y écoule est théoriquement connu mais doit être vérifié expérimentalement pour éliminer tout risque d'erreur sur l'évaluation de la cinétique d'évaporation.

III.4. Calibrage distances – temps et estimation des incertitudes

III.4.1. Calibrage distances – temps

Le calibrage des distances permet de convertir un nombre de pixels mesuré sur une des images de la vidéo préalablement acquise, en distance réelle exprimée en micromètres. Pour réaliser ce calibrage dans la direction horizontale x , l'image d'une lame en verre possédant des traits micrométriques calibrés séparés par une distance de $10\ \mu\text{m}$ et orientés selon un axe y (Lame B&L en verre, longueur nominale de $10\ \mu\text{m}$, incertitude $\pm 0,15\ \mu\text{m}$) est acquise via tout le processus défini précédemment. Si des déformations de l'image selon l'axe x ont lieu au cours de l'acquisition, l'étude de l'image de calibration finale permet de les corriger.

La calibration des distances sur l'axe y est réalisée de manière similaire en utilisant la lame de verre calibrée tournée de 90° par rapport à la position précédente. L'image de calibration de l'axe x est présentée Figure II-9.

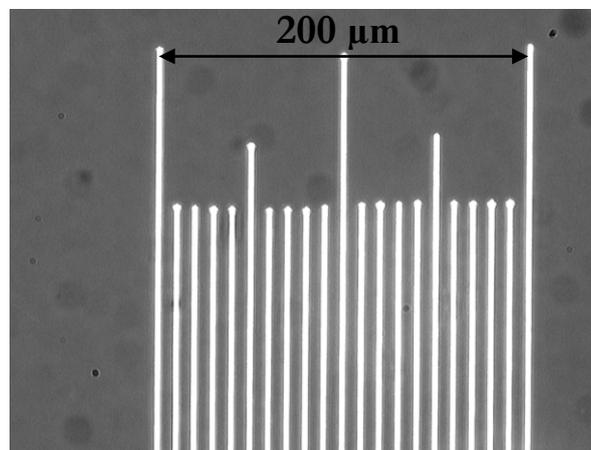


Figure II-9 : Image de la lame de verre de calibration des distances.

La vérification du temps réellement écoulé et du temps retransmis dans l'acquisition vidéo est réalisée par le déclenchement de deux événements visuels (déplacement du champ observé) espacés d'un laps de temps de trois minutes mesuré par un chronomètre. Ainsi le temps affiché par le lecteur vidéo entre les deux événements doit correspondre au temps mesuré expérimentalement.

III.4.2. Incertitudes sur les mesures

Nous devons considérer deux types d'incertitudes. Le premier type est l'incertitude absolue sur les mesures qui est égale à la différence entre les dimensions mesurées sur les images extraites de toute la chaîne d'acquisition et les dimensions réelles des gouttes. Cette erreur est conditionnée d'une part, par la qualité du calibrage réalisé et d'autre part, par la qualité de la lame de calibrage utilisée. L'étalonnage Cofrac de la lame de calibrage précise que l'incertitude étendue est égale à $\pm 0,15 \mu\text{m}$. Cependant, l'évaluation de l'erreur de la chaîne de mesure utilisée dans cette étude est différente de celle utilisée par l'organisme d'étalonnage. Nous estimons l'erreur de la chaîne d'acquisition à $1 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, pendant cette étude, nous étudions la variation des dimensions des gouttes observées au cours du temps. On peut alors définir un deuxième type d'incertitude qui est une incertitude variationnelle égale à la plus petite variation que l'on peut mesurer avec la méthode de mesure utilisée. Par exemple, on peut s'apercevoir sur la Figure II-8 que les contours de la goutte et de la fibre sont bien marqués mais flous. Cependant, malgré la zone de flou présente sur les contours de la goutte, les variations de d_g et de d_f au cours du temps sont particulièrement bien suivies, avec une incertitude estimée à $0,1 \mu\text{m}$. L'incertitude sur la détermination de L_w est en revanche plus importante du fait de la limite d'étalement du liquide sur la fibre beaucoup moins marquée. Cette incertitude est estimée à environ $1 \mu\text{m}$.

Dans la suite de ce manuscrit, toutes les incertitudes exprimées sont des incertitudes variationnelles.

La vérification de l'écoulement du temps des acquisitions vidéo montre que dans tous les essais réalisés, le temps enregistré est égal au temps réellement écoulé.

La méthode d'acquisition est donc fiable. La précision sur le temps est donc égale à la précision des déclenchements manuels du chronomètre qui est estimée à moins d'une seconde, ce qui est largement négligeable devant les trois minutes de la calibration.

III.4.3. Incertitudes sur les paramètres géométriques calculés

Si on rejette les incertitudes sur la valeur estimée de δ et que l'on différencie $\lambda(\delta, \theta)$ (I-14), on obtient :

$$\frac{d\lambda(\delta, \theta)}{\lambda(\delta, \theta)} = \frac{\theta}{\lambda(\delta, \theta)} \left[\frac{\partial \lambda(\delta, \theta)}{\partial \theta} \right]_{\delta} \frac{d\theta}{\theta} + \frac{\delta}{\lambda(\delta, \theta)} \left[\frac{\partial \lambda(\delta, \theta)}{\partial \delta} \right]_{\theta} \frac{d\delta}{\delta} \quad (\text{II-1})$$

Prenons pour exemple $(\delta, \theta) = (5, \pi/4)$, il vient :

$$\frac{d\lambda(\delta, \theta)}{\lambda(\delta, \theta)} = -0,355 \frac{d\theta}{\theta} + 0,945 \frac{d\delta}{\delta} \quad \text{ou} \quad \frac{d\theta}{\theta} = -2,82 \frac{d\lambda(\delta, \theta)}{\lambda(\delta, \theta)} + 2,66 \frac{d\delta}{\delta} \quad (\text{II-2})$$

Par conséquent, une erreur relative de l'ordre de 5 % sur la longueur mouillée L_w et le diamètre d_g induit une erreur de l'ordre de 30 % sur l'angle de contact θ . Par conséquent l'angle de contact sera estimé grossièrement.

D'autre part, si on s'intéresse à l'erreur faite sur l'estimation du volume des gouttes d'après les mesures de d_g et L_w , elle s'exprime par :

$$\frac{dV(\delta, \theta)}{V(\delta, \theta)} = \frac{\theta}{V(\delta, \theta)} \left[\frac{\partial V(\delta, \theta)}{\partial \theta} \right]_{\delta} \frac{d\theta}{\theta} + \frac{\delta}{V(\delta, \theta)} \left[\frac{\partial V(\delta, \theta)}{\partial \theta} \right]_{\theta} \frac{d\delta}{\delta} \quad (\text{II-3})$$

Pour le même exemple que précédemment, il vient :

$$\frac{dV(\delta, \theta)}{V(\delta, \theta)} = -0,203 \frac{d\theta}{\theta} + 3,011 \frac{d\delta}{\delta} \quad (\text{II-4})$$

On constate ici qu'une imprécision relative de 5 % sur les mesures de L_w et d_g induit une imprécision de 6 % sur l'estimation du volume de la goutte. Ainsi, il faut connaître δ avec un maximum de précision en comparaison des autres dimensions L_w et θ dont la précision est moins importante pour la détermination du volume.

Chapitre III

Résultats

I. Observations globales

Les premières observations montrent que l'évaporation des gouttes semble se produire de façon continue au cours du temps. L'étude des variations des paramètres sera réalisée dans les paragraphes ci-dessous.

En revanche, des variations brutales de localisation des gouttes sur les fibres ont été observées. La série d'images présentée Figure III-1 montre une goutte de n-tétradécane déposée sur une fibre de quartz de filtre W. Nous observons clairement la diminution de volume de la goutte due à son évaporation en fonction du temps, mais le point intéressant à remarquer ici est la localisation de la goutte pendant son évaporation. Du temps initial $t = 0$ s à $t = 148$ s, on observe que la réduction des dimensions de la goutte se produit de façon non symétrique par rapport au centre initial de la goutte.

En effet, la goutte semble développer un point d'ancrage à son extrémité inférieure qui sert alors de point de référence pour la réduction des dimensions. Les deux images suivantes, espacées d'une seconde chacune, montrent le déplacement brusque de la goutte jusqu'à l'extrémité supérieure de la goutte initialement déposée. La goutte a alors les mêmes dimensions que celle observée à $t = 148$ s. Le reste de l'évaporation se produit alors à partir de ce nouveau point d'ancrage.

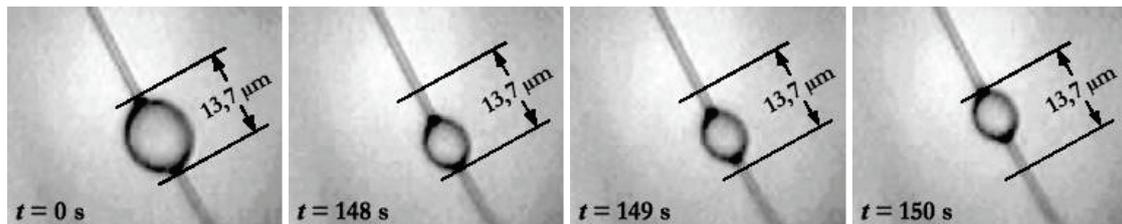


Figure III-1 : Série d'images d'une goutte de C₁₄ déposée sur une fibre de filtre W, acquise au cours du temps.

De toute évidence, le déplacement localisé de la goutte dans la longueur mouillée initiale indique qu'au cours du repli de la goutte, un film stable est déposé sur la fibre. Ce film permet notamment la circulation rapide de liquide sur toute sa longueur.

Par voie de conséquence, si la circulation de la goutte s'effectue dans la longueur mouillée initiale de la fibre, cela indique qu'il n'y a vraisemblablement pas de développement d'un film liquide de la goutte vers l'extérieur, à la surface de la fibre. Le temps court (quelques minutes) entre la déposition des gouttes et leur évaporation ne permet probablement pas ce développement (cf. II.2.1, p114).

Ces observations soulèvent d'autres questions. On peut se demander pourquoi un point d'ancrage est préféré par rapport à un autre, et pourquoi l'état d'équilibre initial est rompu pour un autre équilibre. Les variations de l'état de surface de la fibre peuvent expliquer l'apparition de points d'ancrage mais ne permettent pas de comprendre le rééquilibrage rapide observé précédemment.

Du fait de la conservation des dimensions avant et après le déplacement, nous pouvons continuer les mesures après le déplacement.

Afin de valider l'application des équations de profils données par Carroll pour le calcul des paramètres géométriques des gouttes, nous allons comparer les profils expérimentaux et théoriques des gouttes observées.

II. Applicabilité du modèle de Carroll

Pour vérifier l'applicabilité du modèle de Carroll sur les gouttes onduloïdes que nous avons observées, une comparaison entre le profil relevé expérimentalement et celui donné par le modèle est réalisée. Un agrandissement d'une goutte de n-hexadécane déposée sur une fibre en verre d'un filtre A est alors utilisé. Les dimensions relevées sont $d_g = 15,4 \mu\text{m}$, $d_f = 3,4 \mu\text{m}$ et $L_w = 23,2 \mu\text{m}$. Sur ces seules dimensions, le modèle fournit un angle de contact $\theta = 0,4138 \text{ rd}$.

La détermination expérimentale du profil est réalisée à l'aide d'un agrandissement de la goutte de telle sorte que sa longueur L_w soit égale à 120 mm. Puis, tous les 4 mm le long de la fibre est relevé le diamètre correspondant. Le profil réduit expérimental est tracé Figure III-2. Le profil théorique est alors optimisé au sens des moindres carrés sur les points expérimentaux en prenant pour référence absolue le diamètre maximal d_g .

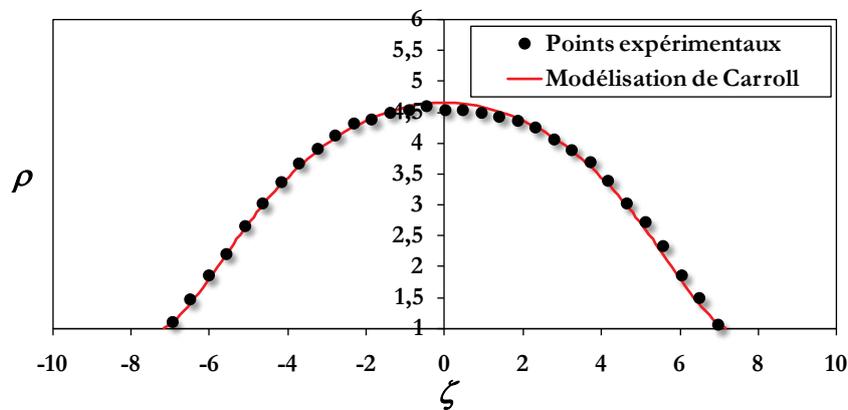


Figure III-2 : Profil expérimental et optimisé d'après les équations de profil de Carroll, pour une goutte de n-hexadécane déposée sur une fibre en verre du filtre A. $d_g = 15,4 \mu\text{m}$ et $d_f = 3,4 \mu\text{m}$.

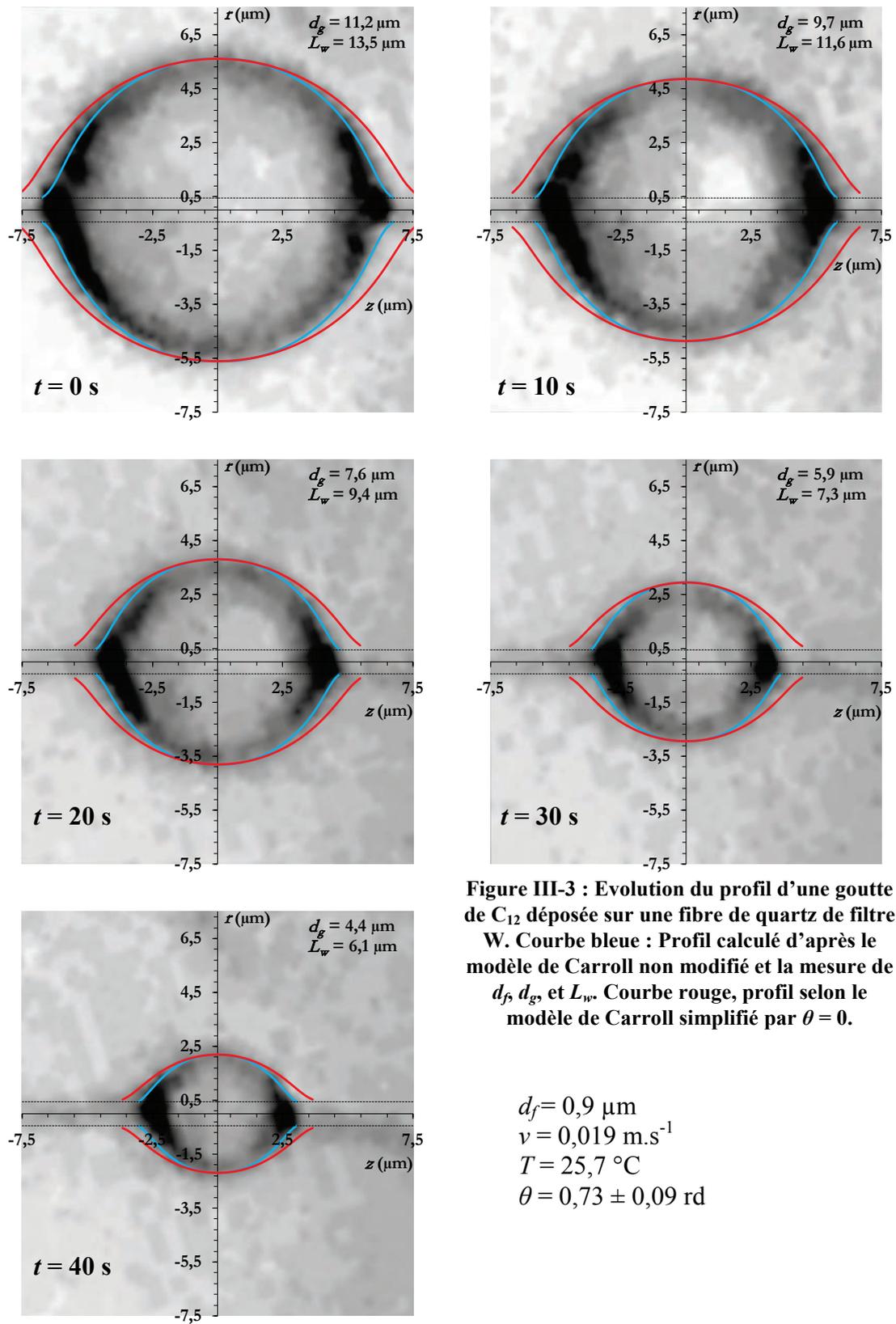
Le profil optimisé possède un bon accord pour $d_f = 3,31 \mu\text{m}$ et $\theta = 0,35 \text{ rd}$. Le profil correspondant est tracé Figure III-2 (courbe rouge).

On constate que la différence entre la valeur optimisée et la valeur mesurée de d_f est incluse dans l'erreur de mesure de la valeur mesurée ($0,1 \mu\text{m}$). L'écart plus important entre la valeur mesurée et théorique de θ est justifié par le calcul d'erreur effectué au paragraphe III.4 p131.

On peut par conséquent utiliser le modèle développé par Carroll pour déterminer les propriétés géométriques des gouttes observées, à partir des trois mesures expérimentales de d_g , d_f et L_w réalisées, même si le relevé du profil point par point suivi de l'optimisation du modèle serait plus précis, mais plus coûteux en temps.

Il vient alors dans notre cas $V = 2319 \mu\text{m}^3$, $S_g = 910 \mu\text{m}^2$ et $\theta = 0,418 \text{ rd}$.

Pour comparer l'hypothèse du mouillage total développé précédemment avec le modèle original de Carroll et pour vérifier l'applicabilité des modèles sur toute la durée d'évaporation de la goutte, nous avons suivi l'évolution d'une goutte de n-dodécane déposée sur une fibre d'un filtre W d'un diamètre $d_f = 0,9 \mu\text{m}$ et balayé par un débit d'air de $1,02 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, soit une vitesse d'approche de $0,019 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure III-3). Sur les images acquises sont superposés les profils théoriques calculés à partir du modèle de Carroll (équation (I-13) p119, courbe bleue) et le modèle de Carroll simplifié par $\theta = 0$ (équation (I-20) p120, courbe rouge).



Globalement, on constate un très bon accord entre les contours expérimentaux et théoriques calculés par le modèle de Carroll non modifié utilisant les mesures expérimentales de d_f , d_g et L_w (courbe bleue). L'estimation du volume effectuée à partir de ce profil calculé est donc tout à fait correcte.

La similitude entre le profil expérimental de la goutte et le profil calculé selon l'hypothèse d'un mouillage total de la fibre (courbe rouge) est en revanche moins marquée, même si les résultats sont cohérents. L'hypothèse d'un mouillage total n'est pas déraisonnable compte tenu des imprécisions des mesures sur d_f , d_g , et L_w pour les deux modèles. Cependant, nous utiliserons uniquement le modèle non modifié de Carroll pour la suite des calculs de profil car il est basé sur trois mesures contre deux pour le modèle simplifié, ce qui augmente la précision des résultats.

Remarque :

Il convient de ne pas accorder à θ une grande importance du fait de sa grande variation en fonction des paramètres mesurés et de son faible impact sur la valeur du volume de la goutte, à condition que θ ne soit pas trop proche de 0. Ainsi l'angle de contact ne doit être considéré que comme un paramètre d'ajustement du profil susceptible de prendre en compte les phénomènes impondérables tels que l'état de surface de la fibre par exemple.

III. Corrélations des dimensions géométriques des gouttes

L'objectif de cette section est de mettre en relation les caractéristiques géométriques afin de développer des relations corrélées aux expérimentations qui permettront de diminuer le nombre de paramètres à mesurer pour la détermination de la longueur mouillée et du volume des gouttes déposées. Ces relations pourront ainsi être réutilisées pour les mêmes conditions expérimentales et augmenter ainsi la rapidité des acquisitions.

Tous les résultats générés par les observations sont synthétisés en Annexe F p178. De façon générale, les résultats obtenus pour les trois alcanes sont similaires en ce qui concerne la morphologie des gouttes. Les faibles polarités de ces alcanes ainsi que leur similitude au-delà d'un certain nombre de carbone peuvent expliquer les faibles interactions avec les fibres et donc l'évolution des paramètres géométriques similaires. En revanche, les résultats sont statistiquement différents pour le n-octanol du fait de sa plus grande polarité et donc son interaction avec les fibres.

III.1. Longueur des gouttes sur les fibres

D'après le modèle de Carroll, il semble judicieux de représenter la longueur mouillée réduite λ en fonction du diamètre réduit de la goutte δ (Figure III-4). Sur les points expérimentaux sont tracés les résultats théoriques attendus par le modèle, pour deux angles de contact θ permettant d'englober les points expérimentaux (courbes pointillées). De plus, en s'inspirant de la relation (I-26) p121, on peut définir une relation permettant de corréler les résultats prenant la forme suivante :

$$\lambda(\delta) = \delta - 1 + a \left(1 - \frac{1}{\delta} \right) + \left(b + \frac{c}{\delta} \right) \ln \delta \quad \text{(III-1)}$$

Les coefficients de cette équation de régression sont déterminés par minimisation de la somme des écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées via (III-1) de λ . Les valeurs des coefficients utilisés pour les corrélations sont données Tableau III-1.

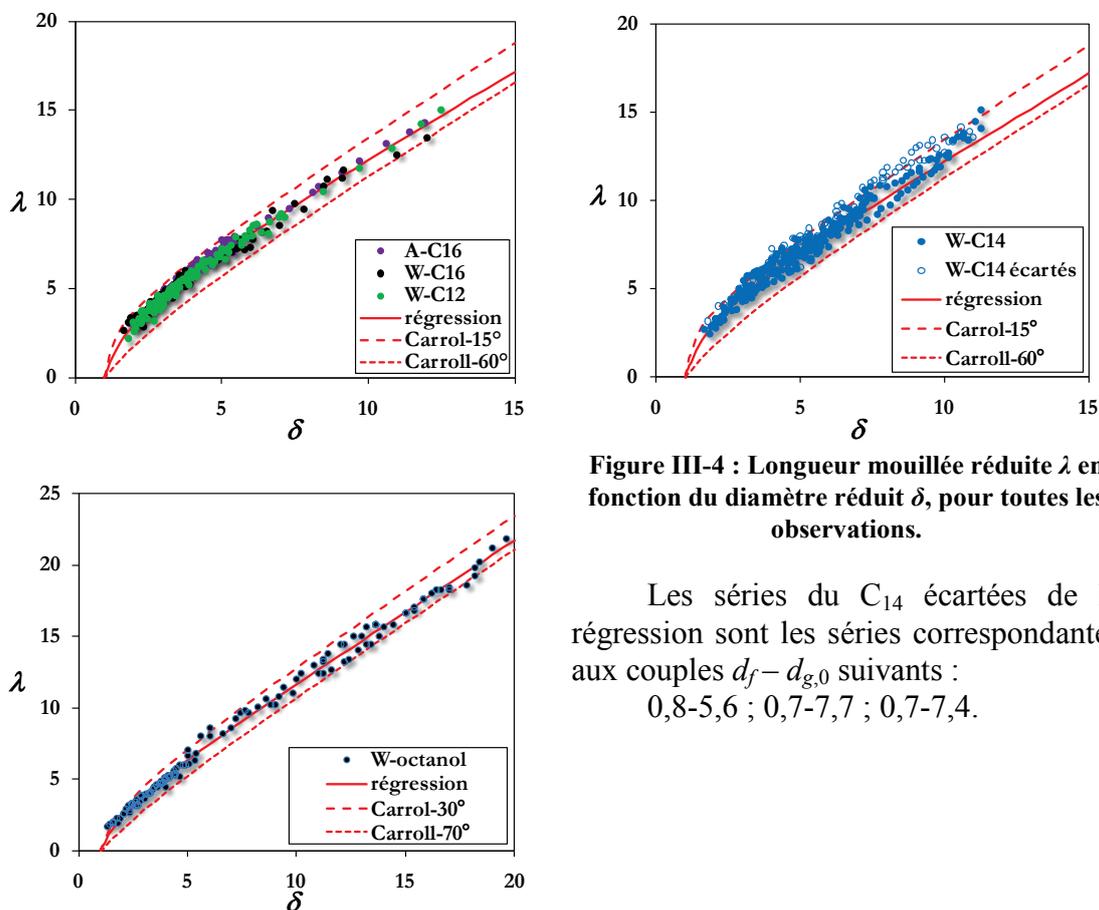


Figure III-4 : Longueur mouillée réduite λ en fonction du diamètre réduit δ , pour toutes les observations.

Les séries du C₁₄ écartées de la régression sont les séries correspondantes aux couples $d_f - d_{g,0}$ suivants :

$$0,8-5,6 ; 0,7-7,7 ; 0,7-7,4.$$

Tableau III-1 : Coefficients de corrélation des régressions de $\lambda(\delta)$.

Composé	a	b	c
C ₁₂ , C ₁₄ et C ₁₆	-5,341	-0,614	-0,842
n-octanol	-4,343	-0,397	-1,473

Les statistiques des suivis réalisés sont données dans le Tableau III-2, où σ est l'écart-type des écarts entre les valeurs de λ expérimentales et théoriques. Nous avons remarqué que la distribution des écarts est gaussienne, ce qui met en évidence que les écarts observés sont dus très probablement aux imprécisions des mesures. Ce tableau montre aussi que la précision attendue sur la longueur de la goutte est de l'ordre de 10 %.

Tableau III-2 : Statistiques des prévisions de la longueur de goutte.

	A-C16	W-C16	W-C14 conservés	W-C14 écartés	W-C12	W-octanol
Nb de points	119	90	278	27	113	113
$\sigma(\lambda_{\text{exp}}-\lambda_{\text{calc}})$	0,241	0,312	0,467	1,125	0,2475	0,458
Ecart relatif moyen au seuil de 95,5 %*	0,070	0,120	0,125	0,143	0,120	0,135

*Valeur correspondante à deux écarts-types de la distribution Gaussienne.

Concernant les alcanes, la corrélation $\lambda(\delta)$ est très bonne pour l'ensemble des suivis d'évaporation effectués sur le C₁₂ et le C₁₆. Les points expérimentaux sont en revanche plus dispersés pour le C₁₄. Un test statistique de variance nous a conduit à écarter trois suivis effectués sur ce C₁₄ (points creux). Une corrélation avec des coefficients différents de ceux des alcanes est nécessaire pour représenter convenablement les suivis effectués avec le n-octanol.

On constate, quel que soit le composé et pour un λ constant, que l'angle de contact θ croît sensiblement de 15 à 60° pour les alcanes et de 30 à 70° pour l'octanol. A partir des couples (δ, λ) de chaque point, il est possible de calculer les angles de contact θ correspondants.

III.2. Angle de contact

La Figure III-5 présente les cosinus des angles de contact calculés en fonction des diamètres réduits des gouttes pour tous les suivis réalisés. Les suivis réalisés sur le C₁₄ et écartés précédemment sont représentés par des points creux.

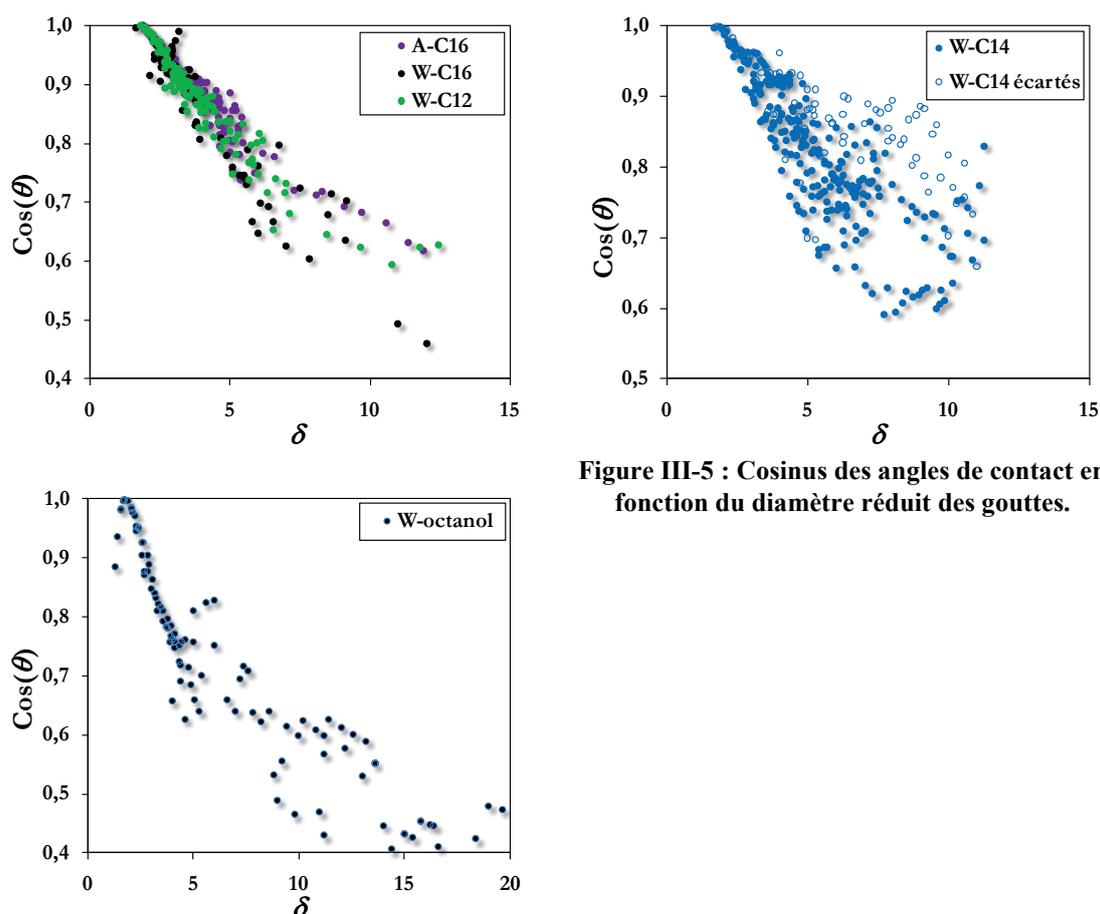


Figure III-5 : Cosinus des angles de contact en fonction du diamètre réduit des gouttes.

Cette représentation met en évidence la croissance de l'angle de contact avec le diamètre réduit des gouttes. L'influence de la taille des fibres n'a pas pu être mise en évidence. Les valeurs des $\cos(\theta)$ sont similaires pour les différents alcanes avec une dispersion là encore plus importante pour le C₁₄ que pour les autres alcanes. On peut aussi observer une croissance de l'angle de contact plus rapide pour l'octanol que pour les alcanes. Il semble que la moins bonne mouillabilité des fibres par l'octanol soit l'explication principale de ce phénomène.

Une corrélation de θ en fonction de δ serait ici hasardeuse compte tenu de la large dispersion des points expérimentaux due à l'imprécision de la détermination de θ .

III.3. Volume des gouttes

III.3.1. Précision de l'estimation du volume des gouttes

Il est difficile d'effectuer un calcul détaillé de la précision de l'évaluation du volume des gouttes via la relation (I-17) p120. Cependant, on peut en évaluer un ordre de grandeur raisonnable en exprimant le volume de goutte en fonction de d_g , d_f , et L_w sous la forme :

$$V + \frac{\pi}{4} L_w d_f^2 = C_f \frac{\pi}{6} L_w d_g^2 \quad (\text{III-2})$$

où C_f est un coefficient de forme qui devrait être assez voisin de 1. On trouve, au seuil de 95,5 % et pour l'ensemble des résultats, $C_f = 1 \pm 0,35$.

La différenciation de la relation (III-2) donne :

$$dV = \left(C_f \frac{\pi}{6} d_g^2 - \frac{\pi}{4} d_f^2 \right) dL_w + C_f \frac{\pi}{3} L_w d_g dd_g - \frac{\pi}{2} L_w d_f dd_f \quad (\text{III-3})$$

La technique de mesure de d_g et d_f étant la même, on peut poser $|dd_g| = |dd_f| = |dd|$. On peut alors réécrire (III-3) par :

$$|dV| = \left(C_f \frac{\pi}{6} d_g^2 - \frac{\pi}{4} d_f^2 \right) |dL_w| + \left(C_f \frac{\pi}{3} L_w d_g + \frac{\pi}{2} L_w d_f \right) |dd| \quad (\text{III-4})$$

L'erreur relative s'exprime alors par (III-2) + (III-4) :

$$\frac{|dV|}{V} = \frac{|dL_w|}{L_w} + \frac{|4C_f \delta^2 + 6\delta|}{2C_f \delta^2 - 3} \frac{|dd|}{d_g} \quad (\text{III-5})$$

Nous avons vu Tableau III-2 que l'erreur relative $|dL_w|/L_w$ est égale en moyenne à 0,12. Ainsi, si $d_f = 1 \mu\text{m}$ et $dd = 0,1 \mu\text{m}$, en fonction de δ plusieurs cas de figure se présentent :

- $\delta \approx 1,5$: il vient $\left| \frac{4C_f \delta^2 + 6\delta}{2C_f \delta^2 - 3} \right| \approx 30$. L'imprécision sur V est contrôlée par

l'imprécision sur les diamètres et pourrait atteindre plus de 100 %.

- $\delta \approx 4$: il vient $\left| \frac{4C_f \delta^2 + 6\delta}{2C_f \delta^2 - 3} \right| \approx 3$. L'imprécision sur V est de l'ordre de 20 %, répartie sur la méconnaissance du diamètre et de la longueur.

- $\delta \approx 10$: il vient $\left| \frac{4C_f \delta^2 + 6\delta}{2C_f \delta^2 - 3} \right| \approx 2,35$. L'imprécision sur V est de l'ordre de

15 %, essentiellement liée à l'imprécision sur la longueur L_w .

Si on admet que l'imprécision sur d_g est identique au cours du temps, l'imprécision sur le terme en d est inversement proportionnelle à d_f .

Par conséquent, les fibres de faible diamètre donneront des résultats non utilisables lorsque δ deviendra faible. Et de façon générale, plus la fibre aura un grand diamètre, plus les résultats seront valorisables.

III.3.2. Corrélation du volume de goutte

En s'inspirant de la relation (III-2) et en introduisant les paramètres adimensionnels λ et δ , il vient :

$$\frac{6V}{\pi d_f^2} = \lambda(\delta) \delta^2 \left(C_f(\delta) - \frac{3}{2} \frac{1}{\delta^2} \right) \quad (\text{III-6})$$

avec $\lambda(\delta)$ calculé d'après la corrélation (III-1) p139.

L'objectif est donc de trouver la relation permettant de calculer $C_f(\delta)$ d'après les points expérimentaux. Le coefficient de forme peut être évalué pour chaque goutte à partir des couples expérimentaux (d_g, L_w) et de la relation (III-2) :

$$C_f = \frac{6}{\pi} \frac{V}{L_w d_g^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{d_f}{d_g} \right)^2 \quad (\text{III-7})$$

où V est calculé à partir des couples expérimentaux (d_g, L_w) et d'après le modèle de Carroll (I-17).

L'étude du développement en $1/\delta$ de C_f pour $\theta = 0$ conduit à la relation :

$$C_f(\delta) = 1 + a' + b' \ln(\delta) \frac{1}{\delta} + \left[\frac{1}{2} - a' + c' \ln(\delta) + d' \ln(\delta)^2 \right] \frac{1}{\delta^2} \quad (\text{III-8})$$

qui admet comme limites $C_f(1) = 1,5$ et $C_f(\infty) = 1$.

Les coefficients de forme ainsi que leur corrélation sont tracés Figure III-6. Les valeurs des coefficients optimisés au sens des moindres carrés par rapport aux points expérimentaux sont présentées Tableau III-3

Tableau III-3 : Coefficients de corrélation des régressions de $C_f(\delta)$.

Composé	a'	b'	c'	d'
C ₁₂ , C ₁₄ et C ₁₆	-14,13	2,973	10,86	4,567
n-Octanol	-9,597	1,818	7,430	3,675

A partir des corrélations de $\lambda(\delta)$ (relation (III-1)) et de $C_f(\delta)$ (relation (III-8)), il est maintenant possible de déterminer le volume de goutte V_{cor} à partir de la seule connaissance des dimensions d_g et d_f . Cependant, cette corrélation n'est valable que pour les conditions testées.

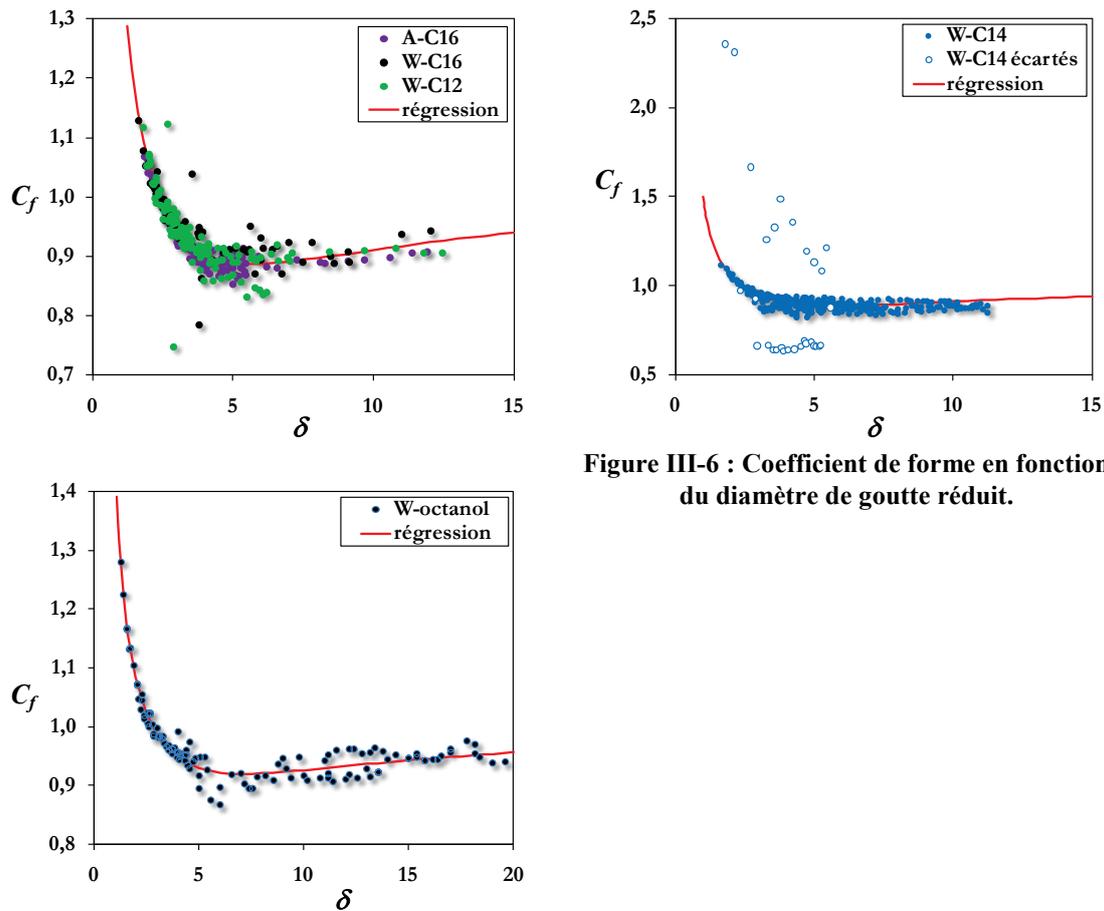


Figure III-6 : Coefficient de forme en fonction du diamètre de goutte réduit.

Si on considère à présent le volume de goutte V calculé à partir de d_f , d_g et L_w par le modèle de Carroll, comme le volume expérimental réel de la goutte V_{exp} (très bonne concordance des profils calculés), on peut le comparer à la valeur V_{cor} calculée à partir du couple (d_g, d_f) . Le Tableau III-4 présente les statistiques des prévisions des volumes de gouttes V_{cor} comparées au volume expérimental V_{exp} .

Tableau III-4 : Statistiques des prévisions du volume de goutte.

	A-C16	W-C16	W-C14 conservés	W-C14 écartés	W-C12	W- octanol
Nb de points	119	90	275	30	113	113
Bornes du rapport	0,965	0,88	0,935	0	0,895	0,866
V_{exp}/V_{cor} au seuil de 95,5 %	1,064	1,12	1,095	2,70	1,077	1,137
% des points ayant une erreur < 5 %	96,7	78,9	78,2	0	84,1	82,6

On constate que d'après ces statistiques, au moins 80 % des points expérimentaux sont corrélés à mieux de 5 % près. Il semble donc possible de s'appuyer sur les corrélations de $C_f(\delta)$ et $\lambda(\delta)$ pour prévoir le volume des gouttes à partir de la seule connaissance du couple (d_g, d_f) .

IV. Cinétique d'évaporation des gouttes

Le suivi de la cinétique d'évaporation des gouttes est réalisé par l'observation de leur volume au cours du temps.

IV.1. Suivi du volume au cours du temps

Tous les suivis réalisés sont présentés Figure III-8. Les résultats sont présentés par couple filtre-composés et chaque suivi est caractérisé par le diamètre de la fibre d_f et le diamètre initial d_g en micromètre.

On constate visuellement que la majorité des évolutions est linéaire sauf dans certains cas :

- Temps d'évaporation très long : on constate qu'en fin d'évaporation, il y a une modification du comportement d'évaporation avec une diminution de la pente et donc de la cinétique d'évaporation. Ce phénomène est en partie attribuable aux incertitudes de mesures liées aux gouttes de faibles volumes (cf. paragraphe III.3.1, p142). Mais ce ralentissement de l'évaporation peut aussi être expliqué par des processus physiques mal cernés. On peut noter par ailleurs que cette réduction de la cinétique n'a lieu que pour un volume résiduel très faible (environ 15 % du volume initial).

- Rupture de pente avec augmentation au cours de l'évaporation : un suivi présente une rupture de pente au cours de l'évaporation : W-C₁₄, 1,8-13,6 (points violets). Si on observe avec plus d'attention la goutte correspondante, on remarque que cette goutte est placée à proximité d'une autre goutte de plus petit diamètre (Figure III-7). La proximité est telle que la limite entre les deux gouttes n'est pas discernable clairement. En théorie, si on suppose un contact effectif entre les deux gouttes, la petite goutte devrait se déverser dans la plus grande du fait de la pression de Laplace, plus grande dans la première que dans la seconde. Ce phénomène ne peut cependant pas être attribué avec certitude à l'observation réalisée ici car on ne peut pas le dissocier de l'évaporation qui a lieu simultanément.

Le changement de la cinétique d'évaporation de la grosse goutte s'effectue après 130 s. On constate alors que le volume de la petite goutte est extrêmement réduit. L'influence de la petite goutte sur la grosse devient alors négligeable et la cinétique d'évaporation de la grosse goutte augmente. On peut donc vraisemblablement penser qu'à cette échelle, les vapeurs produites par les deux gouttes ont une influence l'une sur l'autre et tendent à diminuer leur cinétique d'évaporation respective.

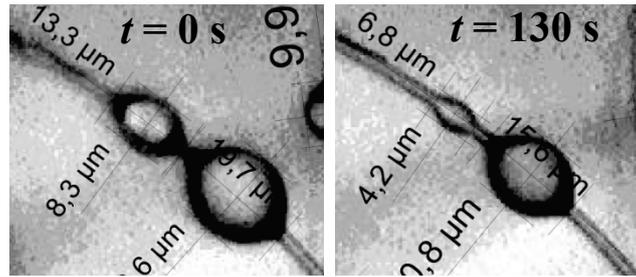


Figure III-7 : Evolution de la goutte correspondant au suivi W-C14 1,8-13,6.

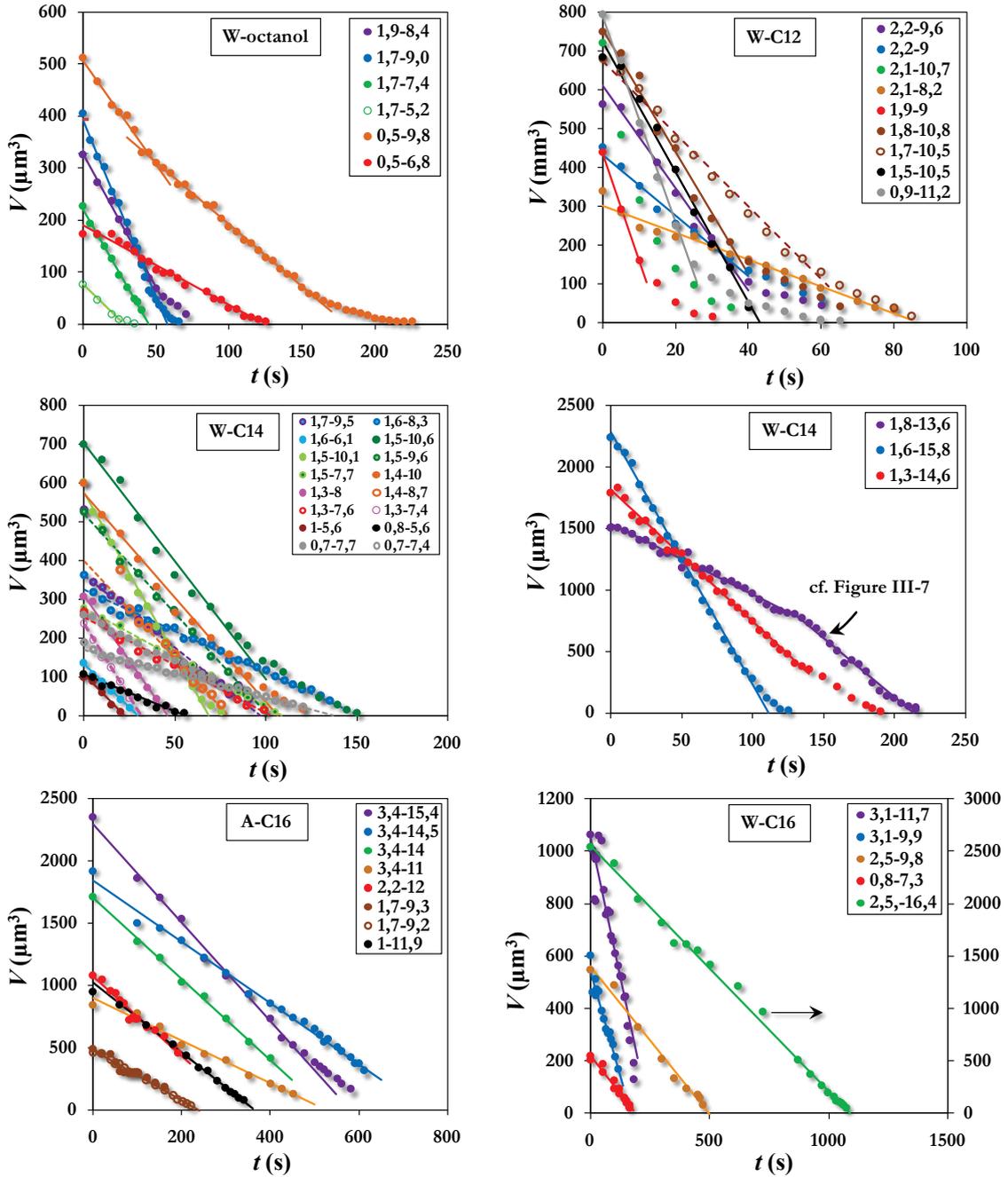


Figure III-8 : Evolution du volume de goutte en fonction du temps pour tous les couples filtre-composé testés. Chaque suivi est nommé par les dimensions $d_f-d_{g,initial}$ correspondantes.

De façon générale, la décroissance du volume est affine avec le temps. Ceci signifie que le débit d'évaporation de la goutte \dot{v}_g ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est constant au cours du temps, quel que soit le diamètre d_g . Cela va donc à l'encontre d'un processus d'évaporation purement diffusionnel (loi de Fick exposée dans la première partie du manuscrit). Les déterminations des vitesses d'évaporation sont données dans l'Annexe F p178. On peut remarquer que les vitesses d'évaporation expérimentales sont du même ordre de grandeur que celles prévues par un processus diffusionnel pur (pour une goutte déposée de C_{16} de $9,8 \mu\text{m}$ évaporant à 25°C dans un milieu gazeux supposé exempt de vapeur, le processus diffusionnel pur donne une vitesse d'évaporation de $6,52 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $1,113 \mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ expérimentalement).

On constate également que les pentes des droites tracées par corrélation des points expérimentaux sont très variées. La vitesse d'évaporation semble donc être sensible à des paramètres divers non maîtrisés.

Parmi les paramètres influençant \dot{v}_g , on peut penser *a priori* :

- au diamètre de fibre qui conditionne les interactions liquide-solide,
- à la nature du liquide (polarité, tension de surface, etc.),
- à la température qui conditionne la pression de vapeur du produit.

Les influences de ces paramètres doivent être différenciées pour comprendre leur importance dans le phénomène d'évaporation.

IV.2. Etude qualitative des paramètres influençant \dot{v}_g

Trop de paramètres influencent les résultats pour qu'on puisse effectuer une véritable étude statistique. Nous pouvons juste analyser l'ensemble des expériences correspondant à un composé donné en supposant que la température et l'état de surface local des fibres influencent très peu les résultats. Nous cherchons uniquement dans ce paragraphe à donner des tendances et non à donner des corrélations très précises.

IV.2.1. Influence de la nature du composé

Les moyennes des vitesses d'évaporation de tous les suivis, et pour chaque couple composé-vitesse d'air ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), ont été calculées et mises en relation avec la pression de vapeur saturante moyenne pour tracer la Figure III-9. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des moyennes.

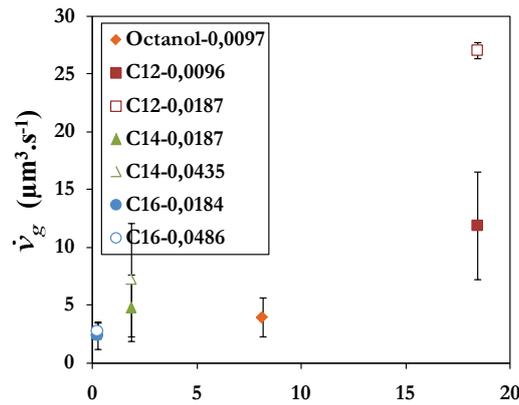


Figure III-9 : Vitesses d'évaporation moyenne de chaque couple composé-vitesse d'air (m.s^{-1}) en fonction de la pression de vapeur saturante moyenne des suivis.

Pour les alcanes, on constate une augmentation des vitesses d'évaporation avec la pression de vapeur saturante. En revanche, l'octanol semble ne pas suivre cette tendance. Aucune relation du premier ordre entre la pression de vapeur saturante et la vitesse d'évaporation ne peut être établie. Ceci confirme, là encore, que le processus d'évaporation n'est pas un simple processus Fickien.

IV.2.2. Influence du diamètre des fibres et de la taille initiale des gouttes

L'optimisation d'une fonction puissance nous permet simplement d'évaluer les corrélations entre \dot{v}_g , d_{g0} et d_f . La fonction utilisée est du type :

$$\dot{v}_{g,cor} = C d_f^m d_{g0}^n \quad (\text{III-9})$$

avec C , m et n les coefficients de corrélation de la fonction sur les points expérimentaux.

L'ajustement des coefficients de corrélation est réalisé pour chaque aérosol en minimisant les écarts quadratiques entre les vitesses expérimentales $\dot{v}_{g,exp}$ et théoriques $\dot{v}_{g,cor}$:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p (\dot{v}_{g,cor} - \dot{v}_{g,exp})^2} \quad (\text{III-10})$$

avec p le nombre de suivi pour le composé considéré.

Le coefficient de variance est défini par :

$$\text{cov} = \frac{\sigma}{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \dot{v}_{g,i}} \quad (\text{III-11})$$

Les coefficients de corrélation ainsi que les statistiques accompagnants le traitement d'optimisation de la relation (III-9), pour chaque couple filtre-composé, sont donnés Tableau III-5.

Tableau III-5 : Coefficients de corrélation et statistiques pour l'optimisation de la relation (III-9) avec les vitesses d'évaporation expérimentales.

Filtre - Aérosol	Nb de points	d_f (μm)	$d_{g,0}$ (μm)	C	m	n	cov
W-octanol	7	0,5-1,9	5,2-9,8	0,116	0,62	1,67	0,139
W-C12	8	0,9-2,2	8,2-10,8	15,8	-0,89	0,18	0,428
W-C14	20	0,7-1,8	5,6-14,6	0,0073	0,125	1,90	0,420
W-C16	5	0,8-3,1	7,3-16,4	0,00031	5,039	1,54	0,218
A-C16	8	1-3,4	9,2-12	0,081	-0,196	1,46	0,155

Remarque :

Le nombre de points avec lequel les optimisations ont été réalisées est trop faible pour pouvoir accorder statistiquement une très grande fiabilité aux résultats. Néanmoins, les observations faites peuvent mettre en évidence des tendances générales.

Nous pouvons observer dans ce tableau que, à l'exception de W-C12, le coefficient n est relativement stable et égal à environ $3/2$, en comparaison des autres coefficients dont aucune tendance ne peut être relevée.

Il semble, par conséquent, que la vitesse d'évaporation soit conditionnée par le diamètre initial de la goutte, ce qui est inexplicable. Le diamètre de la fibre semble, quant à lui, avoir une influence tout à fait aléatoire sur la cinétique d'évaporation.

L'observation réalisée au paragraphe I p136, où une goutte est capable de se déplacer le long d'une fibre sur une distance égale à la longueur mouillée de la goutte initialement déposée, permet de formuler l'hypothèse suivante. L'observation de ce déplacement met en évidence le dépôt d'un film liquide d'épaisseur nanométrique le long de la fibre support. Ce film peut vraisemblablement s'évaporer et être alimenté par la goutte qui joue alors le rôle de réservoir. Ainsi l'évaporation serait effectivement conditionnée par la longueur mouillée initiale et non uniquement par la goutte visible. Cependant, des tentatives de corrélation de la longueur mouillée initiale avec les vitesses d'évaporation sont restées vaines, ce qui indique que le phénomène est bien plus complexe. La ligne triple peut aussi jouer un rôle important dans ce comportement, mais aucun moyen technique disponible à l'INRS ne permet d'identifier les phénomènes mis en jeu dans cette zone.

On sait à présent que le diamètre initial de goutte a une influence en puissance $3/2$ sur la vitesse d'évaporation. Cela équivaut à une influence du volume des gouttes selon une puissance $1/2$. Si on norme la vitesse d'évaporation par la racine carrée du volume initial des gouttes, et que l'on trace cette vitesse normée en fonction du diamètre de fibre, on obtient la Figure III-10.

On remarque qu'aucune relation ne peut être donnée pour représenter l'influence de la taille des fibres sur la vitesse d'évaporation.

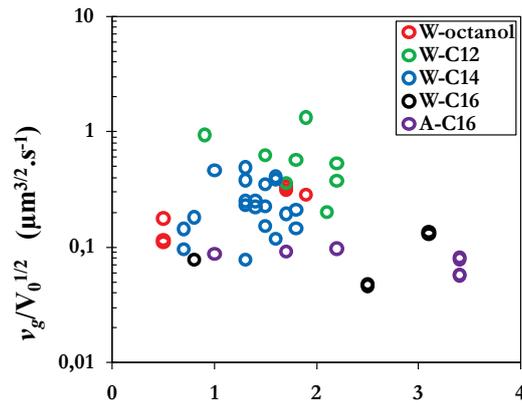


Figure III-10 : Vitesse d'évaporation normée par la racine carrée du volume initial de goutte en fonction du diamètre de la fibre.

Si on calcule la distribution des vitesses d'évaporation normée obtenue pour chaque couple filtre-composé, sous la forme d'une fraction cumulée notée $F(\dot{v}_{g,i}/\sqrt{V_0})$, on obtient la Figure III-11.

De par le faible nombre de points expérimentaux disponibles, les distributions observées n'ont pas une grande représentativité des phénomènes observés. Cependant, cela permet de soulever la tendance suivante : on constate globalement que la fonction F est linéaire. Cela signifie que l'obtention d'une valeur de $\dot{v}_{g,i}/\sqrt{V_0}$ est équiprobable dans un domaine défini par les valeurs minimales et maximales de $\dot{v}_{g,i}/\sqrt{V_0}$ observées expérimentalement. On peut donc s'attendre, pour une classe de taille de goutte initiale définie, à ce que la vitesse d'évaporation soit égale à la moyenne des valeurs extrêmes.

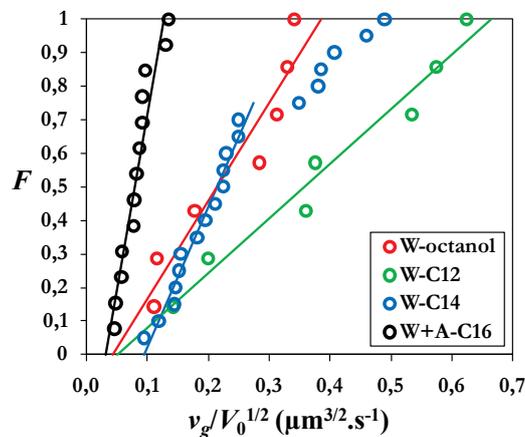


Figure III-11 : Distributions cumulées en nombre des vitesses d'évaporation normées.

Ces dernières observations restent à confirmer statistiquement pour pouvoir utiliser ces relations afin de simplifier grandement les calculs d'évaporation de gouttes déposées.

Conclusion de l'approche microscopique

Le suivi microscopique de l'évaporation de gouttes de différents composés déposés sur des fibres de deux types de filtres a été riche en enseignements. Malgré les imprécisions sur les mesures et le manque de points expérimentaux permettant d'effectuer des analyses statistiques poussées sur les résultats, nous avons démontré des grandes tendances du comportement géométrique et cinétique des gouttes de composés testés.

Dans un premier temps, des relations très bien corrélées aux résultats expérimentaux ont été développées afin de déterminer, dans les mêmes conditions expérimentales, les paramètres géométriques de longueur mouillée et de volume de goutte avec la seule mesure du couple diamètre de fibre d_f et diamètre de goutte d_g .

Dans un second temps, l'étude de la cinétique d'évaporation via l'observation de la décroissance du volume des gouttes observées au cours du temps a démontré que :

- une goutte d'un diamètre initial V_0 s'évapore à une vitesse globalement constante en fonction du temps, à l'exception de cas bien particuliers,
- les ordres de grandeur des vitesses d'évaporation sont similaires à ceux liés à un processus d'évaporation purement Fickien. Ceci tend à montrer que l'évaporation semble être bien liée à un phénomène de transport à l'échelle moléculaire.

Mais :

- nous avons pu remarquer que la vitesse d'évaporation n'est pas constante pour un même volume, entre deux gouttes possédant ou pas un historique d'évaporation,
- la vitesse d'évaporation ne semble pas être influencée fortement par le diamètre de la fibre,
- la vitesse d'évaporation d'une goutte est globalement constante au cours du temps.

Par conséquent, nous avons la certitude que le processus d'évaporation est plus complexe qu'un simple processus Fickien. Par ailleurs, les corrections de Kelvin et de Fucks, utilisées pour corriger la dérive de la loi de Fick pour les petits diamètres, ont une correction négligeable dans tous les cas observés ici et ne peuvent donc pas expliquer la dérive de l'expérience par rapport à cette loi de Fick.

Nous avons aussi mis en évidence que la cinétique d'évaporation est conditionnée par le diamètre initial de la goutte, ce qui est tout à fait surprenant. Aucune hypothèse démontrable aisément expérimentalement ne peut être proposée à ce jour.

Aucune différence significative de la cinétique d'évaporation n'a pu être mise en évidence entre les deux types de filtres testés. Par conséquent, les différences de cinétique d'évaporation observées pendant l'approche globale entre les filtre W et les autres filtres, semblent être issues de la différence structurelle des filtres et non de la nature des fibres.

Conclusion Générale et Perspectives

Ces travaux avaient pour but initial de faire le point sur les connaissances liées à la filtration des aérosols liquides semi-volatils par les filtres à fibres et en particulier d'étudier les capacités de ces aérosols à se volatiliser. L'objectif final de l'INRS étant d'améliorer le dimensionnement des systèmes de filtration et d'estimer les pertes par évaporation de ces aérosols collectés lors des évaluations des concentrations atmosphériques sur les lieux de travail.

L'étude bibliographique a montré que très peu d'études ont été menées sur le sujet. Peu de données expérimentales sont donc disponibles et de rares études réalisées notamment par Furuuchi *et al.*, 2001 et Raynor *et al.*, 1999, tentent de modéliser la cinétique d'évaporation d'aérosols semi-volatils. Par ailleurs, l'étude microscopique des dépôts de goutte sur les fibres des filtres testés, nous a permis de démontrer que ces modèles actuellement proposés ont été construits sur des hypothèses erronées. Face au manque d'informations tant expérimentales que théoriques, nous avons orienté nos recherches vers la production de données expérimentales permettant d'analyser et de comprendre l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils modèles et collectés sur des filtres à fibres sélectionnés.

Les hypothèses microscopiques émises par la littérature n'étant pas valides, nous avons fait le choix d'étudier dans un premier temps et selon une approche globale, la cinétique d'évaporation d'un aérosol déposé sur un filtre. Dans un deuxième temps, l'étude de la cinétique d'évaporation a été réalisée à l'échelle microscopique afin de répondre à certaines interrogations soulevées par l'approche globale.

Pour mettre en œuvre l'approche globale, des suivis de concentrations en vapeurs à l'aval d'un filtre colmaté d'aérosols de différents composés purs ou en mélange ont été réalisés. Deux systèmes de colmatage et d'évaporation ont été développés pour maîtriser les paramètres de l'aérosol collecté (composition, granulométrie, masse déposée, homogénéité de dépôt) et les conditions d'évaporation (air sec filtré, température, humidité, vitesse de percolation). Les résultats issus des suivis d'évaporation sur les aérosols modèles purs ont ensuite été modélisés par deux modèles semi-empiriques, en fonction de la masse d'aérosol initialement déposée sur les filtres. La modélisation par les modèles semi-empiriques est uniquement descriptive et constitue un outil très puissant pour analyser l'évolution des paramètres-clefs régissant l'évaporation des aérosols collectés.

L'analyse des paramètres issus de ces modèles a montré que pour des très faibles charges (inférieures à environ $0,1 \text{ g.m}^{-2}$), une dérive importante a lieu entre l'expérience et la théorie de la diffusion pure (loi de Fick). Cette observation constitue l'un des points les plus importants mis en exergue pendant ces travaux. En effet, nous avons montré que l'évaporation de très faibles quantités d'aérosol déposées sur des filtres, ne suit pas un processus purement diffusionnel tel que la première loi de Fick le prédit.

Par ailleurs, lorsque les filtres sont fortement colmatés par un aérosol pur ou multicomposés (charge supérieure à $0,7 \text{ g.m}^{-2}$), nous avons montré que les vapeurs à l'aval du filtre sont en équilibre avec la phase liquide retenue sur le filtre. En d'autres termes, les concentrations des composés à l'aval des filtres fortement colmatés peuvent être estimées simplement par l'application de la loi de Raoult ou d'autres modèles thermodynamiques développés dans la bibliographie.

Ce cas est souvent rencontré pour les filtres utilisés dans les systèmes de filtration généraux où l'utilisation prolongée couplée à de fortes concentrations d'aérosol à filtrer, induisent un colmatage par des masses élevées. La seule limite au calcul des pertes par évaporation de tels systèmes est la connaissance des concentrations en vapeurs à l'amont du filtre, ainsi que la composition des gouttes d'aérosol filtrées mais aussi la composition réelle de la phase liquide collectée sur les filtres. En effet, du fait de l'utilisation prolongée de ces filtres, les éléments les plus volatils sont emportés par la phase gazeuse beaucoup plus rapidement que les autres composés. Ainsi, la phase liquide retenue sur les fibres contient majoritairement des composés non volatils à laquelle s'ajoutent les composés volatils apportés par la déposition de nouvelles gouttes de liquides. Un bilan des flux massiques des composés doit donc être réalisé pour estimer les concentrations en vapeur à l'aval de tels filtres.

Cette première phase de l'étude (approche globale), a permis d'identifier les possibilités de modélisation pour les filtres présentant des fortes charges d'aérosols collectées, mais a aussi mis en évidence une impasse théorique insoupçonnée auparavant concernant l'évaporation de très faibles charges d'aérosols. Même si les données expérimentales produites ont été conséquentes, cette approche globale souffre d'un manque de données sur lesquelles s'appuyer pour réaliser des tests statistiques permettant d'identifier les processus d'évaporation mis en jeu au niveau de l'interface de chaque goutte déposée. Or, seule la compréhension de ces processus d'évaporation au niveau d'une goutte déposée sur une fibre permettra de développer une modélisation capable d'estimer les pertes par évaporation de très faibles charges d'aérosols liquides rencontrées notamment à l'occasion des prélèvements de contrôles atmosphériques sur les lieux de travail.

L'identification de ces processus d'évaporation à l'échelle micronique a donc été l'objectif de recherche de la seconde partie de ces travaux. La littérature ne relate, à notre connaissance, aucune étude réalisée sur le suivi d'évaporation de gouttes déposées sur des fibres de taille micrométrique. Par ailleurs, de nombreuses études, réalisées notamment par l'industrie textile, nous renseignent sur les modes de dépositions des gouttes sur les fibres. Suite à l'étude des différents modes de déposition, nous avons choisi de nous intéresser au suivi d'évaporation de gouttes possédant la géométrie la plus simple car axisymétrique par rapport à l'axe de la fibre support (gouttes ondoloïdes). Ce suivi a été réalisé par un système miniature permettant la percolation d'air propre à travers un filtre colmaté tout en observant l'évaporation des gouttes déposées sur les premières fibres des filtres colmatés.

Le suivi d'évaporation de gouttes de plusieurs composés purs confirme la divergence entre l'évaporation théorique basée sur un processus de diffusion pure et l'expérience, observée pendant l'approche globale. En effet, nous avons constaté que l'évaporation d'une goutte se produit avec une vitesse constante au cours du temps contrairement à ce que prédit la première loi de Fick qui impose une vitesse d'évaporation, fonction du diamètre de la goutte. De plus, l'expérience montre que la cinétique d'évaporation est conditionnée par le diamètre initial de chaque goutte. Plus la taille initiale de la goutte est importante, plus la vitesse d'évaporation est importante. Cependant, l'origine de ce comportement reste floue.

Les processus mis en jeu lors de l'évaporation de gouttes déposées sur des fibres semblent donc plus complexes que prévu par la théorie. L'identification de ces processus reste, en l'état actuel de ces travaux, incomplète et requière d'autres observations.

Ces observations microscopiques complémentaires de gouttes déposées sur fibres constituent l'une des perspectives principales de cette étude. En effet, l'originalité de cette approche couplée aux résultats expérimentaux inattendus, constitueront, par la poursuite de cette étude, une source importante de connaissance permettant *a posteriori* de modéliser le comportement de faibles charges d'aérosols collectées sur les filtres à fibres.

Une approche plus pragmatique peut parallèlement être proposée. Nous ne pouvons vraisemblablement pas éliminer les phénomènes d'évaporation issus d'aérosols collectés. Par conséquent, nous pouvons réfléchir à d'autres moyens de collecte permettant de réduire l'évaporation de l'aérosol traité. Certains auteurs, notamment Volckens *et al.*, 2002, proposent de remplacer les filtres par des précipitateurs électrostatiques permettant de réduire les surfaces de liquide exposées au flux d'air prélevé et de limiter l'évaporation de la fraction liquide. Cette solution paraît séduisante et peut être adaptée à des échantillonneurs miniatures destinés aux prélèvements individuels sur les salariés.

Une autre solution pensée par Antkowiak *et al.*, 2009, est d'utiliser un collecteur d'aérosol à jet de vapeur (Steam Jet Aerosol Collector : SJAC) pour séparer la phase particulaire de la phase vapeur des aérosols prélevés (Khlystov *et al.*, 1995; Slanina *et al.*, 2001). Le principe de fonctionnement d'un tel appareil est de condenser de la vapeur d'eau sur les particules de l'aérosol puis de les précipiter à l'aide d'un cyclone. La phase particulaire est alors quantifiable par extraction liquide-liquide et dosable par une méthode appropriée alors que la phase vapeur dont la concentration en composés de l'aérosol reste inchangée, est analysée par adsorption-désorption puis dosage. Ainsi via cette méthode, il est possible de quantifier à la fois la phase particulaire et gazeuse d'un aérosol semi-volatile sans toutefois modifier les proportions de l'une ou l'autre des phases par le moyen de prélèvement. Ceci est le principe de fonctionnement idéal, mais n'est pas expérimentalement fiable. Le développement d'un tel appareillage peut donc être une voie de recherche pour la quantification d'aérosols semi-volatils atmosphériques.

Références Bibliographiques

- Antkowiak, D., Schnelle-Kreis, J., Kreyling, W. G. and Matuschek, G. (2009). *Application of the Steam Jet Aerosol Collector (SJAC) for the semi volatile organic compounds gas / particle portioning measurements. European Aerosol Conference. Karlsruhe. T077A22*
- Baron, P. and Willeke, K. (2001). *Aerosol measurement*. Wiley New York.
- Bauer, C. and Dietrich, S. (2000). *Shapes, contact angles, and line tensions of droplets on cylinders*. Physical review E Statistical physics plasmas fluids and related interdisciplinary topics 62(2): 2428-2438.
- Berim, G. O. and Ruckenstein, E. (2005). *Microscopic treatment of a barrel drop on fibers and nanofibers*. Journal of Colloid and Interface Science 286(2): 681-695.
- Bird, R. B. (1960). *Transport Phenomena*. Wiley International Edition.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (2007). *Transport Phenomena*. Wiley, New York.
- Bricard, J. (1977). *Physique des Aerosols - 2^{ème} Partie - Nucléation, Condensation, Ions, Electrification, Propriétés optiques. Rapport CEA-R-4831 (2)*. Gif-sur-Yvette, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) - IRSN Département de Protection
- Brochard-Wyart, F. (1986). *Instabilité des films mouillant des fibres*. Comptes rendus de l'Académie des sciences 303(12): 1077-1080.
- Brochard, F. (1986). *Spreading of liquid drops on thin cylinders: The 'manchon/droplet' transition*. The Journal of chemical physics 84: 4664.
- Carroll, B. J. (1976). *The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems*. Journal of Colloid and Interface Science 57(3): 488-495.
- Carroll, B. J. (1984). *The equilibrium of liquid drops on smooth and rough circular cylinders*. Journal of Colloid and Interface Science 97(1): 195-200.
- Carroll, B. J. (1986). *Equilibrium conformations of liquid drops on thin cylinders under forces of capillarity. A theory for the roll-up process*. Langmuir 2(2): 248-250.
- Charvet, A. (2008). *Thèse : Filtration d'aérosols liquides par un filtre à fibres placé en position horizontale*. Chambéry, Université de Savoie.
- Colovos, G., Parry, E. and Rodes, C. (1977). *Comparison of the Degradation of Ammonium Ion on High Volume Glass Fiber Filters and on Membrane Filters*, Los Angeles Catalyst Study, US EPA report
- Cooper, S. J. and Leith, D. (1998). *Evaporation of Metalworking Fluid Mist in Laboratory and Industrial Mist Collectors*. American Industrial Hygiene Association journal 59(1): 45 - 51.
- Davies, C. N. (1973). *Air Filtration*. Academic Press London, New York.
- Davies, C. N. (1978). *Evaporation of Airborne Droplets*. Wiley, New York.

-
- Di-Meglio, J. M. (1986). *Mise en évidence d' un film mouillant sur des fibres textiles*. Comptes rendus de l'Academie des sciences Serie 303(6): 437-439.
- Dunwoody, C. (1986). *Rapid nitrate loss from PM-10 filters*. Journal of the Air Pollution Control Association 36(7): 817-818.
- Feinberg, M. (2001). *Validation interne des méthodes d'analyse - Ref : P224*. Techniques de l'Ingénieur.
- Frising, T. (2004). *Thèse : Étude de la filtration des aérosols liquides et des mélanges d'aérosols solides et liquides*. Nancy, INPL.
- Frossling, N. (1938). Gerland's Beitrage zur Geophysik 52: 170-216.
- Fuchs, N. A. (1959). *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*. Pergamon, Oxford.
- Fuller, E. N., Ensley, K. and Giddings, J. C. (1969). *Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections*. The Journal of Physical Chemistry 73(11): 3679-3685.
- Fuller, E. N. and Giddings, J. C. (1965). *A comparison of methods for predicting gaseous diffusion coefficients*. Journal of Gas Chromatography(3): 222.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D. and Giddings, J. C. (1966). *New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*. Industrial & Engineering Chemistry 58(5): 18-27.
- Furuuchi, M., Fissan, H. and Horodeck, J. (2001). *Evaporation behavior of volatile particles on fibrous filter flushed with particle-free dry air*. Powder Technology 118(1-2): 171-179.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology - Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley-Interscience.
- INRS (2003). *Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail. Fiche F*. INRS - Base de donnée MétroPol.
- INRS (2006). *Phtalates par chromatographie en phase gazeuse - Fiche n°096/V01.01*. INRS - Base de donnée MétroPol.
- INRS (2009). *Mélange de vapeurs d'hydrocarbures C6 à C12 - Fiche n°055/V01*. INRS - Base de donnée MétroPol.
- Khlystov, A., Wyers, G. and Slanina, J. (1995). *The steam-jet aerosol collector*. Atmospheric Environment 29(17): 2229-2234.
- Lafontaine, M., Delsaut, P. and Morel, Y. (2002). *Risques liés à l'utilisation des fluides de coupe*. Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail(ND 2164-186-02): 37.
- LaMer, V. and Sinclair, D. (1943). *An Improved Homogeneous Aerosol Generator*, OSRD

- Le-Neindre, B. (1993). *Tension superficielles et interfaciales*. Ref : K475. Techniques de l'Ingénieur.
- Levdansky, V., Smolik, J. and Moravec, P. (2008). *Joint effect of particle charge and adsorbable foreign gases on vapor condensation on fine aerosol particles*. International Communications in Heat and Mass Transfer 35(10): 1246-1248.
- Lide, D. R. (2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- McAneny, J., Leith, D. and Boundy, M. (1995). *Volatilization of mineral oil mist collected on sampling filters*. Applied Occupational and Environmental Hygiene 10(9): 783-787.
- McHale, G., Kab, N. A., Newton, M. I. and Rowan, S. M. (1997). *Wetting of a High-Energy Fiber Surface*. Journal of Colloid and Interface Science 186(2): 453-461.
- McHale, G., Newton, M. and Carroll, B. (2001). *The shape and stability of small liquid drops on fibers*. Oil and Gas Science and Technology Revue de l'Institut Français du Pétrole. Janvier Février 56(1): 47-54.
- McHale, G. and Newton, M. I. (2002). *Global geometry and the equilibrium shapes of liquid drops on fibers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206(1-3): 79-86.
- Menichini, E. (1986). *Sampling and analytical methods for determining oil mist concentrations*. Annals of Occupational Hygiene 30(3): 335-348.
- Minor, F. W., Schwartz, A. M., Wulkow, E. A. and Buckles, L. C. (1959). *Behavior of liquids on single textile fibers*. Textile Research Journal 129: 940-949.
- Neully, M. (1987). *Erreurs de mesure*. Ref : R280. Techniques de l'Ingénieur.
- Park, D., Kim, S. and Yoon, C. (2003). *Loss of Straight Metalworking Fluid Samples From Evaporation During Sampling and Desiccation*. AIHA Journal 64(6): 837 - 841.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- Quéré, D. (1999). *Fluid coating on a fiber*. Annual review of fluid mechanics 31: 347-384.
- Quéré, D., Di-Meglio, J.-M. and Brochard-Wyart, F. (1988). *Wetting of fibers: theory and experiments*. Revue de Physique Appliquée. June 23(6): 1023-30.
- Quéré, D. and Richard, D. (1999). *Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid*. Europhysics Letters 48(3): 286-91.
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R. J. (1952). *Evaporation from Drops*. Chemical Engineering Progress 48: 141-146.
- Raynor, P. C. and Leith, D. (1999). *Evaporation of accumulated multicomponent liquids from fibrous filters*. The Annals of Occupational Hygiene 43(3): 181-192.

- Riss, B., Ewald, W. and Wilhelm, H. (1999). *Quantification of re-evaporated mass from loaded-mist eliminators*. Journal of Environmental Monitoring 1: 373-377.
- Shaw, D. T. (1978). *Fundamentals of Aerosol Science*. Wiley, New York.
- Simpson, A. T. (2003). *Comparison of Methods for the Measurement of Mist and Vapor from Light Mineral Oil-Based Metalworking Fluids*. Applied Occupational and Environmental Hygiene 18(11): 865 - 876.
- Simpson, A. T., Groves, J. A., Unwin, J. and Piney, M. (2000). *Mineral oil metal working fluids (MWFs) - development of practical criteria for mist sampling*. Ann Occup Hyg 44(3): 165-172.
- Simpson, A. T., Stear, M., Groves, J. A., Piney, M., Bradley, S. D., Stagg, S. and Crook, B. (2003). *Occupational Exposure to Metalworking Fluid Mist and Sump Fluid Contaminants*. Ann Occup Hyg 47(1): 17-30.
- Simpson, A. T. and Wright, M. D. (2008). *Diffusive Sampling of C7-C16 Hydrocarbons in Workplace Air: Uptake Rates, Wall Effects and Use in Oil Mist Measurements*. Ann Occup Hyg 52(4): 249-257.
- Slanina, J., Ten Brink, H., Otjes, R., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelaar, A., Hu, M. and Lu, Y. (2001). *The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology*. Atmospheric Environment 35(13): 2319-2330.
- Smith, J., Grosjean, D. and Pitts, J. (1978). *Observation of significant losses of particulate nitrate and ammonium from high volume glass fiber filter samples stored at room temperature*. Journal of the Air Pollution Control Association 28: 929.
- Song, B., Bismarck, A., Tahhan, R. and Springer, J. (1998). *A Generalized Drop Length-Height Method for Determination of Contact Angle in Drop-on-Fiber Systems*. Journal of Colloid and Interface Science 197(1): 68-77.
- Thorpe, A., Bagley, M. J. and Brown, R. C. (2003). *Laboratory measurements of the performance of pesticide filters for agricultural vehicle cabs against sprays and vapours*. Biosystems engineering 85(2): 129-140.
- Verma, D. K., Shaw, D. S., Shaw, M. L., Julian, J. A., McCollin, S. A. and des Tombe, K. (2006). *An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids*. Journal of Occupational and Environmental Hygiene 3(2): 53-66.
- Volckens, J., Boundy, M., Leith, D. and Hands, D. (1999). *Oil mist concentration : A comparison of sampling methods*.
- Volckens, J. and Leith, D. (2002). *Filter and electrostatic samplers for semivolatile aerosols: Physical artifacts*. Environmental science and technology 36(21): 4613-4617.
- Witz, S., Eden, R., Wadley, M., Dunwoody, C., Papa, R. and Torre, K. (1990). *Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage*. JAPCA 40(1): 53-61.

- Zhang, S. H. and Davis, E. J. (1987a). *Mass transfer from a single micro-droplet to a gas flowing at low Reynolds number*. Chemical engineering communications 50(1-6): 51-67.
- Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1987b). *Theoretical analysis of evaporative losses from impactor and filter deposits*. Atmospheric Environment 21(8): 1779-1789.
- Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1991). *Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling*. Environmental science and technology 25(3): 456-459.
- Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1992). *Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling*. Atmospheric Environment 26A(18): 3305-3312.

Annexes

Annexe A

Caractéristiques physico-chimiques des composés chimiques utilisés

Le nom français des composés ainsi que leur abréviation utilisée dans ce manuscrit, les numéros CAS et les masses molaires M sont directement donnés dans le tableau ci-dessous. Pour les paramètres dépendants de la température T (K), à savoir la pression de vapeur saturante P_{vs} (Pa), la masse volumique du liquide (g.m^{-3}), la tension de surface σ_{lv} (N.m^{-1}) et la viscosité dynamique η (Pa.s), des régressions empiriques issues du logiciel PromSim sont utilisées et données ci-après. Les valeurs des coefficients sont données dans le tableau récapitulatif.

- Pression de vapeur saturante P_{vs} (Pa) :

$$P_{vs}(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D T^E\right)$$

- Masse volumique du liquide ρ (g.m^{-3}) :

$$\rho(T) = M \left[\frac{A}{B \left(1 + \left(\frac{T}{C}\right)^D\right)} \right] \cdot 10^3$$

- Tension de surface (N.m^{-1}) :

$$\sigma_{lv}(T) = A \left(1 - \frac{T}{C}\right)^B$$

- Viscosité dynamique η (Pa.s) :

$$\eta(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D T^E\right)$$

Composé	Abréviation	N °CAS	M (g.mol ⁻¹)	Coefficients	Coefficients des paramètres calculés			
					P_{vs}	ρ	σ_{lv}	η
Phtalate de di-n-butyle	DBP	84-74-2	278,348	A	160,25	0,087	0,059663	-241,01
				B	-16941	0,26113	1,2457	14019
				C	-19,254	781	781	33,329
				D	6,63E-06	0,31804		
				E	2			
Phtalate de diisobutyle	DIBP	84-69-5	278,348	A	122,18	0,28095	0,060833	-719,42
				B	-15354	0,2503	1,211	35233
				C	-13,295	762	762	104,94
				D	2,99E-18			-4,763E-26
				E	6			10
n-Dodécane	C ₁₂	112-40-3	170,338	A	137,47	0,35541	0,055493	-20,607
				B	-11976	0,25511	1,3262	1943
				C	-16,698	658		1,3205
				D	8,09E-06	0,29368		
				E	2			
n-Tétradécane	C ₁₄	629-59-4	198,392	A	140,47	0,30545	0,056276	-20,486
				B	-13231	0,2535	1,3631	2088,4
				C	-16,859	693	693	1,2852
				D	-6,59E-06	0,30538		
				E	2			
n-Hexadécane	C ₁₆	544-76-3	226,446	A	156,06	0,26807	0,057368	-20,182
				B	-15015	0,25287	1,4073	2203,5
				C	-18,941	723	723	1,2289
				D	6,82E-06	0,31143		
				E	2			
n-Octanol	-	111-87-5	130,23	A	155,87	0,533	0,051414	-50,674
				B	-14283	0,26126	1,0488	4725,1
				C	-18,537	652,5	652,5	5,2499
				D	1,32E-17	0,2809		
				E	6			
1-Dodécanal	-	112-54-9	184,322	A	294,12	0,38184	0,059957	-10,11
				B	-18459	0,26156	1,3366	1130,1
				C	-42,609	708	708	0,010396
				D	3,71E-02	0,32925		
				E	1			
Quartz	-	14808-60-7	60,0843	A			0,307	

Annexe B

Températures d'ébullition et Pression de vapeur de différents composés à 20°C

Nom	N°Cas	T _{ébullition} (K)	P _{vs} (Pa)
1-2-Benzenediol	120-80-9	518,65	2,29
1-Cyclohexylheptane	5617-41-4	518,06	3,31
1-Dodecanal	112-54-9	523,15	0,96
1-Methylnaphtalene	90-12-0	517,83	6,66
1-Tetradecene	1120-36-1	524,25	1,44
1-Undecanal	112-42-5	518,15	0,22
2,2'-Iminobis-acetonitril	628-87-5	527	0,31
2,4-Toluene diisocyanate	584-84-9	524,15	1,34
2-Pyrrolidone	616-45-5	518,15	3,37
4-Isobutylstyrene	63444-56-4	524	3,37
Benzoic acid	65-85-0	522,4	0,31
Biphenyl	92-52-4	528,15	2,33
Di-n-butyl sulfate	625-22-9	525	0,97
Diallyl maleate	999-21-3	520	0,53
Diethylene glycol	111-46-6	518,15	0,44
Diethylene glycol monobutyl ether acetat	124-17-4	518,45	1,31
Diisopropanolamine	110-97-4	521,9	0,008
Dipropyl maleate	2432-63-5	521	0,53
Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6	518,15	2,88
Hydroxycaproic acid	6064-63-7	518	0,044
Indole	120-72-9	526,15	2,29
Methyl diethanolamine	105-59-9	518	0,54
n-Butyl benzoate	136-60-7	523,15	2,91
n-Heptylbenzene	1078-71-3	519,25	3,01
n-Tetradecane	629-59-4	526,727	1,12
Niacin	59-67-6	526	0,52
Nitroglycerine	55-63-0	523	0,032
o-Chloronitrobenzen	88-73-3	519	5,83
o-Phenylenediamine	95-54-5	525	0,94
p-Metoxyphenol	150-76-5	517,85	0,31
Quinaldine	91-63-4	519,75	1,40
Terephthaldehyde	623-27-8	519,65	1,08
Moyenne		521	1,64

La valeur moyenne des points d'ébullition des composés sélectionnés est de 521 K. Pour un composé ayant un point d'ébullition de 523 K (250°C), on peut s'attendre en moyenne à obtenir une pression de vapeur saturante proche de 1 Pa.

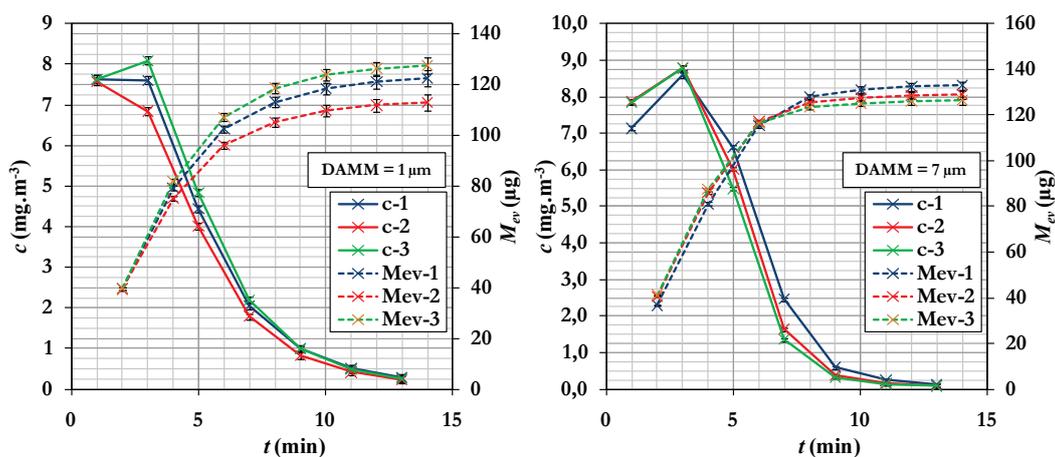
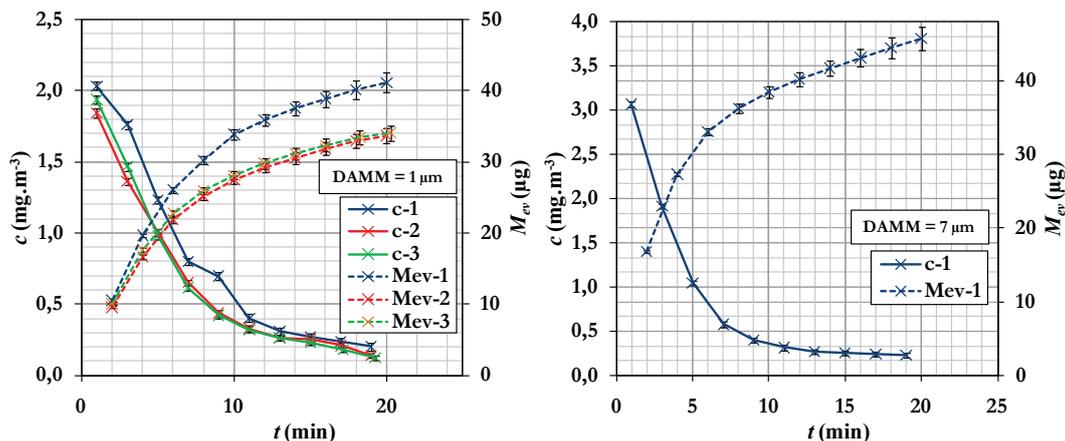
Annexe C

Paramétrage du chromatographe Varian 3900 pour l'analyse des phtalates et des alcanes

	Phtalates			Alcanes		
<u>Passeur Automatique</u>						
Volume de seringue	10 μl			10 μl		
Volume de rinçage	10 μl			10 μl		
Nombre de rinçages avec solvant avant prélèvement	3			2		
Nombre de rinçages avec échantillon	3			3		
Nombre de rinçages après injection	9			6		
Nombre de fioles de solvant	2			2		
Nature du solvant	CS_2			n-hexane		
Vitesse de prélèvement	5 $\mu\text{l.s}^{-1}$			5 $\mu\text{l.s}^{-1}$		
Nombre de vas-et-viens du piston dans l'échantillon	5			5		
Volume d'échantillon injecté	1 μl			1 μl		
Air après le prélèvement	1 μl			1 μl		
Vitesse d'injection	25 $\mu\text{l.s}^{-1}$			25 $\mu\text{l.s}^{-1}$		
<u>Injecteur</u>						
Température	300°C			300°C		
Etat initial du Split	OFF			OFF		
Temps du déclenchement du Split	1 min			1 min		
Valeur du ratio du split	50			30		
<u>Colonne et Four</u>						
Valeur du débit constant d'hélium	0,9 ml.min^{-1}			0,9 ml.min^{-1}		
Temps de stabilisation	1 min			1 min		
Programmation de température	Vitesse $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Température ciblée ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de plateau (min)	Vitesse $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Température ciblée ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de plateau (min)
$t = 0$ min	-	90	1	-	110	1
Etape 1	30	150	0	10	210	0
Etape 2	5	210	4	30	240	0,5
Etape 3	30	300	18	-	-	-
<u>Détecteur FID</u>						
Température	300°C			300°C		
Constante de temps	Rapide			Rapide		
Echelle de réponse	12			12		
Auto-zéro	oui			oui		
Débit azote (Make-up)	25 ml.min^{-1}			29 ml.min^{-1}		
Débit hydrogène	30 ml.min^{-1}			30 ml.min^{-1}		
Débit air	300 ml.min^{-1}			300 ml.min^{-1}		
Fréquence d'acquisition	40 Hz			40 Hz		

Annexe D

Données brutes des essais d'évaporation retenus pour la modélisation semi-empirique de l'approche globale



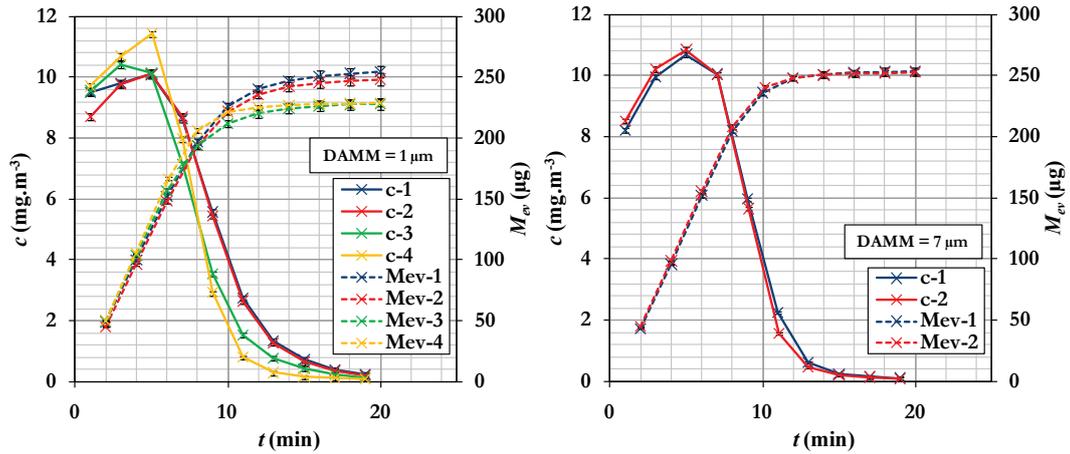


Figure A - 3 : Essais d'évaporation de 250 µg de n-hexadécane déposé sur filtre W.

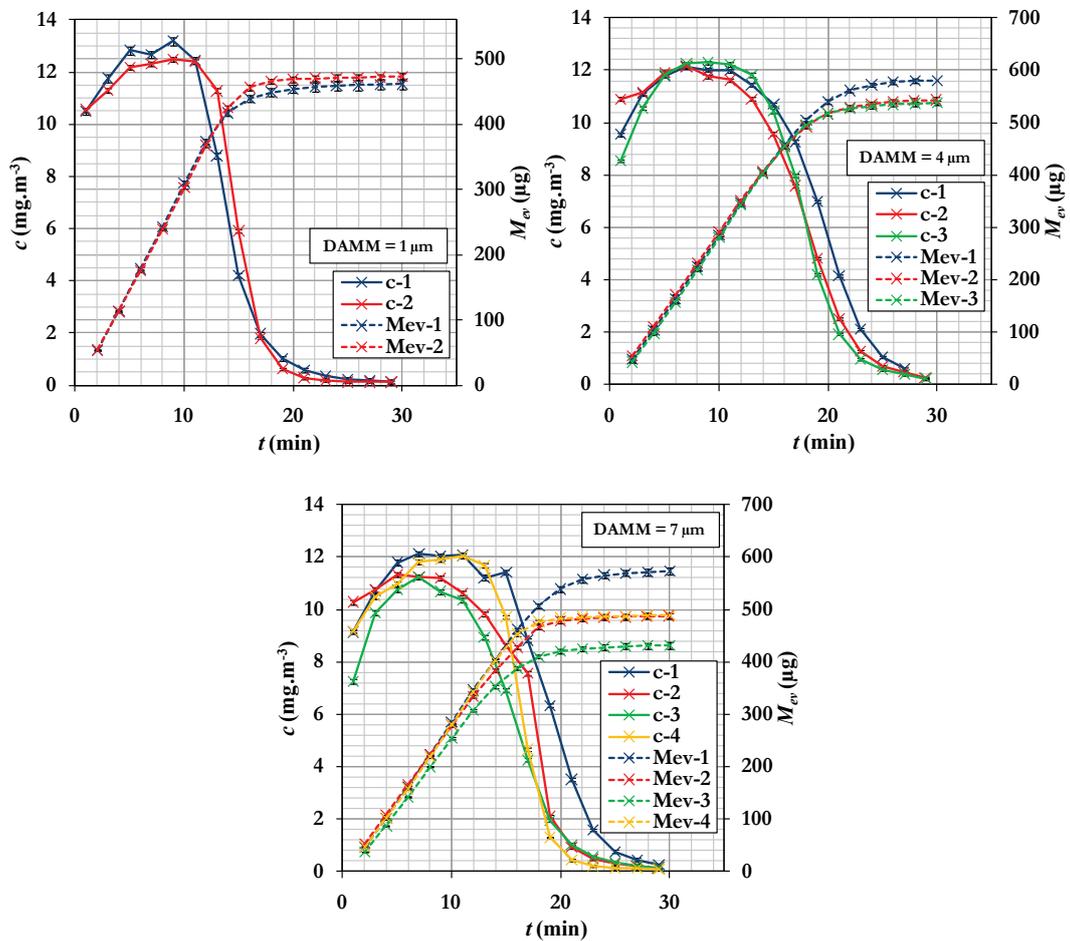


Figure A - 4 : Essais d'évaporation de 500 µg de n-hexadécane déposé sur filtre W.

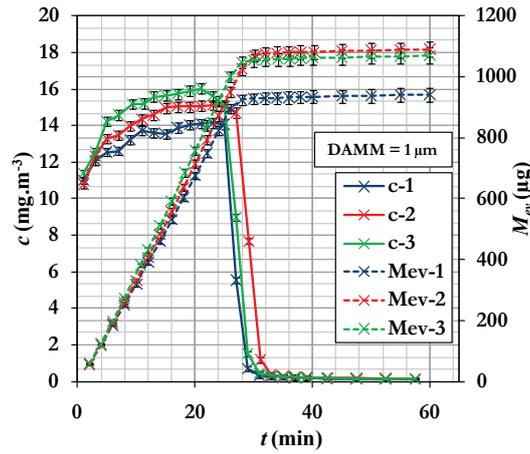


Figure A - 5 : Essais d'évaporation de 1000 μg de n-hexadécane déposé sur filtre W.

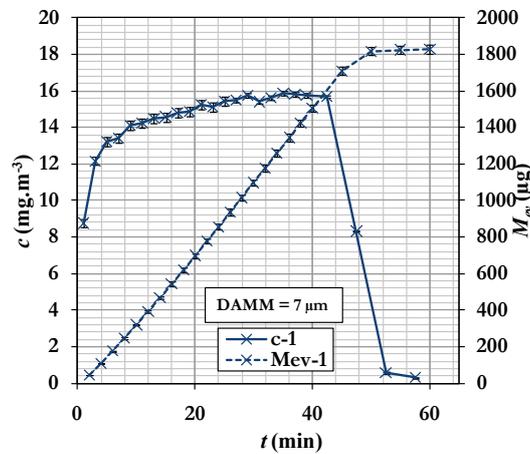


Figure A - 6 : Essai d'évaporation de 2000 μg de n-hexadécane déposé sur filtre W.

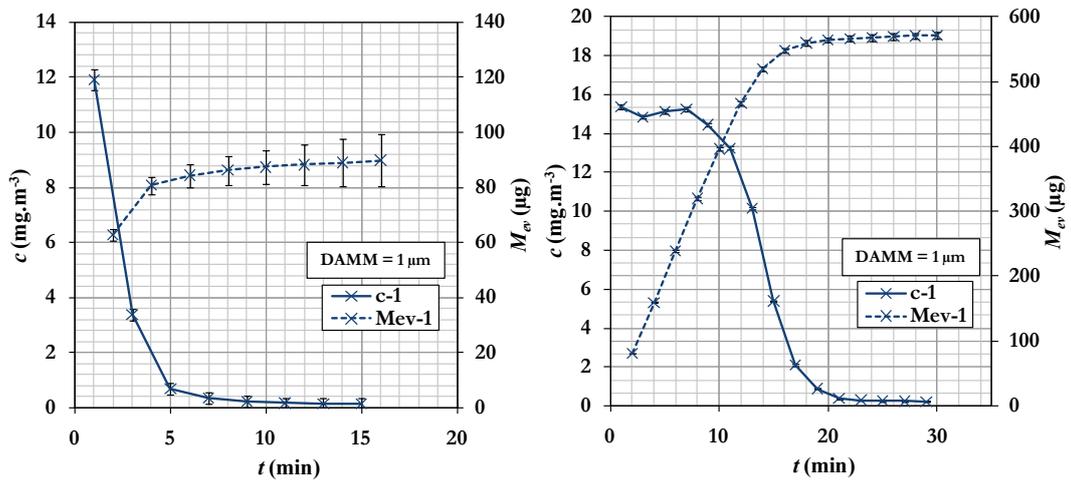


Figure A - 7 : Essais d'évaporation d'environ 100 et 500 μg de n-hexadécane déposé sur filtre P.

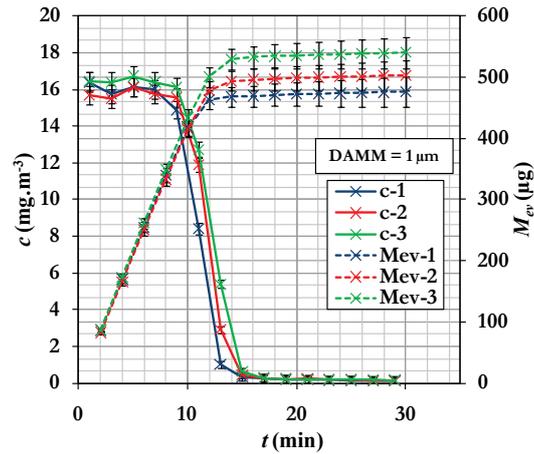


Figure A - 8 : Essais d'évaporation de 500 μg de n-hexadécane déposé sur filtre D.

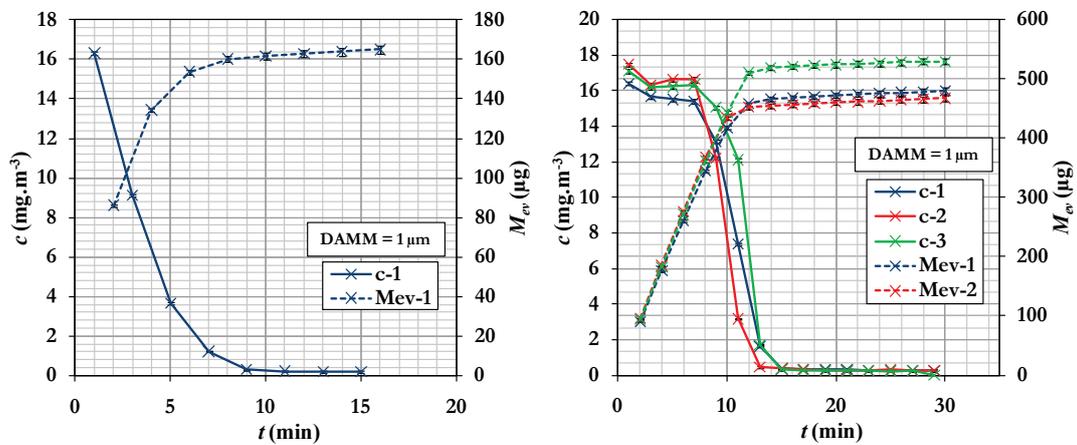


Figure A - 9 : Essais d'évaporation d'environ 100 μg et 500 μg de n-hexadécane déposé sur filtre B.

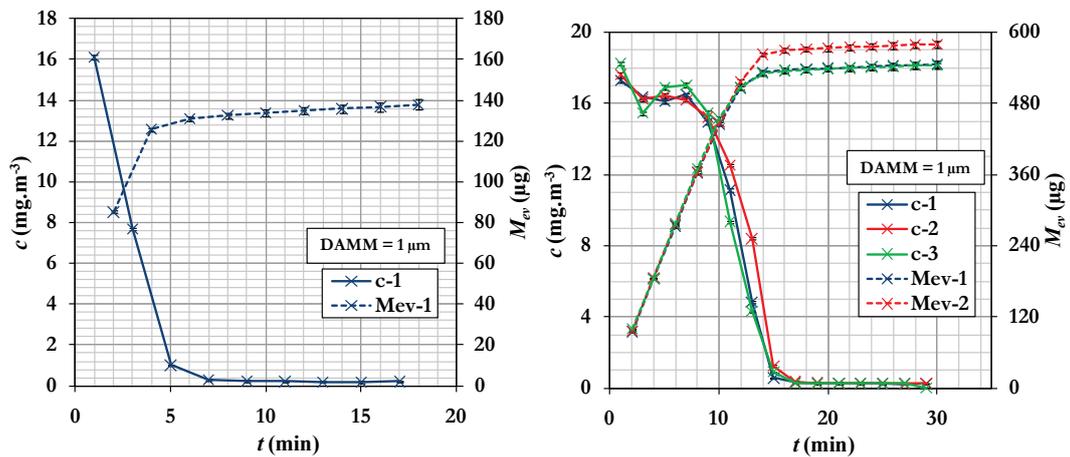


Figure A - 10 : Essais d'évaporation d'environ 100 μg et 500 μg de n-hexadécane déposé sur filtre A.

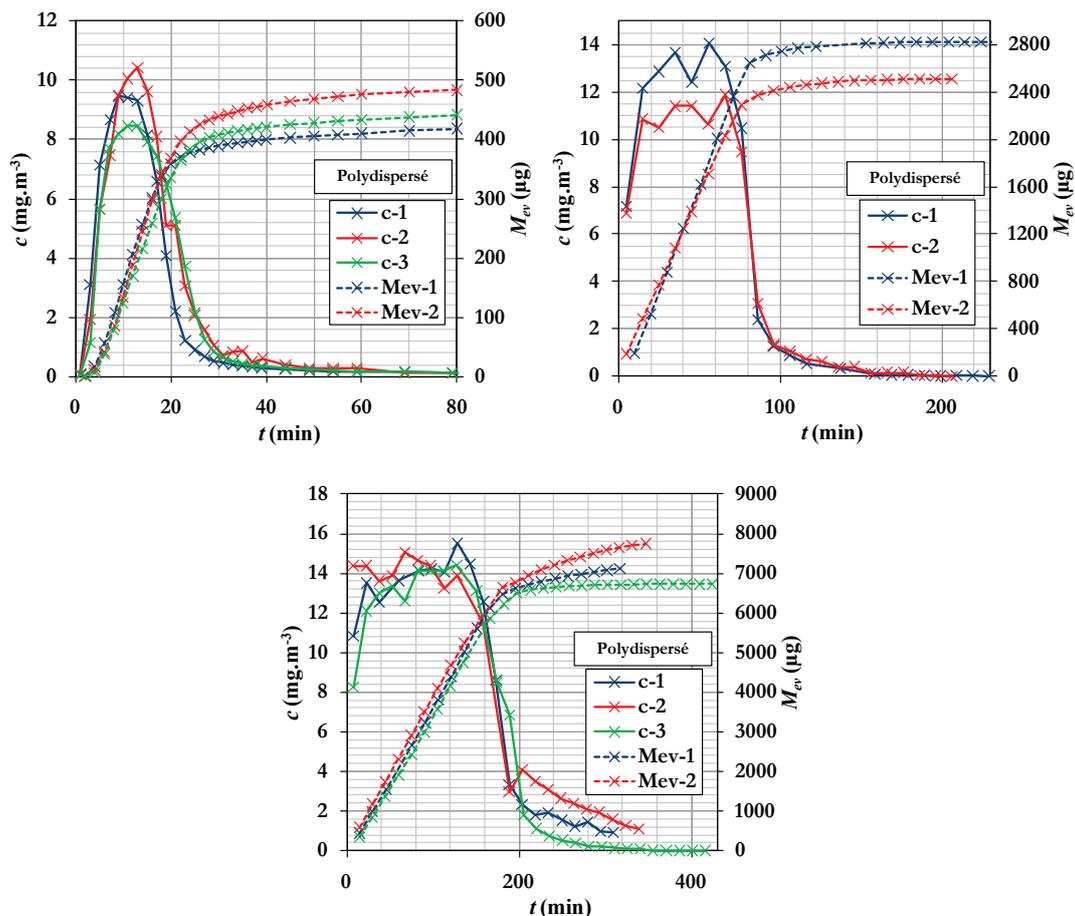


Figure A - 11 : Essais d'évaporation d'environ 500 µg, 2500 µg et 7000 µg de phtalate de Di-n-butyle (DBP) déposé sur filtre W

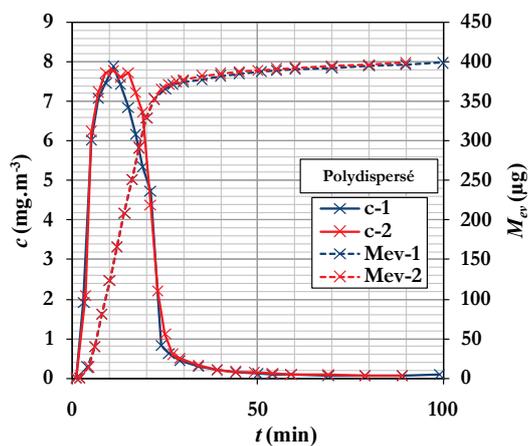


Figure A - 12 : Essais d'évaporation d'environ 500 µg de phtalate de Diisobutyle (DIBP) déposé sur filtre W.

Annexe E

Résultats détaillés des modélisations semi-empiriques réalisées sur les essais d'évaporation retenus lors de l'approche globale

Paramètres expérimentaux	Filtre Masse cible Modèle utilisé dp (μm) N°Essai	W															
		50				125						250					
		B		B		A		A		A		A		7			
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	1	2	
T ($^{\circ}\text{C}$)		21,6	21,9	21,8	23,7	23,4	23,5	23,6	23,1	23,4	23,6	22,1	22,5	23,1	23,3	23	23,3
c_{sat} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)		12,5	12,8	12,7	15,6	15,1	15,3	15,4	14,6	15,2	15,4	13,1	13,8	14,6	14,9	14,4	14,9
v ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)		4,80	4,80	4,80	5,00	4,78	4,78	4,78	4,73	4,73	4,83	4,76	4,76	4,77	4,73	4,83	4,83
Rmax						39,4	39,7	40,2	37,8	39,1	40,5	33,9	35,7	38,0	38,4	37,9	39,2
Rmax exp						20,61	18,34	21,48	22,10	22,71	23,10	25,54	25,58	26,76	29,14	27,06	27,41
Rmax exp / Rmax						0,52	0,46	0,53	0,59	0,58	0,57	0,75	0,72	0,70	0,76	0,71	0,70
δt ou $\delta t'$ (min)		0,18	-0,10	-0,11	-0,62	0,07	-0,15	0,15	0,33	0,21	0,21	0,07	0,23	0,13	0,32	0,42	0,37
t_1 ou τ_2 (min)		6,23	6,36	5,95	5,37	3,33	3,45	3,55	4,60	4,36	4,21	6,96	6,99	5,92	6,25	7,85	7,86
X_1						0,54	0,58	0,57	0,71	0,73	0,73	0,69	0,69	0,68	0,76	0,79	0,81
$M_{ev,\infty}$ (μg)		42,5	34,8	34,8	45,4	123,5	113,7	128,4	133,1	128,7	126,1	255,7	249,6	228,5	228,4	253,6	252,3
$M_{ev,\infty} / M_w$		0,85	0,70	0,70	0,91	0,93	0,88	0,94	0,85	0,91	1,12	0,99	0,99	0,91	0,98	1,07	0,91
$\sigma / M_{ev,\infty}$		0,0059	0,0081	0,0093	0,0174	0,0010	0,0012	0,0008	0,0019	0,0013	0,0014	0,0023	0,0022	0,0012	0,0038	0,0022	0,0025
ε_r (%)		15,0	30,5	30,5	9,1	7,2	11,9	5,6	14,7	9,4	11,6	0,5	1,0	8,6	2,4	7,5	8,6
ε_a (μg)		5,1	12,7	12,3	0,3	10,5	11,2	11,2	20,3	10,4	15,2	3,9	1,7	17,5	1,9	20,9	18,1
M_a (t_1)						56,3	47,6	55,3	38,8	34,3	33,7	79,7	76,6	73,6	55,4	52,5	47,0
$k / (v \cdot c_{sat})$		0,0045	0,0	0,0	0,0040	0,0084	0,0088	0,0088	0,0137	0,0153	0,0154	0,0086	0,0085	0,0087	0,0124	0,0124	0,0135

Paramètres expérimentaux	Filtre Masse cible Modèle utilisé dp N°Essai	W											
		500				1000				2000			
		A		A		A		A		A		A	
		1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	
T ($^{\circ}\text{C}$)		23	22,9	22,4	22,4	22,9	22,6	22,9	22,9	22,4	22,9	23,2	22,2
c_{sat} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)		14,5	14,3	13,6	13,6	14,3	13,8	13,9	14,3	13,6	14,3	14,8	13,3
v ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)		4,66	4,73	4,63	4,63	4,65	4,68	4,68	4,69	4,73	4,76	4,76	4,76
Rmax		36,8	36,8	34,2	34,4	36,1	35,3	35,5	36,4	36,9	35,3	37,1	38,4
Rmax exp		32,16	31,40	29,55	29,33	30,11	29,89	27,69	27,03	29,81	35,12	37,72	39,74
Rmax exp / Rmax		0,87	0,85	0,86	0,85	0,83	0,85	0,78	0,74	0,81	1,00	1,02	1,03
δt ou $\delta t'$ (min)		0,42	0,35	0,40	0,13	0,70	0,52	0,05	0,68	0,57	0,73	1,00	0,95
t_1 ou τ_2 (min)		11,98	13,49	16,10	14,65	15,36	16,16	14,80	13,06	15,01	25,88	28,09	26,05
X_1		0,81	0,88	0,79	0,78	0,82	0,81	0,84	0,77	0,88	0,94	0,94	0,94
$M_{ev,\infty}$ (μg)		458,3	470,6	590,4	548,3	539,0	576,5	488,7	433,3	488,0	935,4	1084,7	1063,3
$M_{ev,\infty} / M_w$		0,94	0,96	1,06	0,99	1,00	1,06	1,03	0,96	0,91	0,94	1,01	1,03
$\sigma / M_{ev,\infty}$		0,0036	0,0030	0,0038	0,0041	0,0037	0,0034	0,0060	0,0041	0,0040	0,0053	0,0058	0,0053
ε_r (%)		6,3	3,6	6,4	0,7	0,4	5,6	3,3	4,1	8,6	6,5	0,5	3,4
ε_a (μg)		20,8	9,3	28,5	5,1	4,1	29,2	17,6	16,7	34,5	44,5	7,1	43,4
M_a (t_1)		86,7	58,2	126,5	122,4	97,5	108,8	80,1	98,5	57,6	51,8	62,6	66,2
$k / (v \cdot c_{sat})$		0,0092	0,0133	0,0062	0,0063	0,0078	0,0071	0,0088	0,0068	0,0127	0,0174	0,0147	0,0142

Paramètres expérimentaux	Filtre Masse cible Modèle utilisé dp N°Essai	P		D			B			A				
		100	500	500			100	500		100	500			
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		1	2	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
	T (°C)	22,9	23	23,4	23,5	23,6	23,6	22,7	23,2	23,3	23	23,3	23,6	23,8
	c_{sat} (mg.m ⁻³)	14,2	14,4	15,0	15,2	15,5	15,4	14,1	14,8	14,9	14,4	15,0	15,4	15,7
	v (cm.s ⁻¹)	4,85	4,85	4,85	4,85	4,85	4,85	5,03	5,03	5,03	4,85	5,03	5,03	5,03
	Rmax	37,6	38,0	39,6	40,1	40,9	40,6	38,5	40,5	40,9	38,1	41,1	42,3	43,0
	Rmax exp	46,07	38,95	41,78	41,72	43,40	40,65	42,41	45,44	43,94	38,51	43,96	43,85	45,01
	Rmax exp / Rmax	1,22	1,03	1,05	1,04	1,06	1,00	1,10	1,12	1,08	1,01	1,07	1,04	1,05
Paramètres des modèles	δt ou $\delta t'$ (min)	-0,40	-0,12	-0,08	0,02	-0,01	-0,12	-0,13	-0,09	-0,16	-0,21	-0,19	-0,24	-0,17
	t_1 ou τ_2 (min)	-0,40	11,65	9,81	10,52	10,59	1,87	8,90	8,35	10,52	2,00	10,11	10,73	9,63
	X_1	0,00	0,80	0,87	0,87	0,86	0,49	0,81	0,83	0,89	0,63	0,84	0,83	0,82
	$M_{ev,\infty}$ (µg)	88,5	570,8	473,3	500,3	537,9	164,2	475,2	461,7	525,6	135,3	542,4	577,3	541,5
	$M_{ev,\infty} / M_w$	1,03	1,12	1,04	1,03	1,05	1,12	0,89	0,99	1,07	1,11	1,14	1,12	0,98
	$\sigma / M_{ev,\infty}$	0,0102	0,0036	0,0039	0,0030	0,0028	0,0034	0,0052	0,0060	0,0045	0,0117	0,0041	0,0053	0,0036
	ε_r (%)	2,9	12,4	4,3	2,9	5,1	11,7	10,7	1,4	6,8	10,9	14,2	11,7	1,7
	ε_a (µg)	6,4	68,7	25,5	23,2	30,9	19,9	47,4	4,9	42,1	18,0	76,0	68,7	2,2
	$M_a(t_1)$	88,5	112,1	60,1	62,6	77,9	83,3	92,3	78,2	56,5	49,9	89,3	96,3	100,0
	$k / (v \cdot c_{sat})$	0,0126	0,0083	0,0159	0,0151	0,0124	0,0109	0,0108	0,0130	0,0173	0,0184	0,0109	0,0098	0,0095

Paramètres expérimentaux	Filtre Composé Masse cible Modèle utilisé dp N°Essai	W									
		500			DBP		7000			DIBP	
		A			A		A			A	
		Polydispersé			Polydispersé		Polydispersé			Polydispersé	
		1	2	3	1	2	1	2	3	1	2
	T (°C)	53	54	52	56,5	56,5	56,6	56,9	56,6	48,9	48,5
	c_{sat} (mg.m ⁻³)	12,3	13,0	13,0	12,9	14,8	13,0	13,4	13,0	10,5	10,2
	v (cm.s ⁻¹)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,09	5,09
	Rmax	33,5	35,4	35,4	35,1	40,3	35,5	36,5	35,5	29,3	28,2
	Rmax exp	36,19	34,72	27,04	37,79	31,40	37,28	40,43	36,59	26,27	26,41
	Rmax exp / Rmax	1,08	0,98	0,76	1,08	0,78	1,05	1,11	1,03	0,90	0,94
Paramètres des modèles	δt ou $\delta t'$ (min)	9,87	9,44	7,03	13,04	11,13	5,46	19,17	15,96	7,13	7,09
	t_1 ou τ_2 (min)	16,00	18,00	16,85	74,51	75,04	144,97	154,54	176,15	16,67	17,51
	X_1	0,51	0,64	0,62	0,83	0,80	0,66	0,77	0,87	0,70	0,70
	$M_{ev,\infty}$ (µg)	434,9	467,1	431,6	2813,7	2498,3	7879,0	7070,9	6712,3	360,3	390,5
	$M_{ev,\infty} / M_w$	0,82	0,86	0,77	1,00	1,00	1,02	0,99	1,00	0,80	0,81
	$\sigma / M_{ev,\infty}$	0,0558	0,0225	0,0172	0,0056	0,0060	0,0145	0,0093	0,0071	0,0138	0,0145
	ε_r (%)	18,3	13,7	23,1	0,3	0,5	1,7	0,7	0,2	19,6	18,7
	ε_a (µg)	43,7	33,5	45,1	46,1	47,1	48,1	49,1	50,1	51,1	52,1
	$M_a(t_1)$	213,0	169,8	166,1	490,6	491,1	2678,6	1597,9	850,1	109,5	115,3
	$k / (v \cdot c_{sat})$	0,0046	0,0052	0,0042	0,0020	0,0014	0,0004	0,0006	0,0011	0,0074	0,0074

Annexe F

Résultats détaillés des observations de gouttes sur fibres

Filtre	Composé	v (m.s ⁻¹)	T (°C)	d_f (μm)	$d_{g,0}$ (μm)	$d_{g,f}$ (μm)	V_0 (μm ³)	\dot{v}_g (μm ³ .s ⁻¹)
A	C ₁₆	0,0486	25	1	11,9	5,1	1017,4	2,79
				1,7	5,6	4,6	non linéaire	
				9,2	4,5	483	2,019	
				9,3	6,6	483	2,019	
				2,2	12	9	1070,8	3,177
				11	6,3	849,9	1,694	
				14	8,7	1702,2	3,253	
				14,5	8	1835,6	2,452	
				15,4	6,8	2286,9	3,927	
				0,0187	25	2,5	9,8	4,1
C ₁₆	0,0486	25	2,5	16,4	4,5	2562,1	2,346	
			0,6	7,2	3,6	non linéaire		
			0,8	7,3	3,4	223,7	1,117	
			3,1	9,9	6,6	546,7	3,166	
			11,7	6,3	1060,3	4,24		
			1,5	9,6	3,1	518,9	5,118	
			0,7	7,4	2,2	170,1	1,243	
			0,7	7,7	5,5	258,2	2,318	
			1,3	7,6	3	253,6	2,463	
			1,3	10,6	2,5	700,8	6,081	
C ₁₄	0,0187	25,3	1,3	14,6	2,9	1808,9	10,64	
			1,4	10	3,2	570,4	5,354	
			1,5	7,7	2,8	276,3	2,526	
			1,6	8,3	3,8	323,5	2,13	
			1,7	9,5	4	360,25	3,7	
			1,8	13,6	3,6	1533	5,717	
			0,8	5,6	2,3	105	1,865	
			24,2	6,1	131,7	4,419		
			1,6	15,8	3,3	2224	19,21	
			W	0,0435	24,5	1	5,6	2,8
1,3	7,4	4,2				233,8	7,486	
8	3,4	309,7				6,699		
1,4	8,7	2,5				397,3	4,979	
1,5	10,1	2,9				575,1	8,38	
1,5	10,5	4,1				727,3	16,83	
1,7	10,5	3,3				675,8	9,382	
1,8	10,8	4,2				758,3	15,81	
2,2	9,6	4,5				611,6	13,21	
25,5	2,1	10,7				4,3	non linéaire	
C ₁₂	0,0187	25,7	0,9	11,2	2,4	790,93	26,4	
			1,9	9	3,4	438,75	27,81	
			2,1	8,2	5,7	303,5	3,485	
			2,2	9	4,8	433,2	7,817	
			0,5	6,8	2,3	190,2	1,53	
n-Octanol	0,0097	22,5	9,8	2	508,3	4,009		
			5,2	2	76,7	2,734		
			1,7	7,4	3,9	222	4,913	
			9	2,4	222	6,784		
			1,9	8,4	3,6	328,6	5,153	

avec $d_{g,0}$ le diamètre initial de la goutte ondoïde et $d_{g,f}$ le diamètre de la goutte à l'arrêt du suivi pour cause d'un manque de netteté de l'image analysée.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Anne PERWUELZ, Professeur, ENSAIT, Roubaix

Monsieur Alain BERNIS, Professeur, Université de Savoie, Poytech'Savoie, Le Bourget du Lac

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur SUTTER Benjamin

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Etude de l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils collectés sur médias fibreux"

en vue de l'obtention du titre de :

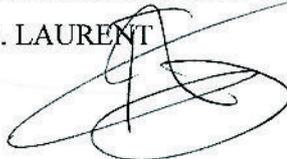
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 21 octobre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Résumé

Etude de l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils collectés sur médias fibreux.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des connaissances liées à l'évaporation d'aérosols liquides semi-volatils collectés sur des filtres à fibres. Le phénomène d'évaporation d'aérosols collectés sur médias fibreux induit des problèmes de sécurité avec notamment une surexposition des salariés aux vapeurs, à l'aval des systèmes généraux de filtration de l'air. De plus, lors des contrôles des concentrations atmosphériques des aérosols, l'évaporation induit une sous-estimation de la phase particulaire de l'aérosol prélevé qui est problématique en termes de prévention de l'exposition.

L'objectif de ces travaux a donc été de produire de nombreux résultats expérimentaux afin, d'une part, de compléter les rares présents dans la littérature et, d'autre part, d'améliorer les modèles théoriques développés précédemment.

Deux approches expérimentales ont été menées afin d'identifier le processus d'évaporation d'un aérosol collecté. La première, nommée approche globale, permet de suivre l'évaporation de l'aérosol par la quantification des vapeurs à l'aval du filtre, au cours du temps. La seconde, nommée approche microscopique, étudie l'évaporation de gouttes collectées sur les fibres d'une fibre à l'échelle microscopique.

Les deux approches réalisées lors de ces travaux s'accordent sur le fait que l'évaporation d'un aérosol liquide semi-volatile ne peut être modélisée par les modèles proposés par la littérature. Des hypothèses ont été avancées afin d'expliquer la divergence de cinétique d'évaporation entre la théorie et les expérimentations.

Mots clés : aérosol, liquide, semi-volatile, filtration, filtre à fibre, évaporation.

Abstract

Study of semi-volatile liquid aerosol evaporation collected on fibrous media.

This study falls within the scope of improving knowledge concerning evaporation of semi-volatile liquid aerosols collected on fibrous filters. Under these conditions, the aerosol evaporation phenomenon causes problems of safety, in particular over-exposure of employees to vapours downstream of general air filtering systems. Furthermore, when controlling aerosol atmospheric concentrations, evaporation results in under-estimation of the sampled aerosol particle phase and this is clearly problematic in exposure prevention terms.

The aim of this work was therefore to record a large number of experimental data, both to make up for their scarcity in the literature and to improve previously developed theoretical models.

Two experimental approaches were implemented to identify the evaporation process for a collected aerosol. The first, termed the global approach, allowed us to monitor aerosol evaporation by measuring vapour quantity downstream of the filter with respect to time. The second, microscopic approach, considers evaporation of droplets collected on the filter fibres on a microscopic scale.

The two approaches implemented during this research lead to agreement on the fact that evaporation of a liquid semi-volatile aerosol cannot be satisfactorily represented by the theoretical models proposed in the literature. Hypotheses are advanced to explain the divergence in evaporation kinetics between theoretical and experimental work.

Keywords: aerosol, liquid, semi-volatile, filtration, fibrous filter, evaporation.
