



**HAL**  
open science

# Étude des phénomènes de sorption de l'eau sur des aérosols solides émis lors d'un incendie : identification des paramètres physico-chimiques d'influence

Laura Lintis

► **To cite this version:**

Laura Lintis. Étude des phénomènes de sorption de l'eau sur des aérosols solides émis lors d'un incendie : identification des paramètres physico-chimiques d'influence. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0304 . tel-02130021

**HAL Id: tel-02130021**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02130021>**

Submitted on 2 Sep 2019

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Université de Lorraine  
Ecole doctorale SIMPPÉ : Science et Ingénierie des Molécules, des Produits, des  
Procédés et de l'Énergie

# THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules  
par

Laura LINTIS

---

**Etude des phénomènes de sorption de l'eau sur des  
aérosols solides émis lors d'un incendie :**

Identification des paramètres physico-chimiques  
**d'influence**

---

Soutenance publique le 14 décembre 2018

Composition du jury :

|               |                                  |   |
|---------------|----------------------------------|---|
| Rapporteurs : | M. Sylvain Brohez                | Professeur, Université de Mons                |
|               | M <sup>me</sup> Conchi Ania      | Directeur de Recherche, CEMHTI-CNRS           |
| Examineurs :  | M. Philippe Parent               | Directeur de Recherche, CINaM-CNRS            |
|               | M. Hugues Prétrel                | Chargé de Recherche, IRSN                     |
|               | M. François-Xavier Ouf           | Chargé de Recherche, IRSN                     |
|               |                                  | Co-directeur de thèse                         |
|               | M <sup>me</sup> Cécile Vallières | Professeur, Université de Lorraine            |
|               |                                  | Directeur de thèse                            |
| Invité :      | M <sup>me</sup> Léa Sigot        | Maître de Conférences, Université de Lorraine |



# Remerciements

Je remercie très sincèrement tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse, et d'avoir porté un regard à la fois bienveillant et objectif sur mon travail. Vous avez lu avec attention et intérêt mon manuscrit, je vous en suis très reconnaissante. J'ai apprécié avoir vos points de vue, selon votre **domaine d'expertise**. **Avoir cette opportunité de discuter avec vous, sur le plan scientifique et de manière constructive, au sujet des différents résultats de ma thèse a été pour moi très gratifiant.** Plus particulièrement, je vous remercie, Madame Conchi Ania et Monsieur Sylvain Brohez, **d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que Monsieur Hugues Prétrel d'avoir présidé le jury pendant ma soutenance de thèse.**

Je tiens tout naturellement à remercier très chaleureusement ma directrice de thèse Cécile Vallières et mon co-directeur de thèse François-Xavier Ouf. **J'ai eu cette chance de vous avoir comme encadrants : vous m'avez fait confiance quant à ce projet de thèse, m'avez encadrée tout au long de ces trois années, avez fait en sorte que tout se déroule pour le mieux, et m'avez soutenue pendant les moments de doutes, auxquels tout doctorant et chercheur fait face tôt ou tard.** Cécile, je te remercie **beaucoup pour ton aide, ta disponibilité et ton expertise dans le domaine de l'adsorption. Ton point de vue sur les différentes problématiques de ma thèse m'ont permis d'avancer dans ma réflexion et dans l'interprétation de mes résultats.** François-Xavier (ou FX), je te remercie **énormément pour ton encadrement exemplaire et sans faille, ainsi que de m'avoir soutenue et supportée au quotidien. Ta rigueur, ta passion pour la science, ta disponibilité et ton ouverture d'esprit sont tout autant de qualités qui m'ont permis d'apprendre beaucoup sur les plans scientifique, professionnel et humain.** Depuis le début de la thèse, en passant par la rédaction, **jusqu'à la fin de la soutenance, tu as fait preuve de réactivité et de patience, tu as su m'inculquer les notions et compétences que doit avoir un jeune chercheur prêt « à prendre son envol ».** Merci.

Mes sincères remerciements à l'IRSN qui a financé ma thèse, notamment à Monsieur Jean-Claude Laborde et Laurent Bouilloux de m'avoir accueillie au sein du service SCA, ainsi qu'à Monsieur François Gensdarmes qui m'a permis d'effectuer mes travaux de thèse dans les meilleures conditions possibles au sein du laboratoire LPMA. Je remercie le laboratoire LRGP qui a également contribué au bon déroulement de ma thèse.

Je tiens à remercier également les membres du laboratoire LEF de l'IRSN Cadarache, avec qui j'ai eu l'occasion d'effectuer différents essais et qui m'ont permis d'avoir des résultats très intéressants pour ma thèse. Merci à Philippe Parent et Carine Laffon du laboratoire CINaM, à Michel Maillé du laboratoire LISA, ainsi qu'à Thomas Gelain du laboratoire LEMAC, qui m'ont permis d'obtenir des résultats essentiels à l'interprétation de mes résultats. Je remercie Jérôme Yon et Alexis Copalle du laboratoire du laboratoire CORIA ainsi que Daniel Ferry du laboratoire CINaM **d'avoir porté un regard constructif quant à l'avancée de ma thèse.**

A tous mes collègues de l'IRSN avec qui j'ai pu partager des très bons moments au quotidien au sein du laboratoire LPMA, je les remercie chaleureusement. J'ai beaucoup apprécié vous côtoyer, discuter et me détendre avec vous au cours de la traditionnelle pause-café. Chacun à sa manière contribue à la très bonne ambiance et au bon déroulement des activités et projets du LPMA. Vous **m'avez permis de passer de manière beaucoup plus agréable mes trois années de thèse.** Je tiens particulièrement à remercier Sylvain B., Déborah, Mouheb, Carina, Matheus, Julie, Jean-Michel, Nathalie, Jean-Christophe, Lauriane R., Grégoire, Nicolas F., Stéphane, Hortense, Audrey, Samuel, Anne-Laure, Bernadette, François S., Benoît M., Mickaël, Céline, Sylvain F., Laure, Mélanie, Caroline, Mamadou, Benoît S., Soleiman, Pascal, Nadia, Victor, Amandine, Maud, Nicolas L. ainsi que tous les autres membres du service SCA. Un grand merci à Geneviève Gomes et Catherine Roger pour votre aide et votre gentillesse, vous m'avez énormément facilité les démarches administratives. Je remercie évidemment tous mes collègues doctorants de l'IRSN que j'ai côtoyés au cours de ma thèse :

Salima, Youssef, Amel, Gwenaël, Benjamin, Alexis, Jonathan, Lina et Hantao. Pour ceux qui ont commencé, ceux qui sont en plein dans leur thèse et ceux qui arrivent à la fin, je vous souhaite bon courage, et pour tous, le meilleur pour la suite.

A tous mes amis de longue date, de la prépa, de l'ENSIC, la plupart éparpillés dans la France et le monde, je vous remercie de m'avoir soutenue pendant ces trois années !

Merci à toi, Baptiste, d'être à mes côtés et de m'avoir soutenue, pendant cette dernière ligne droite. Je suis très heureuse de te connaître.

Enfin, j'adresse toute ma gratitude et ma reconnaissance à ma famille, qui a été depuis toujours mon plus grand soutien, le « pilier » solide dans les meilleurs moments comme les plus difficiles. Ma chère sœur jumelle Andréa, et mon grand-frère Alexandre ; vous m'avez chacun aidée et rassurée à votre manière, je vous remercie d'être présents et de faire partie de ma vie. Pierre et Sarah, je vous remercie également pour votre gentillesse et votre soutien, aux côtés de notre fratrie. Ma chère mère, Michaela, et mon père, Adrian, je vous remercie du fond du cœur de toujours croire en moi, d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir permis de mener à bien mes projets jusque maintenant, d'avoir fait en sorte que je ne manque de rien, de m'avoir inculqué ces valeurs qui m'ont permis d'arriver où je suis. Vous êtes ma plus grande fierté. Ma chère grand-mère, Nini, je te remercie d'avoir pu être présente à ma soutenance, et de croire en nous, tes petits-enfants.

Pour finir, j'aimerais dédier ce manuscrit à mon grand-père, ingénieur-chercheur, Mihai. A ta manière, tu m'as aussi beaucoup aidée et inspirée, tu as toute ma gratitude et mon admiration.

## INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE DE L'ETUDE

Une installation nucléaire de base consiste en une structure où l'activité des radionucléides est importante. Différents seuils de radioactivité sont définis selon le rôle de la structure (réacteur nucléaire, installations du cycle du combustible, installations de stockage et d'entreposage), ceci afin de déterminer s'il s'agit bien d'une installation nucléaire de base<sup>1</sup>. Une telle installation, que l'on appellera par la suite INB, est dotée d'un système de ventilation, permettant d'assurer un renouvellement constant de l'air dans les différents locaux. La Figure A.1-1 présente un aperçu général d'un système type de ventilation rencontré dans une INB. En fonctionnement normal d'une INB, ces locaux sont en dépression ; des conduits d'extraction permettent de transporter l'air issu des différents locaux d'une INB vers l'extérieur (n°7 et n°9 dans la Figure A.1-1). Durant cette extraction, l'air passe par plusieurs niveaux de filtration (n°8 et n°10 dans la Figure A.1-1) au travers de filtres dits à très haute efficacité, dont la surface développée par le médium filtrant plissé est très importante. Certaines activités menées dans les INB, telles que des travaux par points chauds ou des stockages de matériaux, peuvent donner lieu à un départ d'incendie. En effet, la présence d'éléments sous tension (armoires électriques, câbles électriques ; cf. n°3 et n°2 dans la Figure A.1-1 respectivement) et de matériaux spéciaux, tels que des solvants organiques (solvants de retraits de déchets nucléaires TBP/TPH, huile hydraulique ; cf. n°4 dans la Figure A.1-1) ou des polymères, peut conduire à un départ d'un feu dû à un apport d'énergie *via* une étincelle ou un échauffement de composants électriques.

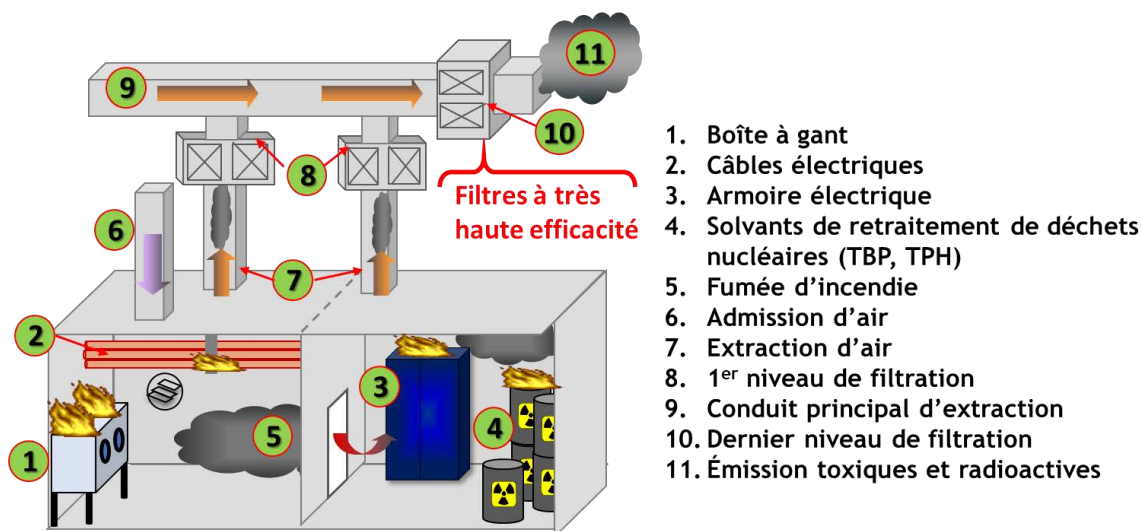


Figure A.1-1 : Schéma d'une INB et son réseau de filtration dans le cas d'un incendie

L'Autorité de Sûreté Nucléaire reporte en moyenne un départ de feu tous les deux ans, ces derniers n'entraînant, dans la majeure partie des cas, pas de conséquences graves (Blot, 2000). Néanmoins, certains départs de feux ont conduit à des incendies importants, le plus récent à ce jour ayant été celui dans un atelier de confinement d'effluents de faible activité à Tokai-Mura au Japon, le 11 mars 1997. Durant cet incendie, les ventilateurs d'extraction d'air se sont arrêtés à la suite du colmatage des filtres par les fumées. Quelques heures plus tard, le mélange de gaz inflammable, issu

<sup>1</sup> Pour plus de précisions, se référer à la définition légale d'une INB reportée dans l'article L593-2 du code de l'environnement.

de composants chauffés, a provoqué une explosion, soulignant le couplage existant entre ventilation et incendie/explosion.

Ainsi, lors d'un incendie dans une INB, les filtres à très haute efficacité, que l'on appellera par la suite filtres THE, sont colmatés par les produits de la combustion, notamment les particules carbonées nommées suies. Les caissons de filtration, composés de plusieurs filtres THE en série (cf. Figure A.1-2), permettent d'évacuer un air propre, dénué de contaminant, à l'extérieur de l'installation. Les conditions de températures au niveau de ces filtres sont très variables selon l'évolution du foyer de combustion. A la fin du réseau de ventilation, où sont situés les filtres THE du dernier niveau de filtration (cf. Figure A.1-1), les températures restent modérées et proches de la température ambiante. Par ailleurs, l'humidité est amenée à augmenter par la production d'eau pendant la combustion ainsi que l'apport externe d'eau *via* notamment les sprinklers. La pression dans l'INB et dans le réseau de ventilation peut fortement augmenter jusqu'à endommager les filtres du premier niveau de filtration et, dans le pire des cas, conduire à la rupture des filtres THE du dernier niveau de filtration.

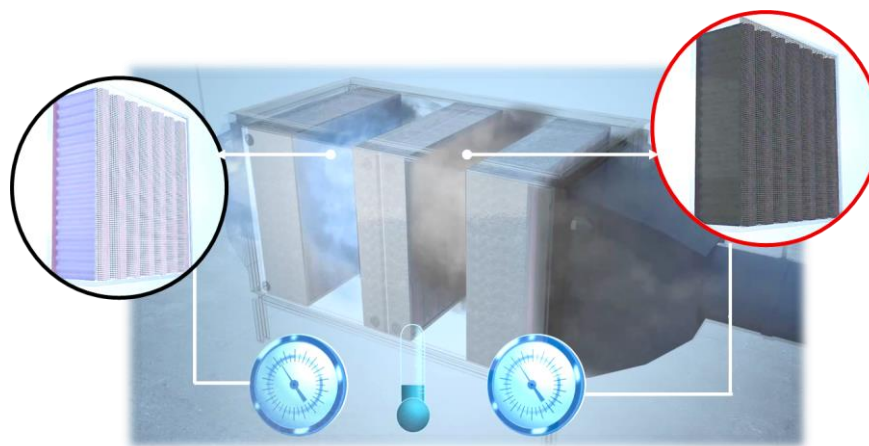


Figure A.1-2 : Illustration du phénomène de colmatage au niveau du filtre droit en amont du caisson de filtres THE, à gauche en aval du caisson se trouve le filtre THE non colmaté (capture d'écran d'une vidéo pédagogique de l'ASN)<sup>2</sup>

Afin d'éviter ce scénario et de mieux prédire la perte de charge occasionnée par le dépôt de suies (ou « gâteau de suies »), l'Institut de Radioprotection et de Sûreté (IRSN) développe depuis plusieurs années des modèles de colmatage basés sur l'expérience et la théorie. Mocho et Ouf (2011) ont notamment établi un modèle empirique à partir d'essais de feux issus de la combustion d'éléments complexes typiquement rencontrés dans les INB. Ce modèle empirique prend en compte la perte de charge occasionnée par le gâteau et le filtre THE du même type que ceux utilisés dans les INB. Les expériences ont montré que le taux de condensat au niveau du gâteau de suies était significatif et avait un impact notable sur la perte de charge des filtres colmatés. Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte de manière claire l'influence de l'humidité, qui est susceptible d'interagir avec le dépôt de suies et conduire à la condensation de l'eau. Par ailleurs, le modèle phénoménologique établi par Thomas et al. (2014), développé pour un dépôt isolé de particules de suies sèches, dont la structure est similaire à celle des suies, ne prend pas en compte la géométrie spécifique du filtre plissé conférant au gâteau réel de suies une structure particulière. Bourrous et al. (2016) ont quant à eux développé un modèle phénoménologique de colmatage prenant en compte la perte de charge

<sup>2</sup> Maîtriser un incendie dans une installation nucléaire (2013), ASN ; <https://www.youtube.com/watch?v=Mh28yX-HGdw>



occasionnée par un gâteau de suies sèches ainsi que par le filtre plan sur lequel elles sont déposées, ce filtre étant composé du même médium filtrant que celui des filtres industriels THE plissés. Malgré le fait que les deux modèles cités précédemment ne prennent pas en compte la présence de liquide condensé, ils ont permis de mettre en évidence l'influence des structures des particules et du filtre plissé ainsi que de la porosité du dépôt de suies sur la perte de charge. Pour conclure, à ce jour, aucun modèle de colmatage ne prend en compte de manière prédictive l'influence de la présence d'une phase liquide, issue de la condensation de vapeurs, dans le gâteau composé de particules de suies. Il convient donc de comprendre davantage les phénomènes en amont du phénomène de condensation.

La présente étude a ainsi pour objectif d'apporter de nouvelles connaissances et données expérimentales concernant les phénomènes qui précèdent la condensation capillaire de l'eau au niveau du gâteau, c'est-à-dire l'adsorption de l'eau sur les suies. En effet, comme cela a été expliqué précédemment, la vapeur d'eau provenant des produits de combustion ainsi que de sources externes comme les sprinklers constitue une des principales vapeurs retrouvées au niveau du gâteau de suies.

Afin de répondre à cette problématique, l'étude s'est portée sur l'acquisition de données de sorption de l'eau sur des suies représentatives d'un incendie dans une installation industrielle représentative des INB. Un travail sur la production de suies, à partir d'essais de feux, a donc tout d'abord été mené et est présenté dans la partie A de ce mémoire. Les effets des conditions d'incendie sur les propriétés du feu et les propriétés physicochimiques des aérosols de combustion ont été étudiés. Ces conditions d'incendie correspondent à l'échelle du feu, la nature du combustible ainsi que la concentration en dioxygène du gaz comburant, qui alimente le foyer de combustion. Cette étude paramétrique a pour objectif de mieux comprendre l'impact des phénomènes complexes d'un incendie sur les propriétés des suies obtenues mais aussi de produire des échantillons représentatifs des suies d'incendie qui sont caractérisées, en termes de sorption de l'eau, dans la partie B.

Dans un second temps, l'étude a donc consisté en l'obtention de données de sorption d'eau, ceci grâce à l'élaboration des isothermes de sorption.

Enfin, dans la partie C du mémoire, l'objectif consiste à interpréter les données de sorption en fonction des propriétés physicochimiques des suies, ceci permettra d'identifier les propriétés physicochimiques ayant une influence sur le phénomène de sorption de l'eau. Par ailleurs, cette partie C vise également à proposer un modèle de sorption adapté aux cas des suies et pouvant éventuellement être implémenté, à moyen terme, dans un modèle de colmatage.

L'objectif au-delà de cette étude est, à plus long terme, d'intégrer de nouveaux paramètres d'influence dans le modèle de colmatage actuellement implémenté dans le code de calcul SYLVIA (Système de Logiciels pour l'étude de la Ventilation, de l'Incendie et de l'Aérocontamination) de l'IRSN. La présente étude est la première à traiter du sujet de la sorption de l'eau sur des suies réalistes d'incendie. De ce fait, elle permettra de constituer une base de données de l'IRSN et de répondre à plusieurs questionnements concernant le phénomène de sorption de l'eau sur les suies en fonction des conditions d'incendie. Au-delà du contexte présenté précédemment et dans lequel s'inscrit ce mémoire, les résultats et conclusions issus de cette présente étude contribuent à des thématiques plus générales et des applications concrètes. A titre d'exemples, peuvent être cités les travaux sur les filtres Diesel, la décontamination des parois de locaux après un incendie, l'assainissement de locaux en zone urbaine ainsi que les études sur les effets de la pollution aux particules fines sur l'Homme et l'atmosphère.

## TABLE GENERALE DES MATIERES

|   |         |
|---|---------|
| PARTIE A. PRODUCTION <b>DE SUIES ET D'AEROSOLS</b> DE COMBUSTION .....                          | 1       |
| <b>A.1</b> Introduction .....   | 1       |
| <b>A.2 Etat de l'art</b> .....  | 1       |
| <b>A.3</b> Démarche expérimentale .....   | 36      |
| <b>A.4</b> Propriétés du feu et des aérosols produits à échelle analytique .....                | 49      |
| <b>A.5</b> Détermination des paramètres physico-chimiques des suies .....                       | 61      |
| <b>A.6</b> Conclusion et discussion .....   | 73      |
| A.6.1 Suies produites aux échelles analytique et pilote : « suies analytiques » .....           | 73      |
| A.6.2 Suies produites à grande échelle dans DIVA et SATURNE : « <b>suies d'incendie</b> » ..... | 77      |
| <br>PARTIE B. <b>SORPTION DE L'EAU SUR LES SUIES</b> .....                                      | <br>78  |
| <b>B.1</b> Introduction .....   | 78      |
| <b>B.2 Etat de l'art</b> .....  | 78      |
| <b>B.3</b> Démarche expérimentale .....   | 130     |
| <b>B.4</b> Résultats expérimentaux .....  | 141     |
| B.4.1 Noirs de carbone .....  | 142     |
| B.4.2 Suies obtenues à échelle analytique .....   | 143     |
| B.4.3 Suies obtenues à grandes échelles .....   | 148     |
| B.4.4 Conclusion .....  | 152     |
| <br>PARTIE C. ANALYSES ET INTERPRETATION DES RESULTATS .....                                    | <br>154 |
| <b>C.1</b> Introduction .....   | 154     |
| <b>C.2 Discussion et identification des paramètres d'influence</b> .....                        | 154     |
| <b>C.3</b> Modélisation .....   | 168     |
| C.3.1 Suies analytiques : isothermes de type V .....  | 169     |
| C.3.2 Suies réelles : isothermes de type II .....   | 178     |
| <br>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE <b>L'ETUDE</b> .....                                 | <br>192 |

## PARTIE A

## Table des matières

|  |    |
|--|----|
| PARTIE A. PRODUCTION DE SUIES <b>ET D'AEROSOLS DE COMBUSTION</b> .....   | 1  |
| <b>A.1</b> Introduction .....  | 1  |
| <b>A.2 Etat de l'art sur la production et les propriétés des suies émises pendant un d'incendie</b> ..                             | 1  |
| A.2.1 L'incendie dans les installations nucléaires de base .....   | 1  |
| <b>A.2.1.1</b> Evolution du foyer de combustion.....   | 1  |
| <b>A.2.1.2</b> Matériaux inflammables dans les INB.....  | 2  |
| <b>A.2.1.3 Paramètres d'incendie</b> .....   | 3  |
| A.2.1.3.1 Réaction de combustion, types de flamme, richesse et ventilation .....   | 3  |
| <b>A.2.1.3.2</b> Prise en compte de la richesse selon l'échelle des essais de feux.....  | 5  |
| <b>A.2.1.4</b> Propriétés du feu.....  | 6  |
| A.2.1.4.1 Débit de combustion .....  | 6  |
| <b>A.2.1.4.2</b> Facteur d'émission.....   | 6  |
| A.2.1.4.3 La fumée.....  | 7  |
| A.2.2 Formation des suies .....  | 7  |
| <b>A.2.2.1</b> Processus de formation des suies.....   | 9  |
| <b>A.2.2.2</b> Caractéristiques des suies en phase aérosol .....   | 10 |
| A.2.3 Propriétés physico-chimiques des suies.....  | 13 |
| <b>A.2.3.1</b> Techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans le cas des suies .....                                       | 13 |
| <b>A.2.3.2</b> Microstructure et propriétés de surface des suies .....   | 13 |
| <b>A.2.3.3</b> Composition chimique de surface .....   | 14 |
| <b>A.2.3.4</b> Morphologie et composition de la matière constituant les suies .....  | 15 |
| A.2.3.4.1 Morphologie générale .....   | 15 |
| A.2.3.4.2 Diamètre des particules primaires.....   | 17 |
| A.2.3.4.3 Taux de recouvrement .....   | 17 |
| A.2.3.4.4 Surface spécifique .....   | 18 |
| A.2.3.4.5 Composition élémentaire de la matière et de la surface des suies .....   | 19 |
| A.2.3.4.6 Proportion en carbone organique et carbone total : ratio CO/CT .....   | 20 |
| A.2.4 <b>Influence des paramètres d'incendie sur les propriétés du feu et des suies</b> .....                                      | 21 |
| <b>A.2.4.1</b> Introduction .....  | 21 |
| <b>A.2.4.2</b> Effet de la nature du combustible .....   | 21 |
| A.2.4.2.1 Sur les propriétés du feu .....  | 21 |
| A.2.4.2.2 Sur les propriétés des suies .....   | 23 |
| <b>A.2.4.3</b> Effet de la richesse .....  | 23 |
| A.2.4.3.1 Sur les propriétés du feu .....  | 23 |
| A.2.4.3.2 Sur les propriétés des suies .....   | 25 |
| <b>A.2.4.4</b> Effet de l'échelle.....   | 27 |
| A.2.4.4.1 Sur les propriétés du feu .....  | 27 |
| A.2.4.4.2 Sur les propriétés des suies .....   | 28 |
| <b>A.2.4.5</b> Conclusion .....  | 29 |
| A.2.5 <b>Impact de la production de suies en présence d'eau en cas d'incendie dans une</b><br>installation nucléaire de base ..... | 30 |
| <b>A.2.5.1</b> Caractéristiques des suies en phase déposée sous forme de gâteau.....   | 31 |
| <b>A.2.5.2</b> Influence de l'humidité sur la structure d'un dépôt nanostructuré et sa perte de charge<br>.....                    | 33 |
| <b>A.2.5.2.1</b> Effet de la structure d'un dépôt sec sur la perte de charge .....   | 33 |
| <b>A.2.5.2.2</b> Effet de l'humidité sur la perte de charge .....  | 33 |
| <b>A.2.5.2.3</b> Effet de l'humidité sur la structure du dépôt .....   | 34 |
| A.2.5.2.4 Limites des modèles actuels de perte de charge.....  | 35 |
| <b>A.3</b> Démarche expérimentale.....   | 36 |
| A.3.1 Essais à différentes échelles.....   | 36 |
| <b>A.3.1.1</b> Installation à petite échelle : PARIS .....   | 37 |

|                                  |   |        |
|----------------------------------|---|--------|
| <b>A.3.1.2</b>                   | Installation à échelle pilote : CADUCEE .....   | 38     |
| <b>A.3.1.3</b>                   | Installations à grande échelle.....   | 39     |
| <b>A.3.1.4</b>                   | Récapitulatif des essais .....  | 39     |
| <b>A.3.2</b>                     | <b>Caractérisation du banc d'essai PARIS</b> .....  | 40     |
| <b>A.3.2.1</b>                   | Protocole de prélèvement des aérosols .....   | 40     |
| <b>A.3.2.2</b>                   | Teneur en dioxygène dans la chambre de combustion .....   | 42     |
| <b>A.3.2.3</b>                   | <b>Aéroulque dans la conduite d'extraction</b> : traçage gazeux .....   | 43     |
| A.3.2.3.1                        | Homogénéité dans la colonne .....   | 44     |
| A.3.2.3.2                        | Préleveur TISCH .....   | 44     |
| <b>A.3.2.4</b>                   | <b>Transport des particules dans l'installation jusqu'aux appareils métrologiques</b> .....                               | 45     |
| A.3.2.4.1                        | Fraction pénétrante (prélèvements sur filtre et mesures SMPS avec les particules GFG du Palas) .....                      | 46     |
| A.3.2.4.2                        | Système de dilution.....  | 48     |
| <b>A.4</b>                       | Propriétés du feu et des aérosols produits à échelle analytique .....   | 49     |
| A.4.1                            | Protocole des essais de feu .....   | 49     |
| <b>A.4.1.1</b>                   | <b>Plage de temps choisie pour la détermination des propriétés de l'aérosol de combustion</b> .....                       | 49     |
| <b>A.4.1.2</b>                   | <b>Procédure pour l'enregistrement des données au cours de l'essai de feu</b> .....                                       | 50     |
| A.4.2                            | Débit de combustion .....   | 51     |
| A.4.3                            | Facteurs d'émission .....   | 52     |
| <b>A.4.3.1</b>                   | Principe du calcul .....  | 52     |
| <b>A.4.3.2</b>                   | <b>Facteur d'émission en masse</b> .....  | 53     |
| <b>A.4.3.3</b>                   | <b>Facteur d'émission en nombre</b> .....   | 54     |
| <b>A.4.3.4</b>                   | <b>Rapport des facteurs d'émission en masse et en nombre</b> .....  | 55     |
| A.4.4                            | Surface déposée.....  | 56     |
| A.4.5                            | Distribution en taille des agrégats.....  | 58     |
| <b>A.5</b>                       | Détermination des paramètres physico-chimiques des suies .....  | 61     |
| A.5.1                            | Diamètre des particules primaires.....  | 61     |
| <b>A.5.1.1</b>                   | <b>Effet de la nature du combustible et de l'échelle</b> .....  | 61     |
| <b>A.5.1.2</b>                   | <b>Effet de la concentration en dioxygène</b> .....   | 63     |
| A.5.2                            | Surface spécifique .....  | 65     |
| A.5.3                            | Composition élémentaire, proportions en carbones organique et total, masse volumique .....                                | 67     |
| <b>A.5.3.1</b>                   | <b>Principe des différentes analyses</b> .....  | 67     |
| A.5.3.1.1                        | Analyses de la composition élémentaire et chimique de surface .....   | 67     |
| A.5.3.1.2                        | Analyse de la composition élémentaire de la matière constituant les suies .....   | 68     |
| A.5.3.1.3                        | Analyses des proportions en carbones organiques et élémentaires .....   | 68     |
| A.5.3.1.4                        | Analyses de la masse volumique de la matière constituant les suies.....   | 70     |
| <b>A.5.3.2</b>                   | <b>Résultats et interprétations des analyses</b> .....  | 70     |
| A.5.3.2.1                        | Suies produites à grande échelle : effet de la nature du combustible .....  | 70     |
| A.5.3.2.2                        | Suies analytiques : effet de la concentration en dioxygène .....  | 72     |
| <b>A.6</b>                       | Conclusion et discussion .....  | 73     |
| A.6.1                            | Suies produites aux échelles analytique et pilote : « suies analytiques » .....   | 73     |
| A.6.2                            | Suies produites à grande échelle dans DIVA et SATURNE : « <b>suies d'incendie</b> » .....                                 | 77     |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... |   | A-I    |
| ANNEXES DE LA PARTIE A .....     |   | A-VI   |
| Annexe A1.                       | <b>Récapitulatif des différentes techniques utilisées pour l'analyse des propriétés physico-chimiques des suies</b> ..... | A-VI   |
| Annexe A2.                       | Calculs des incertitudes.....   | A-VIII |
| Annexe A3.                       | Distributions des diamètres des particules primaires.....   | A-XI   |
| Annexe A4.                       | Propriétés physico-chimiques des suies .....  | A-XII  |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| Tableau A.2-1 : liste des différents éléments inflammables dans une INB (Ouf et al., 2014) .....   | 3  |
| Tableau A.2-2 : Récapitulatif des différences entre les particules carbonées .....   | 8  |
| Tableau A.2-3 : Récapitulatif de différentes grandeurs relatives à la géométrie des aérosols couramment utilisées .....  | 12 |
| Tableau A.2-4 : <b>Les différents types de suies issues d'un incendie</b> .....  | 16 |
| Tableau A.2-5 : Valeurs des diamètres des particules primaires pour différentes suies (Maugendre, 2009) .....  | 17 |
| Tableau A.2-6 : Valeurs des diamètres des particules primaires et des surfaces spécifiques pour différentes suies et noirs de carbone déterminées selon les analyses MET et BET respectivement ..... | 19 |
| Tableau A.2-7 : Composition élémentaire de noirs de carbone et de suies.....   | 20 |
| Tableau A.2-8 : <b>Récapitulatif de l'influence des différents paramètres d'incendie sur les propriétés du feu et des suies</b> .....  | 30 |
| Tableau A.2-9 : Principales corrélations reliant le nombre de coordination et la porosité (Ribeyre, 2015) .....  | 32 |
| Tableau A.2-10 : Récapitulatif des paramètres relatifs aux particules et intervenant dans les modèles de colmatage de nanoparticules sur des filtres THE.....  | 35 |
| Tableau A.3-1 : <b>Tableau résumant l'ensemble des essais de feu d'où sont issus les</b> échantillons étudiés .....  | 40 |
| Tableau A.4-1: Débits utilisés lors des essais.....  | 50 |
| Tableau A.4-2 : <b>Etape précédant l'allumage du combustible</b> .....   | 50 |
| Tableau A.6-1 : Evolution des différentes propriétés des aérosols de combustion et des propriétés physicochimiques des suies en fonction de O <sub>2</sub> et de la nature du combustible.....       | 75 |
| Tableau A.6-2 : Evolution des paramètres physicochimiques des suies obtenues à grande échelle ainsi que des deux noirs de carbone étudiées .....   | 77 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure A.1-1 : <b>Schéma d'une INB et son réseau de filtration dans le cas d'un incendie</b> .....  | a  |
| Figure A.1-2 : Illustration du phénomène de colmatage au niveau du filtre droit en amont du caisson de filtres THE, à gauche en aval du caisson se trouve le filtre THE non colmaté (capture d'écran d'une vidéo pédagogique de l'ASN) .....  | b  |
| Figure A.2-1 : <b>Graphique représentant le profil de température moyenne d'un foyer de combustion pendant l'évolution d'un feu dans un espace confiné (Quintiere, 2006)</b> .....  | 2  |
| Figure A.2-2 : <b>Formation des particules primaires à partir d'un mélange combustible-comburant (Richter &amp; Howard, 2000) d'après les travaux de Bockhorn (Bockhorn, 1994).</b> .....   | 9  |
| Figure A.2-3 : <b>Illustration de la morphologie fractale d'agrégats de nanoparticules formés par le mécanisme DLCA (« Diffusion Limited Cluster Aggregation ») (Ouf et al., 2011).</b> .....   | 11 |
| Figure A.2-4 : <b>Représentation des différents diamètres équivalents dans le cas d'un agrégat de suies, synthèse des différents diamètres intervenant dans la caractérisation d'un agrégat de suie (Ouf, 2008)</b> .....   | 12 |
| Figure A.2-5 : <b>Schématisation des cristallites considérées comme l'unité de base des couches de la matière constituante des suies (Heywood, 1988)</b> .....  | 14 |
| Figure A.2-6 : Différentes représentations des noirs de carbone (Donnet, 1994) .....  | 14 |
| Figure A.2-7 : Représentation des groupes les plus couramment retrouvés à la surface des suies et des noirs de carbone (Ferraro et al., 2016) (i), structures possibles des groupes oxygénés présents à la surface des particules carbonées (Boehm, 1994) .....   | 15 |
| Figure A.2-8 : <b>Schémas d'une particule de noir de carbone (Long et al., 2013) et d'un aérosol de combustion transporté dans l'atmosphère (gangue organique et sulfate en bleu) (Adachi et al., 2010)</b> .....   | 16 |
| Figure A.2-9 : <b>Schématisation d'un agglomérat d'alumine <math>Al_2O_3</math> (i-a) et d'un agrégat d'oxyde de zirconium <math>ZrO_2</math> (i-b) (Bau, 2008), représentations des paramètres intervenant dans la définition du taux de recouvrement (ii) (Bescond et al., 2014)</b> .....                      | 18 |
| Figure A.2-10 : <b>Diagramme résumant l'impact des paramètres du feu sur les propriétés du feu</b> .....  | 21 |
| Figure A.2-11 : Fraction en particules dans la fumée en fonction de la teneur en atomes d'hydrogène dans le combustible considéré (Tewarson, 2008) .....  | 22 |
| Figure A.2-12 : Evolution du ratio CO/CT des suies en fonction du ratio H/C du combustible d'origine, les suies ayant été produites à une concentration en oxygène de 21% (Ouf et al., 2015) .....  | 23 |
| Figure A.2-13 : <b>Evolution du débit de combustion de diesel, d'heptane et de PMMA en fonction de la concentration en dioxygène (Peatross &amp; Beyler, 1997)</b> .....  | 24 |
| Figure A.2-14 : <b>Evolution du facteur d'émission adimensionné de suies pour différents combustibles en fonction de la concentration en dioxygène (Ouf et al., 2015)</b> .....   | 25 |
| Figure A.2-15 : <b>Récapitulatif des données disponibles dans la littérature pour l'évolution du facteur d'émission en fonction de la richesse globale</b> .....  | 25 |
| Figure A.2-16 : (i) Distribution en nombre des particules primaires en fonction de la configuration (ouverte pour SATURNE, fermée pour DIVA) du foyer de combustion (Ouf, 2016), (ii) évolution du diamètre des particules primaires de suies en fonction du facteur d'émission massique (Ouf et al., 2015) ..... | 26 |
| Figure A.2-17 : Quantités de composés volatilisés à 300°C (i) et tension de surface des suies (ii) en fonction de la richesse de la flamme exprimée par le rapport combustible/air (Han et al., 2012) .....   | 27 |
| Figure A.2-18 : Evolution de la production de suies en fonction du diamètre du combustible (Koseki & Mulholland, 1991) .....  | 27 |
| Figure A.2-19 : <b>(i) Clichés MET des particules de fumée récupérées de feux d'une nappe de 1 mètre de diamètre (gauche) et de 2,7mx2,7m de section (droite), (ii) distribution en volume des particules issues des fumées de feux de différentes échelles (Koseki &amp; Mulholland, 1991)</b> .....             | 28 |
| Figure A.2-20 : Schématisation du dépôt de suies avec la présence de vides interstitiels formés par l'espace inter-agrégat et intra-agrégat .....   | 31 |
| Figure A.2-21 : Graphique représentant le nombre de coordinance en fonction de la porosité .....  | 32 |
| Figure A.2-22 : Evolution du facteur de correction $F_c$ en fonction du coefficient de recouvrement des particules primaires des agrégats constituant le gâteau de nanoparticules .....   | 33 |

|   |    |
|---|----|
| Figure A.2-23 : <b>Schématisation de l'espace entre deux particules idéales juxtaposées par un point de contact</b> (Ribeyre, 2015) .....   | 34 |
| Figure A.2-24 : Représentation des phénomènes de capillarité entre deux particules rugueuses à des humidités relatives faible, moyenne et importante (Butt & Kappl, 2009) .....   | 35 |
| Figure A.3-1 : Synthèse de la démarche expérimentale pour les essais effectués à différentes échelles .....   | 36 |
| Figure A.3-2 : <b>Photographies (i, ii) et schéma de conception 3D (iii) de l'installation PARIS</b> .....  | 37 |
| Figure A.3-3 : Schéma du principe de fonctionnement (i) et photographies (ii), (iii), (iv) de <b>l'installation à échelle pilote CADUCEE</b> .....  | 38 |
| Figure A.3-4: <b>(i) Schéma de l'installation SATURNE (F.-X. Ouf, 2016), (ii) schéma de l'installation DIVA</b> (Coutin et al., 2012) .....   | 39 |
| Figure A.3-5 : <b>Schématisation des différentes analyses effectuées à l'aide du cône calorimètre à atmosphère contrôlée PARIS</b> .....  | 41 |
| Figure A.3-6 : <b>Courbe d'étalonnage de la teneur en dioxygène dans la chambre de combustion de PARIS</b> .....  | 43 |
| Figure A.3-7 : <b>Procédure de vérification de l'homogénéité dans la colonne et du débit du préleveur TISCH par traçage gazeux</b> .....  | 43 |
| Figure A.3-8 : <b>Valeurs des concentrations obtenues dans la colonne à différentes distances de l'axe de la colonne</b> .....  | 44 |
| Figure A.3-9 : <b>Doite d'étalonnage du préleveur de suies (i) et photo d'une membrane sur laquelle ont été prélevées les suies (ii)</b> .....  | 45 |
| Figure A.3-10 : Procédure de détermination ; fraction pénétrante $f_p$ par mesures granulométriques des aérosols générés par le GFG 1000 (encadré vert n°2), taux de dilution TD par <b>traçage gazeux à l'hélium (encadré jaune n°1) et particulaire avec des suies issues d'essais de feux d'heptane (encadré violet n°3)</b> ..... | 46 |
| Figure A.3-11 : Distribution du diamètre de mobilité électrique des particules GFG en amont et aval de la colonne (i), évolution des fractions pénétrantes déterminées par simulation numérique pour les particules GFG en fonction du diamètre des agrégats (ii) .....   | 47 |
| Figure A.3-12 : Comparaisons des taux de dilution calculés expérimentalement et ceux indiqués par le système dilution FPS pour un traçage particulaire avec les suies issues de feux <b>d'heptane et un traçage gazeux avec l'hélium</b> .....  | 48 |
| Figure A.4-1 : Plages de temps considérées pour la détermination des propriétés des aérosols de combustion et du combustible .....  | 49 |
| Figure A.4-2 : Schémas (i, ii) et photos (iii, iv) des échantillons dans la chambre de combustion ...   | 50 |
| Figure A.4-3 : <b>Allures de l'évolution de la masse adimensionnée (<math>mc(t)mc(t=0)</math>) du combustible au cours de la combustion 21% en dioxygène dans PARIS, les croix rouges représentant les limites des plages de temps sur lesquelles sont calculés les débits de combustion</b> ....                                     | 51 |
| Figure A.4-4 : Evolution du débit de combustion adimensionné en fonction de $[O_2]$ pour les suies PARIS .....  | 52 |
| Figure A.4-5 : Evolution en fonction $[O_2]$ <b>du facteur adimensionné d'émission massique et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion</b> .....   | 54 |
| Figure A.4-6 : Evolution en fonction $[O_2]$ <b>du facteur adimensionné d'émission en nombre et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion</b> .....  | 55 |
| Figure A.4-7 : Evolution en fonction $[O_2]$ du rapport adimensionné des concentrations massique et en nombre et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion .....   | 56 |
| Figure A.4-8 : Evolution en fonction de la teneur en dioxygène de la surface déposée des aérosols adimensionnée de la valeur obtenue à 21% en dioxygène pour les suies PARIS .....  | 57 |
| Figure A.4-9 : <b>Distributions des diamètres de mobilités électriques pour différents types d'essai de feux effectués dans PARIS</b> .....   | 59 |
| Figure A.4-10 : Evolution en fonction $[O_2]$ du diamètre médian adimensionné de mobilité électrique (i), valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS (ii) .....  | 60 |
| Figure A.4-11 : Evolution en fonction $[O_2]$ <b>de l'écart-type géométrique adimensionné, valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS</b> .....  | 60 |
| Figure A.5-1 : Photographie (i) et schéma du principe de fonctionnement (ii) du microscope à transmission électronique .....  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| Figure A.5-2 : <b>Exemple d'un cliché analysé manuellement d'un agrégat de suies issues d'un feu d'heptane à 21% en dioxygène dans PARIS (i), et de clichés non analysables de certaines particules de issues d'échantillons CFS (ii) et CSS 1.8 (iii) d'échelles 100 et 200 nm respectivement</b> ..... | 62 |
| Figure A.5-3 : <b>Clichés MET obtenus pour des suies, issues d'essais de feux à grande échelle dans DIVA et SATURNE, ainsi que pour deux noirs de carbone étudiés FLAMRUSS 101 et PRINTEX, les chiffres entre parenthèses représentent les échelles.</b> .....   | 62 |
| Figure A.5-4 : <b>Diamètres de particules primaires obtenues par analyse manuelle des clichés MET de suies (issues d'essais de feux à grande échelle dans DIVA et SATURNE) ainsi que des deux noirs de carbone étudiés FLAMRUSS 101 et PRINTEX 90.</b> .....   | 63 |
| Figure A.5-5 : <b>Résultats des diamètres de particules primaires des suies obtenues dans PARIS et CADUCEE</b> .....   | 64 |
| Figure A.5-6 : <b>Evolution du diamètre des particules primaires des suies issues de PARIS en fonction du facteur d'émission massique de suies</b> .....   | 64 |
| Figure A.5-7 : <b>Photographie (i) et principe de fonctionnement (ii) d'un analyseur de surface spécifique par adsorption d'azote (Bau, 2008)</b> .....  | 65 |
| Figure A.5-8 : <b>Surfaces spécifiques obtenues pour les suies produites à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les noirs de carbones PRINTEX 90 et FLAMRUSS 101</b> .....   | 66 |
| Figure A.5-9 : <b>Surfaces spécifiques pour les suies obtenues à petite et moyenne échelles dans PARIS et CADUCEE</b> .....  | 66 |
| Figure A.5-10 : <b>Evolution de la surface spécifique BET en fonction du diamètre des particules primaires pour les suies issues de PARIS, de CADUCEE ainsi que pour toutes les particules carbonées répertoriée dans l'état de l'art</b> .....  | 67 |
| Figure A.5-11 : <b>Exemple de spectres XPS de survol (i) et à haute résolution pour les éléments carbone (ii) et oxygène (iii) de l'échantillon PMMA 21% PARIS</b> .....   | 68 |
| Figure A.5-12 : <b>Schéma du principe de fonctionnement (i) et photographie d'ensemble (ii) de l'analyseur thermo-optique EC/OC Sunset Lab (i), (Ouf, 2016)</b> .....  | 69 |
| Figure A.5-13 : <b>Résultats des analyses CHONS et Valeurs des ratios H/C et CO/CT pour les suies obtenues à grande échelle et les noirs de carbone FLAMRUSS 101 et PRINTEX 90</b> ....  | 71 |
| Figure A.5-14 : <b>Valeurs des masses volumiques mesurées selon le protocole décrit par la norme ISO 787-23 pour différentes suies d'incendie (DIVA et SATURNE) ainsi que des noirs de carbone</b> .....   | 72 |
| Figure A.5-15 : <b>Rapport H/C pour les suies de PARIS, CADUCEE, pour les suies obtenues dans DIVA et SATURNE et les noirs de carbone PRINTEX 90 et FLAMRUSS 101</b> .....   | 72 |
| Figure A.5-16 : <b>Teneurs en oxygène pour les suies de PARIS, CADUCEE, pour les suies obtenues dans DIVA et SATURNE et les noirs de carbones PRINTEX 90 et FLAMRUSS 101</b> .....   | 73 |
| Figure A.5-17 : <b>Ratio CO/CT adimensionnée pour les suies de PARIS, CADUCEE en fonction de [O<sub>2</sub>]</b> 73  |    |



## Liste des symboles

### PARTIE A. PRODUCTION DE SUIES ET D'AEROSOLS DE COMBUSTION

#### A.1 INTRODUCTION

La connaissance des propriétés des suies produites pendant un incendie **au sein d'une INB** est indispensable à la bonne compréhension des phénomènes de sorption de l'eau sur le gâteau de suies, formé à la surface des filtres THE. **Les suies ont fait l'objet** de nombreuses études car elles constituent des nanoparticules indésirables de la réaction de combustion. **A titre d'exemple, dans le domaine du transport**, elles peuvent endommager les moteurs ainsi que **polluer l'atmosphère**, conduisant à un impact climatique préoccupant et constituant un risque sanitaire **pour l'Homme**. Les suies issues de différents essais de feux ont été caractérisées selon différentes techniques afin de comprendre davantage le lien entre leurs propriétés physico-chimiques et leur capacité à **adsorber de l'eau**, ce dernier point sera développé dans la partie B.

Cette partie présente **tout d'abord l'état** actuel des connaissances sur les propriétés du feu et **des suies produites lors d'un incendie ou d'autres procédés de combustion**, dont les conditions sont proches de celles rencontrées pendant un incendie (section A.2). **L'intérêt final de cet état de l'art** est d'**introduire les principales** notions qui seront abordées par la suite, notamment les **caractéristiques d'un feu et d'un aérosol de combustion ainsi que les propriétés physico-chimiques** des suies. La seconde section de cette partie (section A.3) présente la démarche expérimentale adoptée. Elle décrit notamment **les différents moyens et procédures mis en œuvre** permettant la production et la caractérisation des échantillons de suies. Les résultats des propriétés du feu et des aérosols de combustion produits pendant ces essais de feux seront présentés dans une troisième section (section A.4). Par ailleurs, les propriétés physicochimiques de toutes les suies étudiées et produites à différentes échelles sont présentées (section A.5). Ces nouvelles données seront nécessaires pour interpréter les résultats de sorption **de l'eau, qui seront développés** dans la seconde partie du manuscrit (*cf.* Partie B).

#### A.2 **ETAT DE L'ART SUR LA PRODUCTION ET LES PROPRIETES DES SUIES EMISES PENDANT UN D'INCENDIE**

##### A.2.1 **L'incendie** dans les installations nucléaires de base

###### A.2.1.1 *Evolution du foyer de combustion*

**L'incendie** est déclaré dans une INB lorsque **le départ d'un feu**, provenant de matériaux inflammables, **n'est pas pris en charge rapidement** et donne lieu à un embrasement généralisé. Le **développement de ce feu peut causer l'augmentation de la pression et de la température dans les différentes parties de l'installation**. Une fois le feu établi, il peut conduire à la production importante de particules solides, y compris des suies, ainsi que de différentes vapeurs parfois très nocives.

Des précautions et mesures sont prises afin de limiter la durée du feu et **d'arriver au plus vite à l'étape de refroidissement du feu puis** à son extinction. **L'apport d'eau au moyen de sprinklers et la modulation de la ventilation dans les différents locaux sont notamment mis en œuvre afin de réduire au maximum les conséquences d'un incendie**. Les différents régimes de combustion d'un feu **d'incendie** sont synthétisés dans la Figure A.2-1 décrivant **l'évolution de la température au cours d'un**

incendie. Dans la présente étude, les caractéristiques des aérosols de combustion seront évaluées principalement pendant la phase correspondant au régime établi.

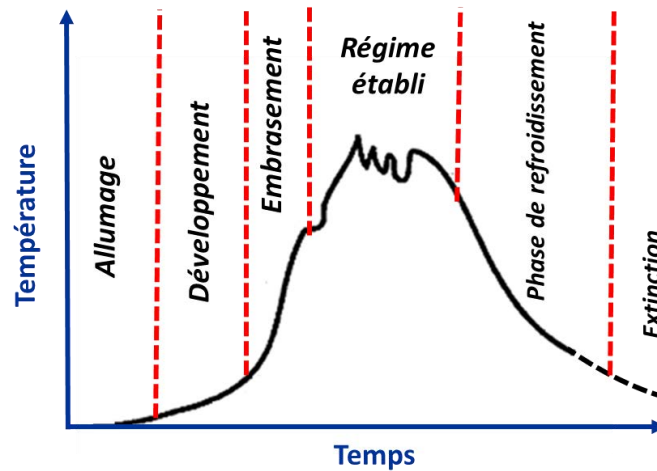


Figure A.2-1 : Graphique représentant le profil de température moyenne d'un foyer de combustion pendant l'évolution d'un feu dans un espace confiné (Quintiere, 2006)

#### A.2.1.2 Matériaux inflammables dans les INB

Une installation nucléaire possède, au sein des différents locaux qui la composent, des stocks de produits inflammables (huiles hydrauliques, solvants de retraitement des déchets nucléaires) et éléments sous tension susceptibles de déclencher un feu. Parmi ces éléments, on trouve notamment des boîtes à gants (Rosenbloom et Berry, 2006), des armoires électriques (Avidor et Modarres, 2003), des câbles électriques (Hole et Broadbent, 1996; Dikerman et al., 1986), des solvants comme le mélange TBP/TPH et des huiles hydrauliques (Ouf et al., 2015).

Les principaux matériaux inflammables et représentatifs d'une installation nucléaire ont été notamment utilisés pour les essais de feu sur le banc d'essai analytique de colmatage (*i.e.* installation BANCO) de l'IRSN (Ouf et al., 2014). Des combustibles similaires seront donc employés dans la présente étude pour mener à bien les différents essais de feu et sont listés dans le Tableau A.2-1. L'utilisation de ces combustibles nous permettra de proposer des données expérimentales représentatives de scénarii d'incendie.

Un hydrocarbure liquide, le n-heptane, largement étudié dans différents travaux portant à la fois sur la production de suies mais aussi sur la cinétique de dégradation des matériaux lors d'un incendie (Alibert, 2017) sera également utilisé dans cette étude.

Tableau A.2-1 : liste des différents éléments inflammables dans une INB (Ouf et al., 2014)

| Élément représentatif d'une INB | Matériaux constitutifs       | Formule chimique brute | Proportion massique |
|---------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|
| Boîte à gants                   | LEXAN 9034 (polycarbonate)   | $(C_{15}H_{16}O_2)_n$  | 70 %                |
|                                 | KIOWAGLASS (PMMA)            | Pb<br>$(C_5H_8O_2)_n$  | 30 %<br>70 %        |
| Câbles électriques ACOME        | PVC                          | $(C_2H_3Cl)_n$         | 30 %                |
|                                 | Isolants massiques           |                        | 56,20 %             |
|                                 | Cuivre                       | Cu                     | 26,50 %             |
|                                 | Acier                        | Fe<br>C                | 17,07 %<br>0,17 %   |
| Armoires électriques            | Ethylène acétate de vinyle   | $(C_4H_6O_2-C_2H_4)_n$ | 32 %                |
|                                 | PVC                          | $(C_2H_3Cl)_n$         | 30 %                |
|                                 | Polyamide                    | -                      | 26 %                |
|                                 | Polyéthylène                 | $(C_2H_4)_n$           | 9 %                 |
|                                 | Autres composés              | -                      | 3 %                 |
| Huile hydraulique               | Dodécane                     | $C_{12}H_{26}$         | 70 %                |
|                                 | Autres alcanes               | $C_nH_{2n+2}$          | 30 %                |
| Mélange TBP/TPH                 | Tributylphosphate            | $C_{12}H_{27}PO_4$     | 30 %                |
|                                 | Tétrapolypropylène hydrogéné | $\approx C_{12}H_{26}$ | 70 %                |

### A.2.1.3 Paramètres d'incendie

#### A.2.1.3.1 Réaction de combustion, types de flamme, richesse et ventilation

La combustion est une réaction exothermique d'oxydoréduction entre un combustible et un comburant (généralement l'air ambiant). La mise en contact de ces deux réactifs avec l'apport d'une énergie dite d'« activation » permet l'initiation de la réaction. Elle consiste en un ensemble de réactions élémentaires en chaîne faisant intervenir des radicaux libres instables à l'origine du régime d'emballement d'un feu d'incendie. Elle n'est en général pas totale, c'est-à-dire que le combustible ne se convertit pas totalement en eau et dioxyde de carbone, ce qui conduit à la production de monoxyde de carbone et de suies. La cinétique de réaction et les produits intermédiaires ont fait l'objet de nombreux travaux. Nous ne présenterons pas ici ce processus en détails et nous nous attarderons essentiellement sur les étapes clés afin de mieux comprendre l'impact de ce processus sur les propriétés finales des suies.

Le combustible doit se composer de molécules suffisamment petites afin d'initier la réaction d'oxydation. De ce fait les combustibles solides, tels que les polymères, les combustibles liquides tels que les hydrocarbures à longues chaînes ou les huiles hydrauliques (mélanges de composés aliphatiques), subissent une réaction pyrolytique avant la réaction d'oxydation, ce qui n'est pas le cas des hydrocarbures gazeux. Cette réaction pyrolytique varie selon la température de vaporisation caractéristique de chaque combustible solide ou liquide.

Selon l'apport des réactifs et la configuration du dispositif, deux grands types de flammes peuvent être rencontrés se différenciant par leurs forme et couleur :

- La flamme pré-mélangée : les produits sont mélangés comme dans le cas du bec bunsen avant de leur apporter **l'énergie nécessaire à l'initiation de la réaction**.
- La flamme de diffusion : les réactifs sont séparés, une couche limite apparaît dans laquelle vont interagir les molécules pyrolysées du combustible et les molécules de dioxygène. Ce type de flamme fait donc apparaître une zone plus riche en combustible, associée généralement à une couleur jaune caractéristique de la production de suies.

Dans le cas d'un incendie, la situation la plus fréquemment rencontrée consiste en un foyer de combustion composé de **flammes de diffusion où le régime d'écoulement est très variable**.

On peut néanmoins observer, dans des cas particuliers, des phénomènes locaux de « réacteurs pré-mélangés » **comme la combustion d'une boîte à gant à l'intérieur de laquelle des flammes pré-mélangées se développent**. Un tel régime donnera certainement lieu à des suies aux caractéristiques spécifiques.

Dans le cas d'un combustible avec une formule chimique simple et d'une réaction de combustion complète, l'équation bilan est exprimée de la manière suivante :



L'équation A.2-1 ne représente qu'un bilan global de la combustion. Des produits intermédiaires de réaction sont formés à partir du combustible initial, des composés plus lourds sont notamment formés **d'une combustion incomplète**. Ainsi, les conditions de combustion ne sont en **général pas stœchiométriques : le carburant est soit en défaut soit en excès par rapport à l'oxygène contenu dans l'air**. Pour caractériser l'écart de ces conditions par rapport à une combustion complète, une grandeur nommée richesse (« equivalence ratio » en anglais) a été établie :

$$\phi = \frac{(\dot{m}_f / \dot{m}_a)_{re}}{(\dot{m}_f / \dot{m}_a)_{st}} \quad \text{équation A.2-2}$$

avec  $(\dot{m}_f / \dot{m}_a)_{re}$  le rapport réel des débits massiques de combustible et d'air réagissant pendant la combustion et  $(\dot{m}_f / \dot{m}_a)_{st}$  le rapport théorique de ces mêmes débits massiques lorsque la combustion est complète.

Afin de calculer cette richesse, les **coefficients stœchiométriques apparaissant dans l'équation bilan de la réaction de combustion (équation A.2-1) doivent être définis**. De ce fait, le calcul de la **richesse n'est pas possible dans le cas de combustibles complexes dont la formule chimique n'est pas connue**.

La richesse se rapporte au réactif le plus « noble » correspondant au combustible. Lorsqu'**elle est inférieure à l'unité, c'est-à-dire lorsque le combustible est en défaut et qu'il y a un excès d'air**, le mélange est dit « pauvre ». **Dans le cas où la richesse est supérieure à l'unité**, le combustible est **en excès et l'air apporté n'est plus suffisant pour permettre une combustion quasi complète**, le mélange air-combustible est dit « riche ».

La richesse  $\phi$  est souvent **utilisée pour caractériser le degré de ventilation d'un feu dans un local**. Lorsque  $\phi < 1$ , les feux sont dits sur-ventilés (« well ventilated ») **car il y a un excès d'air**. Cette situation est rencontrée pour des feux en plein air ou dans un local ventilé aux premiers instants

du feu. Lorsque  $\Phi > 1$ , l'air apporté est en défaut, les feux sont dits « sous-ventilé », ce qui est généralement le cas pour les foyers de combustion évoluant dans des locaux confinés.

La richesse est souvent utilisée en tant que paramètre d'influence des propriétés du feu. Pourtant, il s'agit d'une notion théorique et sa valeur est difficile à évaluer expérimentalement dans le cas d'un incendie dans une INB. En effet, dans ce dernier cas, la composition et les proportions des différents matériaux composant les éléments complexes des locaux ne sont généralement pas connues. De plus, contrairement aux flammes pré-mélangées où le gaz comburant est injecté à la base de la flamme, dans le cas d'un local confiné, l'air est introduit par une ouverture du local et non pas directement dans le milieu réactionnel. Une fois introduit dans le local, la composition de cet air varie et n'est pas homogène dans le local. L'hétérogénéité de l'air dans le local est due aux mouvements convectifs des gaz et de la fumée ainsi qu'à l'établissement d'une stratification de la température et de la concentration des gaz (présence d'une couche supérieure chaude et d'une couche froide inférieure).

Il s'avère donc particulièrement délicat de déterminer précisément le débit et la teneur en dioxygène du gaz comburant acheminé réellement au voisinage du foyer d'un incendie, conduisant ainsi à différents calculs possibles de la richesse (Wieczorek, 2004). Bien que cette grandeur ne soit pas utilisée dans la partie expérimentale de la présente étude (section A.4), elle est essentielle à la compréhension du comportement d'un feu et a été employée dans de nombreux travaux, qui seront discutés dans la suite de cet état de l'art. Ainsi, dans ce manuscrit, elle sera très souvent prise en compte *via* la teneur en dioxygène du gaz comburant, avec laquelle cette richesse est intimement liée (équation A.2-2).

#### A.2.1.3.2 Prise en compte de la richesse selon l'échelle des essais de feux

Il existe deux principales stratégies pour contrôler la richesse. Elles se basent soit en modulant la teneur en dioxygène du gaz comburant acheminé vers le milieu réactionnel (Fourneau, 2013) soit en contrôlant le débit d'air à l'admission. La ventilation et la déplétion (ou viciation) sont en effet intimement liées et les travaux de Peatross et Beyler (1997) illustrent bien ce phénomène. Au cours de leurs travaux, des essais de feux ont été réalisés dans deux types de ventilation, l'une où l'air est introduit de manière naturelle, l'autre où l'air est acheminé de manière contrôlée. Les profils des teneurs en dioxygène selon la hauteur du local ont été obtenus pour les deux types de ventilation et ont permis de dégager deux principales tendances selon la ventilation :

- Apport d'air par ventilation naturelle : les profils de concentrations sont hétérogènes. La concentration en dioxygène est plus élevée au niveau du sol et diminue avec la hauteur du local. Ceci assure dans un premier temps une concentration en dioxygène suffisante au voisinage du milieu réactionnel, mais à plus long terme la concentration en dioxygène diminue. Cette sous-ventilation conduit généralement à l'extinction lorsque la teneur en dioxygène devient trop faible.
- Ventilation forcée et apport contrôlé d'air : on observe un appauvrissement homogène de la teneur en dioxygène au sein du local, tel un réacteur parfaitement mélangé, ce qui favorise la sous-oxygénation (ou viciation) de l'air au voisinage du foyer de combustion. Cette situation semble également favorable à l'extinction du feu mais l'apport constant d'air peut mener à une teneur en dioxygène suffisante au développement du feu ainsi qu'à une modification significative de la composition des produits de combustion. Cette configuration, où la concentration en dioxygène est homogène dans le local, correspond au cas rencontré dans une INB, dont la ventilation est forcée et l'air des différents locaux est constamment renouvelé.

On peut d'ores et déjà affirmer que dans le cas d'un incendie dans une INB, la configuration du local et des ouvertures, par lesquelles l'air s'introduit, conditionne la ventilation, la richesse globale et donc le développement du foyer de combustion. L'IRSN travaille actuellement sur le code de calcul SYLVIA pour choisir les stratégies optimales de ventilation selon la configuration des entrées et des extractions d'air. Ces études ont pour objectif de mieux appréhender les conséquences d'un incendie sur le confinement des substances radioactives dans les INB. Pour cela, l'institut s'appuie sur des résultats d'essais de feux effectués dans des locaux à échelle réelle. Concernant les bancs d'essais de feu à petite et moyenne échelles qui ont été employés dans différentes études, les conditions de ventilation sont mieux maîtrisées.

Par la suite, nous avons donc défini deux manières de définir la richesse en fonction l'échelle du feu :

- Cas des essais de feu à grande échelle : nous n'avons pas la connaissance exacte de la richesse, nous nous contenterons de nommer les locaux selon le type de ventilation, locaux sous-ventilés et confinés ou bien locaux sur-ventilés.
- Cas des essais de feu dans des configurations simplifiées à des échelles réduites : le paramètre d'influence choisi est la teneur en dioxygène du gaz comburant car le calcul de la richesse n'est parfois pas possible pour certains combustibles dont la composition chimique n'est pas précisément connue comme l'huile hydraulique qui consiste en un mélange d'hydrocarbures et de composés aromatiques.

#### A.2.1.4 Propriétés du feu

##### A.2.1.4.1 Débit de combustion

Le débit de combustion correspond au taux de perte de masse du combustible en fonction du temps. Il est généralement calculé après l'expérience, dont la durée  $\Delta t$  est connue, en réalisant la pesée de la masse de combustible restant  $m_f$ . Le débit de combustion exprimé en  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  est obtenu en faisant le rapport de la différence entre les masses initiale  $m_i$  et restante  $m_f$  de combustible par la durée du temps de l'expérience :

$$\dot{m}_f = \frac{m_i - m_f}{\Delta t} \quad \text{équation A.2-3}$$

Il est également calculé à partir de l'évolution de la masse enregistrée en continu pendant un essai de feu où le combustible est placé sur une cellule de pesée.

##### A.2.1.4.2 Facteur d'émission

Le facteur ou taux d'émission d'un produit de combustion (produit noté  $i$ ) correspond au rapport du débit massique de ce produit généré et du débit de combustion :

$$y_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_f}, \quad \text{équation A.2-4}$$

avec  $\dot{m}_i$  le débit massique du produit  $i$  ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et  $\dot{m}_f$  le débit de combustion ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Il permet d'exprimer les quantités des espèces produites par la combustion d'un matériau et de connaître selon la nature du combustible les produits majoritaires et minoritaires.

Cette grandeur est également normalisée dans certains travaux lors de l'établissement de relations empiriques :

$$\bar{y}_i = \frac{y_i}{y_{i,max}} \quad \text{équation A.2-5}$$

Le facteur  $y_{i,max}$  correspond au facteur théorique **d'émission** massique en conditions normales pour l'espèce **i** considérée. Il est déduit de la composition chimique brute du combustible, en considérant que la combustion est idéale et complète.

#### A.2.1.4.3 La fumée

La fumée **d'incendie** englobe l'ensemble des produits de combustion hormis le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone et est plus précisément composée de :

- gaz : gaz et vapeurs issus de liquides **avec un point d'ébullition bas**,
- particules solides : structures de particules carbonées agglomérées correspondant à des suies et à des particules inorganiques contenant des métaux et composés métalliques,
- particules liquides : microgouttes formées par condensation de vapeurs organiques et de **vapeur d'eau**.

La présente étude se focalise sur les agrégats de suies contenus dans la fumée.

Dans la littérature, la composition des fumées est divisée en deux catégories, qui correspondent aux particules (solides et liquides) et aux espèces non particulaires (gaz et vapeurs). Ces deux catégories sont incluses dans le **bilan massique en carbone des produits d'un feu** (équation A.2-6).

$$f_{CO} + f_{CO_2} + f_p + f_{np} = 1, \quad \text{équation A.2-6}$$

$$f_{fumée} = f_p + f_{np}, \quad \text{équation A.2-7}$$

avec  $f_i = y_i/nM_i/M_f$ , la fraction en composé **i** parmi tous les produits formés, où  $y_i$  est le **facteur d'émission** du produit **i**,  $M_i$  (g.mol<sup>-1</sup>) est sa masse molaire,  $M_f$  (g.mol<sup>-1</sup>) est la masse molaire **de l'unité de base du combustible** (ex : monomère constituant un polymère comme le chlorure de vinyle constituant le PVC) et **n** correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans le combustible.  $f_p$  et  $f_{np}$  correspondent aux fractions des particules et des composés « non-particulaires », **c'est-à-dire autres que sous forme d'aérosols solides, parmi tous les produits formés** (Tewarson, 2008).

**Dans le cadre de l'étude des fumées**, les grandeurs sont parfois adimensionnées et correspondent aux proportions en particules  $\eta_p$  et en composés non solides  $\eta_{np}$  (i.e. vapeurs et gaz) contenus dans la fumée.

$$1 = \eta_p + \eta_{np}, \quad \text{équation A.2-8}$$

avec  $\eta_p = \frac{f_p}{f_{fumée}}$  et  $\eta_{np} = \frac{f_{np}}{f_{fumée}}$ .

**Ces grandeurs seront citées lors de cet état de l'art.** Par ailleurs, bien que les particules solides majoritairement composées de suies interagissent avec toutes les vapeurs et gaz produits pendant un incendie, nous nous limiterons dans la **présente étude uniquement à l'interaction des suies avec la vapeur d'eau. L'interaction** des suies avec des vapeurs autres que l'eau ne doit néanmoins pas être perdue de vue **puisqu'elle peut être à l'origine de comportements particuliers des suies avec l'eau.**

## A.2.2 Formation des suies

Les suies font partie de la famille des particules carbonées et de nombreuses confusions persistent concernant la terminologie des différents types de particules carbonées. Elles sont différentes des noirs de carbone produits à échelle industrielle selon des procédés maîtrisés, ainsi

que des autres composés carbonés synthétisés au laboratoire pour des applications spécifiques et innovantes. La grande variété des noirs de carbone commercialisés (cf. Tableau A.2-2) **s'explique par les différences entre les procédés de combustion ou de pyrolyse employés ainsi que de l'étape d'extinction** nommée « quenching » en anglais (Clague et al., 1999).

Tableau A.2-2 : Récapitulatif des différences entre les particules carbonées

| Type de particules carbonées                            | Origine et caractéristiques   |
|---|---|
| Nanoparticules carbonées dont la synthèse est maîtrisée | Fullerènes, nanotubes de carbone, nanomatériaux de la famille du graphène.  |
| Noir de fourneau (« Furnace black »)                    | <b>Type de noir de carbone le plus produit à l'échelle industrielle dans un fourneau par combustion incomplète selon un procédé et un rendement maîtrisé.</b>   |
| Noir de fumée (« Lamp black »)                          | <b>Combustion incomplète d'hydrocarbures aromatiques de goudrons</b> (richesse élevée) sur des surfaces. Taille des particules constituant les agrégats allant jusqu'à 100 nm.  |
| Noir thermique (« Thermal black »)                      | Décomposition thermique en milieu sous-oxygéné (pyrolyse) <b>d'hydrocarbures gazeux (gaz naturel). Taille des particules constituant les agrégats allant de 100 à 500 nm.</b>   |
| Noir tunnel (« channel black »)                         | Combustion incomplète de gaz naturel.   |
| Particules carbonées générées en laboratoire            | <b>Particules issues d'une flamme de diffusion maîtrisée (miniCAST),</b> particules générées par décharge électrique (PALAS).   |
| Suies   | <b>Particules carbonées sous forme d'agrégats issues des résidus de la combustion,</b> leur morphologie et composition sont très variables selon le combustible et les conditions de combustion. Elles peuvent comporter des goudrons et cendres. |
| Carbone atmosphérique                                   | Toutes particules carbonées non désirées en suspension dans <b>l'atmosphère provenant de</b> différents procédés de combustion et de <b>pyrolyse (moteurs, industries...)</b>   |

Avec les particules atmosphériques, les suies constituent des produits non désirés de la combustion. Par ailleurs, les particules atmosphériques également appelées « particules fines » ont des propriétés physico-chimiques très différentes de celles des suies qui correspondent aux particules « fraîchement » émises. Les suies en suspension **dans l'atmosphère composent une partie des** particules atmosphériques. Du fait de leur contact pendant une longue durée avec les différents gaz **de l'atmosphère, leurs propriétés sont modifiées de manière significative** et par conséquent, on ne peut plus parler de suies « sèches » ou « fraîches ». **La présente étude portant sur les suies d'incendie,** nous ne développerons pas davantage les aspects concernant les autres particules carbonées. Pour plus de précisions, il est possible de se référer aux travaux de Köchling et al. (1985), Watson et Valberg (2001) et Buseck et al. (2012), qui ont proposé des définitions pour ces différentes particules issues de divers procédés de combustion, **ainsi qu'aux travaux de** Long et al. (2013), qui ont effectué un **état de l'art** complet concernant les propriétés des différentes particules carbonées et notamment les noirs de carbone.



### A.2.2.1 Processus de formation des suies

D'un point de vue global, le processus menant à la suie consiste en la transition de molécules possédant un nombre limité d'atomes de carbone et un ratio C/H d'environ 2 (hydrocarbures, gaz de pyrolyse de polymères synthétiques ou naturels) en des particules solides nanométriques carbonées possédant un ratio C/H d'environ 8.

En se référant à la Figure A.2-2, la première étape de formation des suies consiste en des réactions de réduction au sens de Lewis, c'est-à-dire que les radicaux libres  $O^\bullet$ ,  $H^\bullet$  et  $OH^\bullet$  chimiquement instables vont transférer leur unique électron libre aux molécules du gaz de pyrolyse. Ceci donne lieu à la formation d'autres radicaux libres alkyles de petites tailles qui sont principalement  $CH_3^\bullet$  et  $C_2H_3^\bullet$ .

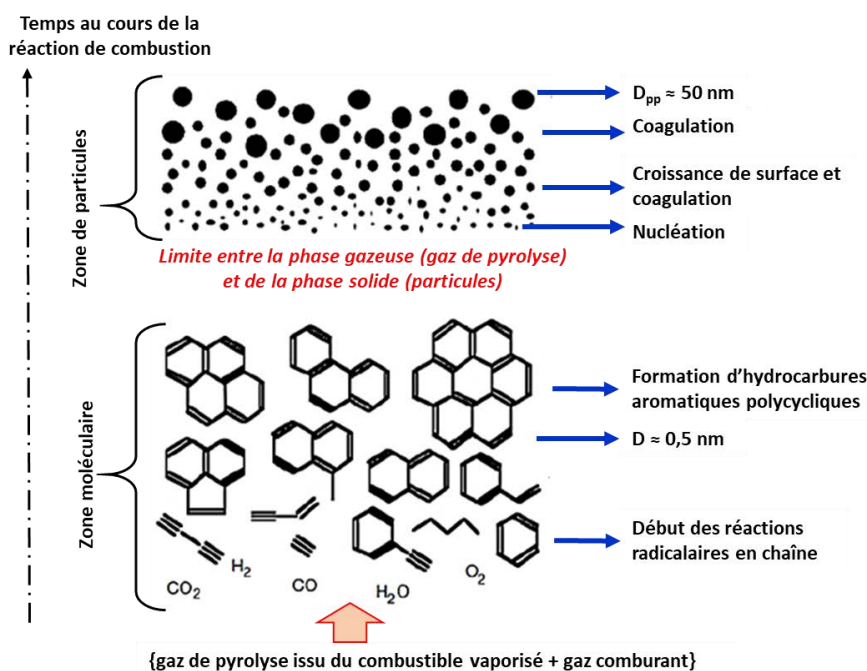


Figure A.2-2 : Formation des particules primaires à partir d'un mélange combustible-comburant (Richter & Howard, 2000) d'après les travaux de Bockhorn (Bockhorn, 1994).

Ensuite, par processus de recombinaisons et de réactions en chaîne, des molécules aromatiques de plus grandes tailles appelées hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont produites (Richter & Howard, 2000). Ces HAP, formés dans la zone riche en gaz de pyrolyse, vont voir leur taille et leur masse s'accroître jusqu'à devenir des composés très lourds. Ces derniers vont rencontrer par la suite d'autres HAP par collision pour former des petites particules solides d'environ 2 nm appelées « nucléis ». Cette transition de la phase gazeuse de HAP vers la phase solide constituée par les nucléis est qualifiée généralement de condensation et correspond à l'étape la moins connue du processus de formation des suies. Selon Frenklach et Wang (1990), cette transition de phase gaz-solide est marquée par la formation d'amas de HAP (HAP-dimères, HAP-trimères, etc...). Tandis que les nucléis sont constitués majoritairement de HAP avec un ratio C/H aux alentours de 2, les suies sont composées principalement de carbone élémentaire sous forme de cristallites (cf. section A.2.3.2) avec un ratio C/H allant de 5 à 10 (Dobbins, 2007).

L'adsorption à la surface de ces nucléis de certaines molécules comme l'acétylène, le benzène et les HAP et les réactions hétérogènes de surface selon le mécanisme HACA (Hydrogen abstraction - Carbon addition), proposé par Frenklach et al. (1985), vont conduire à la croissance de surface. Les nucléis de départ vont « grossir » jusqu'à atteindre une taille limite tout en conservant leur forme

sphérique. Il s'agit du processus majoritaire à l'origine de l'augmentation de la masse totale des suies.

Du fait de la forte concentration et du mouvement brownien important, dû à la température élevée dans la flamme, les particules entrent en collision et leur structure interne peut se réorganiser : cette étape est généralement qualifiée de « Diffusion Limited Cluster Aggregation ». La collision puis fusion des particules, dont la structure est amorphe et encore malléable, mène à une particule solide de taille plus importante. Ce processus de coagulation contribue à l'augmentation du diamètre des particules. D'autre part, les particules peuvent partiellement fusionner conduisant alors à la formation d'agrégats.

Le mécanisme en compétition avec la formation de suies est l'oxydation (Stanmore et al., 2001). Nous ne développerons pas d'avantage cette section, pour en savoir plus Haynes et al. (1981) ainsi que Kennedy (1997) ont proposé chacun une revue complète résumant les différentes étapes et modèles de formation des suies ainsi que le processus d'oxydation.

En sortie de flamme, la structure des suies "fraîches" (« fresh aggregates » en anglais), structure que l'on peut considérer comme le « squelette » des suies, n'évolue plus de manière significative (effet de "quenching"). Néanmoins, dans le cas d'un incendie dans une INB, la morphologie des suies peut continuer à évoluer au sein du local confiné, où sont présentes différentes vapeurs organiques et où le temps de résidence est important. La représentation classique des suies comme des agrégats de sphérules carbonées n'est donc pas toujours observée dans le cas de suies issues d'un incendie dans les INB où une gangue organique enrobant les suies peut être observée.

Tandis que le processus de formation de suies dans des conditions bien maîtrisées est largement étudié, celui conduisant à la formation de suies pendant un incendie a été encore très peu considéré. Le phénomène d'incendie est en effet à lui seul un processus complexe où de nombreux paramètres entrent en jeu. Nous allons voir par la suite que les suies issues d'un incendie ont une morphologie et une composition très variables et fortement sensibles aux conditions d'incendie.

#### A.2.2.2 Caractéristiques des suies en phase aérosol

La notion de dimension fractale a été introduite dans le cas des suies pour caractériser leur morphologie non sphérique, évaluer la répartition spatiale des particules primaires au sein d'un même agrégat et mieux comprendre leur processus de formation. Les suies sont "quasi-fractales", car contrairement à un véritable objet fractal où sa disposition reste inchangée quelle que soit l'échelle d'observation, une suie présente une limite inférieure (particule primaire) et supérieure (agrégat) au-delà desquelles la loi fractale ne s'applique plus. Par simplification, l'agrégat de suie est néanmoins caractérisé généralement de « fractal ». La loi fractale a été établie à partir d'une relation entre le nombre de particules primaires  $N_p$ , le diamètre des particules primaires  $D_{pp}$  et le diamètre de giration  $D_g$  de l'agrégat, faisant apparaître un préfacteur fractal  $k_f$  et une dimension fractale  $D_f$  :

$$N_p = k_f \left( \frac{D_g}{D_{pp}} \right)^{D_f} \quad \text{équation A.2-9}$$

Ainsi pour un même diamètre de giration, la dimension fractale  $D_f$  augmente avec le nombre de particules primaires  $N_p$ . Des dimensions fractales proches de 3 sont caractéristiques des agrégats compacts où les particules primaires sont entassées. Pour les dimensions fractales proches de 1, les agrégats sont plus aérés et les particules primaires sont distribuées de manière relativement linéaire (Figure A.2-3). Comme cela a été précédemment présenté, l'étape DLCA (diffusion limited cluster aggregation) associée au processus de formation des suies, permet d'expliquer la morphologie fractale des suies et a fait l'objet de développement de modèles numériques (Yon et al., 2010).

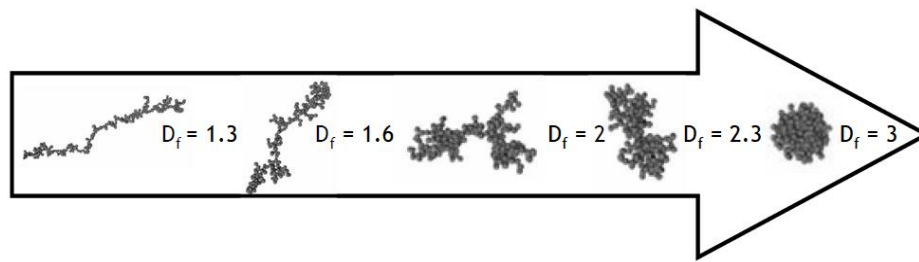


Figure A.2-3 : Illustration de la morphologie fractale d'agrégats de nanoparticules formés par le mécanisme DLCA (« Diffusion Limited Cluster Aggregation ») (Ouf et al., 2011)

Le nombre de particules primaires au sein d'un même agrégat, noté  $N_p$ , dépend à nouveau du type de flamme et de l'endroit où sont prélevées les suies. La structure de l'agrégat varie en fonction de la zone d'où elle provient, en sortie de flamme ou dans la fumée, où les agrégats peuvent continuer à interagir entre eux et voir leur taille globale augmenter par collision. Ainsi, on peut trouver dans la littérature des valeurs de  $N_p$  très variables et allant de quelques particules à plusieurs centaines.

Les données granulométriques relatives aux suies sont obtenues au moyen de différents appareils métrologiques conçus à l'origine pour étudier les particules sphériques. Ces données nécessitent une interprétation fine et l'emploi de calculs spécifiques de conversion afin de remonter aux grandeurs morphologiques des suies. De Carlo et al. (2004) ont notamment proposé des relations afin de calculer les masses volumiques et les dimensions des suies en intégrant leur morphologie fractale. De nombreux diamètres équivalents et facteurs de forme ont été formulés afin de caractériser la géométrie parfois complexe des aérosols (Saleh et Guigon, 2009). Les grandeurs les plus utilisées dans le cas des suies sont listées dans le Tableau A.2-3.

Les diamètres équivalents dits de « mobilité » sont également utilisés dans le domaine des aérosols afin de décrire le comportement physique des particules en mouvement dans le gaz porteur. On en distingue deux principaux : le diamètre de mobilité électrique dont des mesures ont été effectuées pendant cette présente étude ainsi que le diamètre de mobilité aérodynamique qui ne sera pas décrit par la suite. Ce dernier est néanmoins très utile pour déterminer la masse volumique effective des agrégats par couplage d'appareils métrologiques (DeCarlo et al., 2004).

Le diamètre équivalent de mobilité électrique que l'on appellera par la suite « diamètre de mobilité » ou « diamètre des agrégats » est mesuré lorsqu'une particule préalablement chargée avec  $N$  charges élémentaires est soumise à un champ électrique constant  $E$ . Elle acquiert alors une vitesse terminale électrostatique  $v_{TE}$  proportionnelle à sa mobilité électrique  $Z_p$ .

$$v_{TE} = Z_p E \quad \text{équation A.2-10}$$

Cette vitesse résulte de la compensation entre la force de traînée opposée à la force électrostatique et permet d'établir l'expression de la mobilité électrique :

$$Z_p = N \cdot e \cdot B \quad \text{équation A.2-11}$$

avec  $e$  la charge élémentaire ( $-1,602 \cdot 10^{-19}$  Coulomb),  $B = \frac{C_c}{3\pi\eta D_{m,e}}$  la mobilité dynamique, où  $D_{m,e}$  est le diamètre de mobilité électrique d'une particule sphérique ayant la même mobilité électrique  $Z_p$  que la particule étudiée. On remarque que des particules de différents diamètres peuvent avoir la même mobilité électrique, selon leur charge égale à  $N \cdot e$  (Coulomb).

Tableau A.2-3 : Récapitulatif de différentes grandeurs relatives à la géométrie des aérosols couramment utilisées

| Grandeur (m)                               | Expression   | Commentaires   |
|--|--|--|
| Diamètre équivalent en volume              | $D_{ev} = N_p^{1/3} D_p$                                 | <b>Diamètre d'une particule sphérique ayant le même volume effectif.</b> Les pores fermés inclus dans la matière sont pris en compte dans le calcul du volume. |
| Diamètre équivalent en masse               | $D_{em} = N_p^{1/3} \rho_p^{1/3} D_p$                    | <b>Diamètre d'une particule sphérique ayant la même masse effective.</b> Le vide dans la matière n'est pas pris en compte.                                     |
| Rayon enveloppe ou de coupure de l'agrégat | $R_c$  | Rayon de la sphère contenant l'ensemble de l'agrégat.  |
| Rayon de giration                          | $R_g^2 = \frac{3}{5} R_p^2 + \frac{1}{N_p} \sum_i r_i^2$ | Caractérise la répartition spatiale de la masse de l'agrégat par rapport à son centre de masse   |
| Diamètre des particules primaires          | $D_p$  | <b>C'est l'unité</b> géométrique de base des agrégats des suies  |

Pour une particule de suie donnée, les diamètres équivalents ont des valeurs très différentes du fait de la structure complexe de la suie. La Figure A.2-4 met en évidence ces variations entre les diamètres équivalents.

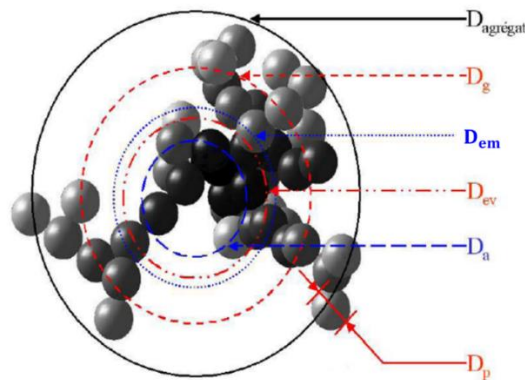


Figure A.2-4 : Représentation des différents diamètres équivalents dans le cas d'un agrégat de suies, synthèse des différents diamètres intervenant dans la caractérisation d'un agrégat de suie (Ouf, 2008)

Les diamètres représentés sont :

- En bleu : les diamètres des particules sphériques ayant le même comportement aérodynamique ( $D_a$ ) ou électrique ( $D_{em}$ ) que l'agrégat de suie schématisé ;
- En rouge : le diamètre de la particule sphérique ayant le même volume que la suie schématisée ( $D_{ev}$ ).

### A.2.3 Propriétés physico-chimiques des suies

#### A.2.3.1 Techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans le cas des suies

Différentes techniques sont employées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de matériau. Le tableau en Annexe A1 résume les principales techniques utilisées dans le cas de suies ou autres particules carbonées de composition similaire à celle des suies. **L'utilisation de plusieurs de ces techniques est généralement nécessaire afin d'obtenir des données complémentaires** et précises sur la composition élémentaire et chimique des suies en surface **ou au cœur de** la matière les constituant.

#### A.2.3.2 Microstructure et propriétés de surface des suies

La microstructure de la matière constituant les suies **a fait l'objet de nombreuses études**. De la même manière que la dimension fractale des agrégats donne des informations sur le processus **d'agrégation, la microstructure fournit des indications sur les phénomènes de croissance de surface**, de coagulation ainsi que sur les propriétés de la flamme (température, temps de résidence des suies dans la flamme). La microscopie électronique à transmission à haute résolution, la diffraction des rayons X ainsi que les analyses Raman sont les techniques les plus couramment employées pour étudier cette microstructure. La connaissance de la microstructure de la matière et de la surface des suies constitue une information pertinente en vue de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de surface des suies.

En général, les suies ont une microstructure dite « turbostratique », **c'est-à-dire** que les unités de base appelées cristallites (Figure A.2-5) sont arrangées de manière concentrique, structure souvent comparée à **celle d'une pelure d'oignon**. La distance entre les plans graphitiques varie très peu et est légèrement supérieure à celle observée dans le graphite. Marsh et al. (1970) ou encore Palotas et al. (1996) ont étudié cette distance « inter-plan » qui apparaît légèrement supérieure pour les suies Diesel (entre 3,54 et 4,23 Angström) que pour les noirs de carbone (entre 3,31 et 3,74 Angström). Par conséquent les suies présentent généralement une masse volumique comprise entre 1,1 et 1,9 g.cm<sup>-3</sup> (Dobbins et al., 1994 ; Newman & Steciak, 1987) inférieure à celle du graphite qui est de 2,26 g.cm<sup>-3</sup>. Cette microstructure variable (Figure A.2-6) **s'explique par une différence du degré d'hybridation de l'élément carbone dont une classification pour différents types** de matière carbonée a été proposée. Ce degré est d'autant plus grand que le nombre d'orbitale impliquée dans les liaisons aromatiques est grand. Les suies et noirs de carbone ont un degré d'hybridation intermédiaire (Heimann et al., 1997), **c'est-à-dire qu'ils présentent des phases graphitique** et amorphe. A titre d'exemple, le graphite a un taux d'hybridation sp<sup>2</sup> de 100%, **c'est-à-dire** que tous les atomes de carbones sont impliqués dans des liaisons aromatiques (Hopkins et al., 2007).

Selon les conditions dans lesquelles sont formées les particules primaires de suies, leur microstructure peut varier (Alfè et al., 2009) **et passer de l'état amorphe à un état graphitique**. Ce phénomène est nommé graphitisation **et consiste en l'augmentation** de la longueur des cristallites (Figure A.2-5) avec la température. Lapuerta et al. (2007) ainsi que Donnet (1994) ont travaillé sur des modèles de graphitisation pour respectivement **des suies issues d'un moteur Diesel** et des noirs de carbone.

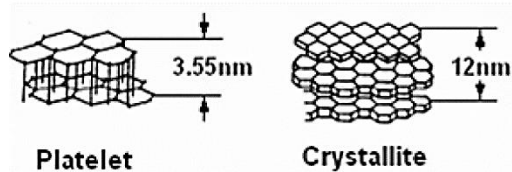


Figure A.2-5 : Schématisation des cristallites considérées comme l'unité de base des couches de la matière constituant les suies (Heywood, 1988)

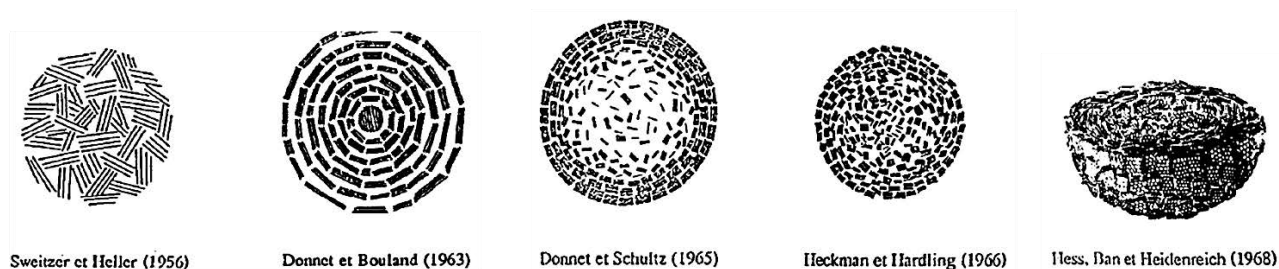


Figure A.2-6 : Différentes représentations des noirs de carbone (Donnet, 1994)

Par ailleurs, Parent et al. (2016) ont proposé une schématisation des plans graphitiques constituant les particules de suies provenant du brûleur MiniCAST. Ceci a permis de mettre en évidence la présence de défauts de surface, à l'origine de la courbure et l'arrangement concentrique de ces plans, et dus à des états d'hybridation différents du carbone. Ces irrégularités de surface, dont les différentes hauteurs ne sont pas suffisantes pour parler de pores, sont caractérisées par la notion de rugosité de surface. C'est au niveau de ces défauts que des éléments autres que l'hydrogène et le carbone peuvent se loger et donner lieu à la formation de fonctions chimiques. Ils peuvent donc être à l'origine de la présence de sites potentiels d'adsorption physique ou chimique. Ishii et al. (2014) ont d'ailleurs exploité la présence de tels sites caractéristiques pour estimer la longueur des cristallites et la quantité de bords formés par ces cristallites, ceci en quantifiant la teneur en éléments hydrogène et oxygène d'échantillons de carbone non poreux. Ces éléments sont généralement localisés au niveau des défauts de surface.

### A.2.3.3 Composition chimique de surface

Les fonctions chimiques typiquement retrouvées à la surface des particules carbonées sont des fonctions oxygénées formées pendant la combustion entre les espèces oxydantes  $O_2$  ou  $OH$  avec les sites accessibles qui se trouvent généralement au niveau des défauts de surface (Parent et al., 2016).

Popovicheva et al. (2008) ont caractérisé différentes suies aéronautiques et les principales fonctions chimiques présentes à leur surface sont les fonctions carbonyles, carboxyles et hydroxyles. Pour les suies issues de la combustion de l'hydrocarbure n-hexane dont la structure est très proche du n-heptane, il a été montré qu'environ 50% de leur surface contenait des groupes chimiques incluant l'oxygène (Ferraro et al., 2016). Hopkins et al. (2007) ont étudié les propriétés de particules carbonées issues de n-hexane, éthylène, méthane ; la contribution des fonctions quinones, aromatiques et oxygénées sont respectivement de 1%, 6% et 8%. L'intensité des pics FTIR relatifs aux fonctions oxygénées est plus importante pour les suies que pour les noirs de carbone, les fonctions cétones et hydroxyles étant particulièrement présentes. L'oxygène semble être plus abondant pour les suies (16%) comparées aux noirs de carbone (entre 1,3 et 8,5%).

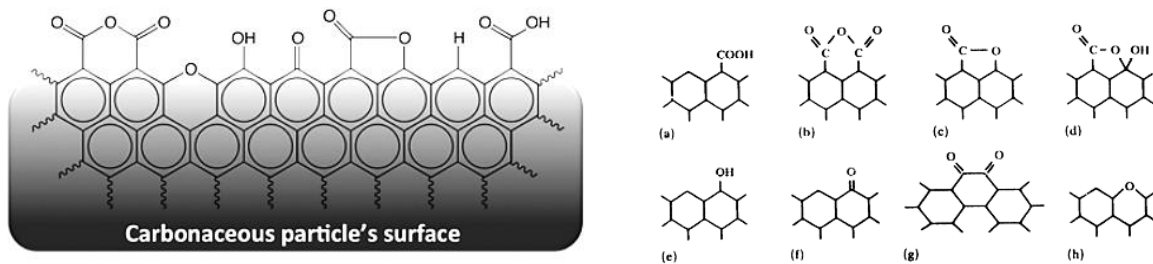


Figure A.2-7 : Représentation des groupes les plus couramment retrouvés à la surface des suies et des noirs de carbone (Ferraro et al., 2016) (i), structures possibles des groupes oxygénés présents à la surface des particules carbonées (Boehm, 1994)

Dans les travaux de Han et al. (2012), les suies issues de flammes de toluène, d'hexane et de décane ont été analysées par spectroscopie Raman. Ces suies présentent toutes des ratios de fonctions carbonyles et de liaison C-H (*i.e.* ratio C=O/C-H) plus élevés lorsqu'elles proviennent de la zone pauvre en combustible de la flamme, où a lieu majoritairement la réaction d'oxydation, que lorsqu'elles proviennent de la zone riche, où a lieu la réaction de réduction (*i.e.* formation de suies). De plus, ils ont montré que la tension de surface, mesurée avec la méthode de l'angle de contact d'une goutte d'eau, augmentait de manière linéaire avec ce ratio C=O/C-H. Les suies issues de la zone riche de la flamme possèdent ainsi une tension de surface plus élevée et sont plus hydrophobes. Cet aspect sera mentionné lors de l'interprétation des mesures de sorption d'eau. Cependant, ces conclusions ne sont probablement pas applicables aux cas des suies d'incendie. Ces dernières vont passer un temps non négligeable dans des conditions à la fois très oxydantes lors du régime établi et très réductrices pendant la phase de refroidissement du feu, lorsque l'atmosphère est viciée et que la richesse est élevée. De la même manière, les travaux de Liang et al. (2014) montrent que les suies issues de la zone supérieure de la flamme d'une cire en combustion (« flamme tip »), où la richesse est faible (*i.e.* zone « riche » en oxygène) possèdent une teneur massique en oxygène de 14%, déterminées par analyses EDS. Cette teneur est supérieure à celle de 11% observée pour les suies issues de l'intérieur de la flamme, où la richesse est élevée (*i.e.* zone « pauvre » en oxygène).

En plus des fonctions oxygénées, des composés aromatiques et insaturés peuvent se trouver à la surface des suies. Il s'agit des traces des composés de base participant au mécanisme de croissance de surface et impliqués au cours du processus de formation de suies. Le ratio carbone aromatique/carbone aliphatique est d'environ 9 (Ferraro et al., 2016). Par ailleurs, la présence de fragments organiques insaturés de type HAP à la surface des suies a pu être identifiée pour des suies CAST d'un brûleur de propane (Parent et al., 2016), pour des suies issues de la combustion de polymères et de bois (Elomaa et al., 1997), pour des suies de moteur de voiture (Kocbach et al., 2006) ainsi que des suies Diesel (Dobbins, 2007).

#### A.2.3.4 Morphologie et composition de la matière constituant les suies

##### A.2.3.4.1 Morphologie générale

Tumolva et al. (2010) ont étudié différentes particules carbonées susceptibles d'être retrouvées dans l'atmosphère et ont proposé une classification des particules selon leur morphologie. Les suies dites « vieilles » (« aged agglomerate » en anglais) ont une morphologie plus compacte avec des particules agglutinées et recouvertes d'une gangue organique contenant différents éléments, autres que le carbone tels que l'oxygène, le soufre, le calcium, le magnésium. Cette gangue organique (Figure A.2-8) a également été observée dans les travaux de Adachi et al. (2010). Les suies « fraîches »

(« fresh aggregate » en anglais) présentent des particules primaires distinctes sans gangue organique et l'élément principal les constituant est le carbone. C'est également la morphologie observée généralement pour les noirs de carbone (Figure A.2-8).

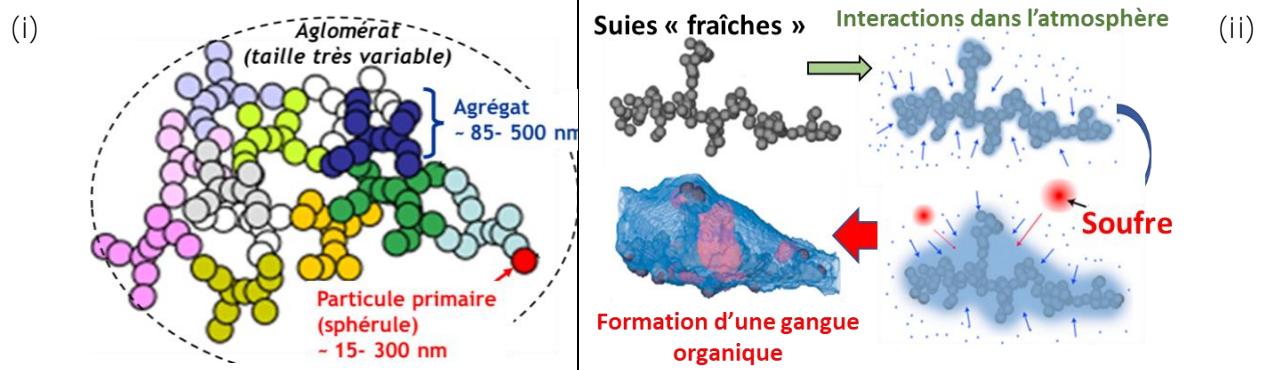
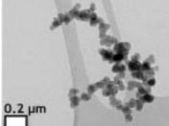
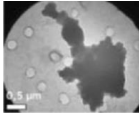
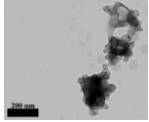


Figure A.2-8 : Schémas d'une particule de noir de carbone (Long et al., 2013) et d'un aérosol de combustion transporté dans l'atmosphère (gangue organique et sulfate en bleu) (Adachi et al., 2010)

Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant la morphologie des aérosols émis en situation d'incendie pour des combustibles réalistes tels que des polymères ou des solvants complexes. Trois types de morphologies des suies émises lors d'un incendie sont présentées dans le Tableau A.2-4, ces dernières ayant été observées dans les travaux de Ouf et al. (2015).

Tableau A.2-4 : Les différents types de suies issues d'un incendie

| Morphologie des suies         | Nature du combustible (installation)                                       | Cliché MET   | Commentaires  |
|-------------------------------|--|--|---|
| Fractale                      | Polymères d'une boîte à gant : PMMA, PC, Kiowaglass. (BANCO <sup>3</sup> ) | <br>(échelle : 0,2µm) | Ces particules correspondent aux suies fraîchement émises par les flammes d'une majorité de combustibles (PMMA, toluène, huile, pétrole, diesel).   |
| Compacte                      | Armoire électrique (DIVA : local sous-ventilé)                             | <br>(échelle : 0,5µm) | Ce type de particules est rencontré dans le cas d'incendie à grande échelle et mettant en jeu des combustibles complexes tels que les câbles et armoires électriques, les boîtes à gants, les mélanges de solvants. |
| Fractale avec phase organique | Mélange TBP/TPH BANCO <sup>3</sup>   | <br>(échelle : 0,2µm) | Ces particules sont à l'origine fractales et ont interagi avec différentes vapeurs organiques émises pendant l'incendie.  |

Ces différences de morphologie sont dues au fait que pendant un incendie, différents phénomènes ont lieu au sein du local confiné et ventilé, tels que l'adsorption, la désorption de gaz et/ou vapeur ainsi que l'oxydation. Ces phénomènes peuvent alors occasionner des modifications des

<sup>3</sup> Cône calorimètre à atmosphère contrôlée et échelle pilote (IRSN, Saclay)



propriétés de surface des particules, une formation d'une gangue organique ainsi qu'une restructuration de l'agrégat.

On peut dès lors supposer que la suie d'incendie issue du foyer de combustion est à mi-chemin entre les suies ayant « vieilli » dans l'atmosphère et les noirs de carbone composés majoritairement de carbone et considérés comme des agrégats « secs ».

#### A.2.3.4.2 *Diamètre des particules primaires*

L'analyse de particules au microscope électronique à transmission, que l'on nommera simplement par la suite MET, constitue une technique de référence pour caractériser la morphologie et la granulométrie des suies. Des programmes et techniques d'analyses ont été développés afin de faciliter l'analyse des clichés et d'optimiser la détermination de la morphologie des suies et noirs de carbone (Wentzel et al., 2003). La méthode consiste globalement à définir les grandeurs bidimensionnelles dites « projetées » puis de calculer les grandeurs tridimensionnelles via des corrélations (Koylu et Faeth, 1995 ; Oh et Sorensen, 1997). Les suies issues de différentes flammes de diffusion et de combustible présentent des tailles de particules primaires variables allant de 20 à 50 nm (Tableau A.2-5).

Tableau A.2-5 : Valeurs des diamètres des particules primaires pour différentes suies (Maugendre, 2009)

| Combustible   | Type de flamme                 | $D_{pp}$ (nm) | Références                  |
|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|
| Hydrocarbures | Flamme laminaire               | 20-40         | Lee et Kramer (2004)        |
| Éthylène      | Flamme de diffusion laminaire  | 30-37         | Megaridis et Dobbins (1990) |
| Kérosène      | Flamme de diffusion turbulente | 19-30         | Prado et al. (1981)         |
| Pétrole       | Flamme de diffusion turbulente | ~45           | Evans et al. (2001)         |
| N-heptane     |                                | 35            | Köylü et Faeth (1992)       |
| Kérosène      | Flamme coannulaire laminaire   | 41            | Williams et al. (2007)      |
| Kérosène JP-8 | Feu de nappe                   | 64-74         | Jensen et al. (2007)        |
| Kérosène      | Lampe                          | 23            | Sachdeva et Attri (2008)    |
| Hexane        | Lampe                          | 42            |                             |
| N-hexane      | Brûleur coannulaire laminaire  | 23-41         | Han et al. (2012)           |
| Décane        |                                | 18-38         |                             |

#### A.2.3.4.3 *Taux de recouvrement*

Le taux de recouvrement différenciant un agrégat d'un agglomérat (Aitken et al., 2004) correspond au taux de « fusion » entre les particules primaires de suies (Figure A.2-9).

Cette éventuelle fusion a lieu au cours du processus de formation des suies et joue un rôle direct sur la morphologie des agrégats de suie. Oh et Sorensen (1997) ont montré notamment par simulation d'agrégation de type DLCA que la dimension fractale des agrégats et le préfacteur de la loi fractale augmentaient avec le taux de recouvrement entre les particules primaires.

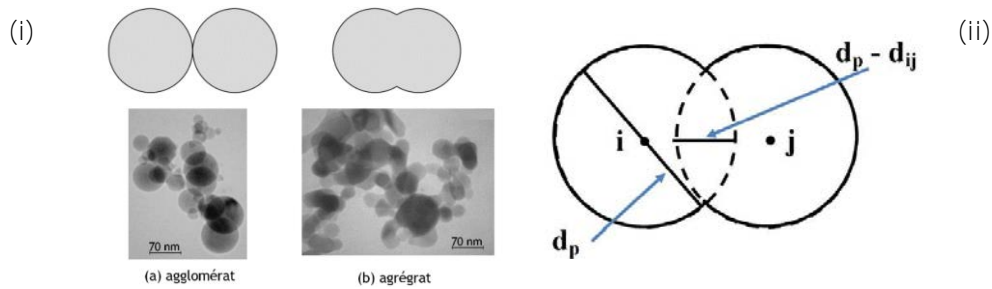


Figure A.2-9 : Schématisation d'un agglomérat d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (i-a) et d'un agrégat d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  (i-b) (Bau, 2008), représentations des paramètres intervenant dans la définition du taux de recouvrement (ii) (Bescond et al., 2014)

Le taux de recouvrement  $C_{ov}$  introduit par Brasil et al. (1999) est un paramètre pris en compte à plusieurs reprises dans les travaux sur les propriétés optiques, physiques et physico-chimiques des suies. Il serait donc judicieux de le prendre également en compte dans cette présente étude. Ce taux de recouvrement est évalué lors des analyses de clichés MET et **est calculé à l'aide** de la distance  $d_{ij}$  séparant les centres géométriques des particules  $i$  et  $j$  partiellement fusionnées et du diamètre de ces particules  $d_p$ , considérées de même taille (équation A.2-12). In-fine, une relation de transposition entre le taux de recouvrement projeté 2D déduit des clichés et le taux de recouvrement réel tridimensionnel est employé (Brasil et al., 1999).

$$C_{ov} = \frac{d_p - d_{ij}}{d_p} \quad \text{équation A.2-12}$$

Ce paramètre est encore difficile à évaluer et présente systématiquement des valeurs proches de 0,3 (Bourrous et al., 2018). Il **constitue un moyen de caractériser la structure d'un dépôt et a été** notamment implémenté dans le modèle phénoménologique de Thomas et al. (2014) afin de modéliser la perte de charge occasionnée par un dépôt de suies « modèles ». Par conséquent, le taux de recouvrement est susceptible de représenter, *via* la surface spécifique développée par le dépôt, un **paramètre d'influence de la sorption de l'eau sur les suies**.

#### A.2.3.4.4 Surface spécifique

La surface spécifique correspond à la surface externe **d'une particule** accessible à des petites molécules telles que **l'azote**, couramment utilisé pour déterminer cette grandeur suivant la méthode BET (Sing, 1985). Elle comprend la surface des parois de tous les pores ouverts ainsi que la surface « enveloppe » des particules, généralement négligeable pour les adsorbants microporeux. Dans le cas des agrégats de suies, les valeurs de surface spécifique sont généralement comprises entre 50 et 150  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sont dues à la surface « enveloppe » (ou surface géométrique) importante développée par **l'ensemble des nanoparticules primaires** qui ne sont pas microporeuses. Brasil et al. (1999) ont formulé une expression de cette surface géométrique permettant **de l'estimer** à partir de la distribution en taille des particules primaires, considérées sphériques, et leur taux de recouvrement 2D moyen en connaissant au préalable la masse volumique de la matière constituant la suie.

La connaissance du diamètre des particules primaires et de la surface spécifique déterminée par la méthode BET (cf. section A.5.2) **d'un même** échantillon de type agrégat sera essentielle dans cette présente étude dans la mesure où la sorption de **l'eau correspond à un phénomène d'interface**. Quelques données sont disponibles dans la littérature donnant ces deux informations (Tableau A.2-6).

Tableau A.2-6 : Valeurs des diamètres des particules primaires et des surfaces spécifiques pour différentes suies et noirs de carbone déterminées selon les analyses MET et BET respectivement

| Echantillon   | $D_{pp}$ (nm)              | Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | Référence                 |                       |
|---|----------------------------|---|---------------------------|-----------------------|
| Noir de carbone Degussa S170  | $14.6 \pm 3.8$             | 197                                       | Ferraro et al. (2016)     |                       |
| Noir de carbone Corax N110  | $13.8 \pm 4.0$             | 122                                       |                           |                       |
| Noir de carbone Corax N539  | $43.3 \pm 15.7$            | 36  |                           |                       |
| Suies moteur Peugeot (distribution bimodale)  | $25.4 \pm 15.2$<br>[91.3%] | 94  |                           |                       |
|   | $48.0 \pm 8.1$<br>[8.7%]   |   |                           |                       |
| Suies n-hexane  |                            | 89  | Chughtai et al., (1999)   |                       |
| Suies Diesel  |                            | 71  |                           |                       |
| Suies JP-8  |                            | 65  |                           |                       |
| Particules PALAS (spark discharge)  | 6.6                        | 308                                       | Popovicheva et al. (2008) |                       |
| Suies d'un brûleur de propane (miniCAST) CO/CT = 4%                                     | 300                        | 46  |                           |                       |
| Suies d'un brûleur de propane (miniCAST) CO/CT = 27%                                    | 32 ; 90 ; 140              | 21  |                           |                       |
| Suies Kérozène issues d'une lampe à huile (TC1)   | 57                         | 49  |                           |                       |
| Suies d'un moteur d'avion (régime de croisière)   |                            | 6   |                           |                       |
| Suies propane/butane dans une turbine à gaz   | 30-50                      | 54  |                           |                       |
| Suies produite par pyrolyse de gaz naturel (noir de carbone thermique, Electrougly Ltd) | 246                        | 10  |                           |                       |
| Printex 90  | 7,9                        | 336                                       |                           | Rouzaud et al. (2004) |
| Printex U   | 36.9                       | 97.24                                     |                           | Liu et al. (2010)     |
| Suies de méthane (prélèvement près de la source)  |                            | $134 \pm 31$                              |                           | Levitt et al. (2007)  |
| Suies de propane (prélèvement près de la source)  |                            | $78 \pm 25$                               |                           |                       |
| Suies de propane (prélèvement à distance de la source)                                  |                            | $147 \pm 18$                              |                           |                       |
| Suies de kérozène (prélèvement près de la source)                                       |                            | $67 \pm 13$                               |                           |                       |
| Suies de kérozène (prélèvement loin de la source)                                       |                            | $106 \pm 19$                              |                           |                       |

#### A.2.3.4.5 Composition élémentaire de la matière et de la surface des suies

Les ratios H/C, O/C et C/N sont des grandeurs couramment utilisées en physico-chimie (Fernandes et al., 2003). Des valeurs typiques de ratio H/C de suies et de noirs de carbones sont indiquées dans le Tableau A.2-7.

Le ratio H/C est relatif au nombre de sites hydrogénés. Un faible ratio H/C peut être interprété comme une diminution du nombre de sites C-H actifs et disponibles pour l'oxydation, ainsi que l'augmentation du taux d'hybridation  $sp^2/sp^3$  impliquant l'augmentation de la structure graphitique (Alfè et al., 2009). Ferraro et al. (2016) ont montré que le ratio H/C était plus élevé pour les suies Diesel que celui des noirs de carbone (Corax, Vulkan et Degussa). Alfè et al. (2009) ont étudié les suies de méthane, éthylène, cyclohexane et benzène à deux moments différents du processus de formation de suies, **qu'ils nomment** suies « jeunes » ou « matures » selon leur zone de prélèvement dans la flamme. Les suies « jeunes » sont apparues être plus sensibles à l'oxydation et plus amorphes que les suies « matures » qui ont une structure plus graphitique. Ils ont pu corréliser ces différences avec les ratio H/C qui sont plus élevés pour les suies jeunes. **Les suies d'incendie ne font pas partie de ces deux catégories de suies « jeunes » ou « matures », qui restent des particules prélevées non loin de la flamme, tandis que les suies d'incendie ont un temps de résidence important dans le local.** Les conclusions déduites des travaux cités précédemment, et effectués sur des systèmes simples, sont donc à considérer avec précaution dans cette présente étude.

Tableau A.2-7 : Composition élémentaire de noirs de carbone et de suies

| Particules analysées                              | Technique utilisée | Composition élémentaire (% <sub>m</sub> ) |      |     |     |      | Références            |      |                      |
|---|--------------------|---|------|-----|-----|------|-----------------------|------|----------------------|
|   |                    | C   | H    | O   | N   | H/C  |                       |      |                      |
| Suies de cire (partie inférieure de la flamme)    | EDS                | 89  | 0    | 11  | 0   | 0    | Liang et al. (2014)   |      |                      |
| Suies de cire (partie supérieure de la flamme)    |                    | 86  | 0    | 14  | 0   | 0    |                       |      |                      |
| Suies méthane (début de la combustion)            | Analyseur CHNSO    |   |      |     |     | 0.3  | Alfè et al. (2009)    |      |                      |
| Suies méthane (fin de la combustion)              |                    |   |      |     |     | 0.22 |                       |      |                      |
| Suies éthylène (début de la combustion)           |                    |   |      |     |     | 0.35 |                       |      |                      |
| Suies éthylène (fin de la combustion)             |                    |   |      |     |     | 0.15 |                       |      |                      |
| Suies cyclohexane (début de la combustion)        |                    | n.d.                                      |      |     |     | 0.25 |                       |      |                      |
| Suies cyclohexane (fin de la combustion)          |                    |   |      |     |     | 0.05 |                       |      |                      |
| Suies benzène (début de la combustion)            |                    |   |      |     |     | 0.24 |                       |      |                      |
| Suies benzène (fin de la combustion)              |                    |   |      |     |     | 0.05 |                       |      |                      |
| Suies provenant d'un moteur Diesel                |                    | XPS                                       | 92.6 | 2.6 | 3.3 | 0.4  |                       | 0.03 | Clague et al. (1999) |
| Noir de fourneau Flammruss 101 (Noir de fourneau) |                    |   | 97.7 | 0.7 | 0   | 0.3  |                       | 0.01 |                      |
| Vulcan XC 172R (noir de fourneau)                 | ATG                | 98.8                                      |      |     |     |      |                       |      |                      |
| Degussa S170 (Channel black)                      |                    | 84.8                                      |      |     |     |      |                       |      |                      |
| Suies moteur Peugeot                              | Analyseur CHNSO    | 82  | 2    | 16  | 0   | 0.02 | Ferraro et al. (2016) |      |                      |
| Noir de carbone Degussa S170                      |                    | 92  | 0    | 8   | 0   |      |                       |      |                      |
| Noir de carbone Corax N110                        |                    | 98  | 0    | 2   | 0   |      |                       |      |                      |
| Noir de carbone Corax N539                        |                    | 96  | 0    | 4   | 0   |      |                       |      |                      |

#### A.2.3.4.6 Proportion en carbone organique et carbone total : ratio CO/CT

Bien que les suies soient principalement composées de carbone élémentaire, elles comportent également du carbone organique, qui peut correspondre à différentes espèces carbonées telles que les HAP et autres fonctions chimiques impliquant le carbone à la surface des suies. Différentes **méthodes sont utilisées pour quantifier le ratio carbone organique/carbone total que l'on notera CO/CT** (ou OC/TC en anglais). La méthode la plus courante consiste à analyser les gaz issus de la **décomposition thermique progressive de l'échantillon. Ceci permet de quantifier sélectivement le carbone organique** dit « fonctionnalisé » (Masclat et Marchand, 2004) et se décomposant à partir de 150°C, le carbone organique se décomposant à 350°C et le carbone élémentaire se volatilissant à 600°C.

Deux principaux protocoles de décomposition thermique appelés méthodes NIOSH (Ferge et al., 2006) et IMPROVEA (Chow et al., 2005) sont employés. Ils diffèrent par les paliers de température **appliqués. D'autres méthodes** comme la coulométrie ou l'AMS (single-particle aerosol mass spectroscopy) sont employées afin de déterminer ce ratio CO/CT (Ferge et al., 2006).

Cette propriété est souvent mesurée pour les aérosols atmosphériques, mais des mesures ont également été effectuées pour des suies et noirs de carbone. De manière générale, les ratios CO/CT des noirs de carbones sont faibles et inférieurs à 5% tandis que les suies peuvent présenter des ratios **variables allant de 1% pour des suies CAST jusqu'à 25% pour des suies issues d'un moteur Diesel**. Ouf et al. (2018) ont également montré que la présence de carbone organique conduit à une diminution de la masse volumique des suies.

La fraction en carbone organique peut également être déduite **lors d'analyses thermogravimétriques** avec des rampes de températures programmées. Ferraro et al. (2016) ont montré qu'**à partir de 300°C, température où les composés organiques se désorbent d'un échantillon,**

la perte de masse des suies était significativement supérieure à celle des noirs de carbone (Corax, Vulkan et Degussa).

## A.2.4 Influence des paramètres d'incendie sur les propriétés du feu et des suies

### A.2.4.1 Introduction

Des travaux ont permis d'obtenir des informations sur les propriétés des aérosols issus de certains procédés de combustion (moteur Diesel, générateur MiniCAST) mais peu de travaux sont spécifiques aux cas des suies d'incendie. Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres d'incendie (encadré vert sur la Figure A.2-10) sur les propriétés du feu (encadré jaune). Ceci permet notamment d'alimenter les codes de calculs de simulation numérique et ainsi de prévoir les conséquences d'un incendie sur l'installation.

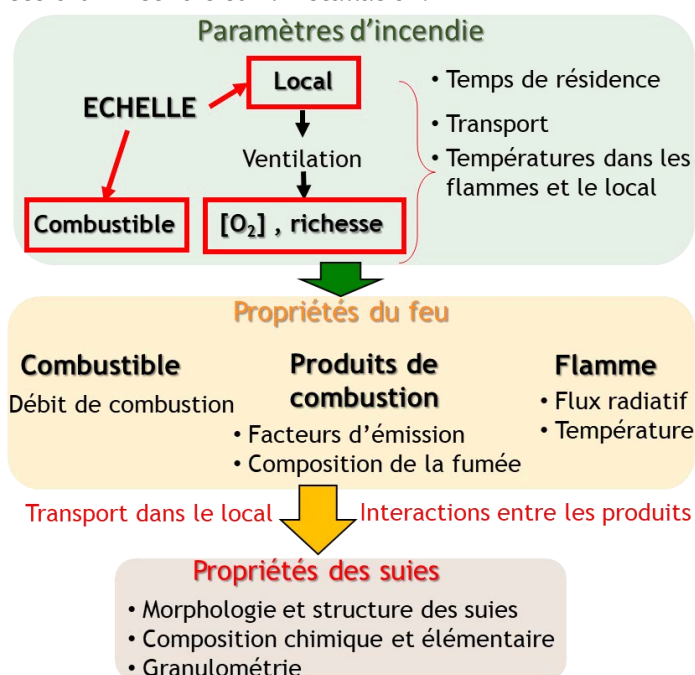


Figure A.2-10 : Diagramme résumant l'impact des paramètres du feu sur les propriétés du feu

L'incendie étant un phénomène complexe dont les paramètres sont interdépendants, le lien direct entre les propriétés des suies (encadré marron sur la Figure A.2-10) et les paramètres d'incendie est encore peu compris.

Cette partie est consacrée à l'inventaire non exhaustif de l'impact que peuvent avoir les paramètres d'incendie sur les propriétés du feu ainsi que sur les propriétés des suies. Les effets de la nature du combustible, de la richesse du milieu réactionnel ainsi que de l'échelle du feu sur les propriétés des suies seront plus présentés.

### A.2.4.2 Effet de la nature du combustible

#### A.2.4.2.1 Sur les propriétés du feu

Plusieurs travaux ont montré l'influence de la nature du combustible (type de molécules ou atomes qui constituent majoritairement le matériau, comme le monomère constituant un polymère)

sur la production de fumée en condition de sur-ventilation (Rasbash et Drysdale, 1982; Tewarson, 2008) et sur les propriétés physico-chimiques des suies produites dans un cône calorimètre (Ouf et al., 2015). La nature « générique » du matériau conditionne la composition du gaz de pyrolyse dans le cas de la dégradation des polymères et ainsi la composition de la fumée.

Tewarson (2008) a étudié les différents produits formés pendant la combustion de polymères **et d'hydrocarbures**. Il a montré que la production de suies diminuait avec l'**augmentation de la** teneur en oxygène du combustible, dans le cas de combustibles **contenant l'élément oxygène**. En effet, cet oxygène composant en partie le combustible est susceptible de participer à la réaction de combustion en tant que réactif oxydant, **de la même manière que l'oxygène provenant de l'air**. L'**effet de viciation** est donc plus tardif pour de tels combustibles. Par conséquent, pour les mêmes conditions de combustion, la quantité **d'imbrûlés est plus importante** pour les combustibles contenant uniquement les atomes de carbone et d'hydrogène ainsi que des composés aromatiques (PS, PE, PP) **que pour les combustibles contenant l'élément oxygène comme le PMMA et le bois**. Les polymères contenant des halogènes (Cl ou F) ont quant à eux tendance à produire une quantité importante de suies et de composés organiques volatils. Tewarson (2008) a aussi **mis en évidence l'influence de la** teneur en hydrogène contenu dans le combustible sur la fraction en suies des fumées (Figure A.2-11). Cette évolution est en accord avec le mécanisme de formation des suies HACA, selon lequel **l'hydrogène favoriserait la croissance de surface des suies**. Une teneur élevée en hydrogène dans le combustible semble donc favoriser la production en suies.

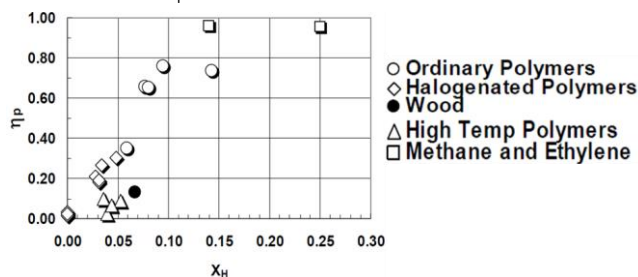


Figure A.2-11 : Fraction en particules dans la fumée en fonction de la teneur en atomes d'hydrogène dans le combustible considéré (Tewarson, 2008)

Plus généralement, selon la composition initiale du combustible et notamment la présence d'hétéroatomes, comme des halogènes, d'autres produits peuvent être formés pendant la combustion :

- Les combustibles contenant du soufre produisent de l'acide sulfurique que l'on retrouve également dans les suies atmosphériques (Adachi et al., 2010) et les suies diesel (Maricq, 2007).
- Le PVC composant les gaines des câbles électriques et contenant l'élément chlore peut produire de l'acide chlorhydrique lors de sa combustion (Mocho & Ouf, 2011).
- Les matériaux contenant de l'azote peuvent former des gaz tels que HCN,  $N_2$  et des oxydes d'azote, appelés plus couramment « NOx » (Andersson, 1994).
- Les solvants utilisés dans les INB pour le traitement des déchets nucléaires (mélange TBP/TPH) contiennent du phosphore, qui peut potentiellement s'oxyder et produire de l'acide phosphorique (Ouf et al., 2015).

Ces espèces formées peuvent interagir avec les aérosols solides, modifiant ainsi la composition chimique et la réactivité des suies vis-à-vis de l'eau. Bien que le sujet de l'étude ne concerne pas la sorption de ces espèces sur les suies, leur impact sur la sorption de l'eau à la surface des suies doit être pris en compte. Des analyses de composition chimique et élémentaire sont nécessaires afin de connaître les espèces présentes à la surface des suies.

#### A.2.4.2.2 Sur les propriétés des suies

Ouf et al. (2015) ont montré qu'une teneur importante en hydrogène dans le combustible conduit à la diminution du rapport CO/CT des suies et par conséquent à l'augmentation de la proportion en carbone élémentaire constituant les suies (Figure A.2-12).

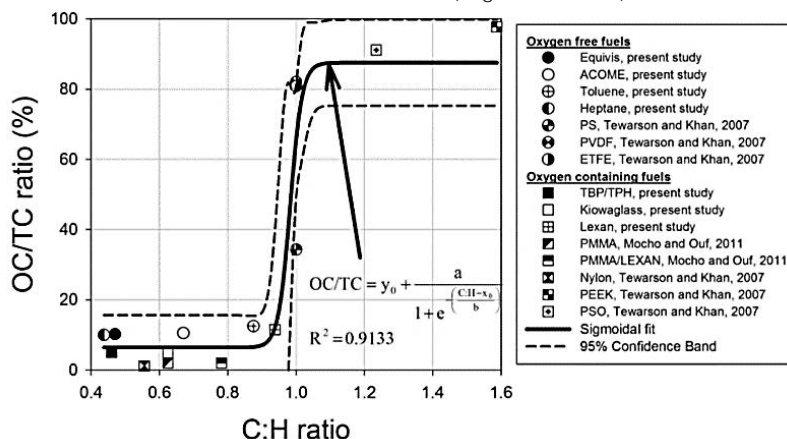


Figure A.2-12 : Evolution du ratio CO/CT des suies en fonction du ratio H/C du combustible d'origine, les suies ayant été produites à une concentration en oxygène de 21% (Ouf et al., 2015)

Ceci rejoint l'observation faite par Tewarson concernant la production plus élevée de particules solides dans le cas de combustibles composés principalement de carbone et hydrogène.

La nature du combustible peut avoir également une influence sur la morphologie des suies. Dans les travaux de Ouf et al. (2014), des clichés ont été obtenus au MET pour des suies issues de feux, effectués à partir de différents combustibles (huile hydraulique, câbles électriques, LEXAN, Kiowaglass, armoire électrique), dans une installation sur-ventilée à échelle pilote (BANCO) et dans une installation sous-ventilée à grande échelle (DIVA). Pour chaque installation, les clichés montrent que selon la nature du combustible, les suies ont un aspect plus ou moins compact et possèdent parfois une gangue organique à leur surface. Il a été mis en évidence que les polymères halogénés comme le PVC (composant la gaine des câbles électriques) conduisaient à des suies dotées d'une gangue de composés organiques, où le carbone est lié à plusieurs hétéroatomes comme l'oxygène ou les halogènes tels que le chlore.

#### A.2.4.3 Effet de la richesse

##### A.2.4.3.1 Sur les propriétés du feu

Une corrélation empirique établie par Peatross et Beyler (1997) et utilisée à plusieurs reprises dans différents travaux permet d'estimer le débit de combustion d'un matériau en fonction de la teneur en dioxygène du gaz comburant :

$$\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{21}} = 0,1 \times O_2[\%] - 1,1 \quad \text{équation A.2-13}$$

avec  $O_2[\%]$  la teneur en dioxygène au niveau de la surface du combustible,  $\dot{m}_f$  le débit massique de combustion et  $\dot{m}_{21}$  le débit massique de combustion dans les conditions ambiantes ( $O_2[\%] = 21\%$ ), dont les valeurs pour différents combustibles sont tabulées. Ce rapport normalisé de débits massiques de combustion permet de comparer les données entre différents combustibles et d'évaluer un éventuel effet de la nature du combustible. Cette approche sera employée dans la présente étude pour présenter les résultats expérimentaux.

Peatross et Beyler (1997) ont ainsi constaté que le débit de combustion normalisé augmente linéairement avec la teneur en dioxygène du mélange comburant (Figure A.2-13), c'est-à-dire que l'ensemble des réactions élémentaires régissant la combustion sont d'autant plus rapides que la concentration en dioxygène est élevée. La richesse constitue donc un paramètre d'influence prépondérant sur les propriétés du feu et qui pourrait ainsi, indirectement, avoir un impact sur les propriétés des suies.

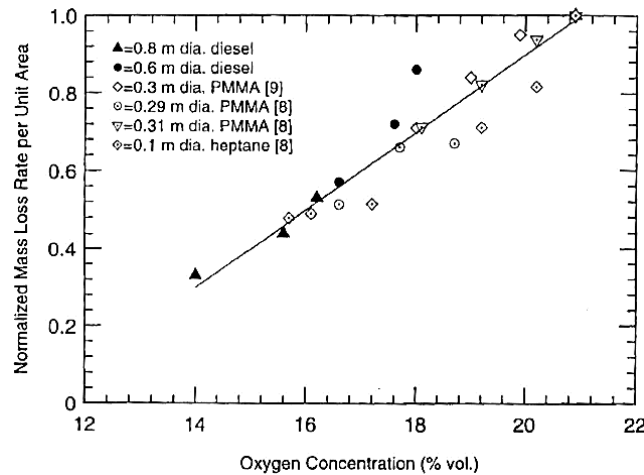


Figure A.2-13 : Evolution du débit de combustion de diesel, d'heptane et de PMMA en fonction de la concentration en dioxygène (Peatross & Beyler, 1997)

Par ailleurs, Tewarson (2008) a établi une corrélation empirique pour calculer le facteur d'émission de suies en fonction de la richesse. Ce facteur d'émission s'est avéré être dépendant de la richesse. La quantité de suies est en effet liée à la quantité de combustible consommé. La richesse ayant un impact direct sur le débit de combustion (Peatross et Beyler, 1997), il est légitime de considérer également l'influence de la richesse sur le facteur d'émission de suies. De manière similaire à l'adimensionnement du débit de combustion employé par Peatross et Beyler, Tewarson a proposé une corrélation empirique permettant d'exprimer un facteur d'émission de suies, adimensionné cette fois de la valeur obtenue dans une atmosphère sur-ventilée, en fonction de la richesse :

$$\frac{y_s}{y_{s,wv}} = 1 + \frac{\alpha}{\exp\left(\frac{\phi}{\beta}\right)^{-\xi}}, \quad \text{équation A.2-14}$$

avec  $y_s$  et  $y_{s,wv}$  les facteurs d'émission de suies réelles et en conditions sur-ventilées,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\xi$  les constantes empiriques et  $\phi$  la richesse.

Les travaux de Ouf et al (2015) montrent également que, dans le cas de polymères contenant de l'oxygène comme le LEXAN et le Kiowaglass, le facteur d'émission de suies diminue avec l'augmentation de la teneur en dioxygène du gaz comburant (Figure A.2-14). Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions de Tewarson. Cependant, dans le cas de combustibles liquides (huile Equivis et TBP/TPH), ce facteur d'émission de suies augmente lorsque la teneur en dioxygène du gaz comburant augmente.

Ces différents résultats et corrélations présentés précédemment montrent que la richesse a un impact, variable selon la nature du combustible, sur les propriétés du feu, notamment le débit de combustion et le facteur d'émission de suies.

Afin d'illustrer ces disparités quant à l'influence de la richesse (ou indirectement la concentration en dioxygène) sur le facteur d'émission de suies, la Figure A.2-15 propose une synthèse



conséquente, mais cependant non-exhaustive, des données de facteurs d'émission disponibles dans la littérature et ce pour différentes valeurs de richesse.

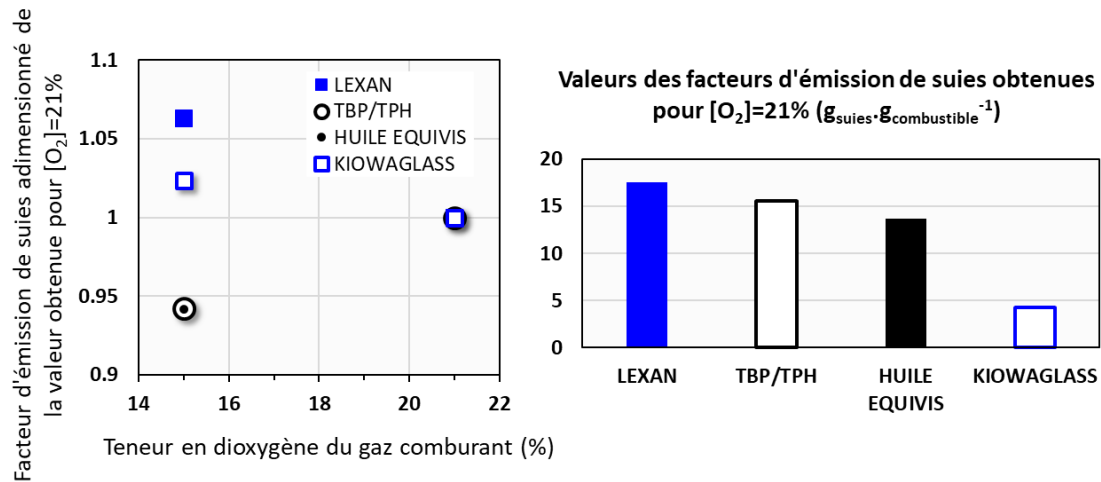


Figure A.2-14 : Evolution du facteur d'émission adimensionné de suies pour différents combustibles en fonction de la concentration en dioxygène (Ouf et al., 2015)

On peut observer (Figure A.2-15), mis à part certaines configurations spécifiques associées à des combustibles présentant des facteurs d'émissions élevés, que ce facteur augmente avec la richesse. Ces différentes tendances peuvent s'expliquer par un effet couplé de l'échelle et de la nature du combustible avec la richesse qui n'est donc pas le seul paramètre d'influence des propriétés du feu.

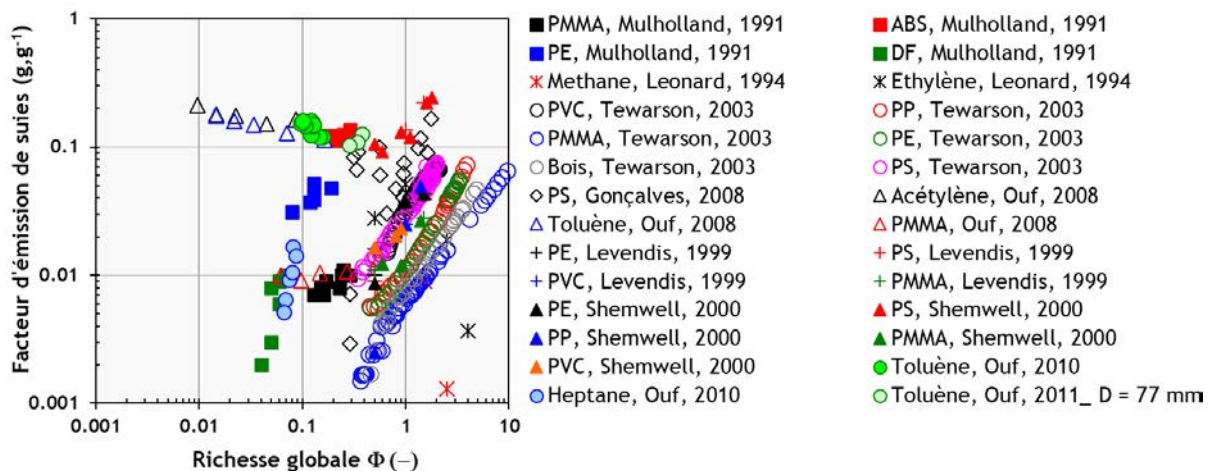


Figure A.2-15 : Récapitulatif des données disponibles dans la littérature pour l'évolution du facteur d'émission en fonction de la richesse globale

#### A.2.4.3.2 Sur les propriétés des suies

La taille des particules primaires constituant un agrégat de suie est conditionnée par les étapes de croissance de surface et de coagulation (cf. partie A.2.2.1). Ainsi les paramètres d'incendie qui ont un impact sur le feu sont susceptibles d'avoir également une influence sur les propriétés des suies.

Dans les travaux de Ouf et al. (2016), une variation de la taille des particules primaires constituant les agrégats a été constatée selon le type de ventilation qui, comme il a été expliqué précédemment (cf. partie A.2.1.3.2), conditionne la richesse du milieu réactionnel. Les suies produites dans l'installation sous-ventilée DIVA où la richesse est importante présentent un diamètre

de particules primaires plus grand que celui des suies issues des essais dans l'installation sur-ventilée SATURNE où la richesse est faible (Figure A.2-16. i).

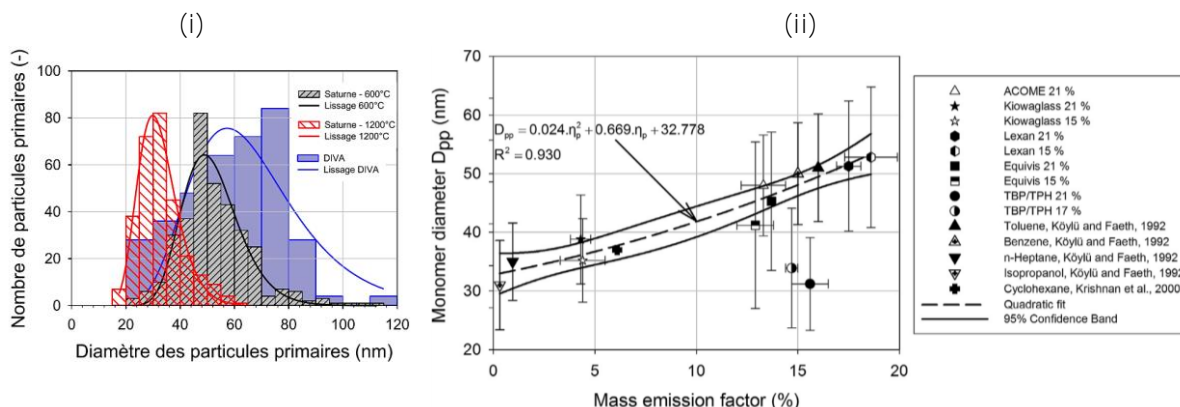


Figure A.2-16 : (i) Distribution en nombre des particules primaires en fonction de la configuration (ouverte pour SATURNE, fermée pour DIVA) du foyer de combustion (Ouf, 2016), (ii) évolution du diamètre des particules primaires de suies en fonction du **facteur d'émission massique** (Ouf et al., 2015)

Par ailleurs, pour deux essais effectués à deux ventilations différentes dans SATURNE, les foyers où les températures (1200°C) et le taux de renouvellement sont les plus élevés, produisent de plus petites particules primaires comparées à celles issues de foyers moins ventilés associés à une température plus faible (600°C). **De plus, les suies provenant d'un foyer de combustion sous-ventilé (DIVA), où la richesse est importante, ont une taille encore plus importante. Ainsi, dans le cas d'essais de feux à grande échelle, la taille des particules primaires semble augmenter avec la richesse.**

Les travaux de Han et al. (Han et al., 2012) confirment de nouveau cette tendance puisque les **particules primaires de suies d'une flamme riche** (teneur pauvre en dioxygène) de toluène, hexane et décane présentent systématiquement un diamètre médian plus important que dans le cas de flammes pauvres en combustible.

Tewarson (2008) a montré que le taux de vapeurs organiques générées par la combustion d'hydrocarbures aux formules chimiques proches (méthane et éthylène) augmentait avec la richesse. Les particules produites dans ces conditions ont une apparence plus liquide et agglutinée que celles produites à des richesses plus faibles. **L'aspect agglutiné des suies a également été observé dans les études de colmatage réalisées à l'IRSN (Mocho et Ouf, 2011) pour les suies produites dans une installation sur-ventilée à échelle pilote et ce pour un mélange de polymères PMMA/PVC.** Lors de cette étude, **les auteurs ont noté la présence d'une gangue organique conséquente autour des suies, associée à un taux de condensat important du dépôt de suies et augmentant avec la richesse.**

La proportion en carbone organique volatil des suies, quantifié par le ratio CO/CT, provient des vapeurs contenues dans la fumée et interagissant avec les suies. Tewarson a montré que la fraction en vapeurs organiques augmentait avec la richesse. Par ailleurs, le ratio CO/CT (rapport des masses de carbones organique et total) de suies issues de feux de polymères (LEXAN, Kiowaglass) ainsi que de liquides (mélange TBP/TPH, huile hydraulique Equivis) augmente de 2% à 5% lorsque la teneur en dioxygène du gaz comburant passe de 21% à 15% (Ouf et al., 2015).

La présence de carbone organique a également été observée dans les travaux de Han et al. (Han et al., 2012). Les suies produites dans des flammes riches de toluène, hexane et décane possèdent une quantité plus importante de composés organiques que pour celles issues de flammes pauvres en combustible (Figure A.2-17.i). Par ailleurs, ils ont montré que la tension de surface **diminuait fortement à partir d'une richesse « critique »** variable selon le combustible (Figure

A.2-17.ii). Selon ces auteurs, les suies produites à teneurs en dioxygène faible devraient avoir un caractère hydrophobe plus marqué que celles produites à l'air ambiant.

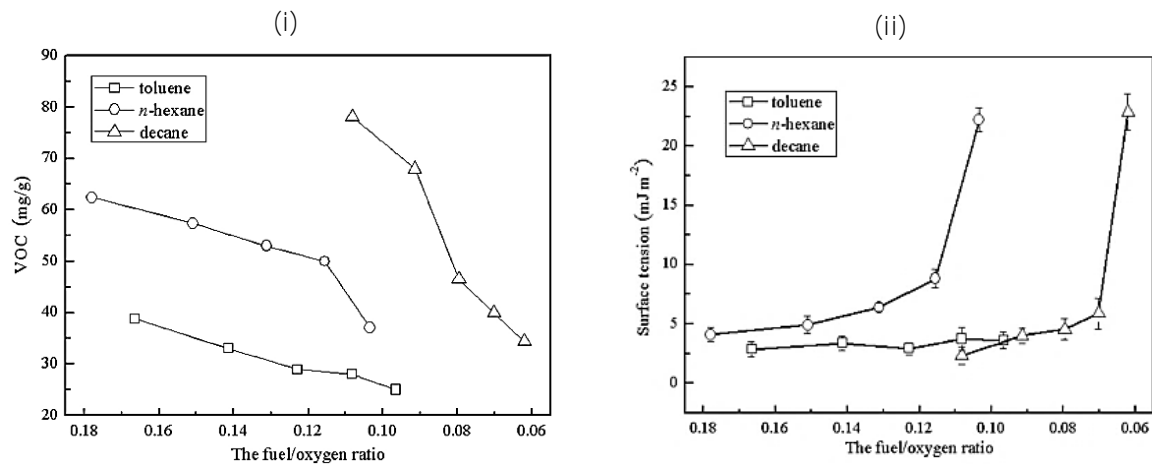


Figure A.2-17 : Quantités de composés volatilisés à 300°C (i) et tension de surface des suies (ii) en fonction de la richesse de la flamme exprimée par le rapport combustible/air (Han et al., 2012)

#### A.2.4.4 Effet de l'échelle

##### A.2.4.4.1 Sur les propriétés du feu

Les données obtenues dans les travaux de Peatross et Beyler (1997) mettent en évidence une augmentation entre 6 à 9 g.s<sup>-1</sup> du débit de combustion lorsque la taille du combustible augmente, avec un effet plus marqué pour la ventilation naturelle par rapport à la ventilation forcée. L'échelle semble donc avoir une influence sur le débit de combustion. Il a été démontré précédemment que le débit de combustion et le facteur d'émission de suies étaient tous les deux impactés par la teneur en dioxygène, ces deux paramètres devraient donc être liés quelle que soit l'échelle. Par ailleurs, Koseki et Mulholland (1991) ont observé que lorsque le diamètre de la nappe d'hydrocarbures augmente de 1 à 2,7 m, le facteur d'émission de suies augmentait d'environ 50 %, le débit massique de suies émises passant d'une valeur de 0,022 kg.s<sup>-1</sup> à 0,26 kg.s<sup>-1</sup> (Figure A.2-18).

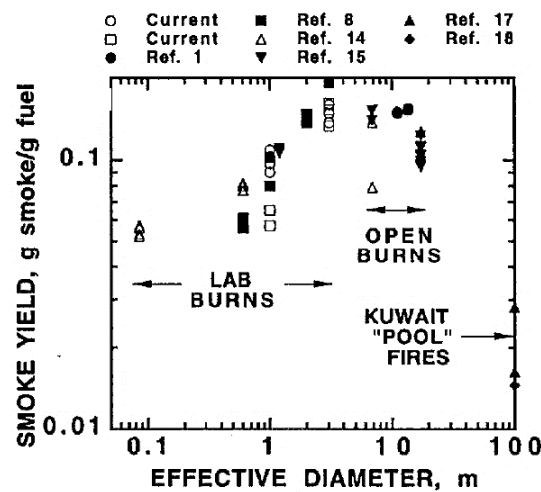


Figure A.2-18 : Evolution de la production de suies en fonction du diamètre du combustible (Koseki & Mulholland, 1991)

Bien que ces résultats aient été obtenus pour une configuration ouverte (foyer non confiné), **on peut remarquer qu'il y a peu d'effet de l'échelle pour des foyers inférieurs à un mètre**. Les données disponibles dans la littérature pour des configurations fermées (local confiné) restent limitées.

Pendant ces travaux, Koseki et Mulholland (1991) ont effectué différentes analyses de la fumée issue de feux **de nappes d'un mélange d'hydrocarbures (80 % murbane, 20 % Arabian crude oil)** dans un local ouvert de dimension 24 m x 24 m et d'un plafond à 20 m de hauteur.

#### A.2.4.4.2 Sur les propriétés des suies

Ces auteurs (Koseki et Mulholland, 1991) ont également mis en évidence que lorsque le **diamètre de la nappe d'hydrocarbures augmente de 1 à 3,5 m, le diamètre des particules primaires des suies augmentait d'environ 80 %, passant de 58 nm à 106 nm (Figure A.2-19.i)**. En plus de l'augmentation du diamètre des particules primaires avec la taille du feu de **nappe d'hydrocarbures, l'écart-type géométrique associé à la distribution granulométrique en volume des particules augmente également**. Ils ont estimé le temps de résidence des particules dans la flamme, qui augmente de 0,7 à 1,1 secondes. Un temps de résidence important des particules dans la flamme laisserait plus de temps aux suies encore malléables **de s'agréger** ou de coaguler entre elles. Par ailleurs, un temps de résidence important dans le local permettrait aux suies **d'interagir avec d'autres vapeurs formées pendant la combustion**. Ceci **pourrait expliquer l'élargissement de la distribution du diamètre équivalent en volume observée pour les suies émises de feux de nappes de 2,7 m X 2,7 m et de 12 m de diamètre (Figure A.2-19.ii)**.

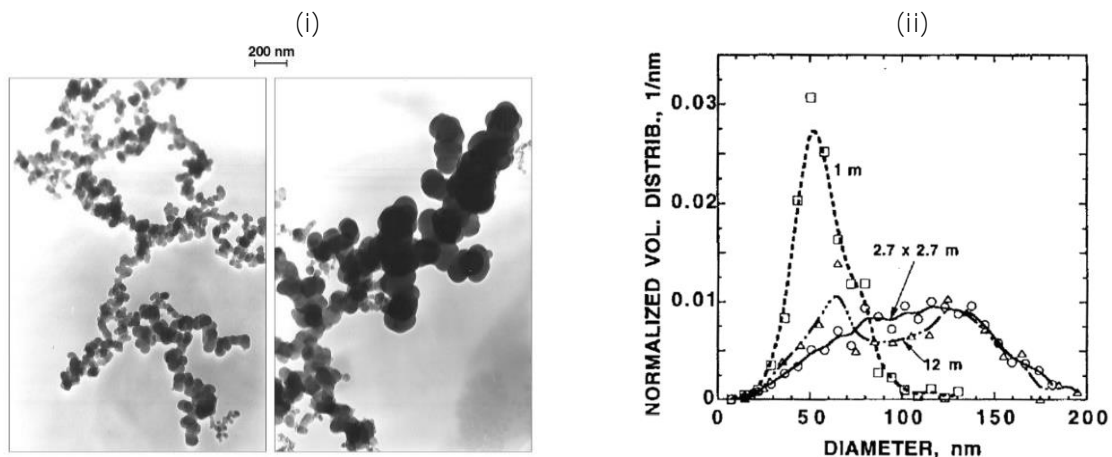


Figure A.2-19 : (i) Clichés MET des particules de fumée récupérées de feux d'une nappe de 1 mètre de diamètre (gauche) et de 2,7mx2,7m de section (droite), (ii) distribution en volume des particules issues des fumées de feux de différentes échelles (Koseki & Mulholland, 1991)

Lorsque **l'échelle diminue, les flammes plus concentrées et localisées voient leur température augmenter**. Le temps de résidence plus faible laisse moins de temps aux particules primaires pour croître et la température élevée favorise la graphitisation. Ainsi, **l'éventuelle** collision entre les particules dans les flammes mènerait à une agrégation et fusion partielle. Il a été en effet observé que la microstructure des suies dépend du temps de résidence et de la température de la flamme. Les suies issues de la zone pauvre en combustible et où la température est élevée présentent une structure plus graphitique et donc moins malléable (Vander Wal & Tomasek, 2004). Ce phénomène **expliquerait une distribution plus restreinte observée pour les suies de feu de nappe d'un mètre (Figure A.2-19.ii)**

Comme il a été expliqué précédemment, une échelle de feu plus importante conduit à un temps de résidence plus élevé des particules dans le foyer de combustion. Les suies ont ainsi un aspect de plus en plus compact lorsque le temps de résidence augmente. Les travaux de Mocho et Ouf (2011) **ont mis en évidence l'influence de l'échelle sur la morphologie des suies**. Les clichés MET ont été obtenus après prélèvement de suies issues de la combustion de divers polymères dans deux dispositifs fermés, BANCO et DIVA, révèlent une nature et une morphologie de suies très variables. Pour ces deux dispositifs, qui correspondent à des foyers de combustion de taille différente (1 m<sup>3</sup> pour BANCO et trois locaux de 120 m<sup>3</sup> pour DIVA), les suies obtenues dans BANCO sont de nature fractale tandis que celles issues de DIVA sont compactes. **Ces différences s'expliquent d'une part par un effet d'échelle du combustible, d'autre part par le temps de résidence des suies dans le local incendie (et pas uniquement la flamme)**. En effet, le taux de renouvellement **d'air dans l'installation DIVA** est de 3.h<sup>-1</sup> conduisant à un temps de séjour des suies dans le local de quelques dizaines de minutes. Pour **l'installation BANCO**, avec un taux de renouvellement plus élevé allant de 50 **jusqu'à** 450 h<sup>-1</sup>, les temps de séjour des particules sont seulement de quelques dizaines de secondes (Ouf, 2016).

Le temps de résidence dépend simultanément de la ventilation et de la taille du local, la morphologie et la composition des suies devraient donc être impactées par **l'échelle du local et du combustible**, ainsi que par le taux de renouvellement. **L'échelle** constitue donc un paramètre de feu ayant un fort impact sur le diamètre des particules primaires des suies.

#### A.2.4.5 Conclusion

Cette partie a permis de dégager **certaines tendances d'évolution des propriétés du feu et des suies selon les conditions d'incendie** (nature du combustible, richesse, échelle). On peut observer que pour une même propriété (tel que le **facteur d'émission de suies** ou le diamètre des particules primaires), **plusieurs paramètres d'incendie peuvent avoir un impact**. Le Tableau A.2-8 résume les **différents liens entre paramètres d'incendie et propriétés du feu et des suies** ainsi que leur évolution.

**Ainsi dans le cas d'un incendie dans une INB au début de la combustion, le facteur d'émission des suies est susceptible d'être élevé car l'oxygène est disponible en grande quantité**. Cette atmosphère avec une faible richesse conduit à des températures élevées et donc probablement à une structure plus graphitique des suies.

**Lorsque l'atmosphère devient viciée, les suies sont susceptibles d'être produites en plus faible quantité** avec un taux de carbone organique élevé puisque la proportion en vapeurs organiques augmente au sein du local. Dans cette atmosphère avec une richesse élevée, les températures plus faibles pourraient conduire à une structure plus amorphe des suies, qui sont encore malléables et peuvent fusionner pour donner des tailles de particules primaires plus importantes.

**Pour résumer, les suies susceptibles d'être produites pendant un incendie dans une INB ont certainement un taux de carbone organique élevé, d'autres éléments issus** des différentes vapeurs adsorbées à leur surface, des tailles de particules primaires élevées par rapport aux suies produites dans des dispositifs analytiques, un aspect agglutiné et une distribution large des diamètres des particules primaires.

Mis à part **l'effet de la richesse, la nature et l'échelle du combustible ainsi que l'échelle du local dans lequel évolue le foyer d'incendie (temps de résidence, homogénéité) conditionnent** également la composition des suies et leur structure plus ou moins fractale. Le diamètre des particules primaires varie de 50 à 100 nm selon la surface de combustible disponible pour la combustion, qui impacte le temps de résidence dans les flammes. Par ailleurs, la distribution en taille des agrégats et leur aspect agglutiné sont rencontrés dans le cas de temps de résidence importants dans le local.

Du fait de la distribution large des particules primaires des suies d'incendie, des agrégats « modèles » (noirs de carbone) seront employés pour les mesures de sorption, avec des tailles couvrant la gamme typique de tailles rencontrées dans le cas d'un incendie. Cette approche permettra de s'affranchir de la composition variable des suies d'incendie et d'étudier uniquement l'effet de la structure de l'agrégat sur la surface disponible pour l'adsorption de l'eau.

Tableau A.2-8 : Récapitulatif de l'influence des différents paramètres d'incendie sur les propriétés du feu et des suies

| Paramètre d'incendie  | Propriétés du feu ou des suies  | Evolution des propriétés avec l'augmentation du paramètre d'incendie |
|-----------------------|---|--|
| Nature du combustible | Teneur en hydrogène (Ratio H/C)   | ↘  |
|                       | Présence d'hétéroatomes   | ↗  |
| Richesse              | Teneur en composés organiques des suies (ratio OC/EC) ou fraction en vapeurs organiques dans la fumée $\eta_{np}$ | ↘  |
|                       | Fraction en suies dans la fumée $\eta_p$  | ↗  |
|                       | Fraction en composés organiques dans la fumée $\eta_{np}$   | ↗  |
|                       | Facteur d'émission de suies   | ↗<br>(Entre 0,002 et 0,2)  |
| Echelle               | Diamètre des particules primaires   | ↗<br>(Entre 30 et 50 nm)   |
|                       | Fraction en suies dans la fumée   | ↘<br>(Entre 0,1 et 0,9)  |
|                       | Fraction en composés organiques dans la fumée   | ↗<br>(Entre 0,1 et 0,9)  |
|                       | Facteur d'émission des suies  | ↗  |
| Echelle               | Temps de résidence  | ↗  |
|                       | Taille et polydispersion des suies  | ↗  |
|                       | Présence d'une gangue organique/aspect agglutiné  | ↗  |

Afin d'évaluer l'influence de la richesse sur les propriétés des suies et reproduire dans une certaine mesure les conditions de viciation de l'atmosphère qui ont lieu pendant un incendie, il convient de produire des suies dans une installation d'échelle plus raisonnable où la teneur en dioxygène arrivant à la base du combustible est maîtrisée. Par ailleurs, contrairement au cas d'un incendie où les éléments complexes (boîte à gants, câbles électriques) sont composés de différents matériaux, la démarche expérimentale adoptée dans la présente étude consistera en l'utilisation de combustibles isolés, permettant ainsi d'évaluer l'influence de la nature du combustible sur les propriétés des suies.

#### A.2.5 Impact de la production de suies en présence d'eau en cas d'incendie dans une installation nucléaire de base

En plus de leurs structure et comportement particuliers en phase aérosol, les suies constituent également, en phase déposée, une poudre dont la structure s'avère complexe. Lors d'un incendie dans une INB, la structure du gâteau de suies formé à la surface des filtres THE est d'autant plus complexe, tout particulièrement en présence importante d'humidité. Différents modèles de

colmatage adaptés pour le cas des suies sur les filtres THE ont été établis afin de mieux prédire la perte de charge occasionnée par des particules de structure simple, ainsi que plus complexe comme les agrégats. Certaines études ont permis de mettre en évidence un effet de l'humidité sur la perte de charge et/ou sur la structure du gâteau.

#### A.2.5.1 Caractéristiques des suies en phase déposée sous forme de gâteau

Afin de comprendre davantage le phénomène de colmatage, il est primordial de connaître la structure complexe du gâteau de suies formé à la surface des filtres plissés. A ce jour, sa porosité notée  $\varepsilon$  (représentant le rapport existant entre le volume de vide du dépôt sur le volume total du dépôt), **est difficilement prévisible. Bien que différents travaux sur l'arrangement de particules sphériques dans un dépôt aient permis d'estimer la porosité, cette dernière n'est pas encore à ce jour prédictible dans le cas d'agrégats de suies.** Seuls Thomas et al. (2014) ont établi une corrélation empirique avec laquelle il est possible d'estimer la porosité du gâteau formée à la surface des filtres THE **selon le régime d'écoulement** aéraulique et la granulométrie des agrégats de suie. Le gâteau de suies très poreux (porosité supérieure à 95 %) ne peut être décrit de manière simple comme un empilement conventionnel (type couches cubiques ou triangulaires) car il dépend de la structure et des conditions de dépôt des agrégats sur le filtre. **Les suies n'étant pas microporeuses, la seule porosité existante correspond à une macroporosité appelée également porosité externe ( $\varepsilon_{\text{ext}}$ ), formée principalement (Figure A.2-20) par les vides interstitiels entre les particules primaires d'un même agrégat (porosité intra-particulaire  $\varepsilon_{\text{intra}}$ ) et entre les agrégats (porosité inter-agrégat  $\varepsilon_{\text{inter}}$ ).** Dans le cas d'un phénomène de compactage du dépôt (« cake collapse ») lors du colmatage, Zhang et al. (2011) ont estimé la porosité globale composée de ces deux porosités inter-et-intra-particulaires, ceci en fonction de l'arrangement des agrégats, de leur interpénétration ainsi que de la taille et de la dimension fractale des agrégats.

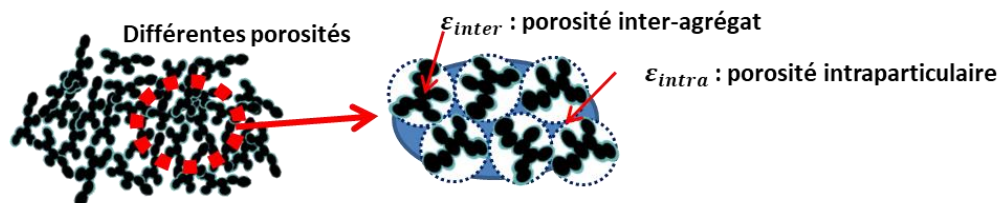


Figure A.2-20 : Schématisation du dépôt de suies avec la présence de vides interstitiels formés par l'espace inter-agrégat et intra-agrégat

Par ailleurs, Wade (1965) a montré *via* des mesures de sorption d'azote à 77K que le compactage de **particules d'alumines**, constituées de sphères de très petites tailles **de l'ordre du nanomètre**, modifiait la distribution en tailles des pores. Ces résultats ont été confirmés plus tard par Avery et Ramsay (1973). **La porosité de l'échantillon devrait** donc également jouer un rôle dans les phénomènes de sorption **de l'eau**, dans la mesure où les échantillons testés dans cette étude sont soit sous forme de poudre non tassée avec une porosité de 95 à 97% proche de celle rencontrée au niveau du gâteau de suies, soit sous forme de pastille de porosité allant de 45 à 70%.

Par ailleurs, **la structure d'une poudre peut être définie** *via* le nombre de points de contact. Ce paramètre correspond au nombre total des plus proches voisins en contact avec une particule considérée (appelé aussi nombre de coordination<sup>4</sup>). Ces points de contact forment des espaces interstitiels pouvant former des zones vides et être parfois assimilés à des pores. Des corrélations

<sup>4</sup> Le nombre de coordination est également employé pour définir la structure d'un cristal.

permettent de calculer ce nombre de points de contact entre les particules en fonction de la porosité (Tableau A.2-9).

Tableau A.2-9 : Principales corrélations reliant le nombre de coordination et la porosité (Ribeyre, 2015)

| Référence                                  | Equation                                | Gamme de validité                |
|--|---|----------------------------------|
| Smith (1955)                               | $Z = \pi/\varepsilon$                   | $0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$ |
| Meissner, Micheals et Kaiser (1964)        | $Z = 2\exp(2,4(1 - \varepsilon))$       | $0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$ |
| Ridgway et Tarbuck (1968)                  | $Z = 13,8 - \sqrt{232\varepsilon - 57}$ | $0,2595 \leq \varepsilon \leq 1$ |
| Van de Lagemaat, Benkstein et Frank (2001) | $Z = 3,08/\varepsilon - 1,13$           | $0,4 \leq \varepsilon \leq 0,8$  |

Ces corrélations reliant le nombre de points **de contact et la porosité d'un dépôt** ont été établies pour des situations simplifiées, en considérant des particules sphériques non agrégées, empilées selon des arrangements conventionnels et dont la distribution en taille des particules est considérée monomodale. Des situations plus complexes ont été étudiées : Pinson et al. (1998) ont **montré qu'il n'existait pas de distribution** uniforme du nombre de points de contact dans le cas de particules dont la distribution est bimodale. Ouchiyaama et Tanaka (1980) ont proposé une expression du nombre de points de contact pour des particules de distribution unimodale avec un arrangement aléatoire.

**Dans les conditions d'écoulement similaires à celles** rencontrées lors du colmatage des filtres THE pendant un incendie dans une INB, le calcul de la porosité **à l'aide de la corrélation proposée par** Thomas et al. (2014) **(établie dans le cas d'un dépôt sec d'agrégat)**, conduit à une valeur de 95%, ce **qui est en accord avec la porosité rencontrée dans le cas réel d'un incendie**. Ainsi, en considérant les corrélations du Tableau A.2-9, les nombres de points de contact dans un gâteau de suies situé à la surface du filtre THE sont proches de 2 (Figure A.2-21). Pourtant, un agrégat de suie compte déjà à lui seul, dans sa structure inhérente, des points de contact plus ou moins fusionnés entre ses particules primaires. Pour des porosités proches de 40-60%, caractéristiques de celle des pastilles testées dans la présente étude (cf. Partie B), le calcul du nombre de points de contact conduit à des valeurs entre **4 à 8, ce qui n'est pas une augmentation significative et réaliste dans** le cas des agrégats de suies.

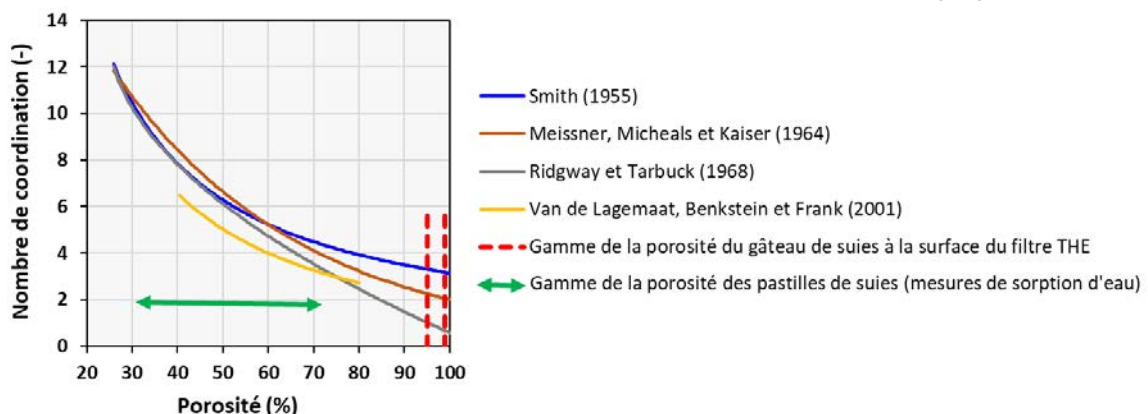


Figure A.2-21 : Graphique représentant le nombre de coordiance en fonction de la porosité

Toutes ces corrélations proposées ne prennent donc pas en compte la structure fractale des agrégats de suie ainsi que la polydispersion des particules primaires des suies. Elles sont donc peu pertinentes **dans le cas d'un arrangement complexe** d'agrégats de suies déposées et doivent donc



être employées avec précaution. Afin de modéliser la structure du gâteau de suies, Thomas et al. (2014) ont utilisé le taux de recouvrement entre les particules primaires, permettant **d'évaluer un facteur de correction implémenté dans leur modèle de colmatage d'un gâteau de suies « sèches »** (Figure A.2-22). **Le taux de recouvrement permet d'assimiler la structure du gâteau comme un enchevêtrement de fibres constituées d'une juxtaposition de particules plus ou moins fusionnées entre elles.**

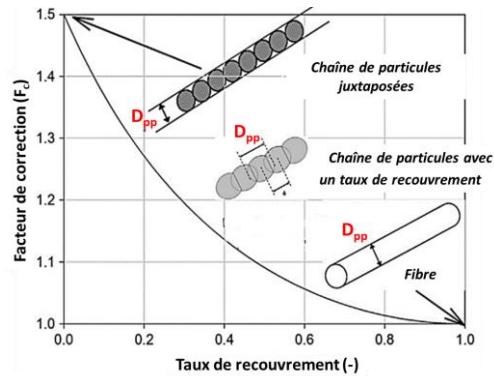


Figure A.2-22 : Evolution du facteur de correction  $F_c$  en fonction du coefficient de recouvrement des particules primaires des agrégats constituant le gâteau de nanoparticules

### A.2.5.2 Influence de l'humidité sur la structure d'un dépôt nanostructuré et sa perte de charge

#### A.2.5.2.1 Effet de la structure d'un dépôt sec sur la perte de charge

Certains travaux ont permis de mieux définir la perte de charge occasionnée par un dépôt dont la structure est complexe et ainsi **d'établir des modèles de colmatage dans le cas de particules non sphériques**. Endo et al. (1998) ont notamment montré que la perte de **charge d'un dépôt était** influencée par la polydispersion des particules et leur facteur de forme. Les travaux de Thomas et al. (2014) effectués sur des agrégats carbonés (CAST et GFG) ont permis **d'établir un modèle de colmatage reposant sur la description phénoménologique du gâteau de suies** (cf. partie A.2.5.1). Bien que ce **modèle ait été établi dans le cas d'un gâteau de suies dans des conditions sèches**, il fait intervenir une grandeur pertinente pour un dépôt nanostructuré de suies qui correspond au taux de recouvrement (Tableau A.2-10).

Le fait que le coefficient de recouvrement ait un impact sur la perte de charge du gâteau de suies, lors du colmatage des filtres THE, laisse supposer qu'il joue également un rôle dans les phénomènes de sorption. Ce paramètre conditionne la porosité du dépôt *via l'espace disponible entre les particules*. Cet espace inter-particulaire ou interstitiel est une région propice à la sorption de l'eau par condensation capillaire (Ribeyre et al., 2014) ainsi que d'autres vapeurs.

#### A.2.5.2.2 Effet de l'humidité sur la perte de charge

Les travaux de Mocho et Ouf (2011), effectués avec des suies issues d'essais de feux représentatifs d'un incendie, ont permis d'établir un modèle empirique de colmatage prenant en compte la perte de charge occasionnée par le gâteau de suies et le filtre THE. Ce modèle empirique a l'avantage d'avoir été établi pour des suies réelles d'incendie et de prendre en compte un taux de

condensat représentant **l'ensemble des vapeurs condensées** au niveau du gâteau de suies. Il est actuellement utilisé dans le code de calcul de SYLVIA.

Par ailleurs, Gupta et al. (1993) **ont montré que l'humidité et l'hygroscopicité des particules** avaient un impact sur la perte de charge du filtre. Ces observations ont été confirmées dans les travaux de Joubert (2009) qui a effectué des mesures de pertes de charge sous humidité de gâteaux de particules formées dans une atmosphère avec une faible humidité relative. Ses travaux ont mis en **évidence une augmentation de la perte de charge avec l'humidité pour des particules non-hygroscopiques**. Une évolution plus complexe a été observée lorsque les particules sont hygroscopiques puisque leur nature change au-delà de leur point de déliquescence, passant d'un état solide à un état liquide. **Le terme d'hygroscopicité est également utilisé dans le domaine des aérosols atmosphériques, issus de procédés de combustion, à l'origine des nuages de condensation** (Weingartner et al., 1997).

**La présence de l'eau au sein du gâteau est donc susceptible de modifier la perte de charge.** Ribeyre (2015) a effectué des mesures de perte de charge avec quatre échantillons différents de nanoparticules et ses résultats sont en bon accord avec la tendance observée par Joubert, **c'est-à-dire une augmentation de la perte de charge avec l'humidité**. Ainsi, Ribeyre a proposé une expression **de la perte de charge en intégrant le volume d'eau adsorbée et condensée au sein du dépôt via un modèle nommé « Adsorption-Condensation »**, le phénomène d'adsorption étant **l'étape précédant la condensation capillaire** (Berezin et al., 1998) et étant représenté ici par le modèle GAB (Timmermann, 2003). Pour obtenir la partie condensation capillaire de ce modèle, les particules composant le milieu poreux ont été supposées non-poreuses, lisses, sphériques, de tailles identiques et juxtaposées par **point de contact, c'est-à-dire sans taux de recouvrement** (Figure A.2-23).

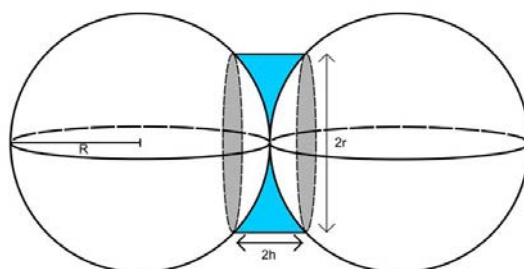


Figure A.2-23 : Schématisation de l'espace entre deux particules idéales juxtaposées par un point de contact (Ribeyre, 2015)

#### A.2.5.2.3 Effet de l'humidité sur la structure du dépôt

**Si la structure de l'agrégat est modifiée, celle du gâteau de suies l'est également.** Dans le cas **des suies d'incendie**, le phénomène **de restructuration de l'agrégat est susceptible d'être rencontré** pour des suies dotées **d'une gangue organique acide** où **l'eau peut diffuser dans la gangue** comme ceci a été déjà constaté pour des suies dont la gangue organique contient du soufre (Gysel et al., 2003). Dans tous les cas, les suies ne peuvent pas être « dissoutes » **dans l'eau**, elles ne sont pas rigoureusement hygroscopiques et en conditions humides le dépôt conduit à un mélange biphasique solide/liquide. Pour des suies de morphologie fractale, seuls des ponts capillaires peuvent se former, ce qui a également pour conséquence une **restructuration de l'agrégat et donc du gâteau de suies** (Schnitzler et al., 2017).

**La présence de l'eau au sein du gâteau est donc susceptible de modifier la porosité du gâteau.** Ribeyre a notamment montré que **l'augmentation de la perte de charge était liée** à la modification de la porosité du gâteau due à sa restructuration via des ponts capillaires (Saleh & Guigon, 2009b) et

donc à l'affinité des particules avec l'eau. Par ailleurs, Yu et al. (Yu et al., 2003) ont travaillé sur les paramètres d'influence impactant la porosité d'un dépôt. Ils ont montré que l'humidité conduisait à une augmentation de la teneur en eau du dépôt et une diminution de la porosité de ce dernier.

La rugosité des particules n'est pas considérée dans les modèles de colmatage, pourtant elle peut jouer un rôle dans les forces d'adhésion entre les particules, d'autant plus en présence d'humidité. Les travaux de Butt et Kappl (2009) ont notamment montré que les phénomènes de condensation capillaire avaient lieu à des pressions relatives plus faibles pour des particules rugueuses juxtaposées par point de contact que pour des particules parfaitement lisses (Figure A.2-24). Le phénomène physique de condensation capillaire, précédé par l'adsorption de l'eau, est donc impacté par les défauts de surface ainsi que les points de contact. Ces derniers représentent également des endroits potentiels où se forment des fonctions chimiques hydrophiles.

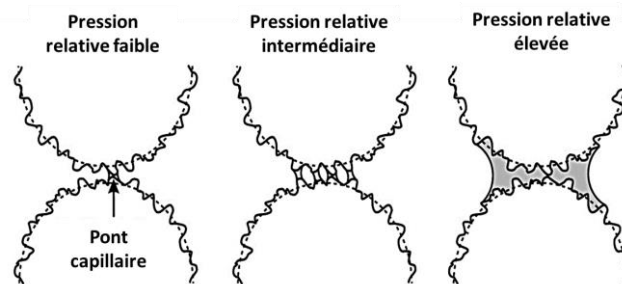


Figure A.2-24 : Représentation des phénomènes de capillarité entre deux particules rugueuses à des humidités relatives faibles, moyennes et importantes (Butt & Kappl, 2009)

#### A.2.5.2.4 Limites des modèles actuels de perte de charge

Les différentes études sur le colmatage, particulièrement sur des filtres THE par un dépôt d'agrégats, mettent en évidence l'influence de différents paramètres (Tableau A.2-10).

Tableau A.2-10 : Récapitulatif des paramètres relatifs aux particules et intervenant dans les modèles de colmatage de nanoparticules sur des filtres THE

| Modèle   | Paramètres  | Avantages                                       | Inconvénients  |
|--|---|---|--|
| {Filtre THE plissé + gâteau de suie}   |   |   |  |
| Modèle empirique de colmatage de filtres THE (Mocho & Ouf, 2011)                     | Diamètre des particules primaires $d_p$ (ou diamètre équivalent en volume $D_{ev}$ dans le cas des particules compactes)          | Prend en compte la présence de liquide condensé | Spécifique aux combustibles testés, ne prend pas en compte le taux de recouvrement |
|  | Masse surfacique de suies déposées $M_{ae}$ , pilotée par le facteur d'émission de suies $y_s$                                    |   |  |
|  | Taux de condensat $TC$  |   |  |
| Gâteau de suie (particules sèches)   |   |   |  |
| Modèle phénoménologique de perte de charge d'un dépôt de suies (Thomas et al., 2014) | Diamètre des particules primaires $d_p$   | Prend en compte le taux de recouvrement         | Valable uniquement pour les agrégats secs  |
|  | Diamètre de mobilité électrique des suies $D_{m,e}$ pilotant la porosité du gâteau (et donc la compacité) via le nombre de Péclet |   |  |
|  | Masse surfacique de suies déposées $M_{ae}$   |   |  |
|  | Compacité du gâteau $\alpha$  |   |  |
|  | Taux de recouvrement des particules primaires $C_o$   |   |  |

Ils sont relatifs à la structure des agrégats et du gâteau : diamètre des particules primaires, nombre de points de contact, taux de recouvrement, porosité du gâteau. D'autres paramètres relatifs à l'affinité des particules avec l'eau sont mis en évidence : coefficients empiriques du modèle GAB pour l'adsorption de l'eau, hygroscopicité, taux de condensat. Ces paramètres, résumés dans le Tableau A.2-10, ne sont pas forcément transposables dans le cas des suies d'incendie sur un filtre THE car ils ont été étudiés pour des systèmes particuliers. Aucun lien clair entre l'humidité et les propriétés physicochimiques des particules de suies n'ayant été à ce jour établi.

Une meilleure compréhension de l'impact des propriétés des suies sur leur interaction avec l'humidité, permettrait d'affiner davantage les modèles de colmatage utilisés à ce jour dans la communauté scientifique.

### A.3 DEMARCHE EXPERIMENTALE

#### A.3.1 Essais à différentes échelles

La démarche expérimentale choisie pour mener à bien cette étude s'effectue en trois grandes étapes et est détaillée dans la Figure A.3-1.

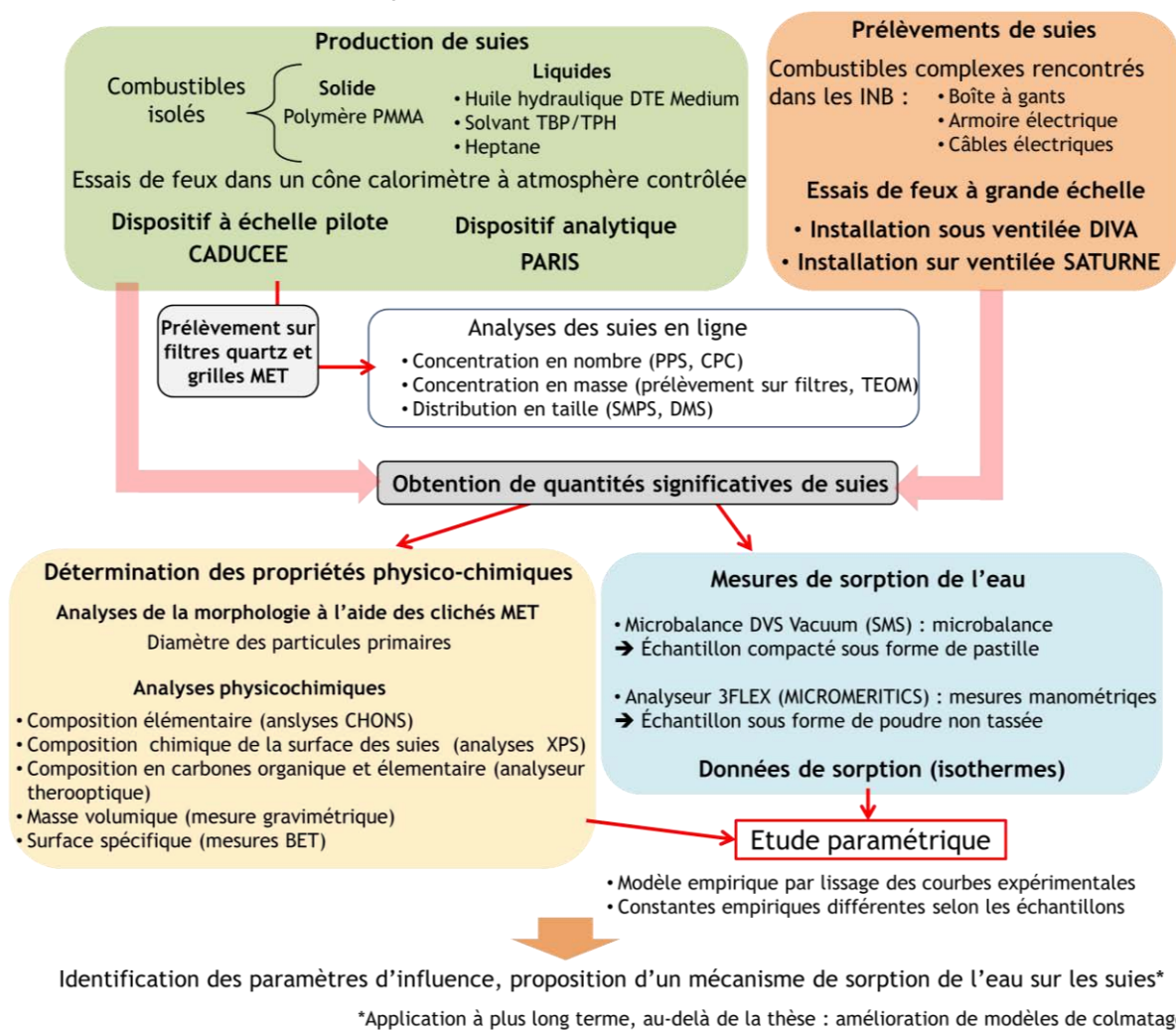


Figure A.3-1 : Synthèse de la démarche expérimentale pour les essais effectués à différentes échelles

La partie A regroupe deux grandes étapes. La première consiste à effectuer des essais de feu avec différents combustibles et à différentes teneurs en  $[O_2]$  ou ventilations dans des dispositifs d'échelles variables. Ceci permettra d'obtenir différents échantillons de suies. La deuxième étape correspond à la caractérisation en ligne des aérosols de combustion au moyen d'appareils métrologiques, ainsi qu'à la caractérisation *ex situ* des suies prélevées pendant ces essais.

Ces deux étapes permettent d'obtenir les informations nécessaires pour la troisième étape, qui consiste en l'obtention et en l'interprétations des données de sorption d'eau, présentées dans la seconde partie de ce manuscrit (*cf.* partie B).

Dans la présente partie, les différentes installations utilisées pour produire les suies sont présentées (*cf.* partie A.3.1), plus particulièrement l'installation analytique PARIS dont le fonctionnement a été vérifié et validé (*cf.* partie A.3.2). Enfin, les résultats expérimentaux concernant les propriétés du feu, des aérosols de combustion (*cf.* partie A.4) ainsi que les propriétés physico-chimiques des suies (*cf.* partie A.5) seront présentés et discutés.

#### A.3.1.1 Installation à petite échelle : PARIS

L'installation PARIS (Production d'Aérosols Représentatifs des Incendies Sous-ventilés) correspond à un cône calorimètre à atmosphère contrôlée (Figure A.3-2).

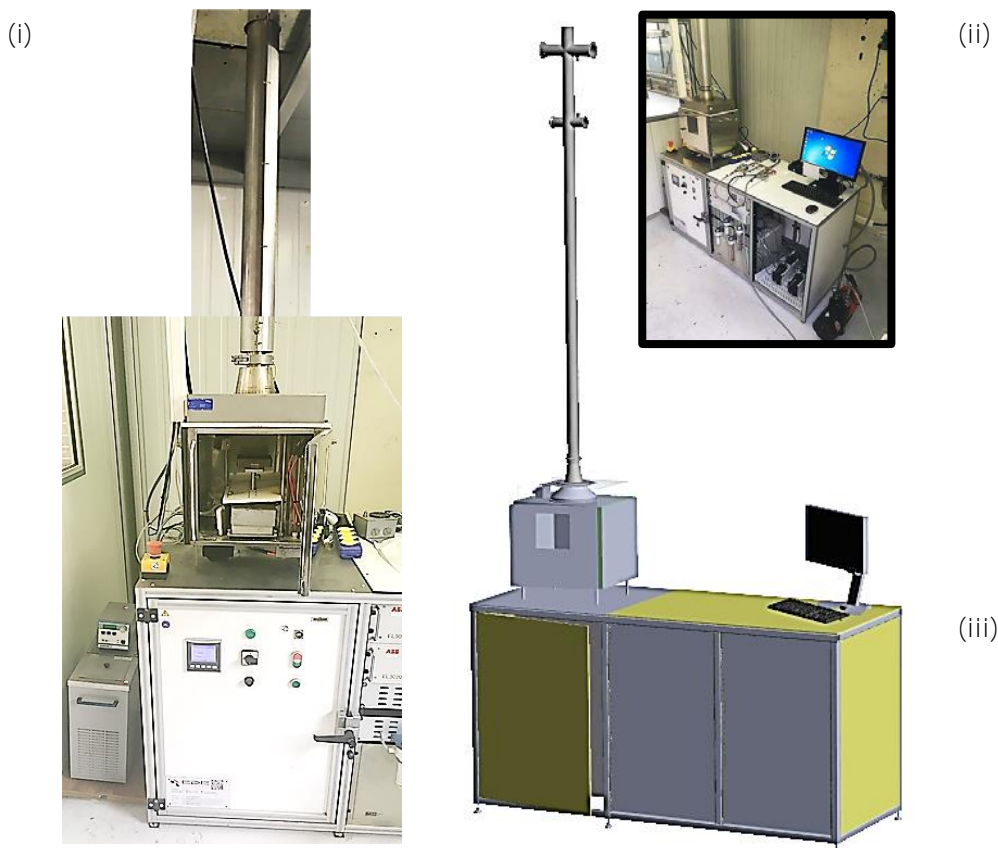


Figure A.3-2 : Photographies (i, ii) et schéma de conception 3D (iii) de l'installation PARIS

De nombreux dispositifs du même type ont été développés pour l'étude des propriétés du feu selon la norme ISO 5660-1 & 2 (Babrauskas, 1982). Le rôle de ce banc consiste davantage à étudier les propriétés des aérosols de combustion et à prélever en masse les suies destinées à des analyses *ex situ* ou à l'obtention d'isothermes de sorption. Il est composé d'une chambre de combustion dans

laquelle est placé le combustible et où le gaz comburant consistant en un mélange d'air et d'azote est injecté. L'atmosphère environnant le combustible est alors maîtrisée en termes de teneur en dioxygène que l'on notera par la suite  $[O_2]$  et permet de reproduire les conditions d'une atmosphère viciée. La chambre de combustion est surmontée d'une colonne dans laquelle vont être transportés les aérosols : ces deux éléments sont calorifugés et la colonne est chauffée pendant les essais à  $150^\circ\text{C}$  afin d'éviter les dépôts de suies par thermophorèse. La colonne est surmontée d'une hotte et est dotée de plusieurs piquages afin de prélever des quantités significatives de suies et de relier les appareils métrologiques pour effectuer l'analyse de l'aérosol. Le volume de la chambre de combustion étant de  $0,03\text{ m}^3$  et le débit de gaz comburant acheminé de  $180\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , le temps de résidence s'élève à une dizaine de secondes, ce qui correspond à un taux de renouvellement de  $400\cdot\text{h}^{-1}$ .

### A.3.1.2 Installation à échelle pilote : CADUCEE

L'installation CADUCEE (Controlled Atmosphere Device for Unburnt and Carbon Emission Evaluation) correspond à un cône calorimètre à atmosphère contrôlée de plus grande dimension que celui de Babrauskas ou Tewarson (Figure A.3-3).

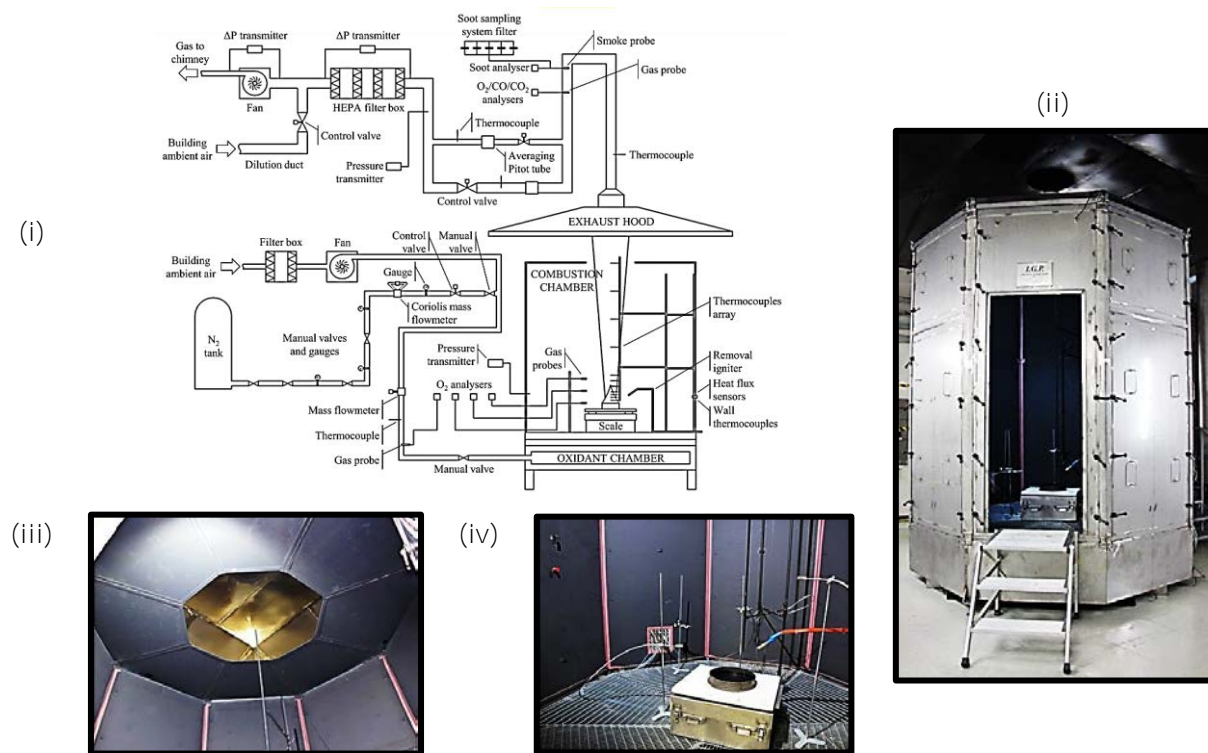


Figure A.3-3 : Schéma du principe de fonctionnement (i) et photographies (ii), (iii), (iv) de l'installation à échelle pilote CADUCEE

Le gaz comburant est introduit à la base du combustible avec une teneur en dioxygène variable selon les débits en dioxygène et azote considérés. La structure octogonale d'environ trois mètres de hauteur est ouverte par le haut et permet de récupérer les produits formés à l'aide d'une hotte (Alibert, 2017). L'intérêt principal de cette installation est de réaliser des essais de feu avec des foyers plus grands que ceux des cônes calorimètres analytiques conventionnels. Il est ainsi possible de réaliser des expérimentations avec des foyers rectangulaires de  $40\text{ cm}$  de PMMA ou encore circulaires de  $30\text{ cm}$  d'heptane. Le volume de la chambre de combustion étant de  $22\text{ m}^3$  et le débit de gaz comburant acheminé de  $3000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , le temps de résidence s'élève à une trentaine de secondes

(26 secondes), ce qui correspond à un temps de renouvellement de  $138 \cdot h^{-1}$ , ce qui est inférieur à celui dans PARIS.

### A.3.1.3 Installations à grande échelle

L'installation SATURNE (Figure A.3-4.i) correspond à un cône calorimètre à grande échelle. Il est composé d'une grande hotte située dans un local, dont la hauteur sous plafond (~20 mètres) laisse l'espace nécessaire aux conduits d'évacuation reliés à la hotte. Cet ensemble de conduites permet de récupérer les produits formés lors d'un essai de feu. Cette installation est utilisée au sein du laboratoire de feux de l'IRSN, elle a la particularité de reproduire les conditions d'atmosphère libre et fortement ventilé à grande échelle.

L'installation DIVA (Figure A.3-4.ii) est composée de plusieurs locaux de tailles identiques (6m x 5m x 4m), qui peuvent être connectés par différents types d'ouvertures de taille variable (portes, ouvertures simples, grilles). Ces compartiments sont également reliés à un système de ventilation. Ce dispositif permet d'étudier le développement d'un feu confiné à grande échelle et faiblement ventilé, afin de créer des conditions de ventilation semblables à celles retrouvées lors d'un incendie dans une INB. Le taux de renouvellement de l'air est généralement faible et proche de  $3 \cdot h^{-1}$ , le temps de résidence des suies dans le foyer est donc important (quelques dizaines de minutes) (Ouf, 2016).

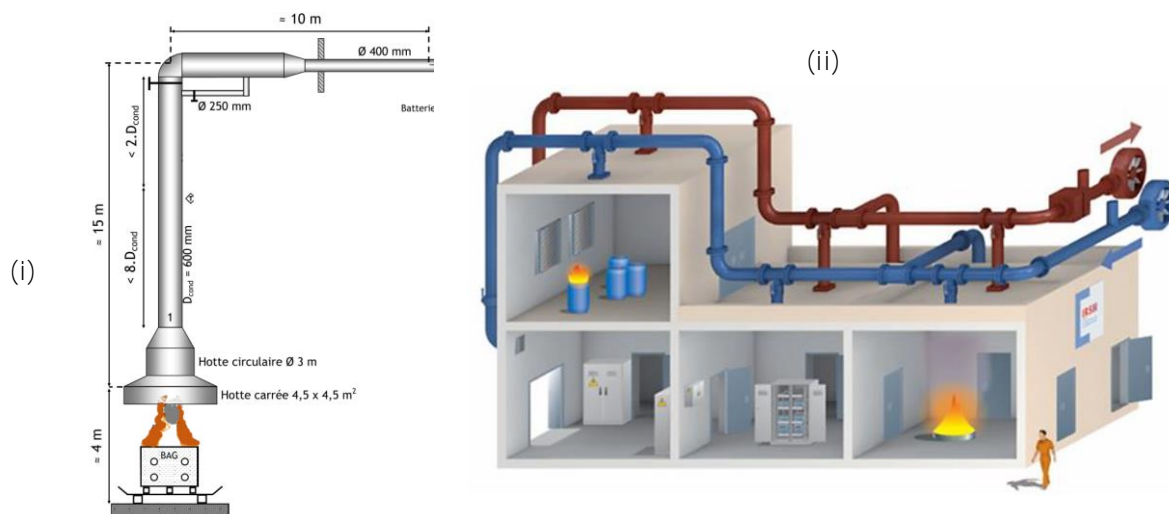


Figure A.3-4: (i) Schéma de l'installation SATURNE (F.-X. Ouf, 2016), (ii) schéma de l'installation DIVA (Coutin et al., 2012)

### A.3.1.4 Récapitulatif des essais

Les résultats expérimentaux présentés par la suite concernent une variété d'échantillons de suies obtenus à partir d'essais de feu. Concernant les essais de feu dans PARIS et CADUCEE, la dénomination « type d'essai » sera attribuée à l'échantillon issu de l'ensemble des essais de feu effectués avec le même combustible et à la même teneur en dioxygène du gaz comburant (exemple : Heptane à 21% en dioxygène). Afin de ne pas alourdir la mise en forme des résultats, un nom d'une longueur raisonnable sera attribué pour chaque échantillon étudié (Tableau A.3-1).

Dans ce tableau, différentes caractéristiques sont représentées, telles que le combustible d'origine, ses dimensions ainsi que l'installation dans laquelle l'essai de feu a été effectué.

Tableau A.3-1 : Tableau résumant l'ensemble des essais de feu d'où sont issus les échantillons étudiés

| Combustible                                    | Composition globale                                 | Dimensions                     | Installation | Nom de l'essai de feu  |
|--|---|--------------------------------|--------------|------------------------|
| Heptane  | Liquide (hydrocarbure)                              | $\varnothing = 5,7 \text{ cm}$ | PARIS        | Heptane PARIS          |
|  |   | $\varnothing = 21 \text{ cm}$  | CADUCEE      | Heptane CADUCEE        |
| PMMA   | Polymère  | 5cmX5cmX1cm                    | PARIS        | PMMA PARIS             |
|  |   | 40cmX40cmX3cm                  | CADUCEE      | PMMA CADUCEE           |
| Huile DTE Medium                               | Huile hydraulique                                   | $\varnothing = 5,7 \text{ cm}$ | PARIS        | Huile DTE Medium PARIS |
|  |   | $\varnothing = 1 \text{ m}$    | DIVA         | FES DIVA               |
| TBP/TPH (proportions volumique 30%/70%)        | Solvants pour le retraitement de déchets nucléaires | $\varnothing = 5,7 \text{ cm}$ | PARIS        | TBP/TPH PARIS          |
| Boîte à gants                                  |   |                                | SATURNE      | BAG SATURNE            |
|  |   |                                | DIVA         | CSS 1.8 DIVA           |
| Câbles électriques (avec gaines sans halogène) | Cf. partie A.2                                      |                                | DIVA         | CORE DIVA              |
| Câbles électriques (gaines PVC)                |   |                                |              | CFS DIVA               |

### A.3.2 Caractérisation du banc d'essai PARIS

#### A.3.2.1 Protocole de prélèvement des aérosols

Lors des essais de feu dans le banc d'essai PARIS, différents prélèvements sont effectués dans le but d'obtenir des informations sur les propriétés des aérosols de combustion (Figure A.3-5). Le combustible est situé dans la chambre de combustion et les produits de la combustion (gaz, vapeurs, particules) encore chauds et très concentrés sont transportés le long de la colonne. Cette dernière est maintenue à 150°C afin d'éviter les dépôts de particules par thermophorèse et la condensation de vapeurs. De plus, elle est dotée de différents raccords destinés à la mise en place de points de prélèvements.

Le raccord DN40 est dédié à l'analyse en ligne des aérosols, préalablement dilués et refroidis avant d'être acheminés vers les différents appareils métrologiques. Le raccord DN50 a pour but de prélever des quantités significatives de suies, qui sont utilisées pour les mesures de sorption d'eau et autres analyses physico-chimiques (surface spécifique, composition élémentaire et chimique, morphologie).

Le banc d'essai PARIS doit donc respecter différentes spécifications afin de mener à bien ces différents prélèvements et analyses.

Tout d'abord, les conditions de combustion doivent être maîtrisées, notamment la teneur réelle en dioxygène qui alimente la chambre de combustion. Le suivi de la combustion est assuré par



l'enregistrement en continu de la masse du combustible, ce qui permet de calculer le débit de combustion pour chaque type d'essai.

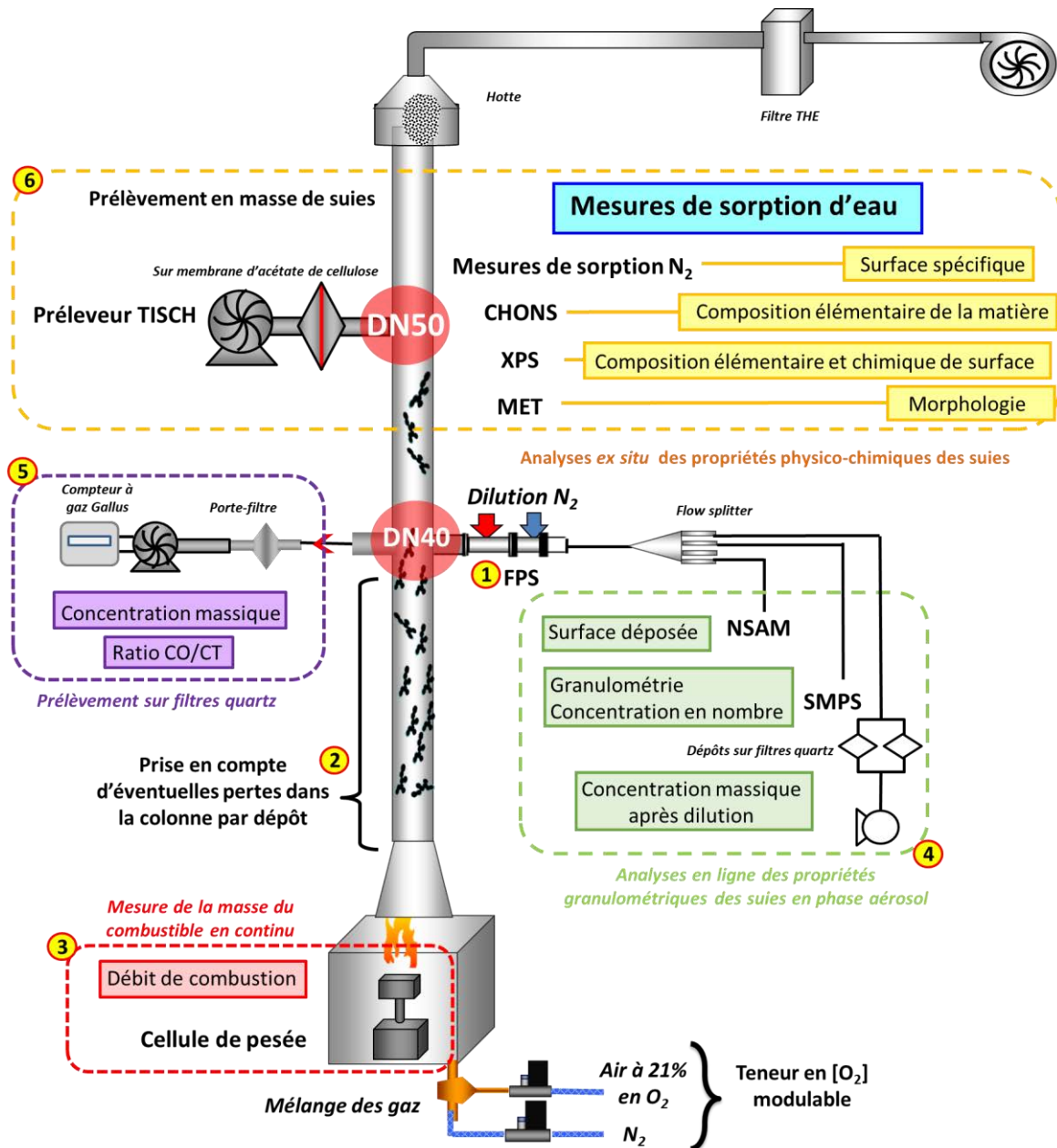


Figure A.3-5 : Schématisation des différentes analyses effectuées à l'aide du cône calorimètre à atmosphère contrôlée PARIS

Les prélèvements sont effectués en aval de la colonne, à l'aide de sondes qui ne prélèvent qu'à un point précis dans la colonne. L'homogénéité de l'aérosol de combustion doit donc être vérifiée afin de s'assurer que la fraction prélevée soit représentative de l'ensemble de l'aérosol. De plus, les produits de la combustion acheminés jusqu'au point DN40 sont encore chauds et concentrés et ne peuvent être prélevés directement par les différents appareils métrologiques. L'aérosol est ainsi refroidi et dilué via un système de dilution. Le fonctionnement de ce système doit être vérifié à l'aide de différents traçages pour ainsi corriger l'effet de dilution sur les données mesurées en aval du

**système de dilution, pour l'analyse de la concentration en nombre (TSI SMPS 3080) et la surface déposée (TSI NSAM 3050).** Par ailleurs, des prélèvements sur filtre sont effectués au niveau de raccord DN40 en aval du système de dilution pour déterminer la concentration massique des aérosols.

Le **transport de l'aérosol de combustion** le long de la colonne peut conduire à des dépôts et des pertes, bien que la colonne soit chauffée et que le système soit hermétique. En plus de corriger les données du taux de dilution, il est nécessaire de prendre en compte la transmission des particules dans PARIS, représentée par la fraction pénétrante. Ceci permettra de corriger toutes les données **expérimentales relatives à l'aérosol en aval de la colonne et d'accéder aux données de l'aérosol émis** par le foyer de combustion.

Enfin, le débit de prélèvement de l'aérosol au niveau du point DN50 a été vérifié afin de **s'assurer d'obtenir des quantités significatives de suies.**

**Pour résumer, l'ensemble des spécifications que doit respecter le banc d'essai PARIS et qui seront présentées par la suite sont :**

- un débit du gaz comburant et sa concentration en  $O_2$  maîtrisés,
- une homogénéité aux points de prélèvement,
- un débit de prélèvement maîtrisé au point DN50,
- des pertes maîtrisées et quantifiées,
- un taux de dilution maîtrisé et quantifié.

#### *A.3.2.2 Teneur en dioxygène dans la chambre de combustion*

**L'apport du gaz comburant est assuré par des contrôleurs de débits BROOKS (modèle 5853S) pilotés par le logiciel de l'installation PARIS et permettant de fixer les débits d'air et de diazote injectés.** Ces deux débitmètres ont été étalonnés et chacune de leur courbe d'étalonnage a été prise en compte lors de la connexion analogique avec **l'ordinateur.** Le débit total volumique acheminé **jusqu'à la chambre de combustion pendant un essai de feu a été fixé à 180 NL/min** et le taux de **renouvellement s'élève à  $400.h^{-1}$ .** La teneur en dioxygène du gaz est maîtrisée en faisant varier le ratio des  $D_{v,air}/D_{v,azote}$  correspondant au rapport des débit de diazote **et d'air.** Un analyseur **d'oxygène** ABB Magnox206 préalablement étalonné avec une bouteille étalon à 25% en dioxygène nous a permis de mesurer la teneur volumique de dioxygène contenu dans la chambre de combustion en fonction des débits imposés de diazote **et d'air.** Le temps de stabilisation de la teneur en dioxygène dans la chambre de combustion **depuis le début de l'injection est d'environ deux minutes.**

Des paliers de 10NL/min ont été choisis **pour balayer l'ensemble de la gamme des débits d'injection** de diazote et établir la courbe de calibration (Figure A.3-6) liant la teneur en dioxygène dans le foyer et ce débit de diazote. A noter que cette calibration a été réalisée pour des paliers de débits croissants et décroissants, confirmant le comportement reproductible des régulateurs de débits massiques.

Tous les résultats représentés par la suite en fonction des teneurs en dioxygène du gaz **comburant seront accompagnés d'une incertitude systématique** sur la teneur en dioxygène de 2% de la pleine échelle couvrant la gamme de 0% à 25%, **correspondant à l'incertitude liée à la teneur en dioxygène** indiquée sur la bouteille étalon.

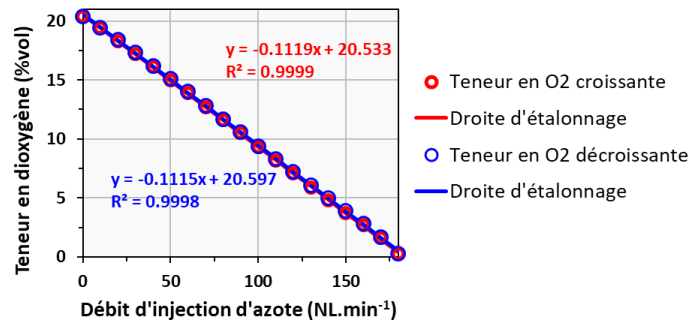


Figure A.3-6 : Courbe d'étalonnage de la teneur en dioxygène dans la chambre de combustion de PARIS

### A.3.2.3 Aéraulique dans la conduite d'extraction : traçage gazeux

Au cours des essais, les aérosols sont prélevés au moyen d'une sonde au niveau du piquage DN40 pour l'analyse en ligne des propriétés granulométriques. L'homogénéité dans la colonne, en termes de concentration, a été vérifiée au point DN40 pour s'assurer de la représentativité des échantillons ainsi prélevés (Figure A.3-7).

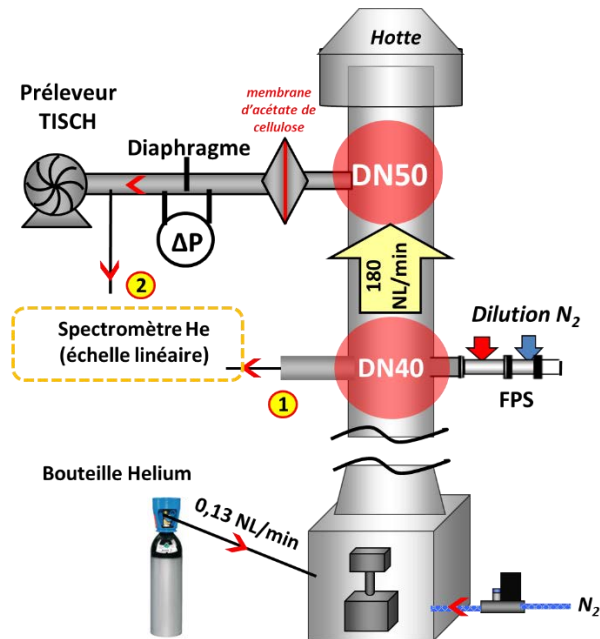


Figure A.3-7 : Procédure de vérification de l'homogénéité dans la colonne et du débit du préleveur TISCH par traçage gazeux

D'autre part, les aérosols sont prélevés en quantité significative au moyen d'un préleveur à grand débit de la marque TISCH (modèle TE-2000PX, TISCH Environmental Inc, Ohio). Le débit de prélèvement en fonction du réglage via le potentiomètre a été vérifié afin de s'assurer qu'une masse suffisante de suies est prélevée au cours des essais de feu.

Ces deux vérifications ont été effectuées au moyen d'un traçage gazeux avec l'hélium. Une quantité connue d'hélium est introduite dans la chambre de combustion où le débit de diazote a été réglé à 180 NL/min. Un spectromètre hélium, préalablement étalonné (à l'aide de bouteilles étalons en hélium avant et après le traçage afin de s'affranchir d'éventuelles dérives de cet analyseur) permet de mesurer la concentration en hélium (en partie par million ppm) au niveau des points DN40 et DN50.

Pour un enregistreur de type linéaire, adapté aux concentrations faibles à modérées, la droite d'étalonnage est établie selon l'équation suivante :

$$C_{mes} = aU_{mes} + b \quad \text{équation A.3-1}$$

Pour un enregistreur à échelle logarithme, adapté aux concentrations élevées, la fonction d'étalonnage est quant à elle de la forme :

$$C_{mes} = \exp(aU_{mes} + b) \quad \text{équation A.3-2}$$

#### A.3.2.3.1 Homogénéité dans la colonne

Pour évaluer l'homogénéité, une sonde a été introduite à différentes positions de la colonne (Figure A.3-7) au point de prélèvement DN40 et ce sur tout le diamètre de celle-ci (de -25 mm à +25 mm par rapport au centre de cette colonne).

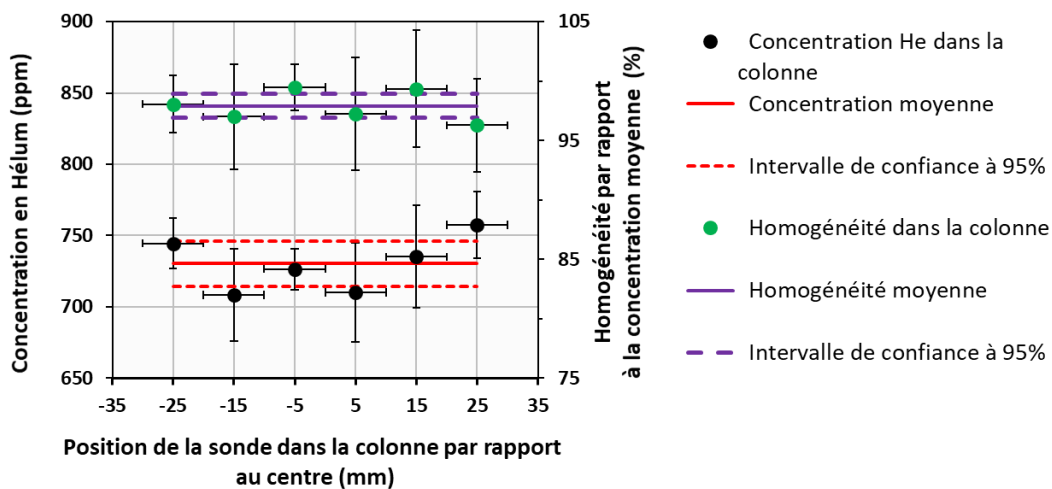


Figure A.3-8 : Valeurs des concentrations obtenues dans la colonne à différentes distances de l'axe de la colonne

L'homogénéité moyenne dans la colonne, déterminée à l'aide de la relation ci-dessous, a ainsi été évaluée expérimentalement à 98 +/- 1 %, confirmant l'efficacité de la longueur de bon mélange mise en œuvre sur l'installation PARIS entre la sortie du foyer et le point de prélèvement DN40 (Figure A.3-8).

$$\text{Homogénéité (\%)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( 1 - \frac{|C_i - \bar{C}|}{\bar{C}} \right) \times 100, \quad \text{équation A.3-3}$$

avec  $C_i$  la concentration en hélium mesurée à la position  $i$  et  $\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$  la concentration moyenne dans la colonne au point DN40.

#### A.3.2.3.2 Préleveur TISCH

Le préleveur TISCH (modèle TE-2000PX, TISCH Environmental Inc, Ohio) permet de prélever les suies en quantité significative pendant les essais. Ces prélèvements sont effectués sur des membranes d'acétate de cellulose (type 11106, Sartorius Stedium Biotech) présentant une taille de pores de 0,45  $\mu\text{m}$ . Le débit de prélèvement du TISCH est modulable à l'aide d'un potentiomètre. Un manomètre a été branché en entrée et en sortie d'un diaphragme placé avant le préleveur. Le traçage gazeux a consisté à effectuer des mesures de débit (par traçage hélium) au niveau du piquage DN50, pour différents réglages du potentiomètre du préleveur (Figure A.3-7) tout en relevant la perte de charge associée au préleveur à l'aide d'un manomètre. Une courbe d'étalonnage a pu ainsi être établie (Figure A.3-9.ii).

$$Q_{v,TISCH} = \frac{(q_{inj} \times 10^6) \times 10^{-3} \times 60}{(C_{mes} - C_{bdf})}, \quad \text{équation A.3-4}$$

avec  $q_{inj}$  le débit d'hélium pur (106 ppm) injecté dans la chambre de combustion et égal à 0,13 NL/min,  $C_{mes}$  est la concentration d'hélium mesurée au niveau du piquage DN50 avant le porte-filtre et  $C_{bdf}$  est la concentration en hélium déduite du signal de l'enregistreur avant l'injection d'hélium, cette dernière étant liée au bruit de fond de l'appareil.

Ainsi, le préleveur TISCH a été réglé à 8 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> pendant les essais et correspond à un réglage du potentiomètre donnant une perte de charge de 200 mmH<sub>2</sub>O. Ce réglage s'effectue manuellement au cours de l'essai lorsque la membrane commence à se colmater et que le débit commence à diminuer. Le débit de prélèvement est donc connu au cours du prélèvement, le but ici n'ayant pas été de quantifier précisément la concentration massique de l'aérosol mais plutôt de s'assurer qu'une quantité suffisante d'échantillon est prélevée au cours des essais.

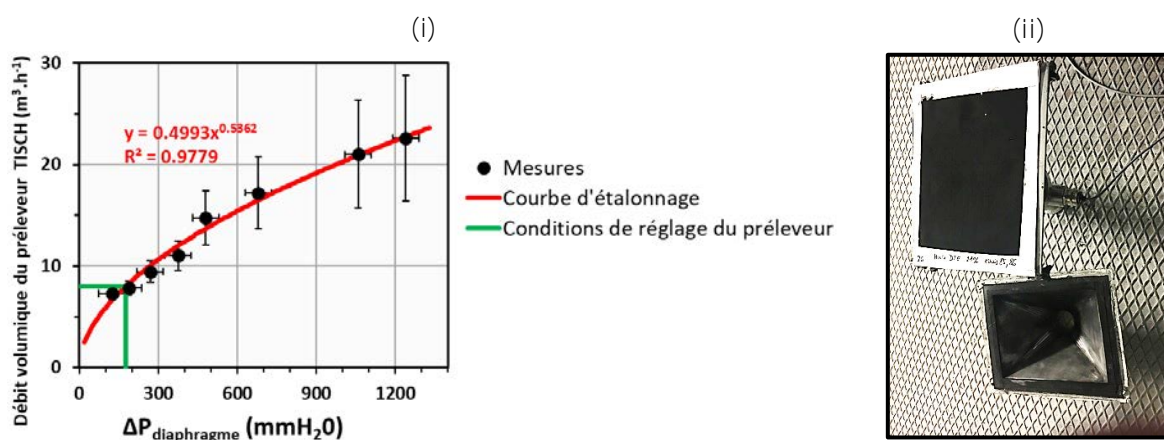


Figure A.3-9 : Droite d'étalonnage du préleveur de suies (i) et photo d'une membrane sur laquelle ont été prélevées les suies (ii)

#### A.3.2.4 Transport des particules dans l'installation jusqu'aux appareils métrologiques

La fraction pénétrante a été estimée entre le foyer de combustion et le piquage DN40 avant que les aérosols soient dilués, au moyen d'un traçage particulaire avec des particules générées par le GFG Palas (n°2 dans la Figure A.3-10).

Ceci permet de prendre en compte les éventuelles pertes et dépôts dans la colonne par thermophorèse, bien que la colonne soit maintenue à 150°C au cours des essais. Les concentrations des aérosols peuvent donc être calculées à partir de celles obtenues au point DN40 par prélèvements sur filtre. Le taux de dilution théorique a également été vérifié expérimentalement au moyen d'un traçage gazeux avec de l'hélium et d'un traçage particulaire avec des suies générées pendant des essais de feux d'heptane qui ont permis de couvrir toute la gamme de dilution (n°1 et n°3 respectivement dans la Figure A.3-10)

Ces deux caractéristiques du banc d'essai, que sont la fraction pénétrante et le taux de dilution réel, permettront de revenir aux propriétés des aérosols réellement produits par la combustion telles que la concentration massique, la concentration en nombre et la surface déposée.



de 180 NL.min<sup>-1</sup>. Une autre dilution n'est donc pas nécessaire en aval de la colonne. Le taux de dilution des particules dans la colonne n'est pas tout à fait équivalent à la dilution du VKL10 et s'élève 10,7.

Les concentrations obtenues selon le diamètre de mobilité en aval sont légèrement inférieures à celle en amont, ce qui signifie qu'il y a bien eu des pertes dans la colonne. Un calcul simple (équation A.3-5) permet d'obtenir la fraction pénétrante qui a été calculée sur la gamme de diamètres des particules GFG allant de 30 nm à 120 nm.

$$f_p = 100 \times \frac{C_{aval}}{C_{amont}} \quad \text{équation A.3-5}$$

La fraction pénétrante obtenue expérimentalement s'élève à 75% +/- 6% (Figure A.3-11.i). Elle a été calculée à partir des concentrations des particules avec un diamètre allant de 30 à 120 nm. Malgré une faible concentration en nombre au-delà d'un diamètre de 125 nm, les valeurs expérimentales semblent s'approcher d'une fraction pénétrante de 100% pour des diamètres plus importants.

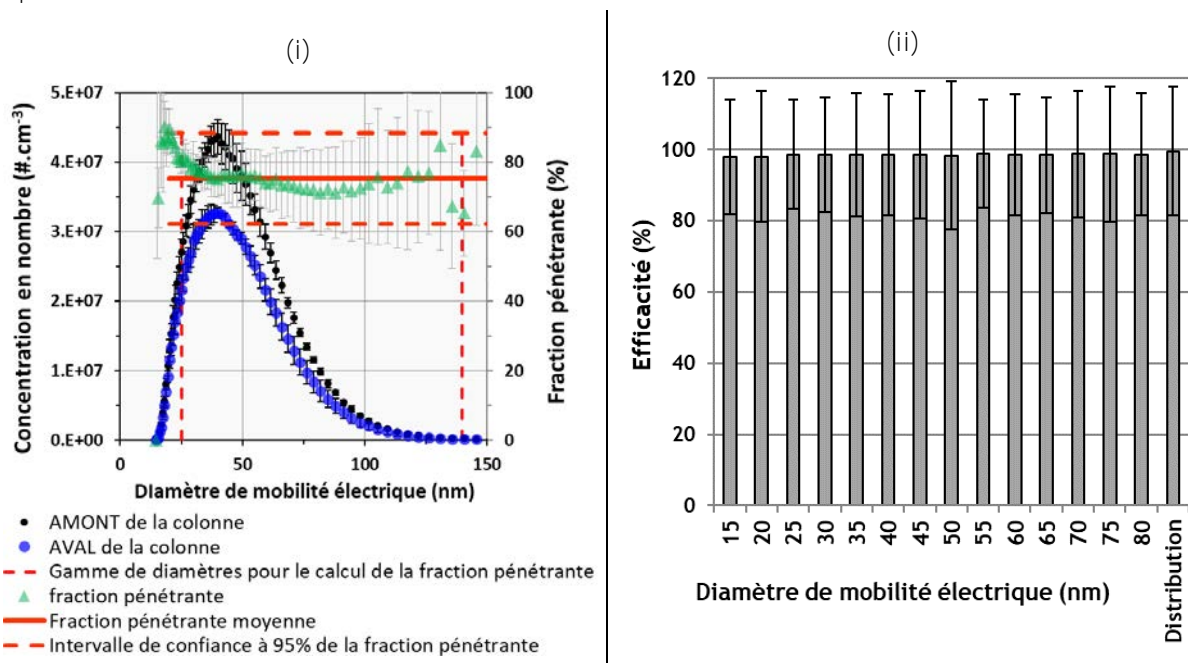


Figure A.3-11 : Distribution du diamètre de mobilité électrique des particules GFG en amont et aval de la colonne (i), évolution des fractions pénétrantes déterminées par simulation numérique pour les particules GFG en fonction du diamètre des agrégats (ii)

Des simulations numériques, selon la méthode des éléments finis via le logiciel ANSYS CFX, ont donc été effectuées afin de vérifier les données obtenues expérimentalement et de prédire la fraction pénétrante dans le cas de suies. La simulation a consisté à injecter un débit d'air de 180NL.min<sup>-1</sup> contenant un aérosol dans la chambre de combustion de PARIS. Les deux aérosols testés sont les particules GFG et les suies d'un feu d'heptane à 21%, dont les données granulométriques déterminées expérimentalement ont été implémentées dans le code de calcul. Les fractions pénétrantes obtenues par simulation s'élèvent à 99,3% +/- 1,3% pour les particules GFG et à 95,9% +/- 1,1% pour les suies. Ces simulations permettent de mettre en évidence que le dépôt est théoriquement plus important pour les suies que pour les particules GFG. L'écart significatif entre le calcul et l'expérience dans le cas des particules de GFG n'a pas pu être expliqué, mais pourrait être dû à des dépôts électrostatiques inhérents à l'état de charge des particules par électro-érosion.

Des simulations supplémentaires, effectuées pour une gamme précise de diamètres **statistiquement représentative de l'ensemble de l'aérosol** (équation A.3-6), ont montré que la fraction pénétrante ne dépendait pas du diamètre des agrégats (Figure A.3-11.ii).

$$\frac{D_{me,50}}{\sigma_g^2} \leq D_{me} \leq D_{me,50} \times \sigma_g^2 \quad \text{équation A.3-6}$$

avec  $D_{me,50}$  et  $\sigma_g$  le **diamètre médian de mobilité électrique et l'écart-type géométrique** (grandeurs issues du lissage de la distribution granulométrique des agrégats mesurée par le SMPS).

La valeur choisie par la suite lors du traitement des données sera celle obtenue par le calcul, **de 96%**. Il s'agit de celle déterminée par simulation numérique pour les suies d'heptane, car cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues dans des expériences similaires effectuées à l'IRSN.

#### A.3.2.4.2 Système de dilution

Un système de dilution est placé en aval de la colonne afin de diluer les suies de manière contrôlée et de les acheminer vers les appareils métrologiques. Une analyse directe des aérosols dans la veine aéraulique de PARIS provoquerait une saturation des appareils due aux concentrations élevées et aux conditions thermodynamiques inadaptées.

Parmi les systèmes de dilution utilisés en métrologie des aérosols, le système FPS400 (Fine Particle Sampler) commercialisé par la société DEKATI a l'avantage d'effectuer une dilution au diazote en deux étapes : une première dilution à chaud afin de diminuer les phénomènes **d'agglomération et de condensation** des vapeurs puis une dilution à froid afin **d'abaisser** la température du prélèvement avant leur analyse par les moyens métrologiques.

Différents taux de dilution peuvent être sélectionnés **grâce à une combinaison d'électrovannes** intrinsèques au FPS 4000. Le taux de dilution théorique indiqué par le FPS et le taux de dilution réel mesuré, pour de **l'hélium** et des particules (Palas GFG 1000 et suies Heptane) ont été comparés. Il **apparaît que la valeur indiquée par l'appareil sous-estime** la valeur réelle calculée **à l'aide d'un** traçage particulaire et de prélèvements sur des filtres quartz pendant des essais de feu (Figure A.3-12).

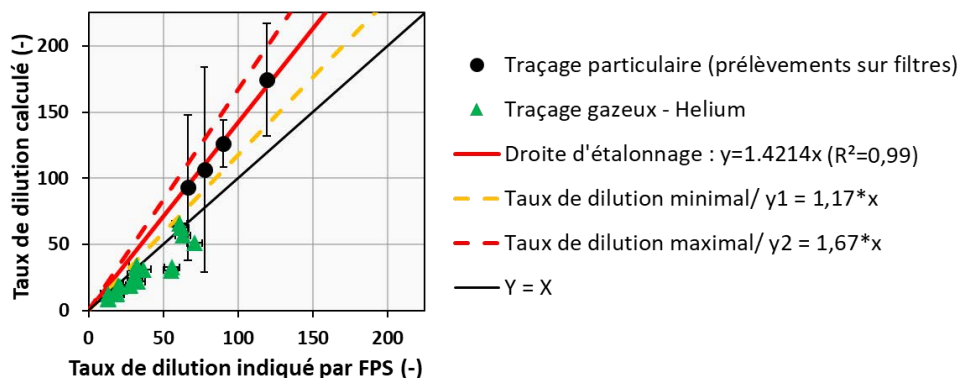


Figure A.3-12 : Comparaisons des taux de dilution calculés expérimentalement et ceux indiqués par le système dilution FPS pour un traçage particulaire avec les suies issues de feux **d'heptane** et un traçage gazeux avec **l'hélium**

En effet, le taux de dilution étant assez élevé, les prélèvements ont été effectués uniquement **avec les essais de feu d'heptane qui a l'avantage de produire une quantité importante de suies et de** présenter un régime établi assez long permettant des concentrations aval du FPS suffisantes pour avoir un **prélèvement de carbone sur le filtre détectable par l'analyseur thermo-optique EC/OC**. Ce



traçage particulaire effectué pendant des essais de feu a permis d'affiner la courbe d'étalonnage du système de dilution et ainsi de fixer un taux de dilution réel de  $154 \pm 10$  pour la combinaison de vanes 1/2/3/4/5 systématiquement utilisée pendant les campagnes de mesures (correspondant à un taux de dilution théorique de  $109 \pm 10$ ).

## A.4 PROPRIETES DU FEU ET DES AEROSOLS PRODUITS A ECHELLE ANALYTIQUE

### A.4.1 Protocole des essais de feu

#### A.4.1.1 Plage de temps choisie pour la **détermination des propriétés de l'aérosol de combustion**

Les essais de feu présentent chacun une phase de feu établi (cf. partie A.2.1.1) caractérisé par un palier plus ou moins long selon le combustible et la teneur en dioxygène. Les propriétés des aérosols ont été enregistrées pendant toute la durée de l'essai. Néanmoins, les concentrations massiques ayant été calculées à partir d'un prélèvement effectué à un instant donné et sur une durée très courte pendant le feu établi, nous avons décidé d'estimer toutes les données granulométriques uniquement au cours de ce régime établi. La dynamique du feu n'est donc pas étudiée et nous chercherons uniquement à déterminer les valeurs moyennes au cours du « plateau ». Ces valeurs permettent d'évaluer de manière qualitative et globale l'évolution des propriétés du feu en fonction de la viciation de l'atmosphère. Par ailleurs, cette stratégie permet de s'affranchir des effets transitoires du feu (développement et phase de refroidissement) et d'éviter un éventuel biais dans la réponse des appareils métrologiques, bien que le temps de réponse des appareils additionné au temps de transport de l'aérosol dans la tubulure n'est de l'ordre que de quelques secondes.

Pour un même combustible et quelle que soit la teneur en dioxygène, les propriétés (surface déposée, concentration en nombre, distribution granulométrique en diamètre équivalent en mobilité électrique) sont déterminées sur une plage de temps commune, variant uniquement selon le combustible (Figure A.4-1). En dehors du régime établi, les concentrations en nombre sont significativement plus faibles, ce qui permet de considérer légitimement que les valeurs moyennes calculées au niveau des plateaux sont, d'un point de vue statistique, représentatives des propriétés de l'ensemble de l'aérosol de combustion. Les masses de suies prélevées pour les mesures de sorption et les analyses physico-chimiques sont également représentatives de l'ensemble de l'essai de feu.

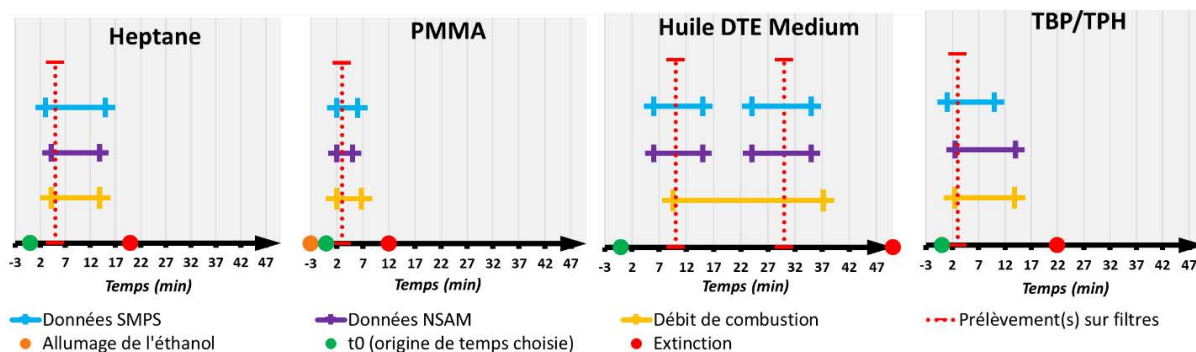


Figure A.4-1 : Plages de temps considérées pour la détermination des propriétés des aérosols de combustion et du combustible



systematiquement négligeable par rapport à la dispersion des valeurs de plateaux pour un type d'essai considéré.

#### A.4.2 Débit de combustion

Les débits de combustion pour chaque type d'essai ont été calculés grâce au suivi en continu de la masse de l'échantillon au cours de l'essai (cf. partie A.2.1.4.1). Comme il a été précisé précédemment, des plages de temps ont été choisies afin de déterminer les propriétés des aérosols de combustion, ainsi ces mêmes plages ont été choisies pour la détermination des débits de combustion (Figure A.4-3).

Une fois la courbe de la masse de l'échantillon en fonction du temps tracée, il est possible de déterminer la pente des droites correspondant au taux de perte de masse du combustible.

Une moyenne pour l'ensemble des essais d'une même configuration a été calculée (équation A.4-1) avec une incertitude associée à la dispersion des mesures (équation A.4-2) :

$$\overline{D_c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_{c,i} \quad \text{équation A.4-1}$$

$$u(\overline{D_c}) = \frac{\sigma(\overline{D_c})}{\sqrt{n}} \quad \text{équation A.4-2}$$

Comme il a été précisé, les données seront présentées selon l'approche de Peatross et Beyler, qui consiste à adimensionner les valeurs pour les teneurs inférieures à 21% en dioxygène avec celle obtenue à 21% en dioxygène (cf. partie A.2.4.3.1). Ceci permet de comparer les valeurs entre les différents combustibles selon la teneur en dioxygène (équation A.4-3).

$$(\overline{D_c})_{\text{adimensionné}, O_2} = \frac{\overline{D_c}([O_2])}{\overline{D_c}([O_2] = 21\%)} \quad \text{équation A.4-3}$$

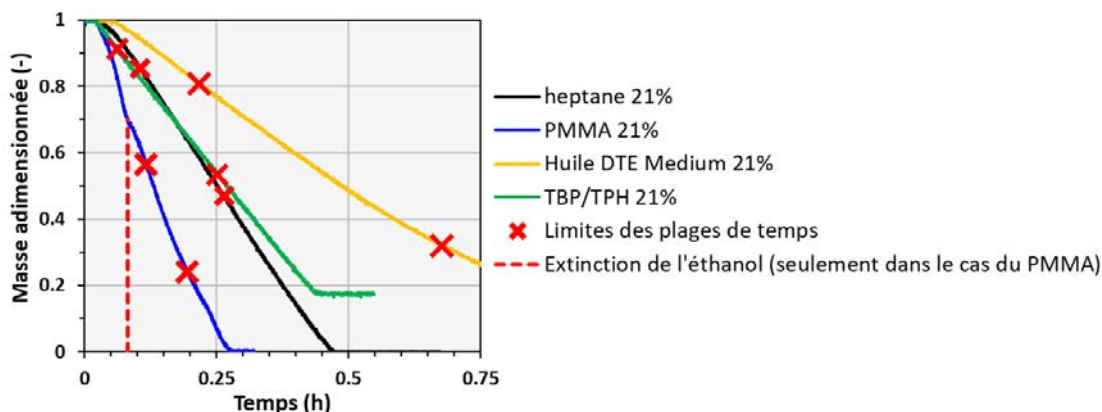


Figure A.4-3 : Allures de l'évolution de la masse adimensionnée ( $m_c(t)/m_c(t=0)$ ) du combustible au cours de la combustion 21% en dioxygène dans PARIS, les croix rouges représentant les limites des plages de temps sur lesquelles sont calculés les débits de combustion

D'après les résultats obtenus pour les essais de feux dans PARIS, une première tendance générale peut être dégagée : le débit de combustion augmente avec la teneur en dioxygène du gaz comburant (Figure A.4-4). Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus par Peatross et Beyler (Peatross et Beyler, 1997).

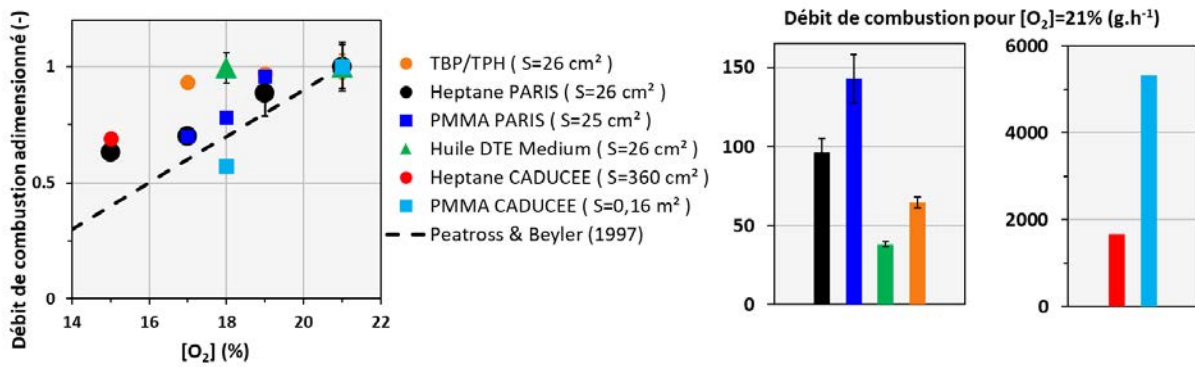


Figure A.4-4 : Evolution du débit de combustion adimensionné en fonction de [O<sub>2</sub>] pour les suies PARIS

De ces résultats, il est déjà possible de conclure que les deux paramètres d'incendie que constituent la nature du combustible et la teneur en dioxygène du gaz comburant ont un impact non négligeable sur le débit de combustion et donc sur le comportement du feu.

Pour la valeur de 21% en dioxygène du gaz comburant, les résultats des débits de combustion varient en fonction du combustible. Le PMMA présente la plus forte valeur de 150 g.h<sup>-1</sup> de combustible consommé, ensuite vient l'heptane avec 95 g.h<sup>-1</sup>, l'huile DTE Medium avec 60 g.h<sup>-1</sup> et enfin la plus faible pour le mélange de solvants TBP/TPH avec 40 g.h<sup>-1</sup>. Pour les combustibles PMMA et heptane, le débit de combustion est significativement impacté par la teneur en dioxygène, avec une diminution de 50% à 15% de dioxygène pour l'heptane et de 30% pour le PMMA à 17% en dioxygène. Le débit de combustion ne diminue que légèrement pour les combustibles Huile DTE Medium et TBP/TPH. Pour une teneur en dioxygène du gaz comburant de 17%, le mélange TBP/TPH présente une diminution de son débit de combustion de 10%, ce qui est inférieur à la diminution de 30% pour l'heptane et le PMMA. De même pour 18% en dioxygène, l'huile DTE Medium voit son débit de combustion diminuer de moins de 5% tandis que le PMMA présente une diminution d'environ 25%.

### A.4.3 Facteurs d'émission

#### A.4.3.1 Principe du calcul

Comme il a été expliqué dans la partie de l'état de l'art, le facteur d'émission correspond à la masse de produits issus du feu par unité de masse de combustible consommé. Les données expérimentales nécessaires pour calculer le facteur d'émission massique de suies sont :

- le débit de combustion calculé directement avec la masse enregistrée en continu par la cellule de pesée,
- la concentration massique au niveau du piquage DN40, où les gaz et aérosols ont déjà été dilués par le flux de gaz comburant acheminé en large excès dans la chambre de combustion à un débit fixé à  $D_{v,PARIS} = 180 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pour calculer la concentration massique réellement issue du feu, il est nécessaire de prendre en compte cette dilution dans la colonne maintenue à 150°C pendant les essais.

Le débit initialement donné en conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atmosphère = 101 325 Pa) et passant dans la colonne est calculé en considérant les conditions des essais, selon la loi des gaz parfaits :

$$D_v(\theta, P) = \frac{273,15 + \theta}{273,15} D_{v,TPN} , \quad \text{équation A.4-4}$$

avec  $D_{v,PARIS}(TPN) = 180 \text{ NL.min}^{-1}$ .

On considère que la pression dans la colonne est égale à 1 atm, et que  $\theta=150^\circ\text{C}$ , ce qui donne un débit volumique dans la colonne de  $16,7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . Il est ainsi possible de calculer le facteur d'émission en masse de suies :

$$\eta_m = \frac{C_m \times D_v(\theta=150^\circ\text{C}, P=1\text{atm})}{D_c}, \quad \text{équation A.4-5}$$

avec  $C_m$  la concentration massique mesurée  $150^\circ\text{C}$  à la génération et après dilution par le mélange de gaz comburant entrant dans la chambre de combustion ( $\text{g.m}^{-3}$ ) et  $D_c$  le débit de combustion ( $\text{g.h}^{-1}$ ).

L'incertitude associée est calculée à partir de la propagation des incertitudes issues du développement de Taylor au second ordre :

$$u(\eta_m) = D_v \sqrt{\left(\frac{1}{D_c}\right)^2 u(C_m)^2 + \left(-\frac{C_m}{D_c^2}\right)^2 u(D_c)^2}, \quad \text{équation A.4-6}$$

avec  $u(C_m)$  l'incertitude sur le calcul de la concentration en masse déterminée à partir des prélèvements sur filtres quartz suite auxquels des mesures de quantité de carbone par l'analyseur thermo-optique Sunset Laboratory (Annexe A2) ont été effectuées, et  $u(D_c)$  l'incertitude sur le débit de combustion.

Concernant le calcul du facteur d'émission en nombre de particules de suies, la démarche est similaire et le facteur est calculé à partir du débit de combustion et de la concentration en nombre déduite des mesures SMPS, en prenant en compte la dilution du FPS, la fraction pénétrante ainsi que de la dilution du débit du gaz comburant  $D_{v,PARIS} = 180 \text{ NL.min}^{-1}$ . Cette concentration en nombre est obtenue pour chaque type d'essai en effectuant la moyenne de toutes les concentrations en nombre obtenues au cours des  $n$  essais. Pour chaque essai, plusieurs distributions granulométriques sont enregistrées ce qui permet d'effectuer la moyenne sur plusieurs valeurs  $p$  pour un même essai dans la plage de temps considérée :

$$\bar{C}_n = \frac{1}{n \times p} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p C_{n,i,j}, \quad \text{équation A.4-7}$$

L'incertitude liée principalement à la dispersion des résultats est la suivante :

$$u(\bar{C}_n) = \sqrt{\frac{\sigma(\bar{C}_n)^2}{n \times p}}, \quad \text{équation A.4-8}$$

avec  $n$  le nombre d'essais de feu pour un même type d'essai,  $p$  le nombre de distributions granulométriques obtenues avec le SMPS pendant un même essai et  $\sigma(\bar{C}_n)$  l'écart-type lié au calcul de la concentration moyenne  $\bar{C}_n$ .

Comme pour toutes les autres grandeurs des aérosols qui seront présentées par la suite et dont les suies sont produites dans PARIS et CADUCEE où la teneur en dioxygène du gaz comburant est modulable et maîtrisée, les facteurs d'émission en masse et en nombre des suies sont présentés sous forme adimensionnée selon l'approche de Peatross : pour un même combustible, les valeurs sont adimensionnées par la valeur obtenue à 21% de dioxygène :

$$\eta([O_2]) = \frac{\eta_{[O_2]}}{\eta_{[O_2]=21\%}} \quad \text{équation A.4-9}$$

#### A.4.3.2 Facteur d'émission en masse

La tendance générale observée est une diminution du facteur d'émission massique avec la teneur en dioxygène du gaz comburant (Figure A.4-5).

A la teneur de 21% en dioxygène, le facteur est significativement supérieur pour l'huile DTE Medium en début de la combustion (10 minutes après l'allumage) et pour le mélange TBP/TPH avec des valeurs de 0,09 et 0,10 respectivement. En fin de combustion c'est-à-dire 30 minutes après l'allumage, le facteur d'émission massique de suies diminue drastiquement pour l'huile DTE Medium de plus de 50% par rapport à sa valeur en début de combustion. Comparés à ces deux combustibles cités précédemment, l'heptane et le PMMA présentent des valeurs à 21% en dioxygène dix fois inférieures et sont aux alentours de 0,01.

L'évolution de ces facteurs avec la teneur en dioxygène est différente selon le combustible. A 17% en dioxygène, le PMMA et le mélange de solvants TBP/TPH présentent une diminution similaire de 50% par rapport aux valeurs obtenues à 21% en dioxygène, tandis que le facteur d'émission en masse de l'heptane est moins impacté et ne diminue que de 25%. Le PMMA présente la même diminution de 50% de ce facteur au teneur en dioxygène de 17% et 18% en dioxygène : l'effet de viciation entre ces teneurs semblerait être compensé par la présence de l'élément oxygène dans la structure de ce polymère. Par ailleurs, à la teneur de 18% en dioxygène, le facteur d'émission massique de l'huile DTE Medium en fin de combustion présente également une diminution de 50%, contrairement au début de la combustion où il semble être peu impacté et ne diminue que de 1% par rapport à la valeur à 21% en dioxygène. Cette différence à 18% en dioxygène entre le début et la fin de combustion de l'huile DTE Medium est principalement due à la différence de la durée de combustion, qui est plus importante à 21% car l'extinction de l'huile DTE à 18% a lieu plus tôt. De plus, le facteur d'émission du PMMA n'évolue pas.

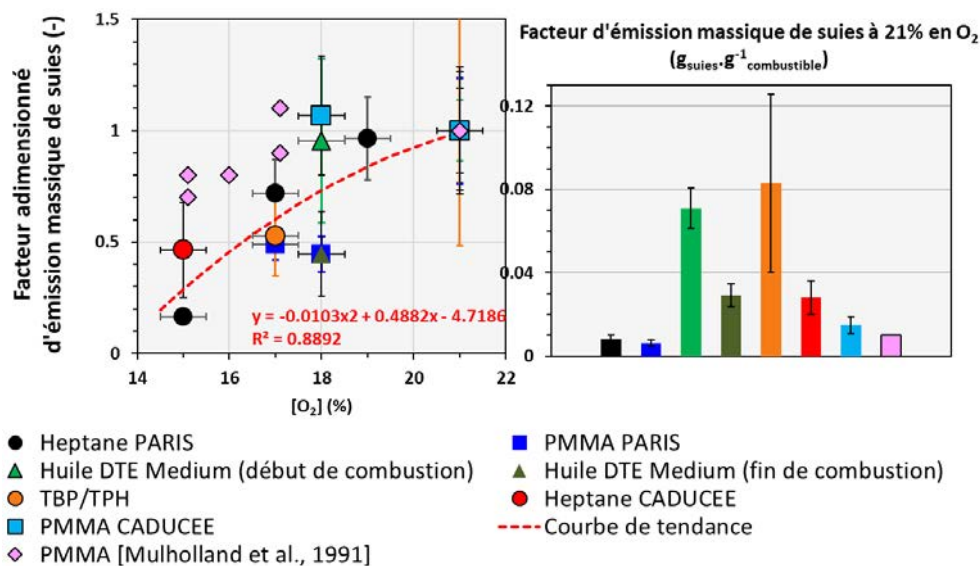


Figure A.4-5 : Evolution en fonction  $[O_2]$  du facteur adimensionné d'émission massique et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion

Ainsi, comme pour le débit de combustion, on remarque de nouveau que la nature du combustible ainsi que la teneur en dioxygène du gaz comburant ont un impact sur le facteur d'émission massique qui constitue une des propriétés du feu.

#### A.4.3.3 Facteur d'émission en nombre

A la différence du facteur d'émission en masse, le facteur d'émission en nombre ne présente pas de tendance claire et commune avec la teneur en dioxygène (Figure A.4-6).

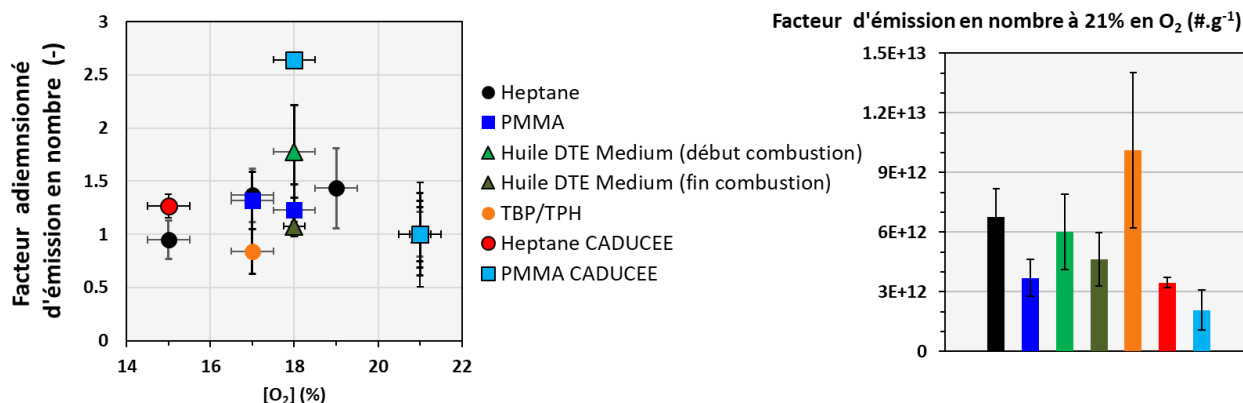


Figure A.4-6 : Evolution en fonction [O<sub>2</sub>] du facteur adimensionné d'émission en nombre et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion

A la teneur de 21% en dioxygène, les facteurs d'émission en nombre ont des ordres de grandeur allant de  $10^{12}$  à  $10^{13}$  particules émises par unité de masse de combustible consommé, avec la plus faible valeur de  $3,5 \cdot 10^{12}$  pour le PMMA, puis  $4,5 \cdot 10^{12}$  et  $6 \cdot 10^{12}$  pour l'huile DTE Medium en fin et début de combustion respectivement,  $7 \cdot 10^{12}$  pour l'heptane et enfin la valeur la plus importante de  $10^{13}$  pour le mélange TBP/TPH.

Lorsque la teneur en dioxygène du gaz comburant diminue, quelques tendances peuvent être observées. Pour l'heptane et le PMMA, ce facteur en nombre augmente légèrement aux teneurs intermédiaires de 17 et 19% en dioxygène, et pour l'heptane la valeur obtenue à 15% en dioxygène est égale à celle obtenue à 21%. En début de combustion, l'huile DTE Medium semble produire davantage de particules à la teneur de 18% en dioxygène. Enfin à la teneur de 17% en dioxygène, le mélange TBP/TPH émet 20% de moins de particules qu'à la teneur de 21%, contrairement à l'heptane et au PMMA qui en émettent 30% de plus.

Ces résultats expérimentaux laissent supposer que la tendance est similaire entre les différents combustibles. Néanmoins, ces facteurs d'émission en nombre semblent être fonction de la nature du combustible, comme ceci est montré sur l'histogramme des valeurs obtenues à 21% en dioxygène. Ainsi, pour un combustible donné et quelle que soit la richesse du milieu réactionnel, le nombre de particules produites est le même.

#### A.4.3.4 Rapport des facteurs d'émission en masse et en nombre

Afin d'exprimer la masse équivalente des agrégats de suies, le rapport des deux facteurs d'émission en masse et en nombre est calculé. De nouveau selon l'approche de Peatross et Beyler, les valeurs obtenues sont adimensionnées par celle obtenue à 21% en dioxygène (équation A.4-10).

$$\left(\frac{\eta_m}{\eta_n}\right)_{\text{adimensionné}}([O_2]) = \left(\frac{C_m}{C_n}\right)_{\text{adimensionné}}([O_2]) = \frac{\left(\frac{C_m}{C_n}\right)_{[O_2]}}{\left(\frac{C_m}{C_n}\right)_{[O_2]=21\%}} \quad \text{équation A.4-10}$$

D'une part, les résultats révèlent que pour un même combustible, la masse équivalente des agrégats de suies augmente avec la teneur en dioxygène (Figure A.4-7).

Il s'agit de la même tendance observée pour le facteur d'émission massique de suies, ce qui est cohérent puisque la concentration en nombre des aérosols est globalement constante et indépendante de la teneur en dioxygène.

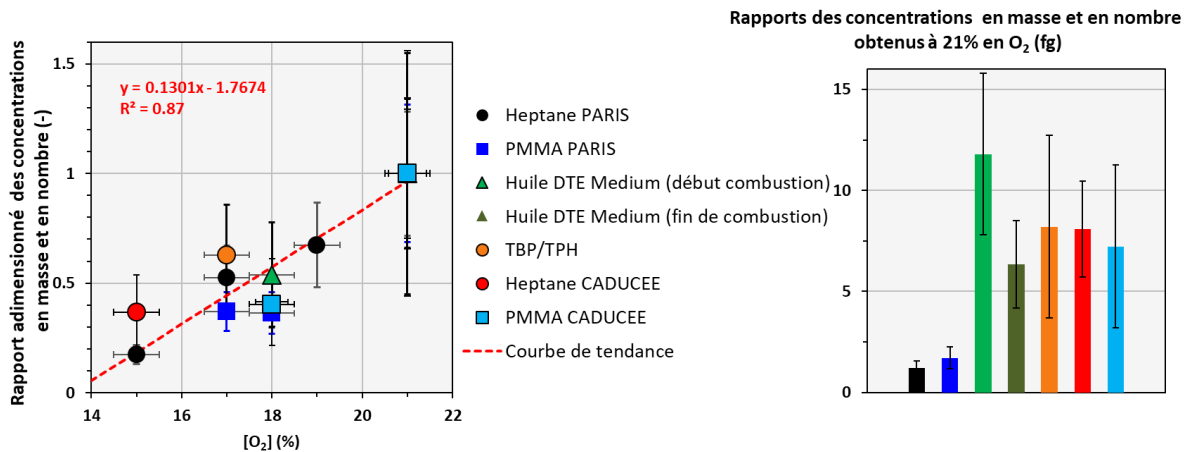


Figure A.4-7 : Evolution en fonction [O<sub>2</sub>] du rapport adimensionné des concentrations massique et en nombre et valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion

Les résultats obtenus à 21% en dioxygène mettent en évidence que les agrégats issus de feux d'huile DTE Medium et du mélange TBP/TPH ont une masse moyenne plus importante de 10 à 15 femtogrammes comparé à celle des agrégats d'heptane et de PMMA évaluée aux alentours de 2 femtogrammes. On note de plus que, quel que soit le combustible, cette masse moyenne diminue avec la concentration en dioxygène. Cette évolution est liée à plusieurs facteurs : le nombre de particules primaires par agrégats, le diamètre de ces agrégats et de leurs particules primaires ainsi que probablement la masse volumique de la matière constitutive des suies.

#### A.4.4 Surface déposée

La surface déposée correspond à une fraction de la surface totale de l'aérosol. Cette propriété est mesurée par l'appareil NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor, modèle 3550 de TSI). L'aérosol prélevé passe tout d'abord par un impacteur bloquant les particules ayant un diamètre de plus de 1  $\mu\text{m}$ . Le flux est ensuite divisé en deux fractions : la première passant par un filtre THE afin de produire de l'air propre qui est ensuite ionisé à l'aide d'une électrode à effet couronne. La deuxième fraction est introduite dans une chambre de mélange à contre-courant du flux d'air ionisé décrit précédemment et ce afin de charger les suies prélevées. Lorsque ces suies chargées se déposent sur le filtre THE de prélèvement, leur charge est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday placée autour du filtre et le courant ainsi recueilli est alors converti en termes de concentration en surface déposée dans l'appareil respiratoire. Deux types de mesures sont possibles et sont relatives à la configuration du poumon humain : région trachéobronchique et région alvéolaire. C'est la tension appliquée au piège à ions qui permet de sélectionner l'un des deux modes. Dans cette présente étude, l'appareil a été réglé sur le mode alvéolaire. La surface donnée par l'appareil NSAM est liée à l'état de charge et la géométrie des agrégats déposés ainsi qu'à la surface géométrique développée par l'ensemble des particules primaires.

Sur l'intervalle de temps considéré où se situe le régime établi, un certain nombre de mesures de la surface déposée a été effectué au cours du régime établi du feu, avec un pas de temps de 2 secondes. La surface déposée moyenne  $S_{d,i}$  pour l'essai n°i considéré est ainsi calculée. Une incertitude systématique  $u(S_{d,i})$  due aux fluctuations lui est associée.

Pour un type d'essai considéré (combustible et teneur en dioxygène), la valeur moyenne est calculée à partir d'un nombre n d'essais (cf. Annexe A2) :



$$\overline{S_d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{d,i} \quad \text{équation A.4-11}$$

L'incertitude composée associée à cette valeur moyenne est calculée à partir de l'écart-type  $\sigma(\overline{S_d})$  lié à la moyenne et des incertitudes systématiques due aux fluctuations des mesures pendant les essais :

$$u(\overline{S_d}) = \sqrt{\frac{\sigma(\overline{S_d})^2}{n} + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u(S_{d,i})^2} \quad \text{équation A.4-12}$$

Les concentrations en surfaces déposées évaluées à 21% en dioxygène sont toutes de l'ordre de  $10^5 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  (Figure A.4-8). L'huile DTE Medium et le mélange TBP/TPH présentent les valeurs les plus faibles allant de 2 à  $3 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ , tandis que les suies d'heptane possèdent une concentration en surface déposée deux fois plus importante s'élevant à  $6 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les suies de PMMA présentent quant à elles une concentration en surface déposée intermédiaire de  $4 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Cette surface est liée à la structure de l'agrégat, mais le peu d'études effectuées sur cette grandeur n'ont pas permis de mettre en évidence une relation claire entre la morphologie des particules et leur surface déposée mesurée par l'appareil NSAM.

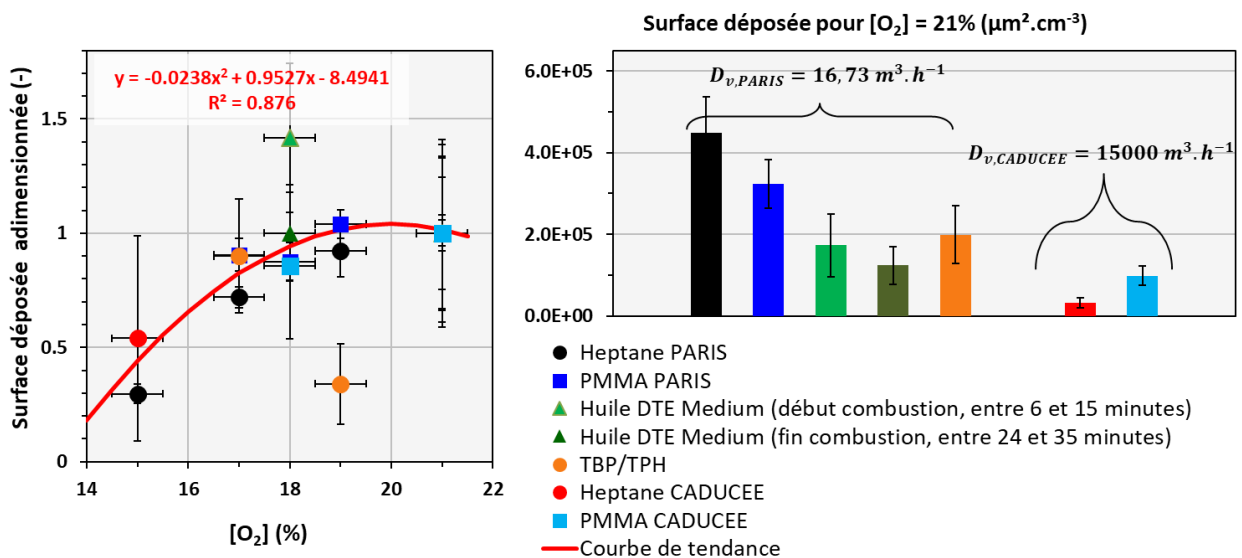


Figure A.4-8 : Evolution en fonction de la teneur en dioxygène de la surface déposée des aérosols adimensionnée de la valeur obtenue à 21% en dioxygène pour les suies PARIS

Les résultats des surfaces déposées présentées de manière adimensionnée mettent en évidence une diminution globale avec la teneur en dioxygène du gaz comburant pour les combustibles PMMA et heptane, ce dernier présentant la diminution la plus marquée avec une valeur à 15% en dioxygène de presque 70% inférieure comparée à la surface déposée à 21% en dioxygène. Dans le cas de l'huile DTE medium, la surface évaluée à 18% en dioxygène augmente de 40% en début de combustion par rapport à celle mesurée à 21% en dioxygène, vers la fin de la combustion elle reste constante quelle que soit la teneur en dioxygène. Concernant le mélange TBP/TPH, les surfaces déposées évaluées à 21 et 17% en dioxygène sont identiques, tandis que celle évaluée à 19% en dioxygène diminue drastiquement de près de 70% par rapport à celles obtenues à 21 et 17% en dioxygène.

Le lissage des données de surfaces déposées adimensionnées met en évidence une tendance similaire à celle observée pour le facteur d'émission en masse. Ainsi, il existerait un lien entre la

masse de suies produites et leur surface déposée, laissant supposer que la structure de ces suies est similaire et que la surface développée par les agrégats serait principalement due à une augmentation du nombre de particules primaires.

#### A.4.5 Distribution en taille des agrégats

Les diamètres équivalents en mobilité électrique ont été mesurés avec un SMPS de la marque TSI (modèle 3080) pour les différents **types d'essai de feu**, et ceci tout au long de la combustion. Pendant un même essai, plusieurs distributions granulométriques sont obtenues toutes les quatre minutes qui correspondent à la durée nécessaire au SMPS pour évaluer les concentrations en nombre de chaque classe de particules.

La distribution granulométrique des diamètres de mobilité électrique conduit généralement à une distribution de type log-normale. Les données fournies par le SMPS sont obtenues après un lissage des valeurs expérimentales selon cette loi de distribution :

$$\frac{dC_n}{d\ln D_{m,e}} = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(D_{m,e}))^2 - (\ln(D_{m,e,médian}))^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{équation A.4-13}$$

avec  $D_{m,e,médian}$  le diamètre médian de mobilité électrique et  $\sigma$  l'écart-type géométrique standard.

La distribution granulométrique ne changeant pas **d'allure** au cours des essais **de feu d'heptane** et de PMMA, il a été possible **d'effectuer une moyenne des granulométries sur toute la durée des essais** (Figure A.4-9).

Par ailleurs, **pour les essais de feu d'huile DTE Medium et du mélange TBP/TPH, l'allure de la distribution granulométrique change et se décale légèrement au cours de l'essai avec une diminution du diamètre de mobilité. Ce changement peut s'expliquer par une modification de la composition des aérosols de combustion.** Les différentes distributions évaluées au cours de la combustion (Figure A.4-9) **indiquent que les agrégats de l'huile DTE Medium possèdent tout au long de la combustion une distribution monomodale. Les diamètres médians passent d'une valeur aux alentours de 200 nm à des valeurs très faibles d'une dizaine de nanomètres que l'on peut expliquer par la présence prépondérante de gouttelettes de vapeurs condensées. En effet, à la fin de la combustion de l'huile, l'intensité de la flamme est très faible bien que la combustion se poursuive, cette phase de refroidissement laisse donc place à l'émanation de vapeurs organiques plutôt que des suies, qui sont émises en grande quantité en début de combustion lorsque la flamme est vive. Par ailleurs, concernant le mélange TBP/TPH, la distribution est tout d'abord bimodale avant de devenir monomodale à partir d'une vingtaine de minutes après l'allumage.** Cette distribution bimodale, déjà constatée dans les travaux de Ouf et al. (Ouf et al., 2015), est certainement due aux cinétiques distinctes de combustion des solvants TBP et TPH.

Les diamètres de mobilité électrique obtenus à 21% de dioxygène présentent des valeurs généralement comprises entre 100 et 250 nm, excepté pour le 1<sup>er</sup> mode de la distribution bimodale **du mélange TBP/TPH et pour l'unique mode de l'huile DTE Medium en fin de combustion, dont les valeurs de 30 et 60 nm respectivement sont les plus faibles rencontrées dans cette étude** (Figure A.4-10).

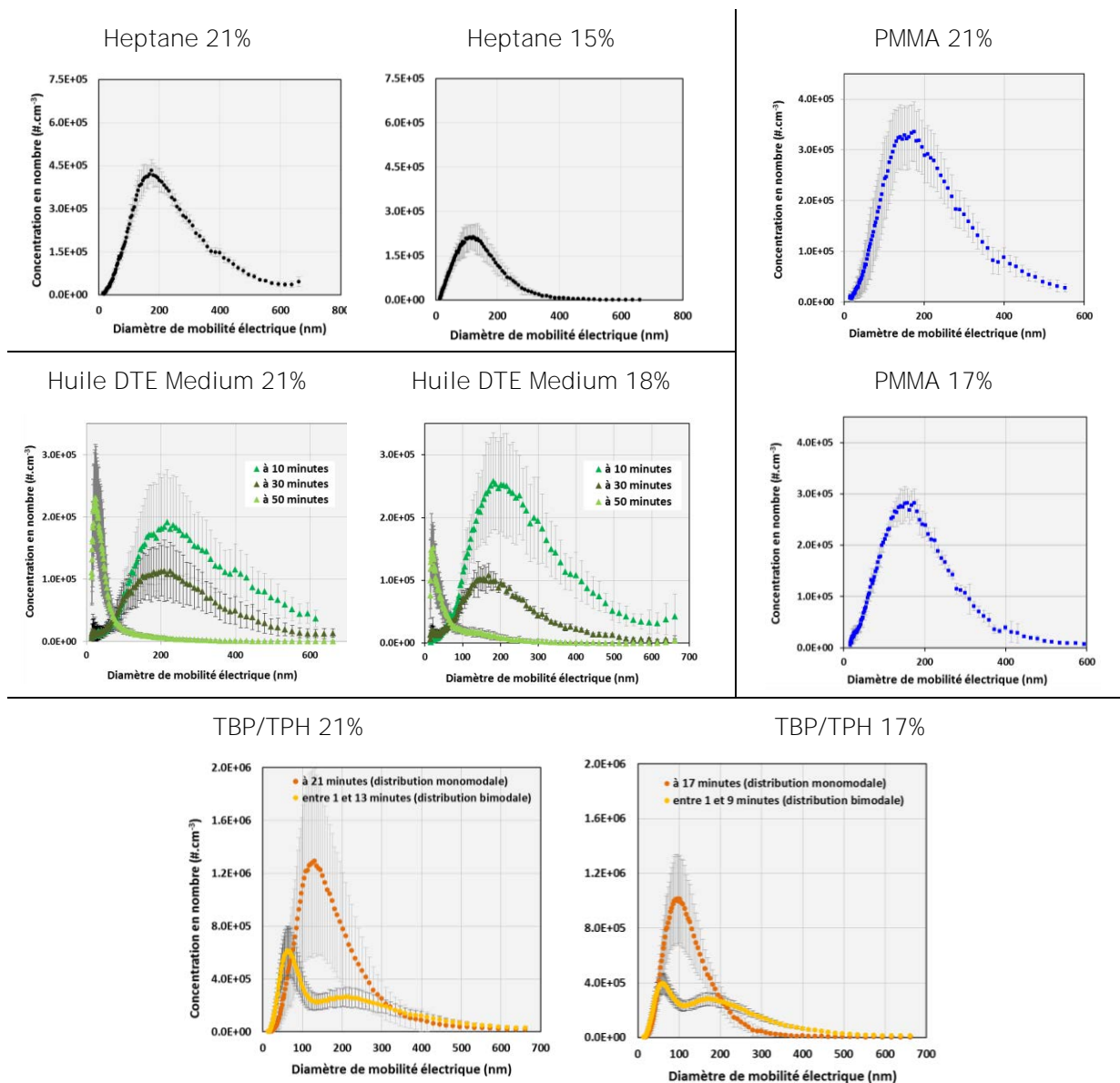
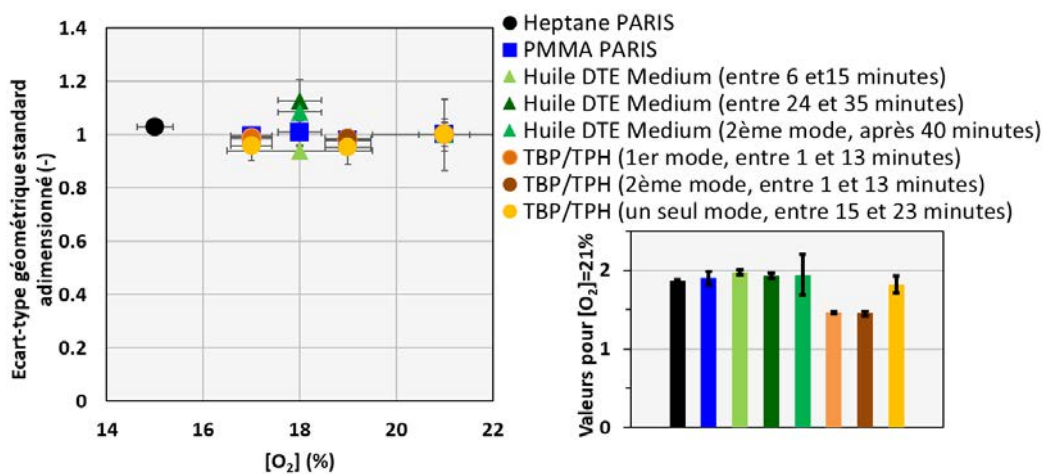
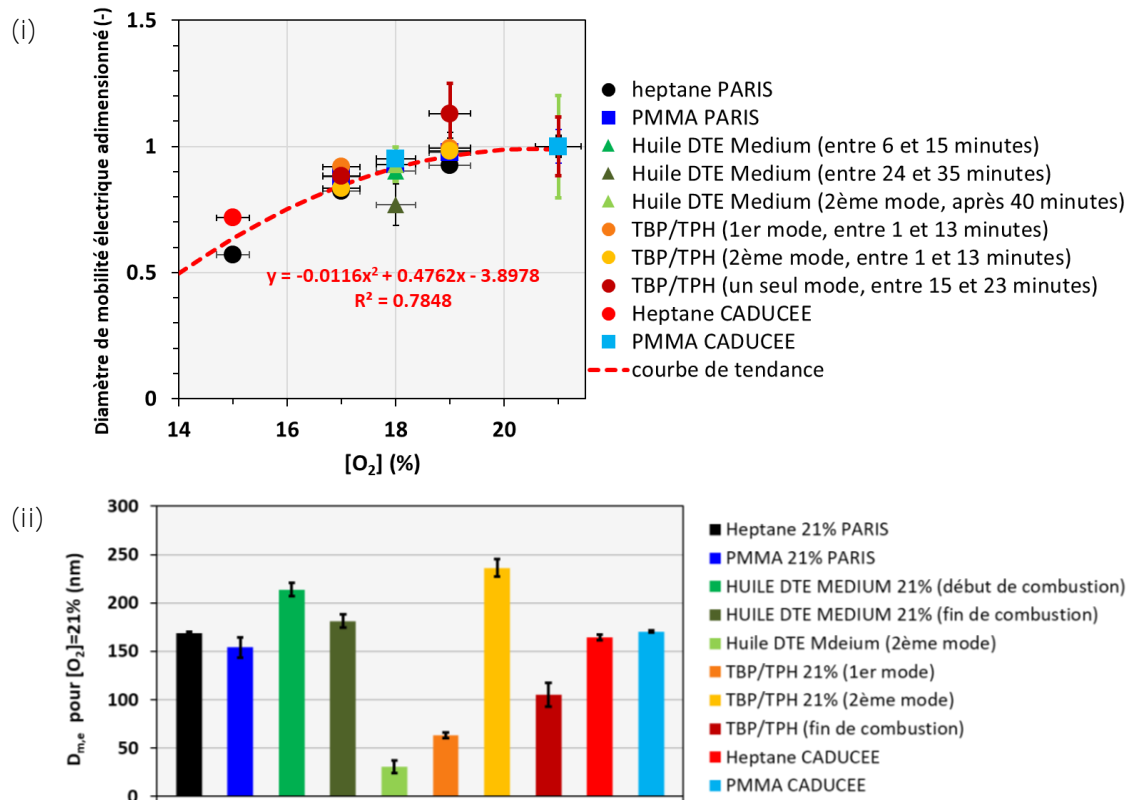


Figure A.4-9 : Distributions des diamètres de mobilités électriques pour différents types d'essai de feux effectués dans PARIS

Les diamètres médians les plus élevés sont de 180 à 200 nm pour l'huile DTE Medium en début de combustion et de 240 nm pour le 2<sup>ème</sup> mode de la distribution bimodale du mélange TBP/TPH. Les valeurs intermédiaires correspondent aux diamètres des agrégats de l'heptane et du PMMA étant tous compris entre 150 et 160 nm. On peut dès lors dénoter un impact de la nature du combustible sur le diamètre des agrégats, ce dernier étant plus élevé globalement pour le mélange de solvants TBP/TPH et l'huile DTE Medium dont la composition chimique est plus complexe que l'heptane et le PMMA (présence d'additifs et de minéraux dans l'huile hydraulique, présence de fonctions phosphorées pour le mélange de solvant). Ces résultats sont en accord avec le fait que la masse moyenne des agrégats (rapport des facteurs d'émission en masse et en nombre) est plus importante pour le mélange TBP/TPH et l'huile DTE Medium (Figure A.4-7). La cinétique de combustion et le processus de formation de suies impliquant une phase de coagulation-agrégation sont en effet impactés par la nature chimique du combustible, la morphologie des suies l'est aussi par conséquent. Les suies de TBP/TPH et d'huile DTE Medium possèdent les agrégats les plus grands mais des surfaces déposées plus faibles comparée à l'heptane et le PMMA.

Par ailleurs, quel que soit le combustible considéré et l'échelle (PARIS ou CADUCEE), les diamètres médians de mobilité électrique diminuent tous globalement avec la teneur en dioxygène du gaz comburant (Figure A.4-11.i). A 15% en dioxygène, les diamètres de mobilité des suies d'heptane produites dans PARIS et CADUCEE diminuent de 50% et 30% respectivement par rapport aux valeurs évaluées à 21% en dioxygène : l'impact sur la diminution du diamètre semble donc être d'autant plus important que l'échelle est petite.



Enfin, l'écart-type géométrique standard relatif à la distribution log-normale des granulométries obtenues expérimentalement reste constant quelles que soient la concentration en dioxygène et la nature du combustible (Figure A.4-11.ii).

Il ne semble donc pas que la diminution du diamètre médian des agrégats résulte d'une plus faible agrégation de ces particules mais bien d'une diminution globale de la quantité de particules produites (confirmée par la diminution du facteur d'émission en masse) et par voie de conséquence, une diminution probable de la taille des particules primaires composant ces agrégats. Nous reviendrons par ailleurs sur le lien existant entre le facteur d'émission en masse et la taille des particules primaires dans la suite de ce manuscrit.

## A.5 DETERMINATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUIES

### A.5.1 Diamètre des particules primaires

#### A.5.1.1 Effet de la nature du combustible et de l'échelle

Lors de la campagne d'essai de feux dans CADUCEE, les suies ont été prélevées sur des grilles (holey carbon film 300 mesh Cu (X25), référence S-147-3H de Agar Scientific) destinées à l'analyse au microscope électronique à transmission (MET). Pour la campagne d'essai de PARIS, une faible quantité de suies prélevées sur les membranes ont été dispersées dans une solution d'éthanol introduite dans un bain à ultrasons durant quelques minutes. Une goutte d'un microlitre de cette solution est ensuite déposée sur une grille de microscopie, l'éthanol s'évapore et les suies restent fixées à la surface de la grille alors directement analysable au MET. Le microscope électronique en transmission utilisé pour l'obtention de clichés des échantillons est un Jeol 100CXII couplé à un détecteur de rayons X PGT® Prism 2000 et équipé d'une caméra CCD (Gatan® Erlangshien Dualvision 300W modèle 780) pour l'acquisition des images (Figure A.5-1). Pour chaque type de suies, une centaine de clichés de différents agrégats sélectionnés sur la grille est obtenue.

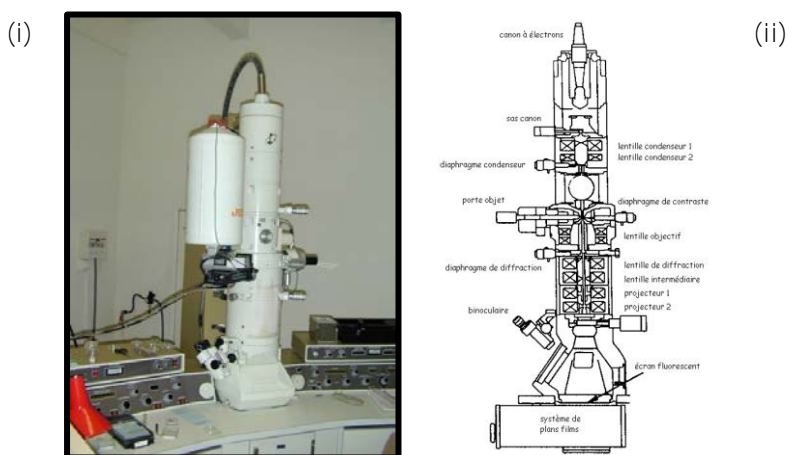


Figure A.5-1 : Photographie (i) et schéma du principe de fonctionnement (ii) du microscope à transmission électronique

Les clichés ont été analysés avec le logiciel ImageJ. L'analyse a consisté à sélectionner à l'aide de cercles les particules primaires de suies suffisamment discernables (Figure A.5-2.i). Les données générées par le logiciel ont permis d'obtenir pour chaque type de suies un nombre de diamètres allant de 500 à 1000. A partir de ces derniers, il a été possible d'effectuer un lissage selon la loi de

distribution log-normale et d'en déduire les diamètres médians et les écart-types géométriques standards. En parallèle à cette approche manuelle, un programme d'analyse automatisée, similaire à ceux proposés précédemment dans la littérature par Bescond et al. (Bescond et al., 2014), a été développé et permet dorénavant de déterminer la surface spécifique de nos échantillons directement sur les clichés MET (Bourrous et al., 2018). Les distributions granulométriques obtenues pour les échantillons dont les clichés MET ont été analysés sont présentées dans l'Annexe A3.

Pour la majeure partie des échantillons produits sur les installations PARIS et CADUCEE, la morphologie des particules recueillies apparaît fractale. Néanmoins, lors des essais à grande échelle, réalisés sur les installations SATURNE ou DIVA, le temps de résidence conséquent des particules dans le foyer donne lieu à une modification conséquente de la morphologie des suies produites. Dans ces configurations, les particules issues de tels essais présentent alors des morphologies beaucoup plus compactes et relativement éloignées du type fractal. Il s'avère alors difficile de distinguer et analyser les particules primaires constituant ces suies (Figure A.5-2.ii et Figure A.5-2.iii). Ces particules de morphologie compacte ne seront pas analysées et la détermination des diamètres des particules primaires relatives à ces suies issues d'essais à grande échelle sont obtenues uniquement avec les clichés où les suies présentent une morphologie fractale.

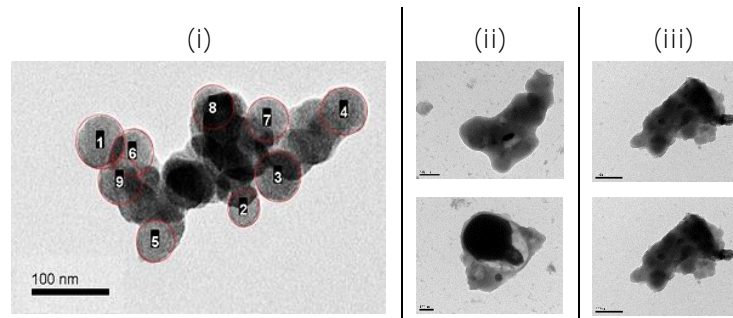


Figure A.5-2 : Exemple d'un cliché analysé manuellement d'un agrégat de suies issues d'un feu d'heptane à 21% en dioxygène dans PARIS (i), et de clichés non analysables de certaines particules de issues d'échantillons CFS (ii) et CSS 1.8 (iii) d'échelles 100 et 200 nm respectivement

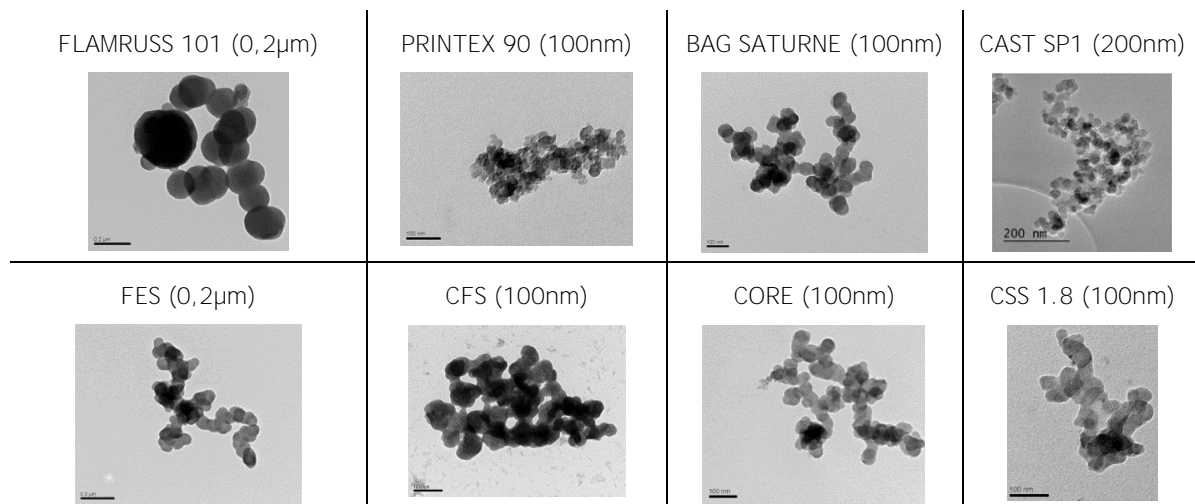


Figure A.5-3 : Clichés MET obtenus pour des suies, issues d'essais de feux à grande échelle dans DIVA et SATURNE, ainsi que pour deux noirs de carbone étudiés FLAMRUSS 101 et PRINTEX, les chiffres entre parenthèses représentent les échelles

Les diamètres des particules primaires des suies issues de feu à grande échelle dans DIVA et dans SATURNE ont été déterminés (Figure A.5-3), ainsi que ceux des deux noirs de carbone étudiés. Le diamètre de 25 nm des particules primaires des suies CAST (point de fonctionnement n°1) dont les caractéristiques sont bien connues et disponibles dans littérature est également indiqué car il est représentatif des suies obtenues à échelle analytique.

Les suies **CSS 1.8 correspondent aux agrégats émis lors d'un feu de boîte à gants dans l'installation sous-ventilé DIVA** et présentent un diamètre de 30 nm (Figure A.5-4). Mises à part ces suies CSS 1.8, toutes les autres suies produites à grande échelle présentent des diamètres de particules primaires supérieurs à celui des suies CAST, avec des valeurs allant de 50 à 65 nm. Les suies **BAG issues d'un feu de boîte à gants dans l'installation sur-ventilée SATURNE** ont un diamètre significativement supérieur à celui des suies CSS 1.8. Cette différence peut s'expliquer par la dynamique et l'intensité du feu qui est plus intense dans l'installation SATURNE où l'air en excès permet d'alimenter constamment le foyer de combustion. La richesse est alors plus faible et a pour conséquence une production plus importante de particules de suies. Par ailleurs, les diamètres de 135 et 25 nm obtenus pour les deux noirs de carbone FLAMMRUSS 101 (Aitken et al., 2004) et PINTEX 90 (Jackson et al., 2012) sont en bon accord avec les données de la littérature. Ces derniers sont étudiés car leur morphologie fractale est similaire à celle des suies et leurs diamètres couvrent l'ensemble de la gamme des diamètres des particules primaires des suies étudiées.

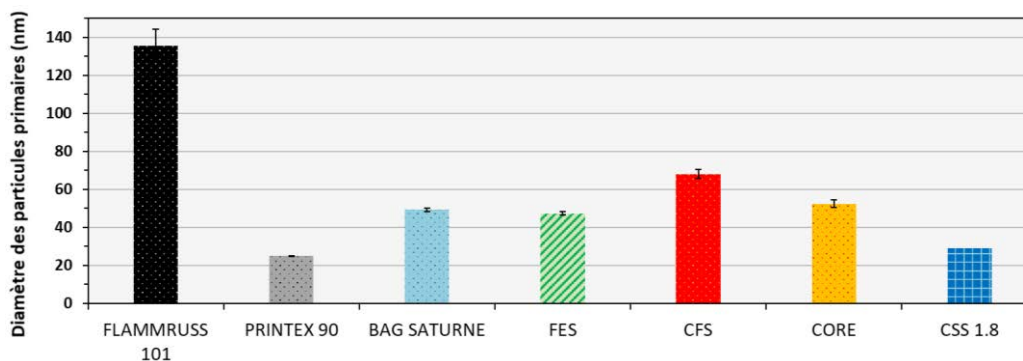


Figure A.5-4 : Diamètres de particules primaires obtenues par analyse manuelle des clichés MET de suies (issues d'essais de feux à grande échelle dans DIVA et SATURNE) ainsi que des deux noirs de carbone étudiés FLAMMRUSS 101 et PINTEX 90

#### A.5.1.2 Effet de la concentration en dioxygène

De la même manière que pour les propriétés du feu et des aérosols de combustion, les diamètres des particules primaires des suies obtenues à échelle analytique dans PARIS et dans CADUCEE sont présentés sous forme adimensionnée (Figure A.5-5).

Les valeurs obtenues à 21% en dioxygène du gaz comburant sont comprises entre 35 et 45 nm. Les diamètres obtenus pour les différents combustibles sont de 45, 42, 39 et 35nm pour les suies issues respectivement des feux du mélange TBP/TPH, d'huile DTE Medium, de PMMA et d'heptane dans PARIS. Les diamètres obtenus pour les suies issues des feux de PMMA et d'heptane dans CADUCEE sont légèrement inférieurs comparés aux suies issues de PARIS. La nature du combustible et l'échelle semblent constituer tous les deux des facteurs d'influence sur le diamètre des particules primaires.

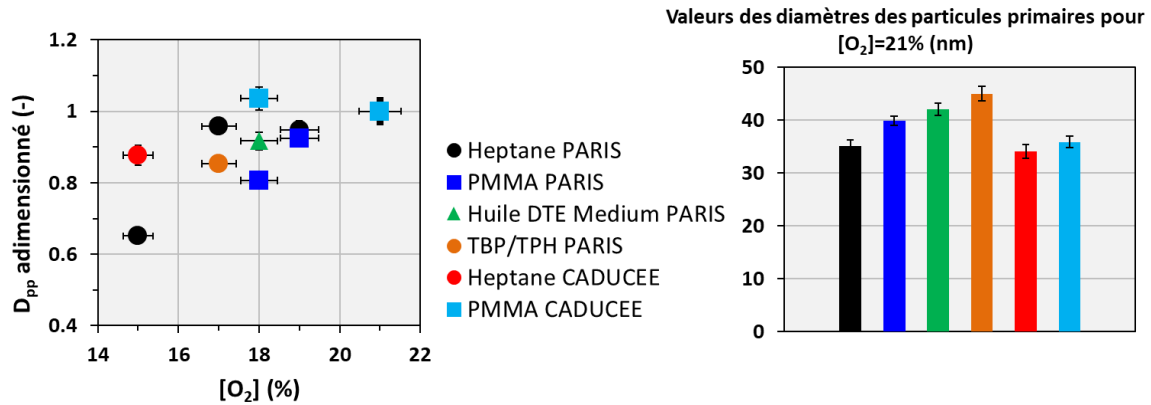


Figure A.5-5 : Résultats des diamètres de particules primaires des suies obtenues dans PARIS et CADUCEE

Lorsque la teneur en dioxygène diminue, la tendance générale observée est une diminution du diamètre, l'effet étant plus marqué pour l'échelle analytique (PARIS) que pour l'échelle intermédiaire (CADUCEE) puisqu'à la teneur de 15% en dioxygène, les suies d'heptane dans PARIS voient leur diamètre de particules primaires diminuer de près de 40% tandis que celles issues de CADUCEE diminuent de 10%. A la teneur de 18% en dioxygène, le  $D_{pp}$  des suies issues du PMMA dans PARIS présente une diminution de 20% par rapport à la valeur obtenue à 21% en dioxygène, alors que le  $D_{pp}$  des suies PMMA dans CADUCEE augmente légèrement de quelques pourcents.

L'évolution du diamètre des particules primaires en fonction des facteurs d'émission massique de suies (Figure A.5-6) semble en bon accord avec le modèle proposé par Ouf et al. (2015).

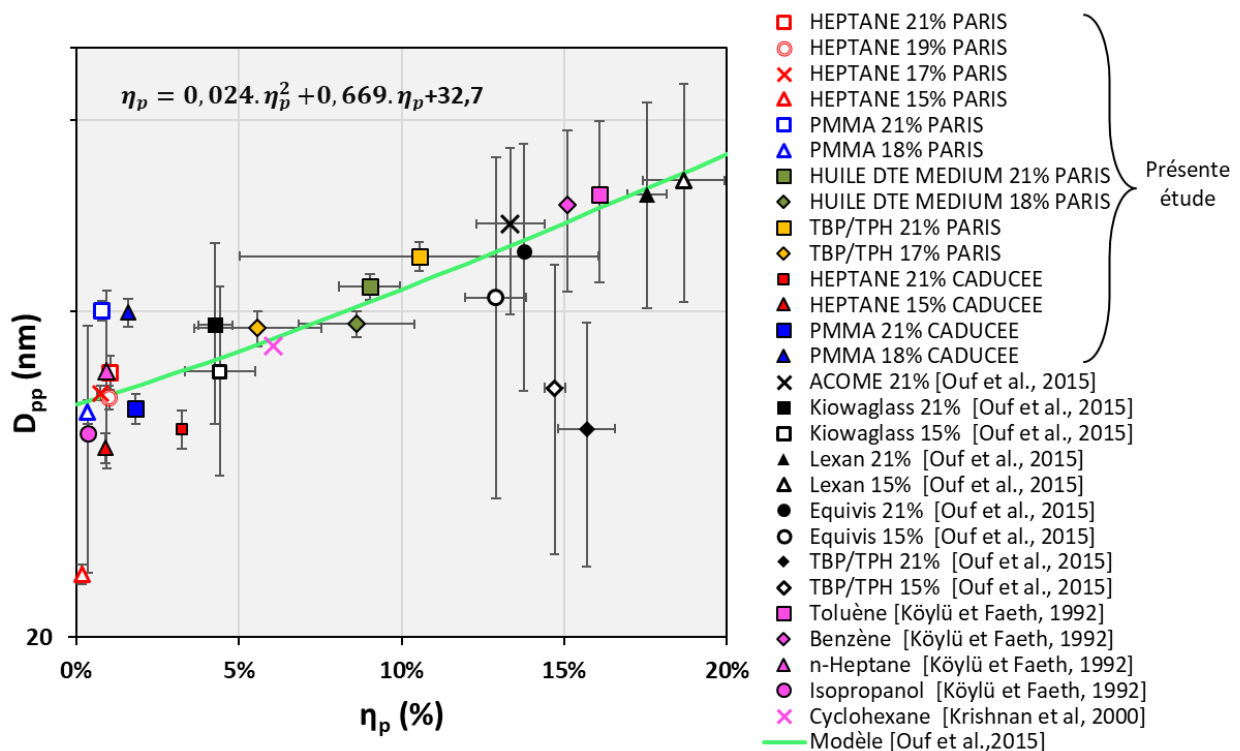


Figure A.5-6 : Evolution du diamètre des particules primaires des suies issues de PARIS en fonction du facteur d'émission massique de suies

Ainsi, quelle que soit la nature du combustible, le diamètre des particules semble être impacté par le facteur d'émission massique de suies, un des paramètres importants du feu. L'évolution du



diamètre en fonction de la teneur en dioxygène ne serait donc que la conséquence de l'évolution du facteur d'émission, qui comme nous l'avons montré précédemment augmente avec la teneur en dioxygène du gaz comburant. Lorsque cette teneur diminue, la masse de suies produite devient plus faible, donnant lieu à la production de suies avec des diamètres de particules primaires ainsi que des diamètres et des masses d'agrégats plus faibles (Figure A.4-7).

### A.5.2 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des suies ont été déterminées avec l'analyseur ASAP 2020 de Micromeritics (Figure A.5-7.i). Afin de conserver la structure et les propriétés de surface des suies, un simple dégazage sous vide primaire à 25°C pendant deux heures a été effectué avant l'injection d'une quantité connue d'azote à 77 K dans l'enceinte de mesure où se trouve l'échantillon (Figure A.5-7.ii). Bien que la première étape du protocole généralement employé pour déterminer la surface spécifique consiste en un dégazage à haute température, l'absence de préchauffage a pour intérêt d'obtenir les propriétés des suies telles qu'elles sont conditionnées lors des mesures de sorption d'eau et surtout telles qu'elles sont déposées et présentes à la surface des filtres THE. La mesure de la pression dans l'enceinte de mesure au tout début de l'injection et après l'établissement de l'équilibre thermodynamique de l'échantillon avec le gaz environnant permet d'en déduire la quantité retenue à la surface de l'échantillon. Pour différentes pressions appliquées dans la cellule de mesure, il est ainsi possible d'obtenir la quantité de diazote adsorbée en fonction de la pression relative en diazote. L'isotherme d'adsorption permet d'en déduire selon la méthode B.E.T. (Sing, 1985) la surface occupée par une monocouche de molécules définie comme étant la surface spécifique BET exprimée en quantité de matière, masse ou volume d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant sec ( $S_{BET}$ ).

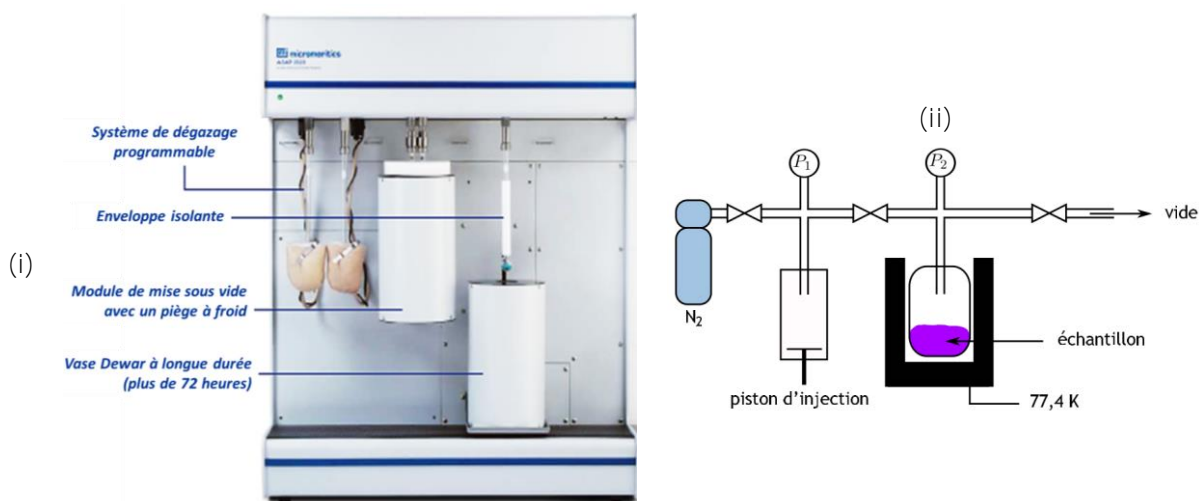


Figure A.5-7 : Photographie (i) et principe de fonctionnement (ii) d'un analyseur de surface spécifique par adsorption d'azote (Bau, 2008)

Les suies obtenues à grande échelle présentent des surfaces spécifiques faibles allant de  $1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les CFS jusqu'à  $40\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les suies FES (Figure A.5-8). Les noirs de carbone FLAMMRUSS 101 et PRINTEX 90, dont les diamètres des particules primaires sont de 135 et 25 nm respectivement, ont des surfaces spécifiques très différentes de 25 et  $335\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivement.

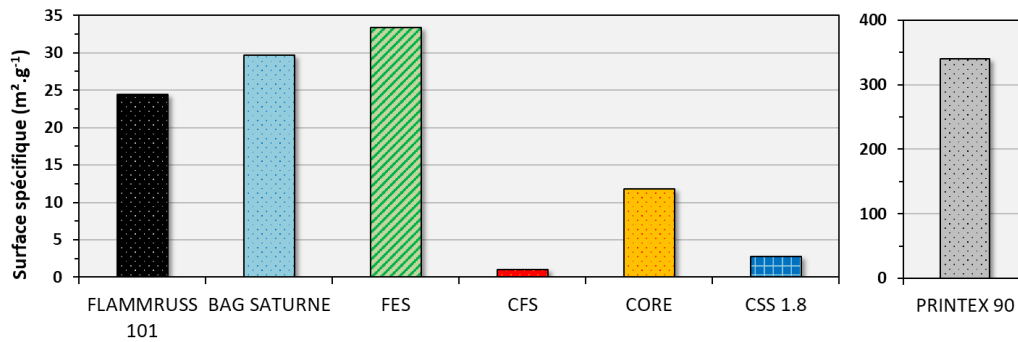


Figure A.5-8 : Surfaces spécifiques obtenues pour les suies produites à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les noirs de carbones PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101

Par ailleurs, les résultats obtenus pour les suies produites à petite et moyenne échelles (Figure A.5-9) présentent des valeurs allant de 50 à 80 m².g⁻¹. Ces valeurs sont intermédiaires à celles des deux noirs de carbone et supérieures à celles des suies produites à grande échelle. D'une part, les surfaces spécifiques obtenues pour la teneur de 21% en dioxygène montrent que les suies de PARIS développent une plus grande surface. D'autre part, les suies issues d'huile DTE Medium dans PARIS ont une surface spécifique plus faible ce qui peut s'expliquer par un diamètre de particules primaires plus important (cf. partie A.5.1).

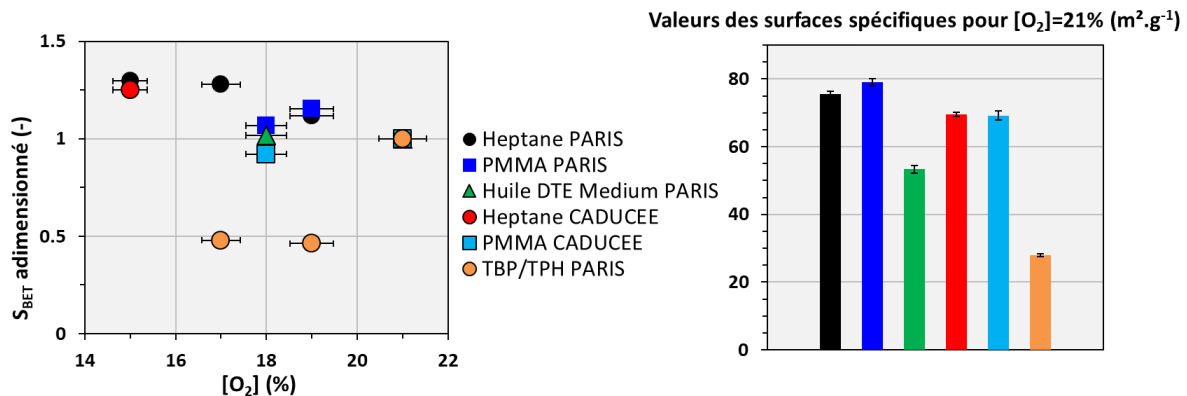


Figure A.5-9 : Surfaces spécifiques pour les suies obtenues à petite et moyenne échelles dans PARIS et CADUCEE

Enfin, les suies issues de feux d'un mélange de solvants TBP/TPH présentent des surfaces spécifiques significativement plus faibles que les autres citées précédemment. Ces surfaces spécifiques sont d'autant plus faibles lorsqu'elles sont produites à des teneurs faibles en dioxygène (17% et 19%). La présence d'impuretés et fonctions chimiques complexes, telles que l'acide phosphorique, pourraient expliquer cette baisse importante de la surface spécifique, conduisant à un impact moindre de la structure des suies, notamment du diamètre des particules primaires. Ainsi, excepté pour ces suies de TBP/TPH, la tendance générale reste néanmoins une augmentation des surfaces spécifiques adimensionnées avec la diminution de la teneur en dioxygène (Figure A.5-9), alors que les diamètres des particules primaires évoluent de manière inverse (Figure A.5-5).

Ces résultats montrent que la surface spécifique a tendance à augmenter avec la diminution du diamètre des particules primaires. Les données de la présente étude des diamètres de particules

primaires associés à leur surface spécifique ont été rassemblées avec celles disponibles dans la littérature (Figure A.5-10). La taille des particules primaires semble ainsi, logiquement, conditionner la surface spécifique pour les suies dites « sèches ». En revanche, pour les suies ayant une structure compacte, notamment les suies d'incendie, cette relation représentée sur la Figure A.5-10 par la courbe de tendance ne semble pas être respectée.

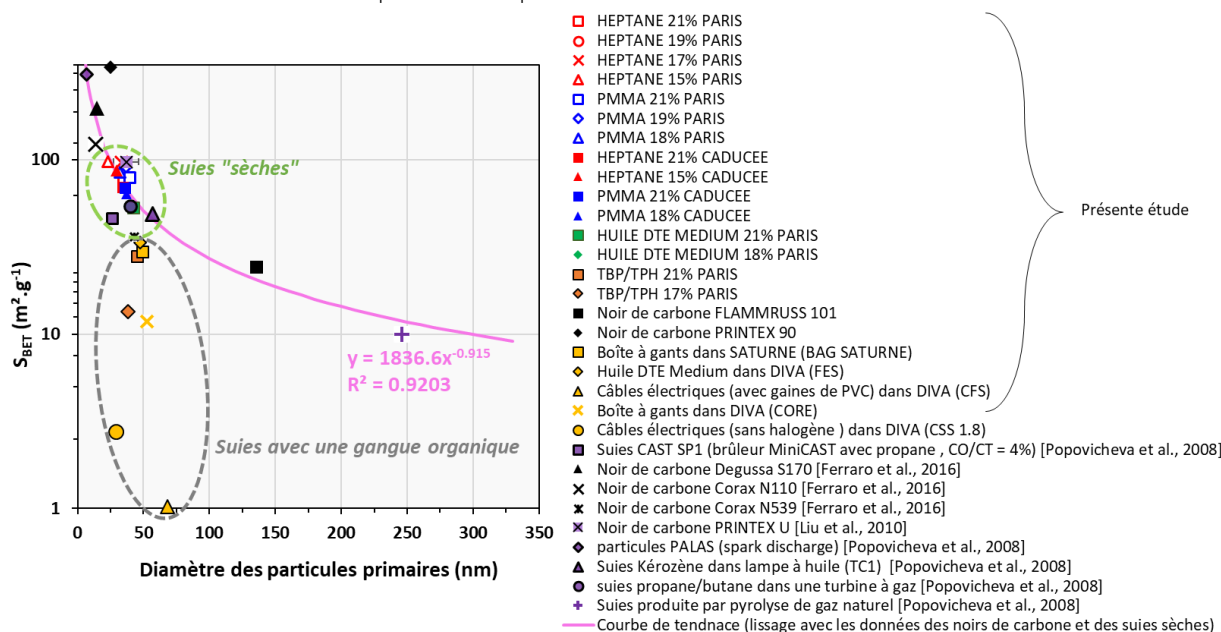


Figure A.5-10 : Evolution de la surface spécifique BET en fonction du diamètre des particules primaires pour les suies issues de PARIS, de CADUCEE ainsi que pour toutes les particules carbonées répertoriée dans l'état de l'art

### A.5.3 Composition élémentaire, proportions en carbones organique et total, masse volumique

#### A.5.3.1 Principe des différentes analyses

##### A.5.3.1.1 Analyses de la composition élémentaire et chimique de surface

L'objectif principal de notre étude étant l'amélioration des connaissances des phénomènes de sorption de l'eau sur les suies, la composition élémentaire et chimique ainsi que la présence éventuelle de groupes fonctionnels à la surface des suies constituent des informations essentielles. La sorption est en effet un phénomène physique (ou chimique) ayant lieu à l'interface de la phase solide constituant les suies et de la phase gazeuse (vapeur d'eau) environnant les suies.

L'analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (Vander Wal et al., 2011) consiste à étudier l'interaction de photons issus de rayons X avec la matière constituant l'échantillon. Les atomes de surface ou plus éloignés de l'interface possèdent tous un certain nombre d'électrons gravitant autour de leur noyau respectif. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, ils peuvent arracher les électrons du noyau auquel ces derniers sont liés. Par un bilan énergétique simple (équation A.5-1), il est possible de connaître les énergies de liaisons des électrons, cette énergie étant une donnée caractéristique de l'élément mais également de l'environnement chimique dans lequel il se trouve. Ainsi, le spectrogramme obtenu présente des pics situés à des énergies caractéristiques de chaque élément de largeur variable selon les liaisons chimiques dans lesquelles ils sont impliqués.

$$h \cdot \nu = E_L + E_C + W, \quad \text{équation A.5-1}$$

avec  $h \cdot \nu$  l'énergie du photon incident ( $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde relative au photon),  $E_L$  l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau,  $E_C$  l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté,  $W$  l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matière/vide (travail de sortie).

Dans cette étude, les éléments analysés sont le carbone et l'oxygène visible sur le spectre général obtenu ainsi appelé « spectre de survol » (*XPS survey spectrum*, en anglais). Au moyen d'un programme de déconvolution validé avec des échantillons de référence et s'appuyant sur les données disponibles de la littérature (Parent et al., 2016), il est possible de décomposer les pics à haute résolution caractéristiques du carbone (Figure A.5-11. i) et de l'oxygène (Figure A.5-11. iii) en plusieurs pics relatifs à différentes fonctions chimiques et dont la somme des intégrales correspond à l'intégrale du pic d'origine. Les analyses ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire CINaM, pour ce faire les suies ont été compactées sous forme de pastilles avec une presse PIKES de diamètre 7 mm et déposées sur un substrat en cuivre.

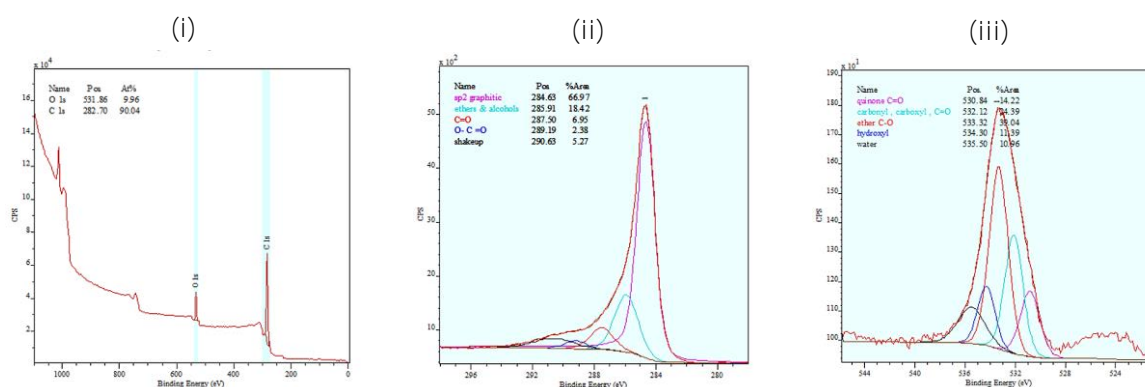


Figure A.5-11 : Exemple de spectres XPS de survol (i) et à haute résolution pour les éléments carbone (ii) et oxygène (iii) de l'échantillon PMMA 21% PARIS

#### A.5.3.1.2 Analyse de la composition élémentaire de la matière constituant les suies

L'analyse élémentaire des suies a été effectuée avec l'analyseur FlashEA 1112 (Organic Elemental Analyzer, Thermo Scientific). Cet appareil permet de quantifier l'oxygène seul par pyrolyse à 1000°C sous hélium et analyse du monoxyde de carbone issu de ce procédé. Il permet également de quantifier simultanément les éléments carbone, hydrogène, azote et soufre (CHNS) par combustion flash à 920°C dans de l'oxygène. Cette combustion permet de transformer l'azote, le carbone, l'hydrogène et le soufre sous forme d'oxydes d'azote, dioxyde de carbone, eau, dioxyde de soufre et trioxyde de soufre respectivement. Le tube en cuivre contenant l'échantillon permet de réduire les oxydes d'azote et le trioxyde soufre, le mélange gazeux final étant ainsi composé de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub>. Pour ces deux types d'analyses, les gaz sont séparés par une colonne chromatographique et analysés par un détecteur à conductivité thermique. L'analyseur est étalonné avec une substance de référence qui est le sulfanilamide (BBOT). Dans la présente étude, la composition des échantillons en éléments C,H,N,S a été déterminée. La teneur en oxygène [O<sub>diff</sub>] a été déduite de ces analyses par différence.

#### A.5.3.1.3 Analyses des proportions en carbones organiques et élémentaires

L'analyseur thermo-optique commercialisé par la société Sunset Laboratory permet de mesurer les proportions en carbone élémentaire (CE) et organique (CO). Les suies sont déposées sur un filtre vierge en fibre de quartz (Pall Tissuquartz™ filters, 2500 QAT-UP, diamètre de 47 mm), préalablement calciné à 850°C. Après prélèvement, le filtre est conservé dans un congélateur à -18°C et doit être

analysé au plus tôt afin d'éviter toute réaction ou dégradation des aérosols et composés organiques échantillonnés.

Cette analyse est effectuée de manière automatisée et est assurée par un programme pilotant les différents paliers de températures auxquels sont soumis les filtres. Le protocole IMPROVE\_A (Chow et al., 2001) a été choisi pour procéder à la dégradation du carbone. Il permet de quantifier tout le **carbone de l'échantillon et a pour particularité**, par rapport aux autres protocoles, **d'appliquer à l'échantillon une montée progressive en température. La première étape permet d'évaluer la quantité de composés organiques et consiste à soumettre l'échantillon à un flux inerte d'hélium et à lui appliquer une série de palier à 120°C, 270°C, 480°C et 580°C afin d'assurer une désorption thermique.** Les différentes formes de carbones organiques sont volatilisées et désorbées puis acheminées vers un four composé de MnO<sub>2</sub> pour effectuer une oxydation, durant laquelle les fragments de carbone vont être transformés en CO<sub>2</sub>. Ce dioxyde de carbone passe alors dans un « méthanator » pour être converti en méthane ( $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), dont la quantité est mesurée par un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Figure A.5-12.i). La deuxième étape de l'analyse CO/CT permet d'évaluer la quantité de carbone élémentaire. Après la première rampe de température, le four est refroidi jusqu'à 550°C et une seconde série de températures à 580°C, 740°C et 840°C est appliquée en milieu oxygéné (mélange 2 % dioxygène / 98 % hélium) afin d'oxyder le carbone élémentaire qui suivra le même protocole d'analyse que le carbone organique.

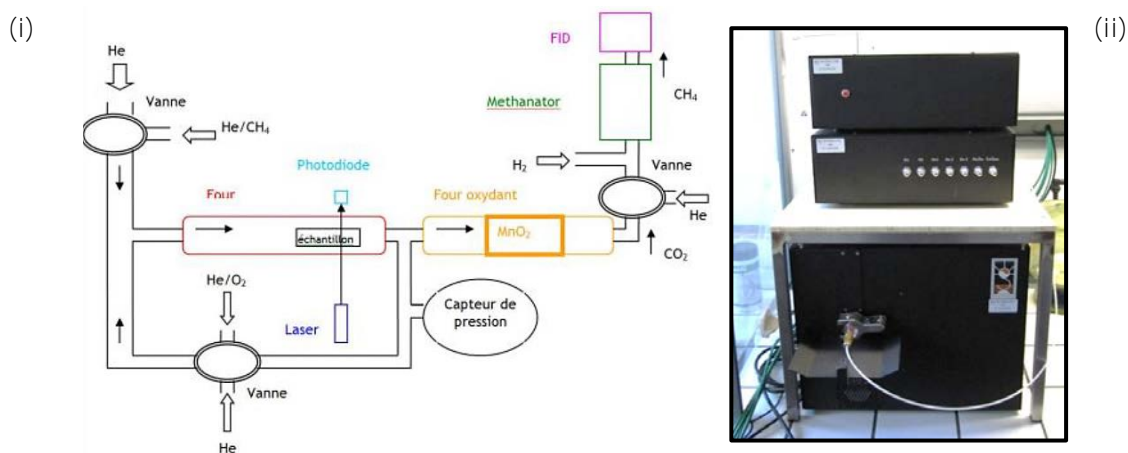


Figure A.5-12 : Schéma du principe de fonctionnement (i) et photographie d'ensemble (ii) de l'analyseur thermo-optique EC/OC Sunset Lab (i), (Ouf, 2016)

Un laser est placé sous le filtre et son intensité est mesurée après être passé au travers du filtre. Une fois la majorité du carbone organique volatilisée et quantifiée, l'appareil passe au palier suivant de température et injecte le mélange oxygène/hélium nécessaire à l'oxydation et à la quantification du carbone élémentaire. Au début de ce palier, l'intensité du signal peut diminuer dans le cas où l'éventuel reste de carbone organique, non volatilisé pendant l'étape précédente, est converti en carbone élémentaire, après réaction de pyrolyse. Puis au cours de cette oxydation dont la cinétique est lente, le signal du laser augmente et dépasse sa valeur d'origine.

L'enregistrement du signal au cours de l'analyse permet ainsi de prendre en compte le carbone élémentaire, qui a causé la diminution de l'intensité du signal, comme faisant partie du carbone organique et non pas élémentaire. Lorsque le filtre est peu chargé en carbone élémentaire et que les fluctuations du signal sont importantes, la quantité de carbone organique est surestimée. Au contraire, lorsque le filtre est trop chargé, la conversion pyrolytique du carbone organique peut ne pas être détectée et la quantité totale en carbone organique peut être sous-estimée. L'utilisateur peut choisir entre deux critères déterminant la transition entre la quantification du carbone organique

et celle du carbone total : **soit le passage du signal du laser à son niveau d'origine, soit l'injection du mélange oxygène/hélium. Le critère choisi ici correspond au moment de l'injection du mélange oxygène/hélium.**

Par ailleurs, un compromis doit être fait entre les performances de détection du signal du laser (sensibilité, limite de détection) et **la durée d'analyse d'un échantillon** qui augmente avec la charge du filtre. Ainsi, dans la **présente étude et à la suite d'un** étalonnage, la mesure est considérée optimale lorsque les valeurs de concentration surfacique en carbone total sont comprises entre 15 et 30  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les prélèvements sur filtres ont donc été effectués de manière à obtenir des **concentrations proches de cette gamme. Les concentrations massiques n'étant pas connues, la** prédiction de la quantité prélevée a été parfois faible, ce qui a mené à considérer que le carbone organique est totalement converti à partir du moment où le mélange oxygène/hélium est injecté.

#### A.5.3.1.4 Analyses de la masse volumique de la matière constituant les suies

Comme il a été décrit, les suies sont constituées de nanoparticules primaires carbonées. Une fois récoltées elles sont sous forme de poudre non tassée. La masse volumique de la matière constituant un matériau poreux est généralement déterminée par pycnométrie à hélium.

Une autre technique de détermination de la masse volumique, inspirée de la norme ISO 787-23, a été appliquée au cas des suies et est présentée dans les travaux de Ouf et al.(2018). Cette approche, **relativement simple à mettre en œuvre nécessite cependant une quantité significative de suies (de l'ordre de 500 mg environ).** La mesure **repose sur le principe de la poussée d'Archimède et donc consiste en l'immersion de l'échantillon dans un liquide. Il s'agit de mesurer la masse de liquide déplacée par la matière constituant les suies. Le liquide choisi est l'éthanol car il est moins polaire que l'eau et peut « adhérer » à la surface des particules de suies. L'élimination du vide et du liquide interstitiel est assurée par centrifugation à 3000 tours par minutes pendant quinze minutes des suies préalablement dispersées dans une éprouvette remplie d'éthanol.**

#### A.5.3.2 *Résultats et interprétations des analyses*

**L'ensemble des propriétés** physico-chimiques des suies ont été synthétisées et sont disponibles dans l'Annexe A4.

##### A.5.3.2.1 Suies produites à grande échelle : effet de la nature du combustible

Concernant la composition élémentaire, les suies produites à grande échelle présentent des teneurs en carbone élémentaire allant de 20 à 70% (Figure A.5-13).

Les teneurs massiques en carbone élémentaire des deux noirs de carbone sont, comme escompté, très élevées et supérieures à 95%. La teneur en oxygène des suies CFS a été déterminée de manière indépendante aux autres échantillons (société SGS) et apparaît quasiment complémentaire à la teneur en carbone. Ceci laisse supposer que les teneurs indiquées en rouge pour les autres suies et déduites par différences des éléments CHNS analysés dans cette présente étude, sont **principalement dues à la présence d'oxygène, la composition élémentaire des combustibles ne laissant que peu de doutes quant à la présence d'autres éléments. Ainsi, les suies produites dans l'installation sous-ventilée DIVA** présentent systématiquement des teneurs en oxygène plus élevées **que celle des suies issues de l'installation sur-ventilée SATURNE**, avec une teneur très élevée de 80% pour les suies CSS 1.8 (boîte à gants dans DIVA), puis 50% pour les suies CFS, 30% pour les suies CORE et 20% pour les suies FES. Les suies BAG SATURNE ayant quant à elle une teneur de 15% en oxygène.

Les suies CFS présente un ratio CO/CT de 3% ce qui est du même ordre de grandeur que celui des suies BAG SATURNE. Elles ont un ratio H/C de 12%, tandis que les suies CSS 1.8 présente le taux

H/C le plus élevé c'est-à-dire 16%. Bien que le ratio CO/CT n'est pas connu pour les suies CSS 1.8, les valeurs élevées des ratio H/C pour ces dernières ainsi que pour les suies CFS laissent supposer la présence de **fonctions chimiques incluant l'hydrogène** lié à des éléments chimiques autres que le carbone. Les suies CFS et CORE sont toutes les deux issues de feux de câbles électriques dans **l'installation confinée DIVA**. L'**unique différence** entre ces deux dernières est la composition de la gaine des câbles. Celles relatives aux suies CFS contiennent du PVC (retardateurs de flammes), donc **du chlore**, tandis que celles relatives aux suies CORE ne contiennent pas d'additifs à base d'halogène. La composition de ces deux types de suies est très différente, les suies CORE ayant une teneur en carbone élémentaire, une proportion en carbone organique plus importante que pour les suies CFS mais un ratio H/C bien plus faible.

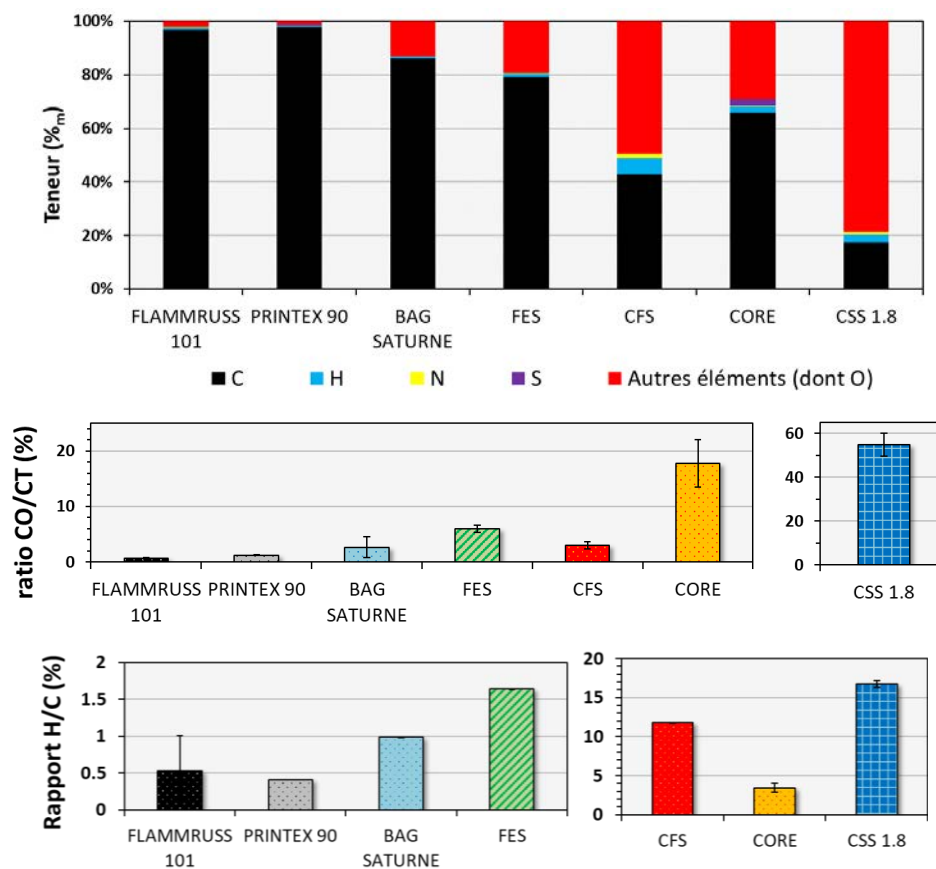


Figure A.5-13 : Résultats des analyses CHONS et Valeurs des ratios H/C et CO/CT pour les suies obtenues à grande échelle et les noirs de carbone FLAMMRUSS 101 et PRINTEX 90

Dans la présente étude, des mesures de masses volumiques de suies disponibles en quantités suffisantes ont été effectuées selon la technique décrite précédemment (*cf.* partie A.5.3.1.4). Ceci a permis d'avoir des valeurs réalistes pour le cas des suies d'incendie, de calculer les porosités apparentes des échantillons utilisés pour les mesures de sorption ainsi que de contribuer à la validation de ce protocole (Ouf et al., 2018). Les résultats mettent en évidence que les suies issues de l'installation DIVA, notamment les suies de câbles électriques avec halogène (CFS) et de boîte à gants (CSS 1.8), ont les masses volumiques les plus élevées d'environ  $2000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Figure A.5-14). Les suies issues de feux de câbles électriques sans halogène (CORE) et d'huile hydraulique (FES) ont des masses volumiques de  $1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , comparables à celles du noir de carbone PRINTEX 90. Enfin, les

valeurs pour les suies de boîte à gants dans SATURNE (BAG SATURNE) et le noir de carbone FLAMMRUSS 101 ont les masses volumiques les plus faibles de  $1700 \text{ kg.m}^{-3}$ . Ces résultats permettent de mettre en évidence que la nature du combustible est en partie à l'origine de ces disparités, qui peuvent s'expliquer par la présence de certains composés plus légers que le carbone élémentaire. Ouf (2016) a notamment émis l'hypothèse que la masse volumique des suies évoluerait en fonction de leur ratio CO/CT.

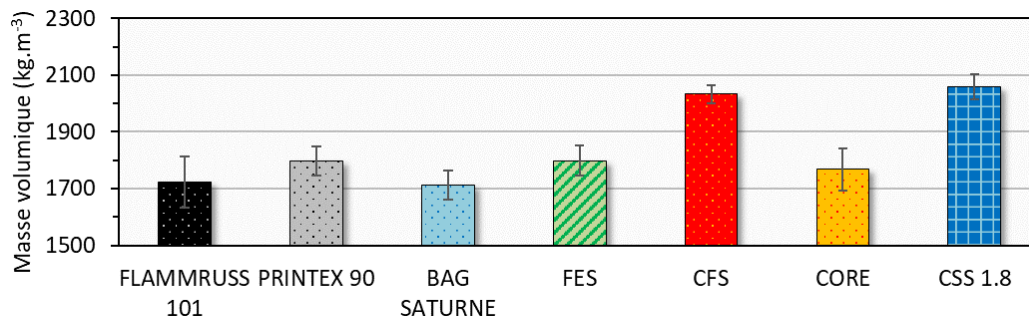


Figure A.5-14 : Valeurs des masses volumiques mesurées selon le protocole décrit par la norme ISO 787-23 pour différentes suies d'incendie (DIVA et SATURNE) ainsi que des noirs de carbone

#### A.5.3.2.2 *Suies analytiques : effet de la concentration en dioxygène*

Les rapports H/C évalués pour les suies issues de PARIS et CADUCEE sont présentés de nouveau sous forme adimensionnée (Figure A.5-15).

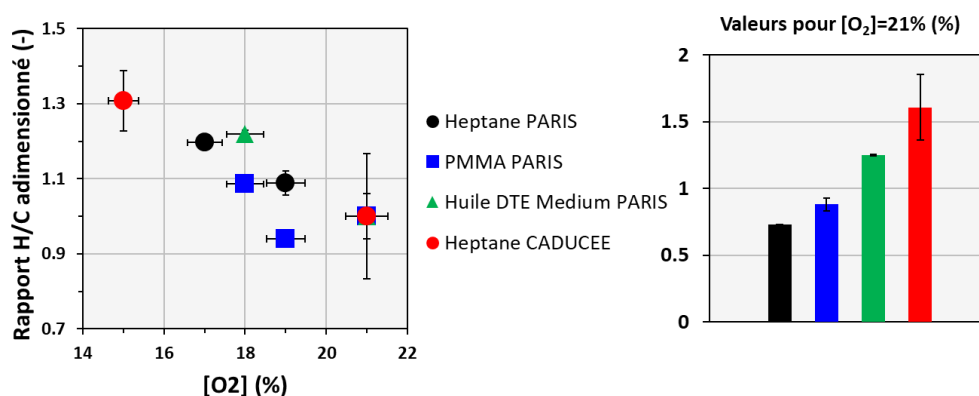


Figure A.5-15 : Rapport H/C pour les suies de PARIS, CADUCEE, pour les suies obtenues dans DIVA et SATURNE et les noirs de carbone PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101

Cette mise en forme permet de mettre en évidence une augmentation générale de ce ratio avec la diminution de la teneur en dioxygène du gaz comburant. A la teneur de 21% en dioxygène dans PARIS, le ratio H/C varie selon le combustible et est compris entre 0,7% et 1,3%, la valeur la plus élevée de 1,3% étant pour les suies d'huile DTE Medium, de 0,9% pour le PMMA et enfin de 0,7% pour l'heptane. Pour l'heptane, les valeurs obtenues à 21% en dioxygène à petite et moyenne échelle sont différentes, la valeur pour les suies CADUCEE étant plus élevée et égale à 1,7%. De nouveau, la teneur en dioxygène, la nature du combustible ainsi que l'échelle semblent constituer des paramètres d'influence sur les propriétés des suies.

Les valeurs de teneur en oxygène déduites des analyses élémentaires CHNS ainsi que des analyses XPS mettent en évidence une légère augmentation de cette teneur avec la diminution de la teneur en dioxygène du gaz comburant (Figure A.5-16). Les valeurs obtenues à 21% en dioxygène sont



relativement similaires et comprises entre 5 et 10%, exceptées pour les suies du mélange TBP/TPH dont la teneur en oxygène est significativement plus élevée (**proche de 30 %**) et s'explique par la présence d'**acide phosphorique** ( $H_3PO_4$ ) à leur surface mise en évidence par Ouf et al. (2015).

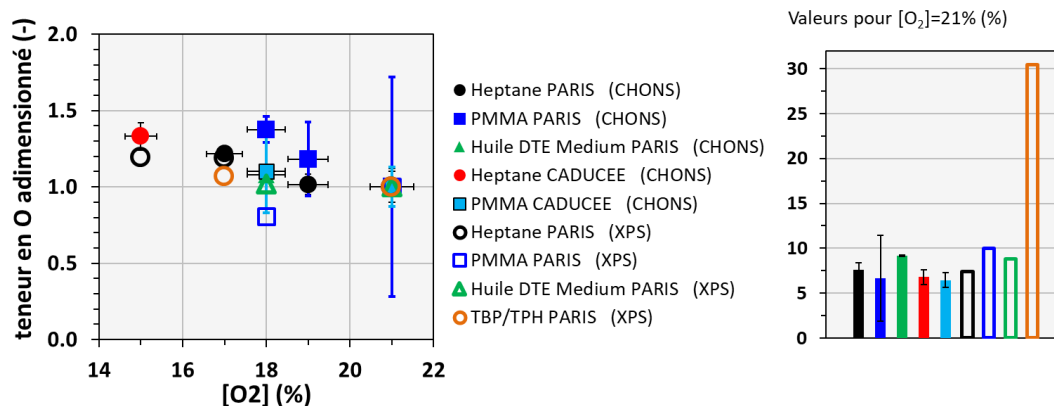


Figure A.5-16 : Teneurs en oxygène pour les suies de PARIS, CADUCEE, pour les suies obtenues dans DIVA et SATURNE et les noirs de carbones PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101

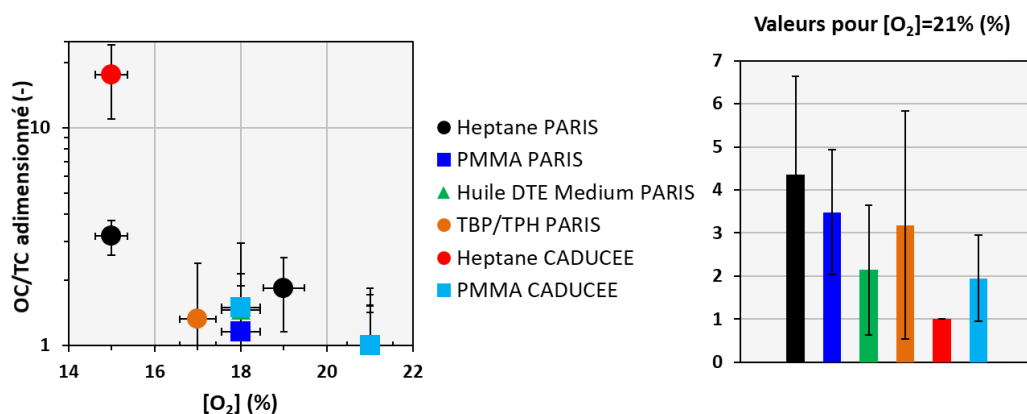


Figure A.5-17 : Ratio CO/CT adimensionnée pour les suies de PARIS, CADUCEE en fonction de  $[O_2]$

Les données de ratio CO/CT déterminés expérimentalement ne permettent pas de conclure sur une quelconque évolution avec la teneur en dioxygène et toutes les suies présentent un ratio aux alentours de 3% +/- 1% (Figure A.5-17). **Une tendance d'augmentation de ce ratio avec la diminution de la teneur en dioxygène est néanmoins constatée. Pour l'heptane, la valeur obtenue à échelle pilote apparaît significativement plus élevée que celles obtenue à échelle analytique dans PARIS.**

## A.6 CONCLUSION ET DISCUSSION

### A.6.1 Suies produites aux échelles analytique et pilote : « suies analytiques »

Concernant les suies analytiques et quel que soit le combustible, les grandeurs adimensionnées selon l'approche de Peatross et Beyler et relatives aux propriétés des aérosols **ainsi qu'à la structure** des suies ( $D_{pp}$  et surface spécifique) sont influencées de manière significative par la teneur en dioxygène. **Le facteur d'émission massique, la masse équivalente d'un agrégat, le diamètre médian de mobilité électrique et le diamètre des particules primaires augmentent avec la teneur en dioxygène.** Les valeurs obtenues à 21% sont systématiquement supérieures pour les suies de TBP/TPH et d'huile DTE Medium que pour l'heptane et le PMMA. Les surfaces déposées **et le facteur d'émission**

en nombre n'ont quant à eux pas d'évolution claire avec la teneur en dioxygène, les valeurs à 21% étant de nouveau supérieures **pour le mélange TBP/TPH et l'huile DTE**. A la différence de toutes ces grandeurs, le débit de combustion lié à la dynamique du feu présente des valeurs plus élevées pour **l'heptane et le PMMA que pour le mélange TBP/TPH et l'huile DTE Medium**. Ainsi, les propriétés liées à la structure des suies sont significativement différentes entre les suies issues de combustibles avec une composition simple (heptane et PMMA) et les suies issues de combustibles plus complexes (TBP/TPH et huile DTE Medium). Le rendement de la combustion (production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O/production de suies) est plus élevé pour les combustibles « simples ».

Les propriétés physicochimiques des suies analytiques, notamment la composition élémentaire et chimique, évolue de manière significative avec la teneur en dioxygène. A 21% en dioxygène les ratios H/C sont compris entre 0,7% et 1,6% et les teneurs en oxygène entre 5% et 9%. Par ailleurs, les suies TBP/TPH présentent des teneurs en oxygène très élevées de 30% comparées aux autres suies. Les **suies de PMMA et d'heptane produites** à échelle pilote ont des teneurs en oxygène et en hydrogène (ratio H/C) similaires quelle que soit la teneur en dioxygène du gaz comburant, le ratio CO/CT des suies heptane augmente significativement lorsque la teneur en dioxygène diminue. Une bonne concordance a été constatée entre les teneurs en oxygène déduites des analyses CHNS et celles obtenues par analyses XPS, sauf pour les suies de PMMA dans PARIS à 18% en dioxygène, pour lesquelles la teneur en surface semble plus faible.

Le Tableau A.6-1 résume les effets de la teneur en dioxygène sur les propriétés des suies en phase aérosol, ainsi que sur leurs propriétés physicochimiques. Il permet de mettre en évidence que toutes ces suies produites à échelle analytique et pilote ont des compositions élémentaire et chimique proches, hormis pour les suies TBP/TPH pour lesquelles des teneurs en phosphore ont été détectées par analyses XPS. Leur structure est impactée par la teneur en dioxygène du gaz comburant ainsi que par la nature du combustible.

Tableau A.6-1 : Evolution des différentes propriétés des aérosols de combustion et des propriétés physicochimiques des suies en fonction de O<sub>2</sub> et de la nature du combustible

| Grandeur   | Evolution de la grandeur adimensionnée avec<br><b>l'augmentation de [O<sub>2</sub>]</b>   | Classification des combustibles par ordre croissant de la grandeur   |
|--|---|--|
| Débit de combustion  | Augmentation quel que soit le combustible :<br>PMMA = heptane > huile DTE Medium = TBP/TPH  | Entre 50 et 150 g.h <sup>-1</sup><br>PMMA > heptane > TBP/TPH > huile DTE Medium   |
| <b>Facteur d'émission</b><br>massique  | Augmentation :<br>Huile DTE en fin de combustion > PMMA = TBP/TPH > heptane<br>> Huile DTE en début de combustion   | Entre 0,01 et 0,1 g <sub>suies</sub> .g <sub>combustible</sub> <sup>-1</sup><br>TBP/TPH > huile DTE ( <i>début combustion</i> ) ><br>huile DTE ( <i>fin de combustion</i> ) > PMMA = heptane |
| <b>Facteur d'émission en</b><br>nombre de suies  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Constant → TBP/TPH et huile DTE Medium (<i>fin de combustion</i>)</li> <li>• Léger maximum aux teneurs intermédiaires → heptane</li> <li>• Légère diminution → huile DTE (<i>début de combustion</i>) &gt; PMMA</li> </ul> | Entre 2.10 <sup>12</sup> et 10 <sup>13</sup> part.g <sup>-1</sup><br>TBP/TPH > heptane = huile DTE <b>début de combustion</b> ≥ huile DTE fin de combustion > PMMA                           |
| Rapport adimensionné<br>des facteurs<br><b>d'émission massique et</b><br>en nombre de suies =<br><b>masse d'un agrégat</b> | Augmentation quel que soit le combustible (corrélation)   | Entre 2,5 et 15 fg<br>Huile DTE Medium ( <i>début de combustion</i> ) ><br><b>TBP/TPH ≥ huile DTE Medium (<i>fin de combustion</i>)</b> >> heptane = PMMA                                    |
| Surface déposée  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation → heptane</li> <li>• Constante → PMMA et huile DTE Medium (<i>fin de combustion</i>)</li> <li>• Minimum à 19% → TBP/TPH</li> <li>• Diminution → huile DTE Medium (<i>début de combustion</i>)</li> </ul>      | Entre 0,2 et 0,6 mm <sup>2</sup> .cm <sup>-3</sup><br>Huile DTE ( <i>fin de combustion</i> ) ≥ <b>Huile DTE (<i>début de combustion</i>)</b> ≥<br>TBP/TPH > PMMA > heptane                   |
| Diamètre médian de<br>mobilité électrique  | Augmentation quel que soit le combustible   | Entre 150 et 250 nm :  |

|   |   |  |
|---|---|--|
|   |   | TBP/TPH (2ème mode) ≥ <b>Huile DTE Medium</b> (début et fin de combustion) > heptane et PMMA CADUCEE + heptane PARIS ≥ <b>PMMA PARIS</b>   |
|   |   | Entre 25 et 100 nm : TBP/TPH (unique mode à la fin de combustion) > TBP/TPH (1er mode, début de combustion) > huile DTE Medium (2ème mode, proche de l'extinction, vapeurs condensées) |
| Ecart type géométrique                  | <b>Pas d'évolution</b>  | 1,9<br>1,5 pour TBP/TPH (1er et 2ème mode en début combustion)   |
| D <sub>pp</sub>                         | <b>Augmentation quel que soit le combustible et l'échelle</b>   | Entre 35 et 45 nm : TBP/TPH > huile DTE Medium > PMMA PARIS > heptane CADUCEE = heptane PARIS = PMMA CADUCEE   |
| Surface spécifique                      | Légère augmentation<br>Constante → PMMA CADUCEE   | Entre 50 et 80 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> : <b>PMMA PARIS ≥ heptane PARIS &gt; heptane CADUCEE = PMMA CADUCEE</b> >> huile DTE Medium >> TBP/TPH                                  |
| Rapport H/C (analyses CHNS)             | Diminution  | Entre 0,7% et 1,6% : Heptane CADUCEE > huile DTE Medium > PMMA PARIS > heptane PARIS   |
| Teneur en O (analyse globale CHNS)      | Diminution → PMMA et heptane PARIS  | Entre 5 et 9%  |
| Teneur en O à la surface (analyses XPS) | Diminution<br>Augmentation → PMMA PARIS   | Entre 7 et 10% → légèrement supérieure comparée aux teneurs en O de la matière issues des analyses CHNS, TBP/TPH (30% en O) >>> autres suies de PARIS                                  |
| Ratio CO/CT                             | Légère diminution (valeurs très similaires)<br>Diminution significative → heptane (pour 15% en O <sub>2</sub> ) | Entre 1 et 4 % : Heptane PARIS > PMMA PARIS = TBP/TPH > huile DTE Medium = PMMA CADUCEE > heptane CADUCEE  |

### A.6.2 Suies produites à grande échelle dans DIVA et SATURNE : « **suies d'incendie** »

Concernant les suies produites à grande échelle, les propriétés des aérosols de combustion **n'ont pas été analysées. Les valeurs des différents paramètres physicochimiques** sont comprises dans des gammes larges. La synthèse proposée dans le Tableau A.2-7 permet néanmoins de dégager quelques tendances. **Tout d'abord**, les valeurs des surfaces spécifiques sont plus faibles et les teneurs en oxygène et hydrogène sont plus élevées pour les suies produites à grande échelle que pour celles produites à échelle analytique. **Ceci peut s'expliquer globalement par un effet d'échelle.**

**Les suies issues des feux de câbles électriques (CFS et CORE) ainsi que d'une boîte-à-gants (CSS 1.8) dans l'installation sous-ventilée et confinée DIVA présente des surfaces spécifiques inférieures aux suies issues de feux d'huile hydraulique dans DIVA (FES) et de boîte à gants dans l'installation sur-ventilée SATURNE.** Au contraire, les teneurs en oxygène et en hydrogène sont significativement **plus élevées pour ces trois suies issues de DIVA (CFS, CORE et CSS 1.8) que pour les suies d'huile (FES) et de boîte-à-gants dans SATURNE.** **Ces différences sont dues d'une part à la nature du combustible, les câbles électriques étant constitués de différents éléments contrairement à l'huile hydraulique et la boîte à gant principalement formée de parois de PMMA et PC. D'autre part, les différences observées pour les suies issues d'un feu de boîte à gants BAG SATURNE et CSS 1.8 sont très certainement dues à la différence de ventilation entre les installations SATURNE et DIVA, induisant un temps de résidence conséquent. Les suies provenant d'un local confiné et peu ventilée sont susceptibles d'avoir une composition chimique plus complexe.** A la différence de la surface spécifique et des teneurs en oxygène et hydrogène, les diamètres des particules primaires et les masses volumiques ne suivent pas de tendance claire.

Tableau A.6-2 : Evolution des paramètres physicochimiques des suies obtenues à grande échelle ainsi que des deux noirs de carbone étudiés

| Grandeurs  | Classification des combustibles par ordre croissant de la grandeur (les noirs de carbones sont également mentionnés)   |
|--|--|
| $D_{pp}$   | Entre 30 nm et 130nm<br>FLAMMRUSS >> CFS > CORE = FES= BAG > CSS 1.8 > PRINTEX 90  |
| Surface spécifique   | Entre 1 et 35 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> / 340 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> pour PRINTEX 90<br>PRINTEX>> FES = BAG SATURNE = FLAMMRUSS 101 > CORE>> CSS 1.8 >> CFS |
| H/C  | Entre 2 et 17%<br>CSS 1.8 > CFS>> CORE > FES > BAG SATURNE > FLAMMRUSS = PRINTEX 90  |
| Teneur en oxygène<br>([O] <sub>diff</sub> issue des analyses CHNS) | Entre 15 et 80%<br>CSS 1.8 >> CFS >> CORE > FES > BAG SATURNE >> FLAMRUSS = PRINTEX 90   |
| Ratio CO/CT  | Entre 2,5% et 17%<br>CORE >>FES > CFS = BAG SATURNE >> PRINTEX 90 = FLAMMRUSS 101  |
| Masse volumique  | Entre 1700 et 2100 g.cm <sup>-3</sup><br><b>CSS 1.8 = CFS &gt; FES = CORE = PRINTEX90 ≥ BAG SATURNE = FLAMMRUSS 101</b>  |

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adachi, K., Chung, S. H., & Buseck, P. R. (2010). Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 115(15), 1-9. <https://doi.org/10.1029/2009JD012868>
- Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review. *Health & Safety Executive*, 113.
- Alfè, M., Apicella, B., Barbella, R., Rouzaud, J. N., Tregrossi, A., & Ciajolo, A. (2009). Structure-property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 I, 697-704. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.193>
- Alibert, D. (2017). *Effet de la sous-oxygénation sur les paramètres de combustion*. Université Aix-Marseille.
- Andersson, B. (1994). Combustion products from fires Influence from ventilation conditions. *Fire Safety Journal*, 23(1), 51-66. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(94\)90061-2](https://doi.org/10.1016/0379-7112(94)90061-2)
- Avery, R. G., & Ramsay, J. D. F. (1973). The sorption of nitrogen in porous compacts of silica and zirconia powders. *Journal of Colloid And Interface Science*, 42(3), 597-606. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90046-5)
- Avidor, E., Joglar-billoch, F. J., Mowrer, F. W., & Modarres, M. (2003). Hazard assessment of fire in electrical cabinets. *Nuclear Technology*, 144.
- Ayrault, C., Chang, J. S., Ewing, D., Cotton, J. S., Gerges, I. E., & Burgers, J. (2010). Differential thermal analysis, thermal gravimetric analysis, and solid phase micro-extraction gas chromatography analysis of water and fuel absorption in diesel soot. *Journal of Aerosol Science*, 41(2), 237-241. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.10.006>
- Babrauskas, V. (1982). Development of the cone calorimeter -- A Bench-Scaled Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption. *Fire and Materials*. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fam.810080206/abstract%5Cnhttp://www.fire.tc.faa.gov/pdf/nbsir82-2611.pdf>
- Bau, S. (2008). *Etude des moyens de mesure de la surface des aérosols ultrafins pour l'évaluation de l'exposition professionnelle*. Institut National Polytechnique de Lorraine. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Berezin, G. L., Sh, R., Voloskchuk, A. M., Petukhova, G. A., & Polyakov, N. S. (1998). A model of the two-stage condensation mechanism of water adsorption on nonporous carbon adsorbents. *Russian Chemical Bulletin*, 47(10).
- Bescond, A., Yon, J., Ouf, F.-X., Ferry, D., Delhaye, D., Gaffié, D., ... Rozé, C. (2014). Automated Determination of Aggregate Primary Particle Size Distribution by TEM Image Analysis: Application to Soot. *Aerosol Science and Technology*, 48(8), 831-841. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.932896>
- Blot, M. (2000). Les outils d'évaluation des risques liés aux incendies. *Contrôle - La Revue de l'Autorité de Sûreté Nucléaire*, 1-76.**
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bourrous, S., Bouilloux, L., Ouf, F. X., Lemaitre, P., Nerisson, P., Thomas, D., & Appert-Collin, J. C. (2016). Measurement and modeling of pressure drop of HEPA filters clogged with ultrafine particles. *Powder Technology*, 289, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.020>
- Bourrous, S., Ribeyre, Q., Lintis, L., Yon, J., Bau, S., Thomas, D., ... Ouf, F. (2018). A semi-automatic analysis tool for the determination of primary particle size, overlap coefficient and specific surface area of nanoparticles aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 126(February), 122-132. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.09.001>**
- Brasil, A. M., Farias, T. L., & Carvalho, M. G. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10), 1379-1389. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(99\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00026-9)
- Buseck, P. R., Adachi, K., Gelencsér, A., Tompa, É., & Pósfai, M. (2012). Are black carbon and soot the same? *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(9), 24821-24846. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-24821-2012>
- Butt, H. J., & Kappl, M. (2009). Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 146(1-2), 48-60. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.002>
- Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. A., Chang, M. O., Trimble, D., & Fung, K. K. (2005). Refining temperature measures in thermal / optical carbon analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2961-2972.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., Chow, J. C., Watson, J. G., ... Merri, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34.**
- Chughtai, A. R., Williams, G. R., Atteya, M. M. O., Miller, N. J., & Smith, D. M. (1999). Carbonaceous particle hydration. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2679-2687. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00329-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00329-X)
- Clague, a. D., Donnet, J., Wang, T., & Peng, J. C. (1999). A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon*, 37(10), 1553-1565. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00035-4)
- Coutin, M., Plumecocq, W., Melis, S., & Audouin, L. (2012). Energy balance in a confined fire compartment to assess the heat

- release rate of an electrical cabinet fire. *Fire Safety Journal*, 52, 34-45. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2012.05.002>
- DeCarlo, P., Slowik, J., Worsnop, D., Davidovits, P., Williams, L. R., Jayne, J. T., & Jimenez, J. (2004). Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12), 1185-1205. <https://doi.org/10.1080/02786826.2004.10399462>
- Dobbins, R. A. (2007). Hydrocarbon Nanoparticles Formed in Flames and Diesel Engines. *Aerosol Science and Technology*, 41(May), 485-496. <https://doi.org/10.1080/02786820701225820>
- Dobbins, R. A., Mulholland, G. W., & Bryner, N. P. (1994). Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements. *Atmospheric Environment*, 28(5), 889-897. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90247-X](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90247-X)
- Donnet, J. (1994). Fifty years of research and progress on carbon black. *Carbon*, 32(7), 1305-1310.
- Elomaa, M., Sarvaranta, L., Mikkola, E., Kallonen, R., Zitting, A., Zevenhoven, C. A. P., & Hupa, M. (1997). Combustion of polymeric materials. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27(3), 137-197. <https://doi.org/10.1080/10408349708052200>
- Endo, Y., Chen, D. R., & Pui, D. Y. H. (1998). Effects of particle polydispersity and shape factor during dust cake loading on air filters. *Powder Technology*, 98(3), 241-249. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00063-1)
- Ess, M. N., Ferry, D., Kireeva, E. D., Niessner, R., Ouf, F. X., & Ivleva, N. P. (2016). In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating. *Carbon*, 105, 572-585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.056>
- Evans, D. D., Mulholland, G. W., Baum, H. R., Walton, W. D., & McGrattan, K. B. (2001). In Situ Burning of Oil Spills. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106(1), 231-278. <https://doi.org/10.6028/jres.106.009>
- Ferge, T., Karg, E., Schröppel, A., Coffee, K. R., Tobias, H. J., Frank, M., ... Zimmermann, R. (2006). Fast determination of the relative elemental and organic carbon content of aerosol samples by on-line single-particle aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 40(10), 3327-3335. <https://doi.org/10.1021/es050799k>
- Fernandes, M. B., Skjemstad, J. O., Johnson, B. B., Wells, J. D., & Brooks, P. (2003). Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere*, 51(8), 785-795. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00098-5)
- Ferraro, G., Fratini, E., Rausa, R., Fiaschi, P., & Baglioni, P. (2016). Multiscale Characterization of Some Commercial Carbon Blacks and Diesel Engine Soot. *Energy and Fuels*, 30(11), 9859-9866. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01740>
- Fourneau, C. (2013). *Étude de Feux de Substances Chimiques en Conditions Sous-Ventilées à l' Aide d'un Cône Calorimètre*.
- Frenklach, M., Clary, D. W., Gardiner, W. C., & Stein, S. E. (1985). Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1), 887-901. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80578-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80578-6)
- Frenklach, M., & Wang, H. A. I. (1990). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, (1), 1559-1566.
- Gupta, A., Novick, V. J., Biswas, P., & Monson, P. R. (1993). Effect of Humidity and Particle Hygroscopicity on the Mass Loading Capacity of High Efficiency Particulate Air (HEPA) Filters. *Aerosol Science and Technology*, 19(1), 94-107. <https://doi.org/10.1080/02786829308959624>
- Gysel, M., Nyeki, S., Weingartner, E., Baltensperger, U., Giebl, H., Hitzenberger, R., ... Wilson, C. W. (2003). Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment : Hygroscopicity at subsaturated conditions. *Geophysical Research Letters*, 30(11), 1-4. <https://doi.org/10.1029/2003GL016896>
- Han, C., Liu, Y., Liu, C., Ma, J., & He, H. (2012). Influence of combustion conditions on hydrophilic properties and microstructure of flame soot. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(16), 4129-4136. <https://doi.org/10.1021/jp301041w>
- Haynes, B. S., & Wagner, H. G. (1981). Soot Formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4), 229-273. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(81\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0360-1285(81)90001-0)
- Heimann, R. B., Esvukov, S. E., & Koga, Y. (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 35(10-11), 1654-1658. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)82794-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)82794-7)
- Heywood, J. B. (1988). *Internal combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Higher Education.
- Hole, R. A., & Broadbent, J. T. (1996). *Defences against fire hazard in AGR and PWR cabling installations*.
- Hopkins, R. J., Tivanski, A. V., Marten, B. D., & Gilles, M. K. (2007). Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 38(6), 573-591. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.03.009>
- Ishii, T., Kashihara, S., Hoshikawa, Y., & Ozaki, J. (2014). A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated , non-porous carbons. *Carbon*, 80, 135-145. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.048>
- Jackson, P., Hougaard, K. S., Boisen, A. M. Z., Jacobsen, N. R., Jensen, K. A., Møller, P., ... Wallin, H. (2012). Pulmonary exposure to carbon black by inhalation or instillation in pregnant mice: Effects on liver DNA strand breaks in dams and offspring. *Nanotoxicology*, 6(5), 486-500. <https://doi.org/10.3109/17435390.2011.587902>

- Jensen, K. A., Suo-Anttila, J. M., & Blevins, L. G. (2007). *Measurement of soot morphology, chemistry, and optical properties in the visible and near-infrared spectrum in the flame zone and overfire region of large jp-8 pool fires. Combustion Science and Technology* (Vol. 179). <https://doi.org/10.1080/00102200701484266>
- Kennedy, I. M. (1997). Models of soot formation and oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2), 95-132. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00007-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00007-5)
- Kocbach, A., Li, Y., Yttri, K. E., Cassee, F. R., Schwarze, P. E., & Namork, E. (2006). Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke. *Particle and Fibre Toxicology*, 3, 1. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-1>
- Köchling, K.-H., McEnaney, B., Müller, S., & Fitzer, E. (1985). International Committee for Characterization and Terminology of Carbon "First Publication of Further 14 Tentative Definitions." *Carbon*, 23(5), 601-603. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90145-8)
- Koseki, H., & Mulholland, G. W. (1991). The effect of diameter on the burning of crude oil pool fires. *Fire Technology*, 27(1), 54-65. <https://doi.org/10.1007/BF01039527>
- Koylu, U. O., & Faeth, G. M. (1995). CY projected. *Combustion and Flame*, 100, 621-633.
- Köylü, Ü. Ö., & Faeth, G. M. (1992). Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame*, 89(2), 140-156. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90024-J](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90024-J)
- Lapuerta, M., Martos, F. J., & Herreros, J. M. (2007). Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 38(4), 455-466. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.02.001>
- Lee, C., & Kramer, T. A. (2004). Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 112(1-3), 49-57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.07.001>
- Levitt, N. P., Zhang, R., Xue, H., & Chen, J. (2007). Heterogeneous Chemistry of Organic Acids on Soot Surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 4804-4814.
- Liang, C. J., Liao, J. D., Li, A. J., Chen, C., Lin, H. Y., Wang, X. J., & Xu, Y. H. (2014). Relationship between wettabilities and chemical compositions of candle soots. *Fuel*, 128, 422-427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.039>
- Liu, Y., Liu, C., Ma, J., Ma, Q., & He, H. (2010). Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O(3). *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 12(36), 10896-903. <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>
- Long, C. M., Nascarella, M. A., & Valberg, P. A. (2013). Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, 181, 271-286. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>
- Maricq, M. M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines : A review. *Aerosol Science*, 38, 1079-1118. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>
- Marsh, P. A., Voet, A., Mullens, T. J., & Price, L. D. (1970). Marsh P.A.\_Electron micrography of interplanar spacings in carbon blacks.pdf. *Rubber Chemistry and Technology*, 43, 470-481.
- Masclat, P., & Marchand, N. (2004). **Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols. Techniques de l'ingénieur**, (0).
- Maugendre, M. (2009). *Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester*.
- Megaridis, C. M., & Dobbins, R. A. (1990). Morphological Description of Flame-Generated Materials. *Combustion Science and Technology*, 71(1-3), 95-109. <https://doi.org/10.1080/00102209008951626>
- Meissner, H. P., Micheals, A. S., & Kaiser, L. (1964). Crushing strength of zinc oxide agglomerates. In *Process Design and Development (Volume 3)* (pp. 202-205).
- Mocho, V. M., & Ouf, F. (2011). Clogging of industrial pleated high efficiency particulate air ( HEPA ) filters in the event of fire. *Nuclear Engineering and Design*, 241(5), 1785-1794. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.01.036>
- Newman, J. S., & Steciak, J. (1987). Characterization of particulates from diffusion flames. *Combustion and Flame*, 67(1), 55-64. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(87\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(87)90013-7)
- Oh, C., & Sorensen, C. (1997). The Effect of Overlap between Monomers on the Determination of Fractal Cluster Morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 193(1), 17-25. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5046>
- Ouchiyama, N., & Tanaka, T. (1980). Estimation of the Average Number of Contacts between Randomly Mixed Solid Particles. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 19, 338-340.
- Ouf, F.-X. (2016). **Impact des aérosols émis lors d'un incendie sur le confinement des installations nucléaires**. Normandie Université.
- Ouf, F.-X., Kort, A., Lintis, L., Bourrous, S., Salm, F., Vallières, C., ... Nuvolli, J. (2018). Bulk density of soot particles: experimental results and influence of the organic carbon content (being submitted). *Journal of Aerosol Science*.
- Ouf, F.-X., Laborde, J., Mocho, M., Pontreau, S., Laboratoires, D. E. S., Transports, D. E. S., ... Transports, D. E. S. (2011). **Éléments de synthèse bibliographique sur les caractéristiques et le pouvoir colmatant des aérosols émis lors de la dégradation thermique de matériaux représentatifs de l'industrie nucléaire**.
- Ouf, F.-X., Mocho, V.-M., Pontreau, S., Wang, Z., Ferry, D., & Yon, J. (2014). Clogging of Industrial High Efficiency Particulate



- Air ( HEPA ) Filters in Case of Fire: From Analytical to Large- Scale Experiments. *Aerosol Science and Technology*, 48(September), 939-947. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.947022>
- Ouf, F.-X., Mocho, V., Pontreau, S., Wang, Z., Ferry, D., & Yon, J. (2015). Physicochemical properties of aerosol released in the case of a fire involving materials used in the nuclear industry. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 340-349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.043>
- Palotás, a B., Rainey, L. C., Feldermann, C. J., Sarofim, a F., & Vander Sande, J. B. (1996). Soot morphology: an application of image analysis in high-resolution transmission electron microscopy. *Microscopy Research and Technique*, 33(3), 266-278. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0029\(19960215\)33:3<266::AID-JEMT4>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0029(19960215)33:3<266::AID-JEMT4>3.0.CO;2-O)
- Parent, P., Laffon, C., Marhaba, I., Ferry, D., Regier, T. Z., Ortega, I. K., ... Focsa, C. (2016).** Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Carbon*, 101, 86-100. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.040>
- Pawlyta, M., Rouzaud, J.-N., & Duber, S. (2015). Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 84(April), 479-490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.030>
- Peatross, M., & Beyler, C. (1997). Ventilation Effects On Compartment Fire Characterization. *Fire Safety Science*, 5, 403-414. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.5-403>
- Pinson, D., Zou, R. P., Yu, a B., Zulli, P., & McCarthy, M. J. (1998). Coordination number of binary mixtures of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(4), 457-462. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/4/016>
- Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Tishkova, V., Shonija, N. K., & Zubareva, N. A. (2008). Quantification of water uptake by soot. *Environmental Research Letters*, 3, 1-12. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/3/2/025009>
- Prado, G., Jagoda, J., Neoh, K., & Lahaye, J. (1981). A study of soot formation in premixed propane/oxygen flames by in-situ optical techniques and sampling probes. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), 1127-1136. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80117-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80117-8)
- Quintiere, J. G. (2006). *Compartment Fires. Fundamentals of Fire Phenomena*. <https://doi.org/10.1002/0470091150.ch11>
- Rasbash, D. J., & Drysdale, D. D. (1982). Fundamentals of smoke production. *Fire Safety Journal*, 5(1), 77-86. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(82\)90008-X](https://doi.org/10.1016/0379-7112(82)90008-X)
- Ribeyre, Q. (2015). Influence de l'humidité de l'air sur la perte de charge d'un dépôt nanostructuré.** *Laboratoire Réactions et Génie Des Procédés*.
- Ribeyre, Q., Grévillet, G., Charvet, A., Vallières, C., & Thomas, D. (2014). Modelling of water adsorption-condensation isotherms on beds of nanoparticles. *Chemical Engineering Science*, 113, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.03.027>
- Richter, H., & Howard, J. . (2000). *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 26). [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5)
- Ridgway, K., & Tarbuck, K. J. (1968). Voidage fluctuations in randomly-packed beds of spheres adjacent to a containing wall. *Chemical Engineering Science*, 23(9), 1147-1155. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(68\)87099-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(68)87099-X)
- Rosenbloom, L. J., & Berry, R. A. (2006). Mixed oxide fuel fabrication facility design/engineering glovebox - fire protection safety. In *Proceedings of PVP2006-ICPVT-11 2006 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference* (pp. 545-547).
- Rouzaud, J., Duber, S., Pawlyta, M., Cacciaguerra, T., & Clinard, C. (2004). TEM study of carbon nanoparticles . Relationships multiscale organization - properties. *Proceedings of the American Carbon Society*.
- Sachdeva, K., & Attri, A. K. (2008). Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples. *Atmospheric Environment*, 42(6), 1025-1034. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.002>
- Saleh, K., & Guigon, P. (2009a). Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0).
- Saleh, K., & Guigon, P. (2009b). Mise en œuvre des poudres - Granulation humide : bases et théorie Mise en œuvre des poudres Granulation humide : bases et théorie.** *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0).
- Schnitzler, E. G., Gac, J. M., & Jäger, W. (2017). Coating surface tension dependence of soot aggregate restructuring. *Journal of Aerosol Science*, 106(November 2016), 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.01.005>
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Stanmore, B. R., Brillhac, J. F., & Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39(15), 2247-2268. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00109-9)
- Tewarson, A. (n.d.). Effect of ventilation on material properties, 02062(3), 1-5.
- Tewarson, A. (2008). Smoke emissions in fires. *Fire Safety Science*, 1153-1164. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.9-1153>
- Thomas, D., Ouf, F.-X., Gensdarmes, F., Bourrous, S., & Bouilloux, L. (2014). Pressure drop model for nanostructured deposits. *Separation and Purification Technology*, 138, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.032>
- Timmermann, E. O. (2003). Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects*, 220(1-3), 235-260. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00059-1)
- Tumolva, L., Park, J.-Y., Kim, J., Miller, A. L., Chow, J. C., Watson, J. G., & Park, K. (2010). Morphological and Elemental Classification of Freshly Emitted Soot Particles and Atmospheric Ultrafine Particles using the TEM/EDS. *Aerosol Science and Technology*, 44(3), 202-215. <https://doi.org/10.1080/02786820903518907>
- Van de Lagemaat, J., Benkstein, K. D., & Frank, A. J. (2001). Relation between particle coordination number and porosity in nanoparticle films: Implications to dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(50), 12433-12436. <https://doi.org/10.1021/jp013369z>
- Vander Wal, R. L., Bryg, V. M., & Hays, M. D. (2011). XPS analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state. *Analytical Chemistry*, 83(6), 1924-1930. <https://doi.org/10.1021/ac102365s>
- Vander Wal, R. L., & Tomasek, A. J. (2004). Soot nanostructure: Dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame*, 136(1-2), 129-140. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.09.008>
- Wade, W. H. (1965). The Coordination Number of Small Spheres. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 322-326.
- Watson, A. Y., & Valberg, P. A. (2001). Carbon black and soot, two different substances. *American Industrial Hygiene Association*, 62, 218-228.
- Weingartner, E., Burtscher, H., & Baltensperger, U. (1997). Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31(15), 2311-2327. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00023-X)
- Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K. H., Saathoff, H., & Weinbruch, S. (2003). Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1347-1370. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00360-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00360-4)
- Wieczorek, C. J. (2004). An Evaluation of the Global Equivalence Ratio Concept for Compartment Fires: Data Analysis Methods. *Journal of Fire Protection Engineering*, 14(1), 9-31. <https://doi.org/10.1177/1042391504034743>
- Williams, T. C., Shaddix, C. R., Jensen, K. A., & Suo-Anttila, J. M. (2007). Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(7-8), 1616-1630. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.08.024>
- Yu, A. B., Feng, C. L., Zou, R. P., & Yang, R. Y. (2003). On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder Technology*, 130(1-3), 70-76. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00228-0)
- Zhang, W., Li, C. T., Wei, X. X., Gao, H. L., Wen, Q. B., Fan, X. P., ... Li, S. H.** (2011). Effects of cake collapse caused by deposition of fractal aggregates on pressure drop during ceramic filtration. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es104020p>

ANNEXES DE LA PARTIE AAnnexe A1. *Récapitulatif des différentes techniques utilisées pour l'analyse des propriétés physico-chimiques des suies*

| Techniques   | Propriétés analysées   | Références   | Avantages/inconvénients de la technique   |
|--|--|--|---|
| Spectroscopie RAMAN  | Microstructure (taux de graphitisation), liaisons carbonées et structure moléculaire.  | Ess et al. (2016)<br>Parent et al. (2016),<br>Liu et al. (2010).           | Méthode qualitative et quantitative (si étalonnage). Taille de <b>l'échantillon de l'ordre du micromètre</b> . Etat solide, liquide ou gazeux. Possibilité de détecter les fonctions peu polaires (si <b>combinée à l'IR</b> ).   |
| Microscopie électronique à transmission (haute résolution) | Morphologie 2D (microstructure).   | Sachdeva et Attri (2008),<br>Pawlyta et al. (2015)                         | Résolutions de 0.1 nm. Observation à <b>l'intérieure de la matière</b> (profondeur de quelques nanomètres). A haute résolution, <b>possibilité d'obtenir les empreintes de diffraction aux petits angles (SAXS)</b> donnant des informations sur structure cristalline.   |
| Microscopie électronique à balayage                        | Morphologie 3D.  | Ferraro et al. (2016)<br>Liang et al. (2014),<br>Sachdeva et Attri (2008). | Résolution <b>jusqu'au nanomètre, visualisation de l'extérieur de la surface d'un échantillon avec dépôt au préalable d'un élément conducteur (or), possibilité d'obtenir la cartographie des éléments à la surface de l'échantillon.</b>   |
| UV-visible   | Analyses de la structure électronique <b>(état d'hybridation sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup>) des matériaux carbonés</b> , nature des liaisons dans les fonctions organiques. | Alfè et al. (2009)   | Méthode qualitative, quantitative, non destructive et rapide. Difficulté de détection des molécules de faibles énergies énergie de transition (absorption <b>dans l'UV-Visible</b> ). <b>La nature <math>\sigma</math> ou <math>\pi</math> des niveaux</b> impliqués reflètent la nature du groupe fonctionnel. |
| Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)            | Microstructure (distance entre les plans graphitiques) et rugosité.  | Ferraro et al. (2016),<br>Pawlyta et al. (2015)                            | Échantillon sous toute forme, analyse qualitative donnant la microstructure moyenne.  |
| BET  | Surface spécifique, porosité (distribution en taille des pores) des matériaux.   | Fernandes et al. (2003)  | Cf. partie A.5.2  |
| FTIR (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier)   | Proportion des fonctions chimiques <b>faisant intervenir l'oxygène.</b>  | Ferraro et al. (2016),<br>Ess et al. (2016),<br>Levitt et al. (2007)       | Analyse rapide, difficultés pour corrélérer le spectre expérimentale avec ceux tabulés.   |

|   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| NMR                                       | Analyses des fonctions organiques (composés aromatiques, aliphatiques)  | Fernandes et al.(2003),<br>Clague et al.(1999)                         | Haute résolution et faible sensibilité (faible signal pour les fonctions aromatiques).   |
| NEXAFS(spectroscopie au rayons X)         | Analyse des éléments et fonctions chimiques à la surface  | Parent et al. (2016),<br>Hopkins et al. (2007)                         | Méthode non destructive, quantitative et qualitative   |
| ATG (Analyse thermogravimétrique)         | Couplé à un analyseur de gaz pour connaître la composition en carbone <b>organique et totale, ainsi que d'autres</b> éléments.              | Ferraro et al.(2016),<br>Ayrault et al.(2010),<br>Clague et al.(1999)  | Méthode destructive, quantitative et qualitative   |
| XPS(spectroscopie au rayons X)            | Composition élémentaire de surface  | Vander Wal et al. (2011),<br>Parent et al.(2016)                       | Méthode qualitative permettant de déterminer les élément à la <b>surface d'un échantillon, mais non représentative de l'ensemble de l'échantillon.</b> |
| EDS (spectroscopie au rayons X)           | Composition élémentaire de surface.   | Liang et al. (2014),<br>Tumolva et al.(2010)                           | Méthode non destructive et qualitative   |
| CHONS                                     | Composition élémentaire de la matière (C, H, O, N et S) par décomposition thermique <b>suivi d'une</b> analyse des gaz par chromatographie. | Ferraro et al. (2016),<br>Alfè et al.(2009),<br>Fernandes et al.(2003) | Méthode destructive, quantitative et qualitative   |
| Analyse thermo-optique                    | Composition en carbone organique et totale par décomposition thermique et analyses des gaz.   | Ferge et al.(2006),<br>Ess et al.(2016)                                | Méthode destructive, quantitative et qualitative.  |
| Solvent extractable organic matter (SEOM) | Analyse de la phase organique soluble et de la polarité de la surface   | Maricq (2007),<br>Boehm (1994)   | Méthode destructive, quantitative et qualitative   |

## Annexe A2. Calculs des incertitudes

➤ Calcul de la concentration massique à partir des prélèvements sur filtres :

La concentration massique **de l'aérosol de combustion est calculée** à partir des quantités totales **de carbone mesurées par l'analyseur thermo-optique pour des prélèvements provenant d'un même type d'essai** (équation A.0 1)

$$C_{m,i} = \frac{C_{m,s,TC} \times S}{D_v \times \Delta t} \quad \text{équation A.0-1}$$

avec  $C_{m,s,TC}$  la concentration surfacique en carbone total donnée par l'analyseur thermo-optique ( $\text{g.m}^{-2}$ ),  $S$  la surface utile du filtre ( $\text{m}^2$ ),  $D_v$  le débit de prélèvement mesurée avec le débitmètre de la marque Gilibrator ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) et  $\Delta t$  la durée de prélèvement.

Pour chaque punch  $i$ , la concentration massique est estimée et associée à une incertitude calculée selon le principe de propagation des incertitudes (développement en séries de Taylor du premier ordre, (cf. équation A.0 2).

$$u(C_{m,i}) = \sqrt{\left(\frac{S}{D_v \times \Delta t}\right)^2 \times u(C_{m,s,TC})^2 + \left(\frac{C_{m,s,TC}}{D_v \times \Delta t}\right)^2 \times u(S)^2 + \left(-\frac{C_{m,s,TC} \times S}{D_v^2 \times \Delta t}\right)^2 \times u(D_v)^2 + \left(-\frac{C_{m,s,TC} \times S}{D_v \times \Delta t^2}\right)^2 \times u(\Delta t)^2} \quad \text{équation A.0-2}$$

en considérant les erreurs systématiques suivantes :

- $U(S) = 0,005 \text{ cm}^2$
- $U(D_v) = 0,05 \text{ L.min}^{-1}$
- $U(\Delta t) = 1 \text{ s}$
- $U(C_{m,s,TC})$  donnée par l'analyseur OC/TC

La valeur moyenne expérimentale de la concentration massique est égale à :

$$\bar{C}_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{m,i} \quad \text{équation A.0-3}$$

Dans le cas d'une série de mesures  $N$  de la concentration massique, l'écart-type expérimental associé est :

$$\sigma_{N-1}(\bar{C}_m) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(C_{m,i} - \bar{C}_m)^2}{N-1}} \quad \text{équation A.0-4}$$

Dans le cas de cette expérience de répétabilité, l'écart-type expérimental de la valeur moyenne obtenue est utilisé comme une estimation de l'incertitude de la valeur moyenne représentative de toute la population. Ceci implique l'hypothèse que tous les essais pendant lesquels les prélèvements sur filtres ont été effectués sont répétables. L'instant de prélèvement ayant été effectué au même moment pendant le régime établi, les propriétés de l'aérosol peuvent être considérées identiques pour tous les essais.

Ainsi, nous pouvons estimer la valeur moyenne de la concentration massique de l'ensemble de l'aérosol pendant le régime établi  $C_m$  (équation A.0 5), ceci pour chaque type d'essai (combustible et teneur en dioxygène donnés).

$$C_m = \overline{C_m} \quad \text{équation A.0-5}$$

avec une incertitude composée de l'incertitude-type associée établie selon l'approche statistique ainsi que des incertitudes pour chaque valeur  $C_{m,i}$  dont le calcul a été décrit précédemment :

$$u(C_m) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N-1}(\overline{C_m})}{\sqrt{N}}\right)^2 + \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N u(C_{m,i})^2} \quad \text{équation A.0-6}$$

Durant chaque type de feu, des prélèvements sur filtre en quartz ont été effectués. A partir des concentrations massiques enregistrées en continu avec le TEOM, il a été possible de choisir un temps de prélèvement afin que la masse prélevée sur le filtre soit comprise entre 10 et 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , **gamme sur laquelle a été établie la droite d'étalonnage de l'analyseur** thermo-optique permettant d'évaluer la concentration en carbone déposée sur les filtres.

Pour chaque configuration, au moins deux essais de feu ont été effectués. Pendant chaque essai, les aérosols ont été prélevés sur deux filtres différents de manière successive. Ensuite, chaque **filtre a permis d'obtenir trois mesures de masse en carbone**. Les valeurs de concentrations massiques sont indiquées dans la Figure A.0-1.

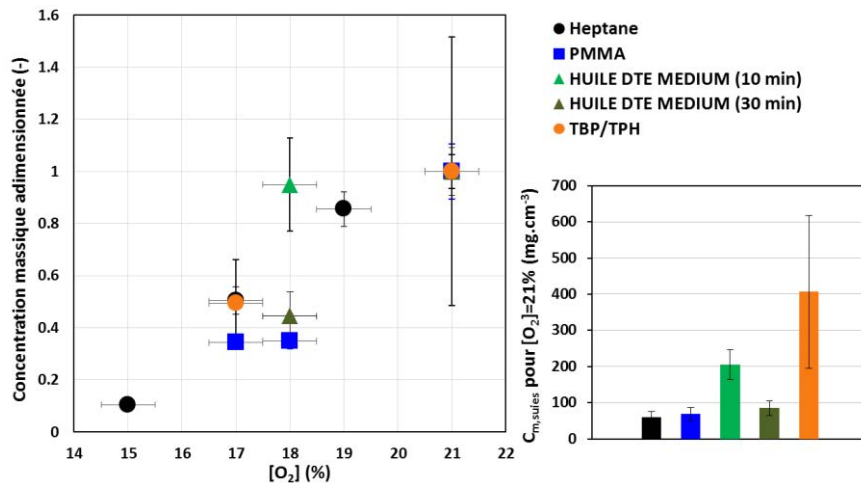


Figure A.0-1: évolution en fonction [O<sub>2</sub>] de la concentration massique adimensionnée, valeurs obtenues à 21% en dioxygène pour les suies de PARIS au niveau du foyer de combustion

Pour un même essai, certains prélèvements ont été effectués au même moment en amont et en aval du système de dilution. **Ceci a permis d'obtenir les concentrations en amont et aval et donc d'estimer le taux de dilution dans le cas d'un aérosol de combustion :**

$$DR_i = \frac{C_m}{C_{m,finale}} \times 100 \quad \text{équation A.0-7}$$

Toujours selon le principe de propagation des incertitudes, **l'incertitude sur le calcul du taux de dilution** a été calculée pour chaque essai :

$$u(DR_i) = 100 \times \sqrt{\left(\frac{1}{C_{m,finale,i}}\right)^2 \times u(C_m)^2 + \left(\frac{-C_m}{C_{m,finale,i}^2}\right)^2 \times u(C_{m,finale,i})^2} \quad \text{équation A.0-8}$$

L'incertitude composée sur le taux de dilution relatif à un « type d'essai » est alors :

$$u(DR) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N-1}(\overline{DR})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \frac{1}{3} \times \sum_{i=1}^N u(DR_i)^2} \quad \text{équation A.0-9}$$

- Calculs des concentrations réelles à partir des concentrations mesurées après le système de dilution :

Les concentrations des aérosols générés par le feu sont calculées à partir de celles déterminées après dilution en prenant en compte le taux de dilution et la fraction pénétrante :

$$C_{réelle} = \frac{TD_{réel} \cdot C_{mesurée}}{f_p} \quad \text{équation A.0-10}$$

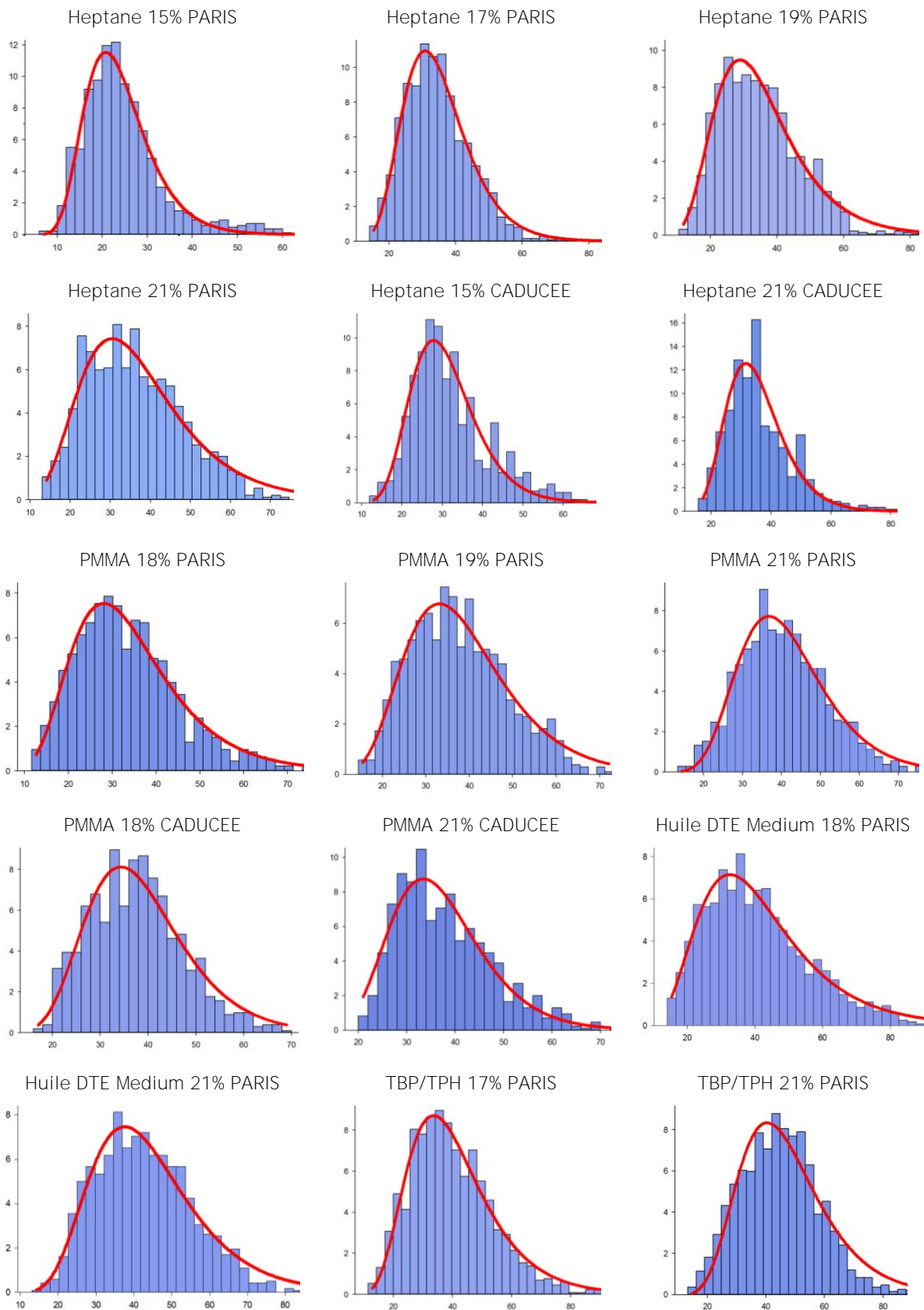
Le calcul de l'incertitude associée à la concentration considérée a été effectué selon, de nouveau, le principe de propagation des incertitudes :

$$U(C_{réelle}) = \sqrt{\left(\frac{TD_{réel}}{f_p}\right)^2 \cdot U(C_{mesurée})^2 + \left(\frac{C_{mesurée}}{f_p}\right)^2 \cdot U(TD_{réel})^2 + \left(\frac{TD_{réel} \cdot C_{mesurée}}{f_p^2}\right)^2 \cdot U(f_p)^2} \quad \text{équation A.6-11}$$

Avec :

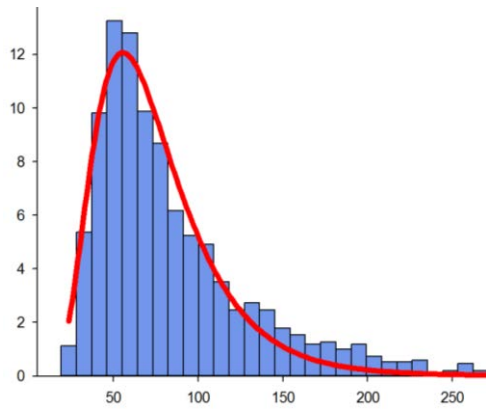
- $U(TD_{réel}) = 13,5$  pour  $TD_{réel} = 154,9$
- $U(TD_{réel}) = 8,5$  pour  $TD_{réel} = 97,8$
- $U(f_p) = 0,01$  pour  $f_p = 0,96$

## Annexe A3. Distributions des diamètres des particules primaires

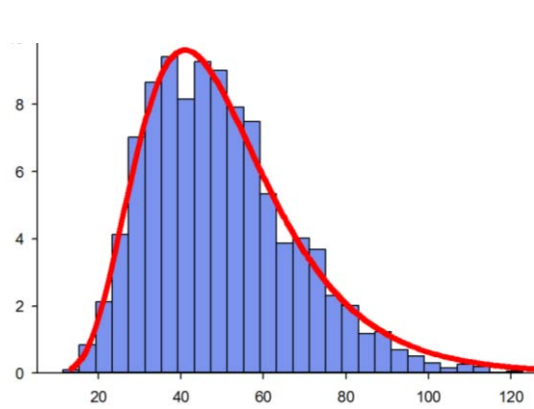




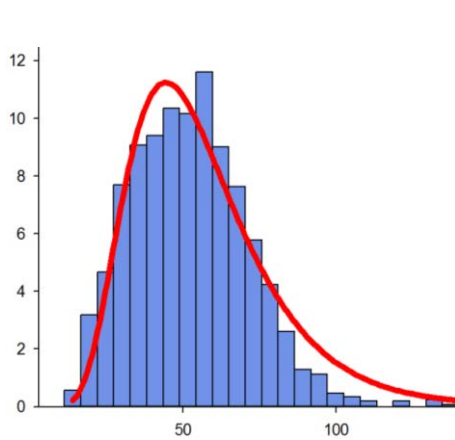
CFS DIVA



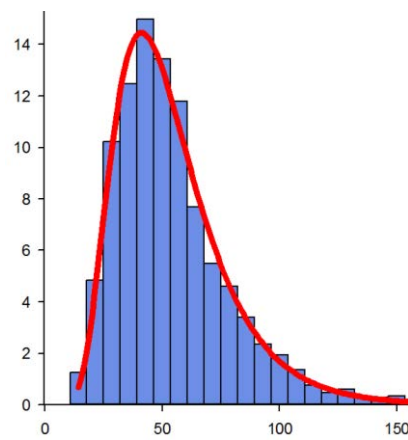
FES DIVA



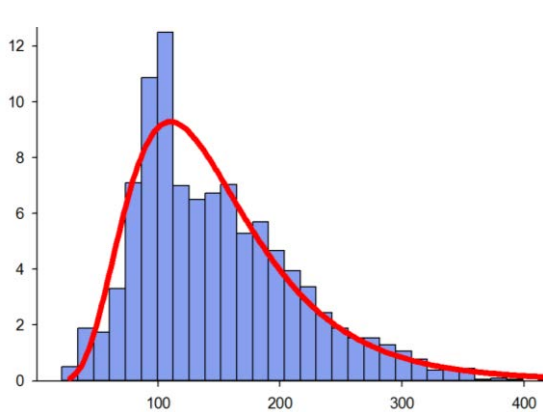
CORE DIVA



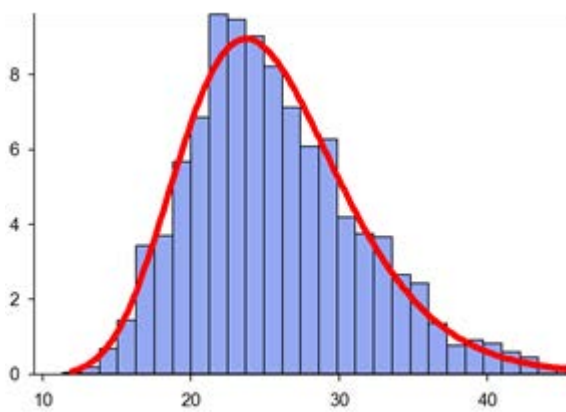
BAG SATURNE



FLAMMRUSS 101



PRINTEX 90



## Annexe A4. Propriétés physico-chimiques des suies

## Structure : analyses morphologiques et texturales

|                            | Analyses clichés MET |               |                | Mesures manométriques                               | Mesures gravimétriques                 |
|----------------------------|----------------------|---------------|----------------|---|--|
|                            | D <sub>pp</sub> (nm) | $\sigma_g$    | R <sup>2</sup> | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Masse volumique* (kg.m <sup>-3</sup> ) |
| HEPTANE 21% PARIS          | 35,1 +/- 1,3         | 1,46 +/- 0,03 | 0,97           | 75,5 +/- 0,75                                       | 1780 +/- 20                            |
| HEPTANE 19% PARIS          | 33,3 +/- 0,9         | 1,46 +/- 0,02 | 0,99           | 84,3 +/- 0,69                                       |  |
| HEPTANE 17% PARIS          | 33,6 +/- 0,5         | 1,34 +/- 0,01 | 0,99           | 96,5 +/- 1,03                                       |  |
| HEPTANE 15% PARIS          | 22,8 +/- 0,5         | 1,36 +/- 0,02 | 0,99           | 97,9 +/- 2,29                                       |  |
| PMMA 21% PARIS             | 39,9 +/- 0,8         | 1,33 +/- 0,02 | 0,98           | 79,3 +/- 1,05                                       | 1483 +/- 19                            |
| PMMA 19% PARIS             | 36,9 +/- 1,0         | 1,39 +/- 0,02 | 0,97           | 91,1 +/- 0,99                                       |  |
| PMMA 18% PARIS             | 32,2 +/- 0,8         | 1,45 +/- 0,02 | 0,98           | 84,4 +/- 1,24                                       |  |
| HUILE DTE MEDIUM 21% PARIS | 42,1 +/- 1,2         | 1,39 +/- 0,02 | 0,99           | 53,3 +/- 1,10                                       | 1593 +/- 336                           |
| HUILE DTE MEDIUM 18% PARIS | 38,6 +/- 1,1         | 1,51 +/- 0,02 | 0,98           | 54,2 +/- 1,18                                       |  |
| TBP/TPH 17% PARIS          | 38,4 +/- 1,0         | 1,44 +/- 0,02 | 0,98           | 13,4 +/- 0,28                                       | 1507 +/- 77                            |
| TBP/TPH 19% PARIS          | n.d.                 |               |                | 12,9 +/- 0,21                                       |  |
| TBP/TPH 21% PARIS          | 45,0 +/- 1,4         | 1,39 +/- 0,02 | 0,97           | 27,9 +/- 0,33                                       |  |
| HEPTANE 21% CADUCEE        | 34,1 +/- 1,3         | 1,32 +/- 0,02 | 0,96           | 69,5 +/- 0,68                                       | 1780 +/- 20                            |
| HEPTANE 15% CADUCEE        | 29,9 +/- 0,9         | 1,31 +/- 0,02 | 0,96           | 86,9 +/- 1,18                                       |  |
| PMMA 21% CADUCEE           | 35,9 +/- 1,1         | 1,31 +/- 0,02 | 0,96           | 69,2 +/- 1,38                                       | 1483 +/- 19                            |
| PMMA 18% CADUCEE           | 37,2 +/- 1,2         | 1,33 +/- 0,02 | 0,96           | 63,7 +/- 1,42                                       |  |
| FLAMMRUSS 101              | 135,8 +/- 8,4        | 1,58 +/- 0,02 | 0,95           | 24,4 +/- 0,08                                       | 1712 +/- 85                            |
| PRINTEX 90                 | 25,0 +/- 0,3         | 1,25 +/- 0,02 | 0,99           | 340,0 +/- 1,57                                      | 1783 +/- 45                            |
| CAST SP1                   | 26,6                 | 1,31          | -              | n.d.  | 1543                                   |
| BAG SATURNE                | 49,4 +/- 0,9         | 1,54 +/- 0,02 | 1,00           | 29,7 +/- 0,18                                       | 1746 +/- 365                           |
| FES                        | 47,4 +/- 0,9         | 1,46 +/- 0,02 | 0,99           | 33,4 +/- 0,52                                       | 1593 +/- 336                           |
| CFS                        | 68,1 +/- 2,4         | 1,59 +/- 0,02 | 0,99           | 1,0 +/- 0,01  | 1996 +/- 79                            |
| CORE                       | 52,4 +/- 2,0         | 1,50 +/- 0,02 | 0,98           | 11,8 +/- 0,09                                       | 1769 +/- 177                           |
| CSS 1.8                    | 29,2                 | 1,34          | 0,99           | 2,8   | 2058 +/- 79                            |

## Composition élémentaire de la matière

Analyses CHONS (%)<sup>5</sup>

|                            | C              | H             | O              | H/C   | O/C   |
|----------------------------|----------------|---------------|----------------|-------|-------|
| HEPTANE 21% PARIS          | 91,74 +/- 0,76 | 0,67 +/- 0,01 | 7,59 +/- 0,77  | 0,007 | 0,083 |
| HEPTANE 19% PARIS          | 91,57 +/- 0,52 | 0,73 +/- 0,02 | 7,71 +/- 0,51  | 0,008 | 0,084 |
| HEPTANE 17% PARIS          | 89,98 +/- 0,24 | 0,79 +/- 0,01 | 9,23 +/- 0,25  | 0,009 | 0,103 |
| HEPTANE 15% PARIS          | 88,17 +/- 1,21 |               | 11,83 +/- 1,21 | 0,000 | 0,134 |
| PMMA 21% PARIS             | 92,52 +/- 0,43 | 0,81 +/- 0,01 | 6,67 +/- 4,80  | 0,009 | 0,072 |
| PMMA 19% PARIS             | 91,36 +/- 1,58 | 0,76 +/- 0,03 | 7,88 +/- 1,61  | 0,008 | 0,086 |
| PMMA 18% PARIS             | 89,97 +/- 0,56 | 0,86 +/- 0,01 | 9,17 +/- 0,57  | 0,010 | 0,102 |
| HUILE DTE MEDIUM 21% PARIS | 89,69 +/- 0,07 | 1,12 +/- 0,01 | 9,18 +/- 0,07  | 0,013 | 0,102 |
| HUILE DTE MEDIUM 18% PARIS | 88,72 +/- 0,41 | 1,35 +/- 0,01 | 9,93 +/- 0,42  | 0,015 | 0,112 |
| TBP/TPH 17% PARIS          | 44,61          | 1,91          | 53,48 +/- 0,10 | 0,043 | 1,199 |
| TBP/TPH 19% PARIS          | 48,99 +/- 0,62 | 1,96 +/- 0,29 | 49,06 +/- 0,89 | 0,040 | 1,001 |
| TBP/TPH 21% PARIS          | n.d.           |               |                |       |       |
| HEPTANE 21% CADUCEE        | 91,72 +/- 0,99 | 1,47 +/- 0,21 | 6,80 +/- 0,83  | 0,016 | 0,074 |
| HEPTANE 15% CADUCEE        | 89,08 +/- 0,63 | 1,87 +/- 0,10 | 9,05 +/- 0,62  | 0,021 | 0,102 |
| PMMA 21% CADUCEE           | 93,56 +/- 0,84 |               | 6,44 +/- 0,84  | 0,000 | 0,069 |
| PMMA 18% CADUCEE           | 91,80 +/- 1,73 | 1,62 +/- 0,04 | 7,11 +/- 1,78  | 0,018 | 0,077 |
| FLAMMRUSS 101              | 96,88 +/- 0,47 | 0,77 +/- 0,19 |                | 0,008 | 0,000 |
| PRINTEX 90                 | 97,50          | <0,4          | 1,10           | 0,004 | 0,011 |
| CAST SP1                   | n.d.           |               |                |       |       |
| BAG SATURNE                | 86,00 +/- 1,13 | 0,90 +/- 0,07 | 13,15 +/- 2,40 | 0,010 | 0,153 |
| FES                        | 79,10 +/- 1,84 | 1,30          | 19,30 +/- 3,68 | 0,016 | 0,244 |
| CFS                        | 21,60          | 2,99          | 24,87          | 0,138 | 1,151 |
| CORE                       | 65,93 +/- 6,27 | 2,33 +/- 0,19 | 29,20 +/- 5,98 | 0,035 | 0,443 |
| CSS 1.8                    | 17,51 +/- 0,98 | 2,94 +/- 0,20 | 78,62 +/- 1,22 | 0,168 | 4,490 |

|               | S           | N             |
|---------------|-------------|---------------|
| FLAMMRUSS 101 | 0           | 0,22 +/- 0,01 |
| PRINTEX 90    | 0,46        | 0,10 +/-      |
| FES           | 0           | 0,30          |
| CFS           | 0,1 +/-     | 0,79 +/-      |
| CORE          | 2,3 +/- 0,2 | 0,30 +/- 0,04 |
| CSS 1.8       | 0           | 0,93 +/- 0,05 |

<sup>5</sup> Ces analyses ont conduit à des teneurs nulles en soufre et azote pour toutes les suies PARIS et CADUCEE.

## Composition élémentaire et chimique de surface

|                            | XPS (%) |              |                |            |                |                | Analyseur thermo-optique Sunset |
|----------------------------|---------|--------------|----------------|------------|----------------|----------------|---------------------------------|
|                            | O (%)   | C=O quinones | C=O carbonyles | C-O éthers | OH acides COOH | Autre éléments | CO/CT (%)                       |
| HEPTANE 21% PARIS          | 7,38    | 1,30         | 1,60           | 2,73       | 0,57           | 0%             | 4,4 +/- 2,3                     |
| HEPTANE 19% PARIS          | n.d.    |              |                |            |                |                | 8,0 +/- 3,0                     |
| HEPTANE 17% PARIS          | 8,75    | 2,46         | 3,11           | 2,27       | 0,46           | 0%             | 4,3 +/- 1,6                     |
| HEPTANE 15% PARIS          | 8,80    | 1,08         | 2,03           | 3,29       | 1,15           | 0%             | 13,8 +/- 2,5                    |
| PMMA 21% PARIS             | 9,96    | 1,42         | 2,43           | 3,89       | 1,13           | 0%             | 3,5 +/- 1,4                     |
| PMMA 19% PARIS             | n.d.    |              |                |            |                |                |                                 |
| PMMA 18% PARIS             | 8,06    | 1,17         | 2,13           | 2,59       | 1,28           | 0%             | 4,0 +/- 2,5                     |
| HUILE DTE MEDIUM 21% PARIS | 8,84    | 0,88         | 2,80           | 2,79       | 1,51           | 0%             | 2,1 +/- 1,5                     |
| HUILE DTE MEDIUM 18% PARIS | 8,99    | 1,22         | 1,83           | 3,40       | 1,33           | 0%             | 3,1 +/- 3,2                     |
| TBP/TPH 17% PARIS          | 30,46   | 1,52         | 7,77           | 12,63      | 4,31           | 5,9% Phosphore | 4,2 +/- 3,4                     |
| TBP/TPH 19% PARIS          | n.d.    |              |                |            |                |                |                                 |
| TBP/TPH 21% PARIS          | 28,58   | 1,83         | 7,84           | 11,12      | 4,28           | 4,5% Phosphore | 3,2 +/- 2,6                     |
| HEPTANE 21% CADUCEE        |         |              |                |            |                |                | 1,0 +/- 0,0                     |
| HEPTANE 15% CADUCEE        |         |              |                |            |                |                | 17,6 +/- 6,6                    |
| PMMA 21% CADUCEE           |         |              |                |            |                |                | 2,0 +/- 1,0                     |
| PMMA 18% CADUCEE           |         |              |                |            |                |                | 2,9 +/- 1,2                     |
| FLAMMRUSS 101              |         |              |                |            |                |                | n.d.                            |
| PRINTEX 90                 |         |              |                |            |                |                | 0,8 +/- 0,1                     |
| CAST SP1                   |         |              |                |            |                |                | 1,3 +/- 0,1                     |
| BAG SATURNE                |         |              |                |            |                |                | 4,0                             |
| FES                        | n.d.    |              |                |            |                |                | 2,6 +/- 1,9                     |
| CFS                        |         |              |                |            |                |                | 6,0 +/- 0,7                     |
| CORE                       |         |              |                |            |                |                | 13% Chlore, 0,6% Brome          |
| CSS 1.8                    |         |              |                |            |                |                | 3,0 +/- 0,6                     |
|                            |         |              |                |            |                |                | 17,8 +/- 4,2                    |

## PARTIE B

## Table des matières

|   |     |
|---|-----|
| PARTIE B. <b>SORPTION DE L'EAU SUR LES SUIES</b> .....  | 78  |
| <b>B.1</b> Introduction.....  | 78  |
| <b>B.2</b> <b>Etat de l'art</b> .....   | 78  |
| B.2.1 Notions générales des phénomènes de sorption .....  | 78  |
| B.2.1.1 Sorption physique et chimique, interactions mises en jeu.....   | 78  |
| <b>B.2.1.2 Les différentes interactions dans le cas de l'adsorption physique</b> .....  | 81  |
| B.2.1.3 Différences entre hydrophilicité et hygroscopicité .....  | 82  |
| B.2.1.4 <b>Point de vue thermodynamique de l'adsorption physique</b> .....  | 83  |
| B.2.2 <b>Mécanismes fondamentaux de l'adsorption physique et isothermes types associées</b> .....   | 84  |
| <b>B.2.2.1 Adsorption aux faibles pressions relatives et formation d'une monocouche</b> .....   | 84  |
| B.2.2.2 Adsorption multicouche .....  | 86  |
| B.2.2.3 Remplissage des pores et condensation capillaire .....  | 87  |
| B.2.2.4 Condensation capillaire .....   | 88  |
| <b>B.2.2.5 Isothermes d'adsorption dans le cas des gaz simples</b> .....  | 89  |
| B.2.3 <b>Mécanisme d'adsorption de l'eau sur les adsorbants carbonés poreux ou non poreux</b> .....   | 93  |
| B.2.3.1 Principales différences entre les charbons activés, noirs de carbones et suies.....   | 93  |
| B.2.3.2 Particularités du système {eau+adsorbant carbonés}.....   | 94  |
| B.2.3.3 Dubinin-Serpinsky .....   | 95  |
| <b>B.2.3.4 D'Arcy et Watt</b> .....   | 96  |
| B.2.3.5 Do et Do .....  | 97  |
| B.2.3.6 Isothermes et <b>hystérèses de sorption d'eau sur des adsorbants carbonés</b> .....   | 98  |
| B.2.3.7 Etat des connaissances sur les mécanismes physico-chimiques <b>d'adsorption de molécules d'eau sur des adsorbats carbonés</b> ..... | 102 |
| B.2.3.7.1 Adsorbants carbonés non poreux (ou mésoporeux) et hydrophobes avec des sites hydrophiles .....                                    | 102 |
| B.2.3.7.2 Adsorbants carbonés non poreux (ou macroporeux) hydrophiles .....   | 103 |
| B.2.3.7.3 Adsorbants carbonés poreux et hydrophobe avec des sites hydrophiles .....   | 103 |
| B.2.3.7.4 Synthèse .....  | 106 |
| B.2.4 Dispositifs de mesures de sorption d'eau .....  | 107 |
| B.2.4.1 Mesures en continu et en discontinu.....  | 107 |
| B.2.4.2 Mesures statiques et dynamiques.....  | 107 |
| B.2.4.3 Mesures gravimétriques .....  | 108 |
| B.2.4.4 Mesures manométriques (volumétriques).....  | 109 |
| <b>B.2.4.5 Discussion sur l'obtention des isothermes de sorption</b> .....  | 110 |
| <b>B.2.4.5.1 Durée de mise à l'équilibre</b> .....  | 110 |
| B.2.4.5.2 Prétraitement des échantillons.....   | 111 |
| B.2.5 Influence des propriétés physico-chimiques sur la sorption de l'eau .....   | 112 |
| B.2.5.1 Structure.....  | 112 |
| B.2.5.1.1 Surface spécifique.....   | 112 |
| B.2.5.1.2 Porosité .....  | 113 |
| B.2.5.2 Chimie de surface .....   | 115 |
| B.2.5.2.1 Présence de composés volatils.....  | 115 |
| B.2.5.2.2 Teneur en oxygène.....  | 116 |
| B.2.5.2.3 Autres fonctions .....  | 118 |
| <b>B.2.5.2.4 Densité des sites d'adsorption</b> .....   | 118 |
| B.2.5.3 Couplage des effets de la structure et de la chimie de surface .....  | 120 |
| B.2.5.3.1 Influence prépondérante de la structure .....   | 120 |
| B.2.5.3.2 Influence combinée de la structure et de la chimie de surface .....   | 123 |
| B.2.5.4 <b>Influence de la température d'adsorption</b> : lien avec la composition de surface et la distribution en taille des pores .....  | 124 |
| <b>B.2.5.5 Mécanismes d'adsorption proposés pour les suies</b> .....  | 126 |
| <b>B.3</b> Démarche expérimentale.....  | 129 |
| B.3.1 Fonctionnement de la microbalance DVS Vacuum.....   | 130 |

|                |  |        |
|----------------|--|--------|
| B.3.1.1        | Principe de la mesure et caractéristiques de la microbalance.....                                  | 130    |
| B.3.1.2        | Validation.....  | 132    |
| B.3.1.2.1      | Choix du matériau de référence choisi.....   | 132    |
| B.3.1.2.2      | Description de la procédure appliquée pour le matériau de référence .....                          | 132    |
| B.3.1.2.3      | Comparaison entre la procédure COST90 et la mesure DVS.....  | 133    |
| B.3.2          | Préparation des échantillons de suies et protocole des mesures.....                                | 135    |
| B.3.2.1        | Compactage des suies sous forme de pastille.....   | 135    |
| B.3.2.2        | Conditionnement des suies avant la mesure de sorption.....   | 136    |
| <b>B.3.2.3</b> | <b>Paliers d'humidité</b> .....  | 138    |
| B.3.3          | <b>Répétabilité de la mesure dans le cas d'échantillons de suies et de noirs de carbone</b><br>139 | 139    |
| <b>B.4</b>     | Résultats expérimentaux .....  | 140    |
| B.4.1          | Noirs de carbone.....  | 141    |
| B.4.2          | Suies obtenues à échelle analytique dans PARIS.....  | 142    |
| B.4.2.1        | Heptane .....  | 142    |
| B.4.2.2        | PMMA .....   | 143    |
| B.4.2.3        | Huile DTE PARIS.....   | 145    |
| B.4.2.4        | TBP/TPH .....  | 146    |
| B.4.3          | Suies obtenues à grandes échelles .....  | 147    |
| B.4.3.1        | SATURNE .....  | 147    |
| B.4.3.2        | DIVA.....  | 148    |
| B.4.3.2.1      | Huile hydraulique .....  | 148    |
| B.4.3.2.2      | Boîte à gants .....  | 149    |
| B.4.3.2.3      | Câbles électriques.....  | 150    |
| B.4.4          | Conclusion .....   | 151    |
|                | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | B-I    |
|                | ANNEXES DE LA PARTIE B .....   | B-VI   |
|                | <b>Annexe B.1.</b> Calculs des incertitudes des porosités apparentes .....                         | B-VI   |
|                | <b>Annexe B.2.</b> Etat de l'art des mesures de sorption d'eau .....                               | B-VIII |

## *Liste des tableaux*

|   |        |
|---|--------|
| Tableau B.2-1: Tableau <b>récapitulatif des différences entre l'adsorption physique et chimique d'après Ruthven (Ruthven, 1984)</b> .....                         | 80     |
| Tableau B.2-2 : Les différents <b>types d'interactions ayant lieu lors des phénomènes de sorption</b> ....  | 81     |
| Tableau B.2-3 : Mécanismes associés aux différentes isothermes types.....   | 90     |
| Tableau B.2-4 : Inventaire des modèles dérivés du modèle DS selon le facteur empirique <i>Fa, hdec</i> . 96   |        |
| Tableau B.2-5 : <b>Conséquences des paramètres d'influence sur l'allure de l'isotherme</b> .....  | 127    |
| Tableau B.2-6 : <b>Inventaire des modèles de sorption de l'eau proposés dans différents travaux</b> .....   | 128    |
| Tableau B.3-1 : Récapitulatif des différentes étapes de validation des mesures de sorption .....  | 130    |
| Tableau B.3-2 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de la microbalance DVS Vacuum ....   | 131    |
| Tableau B.3-3 : <b>Protocoles appliqués aux échantillons pour l'obtention des données de sorption</b> ..  | 139    |
| Tableau B.4-1 : Propriétés physico-chimiques des suies issues de feux d'éléments complexes effectués dans DIVA et SATURNE .....                                   | 147    |
| Tableau B.4-2 : <b>Récapitulatif des paramètres d'influence et des prise de masse en eau en fonction de la catégorie des suies</b> .....                          | 152    |
| Tableau B.4-1 : Valeurs des porosités apparentes pour chaque échantillon avec leur incertitude associée .....   | B-VII  |
| Tableau B.4-2 : Inventaire des différents appareils utilisés pour effectuer les mesures de sorption d'eau à partir des données fournies dans la littérature ..... | B-VIII |

## Liste des figures

|   |     |
|---|-----|
| Figure B.2-1 : Représentation des différentes interfaces rencontrées en adsorption.....   | 79  |
| Figure B.2-2 : Schématisation du comportement hygroscopique des suies possédant une forte teneur en soufre (Gysel et al., 2003).....  | 83  |
| Figure B.2-3 : Représentation schématique de la formation multicouche (Rouquerol & Luciani, 2003) .....   | 86  |
| Figure B.2-4 : <b>Illustration des champs de potentiel créés par les aspérités de l'adsorbant carbonés</b> (Talu et Meunier, 1996) .....  | 87  |
| Figure B.2-5 : Influence des paramètres $E$ (gauche) et $n$ (droite) sur l'allure des isothermes de sorption .....  | 88  |
| Figure B.2-6 : <b>Schématisation de l'adsorption d'un gaz simple apolaire selon le mécanisme multicouche pour une surface de graphite (i) (Horikawa, Johnathan, Do, Sotowa, &amp; Alc, 2017) ainsi que le remplissage progressif des pores dans le cas d'un adsorbant poreux quelconque (ii)</b> .....  | 92  |
| Figure B.2-7 : <b>Classification initialement proposée par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis</b> (Rouquerol et Luciani, 2003) .....  | 93  |
| Figure B.2-8 : <b>(i) Schématisations d'une particule de noir de carbone d'origine (i) et graphitisé après un traitement thermique poussé (ii) (Heidenreich, Hess, &amp; Ban, 1968)</b> .....   | 94  |
| Figure B.2-9 : <b>(i) Schématisations d'une portion d'un charbon activé (i) et plusieurs unités structurales de base constituant la matière carbonée (ii) (Stoeckli, 1990)</b> .....  | 94  |
| Figure B.2-10 : <b>(i) Schématisation des mécanismes de formation d'amas de molécules associatives sur une portion de graphite (Horikawa et al., 2017), représentation du remplissage de pores par une molécule apolaire comme l'argon (ii) et par la molécule d'eau (iii) (Horikawa et al., 2011)</b> .....                                  | 95  |
| Figure B.2-11 : <b>Classification des isothermes d'adsorption de l'eau proposée par Popovicheva et al. (2008) pour des particules hydrophobes, hydrophiles et hygroscopiques ou non de tailles allant de 5 à 125 nm / (ii) classification proposée pour des composés carbonés non poreux avec différentes polarités (Carrott, 1992)</b> ..... | 100 |
| Figure B.2-12 : <b>Classification générale des isothermes d'eau sur les adsorbants carbonés (Liu et al., 2017)</b> .....  | 101 |
| Figure B.2-13 : <b>Boucles d'hystérésis caractéristiques de l'adsorption de l'eau sur un échantillon carboné poreux ayant une distribution bimodale (Liu et al., 2017)</b> .....  | 101 |
| Figure B.2-14 : <b>Mécanisme de formation d'amas de molécules d'eau au niveau des sites primaires d'adsorption sur une surface de graphite d'après Horikawa et al. (2017)</b> .....   | 102 |
| Figure B.2-15 : <b>Illustration du mécanisme d'adsorption de l'eau au niveau des bords d'un plan graphitique (L. Liu et al., 2017)</b> .....  | 103 |
| Figure B.2-16 : <b>Schématisation proposée pour le mécanisme d'adsorption d'eau sur différents types d'adsorbants carbonés ayant une densité variable des sites primaires d'adsorption (Velasco et al., 2016a)</b> .....  | 103 |
| Figure B.2-17 : <b>Classification des catégorie de pores d'après l'IUPAC (i) et représentation des deux sous-catégories de micropores (ii)</b> .....  | 104 |
| Figure B.2-18 : <b>Schématisation des différentes étapes du mécanisme d'adsorption de l'eau dans les pores de différentes largeurs (Liu et al., 2017)</b> .....   | 104 |
| Figure B.2-19 : <b>Représentation du mécanisme d'adsorption de l'eau sur le noir de carbone graphitisé et non poreux Carbopack F et du carbone graphitisé et mésoporeux Hex (Horikawa et al., 2015)</b> .....   | 105 |
| Figure B.2-20 : <b>Proposition de mécanisme de gonflement des suies issues d'une flamme de kérosène TC1 d'après Popovicheva et al. (Popovicheva et al., 2000)</b> .....   | 105 |
| Figure B.2-21 : <b>Proposition de mécanisme d'adsorption de type formation d'amas de molécules d'eau dans le cas des suies hydrophobes avec des fonctions hydrophiles</b> .....   | 106 |
| Figure B.2-22 : <b>Proposition de mécanisme d'adsorption de type formation d'un film d'eau après coalescence des amas de molécules d'eau dans le cas des suies hydrophiles</b> .....  | 107 |
| Figure B.2-23 : <b>Comparaison des techniques statique (gauche) et dynamique (droite) de caractérisation de la sorption de molécules sur un adsorbant (brochure commerciale de SMS)</b> .....   | 108 |



|   |     |
|---|-----|
| Figure B.2-24 : Schémas de la première balance conçue pour les mesures de sorption (i) (McBain & Bakr, 1926) et d'une balance sorption électronique à fléau avec un système d'électroaimants (ii) (Rouquerol et al., 2014) .....  | 108 |
| Figure B.2-25 : Représentation de la surface de Gibbs .....   | 109 |
| Figure B.2-26 : Schéma d'un appareil de manométrie d'adsorption (F. Rouquerol et al., 2014) ....  | 110 |
| Figure B.2-27 : Isothermes d'adsorption d'eau à 20 °C sur le charbon activé CMS-ox établies sur une durée de 12 jours (symboles ronds) et de 9 semaines (symboles triangulaires) (Stoeckli, 1998) .....   | 110 |
| Figure B.2-28 : (i) Evolution de la prise de masse adimensionnée de la capacité maximale à 90% d'humidité (i.e. courbes de percée) pour différents charbons activés, (ii) propriétés texturales des échantillons déterminées à l'aide de mesures de sorption d'azote à 77°K (Morishige & Kittaka, 2015) ..... | 111 |
| Figure B.2-29 : Isothermes d'adsorption d'eau à 30 °C sur des suies Palas non poreuses ayant subi plusieurs cycles d'adsorption avec des préchauffages à 200 °C (Kuznetsov et al., 2003) .....  | 112 |
| Figure B.2-30 : Isothermes d'adsorption d'eau à 20 °C exprimées en prise de masse en eau (ii) et en nombre de couches d'eau (ii) pour un noir de carbone nommé « channel black » et un autre échantillon carboné nommé « carbon1 » (Dubinin et al., 1955) .....   | 113 |
| Figure B.2-31 : Isothermes d'adsorption à 20 °C pour le noir de carbone Spheron et le charbon activé NC100 .....  | 113 |
| Figure B.2-32 : Evolution de la prise de masse en eau à 25 °C (i) et du nombre de monocouche(s) d'eau (ii) pour les échantillons carbonés Hex et Carbo-pack F (Horikawa et al., 2015) .....   | 114 |
| Figure B.2-33 : Isothermes d'adsorption d'eau sur des échantillons carbonés de différentes structures poreuses (i), évolution des isothermes de sorption d'eau sur des adsorbants microporeux de différentes tailles de micropores (ii) (L. Liu et al., 2017) .....   | 115 |
| Figure B.2-34 : Prise de masse en eau à 33% d'humidité relative et à 37,8 °C pour différents échantillons carbonés (Dewey & Lefforge, 1932) .....   | 116 |
| Figure B.2-35 : Isothermes d'adsorption d'eau pour deux carbones traités à différentes températures : le Spheron 6 (carbone amorphe et non poreux) (i) et le noir de carbone Ukhtinski (ii) .....   | 116 |
| Figure B.2-36 : Evolution de la prise de masse en eau (gauche) et du nombre de couche(s) d'eau (droite) obtenue à 90% d'humidité relative en fonction respectivement du ratio O/C et de la teneur en oxygène adimensionnée de la surface spécifique d'après les données de Kiselev et Kovaleva (1957) .....   | 117 |
| Figure B.2-37 : Evolution de la densité de sites primaires d'adsorption (paramètre $a_0$ (DS1) issu de la première version du modèle de Dubinin-Serpinski) avec la teneur en oxygène des échantillons (Fletcher et al., 2007) .....   | 119 |
| Figure B.2-38 : Evolution du nombre de molécules d'eau composant les amas en fonction de la teneur en oxygène déterminée par analyses XPS .....   | 119 |
| Figure B.2-39 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25 °C sur deux types de charbons ayant subi un traitement thermique à 1000 °C ((i), (ii)), propriétés physicochimiques des quatre échantillons (iii) (Pastor-Villegas et al., 2010) .....  | 121 |
| Figure B.2-40 : (i) Isothermes d'adsorption d'eau à 25 °C sur des charbons activés ayant subi un traitement thermique, (ii) composition élémentaire, (iii) propriétés texturales déterminées par mesures de sorption de benzène (Cossarutto et al., 2001) .....   | 121 |
| Figure B.2-41 : Isothermes d'adsorption d'eau à 25 °C pour le charbon activé HZCH (« furnace black ») ayant subi différents types d'oxydation (Choma et al., 1999) .....  | 122 |
| Figure B.2-42 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau (i) obtenues à 25 °C pour deux charbons, « Albert » avec la surface spécifique la plus élevée (symboles ronds) et « Grande Mine » (symboles carrés), propriétés physico-chimiques des deux charbons (ii) (Charrière et Behra, 2010) .....      | 123 |
| Figure B.2-43 : (i) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à 5 °C sur le noir de carbone Printex U d'origine et le même noir de carbone laissé en contact avec de l'ozone pendant 19h (Y. Liu, Liu, Ma, Ma, & He, 2010) .....  | 123 |
| Figure B.2-44 : Isothermes d'adsorption et de désorption pour deux échantillons carbonés F400 et BPL de structure poreuse similaire mais avec une composition élémentaire de surface avec des taux O/C différents (M. Thommes et al., 2011) .....   | 124 |
| Figure B.2-45 : Isothermes pour deux types de suies aéronautiques obtenues à 22 °C (symboles pleins) et à -33 °C (symboles vides) (Demirdjian et al., 2007) .....   | 125 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure B.2-46 : Isothermes d'adsorption de l'eau à différentes températures sur des suies aéronautiques (Popovitcheva et al., 2001) .....  | 125 |
| Figure B.2-47 : Schématisation du mécanisme d'adsorption sur un adsorbant graphitique non poreux comme le noir de carbone Carboxpack F et mise en évidence de la favorisation de la formation d'amas aux températures plus élevées (Horikawa et al., 2017) .....   | 126 |
| Figure B.2-48 : Schématisation des différents cas de la sorption de l'eau en partant du cas simple d'agrégats secs comparables aux noirs de carbone vers la situation plus complexe de la sorption de l'eau sur des suies réalistes d'incendie .....   | 129 |
| Figure B.3-1 : Illustration du principe de fonctionnement de la microbalance DVS Vacuum (SMS, U.K.) (i), photographie de la microbalance (ii) et principe de la mesure de sorption discontinue et dynamique (iii) .....  | 131 |
| Figure B.3-2 : Clichés MEB de la MCC Avicel Ph-101 obtenus à différents grossissements.....  | 132 |
| Figure B.3-3 : Evolution de la masse de la cellulose microcristalline MCC Avicel Ph-101 en fonction du temps et au cours des différents paliers consignes d'humidités appliqués (gauche), durées des temps de mise à l'équilibre de la MCC Avicel Ph-101 (droite).....   | 133 |
| Figure B.3-4 : Diagramme de parité des prises de masse en eau obtenues à 25°C sur la MCC Avicel Ph-101 d'après les mesures DVS et les données de Wolf et al. (1984) .....  | 135 |
| Figure B.3-5 : Incertitude sur le calcul de la porosité des pastilles (i), photographie d'une pastille de suies (ii) .....   | 136 |
| Figure B.3-6 : Isothermes d'adsorption obtenues à 25°C pour un même échantillon de suies CFS ayant suivi un cycle simple et deux autres cycles avec un préchauffage à 105°C puis 400°C.....  | 136 |
| Figure B.3-7 : Courbe ATG pour les suies CFS (i) et valeurs des pertes de masse (ii) et des surfaces spécifiques (iii) au cours du dégazage à 25°C, 105°C et 400°C pour les suies CFS ....   | 137 |
| Figure B.3-8 : Evolution de la masse d'un échantillon de suies CFS en fonction du temps pour les différents paliers d'humidités entre 40 et 90% avec la variation de masse inférieure à 0,05% en tant que critère de passage à l'étape suivante .....  | 138 |
| Figure B.3-9 : Isotherme d'adsorption moyenne d'eau à 25°C obtenue à partir de cinq mesures identiques sur le noir de carbone PRINTEX 90 préchauffé à 150°C (gauche), coefficients de variation évalués pour différents échantillons (droite ; le nombre de mesures selon le même protocole est indiqué entre parenthèses).....        | 140 |
| Figure B.4-1 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les noirs de carbone PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101 .....  | 141 |
| Figure B.4-2 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'heptane effectués dans les installations PARIS (i) et CADUCEE (ii) à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant .....   | 142 |
| Figure B.4-3 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de PMMA effectués dans les installations PARIS (i) et CADUCEE (ii) à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant .....   | 144 |
| Figure B.4-4 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'huile DTE Medium effectués dans l'installation PARIS à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant .....   | 145 |
| Figure B.4-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de mélanges TBP/TPH effectués dans l'installation PARIS à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant .....  | 146 |
| Figure B.4-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues d'un feu de boîte à gants dans l'installation à grande échelle et sur-ventilée (SATURNE) .....   | 148 |
| Figure B.4-7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'huile hydraulique (FES) dans l'installation à grande échelle sous-ventilée et confinée (DIVA) ainsi que pour les suies huile DTE PARIS18% .....  | 149 |
| Figure B.4-8 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies CSS 1.8 et BAG SATURNE issues de feux de boîte à gants effectués dans les installations à grande échelle DIVA et SATURNE respectivement. .  | 150 |
| Figure B.4-9 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de câbles électriques avec et sans halogène (CFS et CORE respectivement) dans l'installation à grande échelle sous-ventilée et confinée (DIVA) ainsi que pour les suies TBP/TPH PARIS..... | 151 |

## PARTIE B. SORPTION DE L'EAU SUR LES SUIES

### B.1 INTRODUCTION

Dans la première partie de ce manuscrit, les propriétés physicochimiques des suies ont été déterminées dans le but de pouvoir interpréter les données de sorption. Les propriétés des suies produites à échelles analytiques dans les installations PARIS et CADUCEE se sont avérées relativement similaires pour les combustibles **PMMA et heptane, bien qu'elles présentent certaines** disparités au niveau de la structure et de la composition. Les suies produites à des teneurs faibles en dioxygène, correspondant à une atmosphère viciée, présentent des particules primaires de diamètres plus faibles et des surfaces spécifiques plus élevées que celles produites à 21% en dioxygène. **Les suies issues de feux d'un mélange TBP/TPH dans PARIS ont quant à elles une** composition plus complexe, avec une teneur importante en oxygène et la présence de phosphore à leur surface. Concernant les suies produites à grande échelle, les propriétés physicochimiques sont très variables. Globalement, ces suies présentent une teneur plus faible en carbone élémentaire, **conduisant à la présence d'autres éléments** comme des halogènes dans le cas des suies de câbles électriques. Toutes ces suies présentent **des surfaces spécifiques caractéristiques d'adsorbants non poreux, c'est-à-dire** que la matière constituant les particules primaires de suies ne possède pas de pores. **L'ensemble de ces échantillons permettront, par leurs propriétés diverses, de comprendre davantage les mécanismes mis en jeu lors du phénomène de sorption de l'eau. In fine, cela permettra d'apporter de nouvelles connaissances vis-à-vis de l'interaction de la vapeur d'eau avec le gâteau de suies formé à la surface des filtres THE lors d'un incendie dans une INB.**

Cette partie présente tout d'abord les notions principales nécessaires à la compréhension générale du phénomène de sorption. Les mécanismes **spécifiques de la sorption de l'eau sur les** adsorbants carbonés sont expliqués dans un second temps, avant de présenter les dispositifs et **protocoles permettant d'obtenir des données de sorption d'eau.** Enfin, une discussion sur les différents travaux effectués **sur la sorption de l'eau, dans le cas de suies ou d'autres adsorbants** (noirs de carbone, charbons activés), sera proposée afin de dégager des tendances et conclusions.

La démarche suivie afin d'obtenir les données de sorption sera expliquée, notamment les **étapes de vérification du bon fonctionnement de l'appareil utilisé afin d'effectuer les mesures de** sorption ainsi que le conditionnement des échantillons. Ceci permettra ainsi dans la dernière partie **de ce manuscrit d'interpréter de la manière la plus pertinente possible les données de sorption** qui ont été obtenues avec la microbalance DVS Vacuum.

### B.2 ETAT DE L'ART

#### B.2.1 Notions générales des phénomènes de sorption

##### *B.2.1.1 Sorption physique et chimique, interactions mises en jeu*

**L'adsorption est un phénomène ayant lieu dès lors** que deux phases de différentes natures sont en contact. Elle consiste de manière générale en **l'accumulation de molécules nommées** « adsorbats » provenant de la phase la moins dense vers **la surface d'une phase plus dense** appelée « adsorbant ».

La jonction entre ces deux phases appelée également « interface » est souvent représentée par une surface mais elle est constituée en réalité d'une couche dont les propriétés diffèrent des deux phases en contact. Les limites et les propriétés de cette zone interfaciale ne sont pas toujours bien connues. Différents modèles ont été proposés pour la représenter, notamment la surface de Gibbs, dont l'approche consiste à considérer l'adsorbant thermodynamiquement inerte (les propriétés géométriques et thermodynamiques sont indépendantes de la température et de la pression). Son action vis-à-vis des molécules sorbées, constituant une phase à part entière, est limitée à la création d'un champ de forces. En effet, les molécules constitutives des couches profondes de l'adsorbant sont soumises à des interactions et forces homogènes qui se compensent, tandis qu'à la surface ces forces sont en déséquilibre créant ainsi un champ de forces.

Dans le domaine de la sorption, les interfaces les plus rencontrées sont celles où un liquide ou un gaz est en contact avec un solide ou un liquide (Figure B.2-1). Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux phénomènes de sorption ayant lieu à l'interface solide-gaz, le solide étant les nanoparticules carbonées constituant les agrégats de suies et le gaz étant la vapeur d'eau à l'origine de l'humidité de l'air.

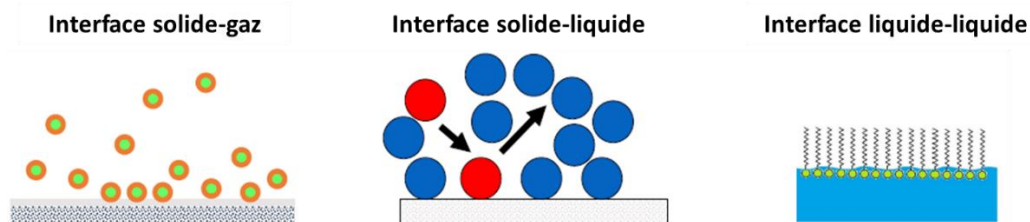


Figure B.2-1 : Représentation des différentes interfaces rencontrées en adsorption

Lorsque le mécanisme n'est pas clairement compris et est complexe, le terme « sorption » est utilisé pour désigner l'ensemble des phénomènes ayant lieu à l'interface : l'adsorption (attachement des molécules à la surface), la désorption (détachement des molécules de la surface) et l'absorption (diffusion des molécules dans la phase de l'adsorbant).

On distingue deux types d'adsorption. Tout d'abord, l'adsorption physique a lieu quel que soit le couple adsorbant/adsorbat et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbant. Il s'agit d'un processus réversible car les molécules physisorbées peuvent être désorbées par diminution de la pression relative et/ou augmentation de la température. Ensuite, dans certains cas, l'adsorption dite chimique peut avoir lieu à la suite de l'adsorption physique lorsque les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sont capables de former des liaisons covalentes entre elles. Un apport suffisant d'énergie au système (énergie d'activation) peut ainsi conduire à des réactions chimiques de surface. Il s'agit donc d'un processus endothermique et irréversible qui est largement employé dans le domaine des réactions catalytiques. Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont listées dans le Tableau B.2-1.

Dans cette étude nous nous limiterons au cas de l'adsorption physique à la température ambiante, correspondant à une condition standard couramment employée pour l'étude de la sorption de l'eau sur les composants carbonés, puisqu'elle permet de couvrir une large gamme d'humidités relatives. Bien que la chimisorption puisse également avoir lieu à température ambiante, ce phénomène est davantage favorisé et étudié dans une gamme de températures bien plus élevées permettant la formation de liaisons covalentes. Dans la présente étude, les éventuelles molécules d'eau déjà chimi-adsorbées sur les échantillons font donc partie intégrante des propriétés de surface des suies. Une discussion sur la préparation des échantillons, avant les mesures de sorption d'eau, sera par ailleurs présentée plus loin dans ce chapitre.

Tableau B.2-1: Tableau récapitulatif des différences entre l'adsorption physique et chimique d'après Ruthven (Ruthven, 1984)

| Critères                 | Adsorption physique   | Adsorption chimique   |
|--------------------------|---|---|
| Chaleur d'adsorption     | Faible<br>Inférieure de 2 à 3 fois la<br><b>chaleur latente d'évaporation</b>   | Elevée<br>Supérieure de 2 à 3 fois la<br><b>chaleur latente d'évaporation</b>   |
| Impact de la température | Réaction exothermique<br>favorisée à basse température  | Réaction endothermique<br>favorisée à haute température   |
| Sélectivité              | Interaction non spécifique<br>(adsorption non sélective,<br>seulement dans le cas de<br>liaisons hydrogène)                             | Interaction spécifique<br>(adsorption sélective)  |
| Type de recouvrement     | Mono-ou-multicouche, pas de<br>dissociation des molécules<br>adsorbées  | Monocouche  |
| Réactivité               | Interactions spécifiques dans<br>le cas de polarités similaires,<br>cinétique rapide (faible<br><b>énergie d'activation</b> )           | Cinétique variable selon la<br>température (énergie<br><b>d'activation</b> )  |
| Réversibilité            | Réversible, pas de<br>modification de la nature de<br><b>l'adsorbant</b> , utile à la<br>caractérisation des propriétés<br>structurales | Irréversible, modification de la<br><b>nature de l'adsorbant</b> , ne<br>permet pas de caractériser la<br>surface du matériau |
| Type de liaison          | Interactions de Van der Waals,<br><b>pas d'échange d'électron mais<br/>polarisation de l'adsorbant</b><br>possible                      | Liaisons covalentes et échange<br><b>d'électrons</b>  |

L'adsorption est en général spécifique au couple adsorbant/adsorbé, c'est-à-dire que deux types d'adsorbés appelés également molécules « sonde » peuvent avoir des interactions très différentes vis-à-vis de l'adsorbant, selon leurs moments polaire et magnétique.

Dans le cas d'adsorbants poreux, la surface est composée d'une surface externe et d'une surface interne engendrée par un éventuel réseau de (micro)pores et de cavités. De ce fait, différentes étapes peuvent précéder la physi-ou-chimisorption et avoir un impact sur la cinétique d'adsorption. Ces principales étapes sont la diffusion vers la surface, le passage de l'adsorbé par un état de transition faiblement lié à la surface ainsi que la diffusion vers un site d'adsorption spécifique. La présente étude porte sur l'équilibre thermodynamique des suies à différentes humidités, c'est-à-dire l'état du système {suies + vapeur d'eau} après un temps suffisamment long, les étapes menant à cet équilibre ne seront en revanche pas considérées.

Tout solide est théoriquement un adsorbant, mais dans la pratique seuls les solides ayant une surface spécifique importante allant d'une centaine de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à quelques milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  comme certains charbons activés présentent un intérêt pour l'étude du phénomène de sorption et sont utilisés dans l'industrie pour différentes applications (charbons activés, zéolites, gels de silice et aluminés activés). La surface spécifique des suies étant d'environ  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bourrous et al., 2018), elles représentent donc potentiellement de bons adsorbants.

Dans notre étude, nous nous référerons parfois aux résultats obtenus et phénomènes observés pour différents composés carbonés poreux, non-poreux, graphitisés ou amorphe comme les charbons activés traités thermiquement ou les noirs de carbone trouvés dans le commerce car ces derniers présentent des points communs en termes de structure et de composition élémentaire avec les suies **d'incendie. Bien qu'en réalité, et surtout dans le cas particulier de l'incendie où de nombreux gaz** et vapeurs sont produits et interagissent entre eux, nous nous limiterons ici uniquement à **l'adsorption de molécules d'eau à la surface des suies.** Ainsi les modèles établis pour la co-adsorption, **c'est-à-dire l'adsorption sélective de certains gaz**, ne seront pas davantage développés par la suite dans ce manuscrit.

### B.2.1.2 Les différentes interactions dans le cas de l'adsorption physique

A l'échelle moléculaire, l'adsorption physique est due à différentes interactions entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant, résumées dans le Tableau B.2-2.

Tableau B.2-2 : Les différents types d'interactions ayant lieu lors des phénomènes de sorption

| Type de forces                           | Type d'interaction  |
|--|---|
| Forces de Keesom ou effet d'orientation  | Interaction entre dipôles permanents, attractive lorsque les deux dipôles sont <b>orientés de manière antiparallèle, répulsive lorsque l'orientation est parallèle.</b> L'augmentation de la température provoque une agitation des dipôles, perturbe leur orientation et peut ainsi diminuer ce type de forces.  |
| Forces de Debye                          | Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Une molécule possédant un moment dipolaire permanent crée un champ électrique provoquant <b>la polarisation d'un atome ou d'une</b> molécule apolaire, qui devient un dipôle induit. Ces interactions sont attractives et indépendantes de la température.   |
| Forces de London ou forces de dispersion | Interaction entre un dipôle transitoire et un dipôle induit. Lorsque deux molécules apolaires se rapprochent, la moyenne temporelle de leur moment dipolaire est nulle mais leur nuage électronique fluctue, provoquant une polarisation transitoire pour une molécule et ainsi <b>la polarisation d'une autre</b> molécule voisine appelée dipôle induit. Ces forces sont prédominantes vis-à-vis des autres types de forces de VdW puisque les interactions <b>s'additionnent</b> par paires, augmentant ainsi leur énergie.  |
| Liaisons hydrogène                       | Interaction <b>entre un atome d'hydrogène</b> dit « donneur » et ayant un caractère acide (au sens de Brønsted) et un atome électronégatif (N, O, F) possédant un doublet non liant dit « receveur » <b>et ayant un caractère basique.</b> L'eau, les acides carboxyliques et les amines primaires ou secondaires forment aisément des liaisons hydrogènes <b>avec d'autres molécules d'eau</b> car ils sont à la fois donneurs et accepteurs. Les esters, éthers et cétones ne sont qu'accepteurs, ils ne <b>peuvent interagir qu'avec l'hydrogène de la molécule d'eau.</b> |

Parmi ces interactions, on peut citer notamment les interactions électrostatiques de Van der Waals (VdW), les liaisons hydrogène ainsi que les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (dipôle et quadrupôle **dans le cas où l'adsorbant possède une structure ionique**). **La prédominance de l'une de ces forces vis-à-vis** des autres dépend de la distance séparant les molécules, **l'agencement spatial** de la molécule sonde ainsi que de la capacité de leur nuage électronique à se répartir selon des charges négatives et positives, phénomène appelé plus couramment polarisabilité.

Les forces de VdW agissent à très courte distance et deviennent quasi inexistantes au-delà **d'une certaine distance.** Elles correspondent à la somme des forces de Keesom, des forces de Debye

et forces de London (Tableau B.2-2). **Dans le cas de l'eau, qui a la particularité d'avoir un moment polaire permanent, et la surface des suies, dont la composition élémentaire et chimique est complexe, les interactions sont théoriquement multiples.**

**Des interactions entre les molécules d'adsorbats peuvent également s'ajouter de par leur probabilité élevée de rencontre au niveau de la surface de l'adsorbant. Parfois dans le cas de la physisorption, l'énergie d'interactions latérales entre les molécules d'adsorbats contribue de manière significative à l'énergie totale d'adsorption, contrairement à la chimisorption (Bruch, 1983).**

### B.2.1.3 Différences entre hydrophilicité et hygroscopicité

Le caractère hydrophile **d'une particule s'explique par la polarité des molécules présentes à la surface de la particules.**

Les hydrocarbures susceptibles de se trouver à la surface des suies sont uniquement composés de carbone et hydrogène et constituent typiquement des molécules apolaires, car les charges sont réparties de façon symétrique et la différence d'électronégativité (**charges partielles  $\delta^+$  et  $\delta^-$** ) entre un atome de carbone et un atome d'**hydrogène** est faible. Cela confère à la liaison C-H une forte stabilité : **l'hydrogène** est fortement lié au carbone et peu disponible pour interagir avec un atome **d'oxygène** d'une molécule d'eau. Les composants tels que les hydrocarbures constituent donc des molécules apolaires ayant peu **d'affinité avec les molécules d'eau** : ce sont des composés dits hydrophobes.

Certains groupements polaires sont présents à la surface des suies et contiennent des atomes électronégatifs conférant un moment dipolaire à l'ensemble de la molécule (exemple : OH, Cl, Br, NH<sub>2</sub>). Ces groupements polaires **peuvent avoir une grande affinité avec l'eau** et créer des liaisons intermoléculaires plus fortes telles que les liaisons hydrogène : ce sont des composés dits hydrophiles ou à caractère hydrophile.

**Contrairement aux notions d'hydrophilicité et d'hydrophobicité qui s'expliquent par le caractère polaire ou apolaire respectivement des molécules présentes à la surface d'un adsorbant, la notion d'hygroscopicité est** une notion davantage macroscopique. Une substance hygroscopique est une substance hydrophile et déliquescente, qui a la capacité d'adsorber **les molécules d'eau jusqu'à former un film d'eau et s'y solvater**, les états non solvaté et solvaté des molécules de surface étant délimités par le point de déliquescence (exemples : chlorure de calcium, hydroxyde de potassium et hydroxyde de sodium). **La particule à l'origine solide et cristalline change partiellement d'état, la surface passant de l'état solide à liquide.** Au-dessus de ce point de déliquescence, la condensation de la vapeur est accélérée par **l'abaissement de la pression de vapeur saturante de l'eau. Cet abaissement de pression de vapeur d'eau est** utilisé notamment afin de générer une humidité donnée **à l'aide d'une solution saline, où la pression de vapeur d'eau** dépend du type de soluté utilisé<sup>1</sup> (Stokes & Robinson, 1949).

Une substance hygroscopique (ou déliquescente) est donc *a fortiori* hydrophile. Pour deux matériaux hydrophiles considérés, la principale différence entre un matériau hygroscopique et un matériau non-**hygroscopique est la perméabilité de la vapeur d'eau.** Cette dernière croît avec **l'humidité de l'air pour** le matériau hygroscopique, **tandis qu'elle** est invariante quelle que soit **l'humidité pour** le matériau non-hygroscopique (Dahan, 2008). Un matériau peut donc être hydrophile sans toutefois être hygroscopique, **c'est à-dire que les molécules à la surface de**

---

<sup>1</sup> Les substances déliquescentes sont également utilisées comme absorbeurs d'humidité dans les dessiccateurs.

l'adsorbant ont une très bonne affinité avec l'eau mais ne sont pas solvatables dans l'eau. De la même manière, un matériau hydrophobe est *a fortiori* un matériau non-hygroscopique.

Dans le domaine des aérosols, le caractère hygroscopique de particules est évalué au travers du **facteur d'hygroscopicité correspondant au rapport du diamètre de la particule à l'humidité considérée  $D(RH)$  et du diamètre  $D_s$  de cette particule sèche à 0% d'humidité :**

$$g_{th}(RH) = \frac{D(RH)}{D_s} \quad \text{équation B.2-1}$$

Ce facteur permet d'estimer de manière macroscopique la capacité d'une particule à interagir avec l'eau. Dans les travaux de Gysel et al. (Gysel et al., 2003), les suies issues d'un moteur aéronautique fonctionnant au diesel et présentant une teneur en soufre importante ont été assimilées à des particules hygroscopiques. Leur morphologie à l'origine fractale change en présence d'humidité et peut conduire à une forme sphérique (Figure B.2-2). Il a été démontré que pour ces suies le facteur d'hygroscopicité dépend linéairement de la teneur en soufre.

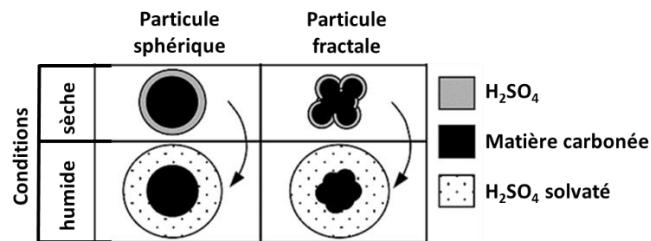


Figure B.2-2 : Schématisation du comportement hygroscopique des suies possédant une forte teneur en soufre (Gysel et al., 2003)

L'équation de Köhler est également utilisée afin de relier le rayon d'une gouttelette d'une solution aqueuse en équilibre avec la vapeur d'eau. Elle a été établie avec la loi de Kelvin et la loi de Raoult (Michaud, 2009) et est souvent utilisée dans le domaine des aérosols organiques secondaires de l'atmosphère. Il s'agit également d'une autre manière de caractériser l'hygroscopicité de particules puisque dans des conditions très humides, la couche à la surface des particules hygroscopiques est à l'état liquide.

#### B.2.1.4 Point de vue thermodynamique de l'adsorption physique

L'adsorption de molécules permet généralement d'abaisser la tension de surface de l'adsorbant. Ce phénomène est représenté par la pression d'étalement du film adsorbé  $\pi$  (Pa.m<sup>2</sup>) correspondant à la différence de tensions de surface avant et après adsorption :

$$\pi = \gamma^{s,0} - \gamma^s, \quad \text{équation B.2-2}$$

avec  $\gamma^{s,0}$ ,  $\gamma^s$  les tensions de surface du solide sous vide et en équilibre avec la phase gaz (mN.m<sup>-1</sup>).

Par analogie avec l'équation d'état des gaz parfaits, on peut exprimer la pression d'étalement :

$$\pi A = n_a RT, \quad \text{équation B.2-3}$$

Avec  $A$  la surface de la phase adsorbée (m<sup>2</sup>),  $n_a$  la quantité adsorbée (mol.m<sup>-3</sup>), la constante des gaz parfait (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et la température (K).

Cette équation permet ainsi d'obtenir l'expression de différents modèles en utilisant une équation d'état des gaz adaptée à la pression bidimensionnelle. L'équation de Langmuir peut être retrouvée en considérant l'adsorbat comme une monocouche idéale localisée, l'équation de Henry



dans le cas d'une monocouche non idéale et non localisée, l'équation de Volmer et Hill-de-Boer dans le cas d'une monocouche non idéale et non localisée et enfin l'équation de Fowler-Guggenheim dans le cas d'une monocouche non idéale localisée.

Les molécules de gaz adsorbées perdent un degré de liberté (passage de l'espace 3D vers un espace 2D) ce qui conduit à une augmentation de l'ordre et donc une diminution de l'entropie du système notée  $\Delta S$ . Il s'agit donc d'un processus spontané qui rend le système {adsorbat + adsorbant} plus stable. La diminution de la tension de surface de l'adsorbant et l'augmentation de « l'ordre » de la phase gazeuse composant l'adsorbat permettent d'abaisser l'énergie du système global {adsorbat + adsorbant}. La variation d'enthalpie libre du système (ou énergie de Gibbs) notée  $\Delta G$  est donc négative. Afin de satisfaire l'équation B.2-4 et étant donné que  $\Delta S$  est négative, la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  doit être négative, conduisant à un processus exothermique (dégagement de chaleur).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{équation B.2-4}$$

A l'équilibre thermodynamique, il y a égalité des potentiels chimiques, en considérant l'égalité des potentiels du constituant en phase gazeuse  $\mu_g$  et phase sorbée  $\mu_s$  :

$$\mu_s = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad \text{équation B.2-5}$$

Où  $\mu_g^0$  est le potentiel standard chimique de la phase gaz, c'est-à-dire le potentiel chimique à la pression de référence considérée  $p^0$ .

En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz  $\left[ \frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} = -\frac{\bar{H}}{T^2} \right]$  et en considérant constante la quantité de phase adsorbée  $q$  on obtient l'expression de l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_s = \bar{H}_s - H_g$ , la chaleur isostérique d'adsorption (ou enthalpie d'immersion) correspondant à  $-\Delta H_s$ . Ce terme est fonction de la quantité sorbée  $q$ .

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad \text{équation B.2-6}$$

Par intégration, en considérant la chaleur isostérique indépendante de la température, on obtient l'équation suivante :

$$\ln p = \text{constante} + \frac{\Delta H_s}{RT} \quad \text{équation B.2-7}$$

Cette équation permet une détermination rapide de la chaleur isostérique d'adsorption, en traçant les valeurs de  $\ln p$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  et en déterminant la pente de cette droite.

## B.2.2 Mécanismes fondamentaux de l'adsorption physique et isothermes types associées

Dans cette section, les mécanismes fondamentaux de l'adsorption physique établis à l'origine pour des molécules simples, telles que celles constituant les gaz rares, seront décrits, dans l'optique de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption de l'eau sur les suies.

### B.2.2.1 Adsorption aux faibles pressions relatives et formation d'une monocouche

La loi de Henry relie à l'origine la fraction molaire d'un corps pur gazeux dans une solution et sa pression partielle au-dessus de cette dernière. La solubilité d'un gaz dans un liquide à une température donnée est proportionnelle à la concentration de ce gaz au-dessus de la solution, par

le biais de la constante de Henry spécifique au système {gaz+solution}. Dans **le cas de l'adsorption d'un gaz sur un solide**, la loi de Henry **s'applique** aux faibles pressions relatives lorsque la quantité de molécules adsorbée est faible **et qu'elles ne sont soumises qu'au champ de forces exercé par le solide (pas d'interaction latérale entre molécules adsorbées)**. La constante de Henry fournit ainsi des informations intéressantes sur **les forces initiales d'interaction**.

Lorsque la pression relative augmente, l'adsorption du gaz peut conduire à la formation d'une couche **d'adsorbats qui permet d'abaisser la tension superficielle de l'adsorbant**. L'équation de Langmuir permet de rendre compte de ce mécanisme et est basée sur la théorie selon laquelle :

- Tous les atomes de la surface de l'adsorbant peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées.
- L'adsorption est localisée sur des sites énergétiquement identiques.
- La surface de l'adsorbant est uniforme.
- Les interactions entre les molécules adsorbées (interactions latérales) sont négligées.

A l'origine, la formule de Langmuir est obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz en **considérant le système à l'équilibre** où la quantité sorbée est constante, impliquant une égalité des vitesses d'adsorption et désorption. La relation qui en découle est la suivante :

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)} \quad \text{équation B.2-8}$$

- avec :
- $\theta$  : le rapport du nombre de molécules adsorbées  $N_a$  (à la température  $T$ ) et du nombre de sites d'adsorption  $N_s$ ,
  - $b$  : constante sans unité liée à l'énergie d'activation de l'adsorption  $E$  caractéristique du couple adsorbant/adsorbat, ce paramètre  $b$  représente la force pilotant l'interaction adsorbat-adsorbant ( $b = b_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$ , avec  $E$  l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,  $T$  la température en Kelvin et  $R$  la constante des gaz parfait en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).
  - $p$  : pression relative de la phase d'adsorbat ( $\frac{P}{P^0(T)}$ ) et sans unité.

Dans le cas de l'adsorption chimique, les sites déjà occupés ne sont plus disponibles pour une adsorption ultérieure, la quantité adsorbée est donc limitée **à partir d'une certaine pression** où chaque atome superficiel du solide **est occupé par une molécule d'adsorbat**, ceci conduisant à la formation **d'une monocouche**.

Bien que l'approche de Langmuir soit à l'origine cinétique et relative au phénomène de chimisorption, l'équation de Langmuir permet d'une part de décrire les isothermes couramment rencontrées dans le cas de l'adsorption physique de l'eau sur des adsorbant carbonés microporeux où le remplissage des micropores s'effectue très rapidement. D'autre part et comme pour le cas de la loi de Henry, cette théorie de Langmuir permet de rendre compte des fortes interactions ayant lieu aux faibles pressions relatives. Elle est utilisée dans certains modèles combinant différents mécanismes et permettant de décrire l'adsorption de l'eau sur des composés carbonés (cf. Partie B.2.3).

D'autres modèles empiriques, qui ne seront pas détaillés davantage ici, s'inspirent de cette équation de Langmuir. A titre d'exemple, l'un des plus populaire est le modèle empirique de Freundlich (F. Rouquerol, Rouquerol, Sing, Lleewellyn, & Maurin, 2014), qui fait intervenir un facteur supplémentaire  $m$  permettant de rendre compte de l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant. Ce facteur est caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant et est

généralement inférieur à 1. Lorsqu'il est égal à 1 on retrouve le modèle de Langmuir selon lequel l'adsorbant est supposé énergétiquement homogène.

### B.2.2.2 Adsorption multicouche

Lorsque l'adsorption de molécules continue au-delà de la formation d'une monocouche, la théorie BET (Brunauer et al., 1938) peut être appliquée. Cette théorie consiste à formaliser l'adsorption multimoléculaire, comprenant les phases d'adsorption monomoléculaire et multimoléculaire. Elle est basée sur la théorie de Langmuir appliquée à la surface de l'adsorbant  $s_0$  dépourvue d'adsorbat (fraction de surface non couverte) et aux différentes surfaces de l'adsorbant  $s_1$ ,  $s_2$  et  $s_3$  couvertes par une, deux et trois couches déjà formées respectivement (Figure B.2-3), la somme de toute ces surfaces correspondant à la surface spécifique totale A.

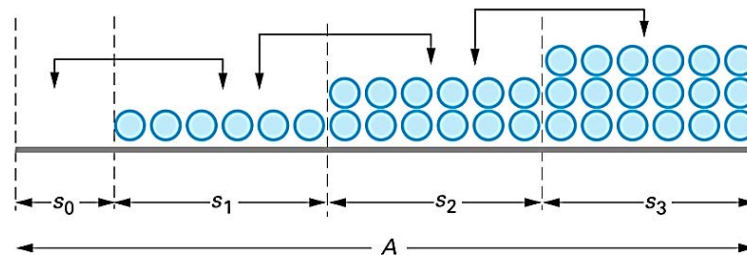


Figure B.2-3 : Représentation schématique de la formation multicouche (Rouquerol & Luciani, 2003)

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer de nouveaux sites d'adsorption. Les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont supposées négligeables. A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption correspond à l'énergie de liquéfaction du gaz. A l'origine, la théorie BET suppose une adsorption infinie de couches (possible dans le cas d'adsorbants non poreux) :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{C \frac{p}{p^0}}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \left[1 - \frac{p}{p^0} + C \frac{p}{p^0}\right]} \quad \text{équation B.2-9}$$

avec :

- $n_m^a$  : quantité d'adsorbats nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche.

- $C$  : constante sans unité liée à la température  $T$  (K), la constante molaire des gaz  $R$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ainsi qu'à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$  et à celles des autres couches à partir de la 2<sup>ème</sup> couche  $E_l$  correspondant à l'énergie de liquéfaction du gaz ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$C = \exp\left[\frac{E_1 - E_l}{RT}\right] \quad \text{équation B.2-10}$$

Lorsque  $C$  est supérieure à 350 les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont très fortes tandis que quand elle est inférieure à 20 elles sont très faibles (Rouquerol et Luciani, 2003).

L'équation BET sous sa forme linéaire est utilisée afin de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant. Une version modifiée où le paramètre  $m$  est introduit, correspondant au nombre de couches, permet d'exprimer l'adsorption finie (possible dans le cas d'adsorbants poreux où l'adsorption est limitée par la condensation capillaire dans les pores).

Le modèle BET est applicable dans une gamme restreinte de pressions relatives allant de 0,05 à 0,35, il sous-estime les données aux basses pressions et surestime les données aux hautes pressions. Une autre équation a été établie à partir de l'équation BET et consiste en un affinement

de ce dernier par ajout d'une nouvelle constante empirique : il s'agit de l'équation GAB (Guggenheim, 1966).

### B.2.2.3 Remplissage des pores et condensation capillaire

Dans le cas où la surface est difficilement accessible dans les micropores de faibles dimensions, l'adsorption ne s'effectue plus par des couches mais selon un remplissage progressif des micropores. Il s'agit d'une adsorption de type tridimensionnelle et non plus bidimensionnelle. Le potentiel d'adsorption dans les micropores est élevé car les champs de forces dispersives (forces VdW) relatifs aux parois de ces micropores sont concentrés (Figure B.2-4). Le potentiel d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant noté  $A = RT \ln(p/p_s)$  a été introduit initialement par Polanyi (Polanyi, 1932) et dépend de la pression relative et de la température. Ainsi, la théorie de remplissage des micropores (*TVFM theory*) a été proposée par Dubinin et Radushkevich (Dubinin, 1975) et consiste à exprimer le volume adsorbé  $W$  en fonction du potentiel défini précédemment :  $W = f(A)$ . La fonction  $f$  n'est pas définie théoriquement et les paramètres sont déterminés de manière empirique.

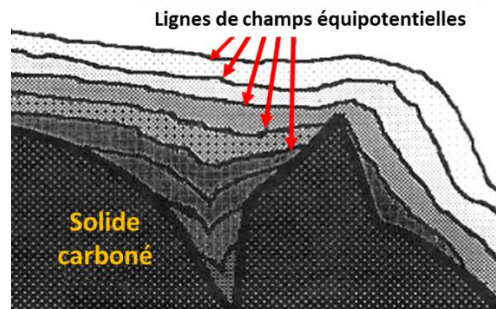


Figure B.2-4 : Illustration des champs de potentiel créés par les aspérités de l'adsorbant carbonés (Talu et Meunier, 1996)

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) est la première à avoir été établie à partir de cette théorie de potentiel :

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^2] \quad \text{équation B.2-11}$$

- avec :
- $N_a$  : la quantité adsorbée à la pression relative  $p/p_s$  considérée.
  - $N_{a0}$  : la quantité maximale adsorbée.
  - $A = RT \ln(p/p_s)$  : le potentiel du champ de forces à l'origine des interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant.
  - $E$  : l'énergie caractéristique indépendante de la température et spécifique au couple adsorbat/adsorbant. Elle peut être exprimée par le produit  $\beta E_0$ , où le coefficient d'affinité  $\beta$  dépend uniquement de l'adsorbat (par convention, il est égal à 1 pour le benzène) et où l'énergie  $E_0$  est reliée à la largeur moyenne des micropores (Stoeckli et al., 2002) avec des valeurs allant de 15 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les vapeurs organiques et inorganiques sur des charbons activés.

La quantité  $N_a$  adsorbée (équation B.2-11) correspond au remplissage d'un certain volume  $W$  égale à  $N_a V_m$ , avec  $V_m$  le volume molaire de l'adsorbat, généralement considéré à l'état liquide. De la même manière, le volume maximal  $W_0$  relatif à la quantité maximale adsorbée  $N_{a0}$  est égal à  $N_{a0} V_m$ .

L'équation de Dubinin-Stoeckli exprimant l'énergie d'adsorption en fonction de la largeur des micropores a été obtenue par intégration de l'équation Dubinin-Radushkevich (Hugi-Cleary et Stoeckli, 2000) sur l'ensemble des tailles des micropores, dont la distribution a été supposée normale (Dubinin, 1988). Elle permet principalement d'en déduire le volume microporeux et la distribution en taille de pores considérés en forme de fentes (« *slit-like pores* »).

D'autres versions de l'équation DR ont été par la suite développées, celle qui est détaillée dans cette section est l'équation de Dubinin-Astakhov (DA). Elle inclut un paramètre supplémentaire  $n$  lié à la distribution en taille des micropores dans le cas d'adsorbants microporeux et d'une hétérogénéité de surface (Dubinin & Astakhov, 1971) :

$$N_a = N_{a0} \exp[-(A/E)^n] \quad \text{équation B.2-12}$$

Ce paramètre  $n$  est indépendant de la température, est lié à la distribution en taille des micropores et varie entre 1,5 et 6-7. L'équation DA a la particularité de conduire à des isothermes de forme sigmoïdale (« *S-shape* ») observée pour des énergies suffisamment faibles (Stoeckli et Lavanchy, 1994). Elle a été notamment utilisée pour décrire les isothermes de type V obtenues à température ambiante pour l'adsorption de l'eau sur des composés carbonés, ceci dans la gamme de pressions relatives allant de 0,3 à 0,7. Néanmoins, cette théorie ne permet pas de rendre compte du mécanisme d'adsorption mis en jeu, c'est-à-dire de la manière dont les molécules adsorbées s'organisent dans la matrice poreuse.

Selon les valeurs d'énergie  $E$  et du paramètre  $n$ , les isothermes ont des allures variables (Figure B.2-5) et la forme en « S » caractéristique des isothermes d'eau sur certains adsorbants carbonés n'est possible que pour des valeurs faibles de  $E$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

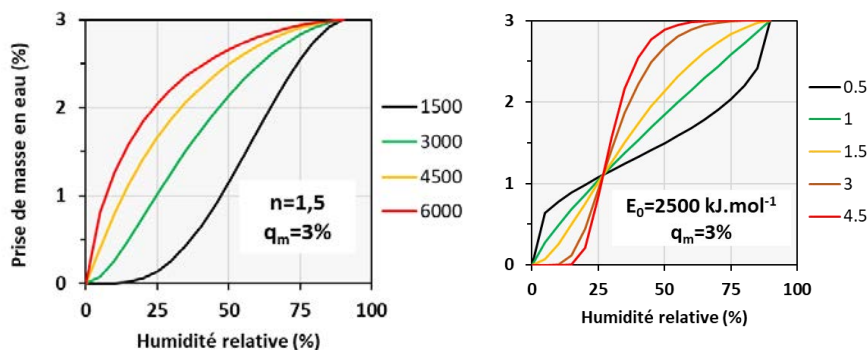


Figure B.2-5 : Influence des paramètres  $E$  (gauche) et  $n$  (droite) sur l'allure des isothermes de sorption

#### B.2.2.4 Condensation capillaire

A une température donnée, la condensation capillaire correspond à la transition d'une phase de l'état gazeux à l'état liquide pour une pression de vapeur inférieure à la pression de vapeur saturante (Saleh & Guigon, 2009), pression pour laquelle la vapeur se condense sur une surface plane. La condensation capillaire a lieu principalement dans les mésopores (2 à 50 nm) (Saleh & Guigon, 2009) et conduit à la formation d'un film d'eau jusqu'au remplissage des mésopores.

Elle est exprimée avec la loi de Kelvin (ou loi de Thomson), basée sur le principe de Laplace qui indique l'existence d'une différence de pression de part et d'autre du ménisque d'un liquide contenu dans un tube capillaire. Cette différence de pression est due à une résultante non nulle des forces dues à la tension interfaciale (ou superficielle) :

$$p'' - p' = \frac{2\gamma}{r_k} \quad \text{équation B.2-13}$$

avec  $r_k$  le rayon de courbure du ménisque et  $\gamma$  la tension superficielle du liquide (notée également  $\sigma_{LV}$ ).

Lorsque l'angle de contact entre le liquide et le solide est inférieur à  $90^\circ$ , c'est-à-dire que le liquide « mouille » les parois du tube, le gaz se condense à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Inversement si l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , le gaz se condense à une pression supérieure à la pression de vapeur saturante.

Cette équation est notamment utilisée dans le modèle Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Mitropoulos, 2008) afin de déterminer la distribution en taille des mésopores.

La présence d'une hystérésis sur les isothermes de sorption (cf. partie B.2.2.5) est liée au phénomène de condensation capillaire et à la présence de mésopores. Cette hystérésis reflète le caractère non réversible de l'adsorption. En effet, la désorption du liquide condensé dans les mésopores ne s'effectuent pas aux mêmes pressions relatives, ce retard de la désorption par rapport à l'adsorption étant dû à la tension superficielle du liquide formé.

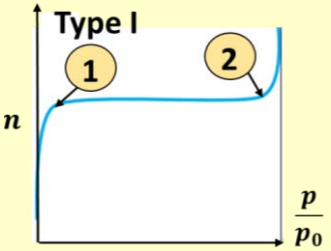
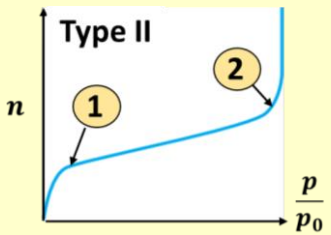
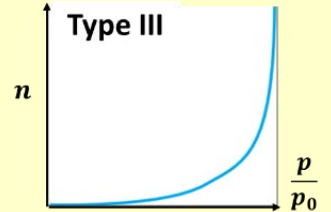
#### B.2.2.5 Isothermes d'adsorption dans le cas des gaz simples

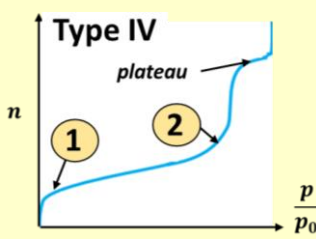
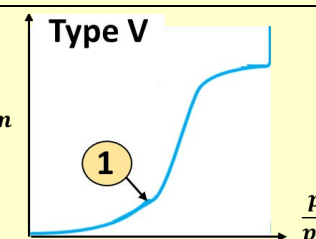
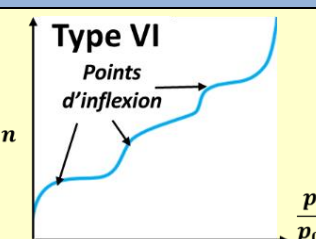
L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant dépend de l'étendue de la surface, de la pression du gaz et de la température (Rouquerol et Luciani, 2003). L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être représenté à l'aide d'isothermes de sorption, d'isobares d'adsorption ainsi que d'isostères d'adsorption. Parmi ces représentations, la plus courante est l'isotherme de sorption qui représente à une température donnée la quantité de molécules sorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la pression relative. Elle est obtenue par mesures manométriques ou gravimétriques à différentes pressions relatives (cf. partie B.2.4), ceci lorsque l'échantillon a atteint l'équilibre avec l'adsorbat en phase gazeuse. Une isotherme de sorption correspond donc pour une température donnée, à un ensemble d'états d'équilibre pour des pressions relatives comprises entre 0 et 1, la pression relative de 1 correspondant à la pression de vapeur saturante.

Une classification d'isothermes types a été proposée en 1940 par Brunauer et al. (Brunauer et al., 1940) qui ont distingué cinq allures principales, auxquelles a été ajoutée une sixième isotherme à marches (Sing, 1985). Ces isothermes reflètent des comportements très généraux d'adsorbants types. Dans l'expérience, on retrouve en réalité des isothermes composites, correspondant à la combinaison de plusieurs isothermes types. Il s'avère alors aisé de prévoir l'allure de l'isotherme obtenue avec un adsorbant connu, mais difficile d'interpréter les données expérimentales obtenues avec un adsorbant dont les caractéristiques sont inconnues (Rouquerol et Luciani, 2003).

Ces allures variables sont dues à la structure complexe de l'adsorbant (non poreux, microporeux, mésoporeux, macroporeux) ainsi qu'à la composition de surface. Une isotherme constitue l'« empreinte » des interactions spécifiques entre le couple adsorbat/adsorbant. L'allure des isothermes est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau, il s'agit d'une donnée expérimentale objective. Pour un adsorbant considéré, il y a autant d'allures d'isothermes possibles que d'adsorbats (ou molécule sonde). Les isothermes types sont relatives à différents mécanismes d'adsorption dont les principaux sont l'adsorption monocouche, l'adsorption multicouche, le remplissage de micropores ou mésopores ainsi que la condensation capillaire (Tableau B.2-3). Pour les adsorbants non poreux, les isothermes les plus rencontrées sont de types II et III tandis qu'en présence de mésopores ce sont les types IV et V.

Tableau B.2-3 : Mécanismes associés aux différentes isothermes types

| Type d'isotherme  | Gamme de pressions relatives   | Interprétation du mécanisme   |
|---|--|---|
| <b>Adsorbants microporeux</b>   |  |   |
|  <p>Adsorbant microporeux</p>              | $\frac{p}{p_0} \rightarrow 0$ : pente quasi verticale                                    | Phénomène de remplissage de micropores  |
|   | Point d'inflexion n° 1   | Fin du <b>remplissage des micropores</b> et début de l'adsorption sur la <b>surface externe de l'adsorbant</b>                  |
|   | Plateau  | Adsorption monomoléculaire <b>jusqu'à la formation d'une monocouche</b>   |
|   | Point d'inflexion n° 2   | Passage de la phase adsorbée à une phase liquide (condensation)   |
| <b>Adsorbants non poreux</b>  |  |   |
|  <p>Forte affinité avec l'adsorbant</p>    | $\frac{p}{p_0} \rightarrow 0$ : isotherme <b>concave</b> à l'axe des pressions relatives | Formation <b>d'une monocouche de molécules</b> avec des interactions adsorbats/adsorbant fortes                                 |
|   | Point d'inflexion n° 1   | <b>Fin de la formation d'une monocouche</b> et début de l'adsorption multimoléculaire   |
|   | Point d'inflexion n° 2 pour $\frac{p}{p_0} \approx 1$                                    | Condensation  |
|  <p>Faible affinité avec l'adsorbant</p> | $\frac{p}{p_0} \rightarrow 0$ : isotherme <b>convexe</b> à l'axe des pressions relatives | Formation <b>d'une monocouche de molécules</b> avec des faibles interactions adsorbats/adsorbant, puis épaissement de la couche |
|   | $\frac{p}{p_0} \rightarrow 1$  | Condensation  |

| Adsorbant mésoporeux  |   |   |
|---|---|---|
|  <p><b>Type IV</b><br/>plateau<br/>1 2<br/><math>n</math><br/><math>\frac{p}{p_0}</math></p> <p>Forte affinité avec l'adsorbat</p> | <p><math>\frac{p}{p_0} \rightarrow 0</math> : isotherme concave à l'axe des pressions relatives</p> <p>Point d'inflexion n°1</p> <p>Point d'inflexion n°2 pour <math>\frac{p}{p_0} &lt; 1</math></p> <p>Plateau</p> | <p>Formation d'une monocouche de molécules avec des interactions adsorbats/adsorbant fortes</p> <p>Fin de la formation d'une monocouche, début de l'adsorption multimoléculaire</p> <p>Début de la condensation capillaire dans les mésopores</p> <p>Fin du remplissage des mésopores</p> |
|  <p><b>Type V</b><br/>1<br/><math>n</math><br/><math>\frac{p}{p_0}</math></p> <p>Faible affinité avec l'adsorbat</p>               | <p><math>\frac{p}{p_0} \rightarrow 0</math> : isotherme convexe à l'axe des pressions relatives</p> <p>Point d'inflexion n°1</p>  | <p>Formation d'une monocouche de molécules avec des faibles interactions adsorbats/adsorbant</p> <p>Début de la condensation capillaire dans les mésopores</p>  |
| Adsorbant de porosité variable avec une des surfaces énergétiquement homogènes  |   |   |
|  <p><b>Type VI</b><br/>Points d'inflexion<br/>1 2<br/><math>n</math><br/><math>\frac{p}{p_0}</math></p>                           | <p>Successions de points d'inflexion et de plateaux</p>   | <p>Formation successive de couches, les unes après les autres</p>   |



Pour l'isotherme de type I, la pente précédant le plateau est d'autant plus faible que la distribution en taille des pores est large. Concernant l'isotherme de type II, la transition entre l'adsorption dite « monocouche » et l'adsorption dite « multicouche » est repérée par le point d'inflexion n°1, qui est utilisé pour déterminer la surface spécifique selon la méthode du point unique (« single point »).

La courbure de l'isotherme aux faibles pressions relatives dépend de l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant : elle est concave dans le cas d'une forte affinité (isothermes II et IV) et convexe dans le cas d'une faible affinité (isothermes III et V).

Les isothermes où l'on remarque un remplissage de mésopores (isothermes IV et V) possèdent également une hystérèse, signe d'une adsorption non réversible et d'une condensation capillaire. Les isothermes de type III et V sont plus rares et possèdent une courbure convexe aux faibles pressions. Cette courbure convexe est due aux faibles interactions adsorbant/adsorbat, ce qui est le cas de la vapeur d'eau avec une surface hydrophobe telle que le carbone.

A l'origine, ces isothermes ont été établies à la suite de travaux effectués avec des gaz simples tels que le diazote ou l'argon, utilisés en tant que molécule sonde pour caractériser la structure poreuse d'un échantillon. Ces gaz simples n'ont pas de moment dipolaire permanent, ils n'ont pas d'interactions spécifiques avec d'éventuels atomes électronégatifs. Ils ne sont pas dépendants de la polarisabilité des molécules présentes à la surface d'un adsorbant et se comportent de manière similaire avec un adsorbant carboné hydrophile comme un charbon activé et oxydé ou avec un adsorbant hydrophobe comme le graphite (Figure B.2-6.i). L'adsorption physique de ce type d'adsorbat sur un matériau complexe s'effectue selon la théorie de formation de couche(s) suivant plusieurs étapes (Figure B.2-6.ii) : l'adsorption localisée et la formation d'une monocouche statistique (a→b), la formation de multicouches (b→c), la condensation capillaire (c→d).

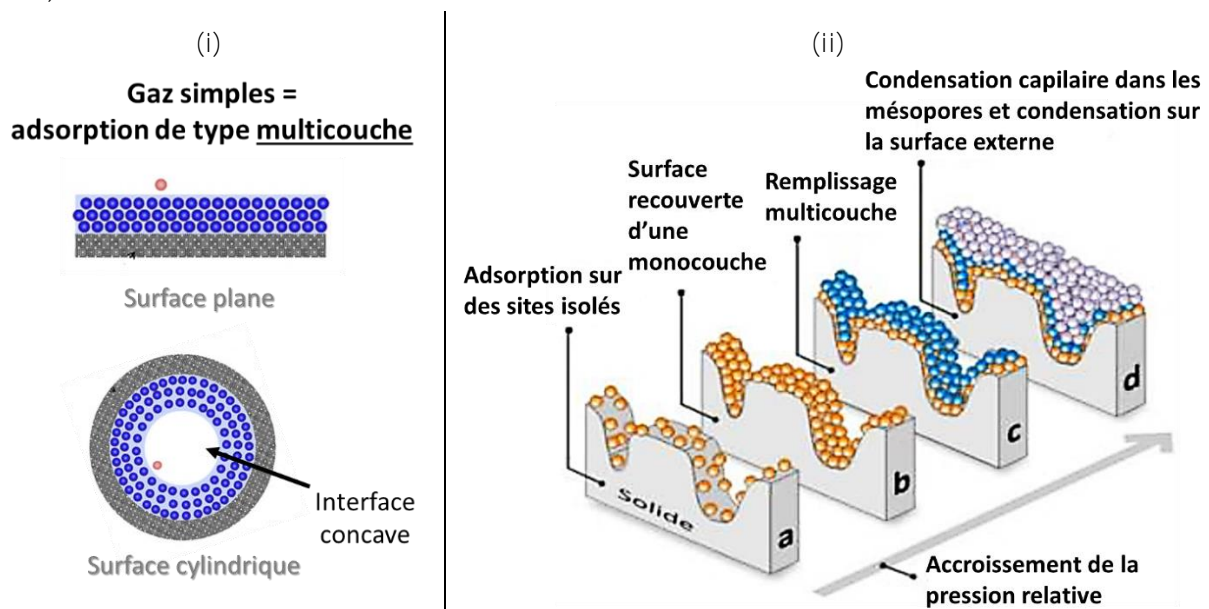


Figure B.2-6 : Schématisation de l'adsorption d'un gaz simple apolaire selon le mécanisme multicouche pour une surface de graphite (i) (Horikawa, Johnathan, Do, Sotowa, & Alc, 2017) ainsi que le remplissage progressif des pores dans le cas d'un adsorbant poreux quelconque (ii)

La condensation capillaire peut-être étudiée au moyen des courbes d'adsorption et de désorption qui peuvent faire apparaître une « boucle » nommée hystérèse (« hysteresis loop »).

Cette dernière est d'autant plus large qu'il y a de liquide condensé dans les pores (épaisseur de la couche de sorbat plus importante). Une classification a été proposée par l'IUPAC à travers quatre types d'hystérésis (Figure B.2-7).

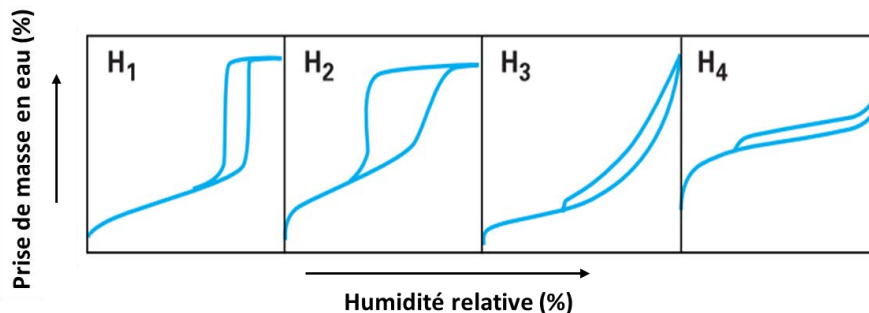


Figure B.2-7 : Classification initialement proposée par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis (Rouquerol et Luciani, 2003)

La boucle d'hystérésis H1 est caractéristique des adsorbants microporeux avec une distribution en taille des micropores très étroites. La boucle H2 est caractéristique des adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. Les boucles H3 et H4 apparaissent sur les isothermes de type II ne présentant pas de palier de saturation. La boucle H3 est observée pour des adsorbants constitués d'un amas d'agrégats de particules de structure parfois non rigide et dont la mésoporosité n'est pas clairement définie ou présentant une très large gamme de taille. Ce type de boucle sera souvent rencontré dans la présente étude. La boucle H4 est caractéristique des adsorbants microporeux ayant des éléments de type feuillets liés entre eux de manière plus ou moins rigide. A cette classification initiale a été ajoutée une cinquième boucle H5, caractéristique de matériaux avec des mésopores ouverts et partiellement fermés (Thommes et al., 2015).

### B.2.3 Mécanisme d'adsorption de l'eau sur les adsorbants carbonés poreux ou non poreux

#### B.2.3.1 Principales différences entre les charbons activés, noirs de carbone et suies

Les différences entre les suies et les noirs de carbone ont déjà été présentées et discutées dans la partie A de ce manuscrit. Pour rappel, ces deux types de carbone ont des structures très similaires, généralement constituées d'agrégats de nanoparticules primaires plus ou moins fusionnées entre elles. La principale différence concerne leurs propriétés de surface : les noirs de carbone étant produits de manière maîtrisée et étant destinés à des applications diverses (peintures, colorants, etc...), leur structure est bien définie et possède peu d'impuretés. A titre d'exemple, les noirs de carbone thermique (« thermal black ») sont constitués de nanoparticules sphériques isolées et ont en général une très faible teneur en oxygène tandis que les noirs de carbone comme le Sphéron (« channel black ») sont composés d'agrégat de nanoparticules primaires partiellement fusionnées et ont une teneur en oxygène plus élevée (Parkyns et Sing, 1967). Les suies d'incendie possèdent au contraire différents éléments et impuretés autres que l'oxygène, issus des matériaux d'origine ayant subis la combustion, et la taille de leurs particules primaires est très variable. Pour les noirs de carbone, la microstructure est partiellement graphitique avec la présence de défauts de surface. Un traitement thermique poussé permet l'élimination des impuretés ainsi qu'une graphitisation, c'est-à-dire à un réarrangement des plans graphitiques disposés initialement de manière concentrique (Figure B.2-8).

A la différence des noirs de carbone, les charbons activés sont constitués d'une matrice carbonée où les plans graphitiques de faibles tailles (appelés également « unités structurales de base ») sont arrangés de manière aléatoire, caractéristique d'un carbone amorphe (Figure B.2-9). Par ailleurs, le procédé d'activation chimique et/ou physique des charbons conduit à l'élargissement des nombreuses fissures et défauts de surface formés au préalable lors de la pyrolyse. Ceci permet d'augmenter fortement la porosité du charbon activé et d'obtenir une structure poreuse définie lorsque les conditions d'activation sont maîtrisées.

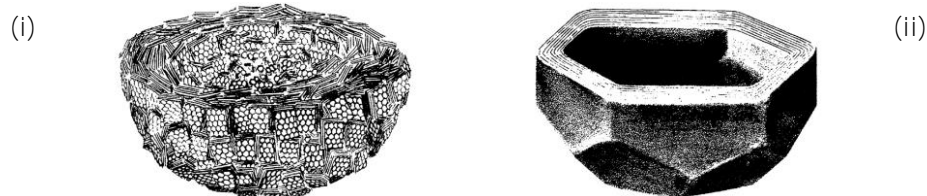


Figure B.2-8 : (i) Schématisations d'une particule de noir de carbone d'origine (i) et graphitisé après un traitement thermique poussé (ii) (Heidenreich, Hess, & Ban, 1968)

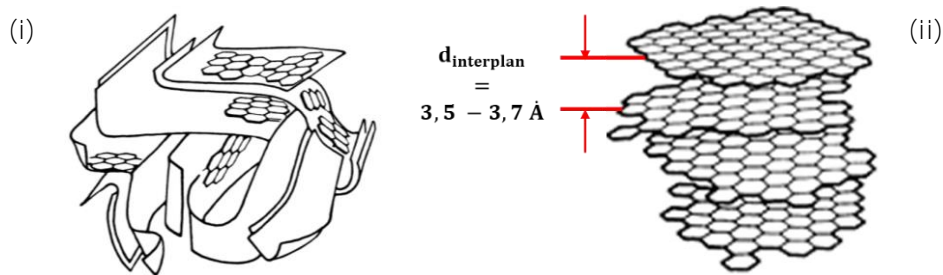


Figure B.2-9 : (i) Schématisations d'une portion d'un charbon activé (i) et plusieurs unités structurales de base constituant la matière carbonée (ii) (Stoeckli, 1990)

### B.2.3.2 Particularités du système {eau+adsorbant carbonés}

Pour les carbones hydrophobes, la théorie selon laquelle l'adsorbat « mouille » la surface et où l'interaction adsorbant-adsorbat est prépondérante à celle d'adsorbat-adsorbat, ne s'applique pas dans le cas de l'eau qui est un fluide associatif. Au lieu de former des couches successives et uniformes à la surface de l'adsorbant comme c'est le cas pour les molécules sondes apolaires, les molécules d'eau s'associent à des molécules polaires et à des atomes donneurs d'électrons via des liaisons hydrogènes. Elles s'associent également entre elles via des liaisons hydrogène pour former des amas de molécules d'eau. A ce jour, ce mécanisme de formation d'amas sur des sites privilégiés est largement accepté et a été récemment mis en évidence dans les travaux de Horikawa et al. (Horikawa et al., 2017) par la proposition d'un schéma du mécanisme (Figure B.2-10. i).

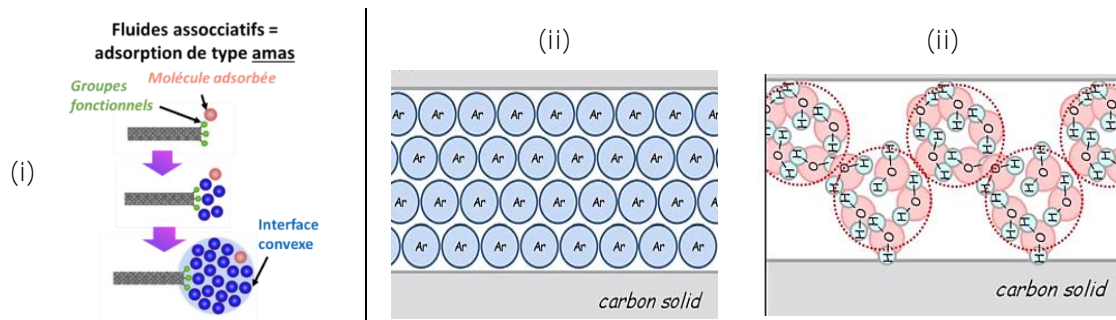


Figure B.2-10 : (i) Schématisation des mécanismes de formation d'amas de molécules associatives sur une portion de graphite (Horikawa et al., 2017), représentation du remplissage de pores par une molécule apolaire comme l'argon (ii) et par la molécule d'eau (iii) (Horikawa et al., 2011)

Par ailleurs, dans le cas d'une structure microporeuse, le remplissage des pores est plus complexe : les molécules s'associent entre elles pour former des amas jusqu'à obtenir une énergie suffisante pour s'introduire dans les micropores. L'arrangement des amas ne permet pas de remplir de manière complète les micropores et les molécules ne s'organisent pas généralement selon un empilement conventionnel comme c'est le cas des gaz rares. Cette configuration particulière de l'eau dans les micropores a été initialement mise en évidence par Carrott et al. (Carrott et al., 1991).

De ce fait, les mécanismes fondamentaux décrits précédemment ne sont pas toujours valables pour la sorption de l'eau sur les adsorbants carbonés. Ils sont néanmoins essentiels à la formalisation des modèles plus élaborés et développés pour la sorption de l'eau. La revue de Furmaniak et al. (Furmaniak, Gauden, Terzyk, & Rychlicki, 2008) fait l'état de l'art de l'ensemble des modèles empiriques, semi-empiriques et théoriques établis pour des adsorbants carbonés majoritairement hydrophobes, poreux ou non poreux. Ces modèles reposent sur des considérations cinétiques et thermodynamiques. Certains emploient les équations fondamentales de Henry et de Langmuir pour rendre compte de l'adsorption privilégiée sur des sites hydrophiles. Afin de différencier ces sites, des versions plus abouties ont été établies où l'équation de Langmuir a été appliquée sur les différents types de sites. D'autres permettent de décrire le phénomène de remplissage des pores lorsque l'adsorbant carboné est poreux.

Parmi ces modèles, qui ne seront pas tous détaillés ici, certains représentent bien les isothermes de type V rencontrés très souvent dans cette étude et s'avèrent ainsi relativement pertinents dans le cas de l'adsorption de l'eau sur des suies.

### B.2.3.3 Dubinin-Serpinsky

Le modèle phénoménologique proposé par Dubinin et Serpinsky (Dubinin & Serpinsky, 1981) permet de décrire l'adsorption primaire de molécules sur des sites énergétiques privilégiés, agissant comme des centres primaires d'adsorption, et l'adsorption secondaire sur des sites déjà occupés par l'adsorbant, agissant alors comme des sites secondaires. Ce modèle et les différentes versions développées par la suite décrivent de manière satisfaisante les isothermes de type V d'adsorption de l'eau sur des surfaces globalement hydrophobiques dans la gamme de pressions relatives allant de 0,4 à 0,8. La théorie générale consiste donc à considérer différemment les molécules d'eau directement adsorbées au niveau des sites primaires d'adsorption et les molécules d'eau adsorbées au niveau des sites secondaires.

La première version du modèle de Dubinin-Serpinsky décrit bien l'adsorption sur des adsorbants carbonés très hydrophobiques et non-poreux (Dubinin et al., 1955) :

$$a = c(a_0 + a)hk \quad \text{équation B.2-14}$$

- avec :
- $a_0$  : la concentration en sites primaires hydrophiles d'adsorption,
  - $h = p/p_s$  ( $p$  la pression d'équilibre et  $p_s$  la pression de vapeur saturante) la pression relative,
  - $c$  : la constante cinétique d'adsorption,
  - $k$  : le paramètre représentant la perte des sites secondaires d'adsorption au fur et à mesure de l'adsorption due à la gêne stérique occasionnée par l'arrangement des molécules d'adsorbats au niveau des sites primaires. Cette constante affecte la capacité maximale d'adsorption.

Les autres versions ont été établies en multipliant le terme de base  $c(a_0 + a)h$  par un facteur empirique  $F(a, h)_{dec}$  (Tableau B.2-4) de la manière suivante :

$$a = c(a_0 + a)hF(a, h)_{dec} \quad \text{équation B.2-15}$$

Ce facteur permet de mieux prendre en compte la diminution du nombre de sites d'adsorption au cours de l'adsorption due à la gêne stérique occasionnée par les amas de molécules d'eau et par l'éventuelle proximité entre les sites d'adsorption. Barton a également proposé des versions modifiées de l'équation de Dubinin-Serpinski (Barton et al., 1992).

Les équations proposées par Dubinin & Serpinski et Barton ne décrivent pas les valeurs expérimentales aux faibles pressions relatives pour les isothermes de type V et ne décrivent pas non plus les isothermes de type II généralement rencontrées pour l'adsorption de l'eau sur les surfaces carbonées hydrophiles.

Tableau B.2-4 : Inventaire des modèles dérivés du modèle DS selon le facteur empirique  $F(a, h)_{dec}$

| Equation                                 | Références                  | $F(a, h)_{dec}$               |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
| DS1 (1 <sup>ère</sup> version améliorée) | Dubinin et al. (1955)       | $k$                           |
| DS2 (2 <sup>ème</sup> version)           | Dubinin et Serpinsky (1981) | $(1 - ka)$                    |
| B1                                       | Barton et al. (1991)        | $(1 - ka^2)$                  |
| GB1                                      |                             | $(1 - ka^n)$                  |
| B2                                       | Barton et al. (1992)        | $(1 - \exp[-k^2(a - a_c)^2])$ |

#### B.2.3.4 D'Arcy et Watt

L'équation de D'Arcy et Watt a été établie à l'origine pour des adsorbants hydrophiles non carbonés (D'Arcy & Watt, 1970) et s'est avérée être bien adaptée pour décrire l'adsorption de l'eau sur des surfaces oxydées (Furmaniak et al., 2008). Elle est basée sur la considération de deux mécanismes d'adsorption ayant lieu aux faibles pressions relatives ainsi que sur un troisième mécanisme représenté par l'équation de Dubinin et Serpinski s'effectuant aux pressions relatives plus élevées :

- Adsorption sur les sites primaires fortement énergétiques (groupes hydrophiles) représentée par l'isotherme de Langmuir.
- Adsorption dans une moindre mesure sur des sites primaires faiblement énergétiques (localisés autre part sur la surface) représentée par l'équation de Henry.

- Adsorption sur des sites secondaires selon le mécanisme de **formation d'amas de molécules d'eau** pouvant commencer avant que tous les sites primaires soient occupés et représentée par l'équation de Dubinin Serpinski.

La première version considère un seul type de sites secondaires d'adsorption :

$$a = \frac{a_{mL}K_L h}{\frac{1}{p_s} + K_L h} + K_H h + \frac{a_0 c h}{1 - c h} \quad \text{équation B.2-16}$$

avec  $a_{mL}$  la concentration totale de sites de type Langmuir,  $K_L$  et  $K_H$  sont les constantes de Langmuir et de Henry respectivement.

La forme simplifiée de cette équation correspond à la somme d'un terme Langmuir (adsorption sur sites primaires) et d'un terme DS1 (adsorption sur sites secondaires disponibles pour les molécules) :

$$a = a_{prim} + a_{sec} = \frac{a_{mL}K_L h}{\frac{1}{p_s} + K_L h} + \frac{a_0 c h}{1 - c h} \quad \text{équation B.2-17}$$

Ce modèle considère que les différents mécanismes **mis en jeu s'effectuent** de manière indépendante, **alors qu'en réalité** ils sont interdépendants. Afin de relier les sites secondaires et les sites primaires disponibles pour l'adsorption, D'Arcy et Watt ont affiné ce modèle (équation B.2-17) et introduit le terme  $w$  qui permet de rendre compte du fait que les sites primaires ne deviennent **pas systématiquement des sites secondaires d'adsorption**. En effet, des effets stériques peuvent parfois empêcher la formation d'amas et **seule une fraction des sites primaires d'adsorption se** transforment en sites secondaires. **Ils ont ainsi appliqué l'équation de Dubinin et Serpinski aux sites secondaires**, dont la concentration initiale est liée à une certaine fraction en sites primaires :

$$a_{sec} = c(a_{0,sec} + a_{sec})h = c(wa_{prim} + a_{sec})h \quad \text{équation B.2-18}$$

avec  $a_{0,sec}$  la concentration totale en sites secondaires d'adsorption et  $w$  la fraction de sites primaires impliqués dans l'étape de l'adsorption secondaire.

Le paramètre  $w$  est généralement inférieur à 1 mais **dans le cas d'adsorbants carbonés hydrophiles** avec des sites énergétiques forts, ce paramètre peut être supérieur à 1 voire proche de 3 (Furmaniak et al., 2008). Dans ce dernier cas, **il ne s'agit pas d'une accessibilité plus importante** au niveau des sites primaires mais plutôt **de l'énergie de ces sites** favorisant fortement l'adsorption **avec l'augmentation de l'humidité**, comme ceci peut être le cas pour des particules hygroscopiques.

La forme généralisée de l'équation de D'Arcy et Watt correspond à une équation hybride prenant en compte l'interdépendance des processus d'adsorption sur les sites primaires et secondaires :

$$a = \frac{a_{mL}K_L h (1 - c(1 - w)h)}{\frac{1}{p_s} + K_L h} + \frac{a_0 c h}{1 - c h} \quad \text{équation B.2-19}$$

### B.2.3.5 Do et Do

Le modèle de Do et Do (Do & Do, 2000) décrit de manière satisfaisante les différents types **d'isothermes expérimentales de l'adsorption de l'eau sur les composés carbonés**. Il prend en compte les effets de la porosité et de la présence de groupes fonctionnels présents par exemple au

niveau des bords des plans graphitiques (unité structurale de base des adsorbants carbonés). Le mécanisme proposé **s'effectue en trois étapes** et est basé sur des considérations cinétiques :

- Aux humidités relatives inférieures à 0,2 : **l'adsorption s'effectue sur des sites** fortement énergétiques (sites primaires) et est assimilée à une chimisorption.
- Aux humidités relatives allant de 0,3 à 0,8 : la concentration des molécules adsorbées au niveau des molécules fortement liées aux sites primaires augmente *via* la formation de liaisons hydrogène, conduisant à la formation de conglomerats dont le nombre de molécules **d'eau** ne dépasse pas 5.
- Aux humidités supérieures à 0,8 : les conglomerats comportent plus de 5 molécules **d'eau et acquièrent une énergie suffisante pour pouvoir** se détacher du site primaire initial (désorption du pentamère) et remplir les micropores et/ou les mésopores.

L'**équation d'origine** de Do et Do (équation B.2-20) a été établie pour des adsorbants microporeux et une version plus récente prend également en compte la mésoporosité des adsorbants.

$$a = a_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^N n h^m}{1 + K_f \sum_{n=1}^N h^m} + a_{\mu s} \frac{K_{\mu} h^m}{1 + K_{\mu} h^m} \quad \text{équation B.2-20}$$

avec  $N$  est le nombre maximal de molécules d'eau adsorbées sur les sites primaires d'adsorption ( $N \geq m + 1$ ),  $a_0$  est la concentration maximale des groupes fonctionnels de surface,  $a_{\mu s}$  la concentration dans les micropores à la saturation,  $K_f$  la constante d'équilibre de chimisorption et  $K_{\mu}$  est la constante d'équilibre de remplissage des micropores.

#### B.2.3.6 Isothermes et hystérèses de sorption d'eau sur des adsorbants carbonés

La quantité d'eau adsorbée à l'équilibre pour le système vapeur d'eau-adsorbant est caractérisée par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. La quantité adsorbée dépend de l'activité de l'eau, de la température ainsi que d'éventuels autres facteurs. La relation entre ces constantes peut être explicitée au moyen du modèle suivant :

$$n = f(a_{H_2O}, T) \quad \text{équation B.2-21}$$

avec  $a_{H_2O}$  l'activité de l'eau (-),  $T$  la température (K),  $n$  la quantité adsorbée d'eau par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mol}_{H_2O} \cdot \text{kg}_{\text{adsorbant}}^{-1}$ ) et  $f$  la fonction implicite représentant la relation entre ces différents paramètres.

En toute rigueur, l'isotherme est représentée en fonction de l'activité du constituant considéré. Cette grandeur couramment utilisée en thermodynamique permet de représenter de manière générale tout constituant dans toutes les conditions de température et pression, **qu'il soit solvato** dans un liquide ou bien **faisant partie d'un mélange gazeux**. Dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface des suies l'activité correspond à :

$$a_{\text{eau}}(T) = \frac{P_{H_2O}}{P^0(T)} \gamma_{H_2O} \quad \text{équation B.2-22}$$

avec  $\gamma_{H_2O}$  le coefficient de fugacité (compris entre zéro exclu et l'unité) correspondant à l'écart à l'idéalité dans le cas de conditions extrêmes de température et de pression.

La pression relative de l'eau  $\frac{P_{H_2O}}{P^0(T)}$  correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur  $P_{H_2O}$  calculée généralement à partir de la loi des gaz parfaits et  $P^0(T)$  correspondant à la pression

standard de référence généralement égale à la **pression de vapeur saturante de l'eau**. A température ambiante et à une pression normale de 1 atmosphère, le coefficient de fugacité peut être considéré égal à un. **L'activité est alors assimilée à l'humidité relative** qui par définition correspond au rapport de la **pression partielle de la vapeur d'eau** et de la **pression de vapeur saturante de l'eau à la température considérée** :

$$HR = \frac{P_{H_2O,vap}}{P_{H_2O,sat}(T)} \times 100 \quad \text{équation B.2-23}$$

D'autres notions d'humidité existent, comme l'humidité absolue et l'humidité spécifique, mais elles ne seront pas utilisées dans cette étude. Dans la **présente étude**, l'humidité est comprise entre 0% et 100%, et souvent limitée à **95% d'humidité** car le **temps de mise à l'équilibre aux humidités élevées est long** et l'analyse de la partie relative à la condensation capillaire n'est pas l'objectif principal de l'étude.

Dans la littérature, l'eau adsorbée est exprimée en termes de quantité de matière (moles), de masse (g) ou de volume ( $m^3$ ) **par unité de masse (g) ou de surface ( $m^2$ ) d'adsorbant sec**. Par la suite, les isothermes seront majoritairement représentées en termes de prise de masse en eau, c'est-à-dire en pourcentage de masse d'eau adsorbée par unité de masse d'adsorbant sec :

$$\frac{m_{\text{échantillon}}(HR) - m_{\text{référence}}}{m_{\text{référence}}} = \frac{m_{H_2O,adsorbée}(HR)}{m_{\text{référence}}} \quad \text{équation B.2-24}$$

avec  $m_{\text{référence}}$  la masse de référence correspondant à la masse de l'échantillon à la fin de l'étape de dégazage et  $m_{H_2O,adsorbée}$  la masse d'eau adsorbée à l'humidité relative considérée (HR).

Par ailleurs, les isothermes d'adsorption d'eau sont parfois représentées en quantité de **matière adsorbée par unité de surface d'adsorbant**. Cette représentation permet de **s'affranchir de l'effet géométrique de la surface spécifique de l'adsorbant déterminée selon la méthode BET** et également **d'exprimer la quantité adsorbée en termes de couches de molécules d'eau** (« monolayer », cf. équation B.2-25). Bien que le **mécanisme d'adsorption de l'eau sur les suies** ne soit pas parfaitement connu, **cette approche a l'avantage de dissocier l'influence de la surface développée par les échantillons de celle de leur chimie de surface**.

$$ML = \frac{(a(mmol.g^{-1}) \times 10^{-3}) \times N_A(mol^{-1})}{\frac{S_{BET}(m^2.g^{-1})}{\sigma_{H_2O}(m^2)}} \quad \text{équation B.2-25}$$

avec  $\sigma_{H_2O}(m^2)$  la surface occupée par une molécule d'eau,  $S_{BET}(m^2.g^{-1})$  la surface spécifique,  $a(mmol.g^{-1})$  la quantité d'eau adsorbée et  $N_A(mol^{-1})$  le nombre d'Avogadro.

L'estimation de la surface occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un solide recouvert par une monocouche de molécules peut se faire par l'utilisation de la relation suivante :

$$\sigma_m = f \left( \frac{M}{\rho_l N_A} \right)^{2/3} \quad \text{équation B.2-26}$$

avec  $f$  le facteur qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la monocouche (égal à **1,091** dans le cas d'un arrangement hexagonal compact),  $M$  la masse molaire de la molécule considérée,  $\rho_l$  la masse volumique de l'adsorbant à l'état liquide et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Pour l'eau, la surface considérée est généralement **0,105  $nm^2$** .

L'équation B.2-26 repose de plus sur un nombre conséquent d'hypothèses. D'une part, la surface occupée par une molécule d'eau souvent considérée égale à **0,105  $nm^2$**  dans la littérature peut en réalité, selon l'arrangement spatiale de la molécule d'eau, prendre d'autres valeurs



(McClellan & Harnsberger, 1967). D'autre part, le mécanisme d'adsorption considéré pour le calcul du nombre de couche d'eau consiste en une formation monocouche. Bien que la matière constituant les suies ne soit pas poreuse par leur surface spécifique allant de 50 à 100  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce mécanisme s'est avéré au cours des différentes études sur la sorption de l'eau peu pertinent. En effet, pour les adsorbants carbonés non poreux et hydrophobes possédant des sites hydrophiles à leur surface, les molécules d'eau sont susceptibles de former des amas et non une ou plusieurs couches uniformes.

Comme il a été mentionné, l'isotherme est spécifique du couple adsorbant/adsorbat. La classification proposée par l'IUPAC est très générale et d'autres classifications ont été proposées par la suite pour le cas de l'adsorption de l'eau sur des composés carbonés (Figure B.2-11).

Popovicheva et al. (2008) ont proposé une classification selon le nombre de couches d'eau homogènes formées à la surface de différentes particules carbonées développant une certaine surface mesurée selon la méthode BET. Ils ont notamment distingué les particules hygroscopiques des particules non-hygroscopiques, ces dernières pouvant être soit hydrophiles soit hydrophobes. La formation d'un film d'eau apparaît à partir d'une humidité de 25% pour les particules hygroscopiques, à partir de 70% pour les particules non-hygroscopiques et hydrophiles tandis que pour les particules hydrophobes la formation d'un film d'eau n'a pas lieu (Figure B.2-11.i). L'éventuelle présence d'un film d'eau repose sur le calcul théorique du nombre de couche(s) d'eau ; elle est indiquée pour des particules avec un diamètre de 5 et 125 nm.

Carrott (1992) a proposé une classification des isothermes types rencontrés pour l'adsorption de l'eau sur des composés carbonés non poreux avec des propriétés de surfaces variables selon la polarité. Les isothermes sont de type V pour les adsorbants avec des polarités modérée et élevée et de type III pour des adsorbants peu polaires avec une localisation variable des fonctions polaires, celle au niveau des défauts de surface étant plus favorable à l'adsorption (Figure B.2-11.ii).

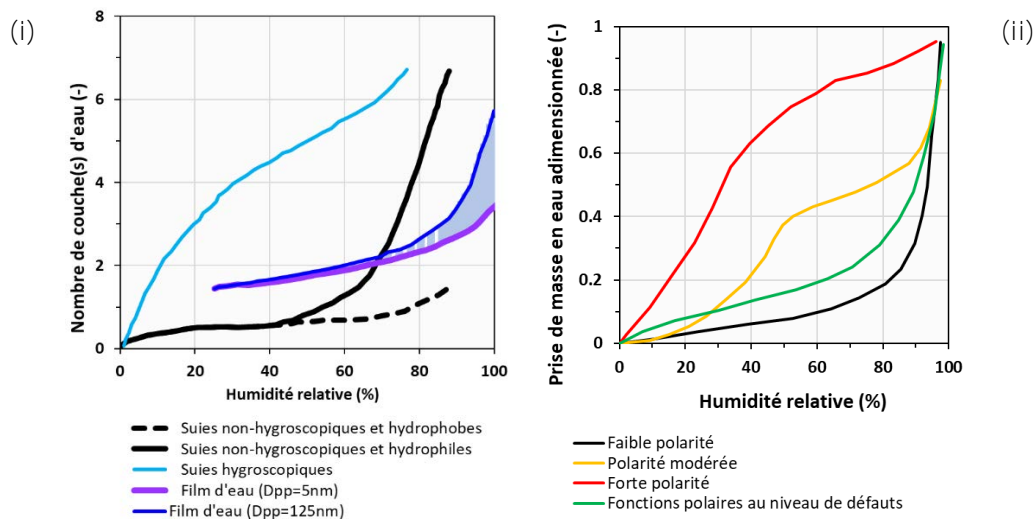


Figure B.2-11 : Classification des isothermes d'adsorption de l'eau proposée par Popovicheva et al. (2008) pour des particules hydrophobes, hydrophiles et hygroscopiques ou non de tailles allant de 5 à 125 nm / (ii) classification proposée pour des composés carbonés non poreux avec différentes polarités (Carrott, 1992)

Enfin, Liu et al. (2017) ont proposé une classification des isothermes d'adsorption d'eau observées le plus souvent pour les composés carbonés poreux et non poreux avec des taux d'oxydation variables (Figure B.2-12).

Il est intéressant de noter que pour les adsorbants carbonés dont la distribution en taille des pores est bimodale, l'isotherme de sorption présente les deux étapes relatives au remplissage des

micropores et des mésopores. La porosité pourrait donc avoir un effet **pour notre étude, d'autant plus dans le cas d'un gâteau de suies formé à la surface de filtres THE où la porosité sera de plus de 95%**. Dans le cas d'analyses avec des échantillons compressés, il convient alors de s'interroger sur l'effet de la porosité sur le phénomène de sorption étudié.

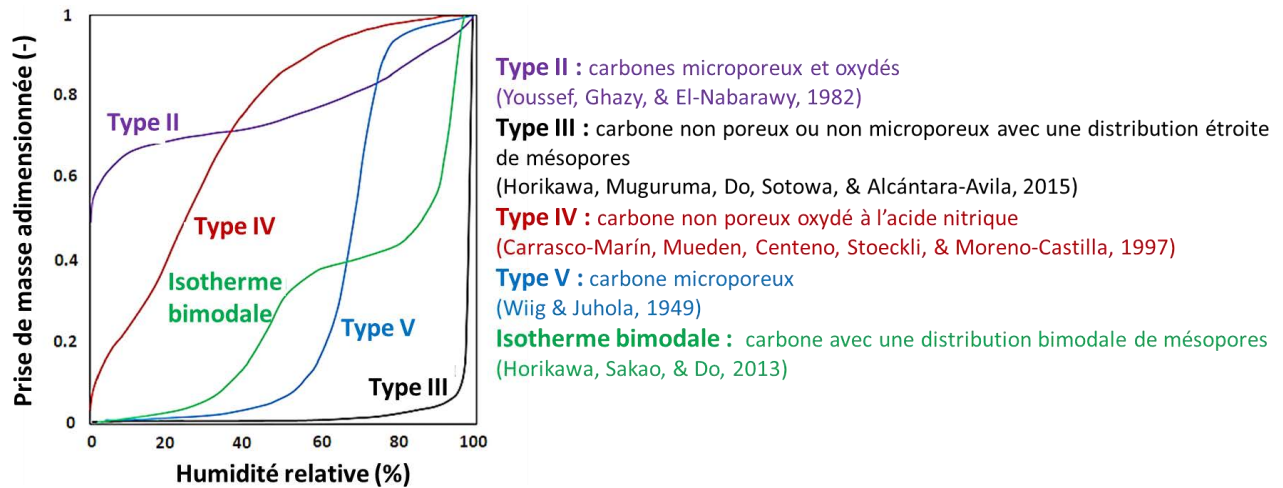


Figure B.2-12 : Classification générale des isothermes d'eau sur les adsorbants carbonés (Liu et al., 2017)

Le phénomène d'hystérésis a été beaucoup étudié dans les travaux de Horikawa et al. (2017), ceci à l'aide des différentes courbes de désorption débutant à différentes pressions relatives (« *desorption scanning curve analysis* »). Ces derniers ont proposé une isotherme et les boucles d'hystérésis caractéristiques de l'adsorption de l'eau sur un échantillon carboné de distribution bimodale en taille de pores. Les étapes I, II, III et IV (Figure B.2-13) présentent respectivement le mécanisme d'adsorption au niveau des sites primaires d'adsorption, l'accroissement et la coalescence des amas de molécules d'eau au niveau de ces sites, le remplissage des micropores et le remplissage des mésopores.

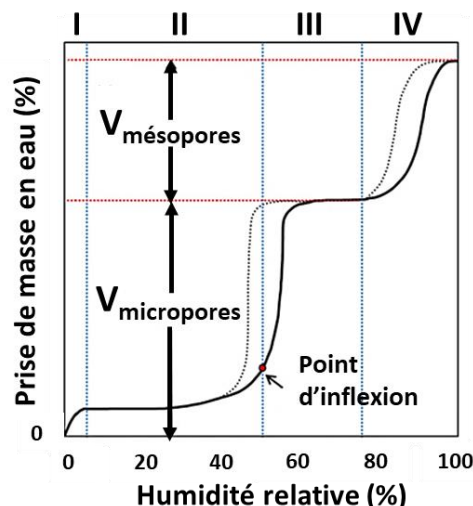


Figure B.2-13 : Boucles d'hystérésis caractéristiques de l'adsorption de l'eau sur un échantillon carboné poreux ayant une distribution bimodale (Liu et al., 2017)

L'hystérésis peut être dissociée en deux zones correspondant à la condensation capillaire dans les mésopores aux pressions relatives allant de 0,8 à 1 et au remplissage des micropores aux

pressions relatives allant de 0,4 et 0,6. Ces étapes de remplissage de pores sont également repérées par les points d'inflexion.

L'éventuelle liaison entre ces deux boucles d'hystérésis et leur largeur dépendent principalement de la distribution en taille et de la forme des pores. Une distribution étroite en taille des pores mène à une largeur importante et une orientation plutôt verticale de la boucle d'hystérésis tandis qu'une distribution non définie ou très large de pores mène à une boucle d'hystérésis étroite et orientée davantage horizontalement.

### B.2.3.7 Etat des connaissances sur les mécanismes physico-chimiques d'adsorption de molécules d'eau sur des adsorbats carbonés

#### B.2.3.7.1 Adsorbants carbonés non poreux (ou mésoporeux) et hydrophobes avec des sites hydrophiles

Dans le cas de l'adsorption sur un composé carboné non poreux, le mécanisme principal consiste en une formation d'amas de molécules d'eau au niveau de sites primaires d'adsorption. Selon la distance séparant ces sites, les amas de molécules peuvent coalescer entre eux et former des microgouttelettes. La présence de microgouttelettes a pu être observée pour des microbilles hydrophobe de verre (Lazghab et al., 2005). Plus récemment, Horikawa et al (2017) ont proposé un mécanisme mettant en évidence la possibilité, pour une surface majoritairement hydrophobe, à former des amas de plus grande taille par coalescence (Figure B.2-14).

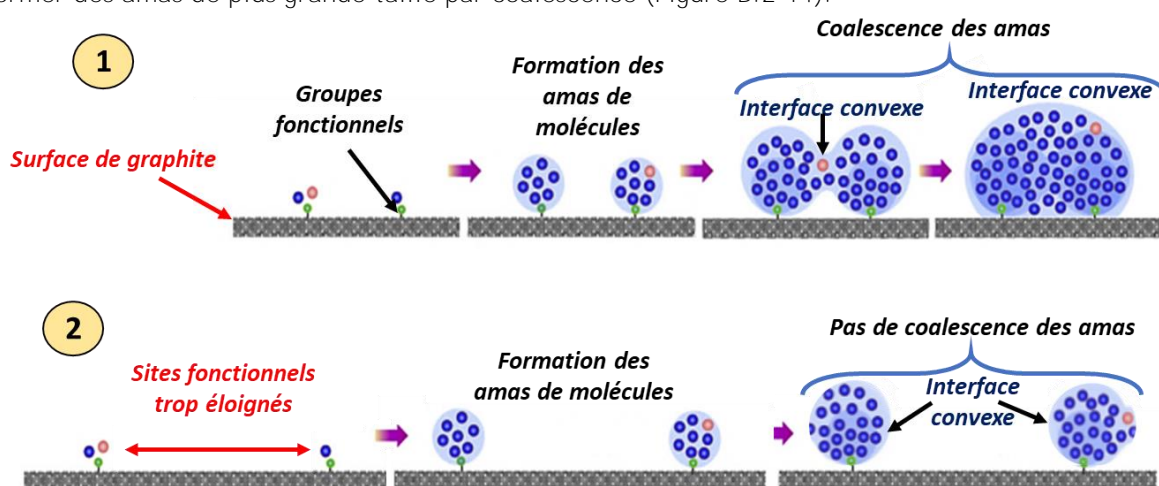


Figure B.2-14 : Mécanisme de formation d'amas de molécules d'eau au niveau des sites primaires d'adsorption sur une surface de graphite d'après Horikawa et al. (2017)

Selon la densité des sites d'adsorption et donc la distance moyenne séparant ces sites, les amas de molécules peuvent ou non coalescer entre eux. D'après Vartapetyan et Voloshchuk (2007), dans le cas d'adsorbants carbonés non poreux, si la distance séparant deux sites primaires voisins est supérieure à 3 nm, le mécanisme principal est la formation d'amas. Si cette distance est inférieure à 3 nm les amas peuvent former par coalescence un film d'eau et le mécanisme s'approche davantage de la formation multicouche.

Dans le cas des suies de structure turbostratique où les plans graphitiques sont arrangés de manière concentrique, les molécules d'eau sont susceptibles de s'adsorber préférentiellement au niveau des bords des plans graphitiques. Ces derniers, formant les défauts de surface, représentent des sites localisés où sont formées des fonctions faisant intervenir des hétéroatomes et différents éléments autres que le carbone (Figure B.2-15).

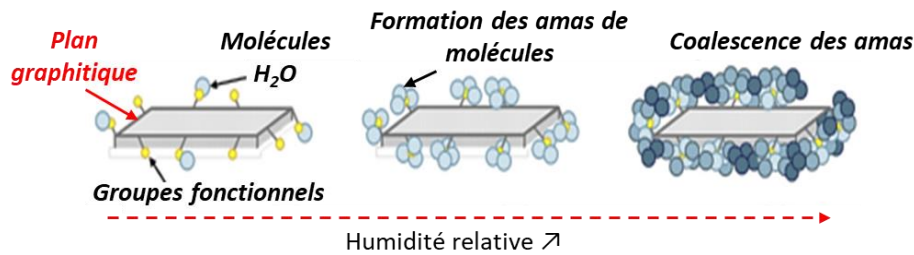


Figure B.2-15 : Illustration du mécanisme d'adsorption de l'eau au niveau des bords d'un plan graphitique (L. Liu et al., 2017)

### B.2.3.7.2 *Adsorbants carbonés non poreux (ou macroporeux) hydrophiles*

Pour des surfaces carbonées très hydrophiles, la concentration des sites est importante et la formation d'un film est plus probable que la formation d'amas. Il se produit en effet un phénomène de gênes stériques qui empêche la formation complète d'amas de molécules d'eau au profit d'une adsorption de type multicouche (Figure B.2-16). Les interactions entre les molécules d'eau et les sites énergétiques sont prédominantes comparées aux interactions entre les molécules d'eau à l'origine de la formation d'amas (Picaud et al., 2008).

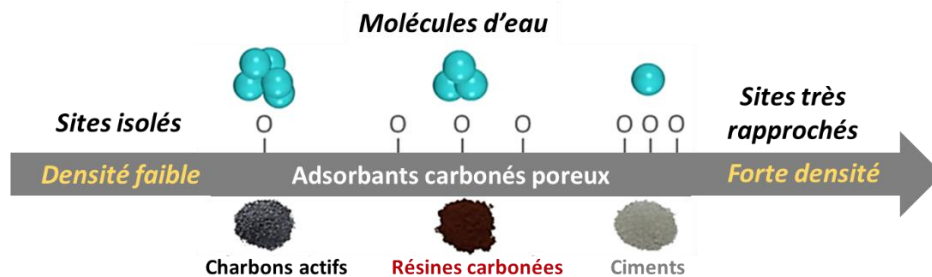


Figure B.2-16 : Schématisation proposée pour le mécanisme d'adsorption d'eau sur différents types d'adsorbants carbonés ayant une densité variable des sites primaires d'adsorption (Velasco et al., 2016a)

Cet effet de densité de sites d'adsorption a également été étudié par Vartapetyan et Voloshchuk (Vartapetyan et Voloshchuk, 2007). Ils ont proposé deux cas de répartition des sites primaires d'adsorption sur des surfaces d'adsorbants carbonés non poreux. Ces sites correspondent à l'ensemble des groupes fonctionnels surfaciques acides. Lorsque la distance entre les sites est faible, l'adsorption semble s'effectuer davantage de manière horizontale selon des couches plutôt que de manière verticale par des amas.

Dans certains cas, la présence du film d'eau condensé pourrait conduire à la solvatisation d'impuretés et de molécules polaires déjà présentes à la surface des suies. Ce type de mécanisme s'approcherait donc du comportement hygroscopique (Gysel et al., 2003).

### B.2.3.7.3 *Adsorbants carbonés poreux et hydrophobe avec des sites hydrophiles*

Une particule dite poreuse peut présenter différents types de pores fermés, ouverts, intercommunicants ou borgnes (Rouquerol et Luciani, 2003). Si l'on considère uniquement la matière constituante de l'adsorbant et non la porosité du lit appelée porosité « intergranulaire », ces pores sont dits « intragranulaires » car ils sont localisés au sein même de la particule. D'après la classification de l'IUPAC, on distingue trois catégories de pores selon leur largeur (Figure B.2-17.i). La catégorie des micropores est divisée en deux sous-catégories déterminées selon la possibilité d'une molécule sonde (typiquement le diazote) de diamètre  $d$  à s'introduire dans le micropore

d'ouverture  $w$  (Figure B.2-17.ii). Cependant, cette classification des micropores est arbitraire et bien qu'elle soit valable dans le cas des gaz rares comme dans le cas de la classification des isothermes types, elle ne s'applique pas systématiquement à tous les adsorbats plus complexes comme la molécule d'eau.

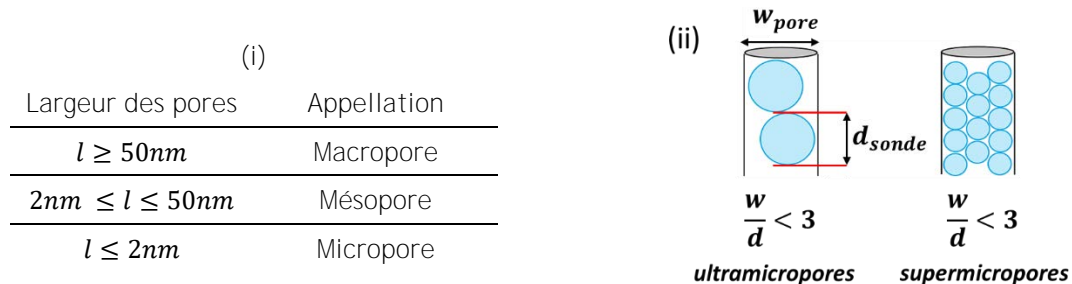


Figure B.2-17 : Classification des catégories de pores d'après l'IUPAC (i) et représentation des deux sous-catégories de micropores (ii)

Dans le cas d'adsorbants poreux hydrophobes, l'effet de la structure poreuse s'ajoute aux effets de la présence des sites primaires d'adsorption décrits précédemment. Les amas de molécules peuvent coalescer sur une même surface mais également par pont capillaire au niveau de la surface interne d'un pore. Selon la largeur du pore, la coalescence des amas de molécules ne s'effectue pas aux mêmes pressions relatives. Liu et al. (Liu et al., 2017) ont proposé les différentes étapes composant le mécanisme de remplissage des pores par l'eau (Figure B.2-18).

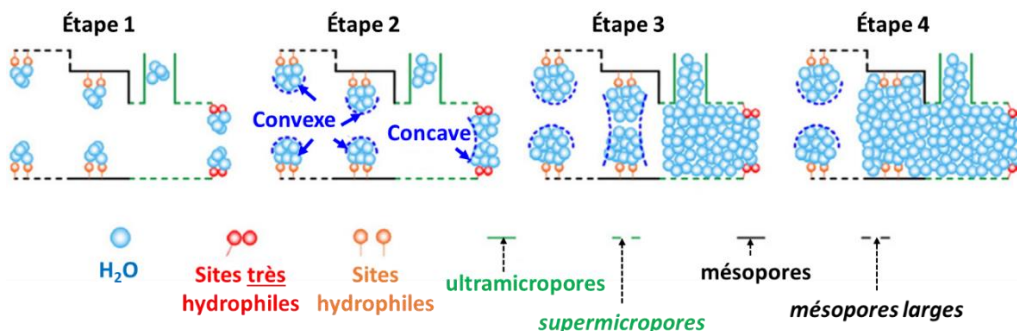


Figure B.2-18 : Schématisation des différentes étapes du mécanisme d'adsorption de l'eau dans les pores de différentes largeurs (Liu et al., 2017)

Dans le cas d'un adsorbant carboné poreux ayant une densité importante de sites primaires d'adsorption, les amas de molécules peuvent former tout d'abord un film d'eau sur toute la surface interne d'un pore puis conduire à l'épaississement de ce film avant de former un ménisque et de remplir le pore. Dans ce cas le ménisque est concave à la surface ce qui est caractéristique d'un adsorbant hydrophile (Figure B.2-19).

Dans les travaux de Popovicheva et al. (2008), une hystérésis apparaît pour des suies après plusieurs cycles de sorption d'eau précédés systématiquement d'un préchauffage à 200°C. Ils expliquent la présence de cette hystérésis révélant la présence de nouveaux pores par le phénomène de gonflement irréversible (« *swelling* ») des particules de suies occasionnées lors de l'adsorption. D'après les auteurs, de nouveaux espaces pourraient apparaître au fur et à mesure des cycles d'adsorption. Ils ont proposé ainsi un mécanisme d'adsorption différent de celui rencontré pour des particules non poreuse, ce mécanisme s'approchant davantage de celui du remplissage de micropores dans un charbon activé (Figure B.2-20).

Cette dernière proposition de mécanisme n'a pas été vérifiée avec des analyses complémentaires pour vérifier la présence de ces nouveaux pores. Les suies ont une structure

ordonnée de type « turbostratique » davantage susceptible de faire barrière et empêcher les molécules d'eau de s'insérer dans la matière constitutive des particules primaires de suies. La raison pour laquelle la largeur des hystérésis augmente serait davantage due à la désorption d'impuretés et autres composants laissant place à de nouveaux espaces interstitiels entre les particules primaires et non pas à l'intérieur de la matière constitutive des suies. Leur microstructure non parfaitement graphitique et la présence de défauts de surface avec d'éventuels complexes oxygénés favorisent l'adsorption de molécules d'eau à la surface des particules primaires.

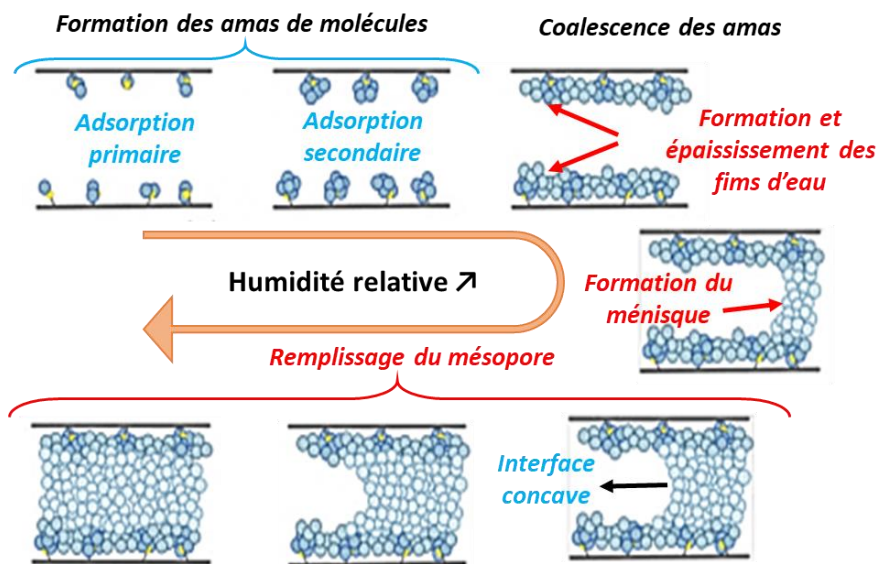


Figure B.2-19 : Représentation du mécanisme d'adsorption de l'eau sur le noir de carbone graphitisé et non poreux Carblack F et du carbone graphitisé et mésoporeux Hex (Horikawa et al., 2015)

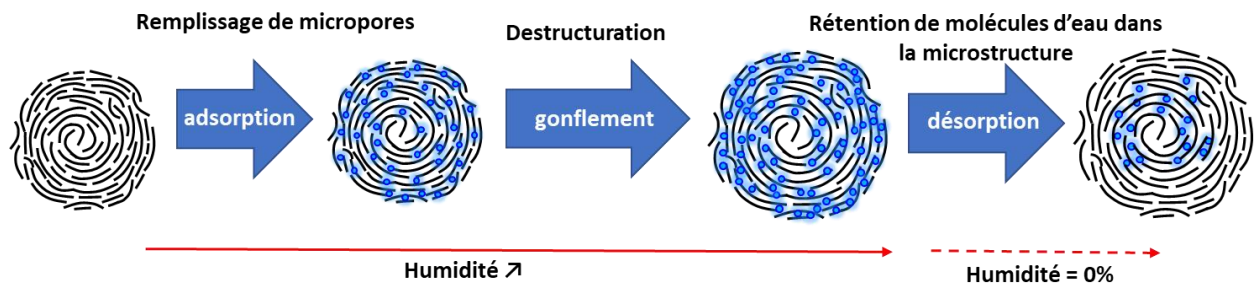


Figure B.2-20 : Proposition de mécanisme de gonflement des suies issues d'une flamme de kérosène TC1 d'après Popovicheva et al. (Popovicheva et al., 2000)

Dans le cas des suies, la distance entre deux plans graphitiques est de l'ordre de 0,36 nm (Parent et al., 2016) comme dans le cas des charbons activés. La molécule d'eau a une taille de l'ordre de 0,117 nm, ceci en considérant une longueur de liaison covalente O-H de 0,096 nm et un angle interatomique de 105,5° (Mouchet et Roustan, 2011)). Ainsi, le rapport d'une ouverture de pore de  $w=0,36$  nm et d'un diamètre de molécule sonde de 0,117 nm s'élève à 3,07. Ces espacements entre les plans graphitiques au sein de particules primaires de suies sont donc classés dans la catégorie des micropores et se situent à la limite entre les ultra et super-micropores. Les molécules d'eau pourraient donc se loger entre les plans graphitiques.

L'accès à ces espaces inter-plans est favorable dans le cas des charbons activés où les nombreuses fissures et la faible taille des plans leur confèrent une structure amorphe. Cependant

dans le cas des suies de structure turbostratique, les plans arrangés de manière concentrique pourraient diminuer cette accessibilité, cela étant confirmé par les mesures BET conduisant à des surfaces spécifiques allant de 50 à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Dans les travaux de Bourrous et al. (2018), la surface dite géométrique de noirs de carbone et de suies a été calculée à partir de la granulométrie des particules primaires obtenues par analyse automatique de clichés MET. Les surfaces géométriques sont en bon accord avec les surfaces spécifiques déterminées selon la méthode BET, confirmant le fait que ces particules ne sont pas poreuses.

#### B.2.3.7.4 *Synthèse*

Pour conclure, dans le cas **de suies, l'adsorption s'effectuerait à la surface des particules primaires** et non dans la matrice carbonée constituant la matière des suies *via* des ouvertures entre les plans graphitiques.

Dans le cas des suies hydrophobes ou « analytiques », la surface spécifique développée par leurs **particules primaires de très faible taille (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres)**, sur lesquelles des fonctions hydrophiles sont présentes au niveau de défauts, expliquerait en majeure partie leur **capacité d'adsorption des suies**. Le mécanisme le plus probable serait donc **l'adsorption de type formation d'amas pour les suies plutôt hydrophobes** avec un éventuel remplissage de pores formés par les zones interstitielles entre les particules primaires (cf. Figure B.2-21).

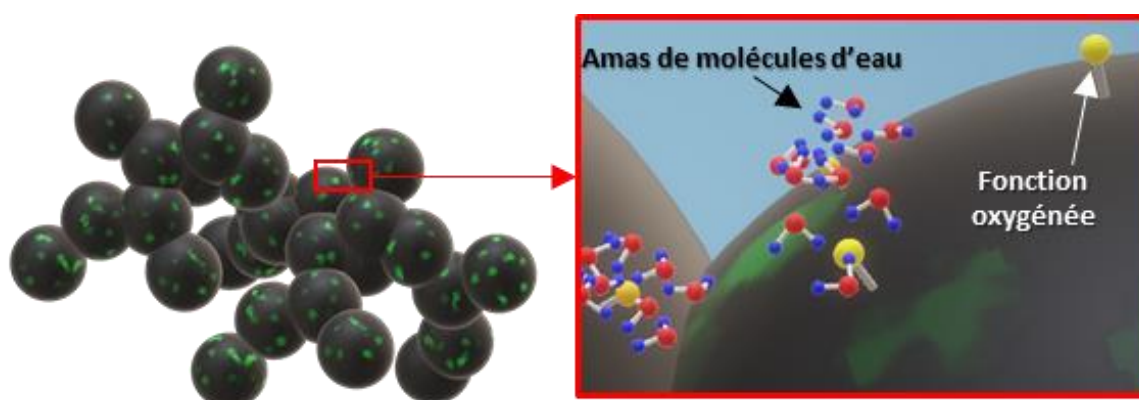


Figure B.2-21 : Proposition de mécanisme d'adsorption de type formation d'amas de molécules d'eau dans le cas des suies hydrophobes avec des fonctions hydrophiles

Dans le cas des suies d'incendie, la composition chimique et élémentaire est plus complexe et des fonctions halogénées ou incluant d'autres hétéroatomes sont présentes à leur surface, en plus de fonctions impliquant l'oxygène. Ces fonctions formant parfois une gangue organique observée au MET notamment, confèrent à ces suies un caractère hydrophile. Par ailleurs, leur surface spécifique est significativement plus faible que pour les suies analytiques. Pour des suies hydrophiles avec une densité de sites modérée, le mécanisme le plus probable consisterait en une formation de nombreux **amas de faibles tailles coalesçant rapidement afin de former un film d'eau**. Pour des suies hydrophiles avec une densité de sites importante, le mécanisme s'approcherait de celui d'une formation multicouche, ne laissant pas la possibilité aux molécules d'eau de former des amas. Dans les deux cas, il s'agirait donc d'une formation d'un film d'eau favorisant ainsi la condensation capillaire (cf. Figure B.2-22).

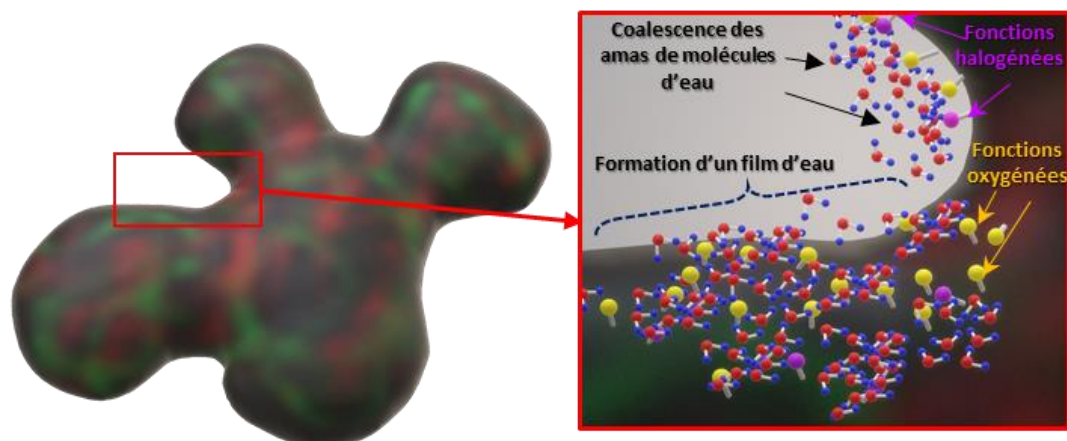


Figure B.2-22 : Proposition de mécanisme d'adsorption de type formation d'un film d'eau après coalescence des amas de molécules d'eau dans le cas des suies hydrophiles

## B.2.4 Dispositifs de mesures de sorption d'eau

### B.2.4.1 Mesures en continu et en discontinu

Les mesures d'adsorption peuvent s'effectuer en continu (« *quasi-static adsorption* »), c'est-à-dire que le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant s'effectue lentement, ainsi les mesures sont faites en considérant que l'équilibre thermodynamique est quasiment atteint. Une comparaison de mesures en continu selon la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique a notamment été effectuée dans le cas de la sorption d'azote (Rouquerol et al., 1986). Les mesures peuvent également s'effectuer de manière discontinu (« *point by point conventional procedure* »), c'est-à-dire que chaque point de l'isotherme est obtenu par mesures de la masse ou du volume après avoir attendu la mise à l'équilibre.

### B.2.4.2 Mesures statiques et dynamiques

Les mesures de sorption s'effectuent selon deux régimes (Rouquerol et al., 2014). D'une part, le mode statique consiste à la mise en contact de l'échantillon avec un gaz environnant dont l'humidité est fixée et contrôlée dans une enceinte de mesure fermée. Le mode dynamique constitue le second régime et diffère du premier dans la mesure où le gaz environnant balaie l'échantillon avec un débit assez faible et constant, ainsi les molécules d'eau non adsorbées ont un temps de séjour limitée dans l'enceinte de mesure où se trouve l'échantillon. Cette technique dynamique présente l'avantage d'augmenter le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant et de diminuer la probabilité de rencontre de molécules d'air avec la surface de l'adsorbant (Figure B.2-23).

Des mesures de sorption d'eau ont été effectuées pour des mêmes échantillons avec la technique statique selon le principe des solutions salines et avec la technique dynamique avec les appareils DVS et TGA-DSC (Arlabosse et al., 2003). Les résultats montrent que la méthode statique semble être moins précise au-delà d'une humidité de 80% pour des adsorbants dont le coefficient apparent de diffusion est faible.



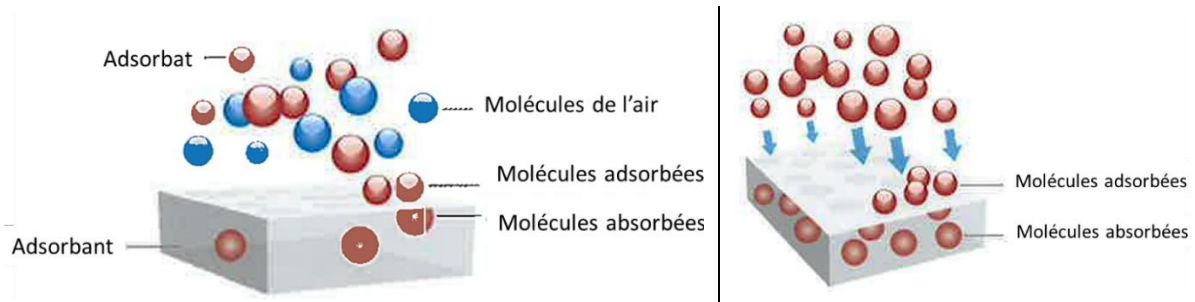


Figure B.2-23 : Comparaison des techniques statique (gauche) et dynamique (droite) de caractérisation de la sorption de molécules sur un adsorbant (brochure commerciale de SMS)

### B.2.4.3 Mesures gravimétriques

La gravimétrie d'adsorption est mieux adaptée à l'adsorption à température ambiante de vapeurs telles que l'eau, les alcools, les hydrocarbures... et convient d'autant mieux que les masses molaires des substances adsorbables sont élevées. En effet, un écart entre les données d'adsorption obtenues par manométrie et celles obtenues par gravimétrie peut être observé dans le cas de l'azote (Rouquerol et al., 2014), qui peut se condenser plus rapidement au niveau des parois de la cellule de mesure qu'au niveau de la surface du solide étudié.

Cette méthode permet d'évaluer de manière directe la masse d'adsorbant adsorbée par l'adsorbant par pesées successives. Les premiers systèmes basés sur le principe de la mesure de la variation de la masse de l'échantillon soumis à un gaz adsorbable ont été développés par McBain et Bakr (1926). Ces systèmes consistaient à évaluer l'allongement d'un ressort de silice au bout duquel était suspendu l'échantillon à étudier, cet allongement étant directement relié à la masse de l'échantillon. Le choix de la silice s'explique par la faible dilatation et la bonne inertie chimique de ce matériau.

On distingue deux types de balance dans le cas de la gravimétrie d'adsorption : les balances comprenant un système de ressort extensible ou bien un système d'électroaimants (Figure B.2-24).

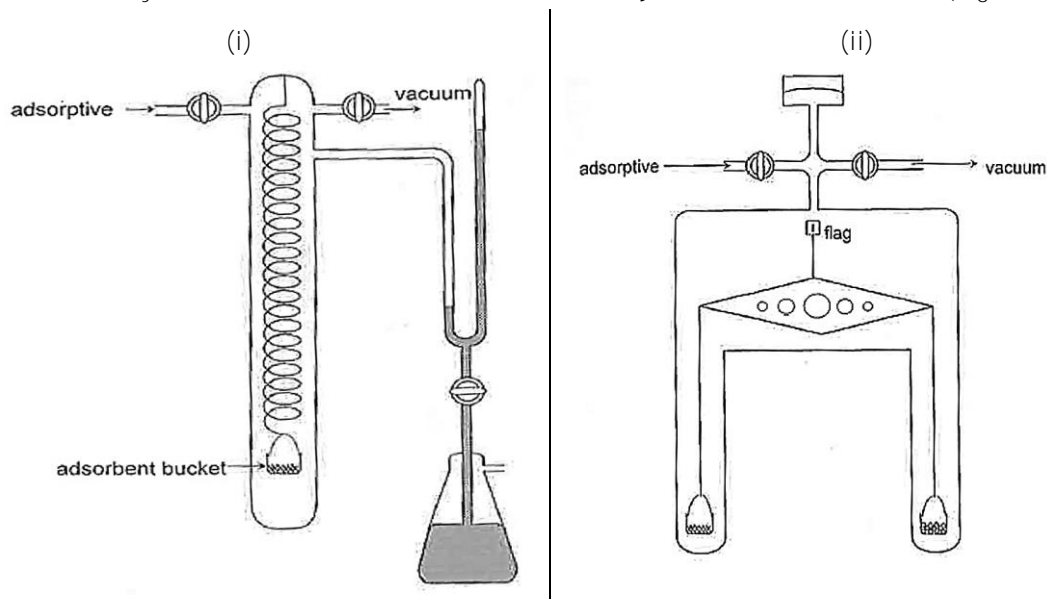


Figure B.2-24 : Schémas de la première balance conçue pour les mesures de sorption (i) (McBain & Bakr, 1926) et d'une balance sorption électronique à fléau avec un système d'électroaimants (ii) (Rouquerol et al., 2014)

Le système de ressort a été notamment développé par McBain (Stoekli, 1990), qui a conçu la première balance de sorption à l'aide de ressorts en quartz de faible constante élastique. Lors de la suspension d'un échantillon, la longueur du ressort est mesurée et permet d'obtenir sa masse à partir de la courbe d'étalonnage déterminée au préalable.

Le système d'électroaimants consiste à maintenir en suspension l'échantillon à analyser et mesurer l'intensité électrique nécessaire afin de rééquilibrer le système. Ce maintien est permis à l'aide d'un aimant auquel est accroché la tige métallique inextensible supportant l'échantillon. Cet aimant se déplace par la création d'un champ magnétique, la force magnétique générée dépendant de l'intensité électrique fournie afin de générer le champ magnétique. Ce sont les capteurs de position qui permettent de définir l'intensité électrique nécessaire au rééquilibrage de la position de la tige métallique à laquelle est suspendu l'échantillon. L'élément à peser est donc relié au plateau de la balance par l'intermédiaire de cette force et sans contact mécanique.

#### B.2.4.4 Mesures manométriques (volumétriques)

Pour connaître la quantité adsorbée il est nécessaire de connaître le volume de gaz et le profil de concentration de l'adsorbat en fonction de la distance à la surface de l'adsorbant. Ce profil de concentration de la couche adsorbée est généralement inconnu. Williard Gibbs propose alors en 1887 une autre approche selon laquelle le système est divisé en deux zones distinctes séparées par une surface imaginaire appelée la surface de Gibbs.

Le profil de concentration en quantité adsorbable est donc séparé en deux zones et la notion de quantité d'excès en surface  $n_\sigma$  est introduite. Cette dernière correspond à la différence entre la quantité totale adsorbable disponible  $n_{totale}$  et la quantité qui devrait être présente  $c_g V_{g0}$  si le profil de concentration de l'adsorbat  $c_g$  n'évoluait pas jusqu'à la surface de Gibbs :

$$n_\sigma = n_{totale} - c_g V_{g0} = n_{totale} - c_g (V_a + V_g) \quad \text{équation B.2-27}$$

avec  $n_g = c_g V_g$  la quantité d'adsorbat dans la phase gazeuse,  $V_g$  le volume occupé par l'adsorbat sous forme gazeuse et  $V_a$  le volume occupé par l'adsorbat dans la phase adsorbée.

La quantité adsorbée correspond théoriquement à :  $n_{ads} = n_{totale} - c_g V_g$

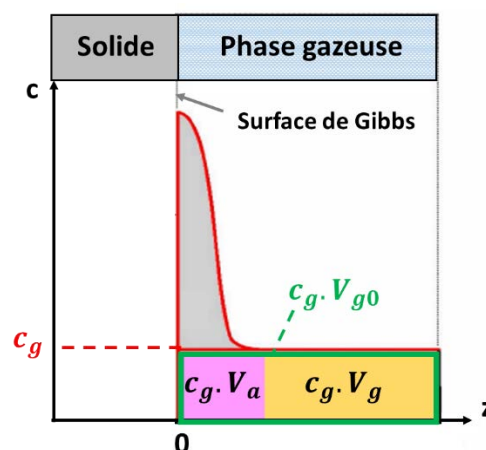


Figure B.2-25 : Représentation de la surface de Gibbs

Dans le cas où la concentration en gaz est faible, le volume de gaz  $V_a$ , dont la quantité d'adsorbat  $c_g V_a$  contribue à la quantité totale adsorbée  $n_{ads}$ , peut être négligé par rapport au volume de gaz disponible  $V_g$ , on a alors  $V_a \approx 0$ , et  $n_\sigma \approx n_{totale} - c_g V_g = n_{ads}$ .

C'est dans le cadre de cette approximation que les isothermes de sorption sont déduites des mesures manométriques (Figure B.2-26) où l'adsorbant est mis au contact de l'adsorbat gazeux à différentes pressions en injectant des quantités calibrées.

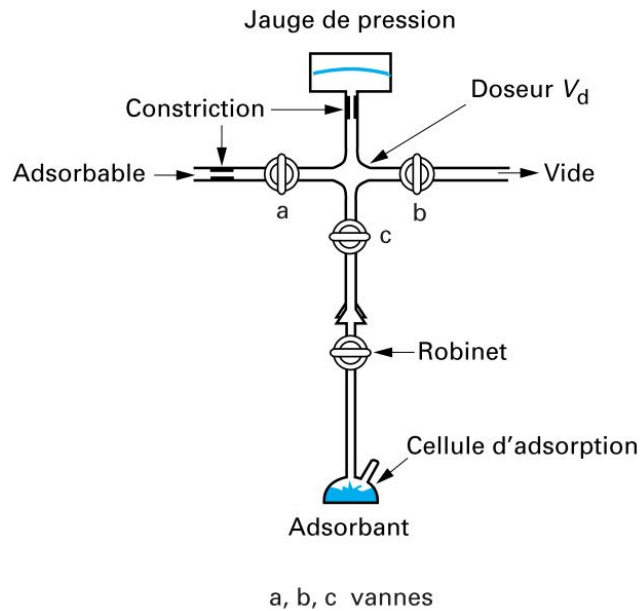


Figure B.2-26 : Schéma d'un appareil de manométrie d'adsorption (F. Rouquerol et al., 2014)

#### B.2.4.5 Discussion sur l'obtention des isothermes de sorption

##### B.2.4.5.1 Durée de mise à l'équilibre

L'isotherme est caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Expérimentalement, il est rare d'atteindre l'équilibre parfait qui nécessiterait un temps infini. Ceci a été notamment montré par Stoekli (Stoekli, 1998) pour des mesures d'adsorption d'eau sur un charbon activé (Figure B.2-27). Il est donc important de préciser le critère considéré pour le passage à la pression relative suivante, lorsque l'équilibre peut être considéré comme atteint. Il s'agit généralement soit d'une durée fixée pour chaque pallier soit d'une variation minimale de la masse (ou de la pression) en-dessous de laquelle l'équilibre peut être considéré comme atteint.

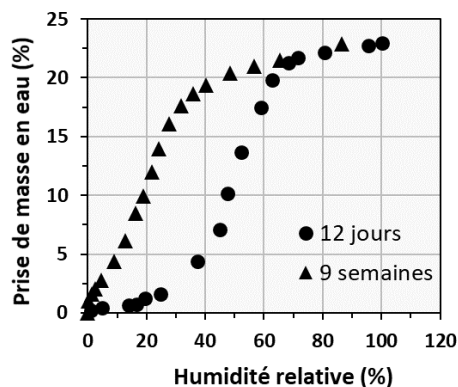
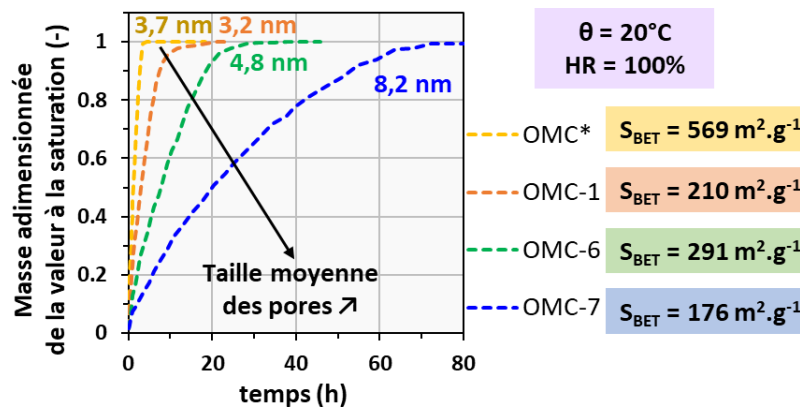


Figure B.2-27 : Isothermes d'adsorption d'eau à 20°C sur le charbon activé CMS-ox établies sur une durée de 12 jours (symboles ronds) et de 9 semaines (symboles triangulaires) (Stoekli, 1998)

Bien que la présente étude porte sur l'équilibre thermodynamique des systèmes {échantillons carbonés/suies + eau}, il est intéressant de noter que le temps de mise à l'équilibre des échantillons mésoporeux est plus long que celui nécessaire pour les échantillons microporeux (Figure B.2-28, Morishige & Kittaka 2015). Le temps choisi pour chaque pallier d'isotherme de sorption doit donc être suffisamment long dans le cas des suies puisqu'elles ont une surface spécifique proche de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ordre de grandeur caractéristique d'un adsorbant non microporeux.

(i)



(ii)

|       | $V_{\text{poreux, total}}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{micropores}}$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|-------|---|--|
| OMC*  | 0,48  | 0,17   |
| OMC-1 | 0,28  | 0,01   |
| OMC-6 | 0,64  | 0  |
| OMC-7 | 0,60  | 0  |

Figure B.2-28 : (i) Evolution de la prise de masse adimensionnée de la capacité maximale à 90% d'humidité (i.e. courbes de percée) pour différents charbons activés, (ii) propriétés texturales des échantillons déterminées à l'aide de mesures de sorption d'azote à  $77^\circ \text{K}$  (Morishige & Kittaka, 2015)

Dans les travaux de sorption de l'eau disponibles dans la littérature, un critère est généralement imposé de manière arbitraire afin de considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint. Il correspond à un pourcentage minimal de variation de la pression ou de la masse en-dessous de laquelle l'équilibre peut être considéré comme atteint. Ce critère est très variable d'une étude à l'autre et est ajusté selon la cinétique d'adsorption lorsqu'elle est connue. Pour les échantillons de la présente étude, nous reviendrons sur ce point dans la partie B.3.2.3.

#### B.2.4.5.2 Prétraitement des échantillons

Le conditionnement des échantillons précédant la mesure de sorption est une étape importante puisqu'il conditionne en partie les résultats de sorption selon que la surface de l'adsorbant soit plus ou moins recouverte par des impuretés. Divers protocoles ont été employés dans les travaux effectués sur la sorption de l'eau et sont présentés dans l'Annexe B.2. Source du renvoi introuvable. Les températures couramment employées pour assécher l'échantillon avant d'effectuer la mesure de sorption sont comprises entre  $100$  et  $150^\circ \text{C}$ .

Dans les travaux de Kuznetsov et al. (2003), les suies Palas ont subi plusieurs cycles d'adsorption et de désorption d'eau à  $30^\circ \text{C}$  entre lesquels un préchauffage systématique est effectué sous vide à  $200^\circ \text{C}$ . Pour le premier cycle, où l'échantillon n'a pas été préchauffé, l'adsorption est réversible car aucune hystérésis n'est observée (courbes noires, Figure B.2-29). Cependant, les courbes d'adsorption et de désorption font apparaître une hystérésis pour le troisième cycle (courbes vertes, Figure B.2-29). Ceci est caractéristique d'une modification de la structure poreuse de l'échantillon et d'une augmentation du volume poreux. Une différence est également visible au niveau des courbes d'adsorption : les préchauffages consécutifs à  $200^\circ \text{C}$  tendent à rendre la surface plus hydrophobe (cf. courbes vertes et bleues sur la Figure B.2-29). On peut dès lors supposer que le traitement thermique des suies peut altérer les propriétés de surface de ces dernières. Afin de « nettoyer » la surface de l'échantillon avant de procéder à la mesure de

sorption d'eau, Snoeck et al. (2014), préconisent un vide poussé plutôt qu'un préchauffage, ceci afin de préserver les propriétés de surface particulières des échantillons à l'origine de leur affinité avec l'eau.

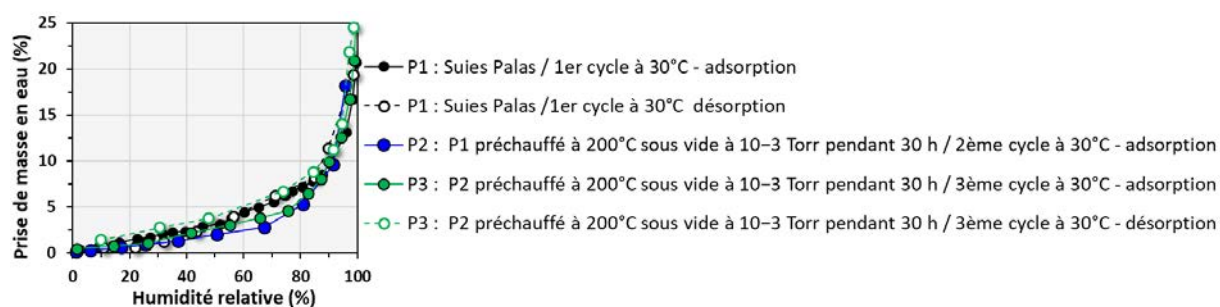


Figure B.2-29 : Isothermes d'adsorption d'eau à 30°C sur des suies Palas non poreuses ayant subi plusieurs cycles d'adsorption avec des préchauffages à 200°C (Kuznetsov et al., 2003)

Un inventaire des différents appareils utilisés pour effectuer les mesures de sorption d'eau a été dressé à partir des données fournies dans la littérature (cf. Tableau B.4-2 dans l'Annexe B.2). Lorsque ces informations sont disponibles, la procédure de dégazage et d'un éventuel préchauffage est précisée, ainsi que le type de mesure (gravimétrique ou manométrique, continue ou discontinue, statique ou dynamique) et des remarques concernant le fonctionnement des appareils sont indiquées.

## B.2.5 Influence des propriétés physico-chimiques sur la sorption de l'eau

### B.2.5.1 Structure

#### B.2.5.1.1 Surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre directement influencé par la structure poreuse de l'échantillon. Dans les travaux de Dubinin et al. (1955), des mesures d'adsorption d'eau ont été effectuées sur des échantillons carbonés. Ils ont tous été traités thermiquement à 950°C pour éliminer les éléments physisorbés puis exposés à l'oxygène atmosphérique conduisant à la formation de fonctions oxygénées. Cet oxygène chimisorbé ne peut pas être éliminé pendant le dégazage à 450°C précédant les mesures de sorption. Cette préparation a conduit à des échantillons carbonés avec une composition chimique et élémentaire similaire. La Figure B.2-30 montre les résultats de sorption d'eau obtenus pour un noir de carbone non poreux de surface spécifique de 103 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (« channel black ») et pour un charbon activé poreux avec une surface spécifique s'élevant à 530 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (« carbon 1 »). La différence de prise de masse en eau est importante et est due à la présence de pores pour l'échantillon « carbon 1 », notamment des micropores qui sont remplis à des humidités proches de 50%. En adimensionnant les prises de masses en eau avec la surface spécifique, on remarque que les deux échantillons présentent un nombre de couches d'eau très similaire en fonction de l'humidité (Figure B.2-30.ii). L'allure des courbes relatives au nombre de couche(s) d'eau est différente aux humidités intermédiaires 30%-60% et est probablement due au phénomène de remplissage des micropores, les deux échantillons n'ayant certainement pas une distribution identique en taille des pores. Bien que le noir de carbone « channel black » ne soit pas poreux, la structure des agrégats spécifique aux noirs de carbone ainsi qu'aux suies lui confère une porosité due à l'espace interstitiel entre les nanoparticules. Cette allure différente pourrait être également due à une composition chimique légèrement différente. Bien que Dubinin et al. (1955) considèrent qu'elle soit identique pour les deux échantillons, elle n'est pas précisée dans leurs

travaux. Plus récemment, Vartapetyan et al. (2007) ont de plus démontré que la capacité maximale d'adsorption à la saturation augmentait de manière linéaire avec la surface spécifique d'adsorbants carbonés non poreux. Cette analyse bibliographique nous permet donc de suspecter une influence potentielle de la surface spécifique sur la sorption de l'eau sur les suies. Il convient cependant de garder à l'esprit que la gamme de surface spécifique couverte par nos échantillons de suies est relativement limitée (de 50 à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

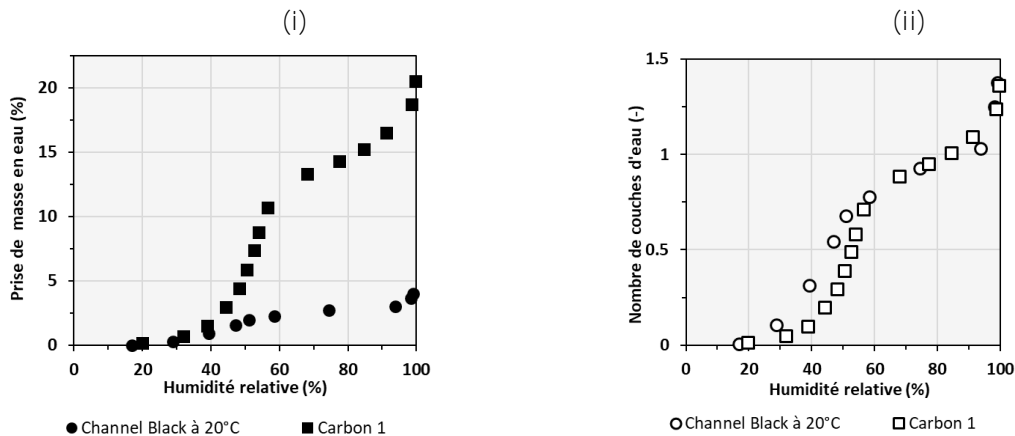


Figure B.2-30 : Isothermes d'adsorption d'eau à 20°C exprimées en prise de masse en eau (i) et en nombre de couches d'eau (ii) pour un noir de carbone nommé « channel black » et un autre échantillon carboné nommé « carbon1 » (Dubinin et al., 1955)

#### B.2.5.1.2 Porosité

La valeur de la surface spécifique d'un adsorbant dépend directement de la porosité ainsi que de la distribution en taille des pores. Les isothermes d'adsorption d'eau obtenues par Kiselev et Kovaleva (1957) pour le noir de carbone Sphéron et par Cossaruto et al. (2001) pour le charbon activé NC100 sont très différentes (cf. gauche, Figure B.2-31), bien que leur composition soit identique avec un ratio O/C de 0,028.

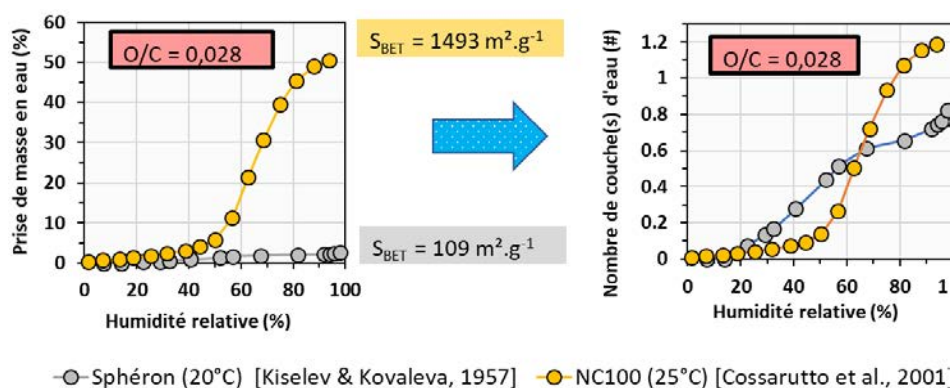


Figure B.2-31 : Isothermes d'adsorption à 20°C pour le noir de carbone Sphéron et le charbon activé NC100

Au premier abord, la surface spécifique serait à l'origine de la différence importante de prise de masse en eau s'élevant à 50%. En procédant à un adimensionnement (cf. droite, Figure B.2-31), le nombre de couche(s) d'eau est du même ordre de grandeur pour les deux échantillons, cela étant dû à une composition similaire. Néanmoins, ces isothermes n'ont pas la même allure, ce qui peut s'expliquer par un mécanisme d'adsorption différent, qui consiste en une formation d'amas sur une

surface non poreuse dans le cas du Sphéron et à un remplissage progressif des pores dans le cas du charbon activé microporeux NC100.

Horikawa et al. (2015) ont effectué des mesures de sorption d'eau à 25°C sur deux échantillons choisis pour leurs structures poreuses très différentes et une composition chimique de surface similaire : le noir de carbone graphitisé et non poreux Carbopack F et le carbone mésoporeux Hex, ayant un ratio O/C similaire de 0,05 et 0,04 respectivement, déterminé par des analyses XPS. Leurs surfaces spécifiques sont respectivement de 4,9 et 205 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les deux noirs de carbones présentent une **isotherme d'adsorption de type III avec une augmentation** marquée aux humidités proches de 100% pour le carbone mésoporeux Hex (cf. gauche, Figure B.2-32).

La courbe de désorption **adimensionnée en nombre de couches d'eau du carbone mésoporeux** met en évidence la présence de mésopores, caractérisée par **l'hystérésis** (cf. droite, Figure B.2-32). Quant au noir de carbone **Carbopack**, **l'absence d'hystérésis révèle une absence de mésopores**. Ainsi, **l'augmentation brutale** aux humidités proches de 100% est uniquement due au passage de **l'état sorbée sous forme d'amas de molécules à l'état liquide par condensation capillaire**.

L'adimensionnement des isothermes met de nouveau en évidence le fait que la différence importante de prise de masse en eau n'est pas seulement due à la surface spécifique mais bien à la structure poreuse. La structure poreuse apparaît donc **clairement comme un facteur d'influence prépondérant** dans le cas où l'adsorbant est très hydrophobe.

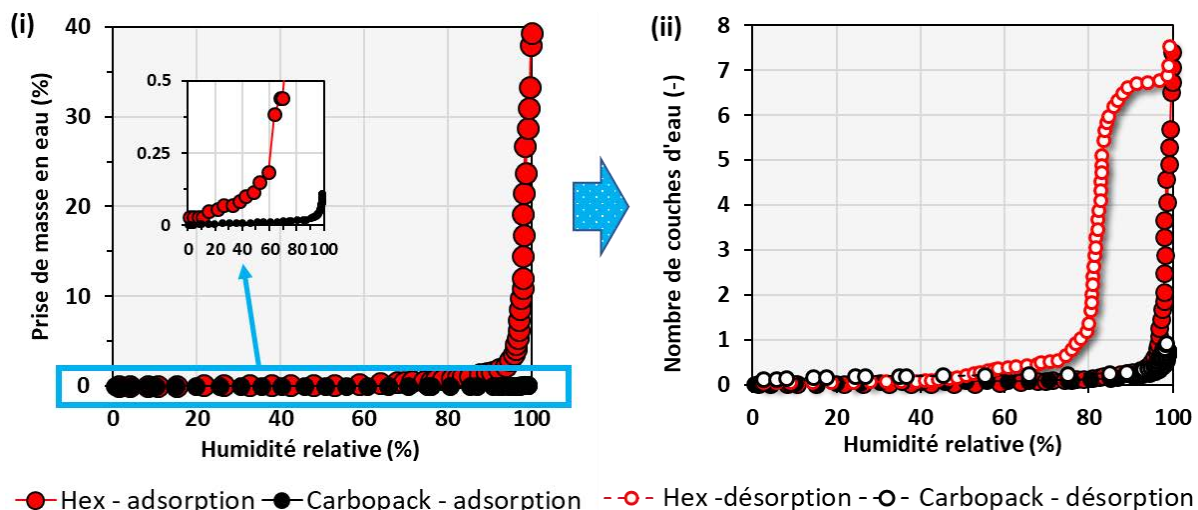


Figure B.2-32 : Evolution de la prise de masse en eau à 25°C (i) et du nombre de monocouche(s) d'eau (ii) pour les échantillons carbonés Hex et Carbopack F (Horikawa et al., 2015)

Par ailleurs, les travaux de Brennan et al. (2002) basés sur des simulations moléculaires selon la méthode Monte Carlo ont permis de mieux comprendre l'adsorption de l'eau sur les charbons activés microporeux. Ils ont montré que la porosité apparente d'un échantillon carboné conditionnait la capacité maximale d'adsorption aux humidités proches de 100%, passant de 30% à 47% de prise de masse en eau pour des carbones poreux ayant une porosité de 48,5% et de 57,9% respectivement.

Plus récemment, une revue traitant de la sorption de l'eau sur les composés carbonés a mis en évidence l'influence de la distribution de la taille des pores (Liu et al., 2017) sur l'allure des isothermes (Figure B.2-33.i).

Selon la présence de micropores, mésopores et/ou macropores, les isothermes d'adsorption d'eau et leur hystérésis n'ont donc pas la même allure. Bien qu'il s'agisse d'hystérésis d'adsorbants

dont la distribution en taille des pores est bien définie, différentes tendances peuvent être dégagées. Les adsorptions relatives aux adsorbants ultramicroporeux sont réversibles, à la différence des adsorbants ayant des pores plus larges. Le point d'inflexion de l'isotherme d'adsorption est d'autant plus décalé vers les pressions relatives élevées et la présence de l'hystérésis d'autant plus marquée que la largeur moyenne des pores est importante. La réversibilité de l'adsorption (*i.e.* l'absence d'hystérésis) peut être attribuée soit à la présence de micropores de très faibles dimensions ou bien dans le cas d'adsorbants non poreux à l'absence de condensation.

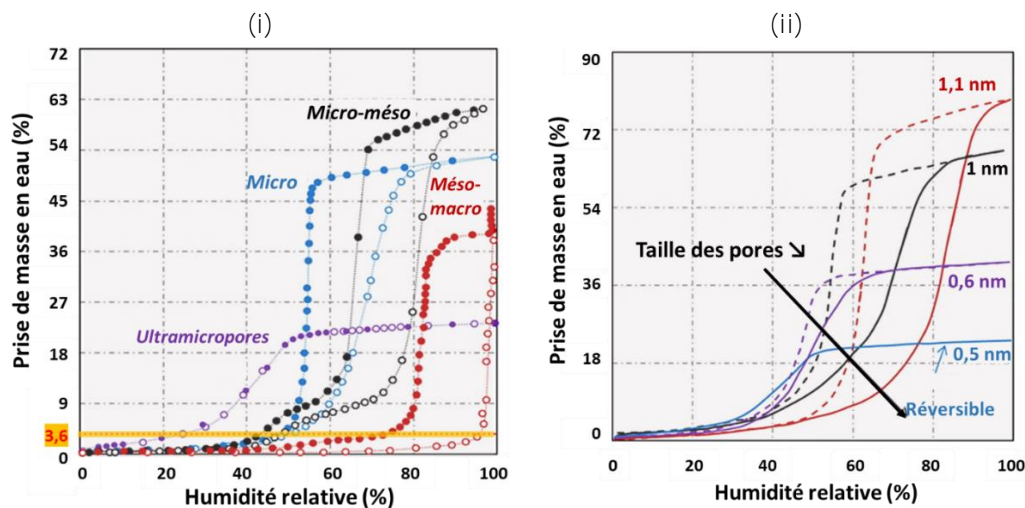


Figure B.2-33 : Isothermes d'adsorption d'eau sur des échantillons carbonés de différentes structures poreuses (i), évolution des isothermes de sorption d'eau sur des adsorbants microporeux de différentes tailles de micropores (ii) (L. Liu et al., 2017)

En conclusion de cette partie, la structure des échantillons joue un rôle important dans les phénomènes de sorption de l'eau. Tandis que la distribution en taille des pores conditionne les différentes étapes d'adsorption, le volume poreux total conditionne la capacité maximale d'adsorption. La surface spécifique qui dépend du volume poreux et de la distribution en taille des pores a donc un impact de premier ordre sur la sorption de l'eau.

#### B.2.5.2 Chimie de surface

##### B.2.5.2.1 Présence de composés volatils

Dewey et Lefforge (1932) ont effectué diverses mesures de sorption d'eau sur une variété de composés carbonés, notamment des noirs de carbones trouvés dans le commerce et employés pour la conception de caoutchouc, vernis, peintures et encres (Figure B.2-34). Ces travaux avaient pour principal objectif de fournir des données de prises de masse en eau fiables et utilisables par les industriels, et non pas d'établir un lien entre les isothermes et les propriétés physico-chimiques des échantillons. Ces propriétés n'ont donc pas été analysées, hormis le taux de composés volatils. Ce taux a été calculé à partir des masses mesurées avant et après avoir placé l'échantillon dans une étuve pendant quelques minutes à 115°C. Les valeurs obtenues de prise de masse en eau à 33% d'humidité semblent être dépendante de manière linéaire du taux de composés volatils qui correspond à l'ensemble des impuretés et composés physisorbés (Figure B.2-34).

Dans la présente étude, des analyses des proportions en carbone organique et totales ont été effectuées pour les suies. Les valeurs des ratios CO/CT obtenus pour les suies pourront donc être



utiles lors de l'interprétation des isothermes de sorption d'eau, car les composés dit volatils constituent une proportion importante du carbone organique composant les suies.

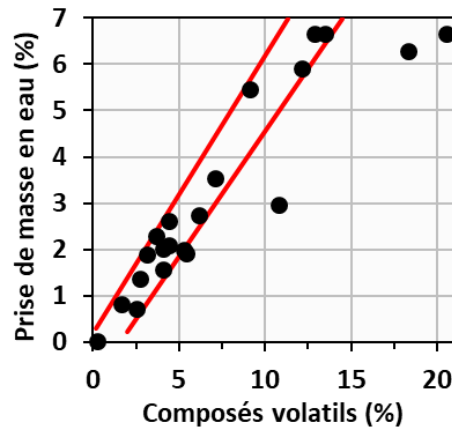
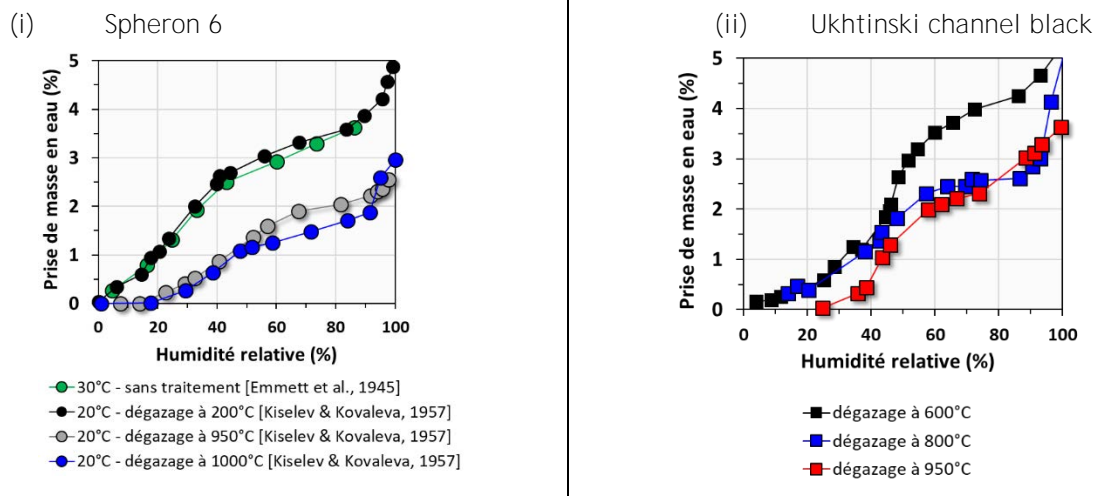


Figure B.2-34 : Prise de masse en eau à 33% d'humidité relative et à 37,8°C pour différents échantillons carbonés (Dewey & Lefforge, 1932)

B.2.5.2.2 Teneur en oxygène

Kiselev et al. (1957) ont étudié l'effet du traitement thermique de noirs de carbone sur leur affinité avec l'eau via des mesures de sorption d'eau. Ils ont également déterminé les propriétés de ces noirs de carbone après traitement thermique (Figure B.2-35).



(iii) Propriétés physico-chimiques

|                 | Température de dégazage (°C) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Composition élémentaire |       |       |       |       |
|-----------------|------------------------------|---|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                 |                              |   | C (%)                   | H (%) | O (%) | H/C   | O/C   |
| Sphéron 6       | 200                          | 115   | 94,84                   | 0,45  | 4,7   | 0,005 | 0,050 |
|                 | 950                          | 109   | 96,89                   | 0,45  | 2,66  | 0,005 | 0,027 |
|                 | 1000                         | 109   | 98                      | 0,46  | 1,64  | 0,005 | 0,017 |
| Noir de carbone | 600                          | 168   | 97,26                   | 0,47  | 2,39  | 0,005 | 0,025 |
|                 | 800                          | 150   | 98,37                   | 0,51  | 1,12  | 0,005 | 0,011 |
| Ukhtinski       | 950                          | 195   | 99,2                    | 0,51  | 0,29  | 0,005 | 0,003 |

Figure B.2-35 : Isothermes d'adsorption d'eau pour deux carbones traités à différentes températures : le Sphéron 6 (carbone amorphe et non poreux) (i) et le noir de carbone Ukhtinski (ii)

Le traitement thermique a permis de diminuer la teneur en oxygène des échantillons, et ainsi **de mieux comprendre l'influence des différents paramètres physico-chimiques** (composition et surface spécifique) **sur l'allure des isothermes de sorption d'eau**. Les isothermes obtenues pour les deux noirs de carbone Sphéron et Ukhtinski (« channel black ») montre que le traitement thermique a tendance à rendre la surface plus hydrophobe, confirmée par des teneurs en oxygène plus faibles. En effet, lorsque le ratio O/C des échantillons diminue, la **courbure convexe au niveau de l'axe des humidités devient plus marquée et la capacité maximale d'adsorption devient plus faible**. Ceci peut s'expliquer par la **diminution des sites primaires d'adsorption** au cours du traitement thermique et donc à une hydrophobisation des noirs de carbone. Parallèlement à cette diminution du rapport O/C, les surfaces spécifiques diminuent de 115 à 109 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le Sphéron et augmente de 150 à 195 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le noir de carbone Ukhtinski. Cette augmentation de la surface spécifique va à **l'encontre de la diminution de la capacité maximale d'adsorption**. Ainsi, la teneur en oxygène apparaît comme le paramètre prépondérant vis-à-vis de la capacité maximale **d'adsorption**. Kiselev et Kovaleva (1957) observent **le même phénomène d'hydrophobisation** lors **d'un traitement réducteur sous flux d'hydrogène**, conduisant à **l'élimination des fonctions oxygénées**.

Pour conclure, **on peut remarquer pour ce type d'échantillons** étudiés par Kiselev et Kovaleva (1957), similaires aux suies par leur structure fractale et non poreuse, qu'**une teneur plus élevée en oxygène**, quantifiée par le ratio O/C, conduit à une prise de masse en eau plus importante (Figure B.2-36.i). Par adimensionnement à l'aide de la surface spécifique des échantillons afin de **s'affranchir de l'effet structural** (Figure B.2-36.ii), l'influence de **l'oxygène est confirmée et davantage marquée au vu des valeurs du nombre de couche(s) d'eau**. Ainsi, dans le cas d'**agrégats carbonés non poreux avec des fonctions hydrophiles impliquant l'oxygène**, il y a donc un effet combiné de la teneur en oxygène et de la surface spécifique sur la prise de masse en eau.

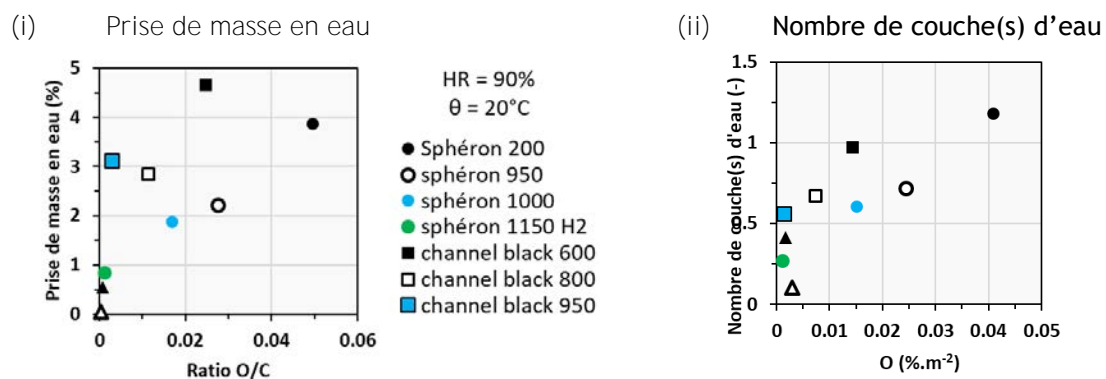


Figure B.2-36 : Evolution de la prise de masse en eau (gauche) et du nombre de couche(s) d'eau (droite) obtenue à 90% d'humidité relative en fonction respectivement du ratio O/C et de la teneur en oxygène adimensionnée de la surface spécifique d'après les données de Kiselev et Kovaleva (1957)

Carrott et al (1992) ont procédé à un traitement oxydant du noir de carbone non poreux Elflex 120, **ceci en soumettant l'échantillon sous oxygène à 25°C et à 450°C pendant une ou deux heures**. Les résultats de sorption **d'eau sur l'échantillon d'origine et sur ceux ayant été oxydés** mettent en évidence le **phénomène d'hydrophilisation**. En effet, l'allure des isothermes évolue du type III, **caractéristique d'un adsorbant hydrophobe**, vers une allure de type V, **caractéristique d'un adsorbant hydrophobe avec des sites hydrophiles**.

Par ailleurs, Andreu et al. (2007) **ont étudié l'interaction de différentes molécules sondes polaires avec des surfaces de noirs de carbone non poreux**. Ils ont établi expérimentalement les **isothermes d'adsorption de méthanol, éthanol, toluène et isopropanol car ces molécules présentent différentes polarités**. Des relations ont été établies entre l'enthalpie d'immersion des noirs de

carbone et leur composition élémentaire de surface, plus particulièrement leur teneur en oxygène déterminée par analyses XPS. Ils ont montré que les liaisons hydrogène sont prédominantes aux **faibles humidités au début de l'adsorption**, puis les interactions non spécifiques ont lieu. Ils ont également mis en évidence **l'augmentation linéaire de l'enthalpie d'immersion dans l'eau avec la teneur en oxygène**. Pour rappel, plus l'enthalpie d'immersion d'un adsorbant est élevée plus ce dernier présente une **affinité avec l'adsorbant**.

Enfin, des simulations moléculaires effectués par Klomkliang et al. (2016) ont eu pour **objectif d'évaluer l'impact des différentes fonctions chimiques oxygénées sur la sorption de l'eau**. Il a été démontré que le paramètre d'influence était **plus généralement la présence de l'élément oxygène et non d'une fonction chimique en particulier, l'acide carboxylique agissant comme deux atomes d'oxygène à part entière**.

Ainsi, **la présence d'oxygène est susceptible de jouer un rôle important dans les phénomènes de sorption**. Elle **constitue un moyen simple d'interpréter l'adsorption de l'eau sur les adsorbants carbonés dans le cas où ils ne contiennent pas d'autres éléments de type halogène par exemple**. Dans le cas contraire et notamment pour les suies d'incendie qui contiennent d'autres éléments que l'oxygène, les sites primaires d'adsorption sont susceptibles d'avoir un impact variable selon leur nature, **parfois plus important que l'oxygène**.

#### B.2.5.2.3 Autres fonctions

Dans les travaux de Stoeckli et Lavanchy (2000), **l'enthalpie d'immersion dans l'eau a été corrélée à la densité de groupes oxygénés et groupes fonctionnels équivalents comme l'acide chlorhydrique présent à la surface de certains charbons activés**. Les sites chlorés semblent ainsi agir **comme des sites très énergétiques pour l'adsorption de l'eau, parfois davantage que l'oxygène**, comme cela a pu être démontré par simulation moléculaire dans les travaux de Garcia-Fernandez et al. (2017).

Choma et al. (1999) ont effectué différents traitements oxydants avec du peroxyde **d'hydrogène, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique pour un noir de carbone SAPEX (noir de fourneau) et un charbon activé microporeux HZCH**. Les isothermes d'eau obtenues pour le noir de carbone, dont la surface spécifique ne change pas après traitement oxydant, présentent des prises de masse en eau de **3% et 5% pour l'échantillon d'origine et l'échantillon oxydé respectivement**. **L'allure de l'isotherme passe du type V au type II, ce dernier étant caractéristique des adsorbants hydrophiles**. Malgré l'absence d'information concernant la composition élémentaire des échantillons, cette oxydation sensée théoriquement augmenter la teneur en oxygène et halogènes comme le chlore, **conduit à une surface plus hydrophile dans le cas d'un adsorbant non poreux**.

Ainsi, **la présence à la surface des suies d'hétéroatomes autre que l'oxygène, tels que des halogènes, est susceptible de conférer à ces dernières un caractère hydrophile favorisant l'adsorption de l'eau**.

#### B.2.5.2.4 Densité des sites d'adsorption

Fletcher et al. (2007) ont évalué **l'influence de la composition chimique et élémentaire de surface sur la cinétique d'adsorption de l'eau pour des adsorbants carbonés microporeux**. Les échantillons proviennent d'un même charbon activé nommé « G » (Pica, Vierzon, France), qui a été oxydé **dans une solution d'acide nitrique** et dégradé thermiquement à différentes températures afin de modifier la chimie de surface et de diminuer la teneur en oxygène. Ce traitement thermique ne modifie pas de manière significative la structure poreuse des charbons activés. Une relation a été

établie entre la concentration en sites primaires d'adsorption  $a_0(\text{DS})$ , issue de la première version de l'équation de Dubinin-Serpinski (cf. Partie B.2.3.3), et la teneur en oxygène. Il a été mis en évidence une relation linéaire entre ces deux paramètres pour des taux d'oxygène compris entre 5 et 15% (Figure B.2-37).

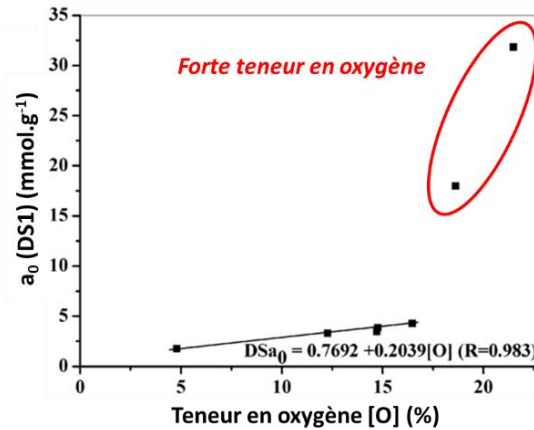


Figure B.2-37 : Evolution de la densité de sites primaires d'adsorption (paramètre  $a_0(\text{DS1})$  issu de la première version du modèle de Dubinin-Serpinski) avec la teneur en oxygène des échantillons (Fletcher et al., 2007)

Une teneur importante en oxygène semble donc favoriser ce processus, ceci a été également démontré par simulations moléculaires où une densité élevée de sites primaires d'adsorption favorise le phénomène de remplissage des micropores (Slasli et al., 2004 ; Mccallum et al., 1999).

Par ailleurs, Velasco et al. (2016) ont effectué des mesures de sorption d'eau sur différents adsorbants carbonés et non carbonés ayant une densité variable des sites primaires d'adsorption (charbons activés, résines carbonées, ciments). De nouveau, il a été démontré que la partie des isothermes aux faibles humidités est impactée par la chimie de surface. Ce début d'isotherme peut être décrit selon le modèle de Langmuir, la quantité d'eau adsorbée étant liée à la teneur en oxygène et azote déterminée par analyses XPS :

$$W = \frac{5[O + N][O + N](p/p_0)}{1 + [O + N](p/p_0)}$$

Le nombre de molécule d'eau par amas a été estimé et une corrélation en fonction de la teneur en oxygène a été mise en évidence (Figure B.2-38.i).

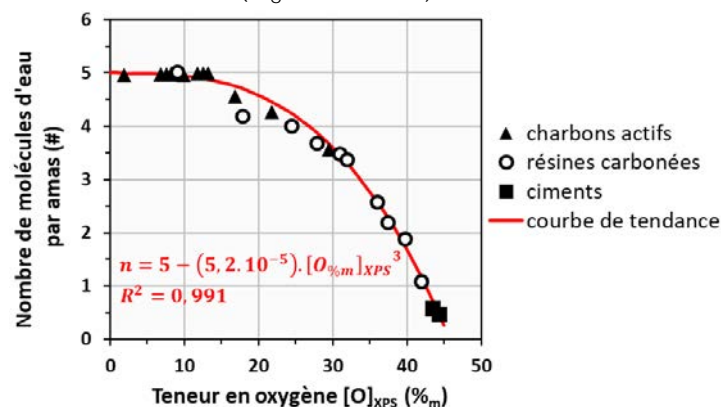


Figure B.2-38 : Evolution du nombre de molécules d'eau composant les amas en fonction de la teneur en oxygène déterminée par analyses XPS

Pour les échantillons avec une teneur d'oxygène inférieure à 16%, la corrélation montre que le nombre de molécules par amas reste constant et égal à 5, ce qui est en accord avec les travaux de Fletcher et al. (2007). Pour des surfaces carbonées très hydrophiles, il se produit un phénomène de gênes stériques qui empêche la formation **complète d'amas (clusters) de molécules d'eau dont le nombre est inférieur à un** pour les fortes teneurs en oxygène (Figure B.2-38.ii).

Ce phénomène est également cité par Vartapetyan et Voloshchuk (2007) selon lesquels, dans le cas **d'adsorbants carbonés non poreux**, la **capacité maximale d'adsorption dépend de la répartition des sites primaires d'adsorption**. Pour un espacement important entre les sites (**supérieur à la taille limite des amas de molécules c'est-à-dire 3 nm**), représentatif des solides non poreux carbonés hydrophobes, **l'adsorption maximale est proportionnelle à la concentration en sites primaires**. Le **nombre maximal de molécules d'eau par amas peut être élevé (jusqu'à 150 molécules)** à la saturation **ce qui n'est pas en accord** avec les conclusions issues des travaux de Velasco et al. (Velasco et al., 2016a).

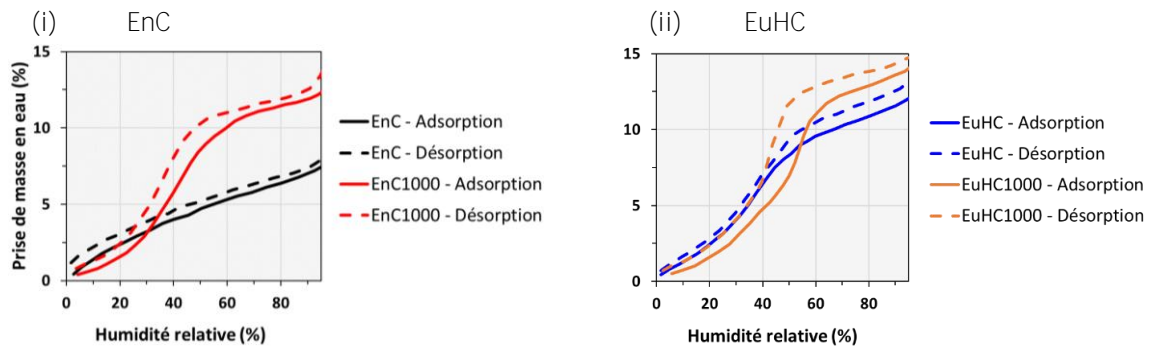
Barton et al. (1991) ont déterminé les isothermes de sorption **d'eau sur différents charbons** activés microporeux et adsorbants non poreux non traités ou oxydés. Ils ont déduit de ces isothermes une relation linéaire entre **la quantité de sites d'adsorption primaires  $a_0(DS3)$** , issue du lissage avec la 3<sup>ème</sup> version de **l'équation de Dubinin-Serpinski**, et la teneur en oxygène des échantillons, correspondant à la somme des quantités de gaz CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O **issus d'une dégradation thermique programmée**. De la même manière, Rodriguez et al. (1992) ont établi une **corrélation entre la quantité de sites d'adsorption primaires  $a_0(DS)$** , issue **d'un lissage des isothermes** avec la **première version de l'équation de Dubinin-Serpinski**, et la quantité de CO et CO<sub>2</sub> issues des dégradations thermiques programmées.

Il est important de noter que le paramètre  $a_0$ , **issu de l'équation D.-S.** et correspondant à la **concentration en sites primaires d'adsorption**, **n'est pas le même pour un même échantillon selon la version de l'équation**, ce qu'a pu démontrer Barton et al. (1991). La concentration en sites **primaires d'adsorption  $a_0$**  étant plus élevée pour celle issue de la première **version de l'équation de Dubinin-Serpinski**, puis la troisième version et enfin la deuxième version.

### *B.2.5.3 Couplage des effets de la structure et de la chimie de surface*

#### *B.2.5.3.1 Influence prépondérante de la structure*

Les travaux présentés précédemment ont permis de séparer les effets de la structure poreuse et de la composition élémentaire des échantillons carbonés. **Cependant, d'autres études sur la sorption de l'eau ont été effectuées où l'influence combinée** de ces deux paramètres a été constatée. Pastor et al. (Pastor-Villegas et al., 2010) **ont effectué des mesures de sorption d'eau à 25°C** sur deux charbons différents et traités thermiquement à 1000°C. Les propriétés physicochimiques de ces différents charbons ont été déterminées (Figure B.2-39). Leurs travaux ont permis de montrer que **la capacité maximale d'adsorption** augmente avec la surface spécifique, *via* la surface interne des micropores. De plus, la diminution de la teneur en oxygène conduit à nouveau à **l'accentuation de la courbure convexe des isothermes** aux faibles humidités. Par ailleurs, le point **d'inflexion reflétant le début** du remplissage des micropores est **d'autant marqué que le volume microporeux est important**. Ce point d'inflexion est décalé vers les pressions relatives plus élevées lorsque la teneur en oxygène diminue.

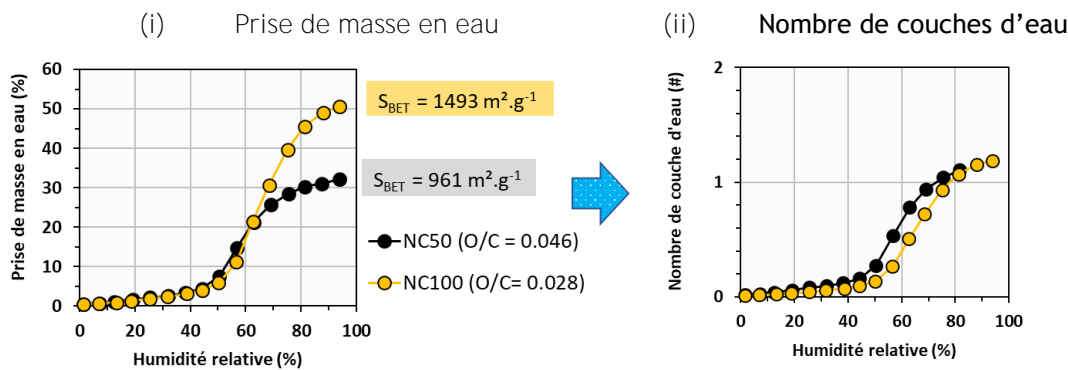


(iii) Propriétés physicochimiques

|          | Composés volatils (%) | H/C   | O/C  | $S_{\text{micropores}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{macropores}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|----------|-----------------------|-------|------|--|---|
| EnC      | 23,7                  | 0,042 | 0,24 | 111  | 0,3   |
| EnC1000  | 4,4                   | 0,008 | 0,02 | 735  | 0,4   |
| EuHC     | 8,0                   | 0,019 | 0,05 | 640  | 0,7   |
| EuHC1000 | 3,7                   | 0,008 | 0,01 | 764  | 0,6   |

Figure B.2-39 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C sur deux types de charbons ayant subi un traitement thermique à 1000°C ((i), (ii)), propriétés physicochimiques des quatre échantillons (iii) (Pastor-Villegas et al., 2010)

Cossaruto et al. (2001) ont effectué des mesures de sorption d'eau sur des charbons activés traités thermiquement à partir du charbon activé NC commercialisé par PICA Compagny (France). L'intensité du traitement thermique *via* la température ne modifie pas significativement la composition élémentaire ce qui est confirmé par le début identique des isothermes.



(iii) Propriétés physicochimiques

|       | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $S_{\text{mes}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Composition élémentaire (%) |        |       |
|-------|---|---|--|-----------------------------|--------|-------|
|       |   |   |  | N (%)                       | H/C    | O/C   |
| NC50  | 961   | 19  | 0,384  | <0,3                        | 0,0101 | 0,046 |
| NC100 | 1493  | 48  | 0,585  | <0,3                        | 0,0130 | 0,028 |

Figure B.2-40 : (i) Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur des charbons activés ayant subi un traitement thermique, (ii) composition élémentaire, (iii) propriétés texturales déterminées par mesures de sorption de benzène (Cossaruto et al., 2001)

La structure poreuse est modifiée et est très variable puisque toutes les catégories de pores sont présentes au sein de ces charbons activés. La surface spécifique augmente significativement due à l'augmentation du volume microporeux et de la surface interne des mésopores. Ce sont ces deux paramètres qui conditionnent la capacité maximale d'adsorption. Dans le cas des échantillons NC50 et NC100, leur ratio d'oxygène est respectivement de 0,046 et 0,028. Malgré cette différence,

c'est l'adsorbant NC100 avec le ratio O/C le plus faible qui adsorbe le plus. Cela peut s'expliquer par la surface spécifique plus élevée de  $1493 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'échantillon NC100 (Figure B.2-40).

Par ailleurs, les travaux de Choma et al. (1999), décrits précédemment, ont également **montré qu'à** la différence du noir de carbone SAPEX, le charbon activé HZCH voit sa surface spécifique changer de manière significative au cours de différents traitements oxydants. Pour les traitements modérés, elle diminue de  $1450$  à  $1350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et **jusqu'à  $890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$**  pour le traitement poussé à l'acide nitrique. Pour ce dernier traitement, la prise de masse maximale en eau diminue significativement (Figure B.2-41).

Cette baisse significative de la prise de masse en eau est due à la diminution de la surface spécifique et l'éventuel blocage des pores par la présence des fonctions formées par l'oxydation. Ainsi, la fonctionnalisation de la surface censée augmenter l'affinité de l'adsorbant avec l'eau n'est parfois pas suffisante et la surface spécifique via la porosité apparaît comme le paramètre prédominant. Dans le cas d'adsorbants non poreux comme les suies, la microporosité n'est à l'origine pas accessible aux molécules d'eau, ce phénomène de gêne stérique est donc moins probable.

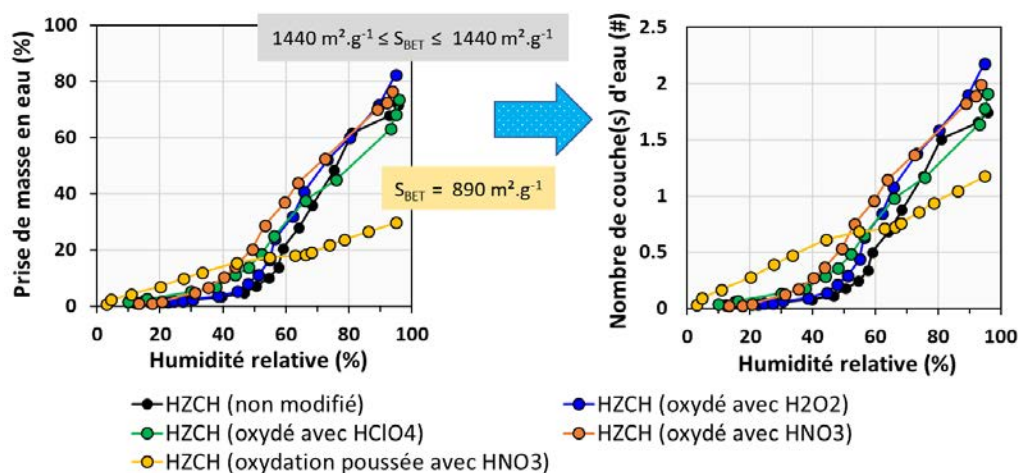
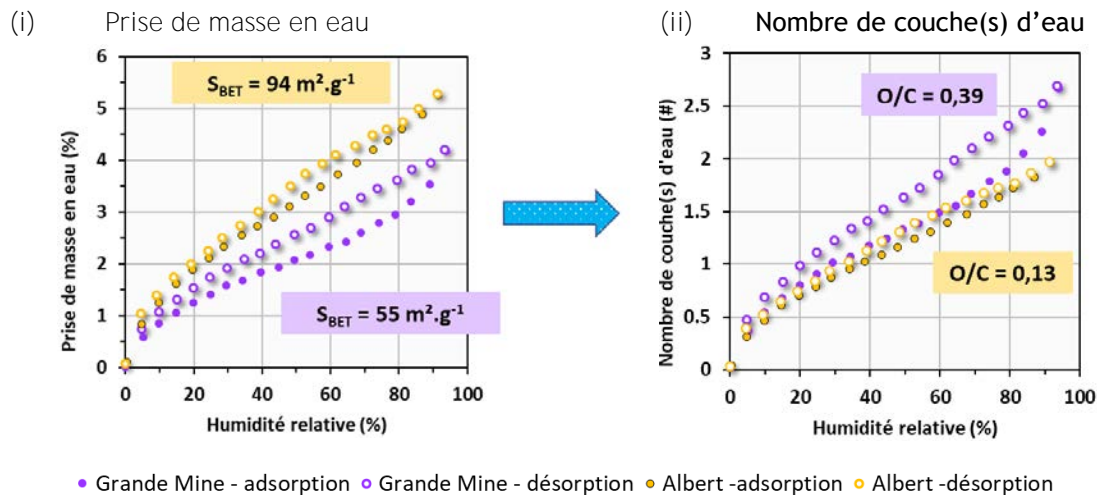


Figure B.2-41 : Isothermes d'adsorption d'eau à  $25^\circ \text{C}$  pour le charbon activé HZCH (« furnace black ») ayant subi différents types d'oxydation (Choma et al., 1999)

Des travaux plus récents effectués sur deux types de charbons montrent que pour une même porosité apparente (*i.e.* le volume des pores), la surface spécifique a un impact plus important que la chimie de surface. Malgré la **présence de l'élément oxygène qui est connu pour avoir une grande affinité avec l'eau**, la surface spécifique dans la gamme allant de  $55$  à  $94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  apparaît comme le paramètre prédominant (Figure B.2-42). On peut voir que les teneurs en O, N et S pour le charbon Grande Mine sont significativement supérieures à celle du charbon Albert. Pourtant, le nombre de monocouches **n'est pas forcément beaucoup plus élevé**. Ceci rejoint l'hypothèse de Velasco selon laquelle trop de sites concentrés empêcheraient la formation de clusters par gêne stérique. Il existerait donc une teneur limite en oxygène au-dessus de laquelle la sorption n'est plus aussi effective avec une quantité supplémentaire d'atomes d'oxygène.

Ainsi, malgré la composition des adsorbants parfois très favorable à la sorption de l'eau, des valeurs beaucoup plus élevées de la porosité et de la surface spécifique peuvent avoir un impact respectif plus important.



(iii) Propriétés physicochimiques

|             | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $V_{\text{pores}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Composition élémentaire |       |       |      |      |
|-------------|---|--|-------------------------|-------|-------|------|------|
|             |   |  | N (%)                   | O (%) | S (%) | H/C  | O/C  |
| Albert      | 94  | 0,027  | 1,2                     | 10,7  | 0,6   | 0,06 | 0,13 |
| Grande Mine | 55  | 0,02   | 1,5                     | 25,1  | 4,9   | 0,07 | 0,39 |

Figure B.2-42 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau (i) obtenues à 25 °C pour deux charbons, « Albert » avec la surface spécifique la plus élevée (symboles ronds) et « Grande Mine » (symboles carrés), propriétés physico-chimiques des deux charbons (ii) (Charrière et Behra, 2010)

### B.2.5.3.2 Influence combinée de la structure et de la chimie de surface

Les travaux de Liu et al. (2010) montrent que l'oxydation de noir de carbone PRINTEX U, dont la structure est similaire à celle des suies, a pour conséquence une augmentation de la prise de masse en eau tout en conservant une allure de type V de l'isotherme (Figure B.2-43.i). Il est intéressant de noter que les hystérésis obtenues sont de type H4, caractéristiques d'une structure où les pores en forme de fente (« slit-like pores ») sont étroits et ont une distribution en taille très large, en bon accord avec la structure poreuse d'un tel dépôt nanostructuré d'agrégats. L'hystérésis du Printex U oxydé est légèrement accentuée, ceci peut être dû à l'augmentation du volume des mésopores occasionnée par la diminution du diamètre des particules primaires composant l'échantillon oxydé (Figure B.2-43.ii).

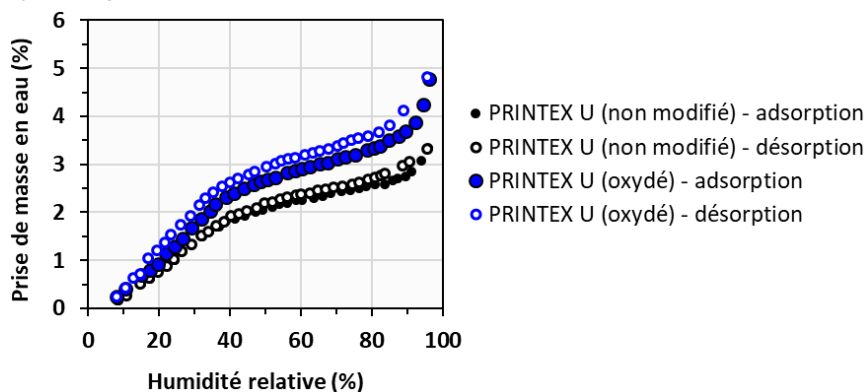


Figure B.2-43 : (i) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à 5 °C sur le noir de carbone Printex U d'origine et le même noir de carbone laissé en contact avec de l'ozone pendant 19h (Y. Liu, Liu, Ma, Ma, & He, 2010)



Dans leurs travaux, Thommes et al. (2011) ont mis en évidence l'utilité de la molécule d'eau en tant qu'outil de détection des différentes chimies de surfaces activées chimiquement ou physiquement. Ils ont notamment démontré que la teneur en oxygène de l'échantillon conditionnait la première étape de l'adsorption (formation des amas de molécules) et par conséquent les étapes suivantes (remplissage des pores) (Figure B.2-44.i). La pente des isothermes d'adsorption est en effet impactée et est plus élevée pour le charbon actif BPL qui a la teneur en oxygène la plus importante. En dimensionnant de nouveau les isothermes avec la surface spécifique des échantillons afin d'évaluer l'effet de la chimie de surface, on remarque que l'échantillon BPL ayant la surface spécifique et le ratio O/C les plus élevés possède un nombre de couches d'eau plus important. Dans ce cas, les effets de la chimie de surface et de la structure de l'échantillon favorisent simultanément la sorption de l'eau.

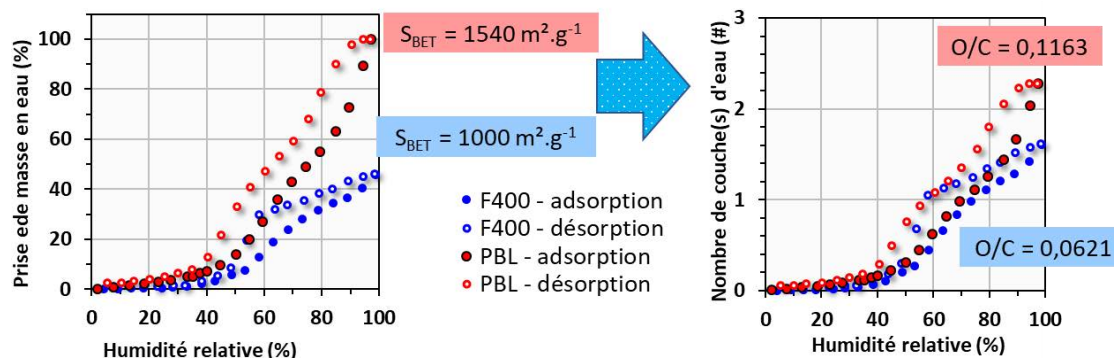


Figure B.2-44 : Isothermes d'adsorption et de désorption pour deux échantillons carbonés F400 et BPL de structure poreuse similaire mais avec une composition élémentaire de surface avec des taux O/C différents (M. Thommes et al., 2011)

#### B.2.5.4 Influence de la température d'adsorption : lien avec la composition de surface et la distribution en taille des pores

Peu d'études ont été effectuées sur l'influence de la température d'adsorption de l'eau dans la gamme de températures allant de 25°C à quelques dizaines de degrés correspondant aux températures généralement rencontrées lors d'un incendie dans une INB au niveau des filtres THE placés à la fin du réseau de filtration.

Quelques études sur la sorption de l'eau à des températures similaires à celles rencontrées dans la haute atmosphère ont été effectuées, ceci afin d'étudier les phénomènes de nucléation hétérogène à l'origine des nuages de condensation formés à la suite de l'émission de suies aéronautiques. Les travaux de Demirdjian et al. (2007) ont notamment démontré que l'adsorption sur des suies aéronautiques AEC ayant des fonctions oxygénées et sulfurées ont plus d'affinité avec l'eau que les suies TC1 possédant uniquement des fonctions oxygénées agissant comme sites primaires d'adsorption et dont la teneur en oxygène ne dépassait pas 5% (Figure B.2-45, à droite). La prise de masse augmente de manière significative avec la diminution la température. Cette observation est en accord avec la théorie thermodynamique selon laquelle l'adsorption physique est un processus exothermique favorisé lorsque la température diminue.

En adimensionnant les isothermes, il est intéressant de noter que le nombre de couches d'eau est supérieur à -33°C par rapport à celui obtenu à 22°C et ceci dès les très faibles humidités. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la présence de fonctions sulfurées à la surface des suies AEC confère à ces dernières un caractère hygroscopique. Ces fonctions sont « solvatées » dans un film d'eau, la solvation étant une réaction exothermique et favorisée à faibles températures.

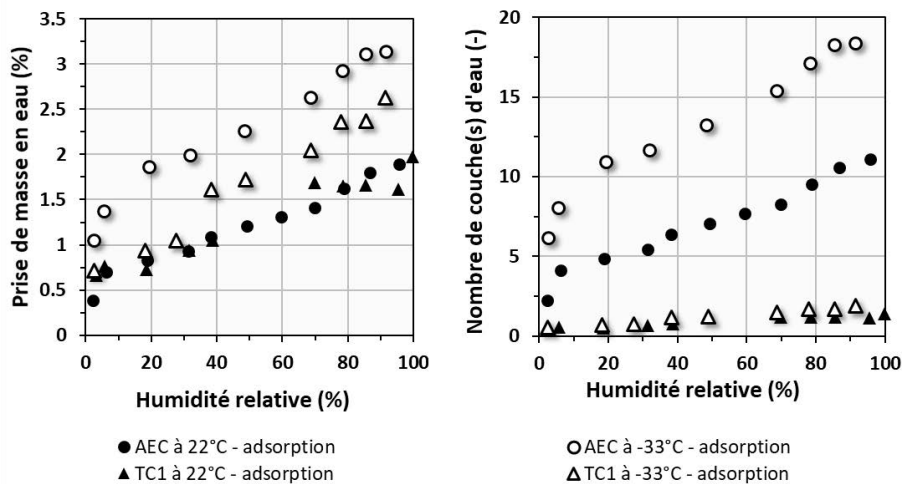


Figure B.2-45 : Isothermes pour deux types de suies aéronautiques obtenues à 22°C (symboles pleins) et à -33°C (symboles vides) (Demirdjian et al., 2007)

Une autre tendance est observée dans les travaux de Popovitcheva et al. (Popovitcheva, Trukhin, Persiantseva, & Shonija, 2001) pour des suies aéronautiques (« combustor soot ») qui ont une teneur en oxygène ne dépassant pas les 5%. Les isothermes de sorption d'eau obtenues à différentes températures (Figure B.2-46) montrent que l'adsorption augmente avec la température d'adsorption, ce qui ne concorde pas avec la théorie thermodynamique.

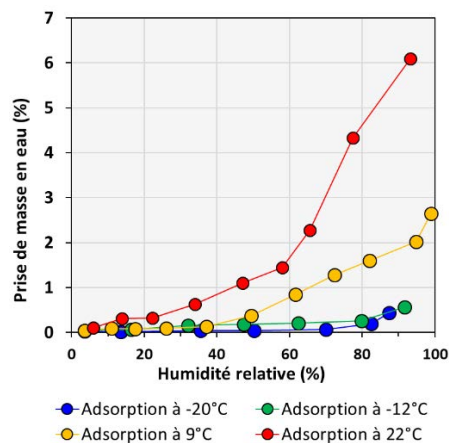


Figure B.2-46 : Isothermes d'adsorption de l'eau à différentes températures sur des suies aéronautiques (Popovitcheva et al., 2001)

Horikawa et al. (2017) ont cherché à expliquer cette tendance, allant à l'encontre du processus exothermique de l'adsorption physique. Ils ont effectué des mesures de sorption d'eau sur des charbons activés aux compositions chimiques et élémentaires de surface similaires mais avec une structure poreuse différente. La fraction de remplissage des mésopores par l'eau a été calculée. Pour le charbon actif ayant une distribution large de mésopores, l'adsorption est favorisée lorsque la température augmente, tandis qu'elle ne l'est quasiment pas pour les charbons activés microporeux (Figure B.2-47). Horikawa et al. (2017) expliquent cette tendance par le fait que l'augmentation de la température favorise les fluctuations des molécules d'eau et donc la probabilité de rencontre entre elles pour former des liaisons hydrogènes. La formation de ces liaisons peut être considérée comme une réaction chimique.

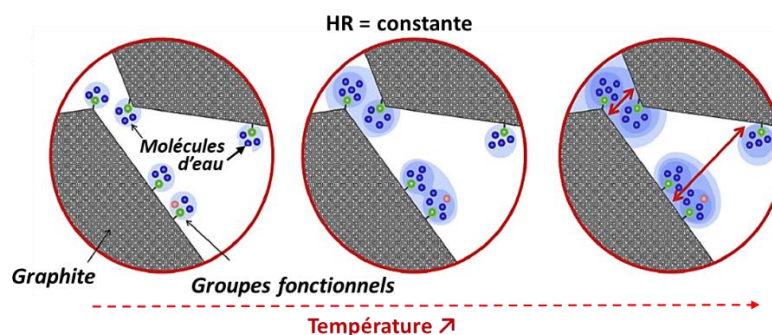


Figure B.2-47 : Schématisation du mécanisme d'adsorption sur un adsorbant graphitique non poreux comme le noir de carbone Carbopack F et mise en évidence de la favorisation de la formation d'amas aux températures plus élevées (Horikawa et al., 2017)

Enfin concernant les adsorbants microporeux, Liu et al. (Liu et al., 2017) ont mis en évidence qu'il existe une température critique d'environ 25°C en-dessous de laquelle l'adsorption est favorisée avec l'augmentation de la température dans les micropores et au-dessus de laquelle l'adsorption diminue.

A ce jour, l'effet de la température sur les phénomènes de sorption d'eau n'est donc pas encore bien compris. Néanmoins, la formation des amas de molécules d'eau ainsi que la condensation capillaire semblent être favorisées avec l'augmentation de la température.

#### B.2.5.5 Mécanismes d'adsorption proposés pour les suies

Les différents facteurs d'influence sur la sorption ont été présentés. De manière générale, l'augmentation du volume poreux total d'un échantillon ou l'augmentation de la surface spécifique d'un échantillon non poreux a pour conséquence l'augmentation de la capacité maximale d'adsorption. Aux faibles humidités relatives, la présence de groupes fonctionnels oxygénés ou autres groupes équivalents modifie l'allure des isothermes, favorise les interactions entre l'eau et l'adsorbant et donc la formation d'amas quelle que soit la distribution en tailles des pores. Aux humidités relatives élevées, lorsque la densité des sites primaires d'adsorption est importante à la surface interne des pores ou externe d'un adsorbant non poreux, le remplissage des pores et/ou la condensation par formation d'un film d'eau sont favorisés. Une synthèse de ces différents mécanismes est proposée dans le Tableau B.2-5.

Des tentatives de modélisation de la sorption de l'eau sur les suies et noirs de carbone ont été effectuées et sont basées sur des modèles d'adsorption de référence. D'autres modèles prennent également en compte la condensation capillaire lorsqu'elle est significative (Ribeyre et al., 2014). Enfin des modèles généralement appliqués pour les adsorbants poreux comme les charbons activés sont mentionnés car ils sont pertinents dans le cas de la sorption de l'eau sur les suies. Un inventaire non exhaustif de ces tentatives de modélisation est présenté dans le Tableau B.2-6.

Tableau B.2-5 : Conséquences des paramètres d'influence sur l'allure de l'isotherme

| Paramètre   | Conséquences sur l'adsorbant carboné   | Conséquences sur l'isotherme  |
|---|--|---|
| <b>Structure pour une même composition chimique et élémentaire de surface</b>                                       |  |   |
| Porosité ↗  | Augmentation du nombre de micropores et mésopores, donc du volume total poreux   | Point d'inflexion plus marqué révélant le remplissage des pores, augmentation de la capacité maximale d'adsorption et de la largeur de l'hystérésis |
| Taille des pores ↗  | Décalage du mode de la distribution en taille des pores vers les diamètres plus élevés                                 | Décalage du point d'inflexion vers les humidités plus élevées   |
| Surface spécifique pour les adsorbants non poreux ↗   | Augmentation de la surface externe   | Augmentation de la capacité maximale d'adsorption   |
| <b>Chimie de surface pour une même surface spécifique d'un adsorbant non poreux</b>                                 |  |   |
| Présence d'oxygène et autres sites à fortes interactions ↗  | Interactions plus fortes entre eau et adsorbants aux faibles humidités : formation d'amas favorisée et d'un film d'eau | Augmentation de la pente aux faibles humidités et de la capacité maximale d'adsorption  |
| Densité des sites ↗   | Formation d'un film d'eau, condensation  | Passage du type III au type II  |
| <b>Chimie de surface pour une même surface spécifique et distribution en taille des pores d'un adsorbant poreux</b> |  |   |
| Présence d'oxygène et autres sites à fortes interactions ↗  | Interactions plus fortes entre eau et adsorbants aux faibles humidités : formation d'amas favorisée et d'un film d'eau | Augmentation de la pente aux faibles humidités  |
| Densité des sites ↗   | Blocage des pores et gêne stérique   | Diminution de la capacité maximale d'adsorption et point d'inflexion moins marqué au moment du remplissage des pores                                |

Dans le cas des suies, qui sont généralement considérées non poreuses, la porosité importante est due à l'espace interstitiel entre les particules et non à la présence de micropores dans la matière constituant les particules de suies. Leur surface spécifique varie dans une gamme allant de 50 à 150 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, valeurs significativement plus faibles et présentant une amplitude de variation moindre à celles rencontrées pour les charbons activés. Le paramètre susceptible de jouer un rôle dans les phénomènes de sorption serait donc davantage la chimie de surface qui, pour certaines suies, fait intervenir des halogènes et hétéroatomes. Afin de modéliser les isothermes de sorption sur les suies, il serait donc pertinent de prendre en compte l'effet de la chimie de surface *via* une concentration en sites actifs. Le modèle de Dubinin-Serpinski, déjà employé pour des adsorbants non poreux et hydrophobes, apparaît être le plus adapté puisqu'il fait intervenir un paramètre lié à cette concentration en sites primaires d'adsorption.

Tableau B.2-6 : Inventaire des modèles de sorption de l'eau proposés dans différents travaux

| Particules   | Références                | Modèle de sorption               |
|--|---------------------------|----------------------------------|
| Suies aéronautiques                                    | Popovicheva et al. (2008) | Langmuir/Henry + Dubinin Astakov |
| Suies Diesel   | Chughtai et al. (1999)    | Dubinin Radushkevich             |
| Agrégats de nanoparticules                             | Ribeyre et al. (2014)     | GAB + loi de Kelvin              |
| Echantillons utilisés dans l'industrie agroalimentaire | Andrade et al. (2011)     | GAB                              |
|  | Timmermann (2003)         | GAB, BET                         |
| Nanotubes de carbone                                   | Bradley et al. (2010)     | <b>D'arcy et Watt</b>            |
| Charbons activés traités à différentes températures    | Dubinin et al. (1982)     | Dubinin-Serpinski 2 (DS2)        |
| Charbons actifs traités à différentes températures     | Cossarutto et al. (2001)  | Do et Do                         |
| Charbon activés  | Fletcher et al. (2007)    | Dubinin-Serpinski (DS1)          |
|  | Barton et al. (1991)      |                                  |
| Charbons activés hydrophobes                           | Berezin et al. (1998)     | BET modifiée                     |
| Noir de carbone  | Henson (2007)             | BET + théorie de Köhler          |

Dans la partie A du manuscrit, l'inventaire le plus exhaustif possible des propriétés physico-chimiques des suies a été effectué. Il a été mis en évidence que les suies ont une structure de type agrégats similaire à certains noirs de carbone mais une composition chimique et élémentaire de surface plus complexe. Pour ces deux types de nanoparticules, les éventuels pores formés par le dépôt de tels agrégats sont principalement dus à l'espace interstitiel entre les particules primaires. Les suies obtenues à grande échelle ont des surfaces spécifiques plus faibles que les suies analytiques, mais leurs compositions chimique et élémentaire apparaissent bien plus complexes, leur interaction avec l'eau devrait par conséquent être significativement différente.

Afin de se rapprocher du cas réaliste de l'adsorption de l'eau sur les suies d'incendie (Figure B.2-48), l'étude de particules « idéales » ou agrégats « modèles » tels que les noirs de carbone permettra dans un premier temps d'étudier l'effet de la structure uniquement puisque les noirs de carbone ont une teneur en carbone élémentaire supérieure à 95% et de très faibles ratios O/C. Les suies produites à échelle analytique ont une structure similaire selon les différents combustibles, mais leur composition change, notamment pour les suies TBP/TPH. Ces suies permettront de comprendre davantage l'influence de la chimie de surface. Enfin, les suies produites à grande échelle ont des propriétés physico-chimiques très variables, il sera possible avec ces dernières d'évaluer la prépondérance de certains paramètres d'influence sur d'autres et de confronter notre niveau de compréhension de la sorption de l'eau sur des suies d'incendie pleinement réalistes. Ainsi, des mesures de sorption sont effectuées sur ces trois principaux types d'échantillons qui sont les noirs de carbones PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101, les suies « analytiques » issues des essais dans PARIS et CADUCEE et enfin les suies « d'incendie » issues d'essais de feux à grande échelle dans DIVA et SATURNE.

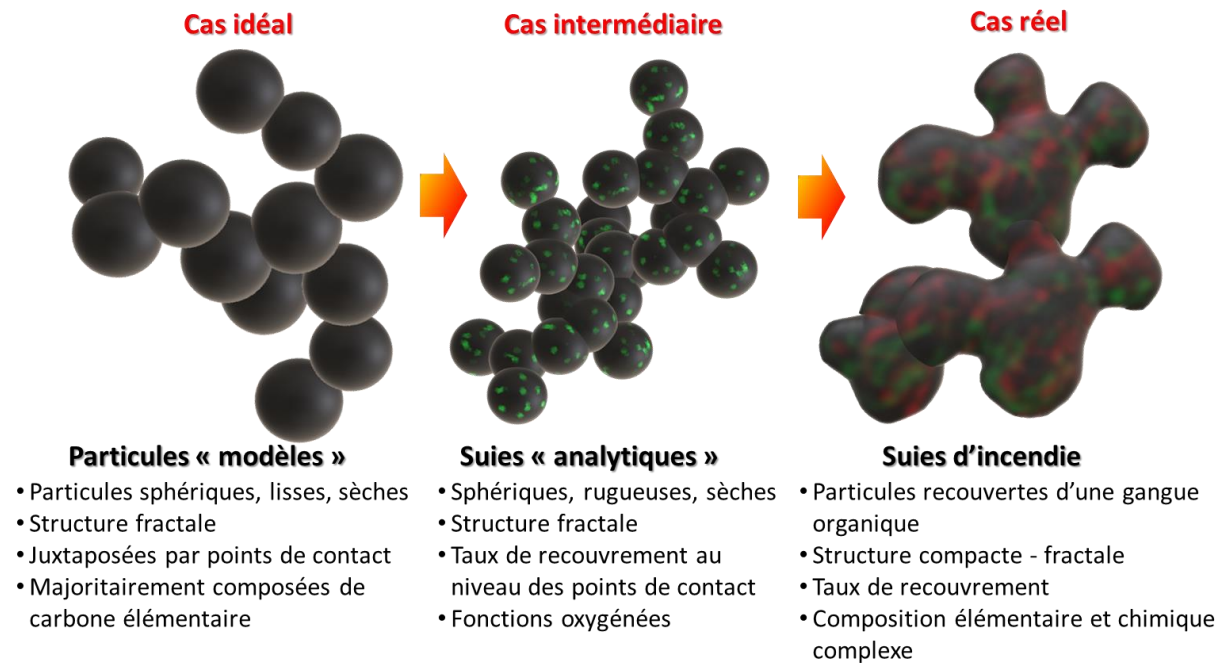


Figure B.2-48 : Schématisation des différents cas de la sorption de l'eau en partant du cas simple d'agrégats secs comparables aux noirs de carbone vers la situation plus complexe de la sorption de l'eau sur des suies réalistes d'incendie

### B.3 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Dans la partie A du manuscrit, les suies produites dans les différentes installations ont été **prélevées afin d'effectuer les mesures de sorption selon les méthodes gravimétrique et manométrique**. Cette section présente la technique gravimétrique DVS Vacuum et les différentes étapes de validation des protocoles de mesures de sorption pour les suies (Tableau B.3-1).

En premier lieu, avant de réaliser les mesures de sorption **d'eau avec des échantillons** de suies dont les quantités sont limitées, la vérification du bon fonctionnement **de l'appareil** a été effectuée. Pour ce faire, un échantillon de référence disponible en quantité suffisante, la cellulose microcristalline, est utilisé. **L'objectif est de s'assurer que les données de sorption d'eau** de cet échantillon sont en bon accord avec celles disponibles dans une **procédure qui a fait l'objet d'une norme**.

Après des mesures préliminaires, **le compactage des suies sous forme de pastilles s'est avéré** nécessaire au vue de la porosité et de la remise en suspension importante des suies au sein de la chambre de mesure de la balance de sorption. Par ailleurs, différents critères de passage à **l'humidité suivante** ont été testés **afin d'opter pour celui le mieux adapté** aux différents types d'échantillons.

Par ailleurs, **d'après les travaux décrits dans l'état de l'art** (cf. partie B.2.4.5.2), **l'échantillon est généralement chauffé au préalable afin d'éliminer l'eau résiduelle et ainsi d'obtenir un échantillon sec**. Dans cette présente étude, les conditions de dégazage et de préchauffage ont été ajustées **selon le type d'échantillon**, un éventuel conditionnement en température **n'étant pas systématiquement pertinent** (Snoeck et al., 2014). Enfin, la répétabilité des mesures a été vérifiée avec un échantillon de noir de carbone disponible en grande quantité, dont la structure et la composition sont proches des suies. Cette dernière étape a permis de

**s'assurer que les mesures ultérieures, effectuées une seule fois pour chaque échantillon** du fait de la durée de ces analyses, sont fiables. Les données **de sorption d'eau obtenues pour les suies**, produites à différentes échelles et ventilation de feux, sont présentées et interprétées dans la seconde section (cf. partie B.4).

Tableau B.3-1 : Récapitulatif des différentes étapes de validation des mesures de sorption

| Etapes préliminaires avant les mesures de sorption                      | Echantillon choisi                       | Conclusions  |
|---|--|--|
| Principe de fonctionnement  | MCC Avicel Ph-101                        | Avantages/inconvénients de la microbalance DVS Vacuum  |
| Vérification du bon fonctionnement                                      |  | Fiabilité de la mesure   |
| Tests préliminaires   | Suies BAG SATURNE                        | Compactage de suies  |
| Test du critère de passage à <b>l'humidité</b> suivante                 | Suies CFS                                | Critère de temps   |
| Test du préchauffage lors de <b>l'étape de dégazage avant la mesure</b> | Suies CFS, noir de carbone FLAMMRUSS 101 | Différents conditionnement selon <b>l'échantillon</b>  |
| Répétabilité des mesures  | PRINTEX 90                               | Possibilité <b>d'effectuer une mesure pour</b> chaque échantillon dont les quantités sont limitées |

### B.3.1 Fonctionnement de la microbalance DVS Vacuum

#### B.3.1.1 Principe de la mesure et caractéristiques de la microbalance

Dans la **présente étude, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une** microbalance (DVS Vacuum, SMS) à suspension magnétique (Figure B.2-23). Elle permet de mesurer des masses allant de 1 µg à 1 **g de manière continue. L'échantillon est placé dans une** enceinte préalablement mise sous vide au **moyen d'un système de pompes**, la première permettant **d'atteindre le vide** primaire et fonctionnant pendant toute la mesure de sorption. La deuxième pompe dite turbomoléculaire permettant **d'atteindre** le vide secondaire et fonctionnant uniquement lors de la phase de dégazage **de l'échantillon. Une fois la mise sous vide effectuée dans l'enceinte de mesure, la vapeur d'eau issue d'un ballon rempli d'eau pure (UltraPure Sterile Water, Rockland) est introduite à un débit constant de 5 Ncm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (unité dans les conditions normales de température et de pression) à l'aide de** régulateurs de débits massiques pilotés par le logiciel. La vanne « papillon » (« Butterfly-valve ») **permet de réguler le débit de sortie afin de maintenir une pression de vapeur d'eau correspondante à l'humidité désirée (Figure B.3-1.iii). Ainsi, l'enceinte de mesure est un système ouvert dans lequel un flux constant de vapeur d'eau circule, possédant un temps de résidence limité. Ce procédé correspond à une mesure de sorption en mode dynamique (cf. partie B.2.4) et est à l'origine de la dénomination de l'appareil utilisé (« DVS » pour « Dynamic Vapour Sorption »).**

Cette technique **dynamique combinée à la mesure sous vide primaire permet d'éviter la co-adsorption de molécules d'air en parallèle à celle de molécules d'eau et par conséquent d'augmenter la cinétique d'adsorption. De plus, le flux de vapeur, balayant constamment l'échantillon, permet de renouveler le gaz environnant l'échantillon et d'éliminer les éventuelles molécules d'air ou d'autres éléments faiblement physisorbés. Le temps de mise à l'équilibre est alors plus faible et les mesures de sorption sont relativement plus rapides.**

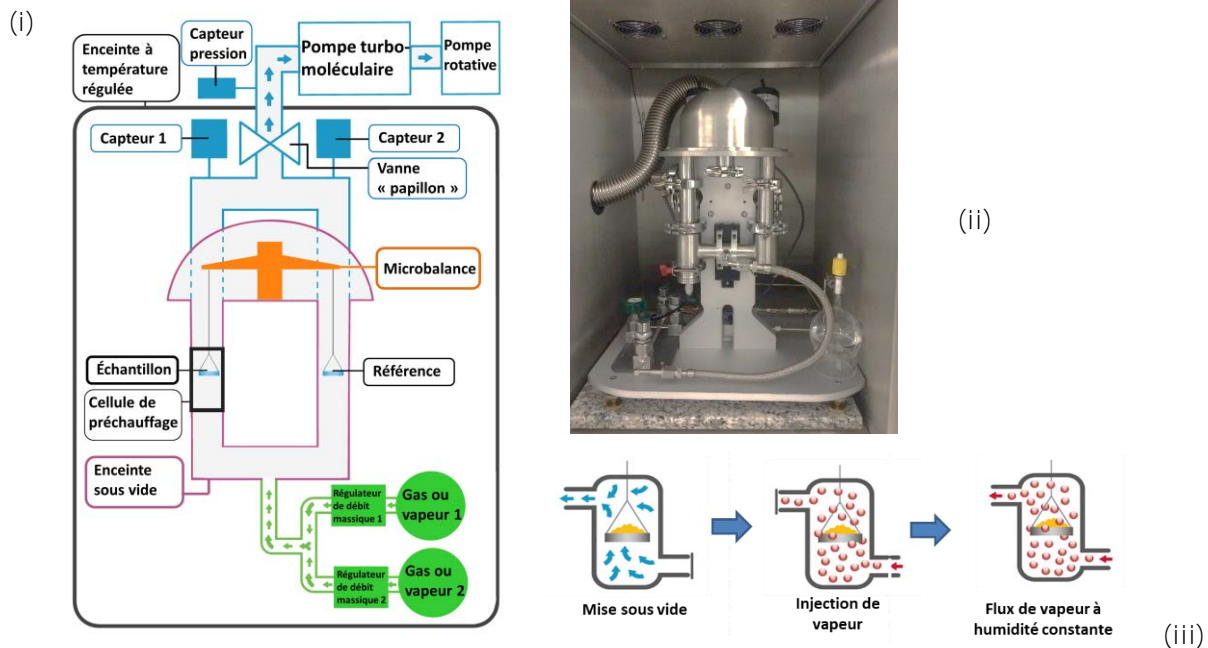


Figure B.3-1 : Illustration du principe de fonctionnement de la microbalance DVS Vacuum (SMS, U.K.) (i), photographie de la microbalance (ii) et principe de la mesure de sorption discontinue et dynamique (iii)

La microbalance, dotée d'un système d'électroaimants, est constituée d'un fléau et de deux tiges métalliques au bout desquelles sont suspendues des nacelles, l'une contenant l'échantillon à analyser, et l'autre vide faisant office de nacelle de référence. Lors d'une prise de masse en eau de l'échantillon, la position du fléau change. Son déplacement est détecté par des capteurs optiques, puis un courant est fourni dans des solénoïdes (bobines) fixes afin de rétablir de manière automatique la position initiale du fléau. La masse de l'échantillon est alors déduite du courant circulant dans les bobines. Une calibration de la microbalance avec une masse étalon de 100 mg est effectuée régulièrement, tandis que la tare est réalisée systématiquement avant chaque mesure.

Tableau B.3-2 : Récapitulatif des avantages et inconvénients de la microbalance DVS Vacuum

| Avantages  | Inconvénient  |
|--|---|
| Mise sous vide, moins d'interaction avec les molécules d'air : cinétique plus rapide, mesures plus rapides                               | Limitation dans la taille de l'échantillon (nacelle de 10 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur)   |
| Faible masse nécessaire, adéquat dans cette présente étude où les masses d'échantillons issus des essais de feu dans PARIS sont limitées | Le critère de masse pour passer à l'étape suivante ne permet pas dans certains cas d'atteindre l'équilibre à cause de la cinétique lente d'adsorption. L'utilisateur doit choisir la durée des étapes avant la mesure |
| Etude de la cinétique via l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps   |   |
| Possibilité d'effectuer des mesures de sorption avec deux adsorbats simultanément.   |   |

Les différentes étapes de validation de la procédure des mesures de sorption sont présentées par la suite. Elles ont permis de démontrer que la microbalance DVS possède de nombreux avantages par rapport à une mesure statique. Cependant, les mesures de sorption d'échantillons avec des faibles prises de masses en eau et une cinétique d'adsorption plus lente par rapport à la MCC ont



mis en évidence des limites dans l'utilisation de cet appareil (Tableau B.3-2). Le protocole de mesure a donc été adapté par la suite dans le cas des suies.

### B.3.1.2 Validation

#### B.3.1.2.1 Choix du matériau de référence choisi

La cellulose microstalline a été utilisée pour effectuer des tests préliminaires de sorption d'eau. Cet échantillon va permettre de valider le bon fonctionnement de la microbalance, en comparant les données obtenues dans cette étude et celles disponibles dans la littérature. Ce matériau de référence, la cellulose microcristalline<sup>2</sup> (MCC Ph-101) a été fourni par la société FMC (Thoorens et al., 2014). Bien que ce type de matériau ait une structure poreuse et composition chimique très différentes de celle des suies (Figure B.3-2), il a l'avantage d'avoir été beaucoup plus étudié par le passé.

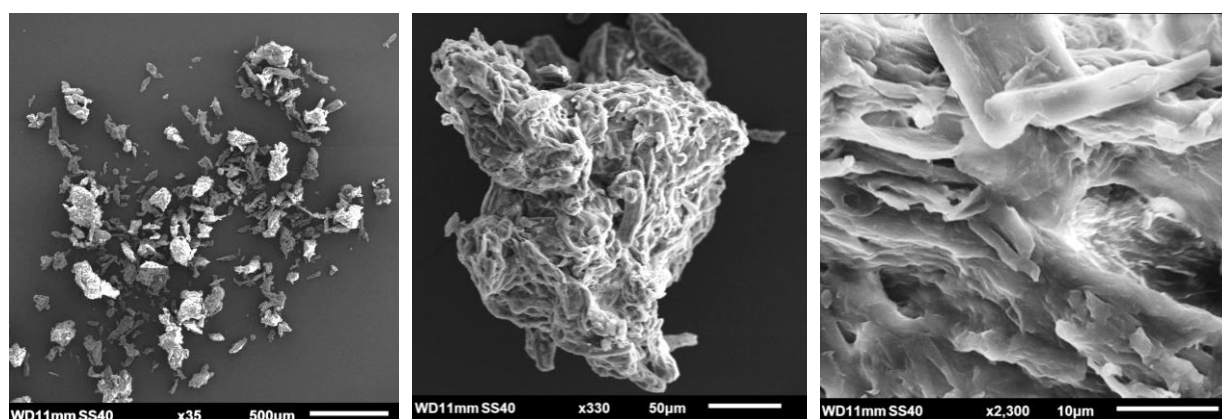


Figure B.3-2 : Clichés MEB de la MCC Avicel Ph-101 obtenus à différents grossissements

#### B.3.1.2.2 Description de la procédure appliquée pour le matériau de référence

Les données de sorption d'eau de référence pour un échantillon similaire à la MCC Avicel Ph-101, la cellulose microcristalline RM 302, ont été déterminées à la suite d'une étude comparative entre plusieurs laboratoires selon la procédure COST90, qui a permis l'établissement de la norme EUR 12429EN. Cette procédure consiste tout d'abord en un préchauffage à 105°C pendant 3 heures, s'avérant suffisant afin d'obtenir un échantillon sec avec une teneur en eau inférieure à 5%. Des mesures gravimétriques sont effectuées pour 10 humidités allant de 10 à 86%. Les échantillons sont placés dans des enceintes, chacune contenant une solution saline obtenue après solvatisation d'un sel. Selon le type de sel, la pression de vapeur saturante à la surface de la solution saline est différente et conduit alors à une certaine valeur d'humidité relative (Stokes & Robinson, 1949). La durée moyenne pour un palier d'humidité est de 7 jours. Il s'agit d'une mesure en discontinu et en mode statique, contrairement à la microbalance qui fonctionne en mode dynamique. Les prises de masse en eau de référence ont été établies par Jowitt et Wagstaffe (1989) avec la cellulose microcristalline RM 302.

<sup>2</sup> La cellulose microcristalline est un agent liant standard de l'industrie utilisé pour faire des gélules, pilules et autres produits alimentaires.

Dans la présente étude, la masse de la MCC Avicel Ph-101 est mesurée avec la microbalance DVS Vacuum, au cours du temps et selon un pas de temps de 10 secondes (Figure B.3-2.i). Pour cet échantillon, une variation de masse de 0,05% a été arbitrairement fixée afin que l'appareil passe au palier suivant d'humidité. Ainsi, si l'échantillon voit sa masse varier de moins de 0,05% au cours d'un pas de temps de 10 secondes, l'équilibre thermodynamique est supposé être établi. Dans le cas de la MCC Avicel Ph-101, ce critère est satisfaisant puisque le profil de la masse au cours du temps obtenu (Figure B.3-3.i) présente des plateaux significatifs pour chaque palier d'humidité. Les durées minimales de mise à l'équilibre de la MCC ont été évaluées à partir des temps où la formation du plateau débute (Figure B.3-3.ii). Les paliers d'humidités ont été choisis selon les préconisations présentées dans la procédure COST90.

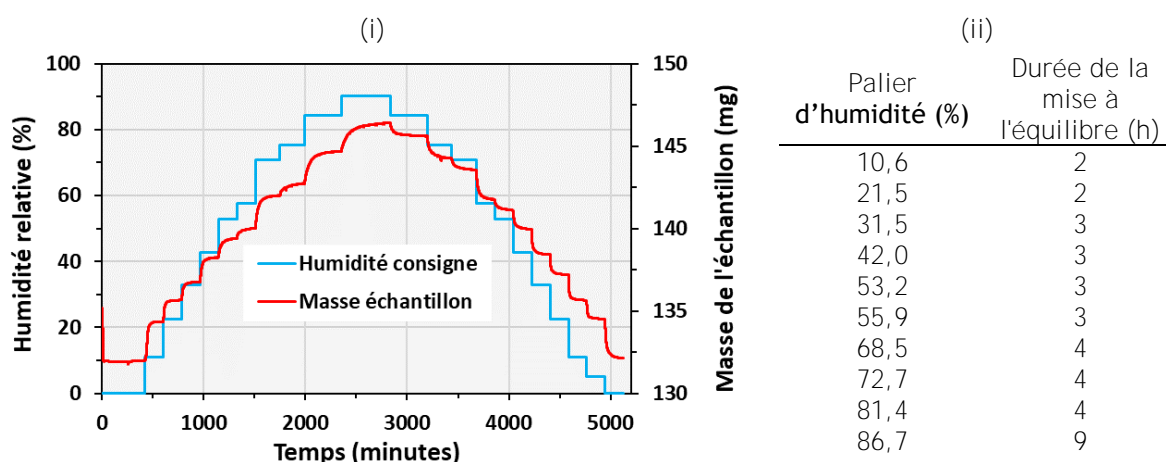


Figure B.3-3 : Evolution de la masse de la cellulose microcristalline MCC Avicel Ph-101 en fonction du temps et au cours des différents paliers consignés d'humidités appliqués (gauche), durées des temps de mise à l'équilibre de la MCC Avicel Ph-101 (droite)

La durée totale et minimale de la mesure pour atteindre l'équilibre à chaque palier d'humidité s'élève donc à 37 heures pour la MCC qui est un matériau hygroscopique. Dans le cas des suies qui sont généralement hydrophobes, le temps de mise à l'équilibre est donc plus important. Les travaux de vérification de répétabilité des mesures ont ainsi été effectués avec le noir de PRINTEX 90 qui est disponible en quantité suffisante.

La prise de masse à l'équilibre (équation B.2-24) pour un palier d'humidité considéré est calculée à partir de la moyenne des cinq dernières mesures effectuées avant le passage au palier suivant d'humidité. La masse de référence choisie pour le calcul de la prise de masse en eau correspond à la masse de l'échantillon à la fin de l'étape à 0% d'humidité relative, où l'échantillon est considéré sec. A noter que la procédure appliquée pour la MCC Ph-101, en termes de critère de mise à l'équilibre et de conditionnement, ne sera pas identique à celle choisie par la suite pour les suies.

#### B.3.1.2.3 Comparaison entre la procédure COST90 et la mesure DVS

Des mesures ont été effectuées plus récemment par Levoguer et Booth (Levoguer & Booth, 2014) avec la MCC RM302, dans le cadre de la vérification des humidités générées par une microbalance DVS. Cette dernière provient, comme dans le cas de la présente étude, du même fournisseur (SMS) et son principe de fonctionnement est similaire à l'appareil décrit précédemment

(cf. partie B.3.1.1). Les données ont été obtenues pour les 10 humidités indiquées dans la procédure COST90 selon le protocole suivant:

- le flux de vapeur est réglé à  $200 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- le pas de temps entre chaque mesure est fixé à 20 secondes
- **les durées des paliers d'humidités** sont fixées entre 2 et 6 heures conduisant à une durée **totale de 35 heures pour la mesure d'adsorption**. Les durées significativement plus importantes pour la technique gravimétrique avec les solutions salines employées dans la procédure COST90 (7 jours) est due à une **cinétique d'adsorption** plus lente liée à la **co-adsorption dans l'air** (cf. partie B.2.4.2).

**D'après la** Figure B.3-4, les résultats de sorption sont en bon accord avec ceux obtenus par Jowitt et al. (Jowitt & Wagstaffe, 1989) selon le protocole de la procédure COST90. Ceci prouve que la technique DVS et les mesures gravimétriques avec les solutions salines sont équivalentes dans le cas de la MCC RM 302 (Figure B.3-4).

Wolf et al. (1984) ont procédé quant à eux à une analyse statistique basée sur les données expérimentales de sorption **d'eau** sur la MCC Avicel Ph-101 fournie par la société FMC. Ces mesures ont été effectuées selon la procédure COST90 décrite par Jowitt et Wagstaff (1989). Les données de prise de masse en eau de la MCC Ph 101 fournies par Wolf et al. (1984) correspondent à la moyenne de toutes données obtenues dans 24 laboratoires sélectionnés, apportant *in-fine* des données de références utiles à la validation de notre balance de sorption.

Dans cette présente étude, **des mesures de sorption d'eau ont été effectuées** avec la MCC Avicel Ph 101 pour les 10 humidités relatives employées dans la procédure COST90. Un préchauffage de deux heures à **105°C s'est avéré** suffisant pour **sécher l'échantillon et** obtenir une masse **constante à 0% d'humidité relative**. La procédure est légèrement différente de celle choisie par Levoguer et Booth (2014) :

- le flux de vapeur a été réglé à  $5 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,
- le pas de temps entre chaque mesure est fixé à 20 secondes,
- les durées **des paliers d'humidités ont été** fixées selon le critère arbitraire de variation de masse inférieure à 0,05% (cf. partie B.3.1.1), conduisant à une durée totale de la mesure de 42 heures, ce qui est plus **court que la procédure COST90**. **La mise sous vide, qui n'est pas** employée dans le cas de la procédure COST90, permet dans le cas de la microbalance DVS **Vacuum d'accélérer le processus de désorption des molécules physisorbées**.

Les données obtenues dans cette présente étude avec la microbalance DVS pour la MCC Avicel Ph-101 ont été comparées avec celles fournies par Wolf et al. (Wolf et al., 1984). Le diagramme de parité (Figure B.3-4) montre que nos résultats sont en bon accord pour les prises de masse en eau allant de 0 à 10% et sont comprises dans un intervalle de plus ou moins 10% des valeurs de référence. **L'écart augmente néanmoins avec l'augmentation** de la prise de masse en eau. Ce phénomène peut être notamment dû à la différence des techniques, qui est statique pour la procédure COST90 et dynamique pour la DVS. **D'après Arlabrosse** (Arlabosse et al., 2003), la technique statique est moins précise **au-delà d'une humidité de 80%**, correspondant à une prise en **masse de l'échantillon MCC Avicel Ph-101 de 10%**. De plus, les données de Wolf et al. sont issues des **mesures effectuées par 24 laboratoires, pour certains d'entre eux les résultats obtenus s'approchent d'avantage de ceux obtenus** dans la présente étude. Par ailleurs, bien que l'échantillon de MCC Avicel Ph-101 provienne du même **fournisseur (FMC), aucune information n'a**

été donnée sur les conditions de stockage de la MCC utilisée par Wolf et al. produit avant 1987, celui utilisé pour la mesure DVS ayant été produit en 2015 et stocké dans un endroit sec et à l'abri de la lumière.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la microbalance fonctionne de manière satisfaisante. La mesure de vérification **du bon fonctionnement de l'appareil** a été effectuée régulièrement, à sept reprises, au cours de ces trois années (2015 à 2018).

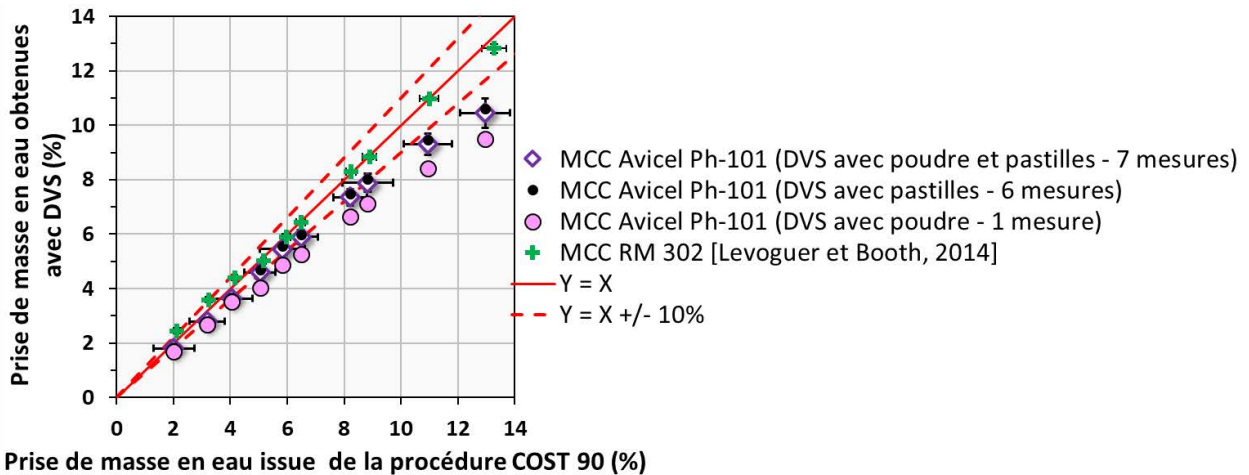


Figure B.3-4 : Diagramme de parité des prises de masse en eau obtenues à 25°C sur la MCC Avicel Ph-101 d'après les mesures DVS et les données de Wolf et al. (1984)

## B.3.2 Préparation des échantillons de suies et protocole des mesures

### B.3.2.1 Compactage des suies sous forme de pastille

Pendant les essais préliminaires, des mesures de sorption ont été effectuées sur les noirs de carbone sous la forme de poudre non tassée. La poudre d'un tel échantillon étant poreuse (plus de 95%) et la nacelle contenant l'échantillon ayant un volume restreint, la masse introduite était limitée et de l'ordre d'une vingtaine de milligrammes. Des artefacts de mesures ont été observés à l'introduction de vapeur au début des paliers d'humidités, plus particulièrement aux faibles humidités : ceci peut s'expliquer par la faible masse de l'échantillon et par l'éventuelle remise en suspension des suies due aux propriétés très pulvérulentes de la poudre. Une mesure a également été effectuée avec une nacelle vide (avec et sans billes de verre dans la nacelle de référence) et le même type d'artefacts a été observé, ce qui peut justifier l'hypothèse selon laquelle la masse de l'échantillon est trop faible.

Les données de sorption obtenues aux faibles humidités sont importantes dans la mesure où elles fournissent des informations sur les interactions entre l'eau et les sites primaires d'adsorption. Afin d'obtenir une mesure optimale et d'éviter ces artefacts, une masse minimale doit être introduite. De ce fait, les échantillons de noirs de carbone et de suies ont été compactés sous forme de pastille à l'aide d'une presse (Figure B.3-5.ii), permettant d'augmenter la masse de l'échantillon pour un même volume et par la même occasion d'éviter d'éventuelles pertes de poudre au cours de la manipulation. Le compactage des poudres a pour conséquence une diminution de la porosité des échantillons, dont les valeurs théoriques ont été calculées selon des considérations géométriques (Tableau B.4-1 et Annexe B.1) et les masses volumiques des échantillons, déterminées expérimentalement (Ouf et al., 2018).

$$\varepsilon_{apparente} = \frac{V_{vide}}{V_{pastille}} = 1 - \frac{V_{matiere}}{V_{pastille}} = 1 - \frac{m_{pastille}}{\pi r^2 h \rho_{matiere}}, \quad \text{équation B.3-1}$$

avec  $V_{pastille}$  ( $m^3$ ) et  $m_{pastille}$  (kg) le volume total et la masse de la pastille,  $V_{matiere}$  ( $m^3$ ) et  $\rho_{matiere}$  ( $kg.m^{-3}$ ) le volume et la masse volumique de la matière constituant les particules,  $h$  et  $r$  la hauteur et le rayon respectivement de la pastille (m).

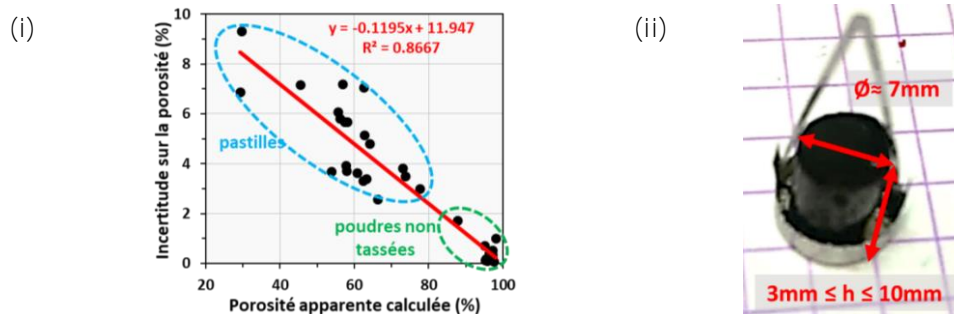


Figure B.3-5 : Incertitude sur le calcul de la porosité des pastilles (i), photographie d'une pastille de suies (ii)

L'incertitude sur le calcul de la porosité a été également déterminée pour chaque pastille (Figure B.3-5.i), en considérant une incertitude de 1% sur les mesures des dimensions de la pastille (hauteur variable et diamètre constant, Figure B.3-5.ii) ainsi qu'une incertitude associée à la masse volumique de la matière constitutive des particules primaires. Les isothermes seront donc présentées avec ces porosités et leurs incertitudes. On remarquera que ces incertitudes sont d'autant plus significatives que la porosité est faible.

### B.3.2.2 Conditionnement des suies avant la mesure de sorption

Dans les différentes études sur la sorption de l'eau, les échantillons sont souvent préchauffés à des températures allant de  $100^\circ C$  à plusieurs centaines de degrés Celsius, pour s'assurer que les molécules d'eau se désorbent de la surface de l'échantillon avant de procéder à la mesure (cf. Annexe B.2). Dans cette présente étude, une mesure a été effectuée avec des suies réelles d'incendie (CFS) selon trois cycles d'adsorption-désorption successifs (Figure B.3-6).

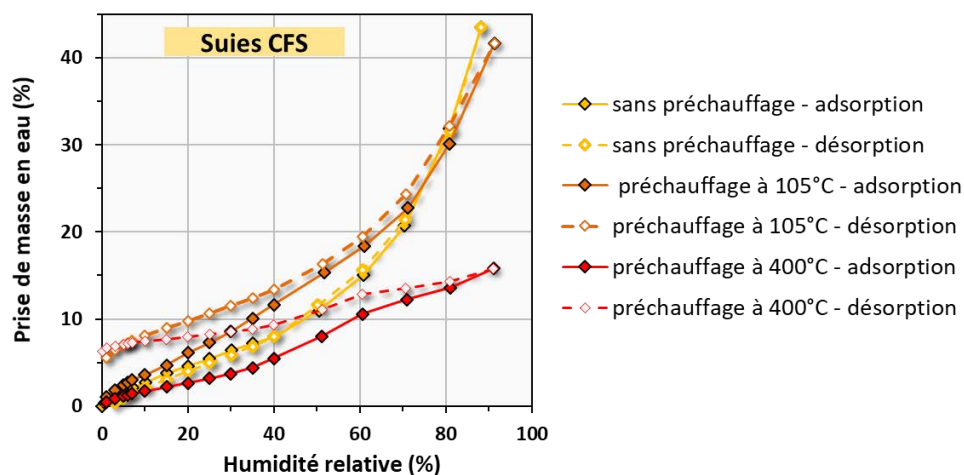


Figure B.3-6 : Isothermes d'adsorption obtenues à  $25^\circ C$  pour un même échantillon de suies CFS ayant suivi un cycle simple et deux autres cycles avec un préchauffage à  $105^\circ C$  puis  $400^\circ C$

Cet échantillon a été utilisé car des mesures préliminaires de sorption ont montré qu'il sorbait beaucoup d'eau, indiquant ainsi une composition chimique et élémentaire complexe de ce dernier. Avant chaque cycle, une étape de dégazage avec la pompe turbomoléculaire a été réalisée. Pour le premier cycle cette étape de dégazage a été réalisée à 25°C sans préchauffage, tandis qu'un préchauffage à 105°C puis à 400°C ont été effectués pour les deuxième et troisième cycles respectivement.

Il apparaît que les étapes de préchauffage ont un impact sur l'adsorption de l'eau au vu de l'allure des différentes isothermes obtenues. La courbe d'adsorption est identique pour les premiers et deuxième cycles tandis qu'une baisse significative de la capacité d'adsorption est observée après le préchauffage à 400°C, révélant une modification de la chimie de surface de l'échantillon. A partir du deuxième cycle, une hystérésis apparaît, révélant une modification de la structure de l'échantillon certainement due à l'élimination de la gangue organique de ces suies. En effet, la perte de masse après un dégazage à 105°C pendant deux heures est significative et s'élève à 12% (Figure B.3-7.ii).

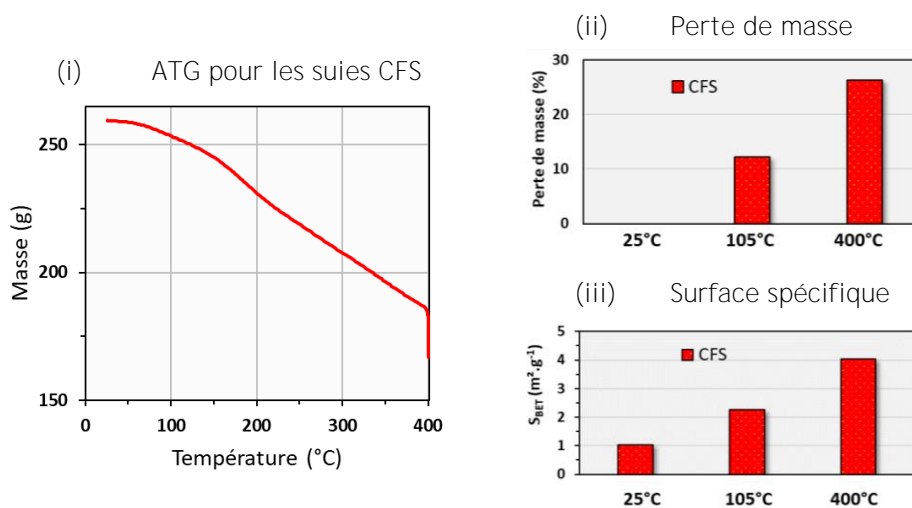


Figure B.3-7 : Courbe ATG pour les suies CFS (i) et valeurs des pertes de masse (ii) et des surfaces spécifiques (iii) au cours du dégazage à 25°C, 105°C et 400°C pour les suies CFS

La surface spécifique mesurée après cette étape de dégazage augmente également (Figure B.3-7.iii). La courbe ATG des suies CFS confirme la présence de composés volatils (Figure B.3-7.i). Il semblerait donc que certaines substances, à la surface des suies d'incendie non traitées, sont susceptibles de se désorber dès une température de préchauffage modérée de 105°C, modifiant ainsi la structure de l'échantillon ainsi que de la chimie de surface pour un préchauffage poussé.

Dans cette présente étude, les mesures de sorption d'eau sur les suies seront donc précédées d'un dégazage à température ambiante de 25°C afin de préserver la chimie de surface de l'échantillon (Figure B.3-3). En effet, l'objectif de l'étude est d'évaluer l'effet de la morphologie ainsi que des propriétés de surface des suies sur la sorption de l'eau, permettant *in fine* de mieux comprendre les phénomènes de sorption et condensation de l'eau dans le cas réel d'un gâteau de suies à la surface d'un filtre THE. Avant le colmatage des filtres THE par les suies d'incendie, ces dernières interagissent avec les vapeurs tout le long de leur temps de résidence dans le local et leur transport dans le réseau de filtration jusqu'aux filtres THE. Les suies évoluent donc en phase aérosol dans un environnement variable et se déposent sur les filtres où la température est modérée puisque ces derniers se situent loin du foyer de combustion. Une étape de préchauffage

des suies avant les mesures de sorption n'apparaît donc pas ici pertinente, puisque la température a tendance à diminuer au niveau des filtres. Cette procédure de dégazage sans préchauffage est notamment préconisée dans les travaux récents de Snoeck et al. (Snoeck et al., 2014). Elle est théoriquement suffisante pour désorber uniquement les éventuelles molécules d'eau déjà physisorbées sans endommager les propriétés de surface de l'échantillon.

Par ailleurs, une procédure identique de dégazage poussé à 150°C sera par la suite employée pour les mesures de sorption d'eau sur les deux noirs de carbone FLAMMRUSS 101 et PRINTEX 90, afin de s'assurer que l'ensemble des impuretés soient éliminées. Ces noirs de carbone vont permettre notamment d'étudier uniquement l'influence de la structure de l'échantillon sur la sorption de l'eau, en supposant que ces deux noirs de carbone ont la même composition de surface.

### B.3.2.3 Paliers d'humidité

Le logiciel fourni par SMS pilote le système de contrôle/commande des différents éléments tels que les contrôleurs de débits et les capteurs de pression, ce qui permet de maîtriser les conditions désirées de température et de pression dans l'enceinte de mesure de la balance de sorption. Le passage d'un palier d'humidité à un suivant est effectué selon un critère arbitraire. Ce dernier correspond soit à une variation de masse en-dessous de laquelle l'échantillon est considéré à l'équilibre avec la vapeur environnante, soit à une durée imposée par l'utilisateur pour le palier d'humidité relative considérée.

Des mesures ont été tout d'abord effectuées avec le critère de variation de masse de 0,05%. Le principal problème rencontré dans ce cas est un passage trop rapide à l'humidité suivante, particulièrement dans la gamme des humidités élevées où la mise à l'équilibre est longue (Figure B.3-8).

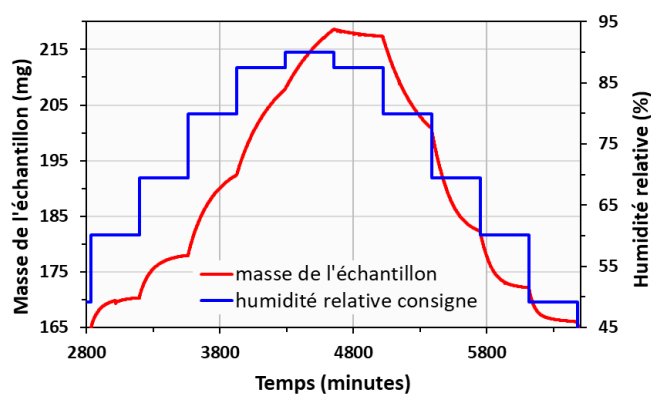


Figure B.3-8 : Evolution de la masse d'un échantillon de suies CFS en fonction du temps pour les différents paliers d'humidités entre 40 et 90% avec la variation de masse inférieure à 0,05% en tant que critère de passage à l'étape suivante

Ceci est dû à la cinétique lente d'adsorption et de condensation de l'eau sur les suies impliquant une variation trop faible en fonction du temps et souvent inférieure à 0,05%. Pour éviter cela, le critère choisi a été la durée des paliers, plus courte aux faibles humidités et plus longue pour les humidités élevées. Les prises de masses en eau et la cinétique d'adsorption des échantillons testés n'étant pas connues, des durées assez importantes ont été choisies afin de s'assurer que l'équilibre soit totalement atteint pour chaque palier (Tableau B.3-3).

Le temps de mise à l'équilibre étant élevé pour les humidités s'approchant de 100%, l'adsorption n'a pas été étudiée au-delà de 95% d'humidité relative. Les paliers d'humidités vont donc entre 0 et 95% avec un pas d'humidité régulier de 5%. Dans la mesure où aucune mesure de sorption n'a été effectuée jusqu'à ce jour sur les échantillons de suies utilisées dans cette présente étude, le comportement de ces suies vis-à-vis de l'eau n'est pas encore bien compris. Ainsi, le pas de temps choisi est régulier et assez faible afin de s'assurer d'avoir suffisamment de points expérimentaux sur toute la gamme d'humidités. Le Tableau B.3-3 dresse les protocoles de mesures employés pour la MCC Avicel Ph-101, les noirs de carbone et pour les suies.

Tableau B.3-3 : Protocoles appliqués aux échantillons pour l'obtention des données de sorption

| échantillon                                  | Durée du palier d'humidité<br>(critère de passage à l'étape suivante) | Gamme d'humidité         |
|--|---|--------------------------|
| MCC Avicel Ph-101                            | 4 heures à 105°C sous vide secondaire ( $10^{-6}$ mbar)               | HR = 0 %                 |
|  | 3 heures à 25°C   | $0\% \leq HR \leq 50\%$  |
|  | 4 heures à 25°C   | $60\% \leq HR$           |
| Noir de carbone                              | 2 heures à 150°C sous vide primaire ( $10^{-3}$ mbar)                 | HR = 0 %                 |
|  | 6 heures à 25°C   | $0\% \leq HR \leq 40\%$  |
|  | 8 heures à 25°C   | $40\% < HR$              |
| Suies analytiques<br>(PARIS et CADUCEE)      | 6 heures à 25°C sous vide secondaire ( $10^{-6}$ mbar)                | HR = 0 %                 |
|  | 6 heures à 25°C   | $0\% \leq HR \leq 35\%$  |
|  | 10 heures à 25°C  | $40\% \leq HR$           |
| <b>Suies d'incendie</b><br>(DIVA et SATURNE) | 3 heures à 25°C sous vide primaire ( $10^{-3}$ mbar)                  | HR = 0 %                 |
|  | 3 heures à 25°C   | $0\% \leq HR < 40\%$     |
|  | 6 heures à 25°C   | $40\% \leq HR \leq 50\%$ |
|  | 10 heures à 25°C  | $50\% < HR < 70\%$       |
|  | 15 heures à 25°C  | $70\% \leq HR$           |

### B.3.3 Répétabilité de la mesure dans le cas d'échantillons de suies et de noirs de carbone

Les quantités d'échantillons de suies obtenues à échelle analytique (échelle de l'installation PARIS) et pilote (installation CADUCEE) sont relativement faibles et proches de 200 mg. De plus, la durée des mesures de sorption est généralement longue (entre 5 à 10 jours), de ce fait une seule mesure a généralement été effectuée pour chacun de ces échantillons. Afin de s'assurer que les résultats obtenus soient pertinents, une vérification de la répétabilité des mesures a été réalisée. Cette étape de vérification a été effectuée avec un échantillon similaire aux suies, le noir de carbone PRINTEX 90 fournie par Orion. Ce noir de carbone est constitué d'agrégats de nanoparticules primaires dont le diamètre moyen est de 25 nm (cf. Annexe partie A, tableaux présentant les propriétés des échantillons et en particulier  $D_{pp}$ ) et est principalement composé de carbone (teneur en carbone supérieure à 97% en masse). Cinq isothermes ont été obtenues selon le même protocole et avec des échantillons provenant du même pot. Ils ont été systématiquement compactés sous forme de pastille dont la porosité moyenne s'élève à 56% +/- 4%. La Figure B.3-9 (à



gauche) présente l'isotherme obtenue à partir des prises de masse moyennes pour chaque palier d'humidité, avec les écart-types associés. La dispersion des mesures est très faible pour ces 5 mesures identiques, ce qui permet de conclure que la répétabilité des mesure est tout à fait satisfaisante.

Par ailleurs, des mesures de sorption ont été effectuées avec d'autres échantillons. Selon l'échantillon, le nombre de mesures selon la même procédure est différent. Le coefficient de variation a été calculé pour chacun de ces d'échantillons afin de mieux rendre compte de la dispersion des mesures en fonction de la prise de masse en eau (équation B.3-2).

$$\text{coefficient de variation} = 100 \times \frac{\text{écart - type}}{\text{moyenne}} \quad \text{équation B.3-2}$$

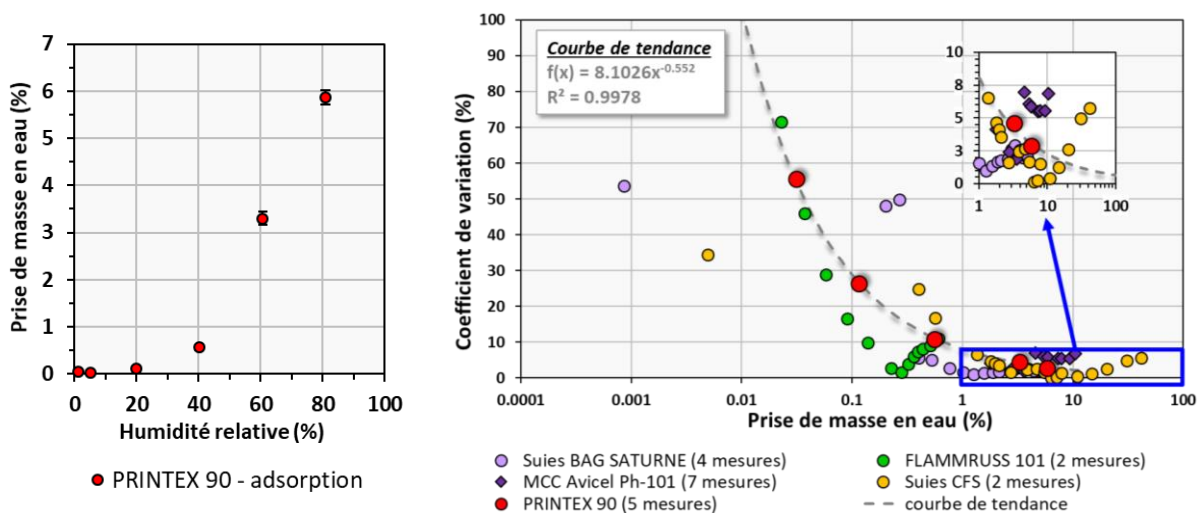


Figure B.3-9 : Isotherme d'adsorption moyenne d'eau à 25°C obtenue à partir de cinq mesures identiques sur le noir de carbone PRINTEX 90 préchauffé à 150°C (gauche), coefficients de variation évalués pour différents échantillons (droite ; le nombre de mesures selon le même protocole est indiqué entre parenthèses)

Bien que le nombre de mesures ne soit pas le même pour tous les échantillons, le coefficient de variation des mesures semble diminuer significativement avec la prise de masse eau (Figure B.3-9, à droite).

Au-delà d'une prise de masse en eau de 1%, ce coefficient est ainsi inférieur à 10%. Ceci permet de conclure que la répétabilité des mesures est satisfaisante pour l'ensemble des échantillons à partir d'une prise de masse en eau supérieure à 1%. Par ailleurs, le coefficient de variation est inférieur à 70% pour des prises de masse en eau entre 0,05 et 1 %.

## B.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette section présente les résultats de sorption d'eau obtenus pour les différents échantillons de noirs de carbone et de suies produites à différentes échelles. Les isothermes seront interprétées et comparées vis-à-vis des différentes conditions de combustion dans lesquelles les suies ont été générées. L'influence de la teneur en dioxygène dans les installations à échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) sera évaluée. Une attention particulière sera accordée à l'effet de la ventilation pour les suies produites à grande échelle dans les installations sous-ventilée (DIVA) et

sur-ventilée (SATURNE). Enfin, nous nous intéresserons à l'éventuel effet de l'échelle en comparant les suies produites à échelle analytique à partir des combustibles isolés retrouvés dans les INB et constituant parfois les éléments complexes utilisés pour les essais de feux à grande échelle (Boîte à gants, câbles électriques).

### B.4.1 Noirs de carbone

Deux noirs de carbone, PRINTEX 90 et FLAMMRUS 101, ont été testés afin d'évaluer l'influence de la taille des particules primaires sur la sorption de l'eau. Ce paramètre a en effet un impact sur la structure poreuse et notamment sur la présence d'espaces interstitiels de taille variable. Ces deux noirs de carbone ont une composition élémentaire et chimique similaire, les taux de carbones organiques et les teneurs en oxygène étant quasiment égaux (Figure B.4-1.iii)

Seules leur structure et morphologie sont significativement différentes. La taille des particules primaires s'élève respectivement à 25 nm et 136 nm pour PRINTEX 90 et FLAMMRUS 101, induisant des surfaces spécifiques de 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 25 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement. Les isothermes obtenues, pour des porosités apparentes similaires des pastilles, sont de type III d'après la classification de l'IUPAC (Figure B.4-1.i). Ceci est cohérent avec les données de la littérature pour l'adsorption de l'eau sur des noirs de carbone non poreux ou mésoporeux. Le noir de carbone FLAMMRUS 101 a une prise de masse en eau très faible de 1% pour 90% d'humidité tandis que le PRINTEX 90 a une prise de masse en eau maximale de 7%. Cette grande disparité entre ces deux isothermes s'explique par les surfaces spécifiques ainsi que la taille des particules primaires très différentes entre ces deux noirs de carbone. Le diamètre des particules apparaît comme un paramètre d'influence sur la sorption de l'eau. La courbe de désorption du PRINTEX 90 met en évidence la présence de mésopores et micropores, probablement formés par les espaces interstitiels entre les particules.

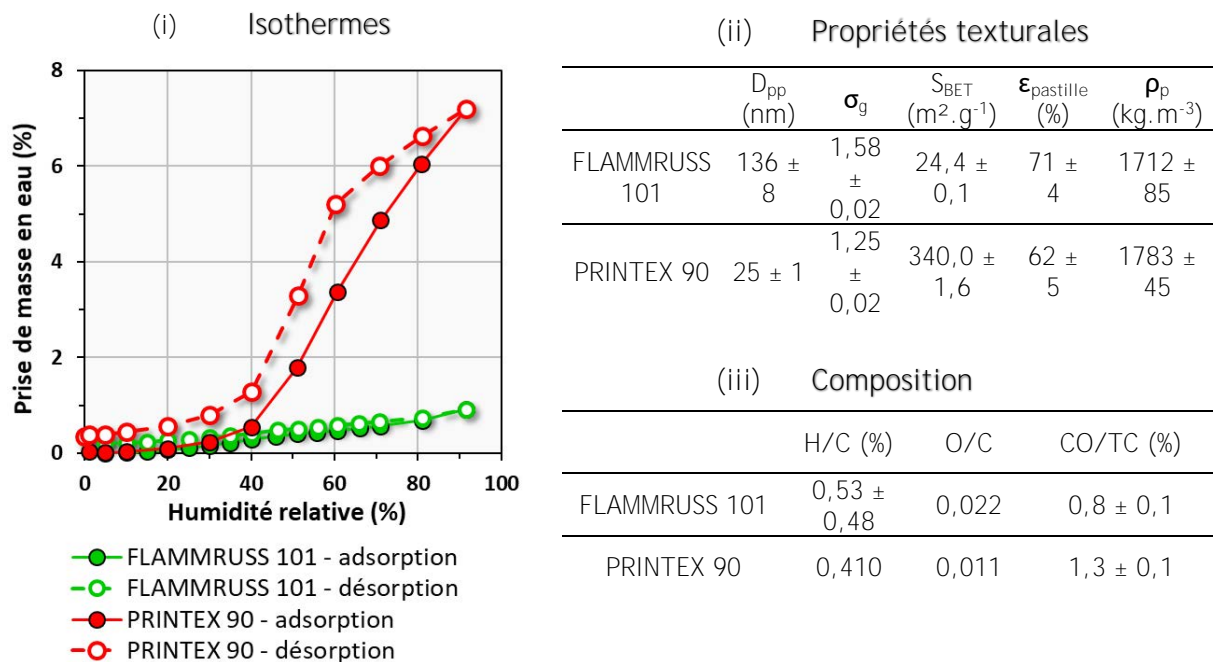
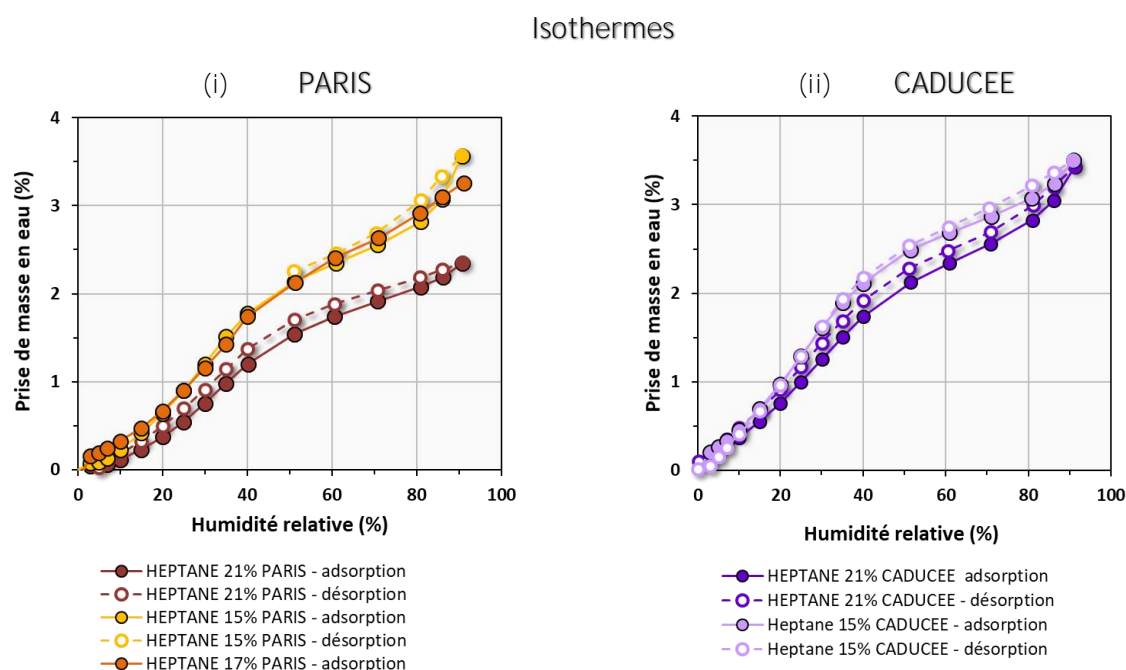


Figure B.4-1 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les noirs de carbone PRINTEX 90 et FLAMMRUS 101

## B.4.2 Suies obtenues à échelle analytique dans PARIS

## B.4.2.1 Heptane

Les suies issues de feux d'heptane à échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) ont des propriétés physicochimiques similaires (Figure B.4-2. iii).



## (iii) Propriétés physicochimiques

|                        | $D_{pp}$<br>(nm) | $\sigma_g$ (-)  | $S_{BET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | O/C <sup>3</sup>  | H/C (%)         | CO/TC<br>(%)   | $\epsilon_{pastille}$ (%) | $\rho_p$ ( $kg \cdot m^{-3}$ ) <sup>4</sup> |
|------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------------------|---|
| HEPTANE 21%<br>PARIS   | $35,1 \pm 1,3$   | $1,46 \pm 0,03$ | $75,5 \pm 0,7$                      | $0,083 \pm 0,008$ | 0,73            | $4,4 \pm 2,3$  | $62 \pm 3$                |   |
| HEPTANE 17%<br>PARIS   | $33,6 \pm 0,5$   | $1,46 \pm 0,02$ | $96,5 \pm 1,0$                      | $0,103 \pm 0,002$ | $0,87 \pm 0,01$ | $4,3 \pm 1,6$  | $58 \pm 4$                |   |
| HEPTANE 15%<br>PARIS   | $22,8 \pm 0,5$   | $1,34 \pm 0,01$ | $97,9 \pm 2,3$                      | $0,134 \pm 0,014$ | n.d.            | $13,8 \pm 2,5$ | $54 \pm 4$                | $1780 \pm 20$                               |
| HEPTANE 21%<br>CADUCEE | $34,1 \pm 1,3$   | $1,32 \pm 0,02$ | $69,5 \pm 0,7$                      | $0,074 \pm 0,009$ | $1,61 \pm 0,25$ | $1,0 \pm 0,0$  | $66 \pm 3$                |   |
| HEPTANE 15%<br>CADUCEE | $29,9 \pm 0,9$   | $1,31 \pm 0,02$ | $86,9 \pm 1,2$                      | $0,102 \pm 0,007$ | $2,1 \pm 0,12$  | $17,6 \pm 6,6$ | $58 \pm 4$                |   |

Figure B.4-2 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'heptane effectués dans les installations PARIS (i) et CADUCEE (ii) à différents teneurs en dioxygène du gaz comburant

Une évolution modérée de ces propriétés avec l'augmentation de la teneur en dioxygène du gaz comburant a néanmoins été mise en évidence (cf. partie A), notamment une augmentation du

<sup>3</sup> Valeurs  $[O_{diff}]$  calculées à partir des analyses élémentaires CHNS.

<sup>4</sup> Masse volumique de suies d'un feu d'heptane (Mullins & Williams, 1987).

**diamètre des particules primaires, ainsi qu'une diminution** du taux de carbones organiques et du ratio O/C. Concernant la structure de ces suies heptane, leur taille de particules primaires est comprise entre 22 et 35 nm, ce qui est proche des valeurs obtenues pour le noir de carbone PRINTEX 90. Pourtant, leur surface spécifique allant de 70 à 95 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> est beaucoup plus faible que pour le PRINTEX 90. Concernant la composition de ces suies, leur taux de carbone organique ainsi que les ratios O/C et H/C sont plus élevés que pour les deux noirs de carbone présentés précédemment.

Les isothermes obtenues sont toutes de type V, caractéristique des adsorbats carbonés non poreux avec une faible concentration en sites hydrophiles (Figure B.4-2). En effet, ce type **d'isothermes a déjà été rencontré dans d'autres travaux, pour des noirs de carbones oxydés** comme le Sphéron (cf. partie B.2.5.2.2) dans les travaux de Kiselev et Kovaleva (1957). La prise de masse en eau moyenne s'élève à 3% pour une humidité de 95%, que ce soit pour l'échelle analytique (PARIS) ou l'échelle pilote (CADUCEE). Cette prise de masse en eau n'est donc pas comparable à celle observée pour le noir de carbone PRINTEX 90 bien que leur taille de particules primaires soient similaires. Cette plus faible valeur de 6% inférieure par rapport au PRINTEX 90 peut s'expliquer par la surface spécifique de l'ordre 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les suies, très inférieure à celle 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le PRINTEX. La surface spécifique de ce noir de carbone pourrait être due à l'existence d'une micro et mésoporosité, confirmée par la présence d'une hystérésis significative. Contrairement au noir de carbone PRINTEX 90, les hystérésis obtenues pour les suies ont une largeur quasiment nulle, l'adsorption semble tout à fait réversible, révélant l'absence de micropores et de mésopores.

L'isotherme d'adsorption des suies heptane de PARIS à 21% [O<sub>2</sub>] est significativement inférieure à celles obtenues à 17 et 15% en dioxygène (Figure B.4-2.i). Cette plus faible prise de masse en eau pourrait être due à des différences de structure et de chimie de surface. En effet, les suies obtenues à 21% en dioxygène dans PARIS présentent un diamètre de particules primaires plus important et une surface spécifique plus faible (Figure B.4-2.iii). Leurs ratios O/C et CO/CT sont inférieurs à ceux obtenus pour les suies heptane 17% et 15% dans PARIS. Néanmoins, ces différences de composition ne semble pas jouer de manière significative aux humidités faibles, où la chimie de surface est le principal paramètre d'influence. La différence des isothermes pour les suies obtenues dans CADUCEE aux teneurs de 21% et 15% (Figure B.4-2.ii) est beaucoup moins marquée que pour les suies obtenues aux mêmes teneurs dans PARIS. Pourtant, le temps de résidence dans CADUCEE de 30 secondes est plus important que dans la chambre de combustion PARIS qui est de 10 secondes.

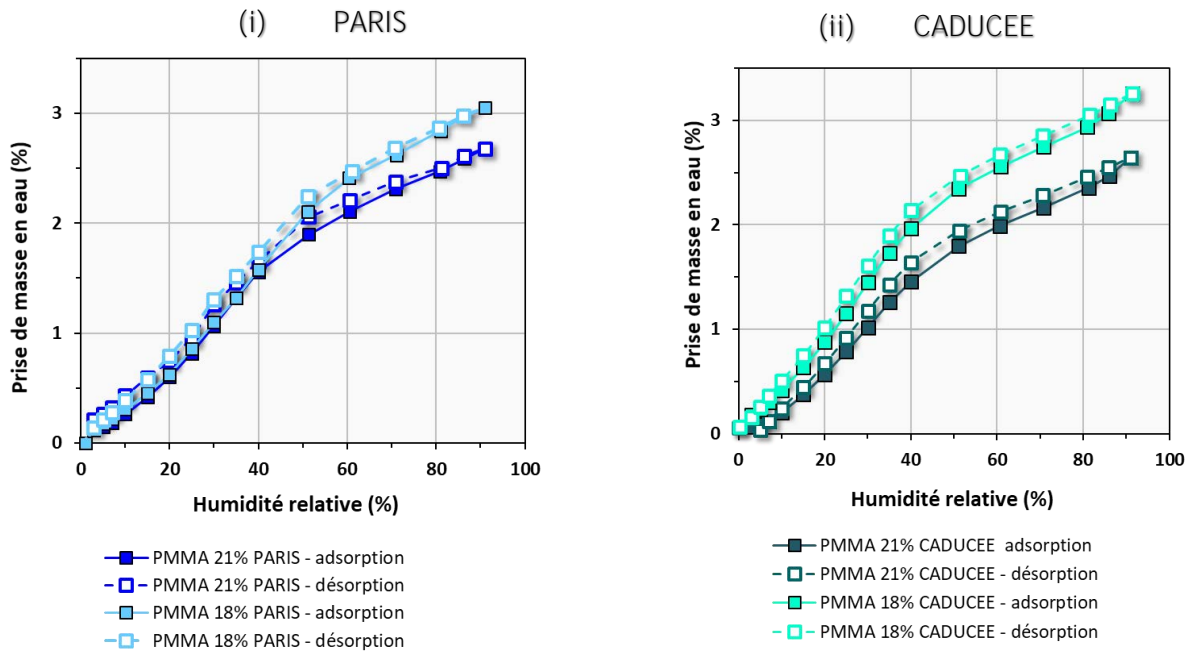
Pour conclure, on observe un effet de la teneur en dioxygène du gaz comburant sur les isothermes d'adsorption d'eau des suies PARIS contrairement aux suies CADUCEE. De plus l'effet de l'échelle sur la prise de masse en eau n'est pas observé, hormis pour les suies produites à 21% en [O<sub>2</sub>], où les suies PARIS sont plus hydrophobes que les suies CADUCEE.

#### B.4.2.2 PMMA

De la même manière, les isothermes de sorption d'eau ont été déterminées pour les suies obtenues dans PARIS et CADUCEE à partir de feux de PMMA. De nouveau, les isothermes obtenues sont toutes de type V et la prise de masse en eau moyenne s'élève à 3% pour une humidité relative de 95%, que ce soit pour l'échelle analytique ou pilote. Les différences pour les isothermes des suies d'heptane (cf. partie B.4.2.1) sont observées également pour les suies de PMMA obtenues dans PARIS (Figure B.4-3.i), où l'isotherme des suies PMMA à 18% est supérieure à celle des suies PMMA 21%. Cette observation est en accord avec le fait que le diamètre des particules primaires est

légèrement supérieur pour les suies obtenues à 21% en dioxygène du gaz comburant (Figure B.4-3.iii).

### Isothermes



### (i) Propriétés physicochimiques

|                     | $D_{pp}$<br>(nm) | $\sigma_g$ (-)  | $S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | O/C <sup>3</sup>  | H/C<br>(%)      | CO/TC<br>(%)  | $\epsilon_{pastille}$<br>(%) | $\rho_p$<br>( $kg \cdot m^{-3}$ ) <sup>5</sup> |
|---------------------|------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|---------------|------------------------------|--|
| PMMA 21%<br>PARIS   | $39,9 \pm 0,8$   | $1,33 \pm 0,02$ | $79,3 \pm 1,1$                   | $0,072 \pm 0,052$ | $0,88 \pm 0,05$ | $3,5 \pm 1,4$ | $54 \pm 4$                   | $1483 \pm 19$                                  |
| PMMA 18%<br>PARIS   | $32,2 \pm 0,8$   | $1,45 \pm 0,02$ | $84,4 \pm 1,2$                   | $0,102 \pm 0,006$ | 0,96            | $4,0 \pm 2,5$ | $29 \pm 7$                   |  |
| PMMA 21%<br>CADUCEE | $35,9 \pm 1,1$   | $1,31 \pm 0,02$ | $69,2 \pm 1,4$                   | $0,069 \pm 0,009$ | n.d.            | $2,0 \pm 1,0$ | $59 \pm 4$                   |  |
| PMMA 18%<br>CADUCEE | $37,2 \pm 1,2$   | $1,33 \pm 0,02$ | $63,7 \pm 1,4$                   | $0,077 \pm 0,019$ | $1,77 \pm 0,07$ | $2,9 \pm 1,2$ | $52 \pm 4$                   |  |

Figure B.4-3 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de PMMA effectués dans les installations PARIS (i) et CADUCEE (ii) à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant

De la même manière, la prise de masse en eau des suies de CADUCEE à 18% est supérieure à celle des suies à 21% (Figure B.4-3.ii). Ainsi, la prise de masse en eau semble augmenter pour les suies produites aux faibles teneurs en dioxygène. Pourtant dans le cas des suies PMMA CADUCEE, le diamètre des particules primaires pour les suies produites à 21% en [O<sub>2</sub>] est inférieur à celui des suies produites à 18%, ce qui n'est pas la tendance générale observée pour les suies PARIS. La surface spécifique de  $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les suies CADUCEE obtenues à 18% est légèrement plus faible que celle des suies CADUCEE à 21% s'élevant à  $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La prise de masse en eau supérieure pour les suies CADUCEE à 18% ne peut pas s'expliquer uniquement par la structure des agrégats. La

<sup>5</sup> Masse volumique de suies issues d'un feu de PMMA effectué dans un cône calorimètre à échelle pilote (BANCO, IRSN) avec un flux de  $100 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  (Ouf et al., 2018).

composition de la surface des suies CADUCEE (Figure B.4-3.iii) ne varie pas de manière significative, **il s'agirait donc davantage d'un effet combiné de la structure et de la composition qui expliquerait** la prise de masse en eau plus importante pour les suies CADUCEE obtenues à 18% en [O2].

Les pentes aux faibles humidités sont quasiment identiques pour toutes les suies PMMA, confirmant le fait que la chimie de surface des échantillons est très similaire. L'effet de l'échelle est ici peu marqué. Enfin, les hystérésis sont quasiment inexistantes, révélant l'absence de mésopores et micropores comme dans le cas des suies heptane.

L'effet de l'échelle apparaît ici peu significatif, cependant les suies produites dans une atmosphère viciée présentent des prises de masse en eau supérieures à celles des suies produites à 21% en [O2].

#### B.4.2.3 Huile DTE PARIS

Les suies issues de feux d'huile DTE Medium dans PARIS possèdent des isothermes de sorption d'eau comparables à celles obtenues pour les feux d'heptane et de PMMA, la prise de masse en eau s'élevant cette fois à 3,5% pour 95% d'humidité relative (Figure B.4-4.(i)). Les propriétés physicochimiques d'huile DTE Medium à 18% et 21% sont très similaires, avec un diamètre de particules primaires aux alentours de 40 nm et une surface spécifique de 54 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, (Figure B.4-4.(ii)), le diamètre des particules primaires est donc supérieur à celui des suies heptane et PMMA.

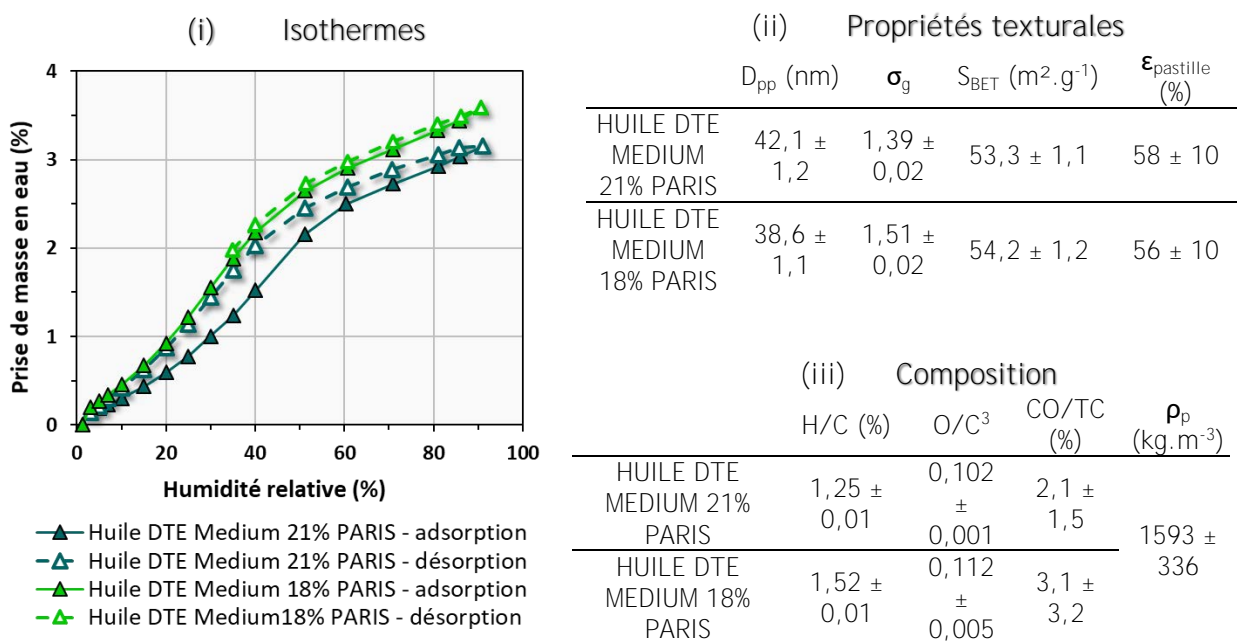


Figure B.4-4 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'huile DTE Medium effectués dans l'installation PARIS à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant

En considérant uniquement l'effet du diamètre sur la sorption de l'eau observé précédemment, la prise de masse en eau des suies d'huile DTE Medium devrait être inférieure à celle des suies heptane et PMMA au vu de leur plus faible surface spécifique. La chimie de surface de ces suies d'huile DTE Medium (Figure B.4-4.(iii)), qui présente un ratio O/C aux alentours de 0,11 et une quantité plus élevée de fonctions hydroxyles provenant d'acides carboxyliques (cf. partie A), pourrait expliquer la prise de masse en eau équivalente à celles des suies heptane et PMMA. Cette composition chimique et élémentaire de surface compenserait ainsi l'effet de la surface spécifique.

L'hystérésis observée pour les suies obtenues à 21% en  $[O_2]$  possède une largeur significative, contrairement à celle des suies obtenues à 18% en  $[O_2]$  qui est quasiment nulle.

#### B.4.2.4 TBP/TPH

A la différence des isothermes obtenues précédemment, celles des suies issues de feux d'un mélange de solvants TBP/TPH présentent des prises de masse en eau nettement supérieures (Figure B.4-5.(i)). A 95% d'humidité, elles s'élèvent à plus de 40% et 55% pour les suies obtenues à des teneurs de 21% et 17% en dioxygène du gaz comburant respectivement. De plus, les isothermes sont ici de type II d'après la classification IUPAC, révélant un caractère hydrophile des suies TBP/TPH. Le diamètre des particules primaires proche de 40 nm est similaire aux autres suies obtenues dans PARIS et CADUCEE, tandis que leur surface spécifique aux alentours de  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  est significativement inférieure à celles observées pour les autres suies (Figure B.4-5.(ii)). La structure seule ne peut donc pas expliquer cette prise de masse en eau importante. La chimie de surface joue ici un rôle prépondérant, certainement associée à la présence de phosphore à la surface des suies identifiée par analyse XPS (Figure B.4-5.(iii)). Cet hétéroatome, faisant partie des éléments les plus électronégatifs, peut interagir fortement avec les molécules d'eau, attribuant aux suies un caractère hydrophile. Les suies TBP/TPH obtenues à la teneur de 17% en dioxygène ont une isotherme supérieure à celle des suies obtenue à 21% en dioxygène, ce qui est dû à une présence plus importante en phosphore, malgré une surface spécifique plus faible comparées aux suies obtenues à la teneur de 21% en dioxygène. Enfin, comme précédemment, les hystérésis sont quasiment inexistantes, révélant de nouveau l'absence de micro-et mésoporosité. Le mécanisme d'adsorption consiste principalement en une adsorption sur des sites primaires d'adsorption.

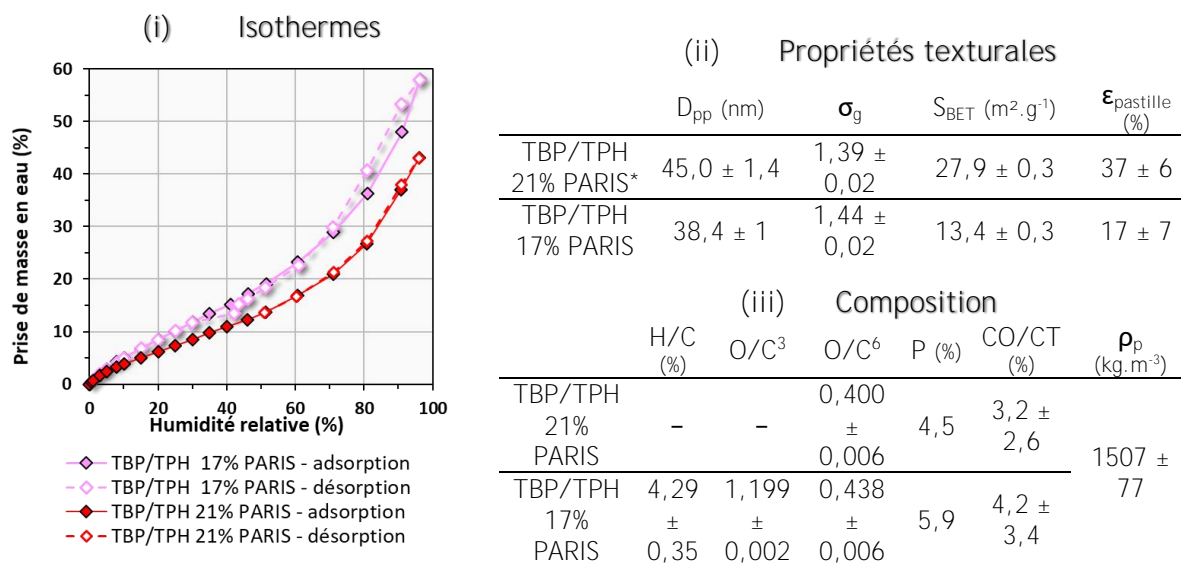


Figure B.4-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de mélanges TBP/TPH effectués dans l'installation PARIS à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant

<sup>6</sup> Valeurs issues des analyses XPS.

### B.4.3 Suies obtenues à grandes échelles

**Les isothermes de sorption d'eau de suies issues de feux de différents éléments complexes** dans les installations à grande échelle sont présentées selon les conditions de ventilation. Les données obtenues dans les installations sous ventilée de DIVA et sur-ventilée de SATURNE seront systématiquement comparées aux données de sorption des suies obtenues à échelle analytique. Pour rappel, ces deux installations diffèrent de par leur temps de résidence, 30 minutes pour DIVA et quelques dizaines de secondes pour SATURNE.

Les principales propriétés physicochimiques de ces suies sont présentées dans le Tableau B.4-1 **et seront davantage discutées lors de l'interprétation des isothermes**. Il est important **néanmoins de noter qu'une analyse élémentaire complète a été faite pour les suies CFS**. Pour les autres suies (BAG SATURNE, FES, CORE et CSS 1.8), la teneur en oxygène  $[O]_{\text{diff,CHNS}}$  est déduite des autres teneurs en hydrogène, carbone, azote et soufre mesurées par analyse élémentaire. La valeur du ratio O/C de ces suies est donc calculée en supposant que les seuls éléments présents à la surface des suies sont les éléments C, H, N, S et O. Cette hypothèse omet la présence éventuelle **d'autres éléments pouvant interagir fortement avec les molécules d'eau**. Cependant, dans une première approche, ces ratio O/C permettront **d'effectuer** des comparaisons entre les suies **analytiques et les suies d'incendie**.

Tableau B.4-1 : Propriétés physico-chimiques des suies issues de feux d'éléments complexes effectués dans DIVA et SATURNE

| Combustible  |                | $D_{pp}$<br>(nm) | $\sigma_g$ | $S_{BET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | H/C<br>(%) | O/C   | Autre<br>éléments<br>(% <sub>m</sub> ) | CO/TC<br>(%) | $\epsilon_{\text{pastille}}$<br>(%) | $\rho_p$<br>( $kg \cdot m^{-3}$ ) |
|--|----------------|------------------|------------|-------------------------------------|------------|-------|--|--------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| PC et PMMA<br>dans<br>SATURNE                        | BAG<br>SATURNE | 49,4             | $1,54 \pm$ | $29,7 \pm$                          | 0,988      | 0,153 | -                                      | $2,6 \pm$    | $63 \pm$                            | $1746 \pm$                        |
|  |                | $\pm 0,9$        | 0,02       | 0,2                                 | $\pm$      | $\pm$ |  | 0,001        | 0,028                               | 1,9                               |
| Huile<br>hydraulique<br>dans DIVA                    | FES            | 47,4             | $1,46 \pm$ | $33,4 \pm$                          | 1,644      | 0,244 | -                                      | $6,0 \pm$    | $59 \pm$                            | $1593 \pm$                        |
|  |                | $\pm 0,9$        | 0,02       | 0,5                                 | $\pm$      | $\pm$ |  | 0,7          | 10                                  | 336                               |
| Câbles<br>électriques<br>avec PVC<br>(DIVA)          | CFS            | 68,1             | $1,59 \pm$ | $1,0 \pm 0,0$                       | 11,805     | 1,151 | 13 (Cl) ;<br>0.6 (Br)                  | $3,0 \pm$    | $44 \pm$                            | $1996 \pm$                        |
|  |                | $\pm 2,4$        | 0,02       |                                     | $\pm$      |       |  | 0,007        | 0,6                                 | 8                                 |
| Câbles<br>électriques<br>sans<br>halogènes<br>(DIVA) | CORE           | 52,4             | $1,50 \pm$ | $11,8 \pm$                          | 3,438      | 0,443 | -                                      | $17,8 \pm$   | $56 \pm$                            | $1769 \pm$                        |
|  |                | $\pm 2,0$        | 0,02       | 0,1                                 | $\pm$      | $\pm$ |  | 4,2          | 7                                   | 177                               |
| PC et PMMA<br>dans DIVA                              | CSS 1.8        | 29,2             |            | 2,8                                 | 16,788     | 4,490 | -                                      | $54,8 \pm$   | $30 \pm$                            | $2057 \pm$                        |
|  |                |                  |            |                                     | $\pm$      | $\pm$ |  | 5,1          | 9                                   | 79                                |
|  |                |                  |            |                                     | 0,443      | 0,261 |  |              |                                     |                                   |

#### B.4.3.1 SATURNE

**Les suies issues d'un feu dans SATURNE d'une** boîte à gants, principalement composée de polyméthyle méthacrylate (PMMA) et polycarbonate (PC), présente une isotherme de type V, **comme dans le cas des suies d'heptane, de PMMA et d'huile DTE Medium** (Figure B.4-6.i). **Cependant, leur prise de masse en eau est plus importante et s'élève à 5% pour une humidité de 90%**. De plus, **l'isotherme ne présente quasiment pas de courbure, c'est-à-dire qu'aux humidités faibles elle n'est ni concave ni convexe à l'axe des humidités**, révélant un caractère hydrophile



modéré. Ces suies BAG SATURNE sont donc hydrophobes avec néanmoins une présence de sites hydrophiles plus importante que pour les suies obtenues à échelle analytique. Ceci est en bon accord avec le fait que le ratio O/C de 0,15 soit plus important comparé à celui mesuré pour les suies PMMA. Les températures importantes dans le local SATURNE pourraient favoriser les réactions d'oxydation des suies, augmentant ainsi la teneur en oxygène et le ratio O/C. La présence éventuelle d'autres éléments à la surface des suies BAG SATURNE n'a pas pu être identifiée. La teneur en oxygène est déduite des autres teneurs en hydrogène, carbone, azote et soufre évaluée par analyse élémentaire. Cependant la valeur du ratio O/C calculée pour les suies BAG SATURNE reste pertinente car les seuls éléments composant la boîte à gant sont des plaques de PMMA et PC.

L'hystérésis est présente mais peu marquée pour les suies BAG SATURNE tandis qu'elle est quasiment inexistante pour les suies PMMA obtenue à échelle analytique. La présence plus significative de l'hystérésis pour les suies obtenues à grande échelle peut s'expliquer par un début de condensation capillaire, visible par le changement de courbure aux humidités proches de 80%.

Cette comparaison permet de conclure que les suies produites à plus grande échelle pour des combustibles représentatifs de boîte à gants à une teneur de 21% en dioxygène présentent des prises de masse en eau plus importantes ainsi qu'un début de condensation capillaire.

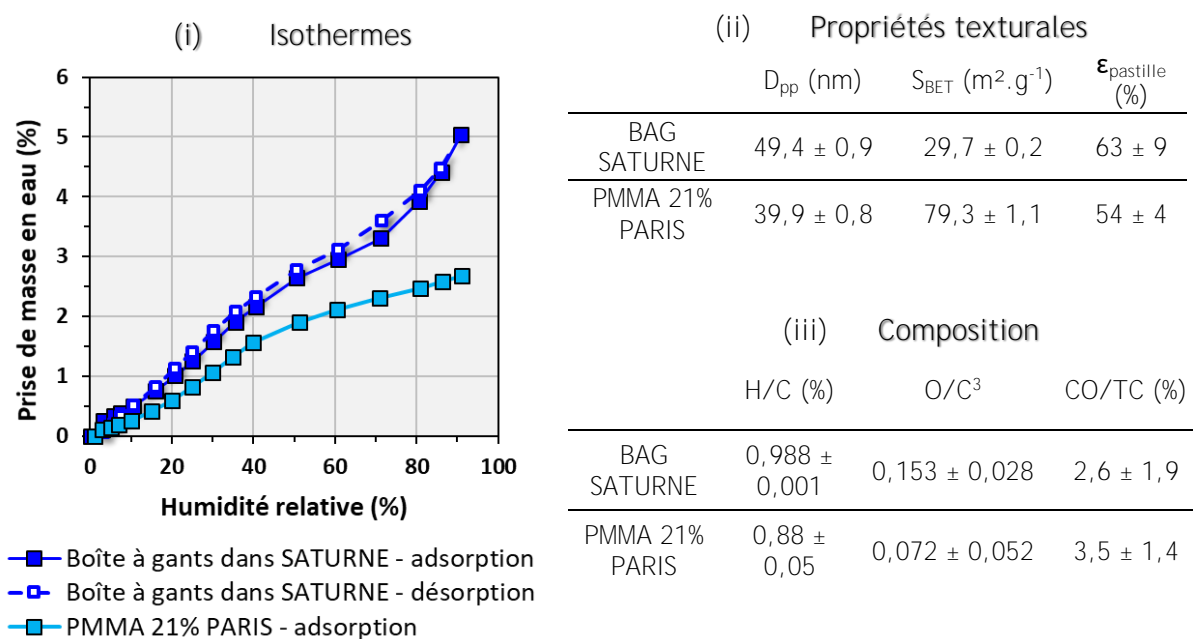


Figure B.4-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues d'un feu de boîte à gants dans l'installation à grande échelle et sur-ventilée (SATURNE)

#### B.4.3.2 DIVA

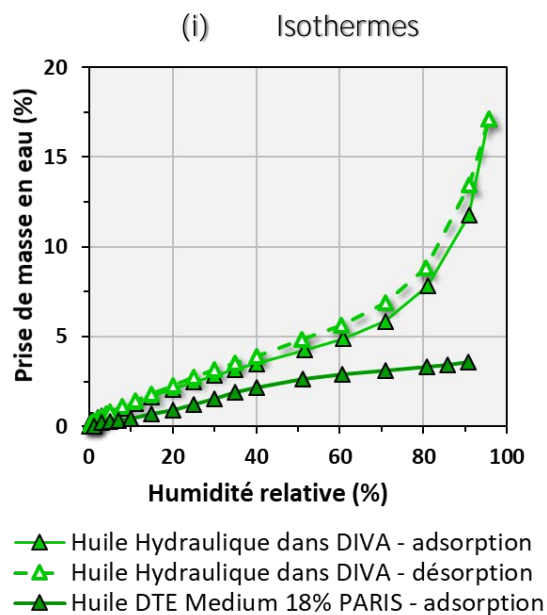
##### B.4.3.2.1 Huile hydraulique

Les suies d'huile hydraulique (équivalente à l'huile DTE Médium) obtenues à grande échelle dans l'installation sous-ventilée DIVA ont une prise de masse en eau de 17% pour 95% d'humidité, ce qui est nettement supérieur à celle observée pour les suies d'huile DTE Medium obtenues à échelle analytique dans PARIS (Figure B.4-7.(i)). Cette différence au niveau des isothermes observées entre les deux échelles de combustion s'explique par une différence significative de la chimie de surface.

La présence d'oxygène exprimée *via* le ratio O/C et la présence de carbones organiques (ratio CO/CT) sont plus importantes pour les suies issues de DIVA que pour celles issues de PARIS (Figure B.4-7.(iii)). Si la chimie de surface était identique, les suies de PARIS devraient avoir une prise de masse en eau plus importante puisque leur surface spécifique de  $54 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est significativement supérieure à celle des suies FES qui ne s'élève qu'à  $33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La chimie de surface joue donc un rôle plus important que la structure des suies.

L'hystérésis obtenue pour les suies FES possède une faible largeur, révélant tout de même la présence d'eau condensée, très certainement dans les interstices entre les particules primaires. La condensation capillaire sur ces suies est également visible au niveau de l'allure de l'isotherme de type II qui présente une augmentation significative à partir d'une humidité de 80%. Les suies d'huile DTE Medium dans PARIS présentent une isotherme de type V comme ceci a pu être expliqué précédemment (*cf.* partie B.4.2.3).

Ainsi les suies d'huile hydraulique produites à grande échelle dans un local sous-ventilé présentent une phase de condensation et apparaissent beaucoup plus hydrophiles comparées aux suies produites à échelle analytique dans PARIS, dans une atmosphère viciée avec une teneur de 18% en  $[\text{O}_2]$ . L'effet de la viciation ne peut à lui seul expliquer ce changement de propriétés vis-à-vis de l'eau. La ventilation, *via* le temps de résidence des suies dans le local, impacte de manière notable la capacité des suies à adsorber l'eau.



(ii) Propriétés texturales

|                                  | $D_{pp}$<br>(nm) | $S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | $\epsilon_{\text{pastille}}$<br>(%) |
|----------------------------------|------------------|--|-------------------------------------|
| FES                              | $47,4 \pm 0,9$   | $33,4 \pm 0,5$                           | $59 \pm 10$                         |
| HUILE DTE<br>MEDIUM 18%<br>PARIS | $38,6 \pm 1,1$   | $54,2 \pm 1,2$                           | $56 \pm 10$                         |

(iii) Composition

|                                  | H/C (%)           | O/C <sup>3</sup>  | CO/TC<br>(%)  |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| FES                              | $1,644 \pm 0,001$ | $0,244 \pm 0,047$ | $6,0 \pm 0,7$ |
| HUILE DTE<br>MEDIUM 18%<br>PARIS | $1,52 \pm 0,01$   | $0,112 \pm 0,005$ | $3,1 \pm 3,2$ |

Figure B.4-7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux d'huile hydraulique (FES) dans l'installation à grande échelle sous-ventilée et confinée (DIVA) ainsi que pour les suies huile DTE PARIS18%

B.4.3.2.2 Boîte à gants

Concernant les suies issues d'un feu de boîte à gant dans l'installation sous-ventilée DIVA (suies « CSS 1.8 »), la prise de masse en eau s'élève à 23% pour 90% d'humidité, ce qui est bien supérieur à la prise de masse en eau de 5% à 90% d'humidité pour les suies issues d'un feu de boîte à gants dans l'installation sur-ventilée SATURNE (Figure B.4-8.(i)).

Malgré une très faible surface spécifique (Figure B.4-8.ii), ces suies nommées CSS 1.8 adsorbent plus d'eau. Cette prise de masse en eau plus importante est davantage due à la chimie de

surface et notamment au ratio O/C élevé de 4,5, révélant une teneur importante en oxygène ou d'autres éléments qui n'ont pas pu être analysés (Figure B.4-8.iii). Cette observation est en bon accord avec celles faites dans les différentes études de la sorption d'eau présentées dans l'état de l'art, où la présence d'oxygène conduit à une prise de masse en eau plus importante.

Les suies produites dans un local sous-ventilé tel que DIVA apparaissent donc plus hydrophiles, ceci est dû à un temps de résidence plus important dans DIVA comparé à SATURNE, laissant ainsi plus de temps aux suies d'interagir avec les différents gaz et vapeurs. Cette durée importante dans le local a pour conséquence une modification de la nature des suies, notamment des propriétés chimique et élémentaire de surface. Par ailleurs, il a été observé lors des essais de feu que la température dans le local SATURNE était significativement supérieure comparée à celle dans DIVA. Des températures plus faibles dans le cas des suies de DIVA pourraient favoriser la condensation des vapeurs sur ces dernières.

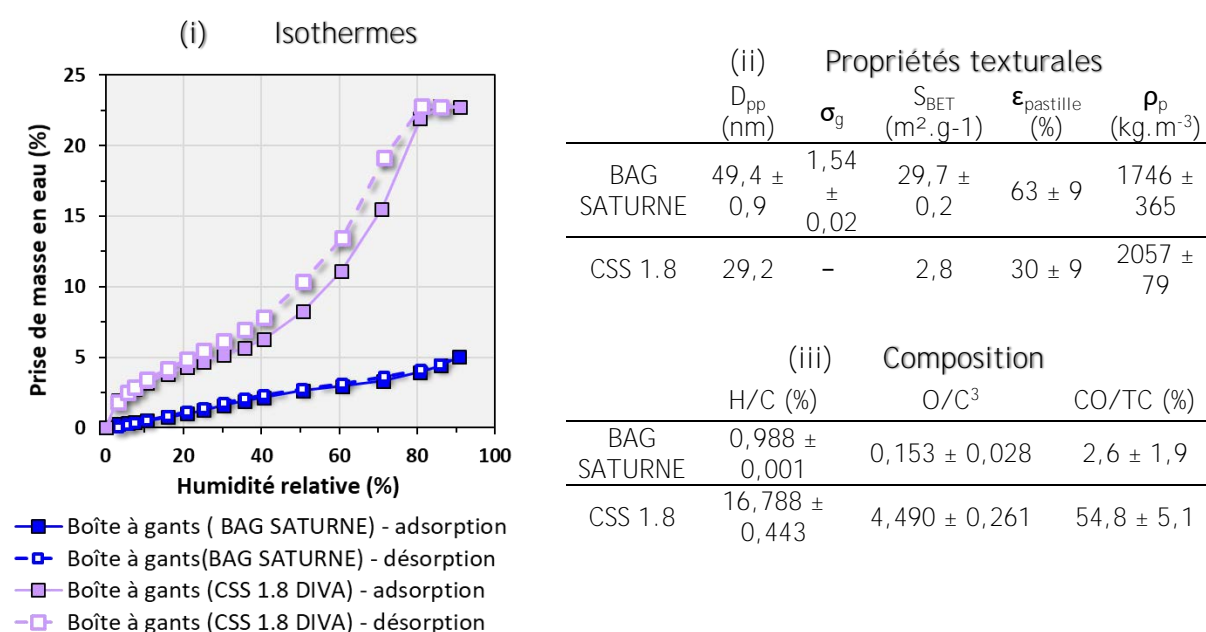


Figure B.4-8 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25°C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies CSS 1.8 et BAG SATURNE issues de feux de boîte à gants effectués dans les installations à grande échelle DIVA et SATURNE respectivement.

#### B.4.3.2.3 Câbles électriques

Les isothermes de sorption d'eau ont été déterminées pour deux types de suies issues de feux de câbles électriques effectués dans l'installation sous-ventilée de DIVA (Figure B.4-9.(i)). Ces suies diffèrent par la composition des câbles électriques, les premiers possédant une gaine avec du PVC (suies CFS avec halogènes) et les deuxièmes possédant une gaine sans halogène (suies CORE sans halogène). Les isothermes de sorption d'eau révèlent une prise de masse en eau aux alentours de 40% pour une humidité de 90%, ce qui est supérieur à toutes les autres prises de masse observées pour les suies produites dans l'installation sous-ventilée DIVA. Les propriétés physico-chimiques relatives à ces deux types de suies sont différentes (Figure B.4-9.ii et Figure B.4-9.iii), les suies CORE présentant une surface spécifique et un taux de carbone organique bien plus importants. Malgré une surface spécifique plus importante pour les suies CORE, censée favoriser l'adsorption de l'eau, l'isotherme des suies « CFS » est supérieure à celles des suies « CORE ». Cette prise de masse en eau plus importante pour les suies CFS peut s'expliquer par la présence de chlore pour les suies

« CFS ». Comme le phosphore, le chlore est un élément électronégatif et possède en plus un doublet non liant favorisant le caractère « donneur » et acide au sens de Lewis et donc une **interaction forte avec les molécules d'eau**. Ainsi, la chimie de surface des suies CFS et CORE semble jouer un rôle prédominant sur les phénomènes **de sorption d'eau comparée** à leur structure, dont la faible surface spécifique ne pourrait à elle seule justifier une telle prise de masse en eau.

L'**isotherme d'adsorption d'eau des suies TBP/TPH obtenues dans PARIS dans une atmosphère viciée à 17% en [O<sub>2</sub>]** est également représentée (Figure B.4-9.(i)). **Ces dernières, bien qu'elles aient été produites à petite échelle et qu'elles présentent une faible surface spécifique comme les suies CFS et CORE, présentent des prises de masses en eau encore plus élevées, avec une teneur maximale de 60% pour 95% d'humidité. De nouveau, la chimie de surface apparaît comme le paramètre prépondérant puisque ces suies TBP/TPH contiennent également des halogènes, plus particulièrement du phosphore, agissant comme des sites d'adsorption très hydrophiles, comme le chlore pour les suies CFS.**

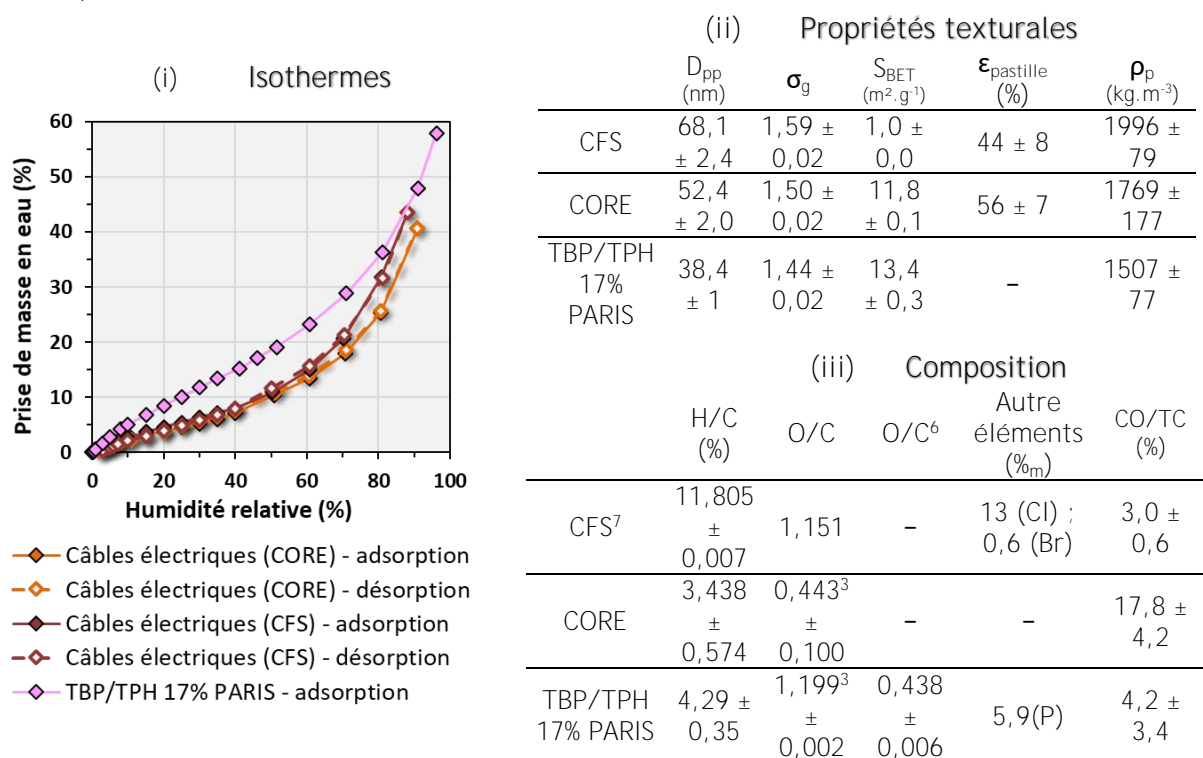


Figure B.4-9 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 25 °C obtenues avec la microbalance DVS Vacuum pour les suies issues de feux de câbles électriques avec et sans halogène (CFS et CORE respectivement) dans l'installation à grande échelle sous-ventilée et confinée (DIVA) ainsi que pour les suies TBP/TPH PARIS

#### B.4.4 Conclusion

Les suies issues de feux réalisés dans l'installation DIVA présentent toutes des isothermes de type II (Figure B.4-9), comme dans le cas des suies TBP/TPH obtenues dans PARIS. Les prises de masses en eau sont différentes selon le combustible d'origine. Contrairement aux suies issues de l'installation sur-ventilée SATURNE, ces suies issues de DIVA possèdent un caractère beaucoup plus hydrophile.

<sup>7</sup> Analyses élémentaires CHONS.

Le Tableau B.4-2 résume les informations relatives aux isothermes expérimentales obtenues, plus particulièrement les gammes de prises de masse en eau selon la nature des échantillons issues de la combustion de différents matériaux.

Il apparaît que la structure des suies ne peut pas expliquer à elle seule les disparités observées **au niveau des isothermes de sorption d'eau. La chimie de surface joue également un rôle important.** Les suies obtenues à grande échelle ont un caractère principalement hydrophile, hormis pour les suies « BAG SATURNE » **ce qui peut s'expliquer par la forte ventilation opérée dans l'installation SATURNE et donc une présence plus faible de** fonctions oxygénées à la surface de suies.

**Ainsi, deux grandes catégories peuvent être distinguées selon le type d'isothermes obtenues** (Tableau B.4-2). Les suies obtenues **à échelle analytique et pilote pour le PMMA et l'heptane, ainsi que pour l'huile DTE Medium dans PARIS, présentent** toutes des valeurs similaires de prises de masse en eau. Leur isotherme est de type V caractéristique des adsorbants carbonés non poreux, majoritairement hydrophobes avec une faible concentration en sites hydrophiles. Les suies BAG SATURNE font également partie de cette catégorie.

Les suies obtenues dans DIVA ainsi que les suies TBP/TPH dans PARIS présentent des isothermes de type II, caractéristiques des adsorbats carbonés non poreux et hydrophiles.

Tableau B.4-2 : **Récapitulatif des paramètres d'influence et des prise de masse en eau en fonction de la catégorie des suies**

| Echantillons   | O/C <sup>3</sup> | CO/CT (%) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Prise de masse en eau à 90% d'humidité relative (%) |
|--|------------------|-----------|---|---|
| <b>Isothermes de type V</b>                              |                  |           |   |   |
| Suies PARIS et CADUCEE (heptane, PMMA, huile DTE Medium) | 0,07 - 0,11      | 2 - 18    | 50 - 100  | 3 - 3,5   |
| Suies BAG SATURNE  | 0,15             | 2,6       | 30  | 5   |
| <b>Isothermes de type II</b>                             |                  |           |   |   |
| Suies FES  | 0,25             | 6         | 34  | 17  |
| Suies CORE   | 0,5              | 18        | 11,8  | 40  |
| Suies CFS  | 1,15             | 3         | 1   | 42  |
| Suies PARIS (TBP/TPH)                                    | 1,2              | 4,2       | 13,4  | 60  |

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Andrade, R. D., Lemus, R., & Perez, C. E. (2011). Models of Sorption Isotherms for Food: Uses and Limitations. *Vitae - Revista De La Facultad De Quimica Farmaceutica*, 18(3), 324-333.
- Andreu, A., Stoeckli, H. F., & Bradley, R. H. (2007). Specific and non-specific interactions on non-porous carbon black surfaces. *Carbon*, 45(9), 1854-1864. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.025>
- Arlabosse, P., Rodier, E., Ferrasse, J. H., Chavez, S., & Lecomte, D. (2003). Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. *Drying Technology*, 21(3), 479-497. <https://doi.org/10.1081/DRT-120018458>
- Barton, S. S., Evans, M. J. B., & MacDonald, J. (1992). An equation describing water vapour absorption on porous carbon. *Carbon*, 30(1), 123-124. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90116-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90116-E)
- Barton, S. S., Evans, M. J. B., & MacDonald, J. A. F. (1991). The adsorption of water vapor by porous carbon. *Carbon*, 29(8), 1099-1105.
- Barton, S. S., & Koresh, J. E. (1983). Adsorption Interaction of Water with Microporous Adsorbents. Part. 1. Water-Vapor Adsorption on Activated Carbon Cloth. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 79, 1147-1155.
- Berezin, G. L., Sh, R., Voloskchuk, A. M., Petukhova, G. A., & Polyakov, N. S. (1998). A model of the two-stage condensation mechanism of water adsorption on nonporous carbon adsorbents. *Russian Chemical Bulletin*, 47(10).
- Bourrous, S., Ribeyre, Q., Lintis, L., Yon, J., Bau, S., Thomas, D., ... Ouf, F. (2018). A semi-automatic analysis tool for the determination of primary particle size, overlap coefficient and specific surface area of nanoparticles aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 126(February), 122-132. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.09.001>
- Bradley, R. H., Andreu, A., Cassidy, K., Osbeck, S., Andrews, R., Meier, M., & Johnston, C. (2010). Dependence of water vapour adsorption on the polarity of the graphene surfaces of multi-wall carbon nanotubes. *Adsorption Science and Technology*, 28(10), 903-912. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.10.903>
- Brennan, J. K., Thomson, K. T., & Gubbins, K. E. (2002). Adsorption of water in activated carbons: Effects of pore blocking and connectivity. *Langmuir*, 18(14), 5438-5447. <https://doi.org/10.1021/la0118560>
- Bruch, L. W. (1983). Theory of physisorption interactions. *Surface Science*, 125(1), 194-217. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90453-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90453-3)
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). Theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 309-319. <https://doi.org/citeulike-article-id:4074706>
- Carrott, P. J. (1992). Adsorption of Water Vapor By Non-Porous Carbons. *Carbon*, 30(2), 201-205. <https://doi.org/10.1097/00010694-195988030-00007>
- Carrott, P. J. M., Kenny, M. B., Roberts, R. A., Sing, K. S. W., & Theocharis, C. R. (1991). The adsorption of water vapour by microporous solids. *Characterization of Porous Solids II*, 685-692.
- Charrière, D., & Behra, P. (2010). Water sorption on coals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.064>
- Choma, J., Jaroniec, M., Li, Z., & Klinik, J. (1999). Monitoring Changes in Surface and Structural Properties of Porous Carbons Modified by Different Oxidizing Agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, 438-446.
- Chughtai, A. R., Williams, G. R., Atteya, M. M. O., Miller, N. J., & Smith, D. M. (1999). Carbonaceous particle hydration III. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2679-2687. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00329-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00329-X)
- Cossarutto, L., Zimny, T., Kaczmarczyk, J., Siemieniowska, T., Bimer, J., & Weber, J. V. (2001). Transport and sorption of water vapour in activated carbons. *Carbon*, 39(15), 2339-2346. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00065-3)
- D'Arcy, R. L., & Watt, I. C. (1970). Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents. *Transactions of the Faraday Society*, 66, 1236. <https://doi.org/10.1039/tf9706601236>
- Dahan, P. (2008). Pathologie de l'humidité. Paroi simple - Phénomène de condensation Pathologie de l'humidité. Paroi simple Phénomène de condensation. *Technique de l'Ingénieur*, 33(0).
- Demirdjian, B., Ferry, D., Suzanne, J., Popovitcheva, O. B., Persiantseva, N. M., & Shonija, N. K. (2007). Heterogeneities in the Microstructure and Composition of Aircraft Engine Combustor Soot: Impact on the

- Water Uptake. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56, 83-103. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9043-9>
- Dewey, C. S., & Lefforge, P. K. (1932). Moisture Sorption by Carbon Black. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24(9), 1045-1050.
- Do, D. D., & Do, H. D. (2000). A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon*, 38(5), 767-773. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00159-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00159-1)
- Dubinina, M. M. (1975). *Progress in Surface and Membranes Science*. New York Academic.
- Dubinina, M. M. (1988). Characterisation of adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 39(C), 127-137. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60737-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60737-0)
- Dubinina, M. M., Andreeva, G. A., Vartapetyan, R. S., Vnukov, S. P., Nikolaev, K. M., Polyakov, N. S., ... Fedoseev, D. V. (1982). Adsorption of Water and the Micropore Structures of Carbon Adsorbents Communication 5. Pore Structure Parameters of Thermally Treated Carbon Adsorbents and the Adsorption of Water Vapor on these Materials. *Physical Chemistry*, 2425-2429.
- Dubinina, M. M., & Astakhov, V. A. (1971). Development of concepts of the volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents - Communication 1. Carbon adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 20(1), 17-22. <https://doi.org/10.1007/BF00849310>
- Dubinina, M. M., & Serpinsky, V. V. (1981). Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 19(5), 402-403. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90066-X)
- Dubinina, M. M., Zaverina, E. D., & Serpinski, V. V. (1955). The sorption of water vapour by active carbon, (1760), 1760-1766.
- Emmett, H., & Anderson, R. B. (1945). The Adsorption of Water Vapor on Carbon Black. *Journal of the American Chemical Society*, 67(9), 1492-1494. <https://doi.org/10.1021/ja01225a025>
- Fletcher, A. J., Uygur, Y., & Thomas, K. M. (2007). Role of Surface Functional Groups in the Adsorption Kinetics of Water Vapor on Microporous Activated Carbons. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(23), 8349-8359. <https://doi.org/10.1021/jp070815v>
- Furmaniak, S., Gauden, P. A., Terzyk, A. P., & Rychlicki, G. (2008). Water adsorption on carbons - Critical review of the most popular analytical approaches. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137(2), 82-143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.001>
- Garcia-Fernandez, C., Radola, B., Martin-Gondre, L., Picaud, S., Rayez, M. T., Rayez, J. C., ... Rubayo-Soneira, J. (2017). A DFT study of the interaction between large PAHs and atomic chlorine or hydrogen chloride molecule: Toward a modelling of the influence of chlorinated species on the trapping of water by soot. *Chemical Physics*, 483-484, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.11.006>
- Guggenheim, E. A. (1966). *Applications of statistical mechanics*. (C. Press, Ed.), *Applications of statistical mechanics*. Oxford: Clarendon Press.
- Gysel, M., Nyeki, S., Weingartner, E., Baltensperger, U., Giebl, H., Hittenberger, R., ... Wilson, C. W. (2003). Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment: Hygroscopicity at subsaturated conditions. *Geophysical Research Letters*, 30(11), 1-4. <https://doi.org/10.1029/2003GL016896>
- Heidenreich, R. D., Hess, W. M., & Ban, L. L. (1968). A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1(1), 1-19. <https://doi.org/10.1107/S0021889868004930>
- Henson, B. F. (2007). An adsorption model of insoluble particle activation: Application to black carbon. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(24), 1-10. <https://doi.org/10.1029/2007JD008549>
- Horikawa, T., Johnathan, S., Do, D. D., Sotowa, K., & Alc, J. R. (2017). Temperature dependence of water adsorption on highly graphitized carbon black and highly ordered mesoporous carbon. *Carbon*, 124, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.067>
- Horikawa, T., Muguruma, T., Do, D. D., Sotowa, K. I., & Alcántara-Avila, J. R. (2015). Scanning curves of water adsorption on graphitized thermal carbon black and ordered mesoporous carbon. *Carbon*, 95, 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.034>
- Horikawa, T., Sekida, T., Hayashi, J., Katoh, M., & Do, D. D. (2011). A new adsorption-desorption model for water adsorption in porous carbons. *Carbon*, 49(2), 416-424. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.038>
- Hugi-Cleary, D., & Stoeckli, F. (2000). On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method. *Carbon*, 38(9), 1309-1313. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00251-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00251-1)
- Jowitt, R., & Wagstaffe, P. J. (1989). The certification of the water content of microcrystalline cellulose at 10 water activities.

- Kiselev, A. V., & Kovaleva, N. V. (1957). Effects of thermal treatment of various carbons on the adsorption of vapors, *1*, 955-964. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Klomkliang, N., Kaewmanee, R., Saimoey, S., Intarayothya, S., Do, D. D., & Nicholson, D. (2016). Adsorption of water and methanol on highly graphitized thermal carbon black: The effects of functional group and temperature on the isosteric heat at low loadings. *Carbon*, *99*, 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.036>
- Kuznetsov, B. V., Rakhmanova, T. A., Popovicheva, O. B., & Shonija, N. K. (2003). Water adsorption and energetic properties of spark discharge soot: Specific features of hydrophilicity. *Journal of Aerosol Science*, *34*, 1465-1479. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00366-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00366-5)
- Lazghab, M., Saleh, K., Pezron, I., Guigon, P., & Komunjer, L. (2005). Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, *157*(1-3), 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.014>
- Levoguer, C. L., & Booth, J. (2014). *Moisture Sorption of EC Standard Reference Material RM 302 on a DVS Instrument*.
- Liu, L., Tan, S. (Johnathan), Horikawa, T., Do, D. D., Nicholson, D., & Liu, J. (2017). Water adsorption on carbon - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *250*, 64-78. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.002>
- Liu, Y., Liu, C., Ma, J., Ma, Q., & He, H. (2010). Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, *12*(36), 10896-903. <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>
- McBain, J. W., & Bakr, A. M. (1926). A new sorption balance. *Journal of the American Chemical Society*, *48*(3), 690-695. <https://doi.org/10.1021/ja01414a021>
- Mccallum, C. L., Bandosz, T. J., Mccrother, S. C., Muller, E. A., & Gubbins, K. E. (1999). A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir*, *15*(6), 533-544.
- McClellan, A. L., & Harnsberger, H. F. (1967). Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *Journal of Colloid Science*, *23*(5), 577-599. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(49\)90043-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(49)90043-4)
- Michaud, V. (2009). *Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques*. Université Blaise Pascal.
- Mitropoulos, A. C. (2008). The Kelvin equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *317*(2), 643-648. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.001>
- Morishige, K., & Kittaka, S. (2015). Kinetics of Capillary Condensation of Water in Mesoporous Carbon: Nucleation and Meniscus Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(32), 18287-18292. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04596>
- Mouchet, P., & Roustan, M. (2011). Caractéristiques et propriétés des eaux Eau pure , eaux naturelles. ***Technique de l'Ingénieur***, 33(Base documentaire Eau : propriétés, qualité, valeurs d'usage), 28.
- Ouf, F.-X., Kort, A., Lintis, L., Bourrous, S., Salm, F., Vallières, C., ... Nuvolli, J. (2018). Bulk density of soot particles: experimental results and influence of the organic carbon content (being submitted). *Journal of Aerosol Science*.
- Parent, P., Laffon, C., Marhaba, I., Ferry, D., Regier, T. Z., Ortega, I. K., ... Focsa, C. (2016). Nanoscale characterization of aircraft soot: A high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Carbon*, *101*, 86-100. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.040>**
- Parkyn, N. D., & Sing, K. S. W. (1967). Adsorption at the Gas/Solid Interface. In C. Society (Ed.), *Colloid Science* (Vol. 2, pp. 1-51). Michigan.
- Pastor-Villegas, J., Meneses Rodríguez, J. M., Pastor-Valle, J. F., Rouquerol, J., Denoyel, R., & García García, M. (2010). Adsorption-desorption of water vapour on chars prepared from commercial wood charcoals, in relation to their chemical composition, surface chemistry and pore structure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *88*(2), 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.005>
- Picaud, S., Collignon, B., Hoang, P. N. M., & Rayez, J.-C. (2008). Adsorption of water molecules on partially oxidized graphite surfaces: a molecular dynamics study of the competition between OH and COOH sites. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, *10*(46), 6998-7009. <https://doi.org/10.1039/b811126j>
- Polanyi, M. (1932). Section III - Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. *Transactions of the Faraday Society*, *28*, 316-333. <https://doi.org/10.1039/TF9322800316>
- Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Shonija, N. K., DeMott, P., Koehler, K., Petters, M., ... Suzanne, J. (2008). Water interaction with hydrophobic and hydrophilic soot particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *10*, 2332-2344.
- Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Tishkova, V., Shonija, N. K., & Zubareva, N. A. (2008). Quantification



- of water uptake by soot. *Environmental Research Letters*, 3, 1-12. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/3/2/025009>
- Popovicheva, O. B., Persiantseva, N. M., Trukhin, M. E., Rulev, G. B., Shonija, N. K., Buriko, Y. Y., ... Suzanne, J. (2000). Experimental characterization of aircraft combustor soot - Microstructure, surface area, porosity and water adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- Popovicheva, O. B., Trukhin, M. E., Persiantseva, N. M., & Shonija, N. K. (2001). Water adsorption on aircraft-combustor soot under young plume conditions. *Atmospheric Environment*, 35(9), 1673-1676. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00447-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00447-7)
- Ribeyre, Q., Grévillet, G., Charvet, A., Vallières, C., & Thomas, D. (2014). Modelling of water adsorption-condensation isotherms on beds of nanoparticles. *Chemical Engineering Science*, 113, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.03.027>
- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., & Muñecas, M. A. (1992). Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *Journal of Physical Chemistry*, 96(6), 2707-2713. <https://doi.org/10.1021/j100185a056>
- Rouquerol, F., & Luciani, L. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, P1050(0), 1-24. Retrieved from <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=16521113>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. (Elsevier, Ed.) (2nd Editio). Oxford: Academic Press.
- Rouquerol, J., & Davy, L. (1978). Automatic gravimetric apparatus for recording the adsorption isotherms of gases or vapours onto solids. *Thermochimica Acta*, 24(2), 391-397. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)80027-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)80027-6)
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Grillet, Y., & Triaca, M. (1986). Quasi-equilibrium nitrogen adsorption gravimetry: comparison with volumetry for the determination of surface areas and pore size distributions. *Thermochimica Acta*, 103, 89-96.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience.
- Saleh, K., & Guigon, P. (2009). Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0).
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac19857040603>
- Slasli, A. M., Jorge, M., Stoeckli, F., & Seaton, N. A. (2004). Modelling of water adsorption by activated carbons: Effects of microporous structure and oxygen content. *Carbon*, 42(10), 1947-1952. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.034>
- Snoeck, D., Velasco, L. F., Mignon, A., Van Vlierberghe, S., Dubrue, P., Lodewyckx, P., & De Belie, N. (2014). The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 64, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.009>
- Stoeckli, F. (1998). Recent developments in Dubinin's theory. *Carbon*, 36(4), 363-368. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00194-2)
- Stoeckli, F., Guillot, A., Slasli, A. M., & Hugi-Cleary, D. (2002). Microporosity in carbon blacks. *Carbon*, 40(2), 211-215. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00176-2)
- Stoeckli, F., Jakubov, T., & Lavanchy, A. (1994). Water adsorption in active carbons described by the Dubinin-Astakhov equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(5), 783. <https://doi.org/10.1039/ft9949000783>
- Stoeckli, F., & Lavanchy, A. (2000). The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. *Carbon*, 38(3), 475-477. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00265-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00265-1)
- Stoeckli, H. F. (1990). Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon*, 28(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E)
- Stokes, R. H., & Robinson, R. A. (1949). Standard Solutions for Humidity Control at 25 deg C.
- Talu, O., & Meunier, F. (1996). Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon. *AIChE Journal*, 42(3), 809-819. <https://doi.org/10.1002/aic.690420319>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* (Vol. 87). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Thommes, M., Morlay, C., Ahmad, R., & Joly, J. P. (2011). Assessing surface chemistry and pore structure of active carbons by a combination of physisorption (H<sub>2</sub>O, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), XPS and TPD-MS. *Adsorption*, 17(3), 653-661. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9360-4>

- Thoorens, G., Krier, F., Leclercq, B., Carlin, B., & Evrard, B. (2014). Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment - A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 473(1-2), 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.06.055>
- Timmermann, E. O. (2003). Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220(1-3), 235-260. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00059-1)
- Vartapetyan, R. S., & Voloshchuk, a M. (2007). The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents. *Russian Chemical Reviews*, 64(11), 985-1001. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n11ABEH000189>
- Velasco, L. F., Snoeck, D., Mignon, A., Misseeuw, L., Ania, C. O., Van Vlierberghe, S., ... Lodewyckx, P.** (2016a). Role of the surface chemistry of the adsorbent on the initialization step of the water sorption process. *Carbon*, 106, 284-288. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.042>
- Velasco, L. F., Snoeck, D., Mignon, A., Misseeuw, L., Ania, C. O., Van Vlierberghe, S., ... Lodewyckx, P.** (2016b). Role of the surface chemistry of the adsorbent on the initialization step of the water sorption process. *Carbon*, 106, 284-288. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.042>
- Wolf, W., Spiess, W. E. L., Jung, G., Weisser, H., Bizot, H., & Duckworth, R. B. (1984). The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering*, 3(1), 51-73. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(84\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0260-8774(84)90007-4)
-

## ANNEXES DE LA PARTIE B

### **Annexe B.1.** *Calculs des incertitudes des porosités apparentes*

Par définition, la porosité apparente de la pastille correspond au taux de vide de la pastille :

$$\varepsilon_{\text{apparente}} = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{pastille}}} \quad \text{équation B.0 1}$$

avec  $V_{\text{vide}} = V_{\text{pastille}} - V_{\text{matière}}$ , où  $V_{\text{matière}} = \frac{m_{\text{pastille}}}{\rho_{\text{matière}}}$  et  $V_{\text{pastille}} = \pi r^2 h$ ,  $\rho_{\text{matière}}$  étant la masse volumique de la matière constituant les particules primaires de suies (g.m-3),  $m_{\text{pastille}}$  la masse de la pastille (g),  $r$  et  $h$  le rayon et la hauteur de la pastille respectivement (m).

L'expression finale de la porosité de la pastille est donc :

$$\varepsilon_{\text{apparente}} = 1 - \frac{m_{\text{pastille}}}{\pi r^2 h \rho_{\text{matière}}} \quad \text{équation B.0 2}$$

Le calcul de l'incertitude s'effectue selon le principe de propagation des incertitudes basé sur le développement de Taylor du premier ordre :

$$u(\varepsilon_{\text{apparente}}) = \sqrt{\frac{\partial \varepsilon^2}{\partial m} u(m_{\text{pastille}})^2 + \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial r} u(r)^2 + \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial h} u(h)^2 + \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \rho} u(\rho_{\text{matière}})^2} \quad \text{équation B.0 3}$$

L'expression finale de l'incertitude sur le calcul de la pastille est donc :

$$u(\varepsilon_{\text{apparente}}) = \sqrt{\left(-\frac{1}{\pi r^2 h \rho_{\text{matière}}}\right)^2 u(m_{\text{pastille}})^2 + \left(2 \times \frac{m_{\text{pastille}}}{\pi r^3 h \rho_{\text{matière}}}\right)^2 u(r)^2 + \left(\frac{m_{\text{pastille}}}{\pi r^2 h^2 \rho_{\text{matière}}}\right)^2 u(h)^2 + \left(\frac{m_{\text{pastille}}}{\pi r^2 h \rho_{\text{matière}}^2}\right)^2 u(\rho_{\text{matière}})^2} \quad \text{équation B.0 4}$$

Tableau B.4-1 : Valeurs des porosités apparentes pour chaque échantillon avec leur incertitude associée

| Echantillons                   | Porosité apparente (%)  |           |          |
|--------------------------------|-------------------------|-----------|----------|
|                                | Pastille                | Poudre    |          |
| HEPTANE 21% PARIS              | 62 +/- 3                |           |          |
| HEPTANE 19% PARIS              |                         |           |          |
| HEPTANE 17% PARIS              | 58 +/- 4                |           |          |
| HEPTANE 15% PARIS              | 54 +/- 4                |           |          |
| PMMA 21% PARIS                 | 54 +/- 4                |           |          |
| PMMA 19% PARIS <sup>8</sup>    |                         |           |          |
| PMMA 18% PARIS                 | 29 +/- 7                |           |          |
| HUILE DTE MEDIUM 21% PARIS     | 58 +/- 10               | 96 +/- 1  |          |
| HUILE DTE MEDIUM 18% PARIS     | 56 +/- 10               |           |          |
| TBP/TPH 17% PARIS              | 17 +/- 7                |           |          |
| TBP/TPH 19% PARIS <sup>8</sup> |                         |           |          |
| TBP/TPH 21% PARIS              | 37 +/- 6                |           |          |
| HEPTANE 21% CADUCEE            | 66 +/- 3                |           |          |
| HEPTANE 15% CADUCEE            | 58 +/- 4                |           |          |
| PMMA 21% CADUCEE               | 59 +/- 4                |           |          |
| PMMA 18% CADUCEE               | 52 +/- 4                |           |          |
| FLAMMRUSS 101                  | test 1                  | 74 +/- 4  |          |
|                                | test 2                  | 75 +/- 3  | 78 +/- 3 |
|                                | test 3                  | 71 +/- 4  |          |
| PRINTEX 90                     | test 1                  | 57 +/- 6  |          |
|                                | test 2                  | 63 +/- 5  |          |
|                                | test 3                  | 61 +/- 5  | 88 +/- 2 |
|                                | test 4                  | 56 +/- 6  |          |
|                                | test 5                  | 62 +/- 5  |          |
| CAST SP1                       | 57 +/- 7                | 96 +/- 1  |          |
| BAG SATURNE                    | 63 +/- 9                | 95 +/- 1  |          |
| FES                            | 59 +/- 10               | 98 +/- 1  |          |
| CFS                            | pas de préchauffage     | 44 +/- 8  | 73 +/- 4 |
|                                | 2 cycles : 105 et 400°C | 27 +/- 10 |          |
| CORE                           | 56 +/- 7                | 98 +/- 1  |          |
| CSS 1.8                        | 30 +/- 9                | 76 +/- 3  |          |

<sup>8</sup> Les mesures de sorption avec la microbalance DVS n'ont pas été effectuées pour ces échantillons

## Annexe B.2. Etat de l'art des mesures de sorption d'eau

Tableau B.4-2 : Inventaire des différents appareils utilisés pour effectuer les mesures de sorption d'eau à partir des données fournies dans la littérature

| Référence                     | Echantillon   | Procédure avant la mesure  | Remarques sur l'appareil et les conditions de mesure   |
|-------------------------------|---|--|--|
| Méthode gravimétrique         |   |  |  |
| Kiselev et Kovaleva (1957)    | Noirs de carbone (« channel black » : Spheron et Ukhtinskyi ; « thermal black » : P-33 et thermal Ukhtinskyi) | Dégazage à 280°C à une pression de 10 <sup>-5</sup> mmHg   | Balance MacBain à trois ressorts (précision : 5.10 <sup>-4</sup> ), adsorption <b>de l'eau à 28°C</b> , appareil sous vide / méthode discontinue et statique.<br>Adsorption à 80°C : balance analytique et ampoule détachable / (précision : 5.10 <sup>-5</sup> ) méthode discontinue. |
| Carrott (1992)                | Noir de carbone non poreux et non graphitisé Elfex 120 (Carbon, Ellesmere Port, UK)                           | <b>Dégazage à 150°C pour l'échantillon d'origine, dégazage à 450°C puis 25°C</b> pour les autres échantillons        | Microbalance (marque CI) mesure de la pression avec un capteur de pression CEC 35 mbar / méthode dynamique.  |
| Emmett et Anderson (1945)     | Black pearls 1 (« color black ») et Spheron (Medium Processing Channel Black)                                 | Simple dégazage à 25°C ou 30°C   | <i>n.d.</i>  |
| Dewey et Lefforge (1932)      | Différents noirs de carbone   | Les échantillons ne sont pas dégazés et laissés à température ambiante   | <b>Exposition des échantillons dans une chambre où s'écoule un flux de différentes humidités, puis chauffage de l'échantillon à 105°C et mesure de la masse de l'échantillon sec / méthode dynamique et discontinue.</b>   |
| Popovicheva et al. (2008)     | Suies aéronautiques   | <b>Dégazage à 25°C sous flux d'air à 2x10<sup>-5</sup> Torr</b>  | Technique proposée par Kantro et al (1967), précision de 0.05mmol.g <sup>-1</sup> .  |
| Wolf et al. (1984)            | Cellulose microcristalline MCC Ph-101 fournie par FMC   | <i>n.d.</i>  | Différentes solutions salines pour différentes humidités / méthode discontinue et statique.  |
| Velasco et al. (2016)         | Charbons actifs, ciments  | Dégazage à 120°C à 10 <sup>-5</sup> Torr pendant 24h, dégazage à 20°C (conservation de la microstructure)            | DVS Vacuum Microbalance / méthode discontinue et dynamique.  |
| Pastor-Villegas et al. (2010) | Charbons traités thermiquement  | <i>n.d.</i>  | Balance conçue par Rouquerol et Davy (J. Rouquerol & Davy, 1978).  |
| Charrière et Behra (2010)     | Charbons naturels non traités   | Préchauffage à 378 °K pendant 3h   | DVS Vacuum Microbalance / méthode discontinue et dynamique.  |
| Kuznetsov et al. (2003)       | Suies Palas issus du générateur GFG   | Préchauffage à 473 K sous vide à 10 <sup>-3</sup> Torr <b>pendant 30 h.</b> ( $\Delta_m=0$ pendant 30 min sous vide) | Technique gravimétrique à suspension magnétique. Critère <b>temps de 2 à 10h selon l'humidité, mesures de sorption d'eau</b> à 279, 292 et 303°K / méthode discontinue et statique.  |

|                                 |   |   |   |
|---------------------------------|---|---|---|
| Demirdjian et al. (2007)        | Suies aéronautiques   | <b>Flux d'air sec</b> ( $p_{H_2O} = 2 \times 10^{-5}$ Torr) à <b>température ambiante jusqu'à une masse constante</b> | Dessiccateur avec humidité contrôlée, attente de 1 jour pour chaque point des isotherme / méthode discontinue et statique.  |
| Fletcher et al. (2007)          | Charbons actifs   | Dégazage à 115°C sous vide ( $10^{-6}$ Pa)  | Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA, Hiden Isochema Ltd., Warrington, U.K.), mise sous ultra vide / méthode discontinue et statique.  |
| Barton et Koresh (1983)         | Charbons microporeux TCM- 128 (Carbone Lorraine, Paris)   | Dégazage à température ambiante pendant <b>une journée jusqu'à une pression de <math>10^{-6}</math> mmHg</b>          | Système à ressorts en quartz (McBain), adsorption d'eau à 25°C, équilibre atteint au bout de 4h (une semaine pour une isotherme).   |
| Chughtai et al. (1999)          | Suies aéronautiques (kérozène)<br>Suies automobiles (diesel)  | <i>n.d.</i>   | <b>Enregistrement des données en continue via l'électrobalance Cahn RG modifiée pour une meilleure précision (0,1µg), chambre en plexiglas d'humidification, flux d'azote saturé en eau (désorption : passage d'un flux sec d'azote et enregistrement continu de la masse).</b> |
| Rodriguez-Reinoso et al. (1992) | Charbons actifs   | Dégazage à 100°C sous vide poussé pendant 12h   | Système gravimétrique conventionnel.  |
| Méthode volumétrique            |   |   |   |
| Choma et al. (1999)             | Charbon actif HZCH (Gryf-Skand, Inc., Hajnowka, Poland) et noir de founeau SAPEX (Carbochem, Inc., Gliwice, Poland) | Dégazage à 200°C pendant 2 heures   | La quantité adsorbée est déterminée par mesure de <b>l'abaissement du ménisque de l'adsorbat liquide dans une microburette calibrée</b> , correction du volume mort / microburettes de liquide.   |
| Emmett et Anderson (1945)       | grade 6 Spheron (Medium Processing Channel Black)   | Simple dégazage à 25°C ou 30°C  | Résultats en bon accord avec ceux obtenus par la méthode gravimétrique.   |
| Horikawa et al. (2011)          |   | Dégazage à 473°K pendant 5h sous vide (0,1mPa)  | Appareil à haute résolution BELSORP-max, MicrotracBEL / <b>(critère <math>\Delta P &lt; 0,3\%</math>) atteinte de l'équilibre au bout de 300 s.</b>   |
| Kuznetsov et al. (2003)         | Suies Palas issus du générateur GFG   | <b>Préchauffage à 473 K sous vide à 10-3 Torr pendant 30 h.</b> ( $\Delta m = 0$ pendant 30 min sous vide)            | Méthode conventionnelle (Brunauer, 1945), précisions de 1 à 3%, mesures de <b>sorption d'eau à 303°K.</b>   |
| Popovitcheva et al. (2001)      | Suies aéronautiques   | Dégazage à 180°C pendant 10h à $10^{-5}$ Torr   | Réacteur de Knudsen à basse pression (2 chambres séparées par une vanne).   |

## PARTIE C

## Table des matières

|   |       |
|---|-------|
| PARTIE C. ANALYSES ET INTERPRETATION DES RESULTATS .....  | 154   |
| <b>C.1</b> Introduction .....   | 154   |
| <b>C.2</b> <b>Discussion et identification des paramètres d'influence</b> .....   | 154   |
| C.2.1 Principe de la mesure pour les poudres non tassées .....  | 154   |
| C.2.2 Effet de la porosité .....  | 156   |
| C.2.2.1 Suies analytiques .....   | 156   |
| <b>C.2.2.2 Suies réalistes d'incendie</b> .....   | 159   |
| C.2.3 <b>Effet des conditions d'incendie</b> .....  | 160   |
| C.2.4 Surface spécifique .....  | 162   |
| C.2.5 Chimie de surface .....   | 164   |
| C.2.6 Conclusion sur la phénoménologie .....  | 167   |
| <b>C.3</b> Modélisation .....   | 168   |
| C.3.1 Suies analytiques : isothermes de type V .....  | 169   |
| <b>C.3.1.1 Modèle selon l'approche de Dubinin Serpinski</b> .....   | 169   |
| C.3.1.2 Étude de sensibilité de la prise de masse en eau vis-à-vis des paramètres du modèle .....   | 170   |
| C.3.1.3 Sensibilité des paramètres du modèle aux propriétés des suies .....   | 172   |
| C.3.1.4 Synthèse .....  | 176   |
| C.3.2 Suies réelles : isothermes de type II .....   | 178   |
| <b>C.3.2.1 Modèle D'Arcy et Watt : étude de sensibilité</b> .....   | 178   |
| C.3.2.2 Étude de sensibilité de la prise de masse en eau vis-à-vis des paramètres du modèle .....   | 179   |
| C.3.2.3 Sensibilité des paramètres du modèle aux propriétés physico-chimiques des échantillons .....  | 182   |
| <b>C.3.2.4 Synthèse de l'analyse des paramètres DW et interprétation</b> .....  | 187   |
| C.3.2.5 <b>Proposition d'un mécanisme de sorption de l'eau</b> .....  | 190   |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE L' <b>ETUDE</b> .....  | 192   |
| ANNEXES DE LA PARTIE C .....  | C-I   |
| Annexe C.1. Modèles de Dubinin-Serpinski appliqués à deux échantillons de suies différents .....  | C-i   |
| Annexe C.2. Isothermes expérimentales obtenues pour les poudres et les pastilles avec le lissage selon le modèle DS2 pour les suies analytiques et selon le modèle de <b>D'Arcy et Watt</b> ..... | C-iii |
| Annexe C.3. Calcul de la prise de masse en eau avec la deuxième version du modèle de Dubinin-Serpinski .....  | C-ix  |
| Annexe C.4. Hystérésis .....  | C-x   |

## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau C.3-1 : Valeurs moyennes des paramètres du modèle DS2 obtenus pour les différents échantillons de suies sous forme de pastilles et de poudres non tassées.....                                 | 173 |
| Tableau C.3-2 : Gammes typiques des paramètres du modèle DS2, dans le cas des suies analytiques.....   | 178 |
| Tableau C.3-3 : <b>Impact des paramètres du modèle DW sur la forme de l'isotherme et rôle dans le mécanisme d'adsorption et condensation capillaire</b> .....  | 182 |
| Tableau C.3-4 : Gammes des paramètres du modèle DW selon les échantillons (poudres et pastilles).....  | 184 |
| Tableau C.3-5 : Classification des suies selon les paramètres du modèles DW pour les suies sous forme de poudre non tassée.....  | 185 |
| Tableau C.3-6 : <b>Tendances générales d'évolution des paramètres du modèle DW avec les propriétés physicochimiques des suies (<math>S_{BET}</math>, porosité, teneur en oxygène)</b> .....            | 187 |
| Tableau C.3-7 : <b>Proposition du mécanisme d'adsorption sur les suies selon leurs propriétés physicochimiques et les tendances observées concernant l'évolution des paramètres du modèle DW</b> ..... | 189 |

## Liste des figures

|   |     |
|---|-----|
| Figure C.2-1 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau à 25°C pour la MCC Avicel Ph-101 obtenues selon la procédure COST 90 (Wolf et al., 1984), avec la microbalance DVS Vacuum et avec l'analyseur modifié 3FLEX.....   | 155 |
| Figure C.2-2 : <b>Isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les différentes suies</b> obtenues aux échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) à 21% en dioxygène du gaz comburant.....  | 157 |
| Figure C.2-3 : <b>Evolution de la prise de masse en eau à 30% (gauche) et 90% d'humidité relative</b> (droite) pour les suies produites aux échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) à 21% en dioxygène du gaz comburant.....  | 158 |
| Figure C.2-4 : <b>Prise de masse en eau à 30% d'humidité</b> pour les suies obtenues à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les deux noirs de carbone de référence étudiés (poudres : couleur uniforme ; pastille : couleur rayée ; porosité indiquée en pourcentage au-dessus des histogrammes)..... | 159 |
| Figure C.2-5 : <b>Prise de masse en eau à 90% d'humidité</b> pour les suies obtenues à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les deux noirs de carbone de référence étudiés (poudres : couleur uniforme ; pastille : couleur rayée ; porosité indiquée en pourcentage au-dessus des histogrammes)..... | 160 |
| Figure C.2-6 : Représentation des prises de masse en eau adimensionnées, à 30% (gauche) et 90% (droite) d'humidité relative, selon l'approche de Peatross et Beyler (1997) pour les suies produites dans PARIS.....   | 161 |
| Figure C.2-7 : <b>Prise de masse en eau à 30% et 90% d'humidité relative en fonction de la surface spécifique des échantillons. L'encart fond blanc</b> représente un zoom de la partie initiale de la courbe.....  | 163 |
| Figure C.2-8 : <b>Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 30% d'humidité relative</b> en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 30%] et [0 ; 1,5%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement).....   | 164 |
| Figure C.2-9 : <b>Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 30% d'humidité relative</b> en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 0,4%] et [0 ; 0,2%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement).....  | 165 |
| Figure C.2-10 : <b>Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 90% d'humidité relative</b> en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 30%] et [0 ; 5%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement).....  | 166 |
| Figure C.2-11 : <b>Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 90% d'humidité relative</b> en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 0,7%] et [0 ; 2%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement).....   | 167 |
| Figure C.3-1 : Evolution des concentrations en sites primaires $a_0$ (DS2) et $a_0$ (B1) en fonction de la teneur massique en oxygène des échantillons.....   | 170 |
| Figure C.3-2 : Influence des paramètres du modèle DS2 sur la prise de masse en eau.....   | 171 |



---

|  |     |
|--|-----|
| Figure C.3-3 : Etude de sensibilité des paramètres du modèle ( $c$ , $k$ , $a_0$ ) vis-à-vis de la porosité (échelle logarithmique dans la gamme 50%-100%), la teneur massique en oxygène et la surface spécifique.....  | 175 |
| Figure C.3-4 : <b>Evolution de la concentration en sites primaires d'adsorption, déterminée à l'aide du modèle D2</b> , avec la teneur en oxygène .....  | 176 |
| Figure C.3-5 : <b>Représentation de l'isotherme « enveloppe »</b> , estimée selon le modèle DS2 (légende en rouge : isothermes non considérées pour la modélisation) et incluant les isothermes de sorption obtenues pour les suies étudiées .....   | 177 |
| Figure C.3-6 : Influence des paramètres du modèle <b>de D'Arcy et Watt sur la prise de masse en eau</b> .....  | 180 |
| Figure C.3-7 : Etude de sensibilité des paramètres du modèle ( $a_{mL}$ , $w$ , $K_L$ , $c$ ) vis-à-vis de la porosité (échelle logarithmique), la teneur en oxygène et la surface spécifique .....  | 183 |
| Figure C.3-8 : Proposition du mécanisme <b>de sorption de l'eau sur les suies d'incendie « sèches »</b> de type BAG SATURNE et FES (i), les suies TBP/TPH hydrophiles produites à échelle <b>analytique (ii)</b> , les suies d'incendie à la composition complexe de type CFS, CORE et CSS 1.8 (ii) (les indices +, ++ et +++ correspondent respectivement à des valeurs faibles, modérées et élevées) ..... | 191 |

## PARTIE C. ANALYSES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

### C.1 INTRODUCTION

Des mesures **de sorption d'eau pour des poudres non tassées ont été effectuées avec un autre** appareil selon la technique manométrique (Micromeritics 3FLEX). Les données de sorption obtenues **pour les poudres et les pastilles seront comparées afin d'évaluer l'influence** de la porosité de l'échantillon sur la sorption de l'eau. Ceci permettra également de donner des tendances pour le cas réaliste de la sorption de l'eau sur un gâteau de suies à la surface de filtres THE.

Cette partie présente dans un premier temps les résultats de sorption à deux humidités relatives, 30% et 90%. En effet, **l'adsorption à 30% d'humidité** relative est principalement régie par la chimie de surface des suies, **tandis qu'à 90%, on peut s'attendre à un effet couplé de** la chimie de surface avec **la structure de l'adsorbant, notamment à cause du phénomène de condensation** capillaire. L'**impact des** différentes propriétés relatives aux échantillons de suies, telles que la porosité, la surface spécifique et la teneur en oxygène, sera discuté. Ceci nous permettra de dégager des conclusions et tendances quant à **l'influence prépondérante** de certaines de ces propriétés vis-à-vis des phénomènes de sorption.

Une modélisation, basée sur deux modèles différents, est proposée pour les isothermes **expérimentales, ceci afin de pouvoir représenter l'ensemble des isothermes selon les deux types d'isothermes observées dans le cas des suies, c'est-à-dire** les types V et II (cf. partie B). Comme nous **l'avons vu, les suies étudiées sont classées selon deux catégories : les suies dites «d'incendie »** produites à grande échelle et les suies dites « analytiques », les suies TBP/TPH produites dans PARIS représentant un cas particulier car leur comportement diffère de celui des autres suies analytiques (cf. partie B). Une étude de sensibilité des paramètres issus de ces deux modèles vis-à-vis des principales propriétés physico-chimiques (surface spécifique, composition, porosité) des suies est proposée, ces propriétés physico-chimiques ayant déjà été déterminées (cf. parties A et B) et étant **susceptibles d'avoir un impact sur la sorption de l'eau (cf. état de l'art de la partie B).**

### C.2 DISCUSSION ET IDENTIFICATION DES PARAMETRES D'INFLUENCE

#### C.2.1 Principe de la mesure pour les poudres non tassées

L'**analyseur 3FLEX**, développé et commercialisé par Micromeritics, a été utilisé afin **d'obtenir** des **isothermes de sorption d'eau à 25°C** pour les échantillons de suies non tassés. **A l'origine**, des mesures de sorption de gaz ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) sont effectuées avec cet appareil, afin de caractériser la structure poreuse de divers adsorbants. Cet analyseur a été modifié et adapté afin de pouvoir utiliser **l'eau comme adsorbat.**

Les échantillons sont placés dans des tubes dont la température, similaire à celle considérée pour les analyses DVS, est maintenue à 25°C. Comme pour les mesures de sorption avec la micobalance DVS, une mise sous vide primaire est également effectuée avant la mesure. Cet analyseur procède à des mesures manométriques de la pression à **l'intérieur de l'enceinte de mesure dans laquelle se trouve l'échantillon, ceci permettant** par différence (cf. partie B) de connaître la quantité adsorbée. **Contrairement à la mesure gravimétrique, l'échantillon n'a pas besoin dans cet appareil d'être sous forme de pastille. Le critère de passage à l'humidité suivante correspond à une variation** de pression de 0,01% **en-dessous de laquelle le système est considéré à l'équilibre. L'intérêt principal** des mesures de sorption effectuées avec cet appareil consiste à **laisser l'échantillon sous forme de**

poudre, tel que le dépôt de suies d'incendie sur les filtres THE. A la différence de la microbalance DVS Vacuum pour la mesure de la masse, les données de l'évolution de la pression dans le tube, contenant l'échantillon, en fonction du temps ne sont pas disponibles. La durée totale d'une mesure selon un cycle d'adsorption-désorption pour la MCC Avicel Ph-101 est de 55 heures avec l'appareil 3FLEX. Avec la balance DVS et en appliquant les mêmes paliers d'humidités, la durée totale de la mesure d'un cycle d'adsorption-désorption est de 69 heures pour le même nombre de paliers d'humidités. Dans ce dernier cas, la durée des paliers a été fixée de manière arbitraire et s'est avérée suffisante à l'établissement de l'équilibre.

La Figure C.2-1 compare les résultats de sorption d'eau de Wolf et al. (1984), obtenus avec la MCC Avicel Ph-101 selon la procédure COST90, et ceux obtenus dans la présente étude avec les deux appareils, la microbalance DVS et l'analyseur 3FLEX, pour l'échantillon sous forme de pastille et de poudre non tassée respectivement.

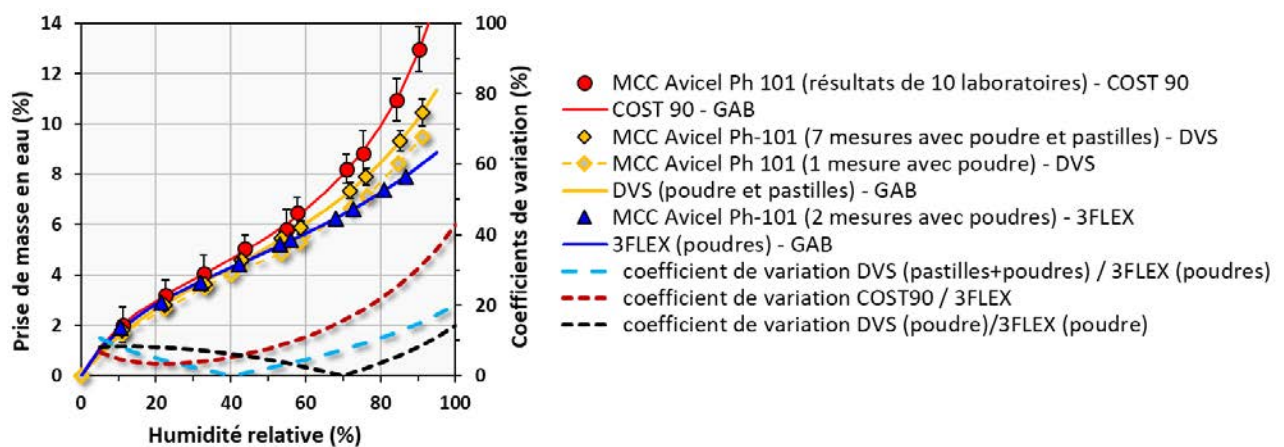


Figure C.2-1 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'eau à 25 °C pour la MCC Avicel Ph-101 obtenues selon la procédure COST 90 (Wolf et al., 1984), avec la microbalance DVS Vacuum et avec l'analyseur modifié 3FLEX

Les données de prises de masses en eau, acquises avec les deux appareils, ont été représentées de manière satisfaisante avec le modèle GAB ( $R^2 > 0,99$ ). Ceci a permis de calculer le coefficient de variation entre les différentes données, dans la mesure où les paliers d'humidités ne coïncidaient pas entre les différentes mesures (COST90, DVS, 3FLEX).

On remarque que pour les données DVS et 3FLEX avec la MCC sous forme de pastille et de poudre non tassée respectivement (cf. courbes jaune et bleu foncée sur la Figure C.2-1), le coefficient de variation (cf. courbe bleu ciel en pointillés sur la Figure C.2-1) est inférieur à 10% pour les humidités inférieures à 70%, reflétant une bonne concordance entre les deux techniques pour cette gamme d'humidité. Au-delà de 70% en humidité, le coefficient de variation est supérieur à 10%, mais ne dépasse pas 20% pour les humidités allant jusqu'à 95%. Ainsi, une variation de 10% à 20% entre les résultats DVS et 3FLEX peut avoir lieu, ceci pour les humidités supérieures à 70%. Cela peut s'expliquer par une durée plus courte des paliers pour la mesure 3FLEX, ne laissant probablement pas le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre aux humidités au-delà de 70%, gamme correspondant à la phase de condensation capillaire qui est un processus long.

Par ailleurs, les données obtenues avec la microbalance DVS pour un échantillon MCC Avicel Ph101 cette fois-ci sous forme de poudre (cf. courbe jaune en pointillée sur la Figure C.2-1), s'approchent davantage de celles obtenues avec l'analyseur 3FLEX, où l'échantillon était également sous forme de poudre. Le compactage de la MCC a conduit certainement à une augmentation du nombre de points de contact entre les fibres de cellulose. Ceci confirme bien l'hypothèse proposée

pour expliquer l'écart observé entre les données relatives aux pastilles. En effet, l'augmentation du nombre de point de contact a tendance à favoriser la phase de condensation capillaire débutant dans le cas des pastilles à des humidités inférieures à celles pour la poudre (Ribeyre, 2015).

Ainsi, pour un échantillon identique sous la même forme comme cela a été montré pour la MCC Avicel Ph-101, l'écart des données entre les deux techniques gravimétrique et manométrique est inférieure à 10% (cf. courbe noire en pointillés sur Figure C.2-1), avec les résultats 3FLEX supposés être légèrement inférieurs à ceux de DVS. En effet, l'analyseur 3FLEX sous-estime très probablement la prise de masse d'eau aux humidités élevées proches de 100%, lorsque les cinétiques d'adsorption et de condensation sont lentes, ce qui est le cas pour les suies et les noirs de carbone. D'après ces conclusions, les prises de masses en eau, mesurées entre 70% et 95% d'humidité relative avec l'analyseur 3FLEX, devraient être également légèrement inférieures à celles mesurées avec la microbalance de sorption DVS pour un échantillon sous forme de poudre. Cependant, toutes les mesures DVS ont été effectuées avec des pastilles, les éventuels écarts obtenus entre ces deux techniques pour les humidités proches de 95%, doivent donc être pris en compte et être reliés au conditionnement des échantillons (poudres ou pastilles) et donc à la porosité. Cette dernière semblerait avoir un effet sur les mesures de sorption d'eau et favoriser la condensation capillaire.

## C.2.2 Effet de la porosité

### C.2.2.1 Suies analytiques

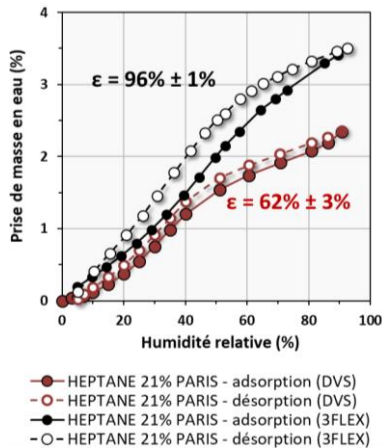
Nous avons vu que le coefficient maximal de variation entre les mesures de sorption avec les deux techniques, gravimétrique DVS et manométrique 3FLEX, s'élève à 10%. Par ailleurs, la prise de masse en eau moyenne pour les suies analytiques est de 1% et 3% pour les humidités relatives de 30% et 90% respectivement. Ainsi, aux humidités relatives de 30% et 90%, une différence de prises de masse en eau de plus 0,1% et 0,3% respectivement, entre les résultats DVS et 3FLEX, peut être considérée comme un écart réel entre la poudre et les échantillons.

Comme dans le cas de la MCC, les paliers d'humidités entre les deux techniques ne coïncidaient pas, de ce fait il n'a pas été possible de dresser un diagramme de parité comparant les prises de masse en eau pour chaque palier. Nous avons donc opté pour la représentation classique des isothermes, ceci pour tous les combustibles obtenus à échelle analytiques (PARIS) et pilote (CADUCEE) à la teneur de 21% en dioxygène. En première approche, la Figure C.2-2 montre que les suies sous forme de poudres non tassées adsorbent systématiquement plus d'eau que les pastilles, hormis pour les suies PMMA 21% CADUCEE et TBP/TPH.

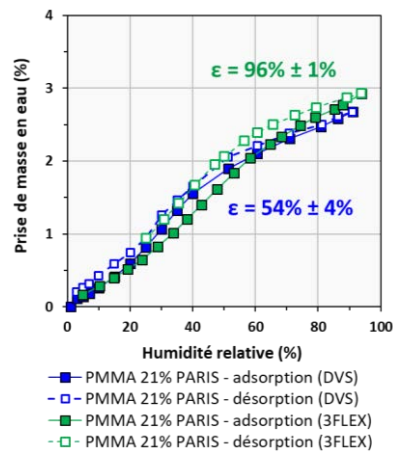
La Figure C.2-3 déduite des isothermes expérimentales, présente les valeurs de prises de masses en eau à 30% et 90% d'humidités pour les suies obtenues aux échelles analytique et pilote à 21% en dioxygène.

A 30% d'humidité, seules les suies d'huile DTE Medium et de TBP/TPH présentent des écarts significatifs de prises de masses en eau entre les échantillons sous forme de poudres et ceux sous forme de pastille (cf. gauche Figure C.2-3). Les écarts sont pour ces deux échantillons, d'huile DTE Medium et de TBP/TPH, de 0,5% et 2% respectivement, les suies d'huile DTE sous forme de poudre non tassée et les suies TBP/TPH sous forme de pastille adsorbant plus. Des faibles écarts proches de 0,5% de prise de masses en eau sont observés pour les autres suies, ce qui est trop faible pour statuer sur l'effet de la porosité à cette humidité de 30%. La tendance semblant être néanmoins d'une plus forte prise de masse en eau pour les poudres.

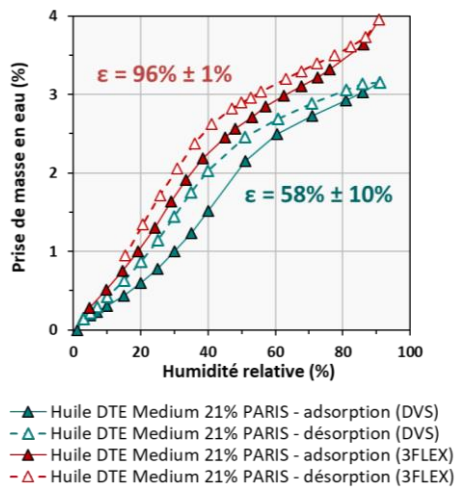
(i) Heptane 21% PARIS



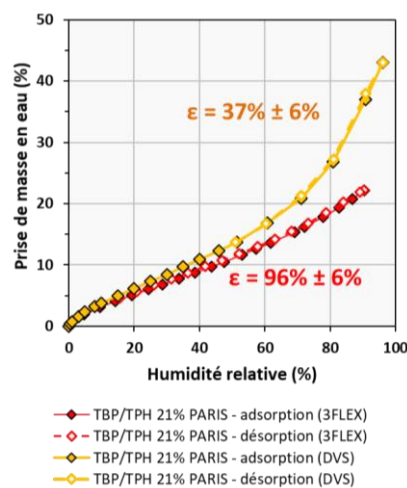
(ii) PMMA 21% PARIS



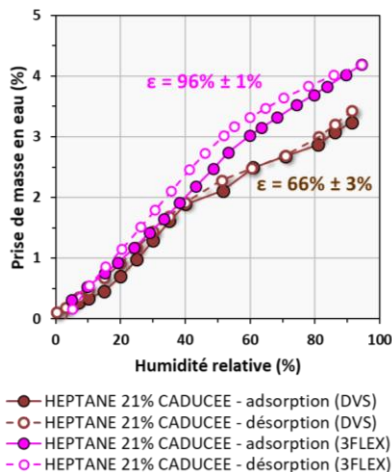
(iii) Huile DTE Medium 21% PARIS



(iv) TBP/TPH 21% PARIS



(v) Heptane 21% CADUCEE



(vi) PMMA 21% CADUCEE

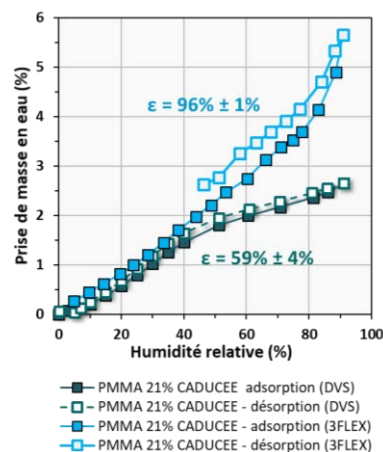


Figure C.2-2 : Isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les différentes suies obtenues aux échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) à 21% en dioxygène du gaz comburant

A 90% d'humidité, les écarts sont davantage prononcés, hormis pour les suies PMMA PARIS qui présentent sensiblement les mêmes prises de masse en eau pour l'échantillon sous forme de poudre

et de pastille (cf. droite Figure C.2-3). Ainsi, les suies d'huile DTE Medium et d'heptane issues de PARIS présentent un écart proche de 1% en eau, tandis que les suies PMMA et heptane, produites dans CADUCEE, ont un écart de 0,5% de prises de masse en eau. Toutes ces suies semblent adsorber sensiblement plus d'eau lorsqu'elles sont sous forme de poudre non tassée que lorsqu'elles sont compactées. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'accessibilité vers les sites d'adsorption ainsi qu'une réduction de la surface disponible pour l'adsorption, diminuant ainsi la capacité maximale d'adsorption à 90% d'humidité. Les hystérésis présentées dans l'Annexe C.4 et obtenues à partir des isothermes de désorption mettent en évidence un retard plus important de la désorption dans le cas des poudres, cela étant dû certainement à la condensation plus importante dans les interstices disponibles en plus grand nombre dans le cas des poudres. Néanmoins, ces écarts observés restent faibles et l'on peut considérer que les mesures de sorption sur les poudres et les pastilles sont équivalentes dans le cas des suies analytiques de PMMA, heptane et huile DTE Medium.

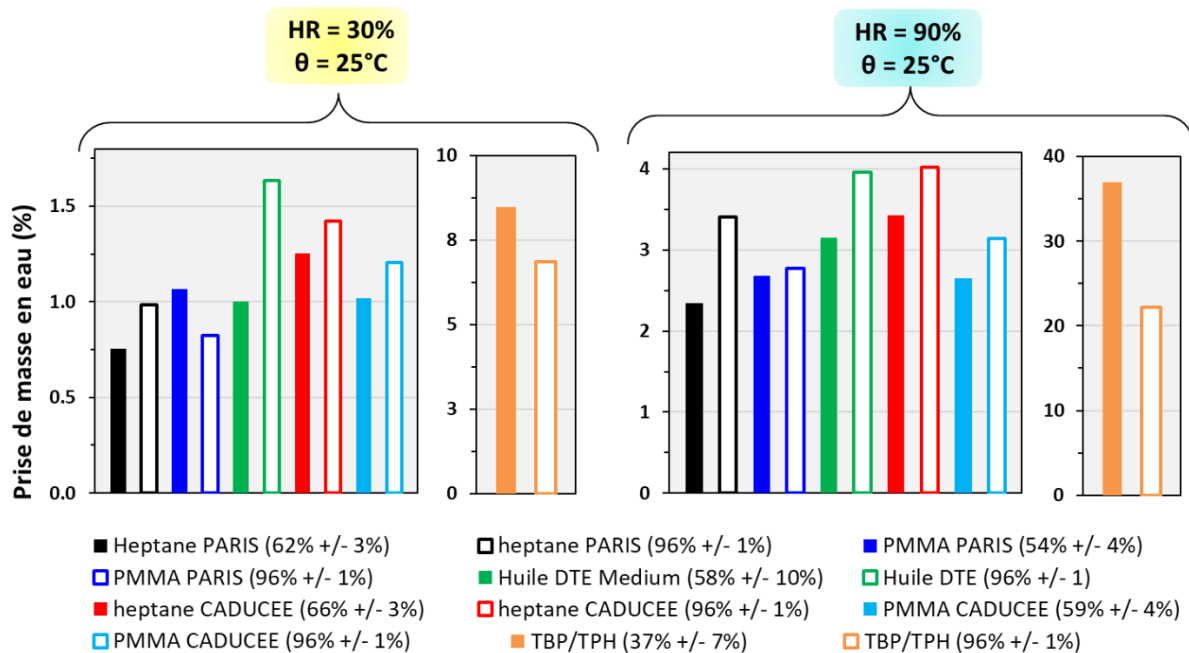


Figure C.2-3 : Evolution de la prise de masse en eau à 30% (gauche) et 90% d'humidité relative (droite) pour les suies produites aux échelles analytique (PARIS) et pilote (CADUCEE) à 21% en dioxygène du gaz comburant

Par ailleurs, les observations faites pour les suies TBP/TPH à 30% d'humidité, sont valables également à 90% d'humidité, l'écart des prises de masse en eau s'élevant à 20%, avec la prise de masse en eau la plus importante pour les suies sous forme de pastille. Les courbes de sorption des suies TBP/TPH à 21% en dioxygène (cf. Figure C.2-2) ont en effet une allure différente, celle correspondant à la pastille d'une porosité de 37% +/- 6% (significativement plus faible que les autres pastilles de suies analytiques), présentant un début de régime de condensation capillaire contrairement à la poudre où l'on peut observer uniquement un début de courbure convexe.

Ainsi, le fort écart obtenu pour les suies TBP/TPH est très probablement dû à la différence de porosité, mais également à la chimie de surface, avec une teneur en phosphore de 4,5%<sub>m</sub> et une teneur en oxygène proche de 30%<sub>m</sub>, favorisant aux faibles humidités l'adsorption et donc par la suite la formation d'un film d'eau. Contrairement aux suies de PMMA, d'heptane et d'huile DTE Medium, on peut remarquer que ce sont les pastilles de suies TBP/TPH qui adsorbent plus d'eau que ce même échantillon analysé sous la forme de poudres.

### C.2.2.2 Suies réalistes d'incendie

De la même manière que la partie précédente, les prises de masse en eau sont présentées pour les poudres et les pastilles à 30% et 90% d'humidités relatives (Figure C.2-4 et Figure C.2-5, respectivement).

A 30% d'humidité relative (cf. Figure C.2-4), les écarts pour les deux noirs de carbone ne sont pas significatifs pour conclure quant à un réel effet de la porosité. Concernant les suies issues de feux de boîtes à gants dans SATURNE (BAG SATURNE) et d'huile hydraulique dans DIVA (FES), on observe un écart proche de 0,5% ce qui est du même ordre de grandeur que les suies d'huile DTE Medium produite dans PARIS à 21%. Pour ces deux échantillons, on remarque que ce sont les poudres qui adsorbent sensiblement plus que les pastilles, comme cela a été constaté pour la plupart des suies analytiques, hormis les suies TBP/TPH.

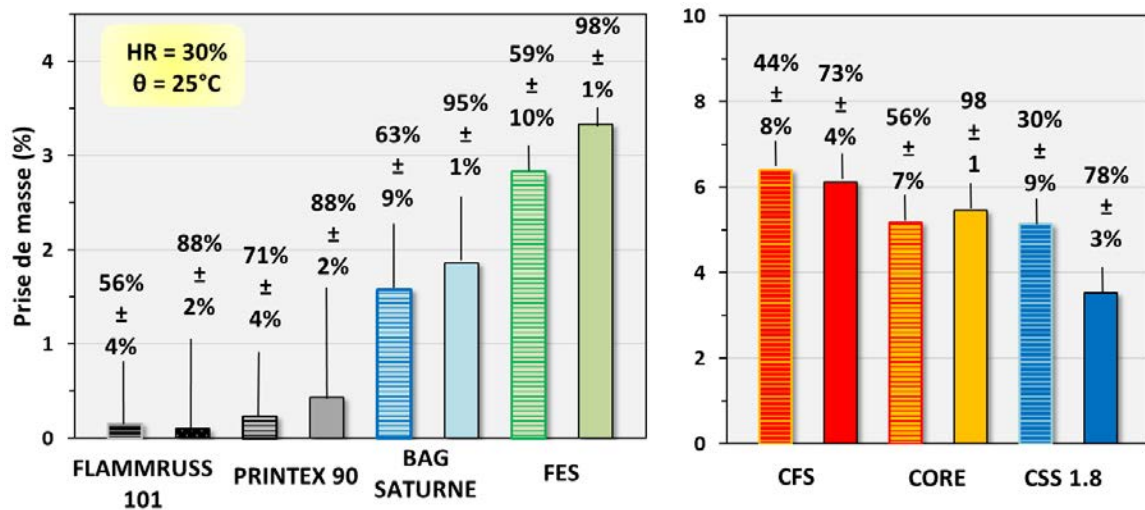


Figure C.2-4 : Prise de masse en eau à 30% d'humidité pour les suies obtenues à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les deux noirs de carbone de référence étudiés (poudres : couleur uniforme ; pastille : couleur rayée ; porosité indiquée en pourcentage au-dessus des histogrammes)

Par ailleurs, les écarts observés pour les suies issues de câbles électriques, avec des gaines halogénées et non-halogénées produites dans l'installation DIVA (correspondant respectivement aux suies CFS et CORE) s'avèrent faibles et sont inférieurs à 0,5% de prise de masse en eau. De nouveau, dans ce cas, l'effet de la porosité ne peut être affirmé. Enfin, les suies CSS 1.8 issues d'un feu de boîte à gants dans DIVA ont une tendance similaire à celle observée pour les suies TBP/TPH, les pastilles adsorbant plus d'eau que les poudres, avec un écart également similaire de 1% pour ces suies CSS1.8, les suies TBP/TPH présentant un écart de 2% à 30% d'humidité.

A 90% d'humidité relative (cf. Figure C.2-5), les noirs de carbone et les suies BAG SATURNE présentent un écart peu significatif (au maximum 1 %) entre les analyses réalisées sous forme de pastille et de poudre. Concernant les suies FES, l'écart atteint les 10% de prise de masse en eau, avec les poudres adsorbant plus d'eau que les pastilles. Ces suies ont une composition plus complexe que les suies d'huile DTE Medium produites dans PARIS, mais hormis leur teneur plus élevée en oxygène (20<sub>m</sub>), elles ne présentent aucun autre élément susceptible de favoriser l'adsorption. Leur comportement vis-à-vis de la sorption de l'eau est similaire aux suies analytiques dans la mesure où la pastille adsorbe moins d'eau ; le mécanisme d'adsorption devrait également être similaire. Par ailleurs, l'hypothèse quant à une accessibilité moindre des sites d'adsorption pour les pastilles semblent être également valable pour les suies FES. Concernant les suies CFS, CORE et CSS1.8, Les prises de masses en eau à 90% obtenues sont systématiquement supérieures pour les pastilles

comparées à celles des poudres, avec des écarts de 5%, 20% et 10% respectivement. Cet écart a également été observé pour les suies TBP/TPH, **s'élevant à 20% pour le palier d'humidité de 90%**. Comme ceci a été expliqué précédemment, ce fort écart **peut s'expliquer par un effet couplé de la composition et de l'augmentation** du nombre de points de contact entre les particules via le processus de compactage, favorisant ainsi la condensation capillaire.

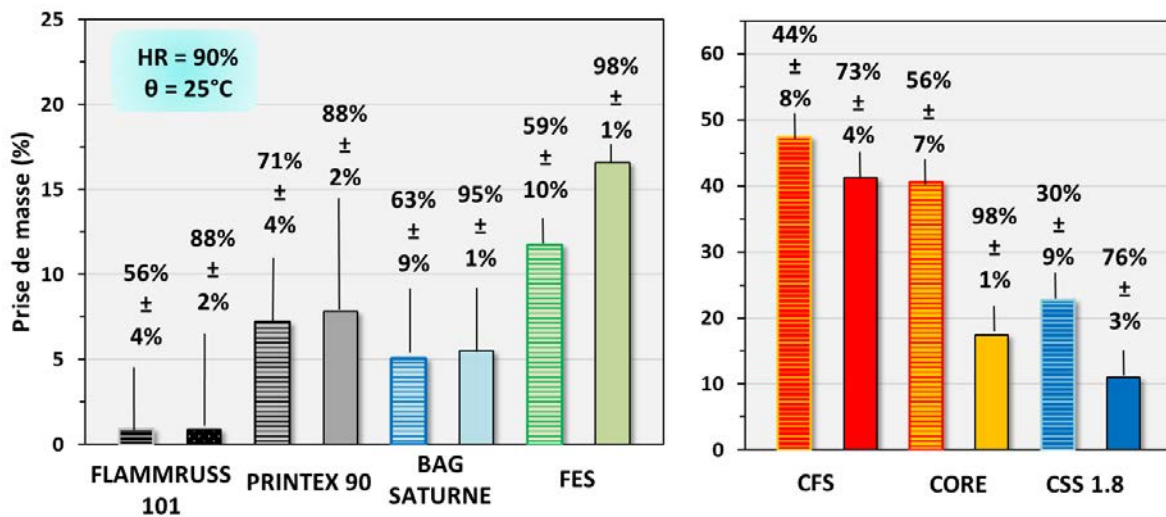


Figure C.2-5 : Prise de masse en eau à 90% d'humidité pour les suies obtenues à grande échelle dans DIVA et SATURNE ainsi que pour les deux noirs de carbone de référence étudiés (poudres : couleur uniforme ; pastille : couleur rayée ; porosité indiquée en pourcentage au-dessus des histogrammes)

### C.2.3 Effet des conditions d'incendie

Selon la même approche que dans la partie A, les valeurs de prise de masse en eau des suies obtenues à échelle analytique dans PARIS, à différentes teneurs en dioxygène du gaz comburant, sont représentées de manière adimensionnée (équation C.2-1) dans la Figure C.2-6, et ceci pour les humidités relatives de 30% et 90%.

$$\text{prise de masse adimensionnée (HR)} = \frac{a_{[O_2]}(HR)}{a_{[O_2]=21\%}(HR)} \quad \text{équation C.2-1}$$

avec  $a_{[O_2]}(HR)$  et  $a_{[O_2]=21\%}(HR)$  les prises de masse en eau à une humidité considérée pour les suies issues de feux où la teneur en gaz comburant est  $[O_2] < 21\%$  et  $[O_2] = 21\%$  respectivement.

Pour rappel, cette approche permet de s'affranchir de l'effet du combustible et ainsi de comparer les valeurs de prises de masse en eau en fonction de l'effet de la teneur en dioxygène, c'est-à-dire de l'effet de viciation de l'atmosphère.

A 30% d'humidité, il est intéressant de noter que la tendance globale observée consiste en une relative augmentation de la prise de masse en eau avec la diminution de la teneur en dioxygène, quel que soit le combustible, avec néanmoins une évolution peu significative pour les suies de feux de PMMA dans PARIS. Les suies heptane PARIS présentent l'évolution la plus significative, et notamment pour les suies produites à 15% en dioxygène, avec une prise en masse en eau pour la poudre deux fois plus importante que celles des suies produites à 21% en dioxygène. Cette augmentation significative n'est pas observée pour les suies d'heptane produites à échelle pilote dans CADUCEE. Concernant les suies d'huile DTE Medium et PMMA CADUCEE sous forme de pastille, une évolution significative à la teneur minimale de 18% en dioxygène est également constatée, malgré le fait que des valeurs à des teneurs plus faibles en dioxygène ne soient pas disponibles, contrairement au cas de l'heptane. Enfin,



les suies TBP/TPH adsorbent également plus d'eau lorsqu'elles sont produites dans une atmosphère viciée.

A 90% d'humidité relatives, les tendances observées précédemment pour 30% d'humidité sont également valables. On peut remarquer cependant une uniformisation des tendances, excepté pour les suies d'heptane produites dans CADUCEE qui ne présentent de nouveau pas de variation significative. Les suies TBP/TPH se distinguent des autres suies analytiques, ce qui peut s'expliquer par un mécanisme différent d'adsorption à 90% d'humidité, où la condensation a lieu pour les suies TBP/TPH.

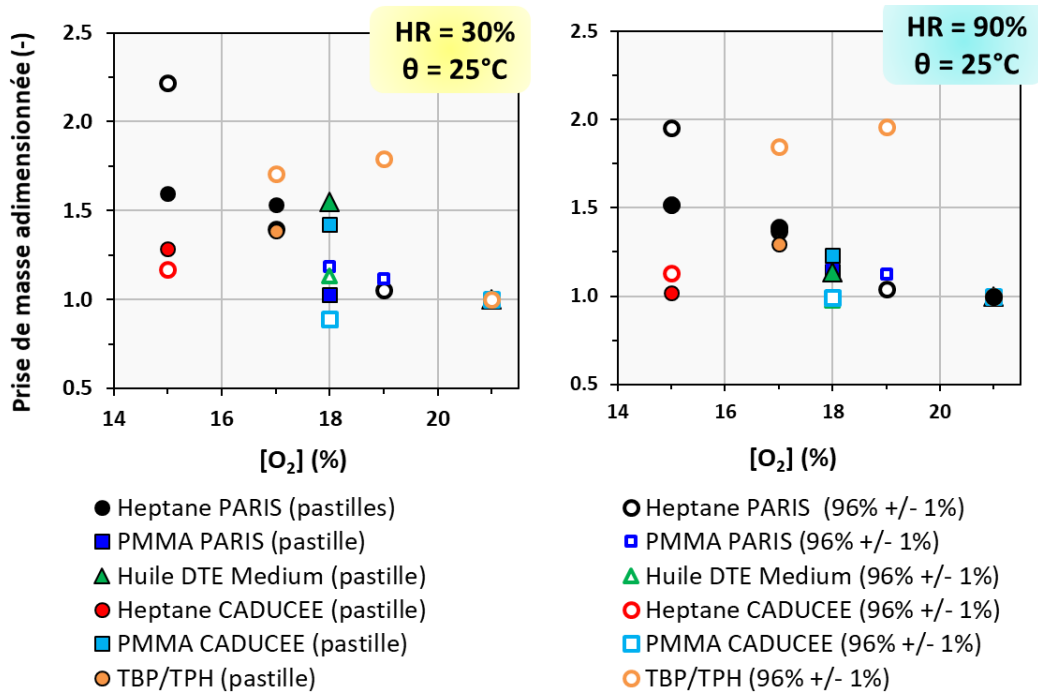


Figure C.2-6 : Représentation des prises de masse en eau adimensionnées, à 30% (gauche) et 90% (droite) d'humidité relative, selon l'approche de Peatross et Beyler (1997) pour les suies produites dans PARIS

Ces tendances des prises de masse en eau des suies produites à l'échelle analytique peuvent s'expliquer par les propriétés physico-chimiques déterminées dans la partie A. Il a été mis en évidence que le diamètre des particules primaires des agrégats de suies avait tendance à diminuer avec la teneur en dioxygène du gaz comburant, impactant ainsi sensiblement la surface spécifique. De plus, les teneurs en oxygène des suies et en fonctions oxygénées, déterminées par analyses élémentaires CHNS et XPS respectivement, ainsi que la proportion en carbone organique déterminée par analyses thermo-optiques, augmentent lorsque la teneur en dioxygène du gaz comburant diminue. Ainsi, la modification de la structure des suies combinée à l'évolution de la composition élémentaire et chimique durant le phénomène de viciation serait la cause de cette augmentation de la prise en masse en eau, plus importante pour les suies produites à des teneurs inférieures à 21%. Ainsi, dans le cas d'un incendie dans une INB, où la teneur en dioxygène est amenée à diminuer dans les locaux confinés, le foyer de combustion est susceptible de produire des suies dont la prise de masse en eau est plus élevée. A noter que ces suies analytiques ne sont pas qualifiées d'hydrophiles, hormis pour les suies TBP/TPH, puisque leur prise de masse maximale en eau à 90% reste modérée comparée à celles des suies de câbles électriques ou de suies TBP/TPH : leur isotherme de type V confirmant leur caractère davantage hydrophobe. L'effet de l'échelle ne semble pas significatif, comme il a été expliqué pour les suies d'heptane et PMMA produites dans CADUCEE.

Néanmoins, dans un cas réel d'éléments complexes dans une INB, un effet de viciation pourrait conduire à la même tendance que celle observées pour les suies TBP/TPH.

#### C.2.4 Surface spécifique

Comme il a été expliqué dans l'état de l'art de la partie B, la surface spécifique, étroitement liée à la porosité, **constitue un paramètre d'influence de la sorption de l'eau pour des adsorbants carbonés**, notamment dans le cas des charbons activés **dont l'amplitude de variation des surfaces spécifiques est souvent importante**. Ainsi, l'impact de la surface spécifique a généralement été étudié pour des adsorbants dont les valeurs de surfaces spécifiques étaient significativement différentes de plusieurs centaines de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , **ce qui n'est pas caractéristique des écarts de surfaces spécifiques constatés pour les suies étudiées**. En effet, les valeurs extrêmes correspondent à  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (pour les suies CFS) et à une centaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (**pour les suies d'heptane**), conduisant à une amplitude faible de variation des surfaces spécifiques, évaluées dans la présente étude, **d'une centaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$** .

Les surfaces spécifiques des suies analytiques issues de feux de PMMA, heptane et huile DTE Medium sont toutes comprises entre 50 et  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , tandis que les autres suies produites à grandes échelles et les suies TBP/TPH présentent des valeurs très variables (cf. tableau partie A sur les propriétés physico-chimiques) et sont inférieures à  $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . **Afin d'évaluer l'effet de la surface spécifique**, les prises de masse **en eau à 30% et 90% d'humidité** (graphiques supérieur et inférieur respectivement sur la Figure C.2-7) ont été représentées, ceci pour toutes les suies étudiées sous forme de pastille et sous forme de poudre non tassée.

**A 30% d'humidité relative** (cf. graphique supérieur), les suies analytiques issues de feux de PMMA, **d'heptane et d'huile DTE Medium**, produites à échelle analytique et pilote, présentent toutes des prises de masse en eau similaires allant de 1% à 1,8% pour une gamme de surfaces spécifiques allant de 50 à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . **Les suies issues d'un feu de boîte à gants dans SATURNE (installation fortement ventilée) et d'un feu d'huile hydraulique dans DIVA**, présentent des prises de masses légèrement plus élevées, atteignant des valeurs de 2% et 3% respectivement **à 30% d'humidité**. Pourtant, pour ces deux suies (BAG SATURNE et FES), les surfaces spécifiques sont sensiblement identiques et proches de  $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Par ailleurs, on observe que la prise de masse en eau est très importante pour les suies TBP/TPH **produites dans PARIS ainsi que celles issues de feux de câbles électriques (CFS et CORE) et d'une boîte à gants (CSS1.8) dans l'installation sous-ventilée DIVA**. Pourtant, de nouveau leur surface spécifique est comprise dans une gamme restreinte allant de 1 à  $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette tendance pour ces suies **d'incendie et pour les suies TBP/TPH va à l'encontre de la tendance classique observée pour les noirs de carbone et les charbons activés hydrophobes principalement composés de carbone élémentaire et d'une faible teneur en oxygène**. Pour ces adsorbants carbonés hydrophobes et poreux, la surface spécifique développée par leurs pores **a un impact important sur la sorption de l'eau**. **Les résultats de la présente étude montrent que l'adsorption s'effectue principalement à la surface des suies, dont la composition est plus complexe et inclut d'autres éléments que l'oxygène**.

**Les prises de masses en eau obtenues à 90% d'humidité** (cf. graphe inférieur) confirment la **tendance observée pour l'humidité relative de 30%**, avec cependant une augmentation drastique de la prise de masse en eau pour les suies CFS de câbles électrique halogénés présentant des teneurs massiques en chlore et en brome de 16% et 0,3% respectivement.

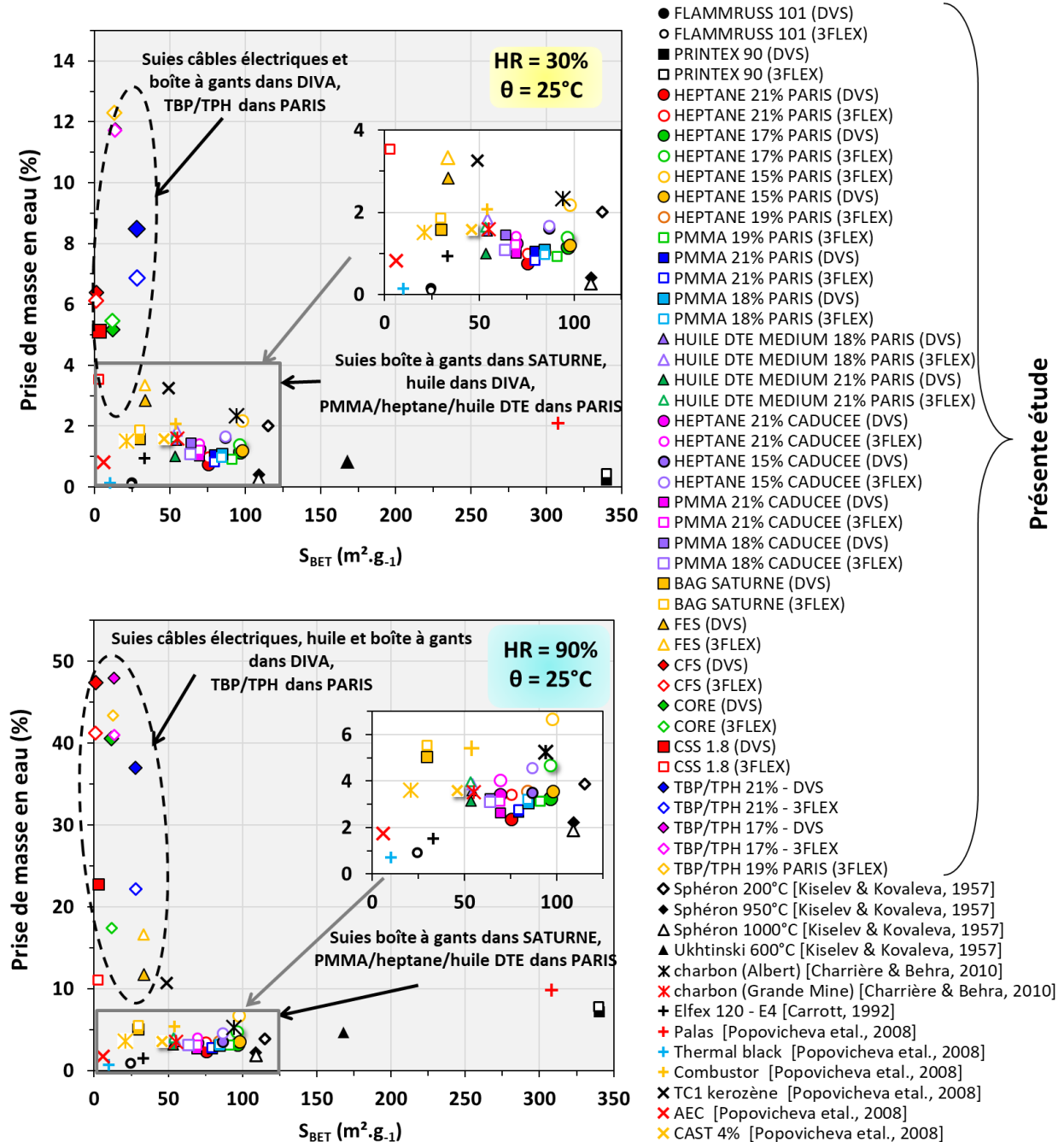


Figure C.2-7 : Prise de masse en eau à 30% et 90% d'humidité relative en fonction de la surface spécifique des échantillons. L'encart fond blanc représente un zoom de la partie initiale de la courbe.

Ainsi, malgré leur faible surface spécifique, les prises de masse en eau pour les suies d'incendie et les suies TBP/TPH sont globalement dix fois plus importantes que les suies analytiques. Dans le cas des suies analytiques, dont les compositions sont similaires, la gamme de surface spécifique allant de 50 à 100  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  n'est certainement pas suffisamment dispersée pour observer un effet notable sur la prise de masse. Dans la présente étude, la surface spécifique ne semble pas constituer un paramètre d'influence tandis que la composition apparaît être à l'origine de ces prises de masse en eau importantes pour les suies d'incendie.

## C.2.5 Chimie de surface

Afin d'évaluer l'influence de la composition et de la chimie de surface, une approche adimensionnelle a été employée, ceci afin de s'affranchir théoriquement de l'éventuel effet de la surface spécifique. Pour ce faire, le nombre de couche(s) d'eau a été calculé à partir des prises de masse en eau de chaque échantillon et de leur surface spécifique (cf. calcul dans la partie B). L'état de l'art de la partie B a mis en évidence l'influence de la présence d'oxygène sur les phénomènes de sorption de l'eau. Nous avons donc choisi d'évaluer l'effet de cette propriété sur le nombre de couches d'eau formées à la surface des suies. Afin de comparer des grandeurs de même unité, la teneur globale en oxygène, déterminée par analyses élémentaires (cf. partie A), a été adimensionnée par la surface spécifique (équation C.2-2), que nous appellerons par la suite teneur surfacique en oxygène, bien qu'il ne s'agisse pas rigoureusement de la concentration massique en oxygène déterminée généralement via des techniques d'analyses de surface telles que les analyses XPS.

$$[O_{\text{surfactive}}](\%_m \cdot m^{-2}) = \frac{[O](\%_m)}{S_{\text{BET}}(m^2 \cdot g^{-1})} \quad \text{équation C.2-2}$$

Les Figure C.2-8 et Figure C.2-9 présentent le nombre de couches d'eau à 30% d'humidité relative, où l'adsorption est régie par les interactions privilégiées entre les sites énergétiques et l'eau, ceci pour des gammes de teneurs surfaciques en dioxygène de [0% ; 30%] et [0% ; 0,5%] respectivement.

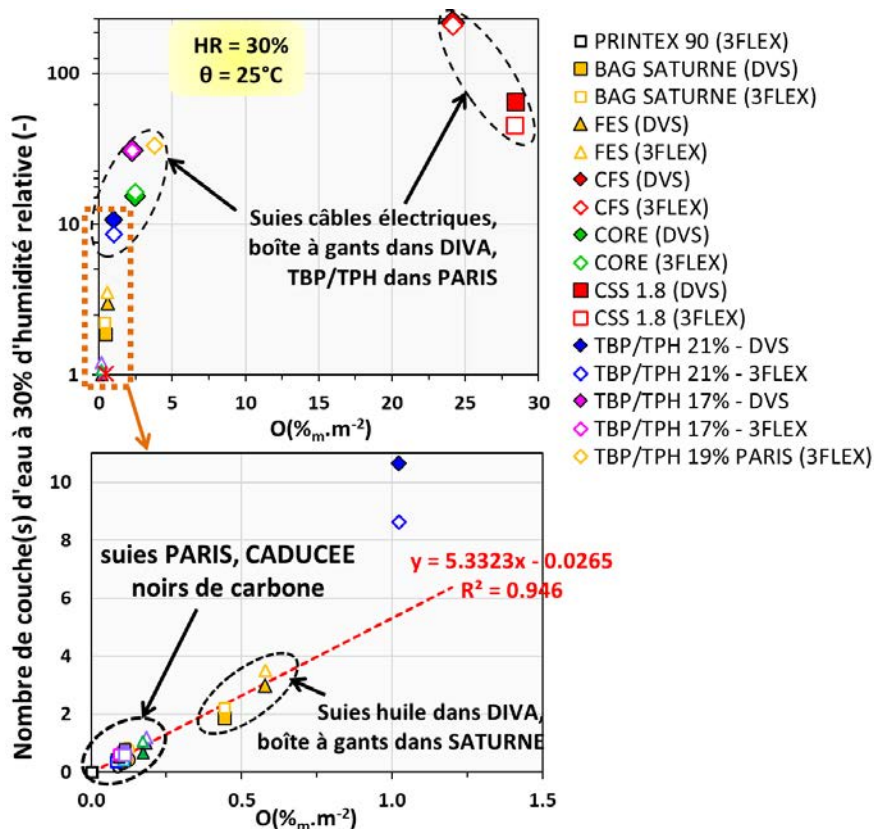


Figure C.2-8 : Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 30% d'humidité relative en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 30%] et [0 ; 1,5%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement)

On observe qu'à 30% d'humidité relative pour la gamme large de [0% ; 30%] en teneur surfacique d'oxygène (cf. graphique supérieur sur la Figure C.2-8), les suies d'incendie CFS, CORE et CSS 1.8 ainsi que les suies TBP/TPH, présentent un nombre de couches supérieur à 10. Cette valeur est déjà

très élevée à 30% d'humidité, révélant une interaction très forte avec les molécules d'eau. Cette observation peut être expliquée par la forte teneur en oxygène et également par la présence d'autres éléments interagissant avec l'eau et autre que l'oxygène, comme les halogènes (chlore, brome) ou le phosphore.

Par ailleurs, pour les suies BAG SATURNE, FES et les suies analytiques jusqu'aux noirs de carbone (cf. graphique inférieur de la Figure C.2-8), le nombre de couches d'eau semble être proportionnel à la teneur surfacique en oxygène (droite rouge en pointillés sur le graphique).

D'après la Figure C.2-9, cette corrélation semble être valable sur la gamme de teneurs surfaciques en oxygène allant de 0% à une valeur proche de 1%. Au-delà de cette teneur limite, et dès que la composition devient plus complexe, ce qui est le cas des suies produites à grande échelle, la corrélation proposée n'est plus vérifiée.

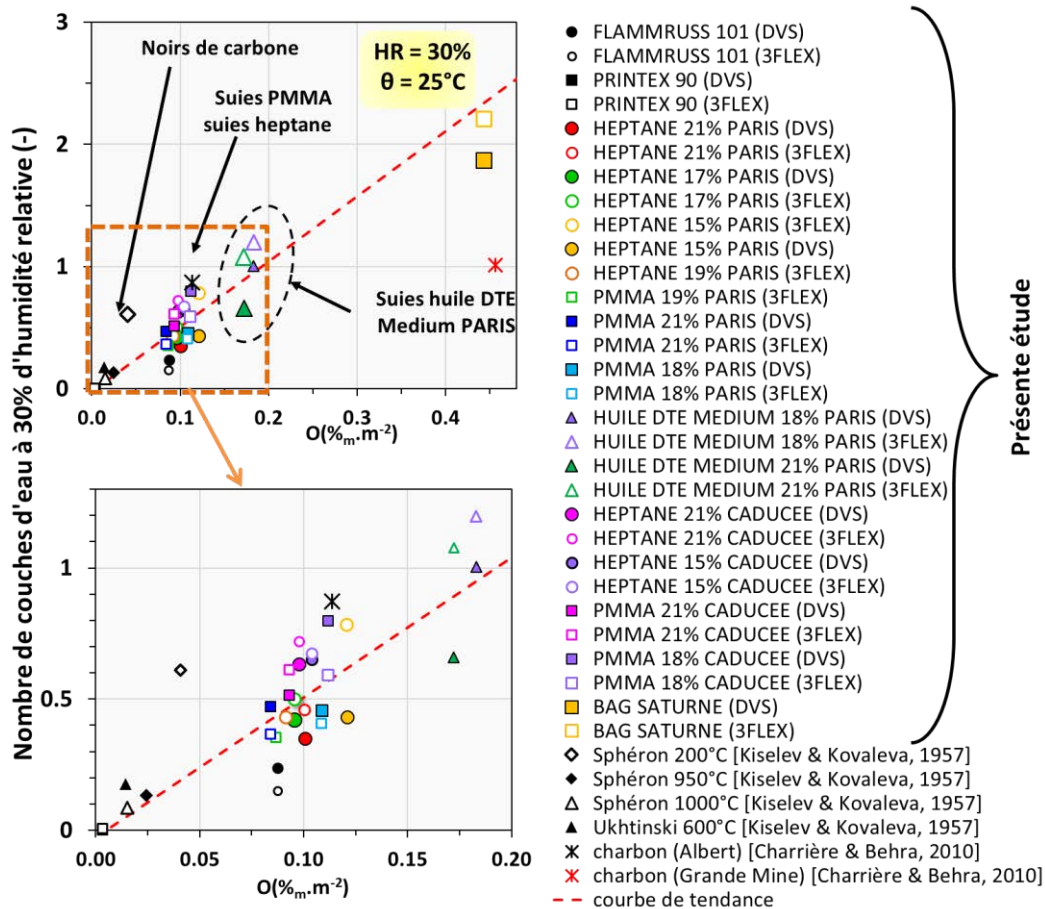


Figure C.2-9 : Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 30% d'humidité relative en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 0,4%] et [0 ; 0,2%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement)

La représentation du nombre de couches d'eau selon les différentes gammes de teneurs surfaciques en oxygène met en évidence l'existence de deux régimes d'adsorption. Le premier régime, où la formation de couches d'eau est conditionnée par la présence d'oxygène, est situé dans une gamme allant de 0% à des valeurs proches de 1% en oxygène surfacique. Cette hypothèse de l'existence de deux régimes d'adsorption s'appuie sur les résultats de sorption discutés dans l'état de l'art de la partie B. En effet, Velasco et al. (2016) ont montré qu'il existait une teneur massique limite en oxygène, déterminée par analyses XPS, au-dessus de laquelle le mécanisme d'adsorption n'est plus le même. Ce régime différent a été justifié par une diminution drastique du nombre de

molécules d'eau par amas, formés au niveau des atomes d'oxygène et estimé avec le modèle de Do et Do (2000). Ainsi, pour le premier régime, l'adsorption s'effectue par la formation d'amas localisés de molécules, ces derniers pouvant avoir une taille relativement élevée car l'oxygène est peu présent (i.e. densité faible des sites). Pour le second régime, l'adsorption de l'eau sur les suies d'incendie s'effectue également au niveau des sites d'oxygène, ainsi que des autres éléments électronégatifs pouvant former des liaisons hydrogène (présence d'halogène). Cependant, la présence plus importante de ces sites, impliquant certainement une densité de sites plus conséquente, conduirait à une formation de nombreux amas dont la taille est limitée par gêne stérique.

Les résultats obtenus pour l'humidité de 90% (cf. Figure C.2-10 et Figure C.2-11) montrent qu'une tendance relativement linéaire est toujours respectée pour les noirs de carbone PRINTEX 90, FLAMMRUSS 101 ainsi que pour les suies analytiques et BAG SATURNE. Cette tendance n'est cependant plus valable pour les suies FES, dont les données à 30% d'humidité respectaient pourtant la corrélation proposée à cette condition. De plus, le nombre de couches d'eau augmente de manière drastique pour les suies d'incendie (CFS, CSS 1.8, CORE) ainsi que pour les suies TBP/TPH. Ceci met en évidence qu'à partir d'une teneur surfacique en dioxygène de 0,5%, correspondant à la teneur limite entre les suies BAG SATURNE et FES, la composition en oxygène ne peut, à elle seule, expliquer cette forte affinité avec l'eau, dont le mécanisme d'adsorption devrait être différent d'une simple formation d'amas de molécules d'eau.

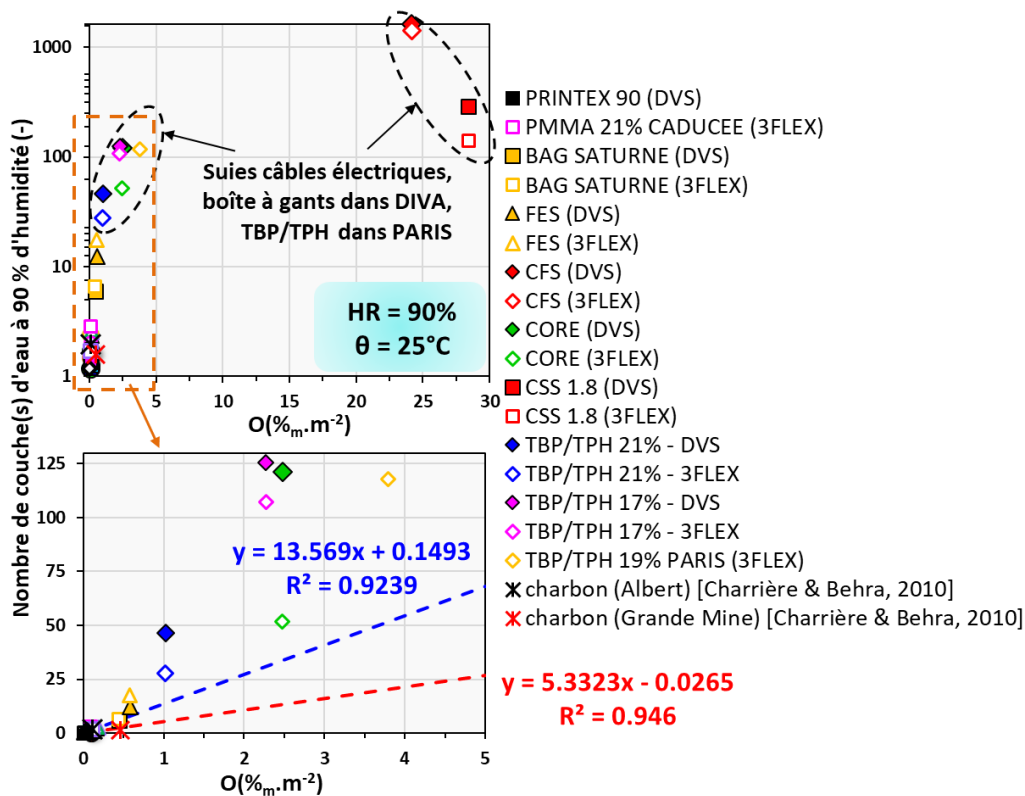


Figure C.2-10 : Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 90% d'humidité relative en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0 ; 30%] et [0 ; 5%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement)

Comme cela a été expliqué, deux régimes d'adsorption semblent donc exister, correspondant aux deux mécanismes proposés dans la partie B : le premier consistant en une formation d'amas de molécules au niveau de sites hydrophiles sur une surface principalement hydrophobe, et le deuxième

consistant en une adsorption s'approchant du mécanisme multicouche, de part une teneur en sites d'adsorption beaucoup plus élevée et énergétiques.

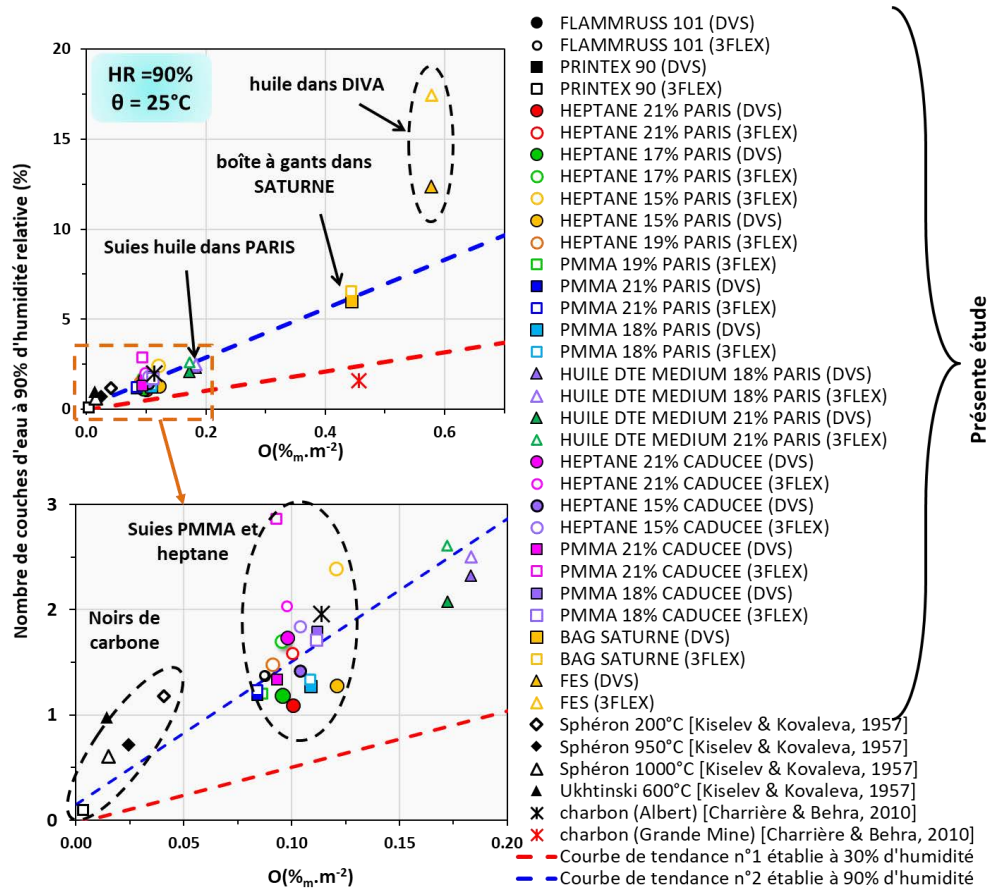


Figure C.2-11 : Nombre de couche(s) de molécules d'eau à 90% d'humidité relative en fonction de la teneur surfacique en oxygène pour les gammes de [0% ; 0,7%] et [0 ; 2%] (graphiques supérieur et inférieur respectivement)

### C.2.6 Conclusion sur la phénoménologie

Trois paramètres physico-chimiques relatifs aux suies ont été investigués pour évaluer leur impact sur la sorption de l'eau sur les différentes suies étudiées. Tout d'abord, il apparaît que les suies obtenues à échelle analytique (PARIS, CADUCEE), hormis pour les suies TBP/TPH, présentent un faible écart de prises de masses en eau à 30% et 90% d'humidité entre les échantillons sous forme de pastilles de porosité proche de 60% et les poudres dont la porosité est supérieure à 96%. Dans le cas des suies d'incendie issues de feux de câbles électriques (halogénés et non-halogénés pour CFS et CORE respectivement), de boîte à gants (CSS1.8) produites dans l'installation sous-ventilée dans DIVA, ainsi que des suies TBP/TPH produites à échelle analytique, un écart important a été constaté entre les données des poudres et celles des pastilles, ces dernières ayant une prise de masse significativement plus élevée. Cet écart a été expliqué par un phénomène de condensation dû à l'augmentation du nombre de points de contact à la suite du compactage des suies et à la diminution de la porosité des échantillons étudiés. Leur composition, plus complexe que les suies analytiques, favoriserait, dès les faibles humidités, la formation d'un film d'eau et ainsi la condensation capillaire dans la structure poreuse formée dans les espaces interstitiels entre les particules primaires.

Dans le cas des suies FES issues d'un feu d'huile dans DIVA, la poudre adsorbe significativement plus que la pastille, probablement suite à une diminution de l'accessibilité des sites d'adsorption lors

du compactage. Par ailleurs, le comportement des suies BAG SATURNE produites **dans l'installation sur-ventilée SATURNE s'approche** de celui des suies analytiques, ceci pouvant être justifié par une composition et une structure similaire à ces dernières.

De plus, il a été observé que malgré la faible surface spécifique de certains échantillons (CFS, CORE, CSS 1.8, TBP/TPH), les prises de masse en eau sont globalement dix fois plus importantes que celles des suies analytiques. Ces dernières, dont les compositions sont similaires et la gamme des surfaces spécifiques est comprise entre 50 et 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, conduisent à des prises de masse en eau similaires, ceci pour les deux humidités relatives de 30% et 90%. Ainsi, la surface **spécifique n'apparaît pas**, dans le cas des suies, être **un paramètre d'influence** de premier ordre sur la **sorption de l'eau**.

Les suies analytiques produites dans une atmosphère viciée voient leur prise de masse en eau augmenter, cette augmentation restant très faible, hormis dans le cas des suies TBP/TPH, comparée aux ordres de grandeurs de prise de masse en eau observés **pour les suies d'incendie**.

Enfin, **nous avons vu que le nombre de monocouches d'eau à 30% d'humidité** évoluait de manière linéaire avec la teneur surfacique en oxygène dans une gamme allant de 0% à 1%, corrélation représentant de manière satisfaisante les données expérimentales des suies analytiques ainsi que les **suies issues d'un feu d'huile dans DIVA (FES) et d'un feu de boîte à gants dans SATURNE (BAG SATURNE)**. Concernant les suies TBP/TPH et les suies d'incendie de câbles électriques et de boîtes à gants dans DIVA (CFS, CORE et CSS 1.8), présentant une composition chimique plus complexe incluant **d'autres éléments que l'oxygène**, le nombre de couches est très supérieur à celui des suies analytiques et est associé à **un mécanisme d'adsorption différent de celui** identifié pour les suies analytiques. **Ainsi, deux régimes d'adsorption selon la teneur surfacique en oxygène se dégagent et semblent s'accroître** pour les humidités relatives **plus élevées jusqu'à 90%**. Pour cette humidité de 90%, la **corrélation n'est plus vérifiée pour les suies d'incendie d'huile hydraulique dans DIVA**. Cette proposition de corrélation **s'avère plus en accord avec les conclusions de l'étude de Velasco et al. (2016)**, selon laquelle **à partir d'une teneur de 15%<sub>m</sub> en oxygène (analysée par XPS)**, le nombre de **molécules d'eau par amas diminue** de manière significative.

Il semblerait ainsi que la teneur en oxygène conditionne l'adsorption aux faibles humidités dans le cas d'adsorbants majoritairement hydrophobes avec une teneur faible en oxygène, tandis que pour les suies possédant des fortes teneurs en oxygène ainsi que d'autres éléments interagissant fortement avec l'eau, ce paramètre ne conditionne pas à lui seul la sorption de l'eau.

### C.3 MODELISATION

Cette section présente les deux modèles, **adaptés au cas de l'adsorption de l'eau sur des adsorbants carbonés** et employés pour représenter les isothermes expérimentales. Ces deux modèles semi-empiriques ont été sélectionnés afin **d'identifier les** paramètres ayant une signification physique vis-à-vis des différents mécanismes **de sorption d'eau susceptibles d'avoir lieu** pour le cas des suies étudiées. **Une étude de sensibilité des paramètres de ces deux modèles est tout d'abord réalisée afin de comprendre davantage l'impact des propriétés physicochimiques des suies sur ces derniers et ainsi de pouvoir mieux interpréter les mécanismes de sorption d'eau.**



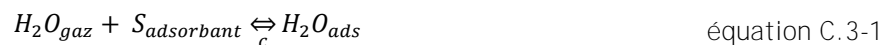
### C.3.1 Suies analytiques : isothermes de type V

#### C.3.1.1 *Modèle selon l'approche de Dubinin Serpinski*

Nous avons vu dans la partie B que l'équation de Dubinin-Serpinski (équation DS) permet de formaliser l'adsorption de l'eau selon un mécanisme de formation d'amas de molécules au niveau de sites hydrophiles d'une surface d'un adsorbant principalement hydrophobe.

Ce modèle a donc été employé pour représenter les isothermes expérimentales obtenues pour les suies « analytiques » produites dans PARIS et CADUCEE ainsi que pour les suies BAG SATURNE. En effet, toutes ces isothermes sont de type V, correspondant à des adsorbants majoritairement hydrophobes présentant une quantité limitée de fonctions hydrophiles. Ces suies, principalement composées de carbone et dotées d'une teneur en oxygène et hydrogène proches de 10% et 1% respectivement, peuvent donc théoriquement correspondre à ce type d'adsorbant.

L'équation de Dubinin-Serpinski a été établie en considérant l'équilibre thermodynamique du phénomène de sorption (équation C.3-1) ainsi que l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption dont les constantes cinétiques sont  $k_{ads}$  et  $k_{dés}$  respectivement (équation C.3-2). En effet, ces deux phénomènes inverses sont considérés comme des réactions chimiques distinctes. En accord avec cette hypothèse, Horikawa et al. (2015) interprètent ainsi l'augmentation de la sorption d'eau avec la température par l'augmentation des fluctuations des molécules d'eau, due à l'agitation thermique, favorisant la probabilité de rencontre entre les molécules et ainsi la formation de liaisons hydrogène :



avec

$$c = \frac{k_{ads}}{k_{dés}} = \frac{a}{ha_0} \quad \text{équation C.3-2}$$

où  $h$  (-) est la pression relative,  $a_0$  ( $g \cdot g^{-1}$ ) la concentration en sites primaires d'adsorption et  $a$  ( $g \cdot g^{-1}$ ) la quantité d'eau à l'état adsorbée ( $H_2O_{ads}$ ), i.e. la prise de masse en eau.

Ainsi, la première version de l'équation de Dubinin-Serpinski (DS) permet d'exprimer la concentration du produit de la réaction d'adsorption correspondant à la prise de masse en eau  $a$  (équation C.3-3), en considérant l'équilibre thermodynamique via la constante d'équilibre (équation C.3-2). Les deux réactifs sont l'eau à l'état gazeux ( $H_2O_{gaz}$ ), correspondant à la pression relative  $h$  (i.e. l'humidité) et l'adsorbant ( $S_{adsorbant}$ ), correspondant à la concentration en sites primaires d'adsorption  $a_0$ , leur coefficient stœchiométrique étant égal à l'unité.

$$a = cha_0 \times k' \quad \text{équation C.3-3}$$

avec  $k'$  (-) la constante permettant de quantifier, une fois la première molécule d'eau adsorbée, la fraction de sites primaires agissant comme des sites secondaires et  $c$  (-) la constante d'équilibre de l'adsorption (équation C.3-2).

Cette première version de l'équation DS conduit à une prise de masse en eau infinie aux humidités s'approchant de 100%, ce qui ne correspond pas au phénomène observé pour les échantillons testés dans la présente étude, où la prise de masse reste limitée aux humidités élevées. Ainsi, pour pallier ce problème de divergence de l'isotherme représentée par la première version de DS (équation C.3-3), le paramètre  $k'$  a été remplacé, dans les versions suivantes de l'équation DS, par un coefficient dépendant de la prise de masse en eau. Ce paramètre permet d'exprimer la limitation de l'adsorption secondaire (cf. partie B) et, à l'inverse du modèle DS, n'apparaît plus constant mais comme étant fonction de la prise de masse en eau  $a$ .

Mise à part la première version de l'équation, les versions suivantes ont été testées pour les deux échantillons de suies « analytiques » présentant les isothermes extrêmes (plus faible et plus élevée prise en eau), correspondant aux suies d'heptane et d'huile DTE Medium produites dans PARIS à 21% et 18% respectivement. Les résultats présentés en Annexe C.1 montrent que les différentes versions du modèle DS reproduisent toutes de manière satisfaisante les isothermes expérimentales, ceci pour les humidités relatives allant de 0% à 90%. Tous ces modèles sont donc valides, nous n'avons cependant retenu que les deuxième et troisième versions de l'équation DS (DS2 et DS3 respectivement), ces dernières présentant un nombre limité de paramètres ( $c$ ,  $k$  et  $a_0$ ).

Par ailleurs, l'équation DS2 est mathématiquement plus simple (équation C.3-4), contrairement à la 3<sup>ème</sup> version de DS où la prise de masse en eau est élevée à la puissance 2 (équation C.3-5). Cette écriture plus simple du modèle permet notamment d'exprimer la prise de masse en eau en tant qu'une fonction de l'humidité et non pas de manière inverse (cf. Annexe C.3). De cette façon, l'équation DS2 permettrait si besoin d'être plus facilement implémentée dans un code de calcul.

On notera cependant qu'un tel choix de modèle conditionne fortement les constantes qui lui sont associées. Ainsi, les concentrations en sites primaires  $a_0$ (DS2) et  $a_0$ (DS3) obtenues selon les équations DS2 (équation C.3-4) et DS3 (équation C.3-5) respectivement, présentent le même classement que celui observés par Barton et al. (1991), les constantes  $a_0$ (DS3) étant toujours supérieures à  $a_0$ (DS2) (cf. Figure C.2-1).

Rappel des équations :      Equation DS2 :       $a = c(a_0 + a)h(1 - ka)$       équation C.3-4

Equation B1 :       $a = c(a_0 + a)h(1 - ka^2)$       équation C.3-5

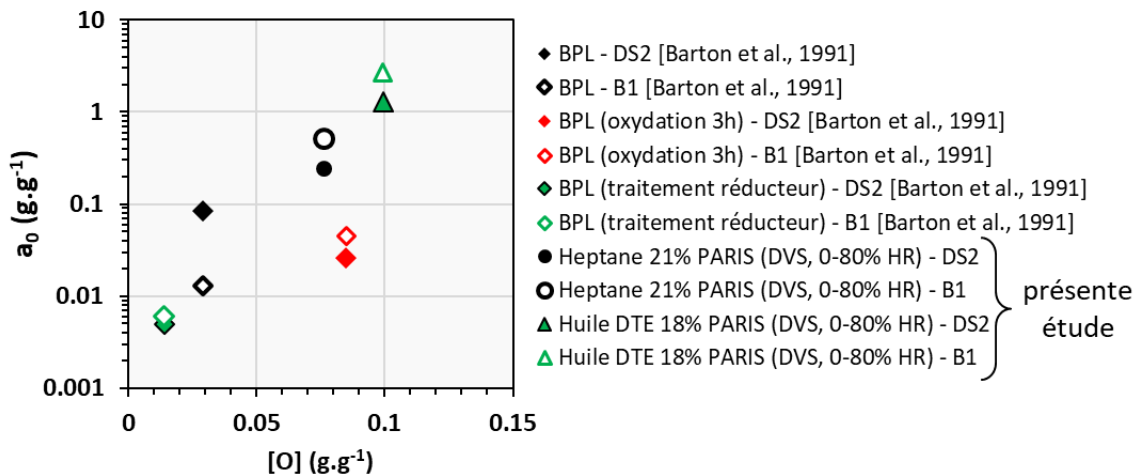


Figure C.3-1 : Evolution des concentrations en sites primaires  $a_0$ (DS2) et  $a_0$ (B1) en fonction de la teneur massique en oxygène des échantillons

Par la suite, afin de pouvoir comparer les paramètres obtenus pour chaque échantillon, le modèle DS2 a été retenu, l'écriture mathématique étant la plus simple.

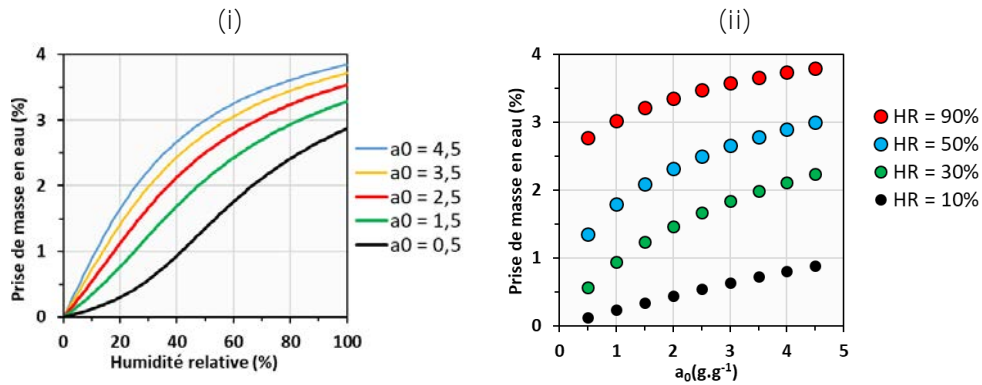
### C.3.1.2 Étude de sensibilité de la prise de masse en eau vis-à-vis des paramètres du modèle

La Figure C.3-2 résume les effets des paramètres du modèle sur l'allure et l'amplitude de variation des isothermes. Les courbes ont été tracées en considérant pour chaque paramètre des valeurs similaires à celles obtenues à partir des isothermes expérimentales. Les gammes retenues

correspondent donc spécifiquement à celles rencontrées dans la présente étude, les valeurs disponibles dans la littérature ayant été principalement déterminées pour les charbons activés.

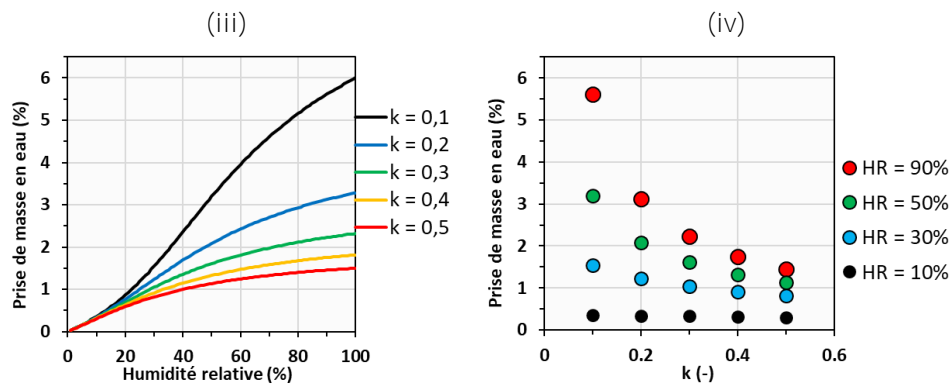
Influence de  $a_0$  : concentration en sites primaires **d'adsorption**

(avec  $k = 0,2$  et  $c=2$ )



Influence de  $k$  : **fraction de site primaires ne contribuant plus à l'adsorption**

(avec  $a_0 = 0,015$  et  $c=2$ )



Influence de  $c$  : **lié à la cinétique d'adsorption** ( $a_0 = 0,015$  et  $k = 0,2$ )

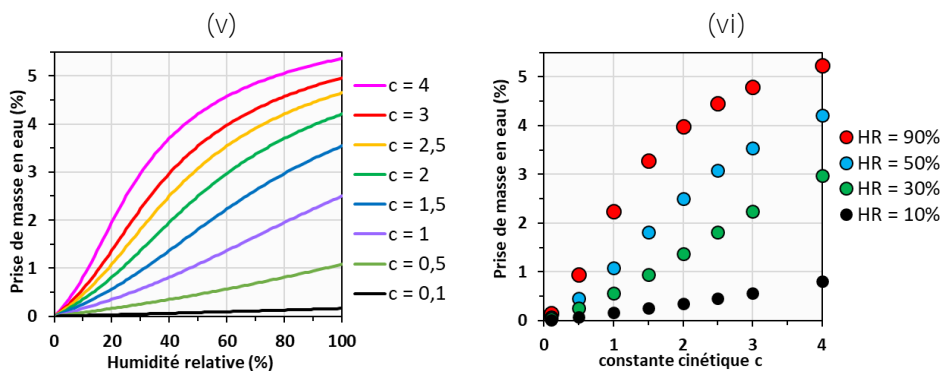


Figure C.3-2 : Influence des paramètres du modèle DS2 sur la prise de masse en eau

On peut remarquer tout d'abord que la prise de masse en eau est, pour une humidité donnée, une fonction croissante de la concentration en sites d'adsorption  $a_0$  (Figure C.3-2.ii). Des valeurs différentes de ce paramètre dans une gamme de 0,5 à 2 g.g<sup>-1</sup> ont plus d'impact pour la prise de masse

en eau à 30% d'humidité (Figure C.3-2.i), ceci est dû notamment à la présence du point d'inflexion plus ou moins décalé, caractéristique d'un remplissage de pores. Cependant  $a_0$  ne semble pas conditionner de manière significative la prise de masse maximale en eau (*i.e.* capacité maximale d'adsorption) à 90% d'humidité relative. Par ailleurs,  $a_0$  a un impact sur la courbure de l'isotherme aux faibles humidités. Ainsi, au-delà d'une concentration limite en sites primaires d'adsorption de  $1,5 \text{ g.g}^{-1}$ , la courbure devient concave à l'axe des humidités, caractéristique de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La prise de masse en eau est une fonction décroissante de  $k$  à une humidité donnée (Figure C.3-2.iv). Cette évolution est cohérente dans la mesure où ce paramètre  $k$  quantifie la fraction de sites primaires, sur lesquels des molécules d'eau ont déjà été adsorbées aux faibles humidités, ne pouvant agir en tant que sites secondaires. Il est intéressant de noter que pour des faibles valeurs de  $k$  allant de 0,1 à 0,35, la prise de masse en eau au-delà de 20% d'humidité relative est fortement impactée. Au-delà d'une valeur de  $k$  de 0,4, c'est-à-dire à une fraction significative de sites primaires ne contribuant plus à l'adsorption, la prise de masse atteint un palier et n'augmente plus avec l'humidité, signe que l'adsorption selon la formation d'amas n'a plus lieu. Ce paramètre conditionne donc la capacité maximale d'adsorption.

Enfin le paramètre  $c$ , qui est lié à la cinétique d'adsorption, impacte de manière notable et globale les isothermes. Pour des valeurs proches de 0, l'adsorption n'a quasiment pas lieu. Dans la gamme des constantes  $c$  entre 0 et 1,5, les isothermes n'ont pas de courbure, signe que l'adsorbant n'est pas poreux et que les interactions entre les molécules et les sites primaires sont modérées. À partir d'une valeur de  $c$  proche de 2, le point d'inflexion apparaît, signe d'un remplissage de micro- et mésopores. Ainsi, le paramètre  $c$  conditionne, tout comme  $a_0$ , le point d'inflexion, et comme  $k$  la capacité d'adsorption, mais de manière plus homogène. Il n'a cependant pas d'impact sur la courbure de l'isotherme aux faibles humidités, que  $a_0$  conditionne donc principalement.

Ainsi, le paramètre  $a_0$  devrait être sensible aux sites hydrophiles, via la composition élémentaire et chimique des suies, puisqu'il permet de rendre compte des interactions initiales via la courbure de l'isotherme aux faibles humidités. Le paramètre  $k$  devrait, quant à lui, dépendre de la capacité maximale d'adsorption. Enfin, le paramètre cinétique  $c$  devrait dépendre simultanément de la structure et de la présence de sites hydrophiles.

### C.3.1.3 Sensibilité des paramètres du modèle aux propriétés des suies

Les paramètres obtenus selon l'équation DS2 sont présentés dans l'Annexe C.4, ceci pour les suies issues de feux d'heptane et de PMMA dans PARIS et CADUCEE, de feux d'huile DTE Medium dans PARIS ainsi que pour les suies BAG SATURNE. Pour certains échantillons, notamment l'échantillon BAG SATURNE, l'équation ne permet pas de représenter la fin de l'isotherme où un phénomène de condensation capillaire apparaît, ne correspondant plus à proprement parler à l'adsorption. Le modèle DS2 a permis également de représenter les isothermes expérimentales des deux noirs de carbone PRINTEX 90 et FLAMMRUSS 101.

Dans la partie B du manuscrit, les propriétés physico-chimiques mises en évidence, en tant que paramètres d'influence sur la sorption de l'eau, correspondent à la surface spécifique, la porosité ainsi que la teneur en oxygène des adsorbants carbonés. Nous avons donc choisi ces trois propriétés relatives à l'adsorbant pour évaluer leur impact sur les paramètres du modèle DS2.

- Présentation des résultats pour les poudres et les pastilles :

L'étude de sensibilité (cf. Figure C.3-3) montre que les paramètres restent dans des gammes assez restreintes, hormis pour les noirs de carbone et les suies BAG SATURNE, qui ont une composition différente des suies. Les noirs de carbone sont majoritairement composés de carbone élémentaire et les suies BAG SATURNE ont une teneur massique en oxygène proche de 13%, ce qui est plus élevé que celle des suies comprise globalement entre 6% et 10%. Dans la mesure où les données relatives aux mesures 3FLEX et DVS révèlent des valeurs systématiquement différentes, les moyennes de chaque paramètre du modèle ont été déterminées pour les échantillons sous forme de poudres et sous forme de pastilles. Leurs incertitudes associées ont par ailleurs été obtenues en prenant en compte la dispersion des valeurs obtenues. L'ensemble de ces moyennes est regroupé dans le Tableau C.3-1 pour les échantillons analytiques ainsi que pour les suies BAG SATURNE.

Tableau C.3-1 : Valeurs moyennes des paramètres du modèle DS2 obtenus pour les différents échantillons de suies sous forme de pastilles et de poudres non tassées

|                            | échantillons                       | Valeurs     |
|----------------------------|------------------------------------|-------------|
| c                          | Pastilles (50% < $\epsilon$ < 65%) | 2,6 ± 0,4   |
|                            | Poudres ( $\epsilon$ > 96%)        | 1,6 ± 0,4   |
| k                          | Pastilles (50% < $\epsilon$ < 65%) | 0,24 ± 0,02 |
|                            | Poudres ( $\epsilon$ > 96%)        | 0,14 ± 0,03 |
| $a_0$ (g.g <sup>-1</sup> ) | Pastilles (50% < $\epsilon$ < 65%) | 1 ± 0,4     |
|                            | Poudres ( $\epsilon$ > 96%)        | 2,6 ± 0,4   |
|                            | BAG SATURNE                        | 3 - 6       |
|                            | Noirs de carbone                   | ~ 0         |

D'après ce Tableau C.3-1 et en se référant aux valeurs données en Annexe C.2, la constante c présente des valeurs comprises entre 1 et 3,5, légèrement supérieures dans le cas des échantillons sous forme de pastilles que dans le cas des échantillons sous forme de poudres. Cette valeur plus élevée du paramètre c, caractéristique d'une amplitude plus importante de l'adsorption dans une gamme d'humidités relatives allant de 0% à 70%, serait principalement liée à une porosité interstitielle. Au regard de toutes les isothermes obtenues pour les poudres et les pastilles (cf. Annexe C.2 et Figure C.2-2), déterminées respectivement avec l'analyseur 3FLEX et la microbalance DVS Vacuum, on observe que l'allure des isothermes relatives aux pastilles est légèrement différente de celle obtenue pour les poudres. Le point d'inflexion est globalement plus marqué pour les pastilles, aux humidités allant de 30% et 60%, et un autre point d'inflexion à des humidités plus importantes est parfois visible. Cette allure bimodale (cf. partie B) des isothermes des pastilles est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, avec une distribution large de deux gammes de mésopores. Ainsi, dans le cas des pastilles, un remplissage de mésopores, formés lors du compactage, aurait lieu tandis que pour les poudres, les espaces interstitiels sont plus nombreux et tous globalement accessibles dans toute la gamme d'humidités. Les isothermes des poudres présentent en effet une allure plus homogène, certainement due à une distribution plus large des tailles des pores, formés par les espaces interstitiels. Cette différence expliquerait ainsi l'écart, restant peu significatif, observé pour le paramètre c.

Les valeurs de la constante  $k$  sont comprises entre 0,11 et 0,26 (cf. Tableau C.3-1), avec des valeurs supérieures pour les pastilles. Cette tendance entre les poudres et les pastilles **n'est pas** surprenante car comme cela a été expliqué précédemment, ce paramètre  $k$  conditionne la capacité **maximale d'adsorption**. **Les isothermes expérimentales montrent qu'il y a généralement un écart** entre les isothermes obtenues pour une poudre non tassée **et une pastille d'un même échantillon**. **Cet écart est d'autant plus important que l'humidité est élevée, avec la poudre adsorbant plus d'eau que les suies**. Ainsi, le paramètre  $k$  permettant de quantifier la **limitation de l'adsorption aux humidités élevées** est plus élevé **pour les pastilles, où des sites d'adsorption pourraient être inaccessibles à cause du phénomène de compactage**.

Enfin, le Tableau C.3-1 montre que le paramètre  $a_0$  est compris entre 0,5 et 4 pour les suies analytiques, avec des valeurs supérieures pour les poudres non tassées. Cette observation rejoint **l'hypothèse faite précédemment, selon laquelle l'accès à des sites d'adsorption logés dans les interstices de l'échantillon est limité dans le cas des pastilles**. **Le compactage conduirait à l'inaction de certains sites d'adsorption effectif dans le cas des poudres**.

- **Evaluation de l'impact des propriétés des échantillons sur les paramètres du modèle :**

Les premières observations ont été faites d'après le Tableau C.3-1, permettant d'évaluer les différences entre les poudres et les pastilles. **Il convient également d'évaluer l'influence des autres paramètres**, que sont la surface spécifique et la teneur en oxygène, sur les paramètres du modèle DS2.

La constante cinétique  $c$  ne semble pas être impactée par une des trois propriétés physico-chimiques des suies (Figure C.3-3). **Néanmoins, si l'on prend en compte les données relatives aux suies BAG SATURNE et aux noirs de carbone**, dont les valeurs se distinguent du nuage de points rassemblant les données relatives aux suies analytiques, il est possible de mettre en évidence certaines tendances. Comme cela a été décrit précédemment, il semblerait que plus la porosité est importante, plus les paramètres  $c$  et  $k$  diminuent, tandis que le paramètre  $a_0$  augmente.

Par ailleurs, **concernant l'impact de la teneur en oxygène, une seule tendance est visible au niveau du paramètre  $a_0$ , relatif à la concentration en sites primaires d'adsorption**. Les valeurs obtenues pour les suies BAG SATURNE sont significativement supérieures et comprises entre 3 et 6, tandis que celles obtenues pour les noirs de carbone sont très faibles et proches de 0. Ces valeurs extrêmes observées pour  $a_0$  (*i.e.* **la concentration en sites primaires d'adsorption**) **sont liées aux compositions de ces échantillons (BAG SATURNE, noirs de carbone)**, dont les teneurs en oxygène sont respectivement supérieures et inférieures à celles des suies analytiques. Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette section. On peut également noter que la constante cinétique  $c$  et la constante  $k$  **diminuent légèrement avec l'augmentation de la teneur en oxygène**.

Enfin, nous avons vu dans la partie C.2 **que la surface spécifique n'avait pas d'influence lorsque la composition des suies était complexe et présentait d'autres éléments que l'oxygène**. Dans le cas présent des suies analytiques, le principal élément pouvant créer des liaisons hydrogène avec les **molécules d'eau est l'oxygène**. **La présence de l'oxygène étant faible (*i.e.* densité faible)**, de ce fait, la surface spécifique pourrait avoir un impact. En effet, en considérant indépendamment les données relatives aux poudres et celles relatives aux pastilles, il est possible de dégager la même tendance **concernant l'impact de la surface spécifique sur les différents paramètres du modèles DS2**.

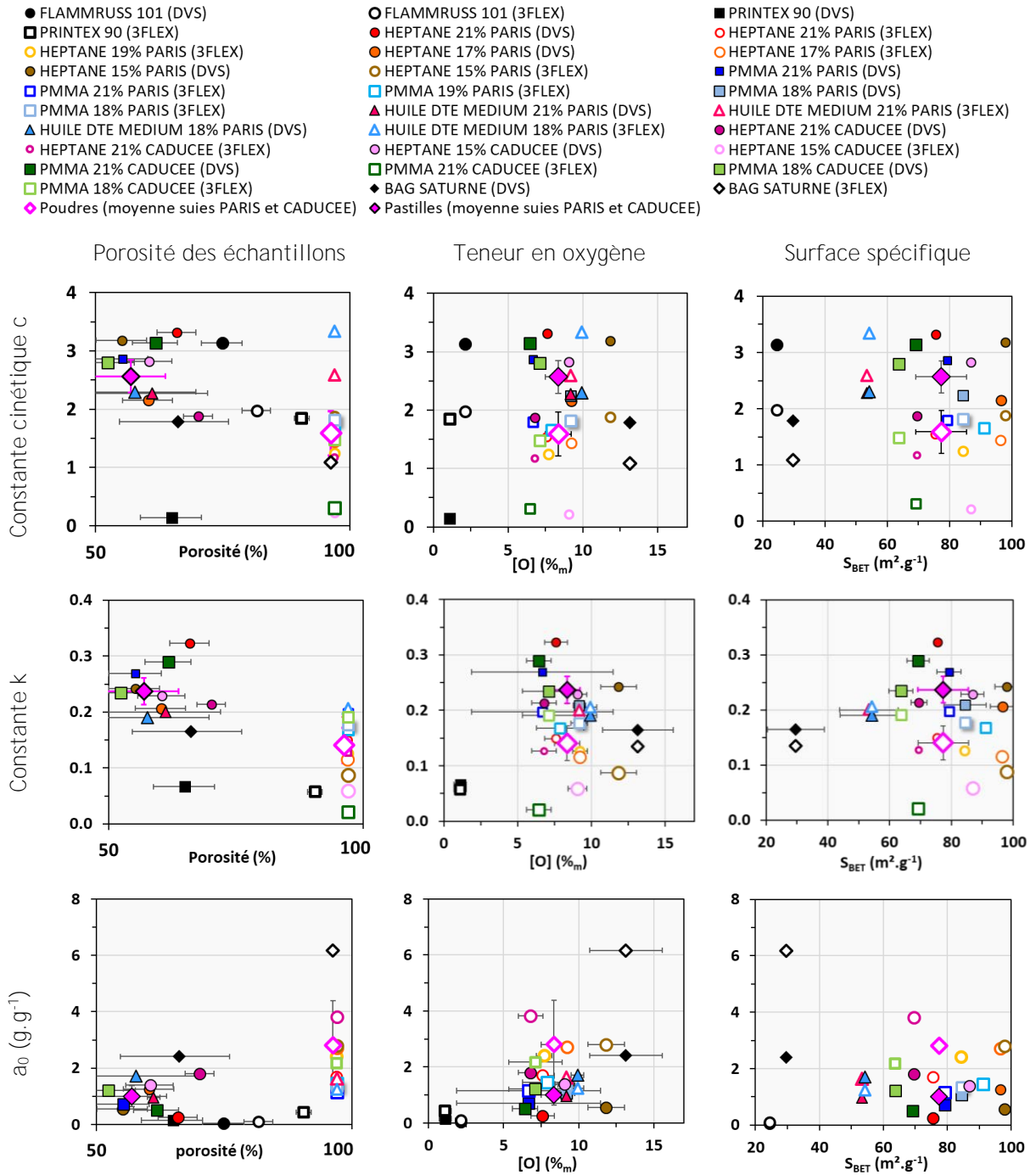


Figure C.3-3 : Etude de sensibilité des paramètres du modèle ( $c$ ,  $k$ ,  $a_0$ ) vis-à-vis de la porosité (échelle logarithmique dans la gamme 50%-100%), la teneur massique en oxygène et la surface spécifique

Dans les deux configurations, pastille et poudre, et en considérant les données obtenues pour les suies BAG SATURNE, on peut remarquer que la concentration en sites primaires d'adsorption  $a_0$  semble diminuer avec la surface spécifique. Cette observation doit néanmoins être considérée avec précaution puisque la concentration en sites primaires  $a_0$  est également liée à la teneur en oxygène. D'un point de vue phénoménologique, cette évolution peut être expliquée par une augmentation de la densité des sites d'adsorption, lorsque la surface pour l'adsorption et que la teneur en oxygène sont

similaire. Par ailleurs, la constante  $k$  semble indépendante de la surface spécifique dans le cas des pastilles, et diminuer de manière significative avec l'augmentation de la surface spécifique dans le cas des poudres. Cette observation rejoint l'hypothèse faite précédemment concernant l'accessibilité des sites d'adsorption. Dans le cas des poudres non tassées où les sites sont suffisamment accessibles, l'augmentation de la surface conduit à une plus grande accessibilité des sites primaires. Enfin, le paramètre cinétique  $c$  ne semble pas évoluer avec la surface spécifique, que ce soit pour les poudres et les pastilles.

Les tendances principales déduites de ces différentes observations, sont une augmentation de la concentration en sites primaires d'adsorption avec l'augmentation de la porosité et l'augmentation de la teneur en oxygène, ainsi qu'avec une diminution de la surface spécifique. De plus, les paramètres  $k$  et  $c$  diminuent avec la porosité. Il apparaît que globalement, les paramètres du modèle DS2 varient de manière peu significative, laissant ainsi supposer un effet faible et couplé des différentes propriétés des suies sur les valeurs de ces paramètres.

Néanmoins, il est possible, de la même manière que d'autres auteurs l'ont fait (cf. partie B), de corréler la concentration en sites primaires d'adsorption avec la teneur en oxygène (Figure C.3-4). Le coefficient de corrélation obtenu pour la corrélation de la présente étude est faible, ce qui peut s'expliquer par les valeurs très dispersées obtenues pour les suies analytiques. Cependant, on peut remarquer que, comme dans le cas du nombre de couches d'eau en fonction de la teneur surfacique en oxygène (cf. section C.2.5 de la présente partie C), la corrélation est respectée jusqu'à une teneur massique limite en oxygène, qui s'élève ici à 10%. Au-delà de cette teneur, la constante  $a_0$ , semble augmenter davantage et ne suit plus la corrélation. Cet écart vis-à-vis de la corrélation est visible avec les données des suies BAG SATURNE.

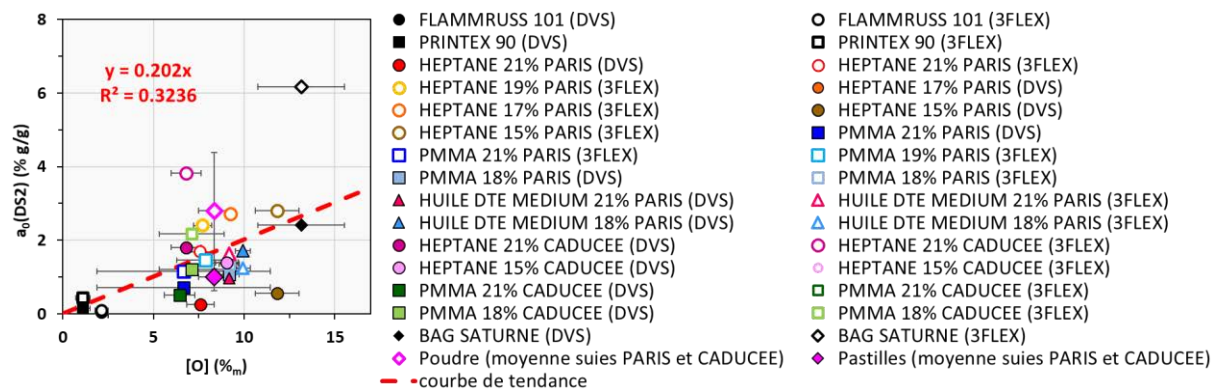


Figure C.3-4 : Evolution de la concentration en sites primaires d'adsorption, déterminée à l'aide du modèle D2, avec la teneur en oxygène

Cette tendance est de nouveau en accord avec les différents travaux effectués sur la sorption de l'eau, où des corrélations croissantes de la concentrations en sites primaires d'adsorption avec la teneur en oxygène ont été mises en évidence (cf. partie B).

#### C.3.1.4 Synthèse

Nous avons vu que les propriétés des suies ayant un impact significatif sur les paramètres du modèle, et à travers celui-ci sur la sorption de l'eau, sont la teneur en oxygène et la porosité, ainsi que, dans une moindre mesure, la surface spécifique. Les suies analytiques ont des propriétés physico-chimiques similaires qui conduisent à des valeurs des paramètres DS2 comprises dans une gamme





avec le reste des valeurs obtenues dans la présente étude. Mises à part ces exceptions, l'isotherme globale, proposée comme l'isotherme caractéristique des suies analytiques et issue du modèle DS2, représente de manière satisfaisante près de 91 % des isothermes expérimentales (20 isothermes sur les 22 obtenues expérimentalement).

Tableau C.3-2 : Gammes typiques des paramètres du modèle DS2, dans le cas des suies analytiques

| Valeurs calculées à partir de 22 échantillons |       |                |      | Isotherme inférieure | Isotherme supérieure |       |
|---|-------|----------------|------|----------------------|----------------------|-------|
|   | k     | a <sub>0</sub> | c    |                      |                      |       |
| moyenne                                       | 0,20  | 1,54           | 2,23 | a <sub>0</sub>       | 1,36                 | 1,72  |
| écart-type                                    | 0,056 | 0,85           | 0,69 | k                    | 0,212                | 0,188 |
| incertitude                                   | 0,012 | 0,18           | 0,15 | c                    | 2,08                 | 2,38  |

### C.3.2 Suies réelles : isothermes de type II

#### C.3.2.1 *Modèle D'Arcy et Watt : étude de sensibilité*

Comme il a été déjà mentionné dans la partie B, le modèle de D'Arcy et Watt (DW) est basé sur deux théories, celle de Langmuir et celle de Dubinin-Serpinski, relatives à deux mécanismes d'adsorption différents. Ce modèle s'est avéré adapté pour des adsorbants carbonés hydrophiles avec des sites d'adsorption très énergétiques. Il a été établi en considérant que l'adsorption des molécules d'eau s'effectue en premier lieu et de manière localisée sur des sites primaires d'adsorption, ces derniers étant bien plus énergétiques que les sites primaires d'adsorption considérés dans le modèle DS2. L'adsorption primaire sur ces sites, considérés tous énergétiquement identiques, est exprimée selon la théorie de Langmuir :

$$a_{prim} = \frac{a_{mL} K_L h}{1 + K_L h} \quad \text{équation C.3-7}$$

avec  $a_{mL}$  la concentration en sites primaires ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  la constante de Langmuir ( $\text{hPa}^{-1}$ ),  $h$  la pression relative et la pression de vapeur saturante de l'eau à 25 °C égale à 31,672 hPa.

Une fois ces sites primaires saturés aux faibles humidités, ces derniers agissent comme des sites secondaires, les molécules d'eau initialement adsorbées faisant appel à d'autres molécules d'eau via les liaisons hydrogène. Cette adsorption secondaire s'effectue selon le mécanisme de formation d'amas proposé par Dubinin et Serpinski et n'est pas limitée dans le cas d'adsorbants hydrophiles, conduisant ainsi à la coalescence des amas et à la formation d'un film d'eau jusqu'à la condensation capillaire. Pour représenter ces différents régimes (adsorption secondaire par formation des amas, coalescence des amas et condensation capillaire), la première version de l'équation DS (équation C.3-3), qui ne fonctionnait pas pour les adsorbants majoritairement hydrophobes avec une adsorption limitée, est appliquée aux sites secondaires de l'adsorbant carboné hydrophile. Comme cela a été expliqué, les sites primaires étant très énergétiques, ils agissent tous comme des sites secondaires, conduisant à une valeur de  $k'$  égale à 1, (équation C.3-8). Ce paramètre  $k'$  est différent du paramètre  $k$ , apparaissant à partir de la deuxième version du modèle DS, et a été initialement intégré dans la première version du modèle DS pour exprimer, à l'inverse du paramètre  $k$ , la fraction de sites primaires pouvant agir comme des sites secondaire d'adsorption.

$$a_{sec} = c(a_{0,sec} + a_{sec})h \quad \text{équation C.3-8}$$

avec  $a_{0,sec}$  la concentration initiale en sites secondaires, égale au produit  $wa_{prim}$ , puisque ces sites primaires très énergétiques agissent tous comme des sites secondaires. La constante  $w$  permet de quantifier la fraction des sites primaires, déjà occupés, pouvant devenir des sites secondaires d'adsorption. Une valeur élevée de  $w$  correspondant à une influence forte des sites primaires sur l'adsorption secondaire selon un mécanisme de formation d'amas.

Les mécanismes d'adsorption primaire et d'adsorption secondaire sont supposés distincts et se succédant. En considérant cette hypothèse et par combinaison des équation C.3-7 et équation C.3-8, la prise de masse en eau totale revient alors à :

$$a = a_{prim} + a_{sec} = \frac{a_{mL}K_L h (1 - c(1 - w)h)}{\frac{1}{p_s} + K_L h} \quad \text{équation C.3-9}$$

Cette théorie semble bien adaptée au cas des suies d'incendie, dont la composition s'est avérée plus complexe comparée à celle des suies analytiques, avec de nombreux sites oxygénés ainsi que d'autres sites beaucoup plus énergétiques, dû à la présence d'halogènes (chlore, phosphore, brome). Il est intéressant de noter ici une limite de ce modèle généralisé de D'Arcy et Watt, qui ne considère qu'un seul type de sites primaires d'adsorption, omettant ainsi la possibilité qu'un certain nombre de sites agissent de manière prépondérante par rapport à d'autres, ce qui pourrait être probablement le cas des suies d'incendie. Ainsi, D'Arcy et Watt ont par la suite développé une expression plus complexe permettant de prendre en compte différents types de sites primaires d'adsorption.

Malgré cet inconvénient de l'hypothèse des sites primaires énergétiquement identiques, l'équation C.3-9 sera retenue, en tant que première approche de modélisation des isothermes expérimentales, car son expression reste simple à mettre en œuvre et donc, comme dans le cas du modèle DS2 pour les suies analytiques, plus facilement implémentable dans un code de calcul.

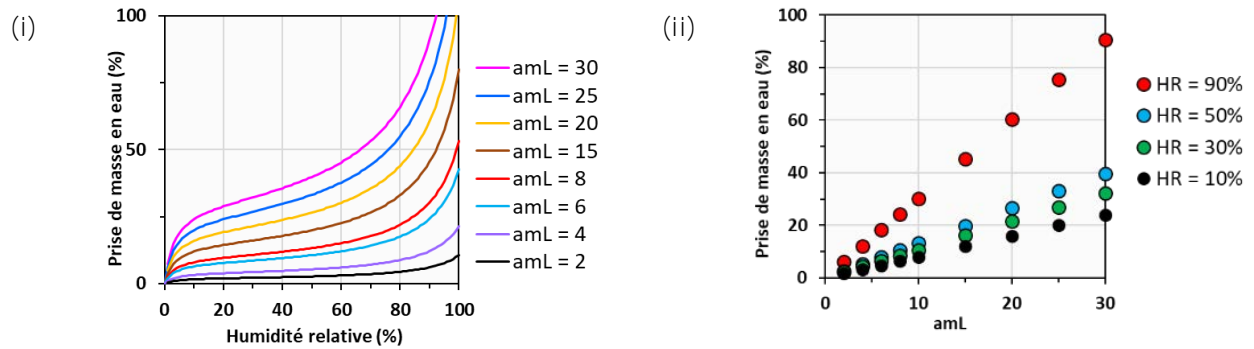
### C.3.2.2 Étude de sensibilité de la prise de masse en eau vis-à-vis des paramètres du modèle

De la même manière que pour le modèle DS2, la Figure C.2-4 résume les effets des paramètres du modèle sur l'allure et l'amplitude de l'isotherme de sorption.

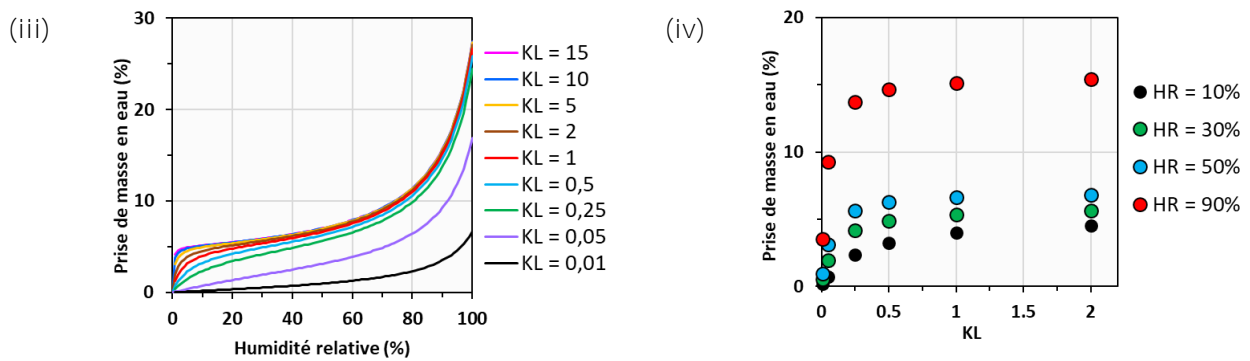
Le paramètre  $a_{mL}$  est relatif aux sites primaires d'adsorption. On remarque que lorsque ce paramètre augmente, la courbure concave toujours présente pour ce modèle a une amplitude davantage marquée dans la gamme d'humidité relative [0% ; 10%] (Figure C.3-6.i), signe que les sites primaires sont plus nombreux (*i.e.* la densité des sites). Il semble également impacter le début de la condensation capillaire, ayant lieu à des humidités plus faibles pour des valeurs de  $a_{mL}$  élevées, ceci étant confirmé par des écarts importants de la prise de masse en eau à 90% d'humidité relative selon les valeurs de  $a_{mL}$  (Figure C.3-6.ii). L'adsorption aux humidités de 10%, 30% et 50% correspond principalement à l'adsorption secondaire selon la formation d'amas de molécules d'eau, elle est impactée de la même manière pour cette gamme d'humidité allant de 10% à 50%, la prise de masse en eau étant proportionnelle à la concentration de sites primaires.

Le paramètre  $K_L$  est lié à l'énergie d'adsorption des sites primaires type Langmuir. Il a une influence sur la courbure de l'isotherme aux faibles humidités, passant de convexe à concave lorsque  $K_L$  dépasse la valeur de 0,1 (Figure C.3-6.iii).

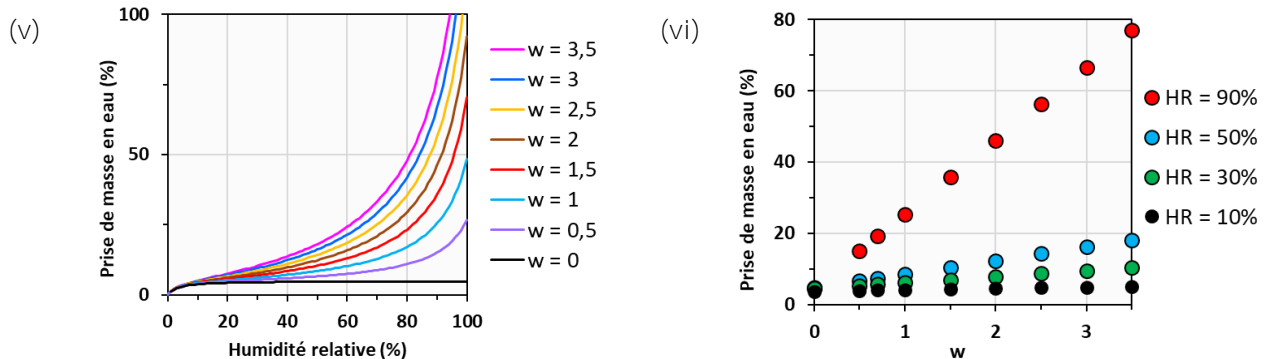
Influence de  $a_{mL}$  (avec  $w = 0,9$ ,  $K_L = 1$  et  $c = 0,9$ )



Influence de  $K_L$  (avec  $a_{mL} = 5\%_m$ ,  $w = 0,5$  et  $c = 0,9$ )



Influence de  $w$  (avec  $a_{mL} = 5\%_m$ ,  $K_L = 1$  et  $c = 0,9$ )



Influence de  $c$  (avec  $a_{mL} = 5\%_m$ ,  $K_L = 1$  et  $w = 0,5$ )

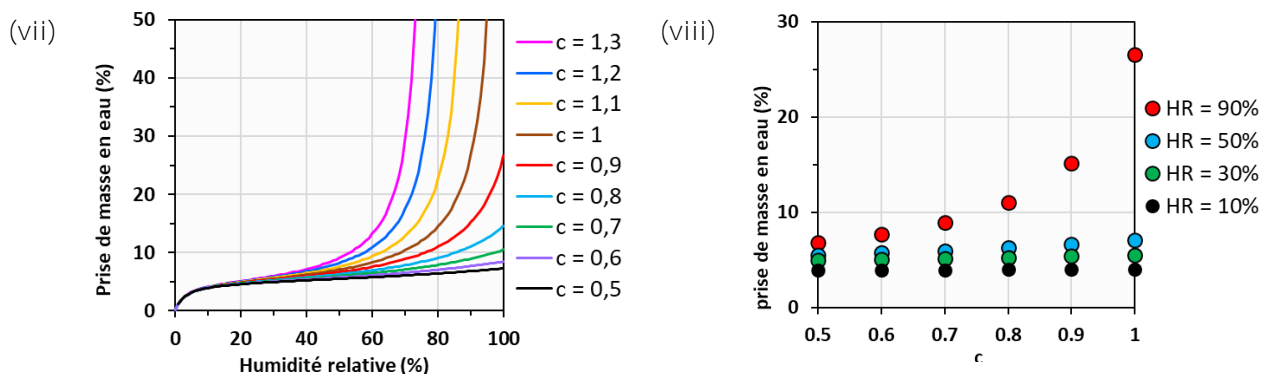


Figure C.3-6 : Influence des paramètres du modèle de D’Arcy et Watt sur la prise de masse en eau

Le paramètre  $K_L$  permet ainsi de qualifier les sites primaires de fortement, modérément ou faiblement énergétique, ceci pour, respectivement, des valeurs de  $K_L$  supérieures à 0,25, proches de 0,025 ou inférieures à 0,01. Lorsque ces sites sont suffisamment énergétiques, le paramètre ne semble pas **avoir d'impact sur le processus de condensation capillaire, toutes les isothermes relatives aux différentes valeurs de  $K_L$  supérieures à 0,25 commençant à diverger à la même humidité proche de 80%. Cela est cohérent avec le fait que cette constante est relative à l'adsorption primaire, effective aux faibles humidités et prenant fin à partir d'une humidité limite pour donner suite à l'adsorption secondaire.** Par conséquent, pour des valeurs de  $K_L$  supérieures à 0,5, la quantité adsorbée est identique et les isothermes se confondent (Figure C.3-6.iii).

**Le paramètre  $w$  n'a pas d'influence pour les humidités inférieures à 20%**, cela étant justifié par le fait que les isothermes se confondent (Figure C.3-6.v). Cet aspect est cohérent puisque ce paramètre  $w$  est relatif à l'adsorption secondaire, qui est effective seulement lorsque l'adsorption sur les sites primaires a été effectuée, cela étant due à l'hypothèse de la stricte succession de ces deux mécanismes. **Par ailleurs, une valeur d'autant plus élevée de  $w$  a pour conséquence une pente de l'isotherme plus importante à partir de 20% d'humidité relative, un début de la condensation capillaire à des humidités d'autant plus faibles et proches de 70% ainsi qu'une capacité maximale d'adsorption d'autant plus importante.** Le paramètre  $w$  semblerait conditionner l'étape de formation et de coalescence des amas de molécules d'eau, cette dernière étant reliée à la densité des sites primaires. En effet, plus la densité des sites est importante (*i.e* plus la surface spécifique d'un adsorbant est faible pour une concentration donnée en sites primaires), plus faible sera le nombre de molécules d'eau par amas (Velasco et al., 2016b) et l'étape de coalescence des amas apparaît à des humidités plus faibles. Dans le cas d'un adsorbant poreux, les sites primaires ne se situent pas uniquement sur une surface localement plane, mais également de part et d'autre des parois des pores. Ainsi, la coalescence des amas et la condensation capillaire peuvent également être favorisées lorsque ces parois sont rapprochées (*i.e.* une taille faible des pores).

**Enfin, contrairement au modèle DS2, le paramètre cinétique  $c$  n'a pas d'influence aux humidités inférieures à 40%**, ce qui est de nouveau cohérent car il est lié, comme le paramètre  $w$  cité précédemment, au mécanisme d'adsorption au niveau des sites secondaires, formés une fois l'adsorption primaire effectuée. Cependant, contrairement au paramètre  $w$ , le paramètre  $c$  a un impact uniquement aux humidités importantes, la condensation capillaire apparaissant à des humidités d'autant plus faibles que la constante  $c$  est élevée (Figure C.3-6.vii), il serait donc lié uniquement à la porosité des échantillons.

Pour conclure (cf. Tableau C.3-3), le paramètre  $a_{mL}$  permet de quantifier la concentration en sites primaires et  $K_L$  **de quantifier l'énergie de ces sites primaires de même énergie.**

Le paramètre  $w$ , **permettant d'exprimer la concentration initiale en sites secondaires** (cf. équation C.3-8), **est lié à la disponibilité des sites primaires d'adsorption.** Ainsi,  $w$  varierait selon la densité de ces sites primaires d'adsorption disponibles pour l'adsorption secondaire. La surface développée par l'adsorbant est susceptible de conditionner l'action des sites primaires. Une densité trop importante ou bien trop faible des sites conduirait respectivement à une gêne stérique à la formation d'amas de molécules d'eau ou bien à une adsorption trop localisée. La condensation capillaire arriverait alors respectivement plus rapidement ou très tardivement pour le premier et le second cas. Le paramètre  $w$  serait donc conditionné par un effet couplé de la densité des sites primaires d'adsorption ainsi que de la porosité de l'adsorbant. Enfin, le paramètre  $c$ , définissant

l'humidité à laquelle la condensation capillaire commence, serait également conditionné par la porosité.

Tableau C.3-3 : Impact des paramètres du modèle DW sur la forme de l'isotherme et rôle dans le mécanisme d'adsorption et condensation capillaire

| Paramètre du modèle | Impact sur l'isotherme   | Rôle dans le mécanisme d'adsorption                      |
|---------------------|--|--|
| $a_{mL}$            | Amplitude de l'isotherme concave aux faibles humidités proches de 0%                 | Adsorption primaire localisée sur des sites énergétiques |
|                     | Amplitude de l'isotherme sur toute la gamme d'humidités de 0% à 100%                 | Impact sur l'ensemble du processus d'adsorption          |
| $K_L$               | Concavité plus ou moins prononcée de l'isotherme aux faibles humidités proches de 0% | Sites plus ou moins énergétiques                         |
| $w$                 | Pente de l'isotherme dans la gamme 20%-60%   | Formation et coalescence des amas de molécules           |
|                     | Point d'inflexion aux humidité allant de 70% à 90%                                   | condensation capillaire                                  |
| $c$                 | Point d'inflexion entre 60% et 100% d'humidité                                       | Début de condensation capillaire                         |

### C.3.2.3 Sensibilité des paramètres du modèle aux propriétés physico-chimiques des échantillons

Les paramètres obtenus selon l'équation DW sont présentés dans l'Annexe C.4 et ont permis de dresser les différents graphiques utiles à l'étude de sensibilité (cf. Figure C.3-7).

Ces paramètres du modèle de D'Arcy et Watt ont été obtenus pour les suies issues de feux d'huile hydraulique, de câbles électriques avec et sans halogènes, de boîte à gants dans le local sous-ventilé DIVA (FES, CFS, CORE et CSS 1.8 respectivement) ainsi que pour les suies issues d'un feu de boîte à gants effectué dans l'installation sur ventilée SATURNE (BAG SATURNE). Les paramètres relatifs à l'échantillon TBP/TPH 19% PARIS ne sont disponibles que pour l'échantillon sous forme de poudre (mesures DVS non effectuées). Pour certains échantillons, notamment l'échantillon CSS 1.8, l'équation ne permet pas de représenter la fin de l'isotherme où un phénomène de saturation de l'échantillon apparaît. Le modèle DW a permis également de représenter les isothermes expérimentales des suies produites à partir d'un mélange de solvants TBP/TPH dans l'installation analytique PARIS.

Pour l'étude de sensibilité (cf. Figure C.3-7), nous avons choisi de nouveau, comme pour le modèle DS2, les trois propriétés relatives à l'adsorbant, que sont la surface spécifique, la porosité ainsi que la teneur en oxygène des adsorbants carbonés, afin d'évaluer leur impact sur les paramètres du modèle DW. Les paramètres obtenus compris dans des gammes assez larges, avec des valeurs très dispersées. Le Tableau C.3-4 résume les gammes dans lesquelles sont compris les paramètres du modèle DW, selon le type de suies et selon qu'elles soient étudiées sous forme de pastille ou de poudre ; l'écriture rouge correspond aux échantillons d'incendie CSS 1.8, CORE et CSS1.8, l'écriture verte aux échantillons BAG SATURNE et FES et l'écriture en violet aux échantillons TBP/TPH.



Tableau C.3-4 : Gammes des paramètres du modèle DW selon les échantillons (poudres et pastilles)

| Paramètre                     | Comparaison entre les poudres (3FLEX) et les pastilles (DVS)                                   | Gammes    |
|-------------------------------|--|-----------|
| $a_{mL}$ (g.g <sup>-1</sup> ) | CSS 1.8 ; CORE ; CFS : 3FLEX > DVS   | 2,5 - 5   |
|                               | FES : 3FLEX = DVS  | 5         |
|                               | TBP/TPH 21% : DVS > 3FLEX  | 6 - 8     |
|                               | BAG SATURNE : 3FLEX > DVS  | 8 - 11    |
|                               | TBP/TPH 17% : DVS > 3FLEX  | 14 - 19   |
| w (-)                         | BAG SATURNE ; FES : DVS = 3FLEX  | 0 - 0,5   |
|                               | CSS 1.8 (3FLEX) ; TBP/TPH 17% (DVS)  | 0,5 - 1   |
|                               | CFS (3FLEX) ; CORE (3FLEX) ; CSS 1.8 (DVS) ;<br>TBP/TPH 21% (DVS) ; TBP/TPH 17% et 19% (3FLEX) | 1,5 - 2,5 |
|                               | TBP/TPH 21% (3FLEX) ; CFS (DVS) ; CORE (DVS)   | 3 - 4     |
|                               | CSS 1.8; CORE; CFS : DVS > 3FLEX<br>TBP/TPH : 3FLEX > DVS                                      |           |
| $K_L$ (hPa <sup>-1</sup> )    | TBP/TPH ; BAG SATURNE ; FES : DVS = 3FLEX  | 0 - 0,4   |
|                               | CSS 1.8 (3FLEX) ; CFS (3FLEX)  |           |
|                               | CFS (DVS) ; CORE (3FLEX)   | 0,7       |
|                               | CSS 1.8 (DVS) ; CORE (DVS)   | 2 ; 5,8   |
|                               | CFS; CSS 1.8; CORE : DVS >> 3FLEX  |           |
| c (-)                         | TBP/TPH (3FLEX)  | 0,5 - 0,6 |
|                               | FES ; CORE : DVS = 3FLEX   |           |
|                               | BAG SATURNE ; CFS : 3FLEX > DVS  | 0,8 - 1   |
|                               | TBP/TPH (DVS) ; CSS 1.8<br>TBP/TPH; CSS 1.8: DVS > 3FLEX                                       |           |

La constante  $a_{mL}$  est comprise entre 2,5 et 5 pour toutes les suies, hormis pour les suies BAG SATURNE et TBP/TPH qui présentent des valeurs plus élevées. Cette évolution supposerait que les **suies produites à grande échelle auraient moins de sites d'adsorption. Il est important de préciser que le modèle ne considère qu'un seul type de sites d'adsorption, ne différenciant pas les sites modérément énergétiques comme les fonctions oxygénées et les sites beaucoup plus énergétiques comme les halogènes, certainement plus énergétiques que l'oxygène. Par ailleurs, les valeurs de  $a_{mL}$  pour un même échantillon sont plus élevées pour les poudres dans le cas des suies d'incendie et plus élevées pour les pastilles dans le cas des suies TBP/TH.**



Le paramètre  $w$  est compris entre 0 et 0,5 pour les suies FES et BAG ; il reste constant que **l'échantillon soit sous forme de poudre ou de pastille. Ce paramètre présente des valeurs nettement supérieures pour les autres suies plus hydrophiles, avec néanmoins des valeurs très dispersées comprises entre 0,5 et 4.** Par ailleurs,  $w$  **diminue lorsque l'on passe d'une poudre à une pastille pour les suies TBP/TPH, tandis qu'il augmente quand on passe de poudre à pastille pour CORE CSS 1.8 et CFS.**

Le paramètre  $K_L$  est en général inférieur à 1, présentant des valeurs comprise entre 0 et 0,4 pour les suies TBP/TPH, BAG SATURNE, FES ainsi que les suies CSS 1.8 et CFS sous forme de poudre. Les suies CFS sous forme de pastille et CORE sous forme de poudre présentent des valeurs similaires et proches de 0,7. Par ailleurs, les suies CORE et CSS 1.8 sous forme de pastilles présentent des valeurs **nettement supérieures par rapport à toutes les autres suies, s'élevant à 2 et 5,8 respectivement.** Les valeurs obtenues pour les suies CORE, CFS et CSS 1.8 apparaissent plus élevées pour les échantillons sous forme de pastilles que ceux sous forme de poudre. De plus, les suies TBP/TPH, BAG SATURNE et FES présentent des valeurs similaires pour les poudres et les pastilles.

Enfin la constante cinétique  $c$  est globalement comprise dans la gamme de 0,8 à 0,1, hormis pour les poudres TBP/TPH sous forme de poudre avec des valeurs significativement plus élevées comprises entre 0,5 et 0,6. Pour les suies TBP/TPH et CSS 1.8, les échantillons sous forme de pastille présentent des valeurs plus élevées que celles obtenues pour les mêmes suies sous forme de poudre. Par ailleurs, les suies BAG SATURNE et CFS présentent des valeurs plus élevées pour les poudres que pour les pastilles, tandis que les suies CORE et FES présentent des valeurs très similaires quelle que **soit la porosité de l'échantillon.**

La description de la signification des différents paramètres du modèle (cf. section C.3.2.2) a permis **d'établir une classification des suies** sous forme de poudre, selon les paramètres  $DW$  obtenus (Tableau C.3-5). Les gammes des valeurs de ces paramètres sont indiquées plus loin dans la présente section (Tableau C.3-7). Le Tableau C.3-5 a été dressé uniquement pour les suies sous forme de **poudre, car l'effet de la porosité devrait être limité,** permettant ainsi **d'interpréter les valeurs des** paramètres du modèle principalement en fonction de la composition de ces suies et non de leur porosité. En effet, dans le cas des pastilles, la prise de masse en eau est impactée par un effet couplé de la composition des suies, **comme dans le cas des poudres, mais également par l'étape de compactage** via des valeurs variables et plus faibles de porosités, favorisant le phénomène de condensation capillaire.

Tableau C.3-5 : Classification des suies selon les paramètres du modèles  $DW$  pour les suies sous forme de poudre non tassée

Energie des sites primaires :  $K_L$

$K_L(\text{BAG SATURNE}) < K_L(\text{FES}) < K_L(\text{TBP/TPH 17\%}) < K_L(\text{TBP/TPH 21\%}) < K_L(\text{CSS 1.8}) < K_L(\text{CFS}) < K_L(\text{CORE})$

Concentration des sites primaires :  $a_{mL}$

$a_{mL}(\text{CORE}) = a_{mL}(\text{CFS}) = a_{mL}(\text{CSS 1.8}) = a_{mL}(\text{FES}) < a_{mL}(\text{TBP/TPH 21\%}) < a_{mL}(\text{BAG SATURNE})$   
 $< a_{mL}(\text{TBP/TPH 17\%})$

Fraction des sites primaires agissant en tant que sites secondaires :  $w$

$w(\text{BAG SATURNE}) < w(\text{FES}) < w(\text{CSS 1.8}) < w(\text{CFS}) < w(\text{CORE}) = w(\text{TBP/TPH 17\%}) < w(\text{TBP/TPH 21\%})$

Nous avons vu dans la section C.3.2.2 que le paramètre  $K_L$  permettait de qualifier l'intensité énergétique d'un site primaire d'adsorption, sur lequel s'effectue le premier processus d'adsorption dite localisée, une valeur de  $K_L$  élevée étant caractéristique d'un site très énergétique. Ainsi, le Tableau C.3-5 montre que les sites primaires d'adsorption les plus énergétiques correspondent à ceux des suies dites « d'incendie », que sont les suies CFS, CORE et CSS 1.8, avec des valeurs comprises entre 0,4 et 5,8. Les suies TBP/TPH ont également des sites énergétiques mais avec des valeurs relativement plus faibles comprises entre 0,1 et 0,2. Quant aux suies d'incendie, qui ont une composition plus simple, essentiellement de carbone et d'oxygène avec d'éventuelles impuretés, les valeurs de  $K_L$  sont faibles, caractéristiques de sites peu énergétiques.

Par ailleurs, le paramètre  $a_{mL}$  est lié à la concentration en sites primaires d'adsorption. Il apparaît, des données issues du modèle DW, que les valeurs de ce paramètre sont les plus faibles pour les suies d'incendies (CFS, CORE, CSS 1.8) ainsi que pour les suies FES, comprises entre 2,5 et 5 g.g<sup>-1</sup>. Les suies TBP/TPH présentent, avec les suies BAG SATURNE, les valeurs les plus élevées, comprises entre 6 et 15 g.g<sup>-1</sup>. Ainsi, bien que les suies d'incendie aient des sites très énergétiques, leur concentration est, d'après les données du modèle DW, faible. Inversement, malgré les sites faiblement énergétiques des suies BAG SATURNE, ces dernières semblent avoir une concentration importante de ces sites.

Enfin, le paramètre  $w$ , permettant de quantifier la fraction de sites primaires impliquée dans le second processus d'adsorption selon la formation d'amas de molécules d'eau, est lui aussi variable selon les suies étudiées. Les suies FES et BAG SATURNE présentent des valeurs faibles et inférieures à 1, s'élevant à 0,5 et 0,01 respectivement. Ensuite, ce sont les suies d'incendie (CFS, CORE, CSS 1.8) qui ont des valeurs de  $w$  intermédiaires et dispersées, mais généralement supérieures à 1 et comprises globalement dans une gamme de 0,5 à 4. Les valeurs les plus élevées rencontrées sont celles des suies TBP/TPH, comprises cette fois-ci dans une gamme restreinte entre 2,5 et 3. Ces observations et les remarques faites dans la section C.3.2.2 laissent supposer que la formation d'amas de molécules est importante pour les suies TBP/TPH, de manière plus variable mais également élevée pour les suies d'incendie, tandis que cette formation d'amas ne semble pas être favorisée pour les suies BAG SATURNE et FES.

L'évolution des paramètres du modèle DW avec les propriétés des échantillons est très variable. Le Tableau C.3-6 résume les tendances générales.

Le paramètre  $a_{mL}$  est constant pour les faibles surfaces spécifiques (CFS, CORE et CSS 1.8). Pour une gamme de surfaces spécifiques plus importante (TBP/TPH, BAG SATURNE, FES)  $a_{mL}$  diminue lorsque la surface spécifique augmente. Ce paramètre  $a_{mL}$  augmente de plus avec la porosité apparente des échantillons pour la plupart des suies (CFS, CORE, CSS 1.8, BAG SATURNE). Seules les suies FES et TBP/TPH présentent un paramètre  $a_{mL}$  respectivement constant et diminuant lorsque la porosité augmente. Par ailleurs, aucune tendance n'a été observée selon la teneur en oxygène des échantillons, avec des valeurs  $a_{mL}$  relativement dispersées.

L'évolution du paramètre  $w$  est très différente selon la surface spécifique des suies d'incendie CFS, CORE et CSS 1.8, tandis qu'il augmente avec la surface spécifique et la porosité des suies TBP/TPH, BAG SATURNE et FES. Par ailleurs,  $w$  diminue avec l'augmentation de la porosité apparente des échantillons des suies d'incendie CFS, CORE et CSS 1.8, alors qu'il n'évolue pas avec celle des échantillons BAG SATURNE et FES. Ce paramètre  $w$  semble également augmenter de manière drastique avec la teneur en oxygène quel que soit l'échantillon, néanmoins, ces échantillons possédant d'autres éléments que l'oxygène, cette augmentation pourrait également être liée à la présence d'hétéroatomes.

Tableau C.3-6 : **Tendances générales d'évolution des paramètres du modèle DW avec les propriétés physicochimiques des suies ( $S_{BET}$ , porosité, teneur en oxygène)**

|                             |                                    | Paramètres du modèle   |   |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|--|---|------------------------------------|
|                             |                                    | $a_{mL}$   | W   | c                                  |
| Propriétés physicochimiques | $S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) ↗ | <ul style="list-style-type: none"> <li>• CFS, CORE, CSS 1.8 : constant</li> <li>• TBP/TPH, BAG SATURNE, FES : ↘</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• CFS, CORE, CSS 1.8 : valeurs très dispersées</li> <li>• TBP/TPH, BAG SATURNE, FES : ↗</li> </ul> | ↘                                  |
|                             | Porosité (-)<br>↗                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• CFS, CORE, CSS 1.8, BAG SATURNE, FES : ↗</li> <li>• BAG SATURNE : ↗</li> <li>• FES: constante</li> <li>• TBP/TPH : ↘</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• CFS, CORE, CSS 1.8 : ↘</li> <li>• BAG SATURNE, FES : constante</li> <li>• TBP/TPH : ↗</li> </ul> | Constante<br>Sauf pour TBP/TPH : ↘ |
|                             | [O] ( $g \cdot g^{-1}$ ) ↗         | Valeurs très dispersées<br>Pas de tendance   | ↗   | ↘<br>Sauf pour CSS 1.8             |

Enfin, le paramètre c semble diminuer globalement avec la surface spécifique, selon deux classes de suies : les suies aux faibles surfaces spécifiques (CORE, CFS, CSS 1.8, TBP/TPH) et les suies aux surfaces spécifiques plus élevées (BAG SATURNE, FES). Ce paramètre c est constant quelle que soit la porosité apparente **pour l'ensemble des suies sauf pour les suies TBP/TPH**, dont le paramètre c diminue lorsque la porosité augmente. Par ailleurs, ce paramètre diminue globalement avec la teneur en oxygène, excepté pour les suies CSS 1.8 qui se distinguent de toutes les autres suies.

Concernant le paramètre  $K_L$ , nous n'avons pas décelé de tendance claire, selon les différentes propriétés physico-chimiques, on observe une dispersion des valeurs, en général inférieures à 1, **hormis pour les suies CORE et CSS 1.8 sous forme de pastilles dont les valeurs s'élèvent à 2 et 5,8** respectivement.

#### C.3.2.4 Synthèse de l'analyse des paramètres DW et interprétation

La signification des différents paramètres du modèle et **leur impact sur l'isotherme ainsi que le mécanisme d'adsorption ont été renseignés** (Tableau C.3-3). Les paramètres obtenus avec le modèle DW pour les suies dont les isothermes sont représentées de manière satisfaisante par ce modèle ont été commentés et interprétés dans le cas des suies sous forme de poudre non tassée (Tableau C.3-5). **L'influence précise des propriétés physicochimiques des suies sur les valeurs des paramètres du modèle n'a pas pu être mise en évidence, ceci peut s'expliquer par un effet couplé des différentes propriétés physico-chimiques sur le mécanisme de sorption d'eau.** Néanmoins, les valeurs obtenues se sont avérées être classées de manière systématique selon trois classes de suies : **les suies d'incendie « sèches » (BAG SATURNE, FES), les suies d'incendie à la composition complexe** (CFS, CORE, CSS 1.8) et les suies TBP/TPH produite à échelle analytique, qui se distinguent non seulement des suies analytiques (cf. section C.3.1) mais également des deux autres classes de suies **d'incendie citées précédemment.**

Les gammes des valeurs des paramètres DW obtenues pour les poudres et pour les suies compactées sous forme de pastille sont listées dans le Tableau C.3-7. Il est intéressant de noter que ces paramètres évoluent à la suite du compactage des suies.

Les paramètres des suies BAG SATURNE et FES **n'évoluent pas de** manière significative, les valeurs obtenues pour les suies BAG SATURNE sous forme de pastilles étant les mêmes que celles sous forme de poudre non tassée, tandis que les suies FES voient leur concentration en sites primaires

diminuer. Cette diminution pourrait être due à un accès plus limité vers les sites localisés dans les espaces interstitiels, formés entre les particules primaires (Figure C.3-8.i).

Par ailleurs, la concentration en sites primaires des suies TBP/TPH, déterminée avec le modèle DW, **s'avère plus importante pour les échantillons sous forme de pastilles**. Ceci pourrait être expliqué par le compactage conduisant à un rapprochement des sites, ces derniers devenant plus concentrés dans les espaces interstitiels. Quant au paramètre  $w$ , il diminue pour les échantillons sous forme de pastilles, ceci pouvant être interprété par une formation moins prédominante **d'amas au profit de la formation d'un film d'eau**, ayant lieu plus rapidement à la suite de la coalescence de ces amas. Par ailleurs, le paramètre  $K_L$  **ne varie pas, tandis que la constante cinétique augmente, signe d'une condensation capillaire à des humidités plus faibles**. En effet, cette condensation plus marquée a déjà été constatée dans la section C.2.2, où la prise de masse en eau des pastilles était plus importante que celle des poudres.

**Concernant les suies d'incendie CFS, CORE et CSS 1.8, l'évolution à la suite du compactage est inverse de celle observée pour les suies TBP/TPH**. La concentration en sites primaires ( $a_{mL}$ ) diminue, **cela étant dû à une éventuelle diminution de l'accessibilité vers les sites d'adsorption**. Par ailleurs, **la formation d'amas de molécules**, quantifiée par le paramètre  $w$ , semble être prédominante pour les suies sous forme de pastille. De plus, le paramètre  $K_L$  augmente pour les pastilles, contrairement aux autres suies où ce paramètre présente des valeurs identiques pour les poudres et les pastilles. Cette augmentation est délicate à interpréter, dans la mesure où les fonctions chimiques complexes et localisées **à la surface de ces suies ne devraient pas évoluer à la suite d'un simple compactage mécanique**. **L'évolution du paramètre  $K_L$  devrait donc être liée à une diminution des sites d'adsorption** et non à une modification des énergies de ces sites. Ce dernier point montre que le modèle généralisé de DW possède des limites, dans la mesure où il ne considère qu'un seul type de sites d'adsorption, alors que dans le cas des suies d'incendie, où la composition est plus complexe, des sites de différentes énergies devraient être présents. Cette hypothèse pourrait expliquer l'évolution inattendue du paramètre  $K_L$  **dans le cas des suies d'incendie**. Une version plus aboutie de ce modèle DW a été développée par la suite, permettant d'appliquer l'équation de Langmuir à différents types de sites. Cette version plus aboutie est également plus complexe **à mettre en œuvre**, nous nous sommes donc limités à la version générale de ce modèle.

Par ailleurs, le paramètre cinétique  $c$  évolue, contrairement aux autres, de manière très variable selon les suies et aucune tendance claire ne peut être dégagée des résultats obtenus. Il apparaît clairement que ces suies ont un comportement plus complexe, avec des effets couplés de la chimie de surface et de la structure des suies.

Enfin, il a été démontré dans la section C.2.2 que la condensation capillaire était favorisée lorsque les suies étaient sous forme de pastille. Ce phénomène a pu être en partie confirmé par des valeurs élevées du paramètre  $w$ , exprimant la capacité des sites primaires à former des amas de **molécules d'eau**. De plus, les constantes élevées et également variables des paramètres  $a_{mL}$  et  $K_L$ , obtenues *via* le modèle DW, confirment les conclusions faites dans la section C.2.5, selon lesquelles **la composition des suies d'incendie est plus complexe et le mécanisme d'adsorption ne s'effectuerait pas selon un seul régime**. En effet, les suies d'incendie CFS, CORE et CSS 1.8, produites dans une atmosphère viciée à partir d'éléments complexes (câbles électriques, boîte à gants dans DIVA) ne suivent pas la tendance observée pour les suies d'incendie « sèches » (BAG SATURNE, FES).

Tableau C.3-7 : Proposition du **mécanisme d'adsorption** sur les suies selon leurs propriétés physicochimiques et les tendances observées concernant l'**évolution des** paramètres du modèle DW

|  | Paramètres DW pour les poudres et pastilles  | Hypothèses concernant les conséquences sur les sites primaires d'adsorption et le mécanisme  |
|--|--|--|
| <b>BAG SATURNE, FES</b> : surface spécifique élevée : $> 30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , [O] : 13 % <sub>m</sub> - 20 % <sub>m</sub>   |  |  |
| Poudre   | Porosité élevée (>95%)<br>FES :<br>$a_{mL} = 5$ ; $K_L = 0,1$ ; $w = 0,5$<br>BAG :<br>$a_{mL} = 11$ ; $K_L = 0,05$ ; $w = 0,01$                                    | <b>Présence importante d'espaces interstitiels, sites primaires</b> modérément énergétiques de concentration importante<br>⇒ <b>Formation d'amas localisés de faible taille, coalescence</b> des amas aux humidités élevées, début de condensation capillaire dans les espaces interstitiels   |
| Pastille   | Porosité significative (~60%)<br>FES :<br>$a_{mL}$ , $w$ , $K_L$ , $c$ = constantes<br>BAG SATURNE :<br>$a_{mL} \searrow$ , $w$ , $K_L$ = constantes, $c \searrow$ | Porosité interstitielle $\searrow$<br>Concentration diminue (BAG SATURNE) : accès bloqués vers les sites peu énergétiques localisés dans les interstices<br>⇒ <b>même formation d'amas, condensation capillaire plus</b> tardive   |
| <b>TBP/TPH</b> : surface spécifique modérée ( $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ - $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ;<br>phosphore : 4% <sub>m</sub> - 6% <sub>m</sub> ; [O] ~ 50 % <sub>m</sub> |  |  |
| Poudre   | Porosité élevée (>95%)<br>$a_{mL} : 6 - 15$ ; $K_L : 0,1 - 0,2$ ; $w : 2,5 - 3$  | <b>Présence d'espaces interstitiels, sites primaires</b> énergétiques de concentration importante :<br>⇒ <b>amas de taille modérée ; coalescence des amas puis formation d'un film et condensation capillaire</b>  |
| Pastille   | Porosité faible (15% - 35%)<br>$a_{mL} \nearrow$ , $w \searrow$ , $K_L$ = constante, $c \nearrow$  | porosité interstitielle $\searrow$ , blocage <b>de l'accès à des sites avec peu d'impact car sites énergétiques et concentrés</b> , augmentation locale de la concentration car sites plus rapprochés par compactage<br>⇒ <b>amas de plus faible taille au profit d'une formation d'un film, condensation capillaire plus rapide</b> |
| <b>CFS, CORE, CSS 1.8</b> : surface spécifique faible ; [O] variable : 25% <sub>m</sub> - 80% <sub>m</sub> ; [Cl] <sub>CFS</sub> : 13% <sub>m</sub>  |  |  |
| Poudre   | Porosité modérée (70% - 95%)<br>$a_{mL} : 2,5 - 5$ ; $K_L : 0,4 - 5,8$ ;<br>$w : 0,5 - 4$  | Peu de porosité interstitielle, sites primaires très énergétiques de faible concentration :<br>⇒ <b>amas de grande taille localisés, formation de microgouttelettes et films localisés puis coalescence totale, formation d'un film et condensation capillaire</b>   |
| Pastille   | Porosité modérée (30% - 50%)<br>$a_{mL} \searrow$ , $w \nearrow$ , $K_L \nearrow$ , $c$ très variable  | Taille des espaces larges interstitiels $\searrow$ et formation de nouveaux espaces interstitiels<br>⇒ <b>coalescence favorisée des microgouttelettes et films localisés, condensation capillaire plus tôt</b>   |

Ainsi, **l'étude de sensibilité des paramètres du modèle DW vis-à-vis des propriétés physico-chimiques des suies d'incendie confirme, de nouveau, que la composition joue un rôle prépondérant.** Les sites très énergétiques, évalués par les paramètres  $K_L$  et  $a_0$ , présents à la surface des suies, sembleraient **favoriser la formation d'amas** suivie rapidement par un autre régime, consistant en la **transition entre l'adsorption et la condensation.** L'adsorption ne consisterait pas uniquement en une **formation d'amas**, mais serait également suivie par la formation **d'un film d'eau dans le cas d'une concentration importante en sites primaires d'adsorption, comme pour les suies TBP/TPH** (Figure C.3-8.ii) **ou bien d'une formation** de microgouttelettes localisées (Figure C.3-8.iii), dans le cas de concentration faible des sites observés pour les valeurs faibles du paramètre  $a_{mL}$ .

#### *C.3.2.5 Proposition d'un mécanisme de sorption de l'eau*

A la suite de cette analyse des paramètres du modèle de DW, il a été possible de distinguer trois mécanismes différents, selon le type de suies (TBP/TPH, suies « sèches » BAG SATURNE et FES, **suies d'incendie produites dans une atmosphère viciée**). **Il s'agit d'une proposition et d'une interprétation d'un point de vu phénoménologique de la sorption de l'eau ayant lieu pour ces trois catégories de suies, ceci dans le cas des suies sous forme de poudre et sous forme de pastille.**

**Dans le cas des suies d'incendie « sèches » (BAG SATURNE, FES), le mécanisme proposé est la formation d'amas de faible taille sur des sites faiblement énergétiques mais concentrés, conduisant aux humidités importantes à la coalescence des amas, suivie de la formation d'un film d'eau puis de la condensation capillaire dans les espaces interstitiels entre les particules primaires de suies** (Figure C.3-8.i, à gauche). **L'effet de compactage a déjà été discuté au début de la présente partie C, l'adsorption pour les poudres étant plus importante que pour les pastilles. Le mécanisme d'adsorption pour ce type de suies compactée se fait selon le même mécanisme de formation d'amas, avec toutefois une adsorption moindre due à l'accès limité dans les espaces interstitiels, retardant ainsi la condensation capillaire** (Figure C.3-8.i, à droite).

Dans le cas des suies TBP/TPH, dont les sites sont énergétiques et très concentrés, la formation **d'amas est favorisée. Les sites très concentrés conduiraient à une coalescence rapide des amas donnant lieu à la formation d'un film d'eau. Le compactage de ces suies, favorisant la condensation capillaire, conduirait à une concentration plus élevée en sites primaires d'adsorption dans le volume interstitiel et ainsi une condensation capillaire à des humidités plus faibles, précédée par la formation d'un film** (Figure C.3-8.ii).

**Enfin, concernant les suies d'incendie, l'interprétation est plus délicate, dans la mesure où le paramètre  $K_L$  augmente et où la concentration des sites primaires est, d'après les données du modèle de DW, très faible. Le mécanisme retenu pour ce type de suies serait une formation importante d'amas de grande taille au niveau des sites très énergétiques et peu concentrés. Du fait de la faible concentration de ces sites, ces amas ont le temps de « grossir » sans pour autant coalescer pour former un film d'eau, comme dans le cas des suies TBP/TPH. La formation d'amas conduirait dans ce cas davantage à la formation de microgouttelettes, donnant alors lieu à des films d'eau localisés et enfin au remplissage des espaces interstitiels disponibles pour la condensation capillaire** (Figure C.3-8.iii).

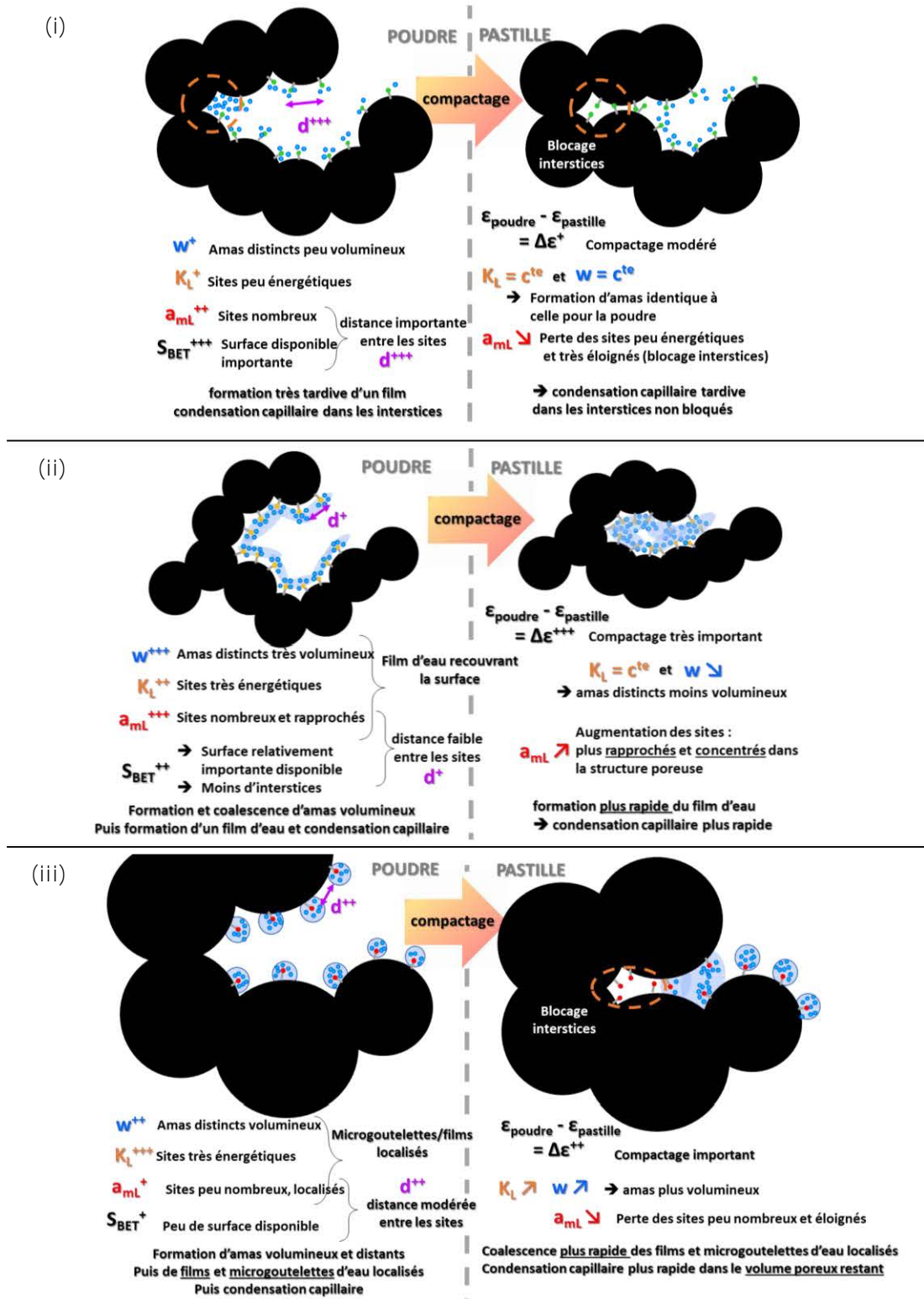


Figure C.3-8 : Proposition du mécanisme de sorption de l'eau sur les suies d'incendie « sèches » de type BAG SATURNE et FES (i), les suies TBP/TPH hydrophiles produites à échelle analytique (ii), les suies d'incendie à la composition complexe de type CFS, CORE et CSS 1.8 (iii) (les indices +, ++ et +++ correspondent respectivement à des valeurs faibles, modérées et élevées)

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE L'ETUDE

### ❖ Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif de comprendre, dans le cas d'un incendie dans une INB, l'influence de l'humidité, issue du foyer de combustion, sur la teneur en eau du dépôt de suies, formé à la surface des filtres THE et de porosité supérieure à 95%. Plus particulièrement, l'étude consistait à caractériser les phénomènes précédant la condensation capillaire, cette dernière conduisant à la présence d'eau sous forme de liquide au sein du gâteau de suies. Ainsi, l'objectif principal portait sur l'identification des paramètres physico-chimiques des suies ayant une influence de premier ordre sur les phénomènes de sorption d'eau.

Des suies « analytiques » ont été produites à petite échelle dans l'installation PARIS spécialement conçue et calibrée pour cette étude à partir de combustibles isolés de PMMA, heptane, d'huile hydraulique DTE Medium et d'un mélange TBP/TPH (solvants de retraitement de déchets nucléaires) ; leurs propriétés en phase aérosol ont ainsi été analysées en ligne. De la même manière, d'autres suies analytiques ont été produites et analysées en ligne à partir de feux de PMMA et d'heptane à échelle pilote dans l'installation CADUCEE. Les analyses in situ des aérosols de combustion, ainsi que la détermination ex-situ des propriétés physico-chimiques des suies analytiques, ont montré que le comportement du feu et les propriétés des suies variaient selon la nature du combustible, le type de combustion et la teneur en dioxygène du gaz comburant. Une diminution de différentes grandeurs déterminées au cours de ces analyses est observée avec la diminution de la teneur en dioxygène du gaz comburant ; à savoir la masse de suies produites par unité de masse de combustible, la masse équivalente et le diamètre médian de mobilité électrique des agrégats de suies ainsi que le diamètre des particules primaires des suies. Par ailleurs, une augmentation d'autres propriétés est observée avec cet effet de viciation, ces propriétés étant la surface spécifique des suies, les teneurs en oxygène et hydrogène et le ratio CO/CT permettant de quantifier la proportion en carbone organique de ces suies.

D'une part, cette première approche de production et de caractérisation des suies « analytiques » a permis de mettre en évidence un effet de viciation sur les propriétés des suies, qui reste néanmoins relativement limité, conduisant à des gammes restreintes des propriétés physicochimiques des suies analytiques. Une exception a néanmoins été constatée pour les suies du mélange TBP/TPH, qui se distinguent des autres suies (PMMA, heptane et huile DTE Medium) par leur structure et leur composition plus complexes. Le passage d'une échelle analytique à une échelle pilote n'a pas révélé de variation significative au niveau des différentes propriétés des suies.

D'autre part, cette étape de production de suies a permis de proposer différentes corrélations entre les conditions d'incendie et les propriétés physico-chimiques des suies. Ainsi, la surface spécifique des suies augmente, comme dans le cas d'autres agrégats de nanoparticules carbonées non poreuses, avec la diminution du diamètre de ces nanoparticules et une première corrélation a pu ainsi être proposée. Par ailleurs, le diamètre des particules primaires des suies augmente avec le débit massique de suies ; cette évolution a permis de confirmer une corrélation déjà proposée dans la littérature. Enfin, une relation a également pu être proposée entre la masse moyenne des agrégats et le débit de combustion.



Des suies dites « d'incendie » ont été produites à grande échelle dans les installations sous ventilée DIVA et sur ventilée SATURNE, à partir d'éléments complexes représentatifs des matériaux retrouvés dans les INB, tels qu'une boîte à gant composée essentiellement de parois de PMMA et PC, des câbles électriques avec des gaines composées de PVC ou bien de polymères non halogénés, ainsi que de l'huile hydraulique. De la même manière que pour les suies analytiques, les propriétés physicochimiques de ces suies (diamètre des particules primaires, composition chimique et élémentaire, masse volumique, surface spécifique, ratio CO/CT) ont été déterminées. Ces analyses ont montré que les suies produites dans l'atmosphère viciée et confinée de l'installation DIVA avaient une faible surface spécifique associée à une composition complexe incluant des teneurs importantes en oxygène, hydrogène, ainsi qu'une présence de chlore pour les suies de câbles électriques constituées d'une gaine en PVC. Les suies produites dans l'atmosphère sur-ventilée de SATURNE ont des propriétés s'approchant davantage de celles observées pour les suies analytiques PMMA. Par ailleurs, ces analyses ont mis en évidence que les propriétés des suies issues de feux de PMMA et d'huile hydraulique changeaient de manière significative lorsque l'on passe d'une échelle analytique à une grande échelle dans une atmosphère viciée : la surface spécifique diminue tandis que les teneurs en éléments autres que le carbone élémentaire (oxygène, hydrogène) augmentent. Dans le cas d'une production à grande échelle, lorsque l'on passe d'une atmosphère sur-ventilée (SATURNE) à une atmosphère confinée (DIVA), on observe la même évolution : la surface spécifique diminue et les teneurs en oxygène et autres éléments augmentent. Ce dernier point confirme l'effet de viciation observé pour les suies analytiques, avec une évolution plus marquée des propriétés physicochimiques, cela étant dû à un temps de résidence très élevé pour une production de suies à grande échelle dans une atmosphère confinée. Par conséquent, une atmosphère viciée, associée à un temps de résidence élevé et une nature plus complexe du combustible conduisent à des suies avec des surfaces spécifiques plus faibles et une présence significativement plus importante d'éléments et fonctions chimiques complexes.

Dans une seconde étape, des mesures de sorption d'eau ont été effectuées pour toutes ces suies, et ce pour des échantillons sous forme de poudres non tassées et sous forme de pastilles. Les masses volumiques de la matière constituant les nanoparticules primaires de ces suies ayant été déterminées, les résultats de sorption ont été systématiquement associés à la porosité des échantillons, cette dernière étant comprise dans les gammes de 80%-95% et 20%-60% pour les poudres et les pastilles respectivement. Les données de sorption ont permis de mettre en évidence deux premières classes de suies, selon qu'elles soient hydrophobes ; caractérisées par une isotherme de type V ou qu'elles soient hydrophiles ; caractérisées par une isotherme de type II.

Toutes les suies analytiques, hormis les suies de TBP/TPH, peuvent être qualifiées d'hydrophobes. Pour ces suies, les différences observées en termes de propriétés physicochimiques montrent que les suies produites à des teneurs en dioxygène du gaz comburant inférieures à 21% ont des prises de masse en eau supérieures à celles produites à 21% en dioxygène. Par ailleurs, cette prise de masse en eau est légèrement supérieure pour les échantillons sous forme de poudre. Cependant l'écart maximal de la prise de masse en eau entre les poudres et les pastilles est inférieur à 1%. La prise de masse maximale en eau (à 90 % d'humidité relative) de ces échantillons, étudiés sous forme de pastilles ou de poudres, est comprise dans une gamme allant de 3% à 4%. Ce dernier point a conduit à une représentation de toutes les isothermes obtenues par une isotherme « enveloppe » reproduisant de manière satisfaisante la prise de masse en eau en fonction de l'humidité de ces suies dites « analytiques », par l'application de la deuxième version du modèle de Dubinin-Serpinski. Ce modèle s'est avéré pertinent dans le cas d'adsorbants carbonés non poreux et hydrophobes généralement caractérisés par l'isotherme de type V, ce qui était le cas dans la présente étude pour les suies

analytiques. L'analyse des paramètres de ce modèle a permis également de mettre en évidence l'influence de la teneur en oxygène sur la concentration en sites primaires d'adsorption. Ainsi, le mécanisme de sorption d'eau retenu pour les suies analytiques correspond à une formation d'amas de molécules d'eau au niveau de sites hydrophiles, principalement composés de fonctions oxygénées, sur une surface majoritairement hydrophobe composée de carbone élémentaire.

Concernant les suies d'incendie produites à grande échelle, elles font partie de la classe des suies dites hydrophiles, hormis les suies BAG SATURNE qui sont hydrophobes. Par ailleurs, les suies TBP/TPH, produites à échelle analytique sont, comme dans le cas des suies d'incendie, hydrophiles. Les isothermes de ces suies ont été représentées de manière satisfaisante par le modèle de D'Arcy et Watt, adapté pour les adsorbants carbonés non poreux et hydrophiles. L'analyse des paramètres de ce modèle n'a pas permis d'identifier de manière claire une tendance d'évolution de ces paramètres en fonction des propriétés physicochimiques. Les suies « d'incendie » ne peuvent pas être représentées de manière globale par une isotherme caractéristique, contrairement au cas des suies analytiques. Cela est dû aux propriétés physicochimiques très différentes entre ces suies donnant lieu à des isothermes de sorption très dispersées. Malgré l'absence de modèle empirique unique, il est néanmoins possible de classer les suies selon leur nature et l'atmosphère dans laquelle elles ont été produites, et ainsi de mettre en évidence les propriétés physicochimiques ayant le plus d'impact sur la sorption de l'eau.

Ainsi, l'analyse des paramètres du modèle de D'Arcy et Watt a permis de comprendre davantage la phénoménologie et de proposer trois mécanismes de sorption différents selon la présence plus ou moins importantes de différents éléments (oxygène, chlore, phosphore, brome) et selon la surface spécifique des échantillons.

Le premier mécanisme identifié est valable pour les suies d'incendie dites « sèches », dont la surface spécifique est comprise entre 30 et 40  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et qui sont essentiellement composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Leur teneur massique en oxygène allant de 13% à 20%, sont supérieures à celles des suies analytiques, comprises entre 6% et 10%. Ce premier mécanisme consiste principalement en une formation d'amas de molécules d'eau au niveau de sites oxygénés peu énergétiques, comme dans le cas des suies analytiques. La concentration en sites primaires étant plus importante, ces amas vont coalescer pour aboutir, aux humidités élevées, à la formation d'un film et à une condensation capillaire partielle dans les espaces interstitiels.

Le deuxième mécanisme d'adsorption identifié est valable pour les suies d'incendie produites dans une atmosphère viciée. Elles présentent des teneurs en oxygène importantes allant de 25% à 80% ainsi que des teneurs en chlore et en brome de 13% et 0,6% respectivement. Par ailleurs, leurs surfaces spécifiques sont faibles et comprises entre 1 et 10  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Pour ce type de suies, l'adsorption de l'eau s'effectue principalement sur les sites très énergétiques selon une formation d'amas de molécules d'eau, dont la taille va augmenter, conduisant rapidement à la formation probable de microgouttelettes. Ces dernières vont par la suite coalescer pour former des films d'eau localisés et remplir par condensation capillaire l'ensemble de la matrice macroporeuse.

Enfin, le troisième mécanisme identifié est valable pour les suies de TBP/TPH, dont la surface spécifique intermédiaire s'élève à 15  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces suies présentent une teneur élevée en oxygène s'élevant à 30% ainsi qu'une teneur de 4% à 6% en phosphore. Ce troisième mécanisme consiste, de nouveau en une formation d'amas de molécules d'eau sur les sites énergétiques et très concentrés. Cependant, contrairement aux suies d'incendie « sèches », les amas formés restent petits et coalescent très rapidement pour conduire à la formation d'un film d'eau recouvrant l'ensemble de la surface disponible, aboutissant pour les humidités élevées à la condensation capillaire dans les espaces interstitiels.

Par ailleurs, un effet de compactage des échantillons de suies d'incendie (« sèches » et celles produites dans une atmosphère confinée) et des suies TBP/TPH a été constaté. Les suies « sèches » adsorbent moins d'eau lorsqu'elles sont tassées, cela étant dû à un accès limité vers les sites d'adsorption localisés dans les espaces interstitiels, réduisant la condensation capillaire partielle pouvant s'effectuer aux humidités élevées. L'adsorption de l'eau s'avère plus élevée pour les échantillons tassés des suies d'incendie produites dans une atmosphère viciée et les suies TBP/TPH, pour lesquelles la teneur en oxygène est élevée, la présence d'halogène a été identifiée et la surface spécifique est significativement plus faible (entre  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ce résultat s'explique par une condensation capillaire plus marquée ; d'une part le compactage implique un rapprochement des sites primaires d'adsorption conduisant à une coalescence plus rapide des amas ou microgouttelettes d'eau, d'autre part le compactage modifie la structure de la matrice carbonée, augmentant le nombre de point de contact entre les particules carbonées et formant d'éventuels nouveaux espaces interstitiels étroits accélérant le remplissage par le/les film(s) d'eau.

L'ensemble des données de sorption obtenues dans la présente étude, a finalement permis de montrer que la teneur en oxygène des suies constitue un paramètre prépondérant sur la sorption de l'eau et notamment aux humidités faibles, où l'adsorption est régie principalement par la composition de surface des suies. Une corrélation a été proposée, mettant en évidence une augmentation linéaire du nombre de couches d'eau formées à la surface des suies, à une humidité relative de 30%, avec la teneur surfacique en oxygène. Cette corrélation est valable pour une gamme allant de 0% à 1% de cette teneur en oxygène (adimensionnée de la surface spécifique). Les suies analytiques (hormis les suies TBP/TPH) et les suies « sèches » d'incendie, dont les teneurs en oxygène restent faibles, suivent de manière satisfaisante cette corrélation. Cette corrélation n'est en revanche plus respectée pour les suies « d'incendie » produites dans une atmosphère confinée et viciée ainsi que les suies du mélange TBP/TPH, dont la composition chimique et élémentaire est complexe. Il apparaît ainsi qu'au-delà d'une teneur limite en oxygène, l'adsorption de l'eau n'est pas uniquement régie par la présence d'oxygène, au niveau duquel des amas de molécules d'eau se forment, mais est également conditionnée par la surface disponible et la présence importante d'autres éléments (halogènes) à leur surface.

## ❖ Perspectives de l'étude

La présente étude s'inscrit dans la démarche, à plus long terme, d'améliorer les modèles développés dans la communauté scientifique afin de prédire le colmatage des filtres THE par les aérosols de combustion, ceci au cours d'un incendie et en présence d'humidité. Dans ce contexte, il a été montré que le phénomène de sorption était prédominant dans le cas des suies d'incendie issues de matériaux complexes, conduisant systématiquement à la condensation capillaire. Il conviendrait donc de prendre en compte ce phénomène dans les modèles de colmatage, via un modèle exprimant la prise de masse en eau en fonction de l'humidité.

Un modèle unique de sorption ne peut pas encore être proposé dans le cas, pleinement réaliste, d'un gâteau de suies formés à la surface de filtre THE lors d'un incendie. En effet, les données de sorption d'eau obtenues dans la présente étude pour différentes suies réalistes, aux propriétés très variables et issues d'essais de feux distincts à grande échelle, révèlent déjà des différences notables. Les gammes identifiées dans la présente étude selon le type de suies permettent néanmoins de donner des ordres de grandeurs de prises de masse en eau selon le type de suies. Les suies « sèches » d'incendie, dont les surfaces sont comprises entre 30 et  $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , atteignent des prises de masse en eau allant de 5% à 20%. Le deuxième type de suies rencontré correspond aux suies d'incendie

hydrophiles, produites majoritairement dans une atmosphère viciée et confinée avec un temps de résidence important, ceci à partir **d'éléments complexes représentatifs d'une INB**. Ces dernières possèdent des surfaces spécifiques plus faibles allant de  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et leurs prises de masse en eau sont beaucoup plus élevées et comprises entre 40% et 60% pour une humidité de 90%.

**Dans le cas réaliste d'un incendie, qui a lieu dans une plage de temps assez courte, la température et l'humidité sont variables et sont amenées à augmenter au voisinage des filtres THE**, notamment de ceux correspondant au premier niveau de filtration et à proximité du foyer de combustion. Les données de sorption de la présente étude ont été obtenues pour une température fixée à  $25^\circ\text{C}$  et des paliers d'humidité suffisamment longs afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. **Afin de s'approcher davantage des conditions réelles d'un colmatage en conditions humide pendant un incendie**, il convient donc de prendre en compte ces différents aspects, non traités dans la présente étude, que sont les fluctuations et plus couramment une augmentation de l'humidité et de la température. **Ainsi, des mesures de sorption d'eau avec les mêmes types de suies étudiées dans les présents travaux de thèse, ceci à des températures supérieures à  $25^\circ\text{C}$  allant jusque  $80^\circ\text{C}$ , permettrait de comprendre davantage l'effet de la température sur la sorption de l'eau sur des suies réelles d'incendie**. Ces mesures apporteraient également des informations sur la nature des interactions entre la surface des suies et les molécules d'eau, en particulier sur la nature chimique ou physique de l'adsorption, favorisée respectivement par des températures élevées et faibles. De plus, l'étude de l'effet de la température combinée à l'analyse de courbes de percée pour ces suies réelles d'incendie, permettrait de comprendre davantage la dynamique (ou cinétique) d'adsorption, et ainsi de mieux prévoir la prise de masse en eau d'un gâteau de suies soumis à des amplitudes élevées de variation d'humidité, en accord avec les fluctuations généralement importantes caractéristiques d'un incendie.

Ainsi, l'ensemble des perspectives d'amélioration proposées précédemment, permettrait de mieux comprendre le phénomène de sorption de l'eau sur des suies réelles d'incendie dans des conditions similaires à celles rencontrées en situation de colmatage des filtres THE. Ces mesures de sorption dans des conditions de températures particulières et la détermination de courbes de percées à des humidités variables, pourraient être confrontées aux résultats d'essais de colmatage, eux aussi sous humidité et température contrôlées, de filtres THE plans et plissés réalistes. Par la suite, si ces essais de colmatage venaient à conforter les tendances observées au cours des mesures de sorption et de courbes de percée, un modèle empirique plus abouti pourrait alors être établi et appliqué au cas réel du colmatage de filtre THE. Ces essais de colmatage sont d'ores et déjà possibles avec l'installation CATFISH de l'IRSN, en appliquant les mêmes conditions de température et d'humidité et en utilisant les suies caractérisées dans la présente étude et dispersées à l'aide d'un dispositif aéraulique spécifique.

Par ailleurs, toujours dans le cas réel d'un incendie dans une INB, le gâteau de suies correspond à un mélange de suies, issues de la combustion de différents matériaux et dont les proportions sont variables. La connaissance plus fine des facteurs d'émission massique de suies des différents matériaux au cours de la combustion permettrait de déterminer plus précisément les proportions massiques de ces différentes suies composant le gâteau à la surface des filtres. Une meilleure connaissance de la composition du gâteau de suies permettrait ainsi de donner des gammes plus précises des prises de masse en eau, en prenant en compte les gammes identifiées dans la présente étude selon le type de suies. De plus, une meilleure maîtrise de la porosité permettrait de comprendre la transition entre le phénomène d'adsorption et le phénomène de condensation capillaire, qui comme cela a été décrit, est différente selon les propriétés de la matrice carbonée.

Enfin, la teneur en eau et la présence d'un condensat regroupant l'ensemble des vapeurs condensées dans le gâteau de suies ne peut à elle seule expliquer la perte de charge d'un gâteau de suies à la surface d'un filtre THE. La prise en compte de la restructuration du gâteau est essentielle. Ces deux phénomènes, condensation capillaire et restructuration, changent en effet le comportement via la perte de charge du filtre THE colmaté. Ce dernier point a déjà été souligné dans d'autres travaux, qui ont mis en évidence l'influence de la porosité via les points de contact entre les nanoparticules primaires d'un dépôt nanostructuré sur les phénomènes d'adsorption et condensation capillaire.

Dans un second temps, et en vue du développement d'un modèle prédictif de sorption, des perspectives à plus long terme peuvent également être suggérées. La présente étude s'est focalisée sur des suies non modifiées et pour certaines, pleinement représentatives d'une situation réelle d'incendie, dont les structures et compositions sont très variables. La dispersion importante des isothermes d'eau obtenues dans la présente étude a permis de mettre en évidence la complexité du phénomène de sorption sur ces suies. Les résultats de sorption d'eau ont révélé des effets couplés de différents paramètres, telles que la composition via l'oxygène ou d'autres éléments comme les halogènes (chlore et phosphore) et la porosité via les différents espaces interstitiels composant en grande partie la matrice carbonée poreuse des gâteaux de suies à la surface des filtres THE. Ainsi, afin d'obtenir un modèle plus prédictif et de comprendre d'un point de vue théorique les mécanismes de sorption mis en jeu, il conviendrait de séparer les effets des différents paramètres physico-chimiques des suies. Ainsi, des mesures de sorption d'eau sur des d'échantillons reposant sur les suies « analytiques » de la présente étude, sur lesquels des traitements spécifiques auront été effectués, permettrait de mettre en évidence, de manière séparée, l'influence prépondérante de certains éléments et fonctions chimiques. Une oxydation ou une réduction modérée permettrait ainsi de modifier la composition des suies, sans modifier leur structure morphologique, porosité et surface spécifique. Ces traitements oxydant ou réducteur seraient ainsi utiles dans un premier temps afin de maîtriser la teneur en oxygène ou autres éléments de type halogènes à la surface des suies « analytiques ». Une analyse plus fine de la composition de ces suies, via différentes techniques complémentaires, comme la désorption programmée en température (TPD) ou la désorption combinée à des analyses IR ou de spectrométrie de masse, permettraient de donner des informations fondamentales sur la nature et la densité des différentes fonctions chimiques présentes à la surface des suies ainsi modifiées. A la suite de ces analyses, il serait alors possible d'évaluer indépendamment l'impact des différents éléments présents à la surface des suies sur la sorption de l'eau. Par ailleurs, des traitements thermiques sous vide ou sous atmosphère inerte, permettraient de « nettoyer » progressivement la surface des suies. Ainsi, des analyses texturales (surface spécifique, taille des particules primaires, taux de recouvrement) des suies traitées thermiquement, combinées à des analyses élémentaires (CHONS) et des mesures de sorption d'eau, permettraient d'évaluer plus précisément l'influence de la structure des agrégats de suies « analytiques » sur la sorption de l'eau. Cette procédure pourrait également être appliquée à des suies dites « d'incendie », dont la surface spécifique est faible, justifiée dans la présente étude par une composition complexe, un taux CO/CT élevé ainsi que la présence d'une « gangue » organique à leur surface (observée sur les clichés MET).

Au-delà de mesures de sorption sur des suies modifiées par traitement oxydant (ou réducteur) ainsi que thermiquement, il serait également intéressant d'évaluer de manière plus précise la distribution en porosité des échantillons de suies sous forme de poudre non tassée et sous forme de pastilles dont le compactage est maîtrisé. En effet, la détermination de la distribution en taille de pores selon les techniques conventionnelles (pycnométrie au mercure, BJH à partir des isothermes de

sorption d'azote et dioxyde de carbone) permettrait de confirmer la présence d'espaces interstitiels susceptibles d'avoir une action similaire à celle des micropores et mésopores. En effet, comme dans le cas des charbons activés, un mécanisme de remplissage de pores n'est pas exclu dans le cas de la matrice carbonée formée par le dépôt d'agrégats de nanoparticules primaires. Cette caractérisation texturale, combinée à des mesures de sorption, permettrait de comprendre la transition entre le phénomène d'adsorption et le phénomène de condensation capillaire, qui comme cela a été décrit, est différente selon les propriétés de la matrice carbonée.

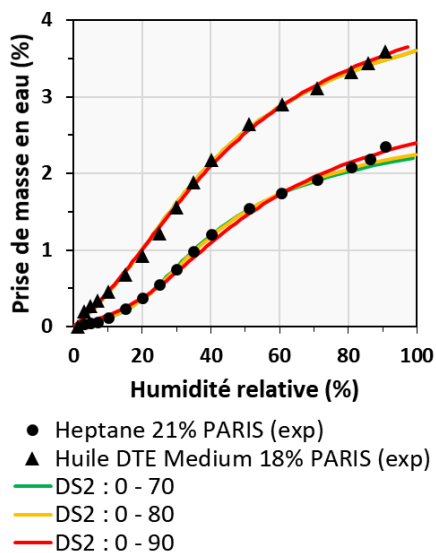
Il est également important de souligner que différentes vapeurs, autres que la vapeur d'eau, sont produites au cours de l'incendie et peuvent également interagir avec le gâteau de suies. Ainsi, des études de co-adsorption, c'est-à-dire de l'adsorption de la vapeur d'eau combinée à celle de vapeurs acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique) et/ou organiques permettrait de comprendre davantage l'impact des différentes vapeurs sur le gâteau de suies, à l'origine de la présence d'un condensat dans ce gâteau.

En conclusion, les différentes perspectives proposées précédemment permettraient ainsi d'accéder à un niveau supérieur de compréhension des phénomènes de sorption de l'eau sur les suies et ainsi de confirmer ou bien réévaluer la proposition faite dans la présente étude concernant les différents mécanismes de sorption possibles pour les suies d'incendie. L'étude des phénomènes de sorption sur les suies a été menée dans le contexte de la sûreté des installations nucléaires, mais les résultats obtenus et les interprétations proposées dans la présente étude font partie des rares travaux sur la sorption effectués sur des suies pleinement réalistes d'un incendie. En effet, les études sur la sorption de l'eau ont été majoritairement effectuées dans le cas de charbons activés, employés dans diverses applications de purification de gaz (production à échelle industrielle de gaz purs, masques à gaz). Pour ces applications spécifiques, l'eau constitue un des principaux polluants et inhibiteurs de l'adsorption sélective, pour laquelle un charbon activé est utilisé. Ainsi, les résultats de la présente étude ainsi que d'autres futurs résultats obtenus selon des mesures spécifiques de sorption d'eau (températures, co-adsorption), pourraient apporter des données utiles à la compréhension de la cinétique d'adsorption de l'eau sur certains charbons activés.

## ANNEXES DE LA PARTIE C

### Annexe C.1. Modèles de Dubinin-Serpinski appliqués à deux échantillons de suies différents

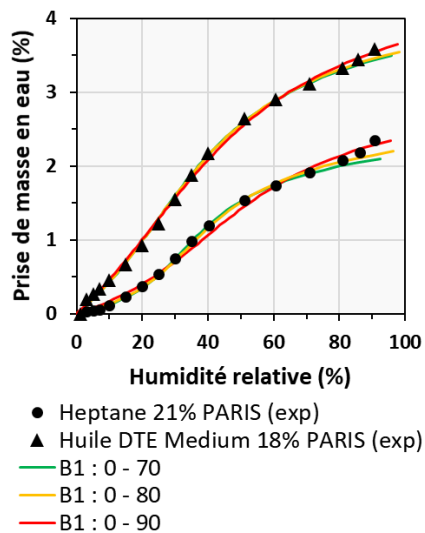
#### ❖ DS2



$$a = c(a_0 + a)h(1 - ka)$$

|                            | Gamme d'humidité (%) | R <sup>2</sup> | c    | a <sub>0</sub> | k    |
|----------------------------|----------------------|----------------|------|----------------|------|
| Heptane 21% PARIS          | 0 - 70               | 1.000          | 3.53 | 0.21           | 0.34 |
|                            | 0 - 80               | 0.999          | 3.35 | 0.24           | 0.32 |
|                            | 0 - 90               | 0.992          | 2.55 | 0.45           | 0.28 |
| Huile DTE Medium 18% PARIS | 0 - 70               | 0.997          | 2.73 | 1.31           | 0.20 |
|                            | 0 - 80               | 0.998          | 2.78 | 1.28           | 0.20 |
|                            | 0 - 90               | 0.998          | 2.30 | 1.71           | 0.19 |

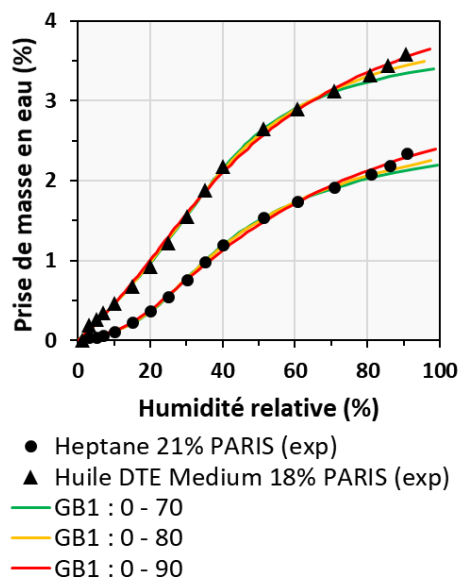
#### ❖ B1



$$a = c(a_0 + a)h(1 - ka^2)$$

|                            | Gamme d'humidité (%) | R <sup>2</sup> | c    | a <sub>0</sub> | k    |
|----------------------------|----------------------|----------------|------|----------------|------|
| Heptane 21% PARIS          | 0 - 70               | 0.999          | 2.31 | 0.42           | 0.14 |
|                            | 0 - 80               | 0.998          | 2.08 | 0.52           | 0.12 |
|                            | 0 - 90               | 0.992          | 1.37 | 1.09           | 0.09 |
| Huile DTE Medium 18% PARIS | 0 - 70               | 0.998          | 1.48 | 2.52           | 0.05 |
|                            | 0 - 80               | 0.998          | 1.40 | 2.70           | 0.05 |
|                            | 0 - 90               | 0.998          | 0.98 | 4.36           | 0.04 |

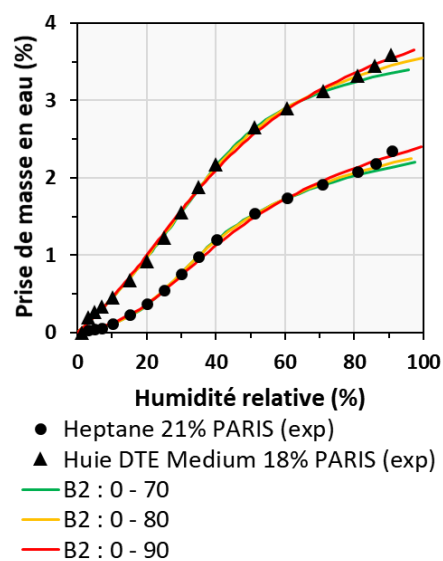
## ❖ GB1



$$a = c(a_0 + a)h(1 - ka^n)$$

|                            | Gamme d'humidité (%) | R <sup>2</sup> | c     | a <sub>0</sub> | k    | n    |
|----------------------------|----------------------|----------------|-------|----------------|------|------|
| Heptane 21% PARIS          | 0 - 70               | 0.999          | 3.31  | 0.24           | 0.31 | 1.09 |
|                            | 0 - 80               | 0.999          | 4.13  | 0.19           | 0.42 | 0.74 |
|                            | 0 - 90               | 0.996          | 19.77 | 0.09           | 0.87 | 0.10 |
| Huile DTE Medium 18% PARIS | 0 - 70               | 0.999          | 0.66  | 6.35           | 0.00 | 4.93 |
|                            | 0 - 80               | 0.999          | 0.90  | 4.56           | 0.01 | 3.01 |
|                            | 0 - 90               | 0.998          | 2.77  | 1.42           | 0.25 | 0.84 |

## ❖ B2



$$a = c(a_0 + a)h(1 - \exp[-k^2(a - a_c)^2])$$

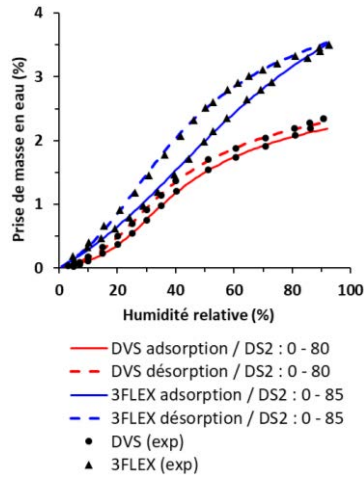
|                            | Gamme d'humidité (%) | R <sup>2</sup> | c     | a <sub>0</sub> | k    | a <sub>c</sub> |
|----------------------------|----------------------|----------------|-------|----------------|------|----------------|
| Heptane 21% PARIS          | 0 - 70               | 0.999          | 3.80  | 0.27           | 0.35 | 3.70           |
|                            | 0 - 80               | 0.999          | 6.16  | 0.23           | 0.22 | 4.08           |
|                            | 0 - 90               | 0.996          | 36.52 | 0.28           | 0.06 | 4.93           |
| Huile DTE Medium 18% PARIS | 0 - 70               | 0.999          | 0.62  | 6.84           | 0.72 | 4.65           |
|                            | 0 - 80               | 0.999          | 0.84  | 4.91           | 0.49 | 5.27           |
|                            | 0 - 90               | 0.998          | 1.79  | 2.50           | 0.23 | 6.40           |



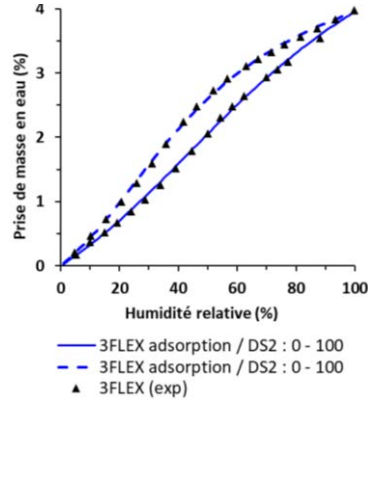
Annexe C.2. Isothermes expérimentales obtenues pour les poudres et les pastilles avec le lissage selon le modèle DS2 pour les suies analytiques et selon le modèle de D'Arcy et Watt

❖ Dubinin Serpinski

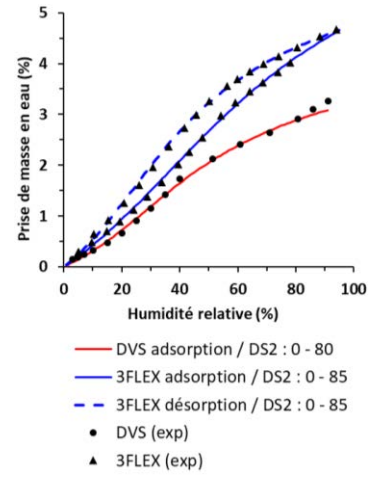
Heptane 21% PARIS



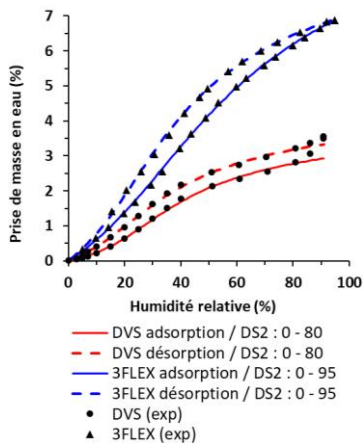
Heptane 19% PARIS



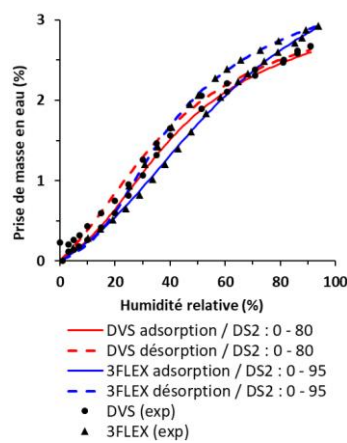
Heptane 17% PARIS



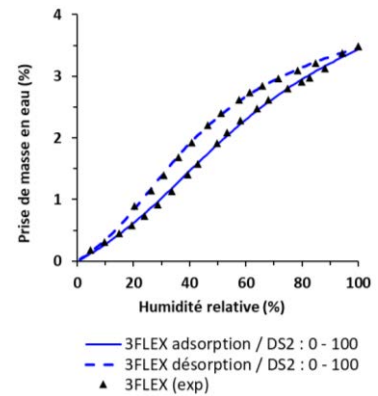
Heptane 15% PARIS



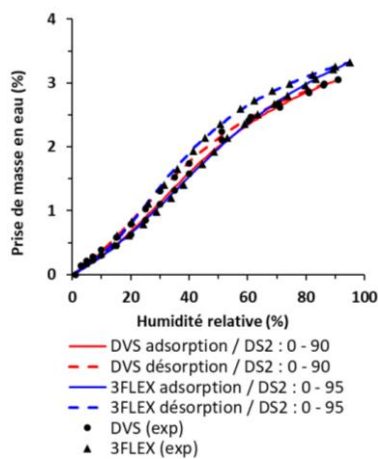
PMMA 21% PARIS



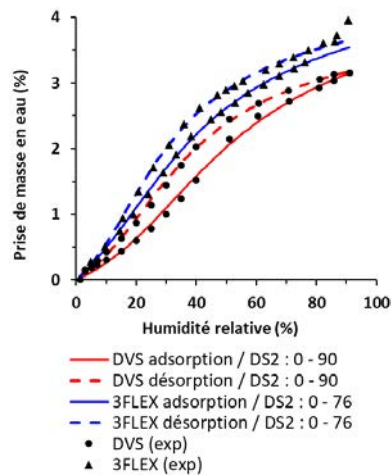
PMMA 19% PARIS



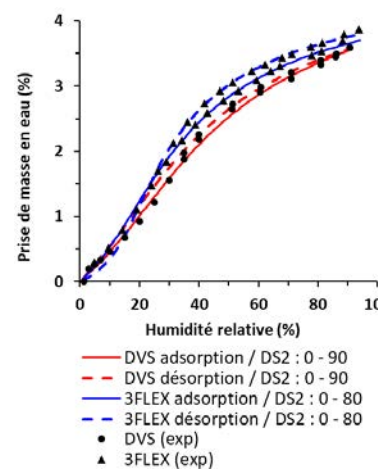
PMMA 18% PARIS



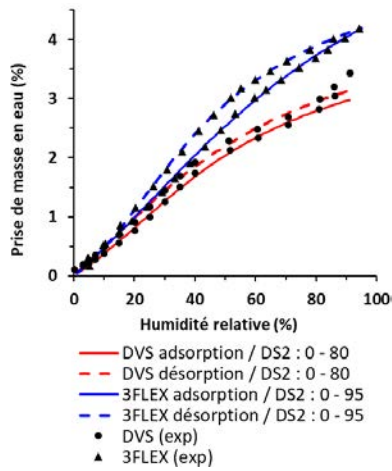
Huile DTE Medium 21% PARIS



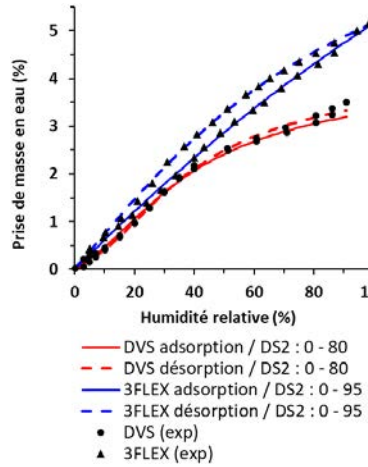
Huile DTE Medium 18% PARIS



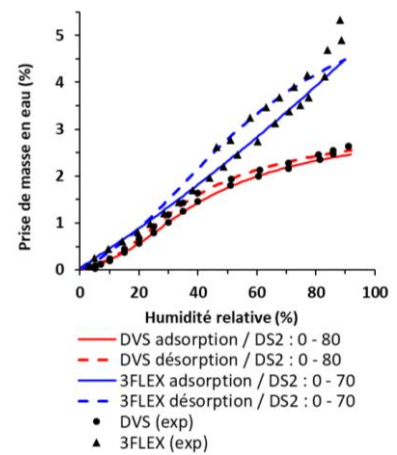
Heptane 21% CADUCEE



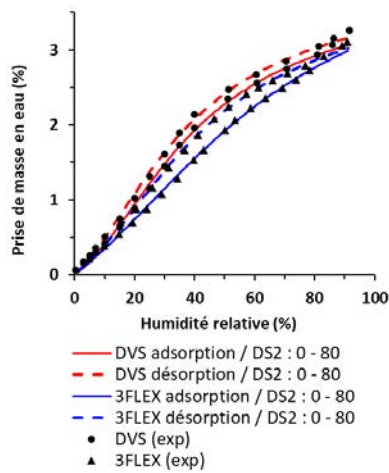
Heptane 15% CADUCEE



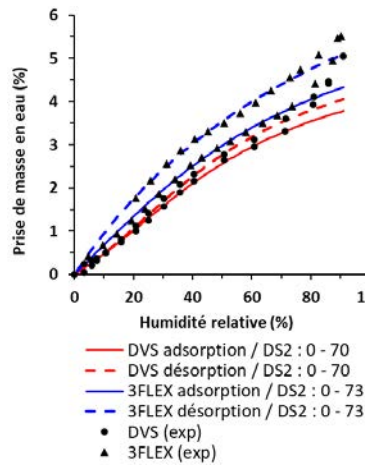
PMMA 21% CADUCEE



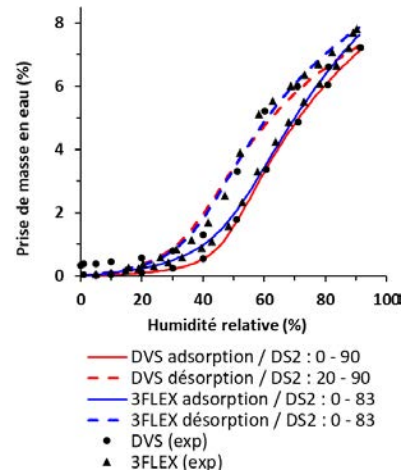
PMMA 18% CADUCEE



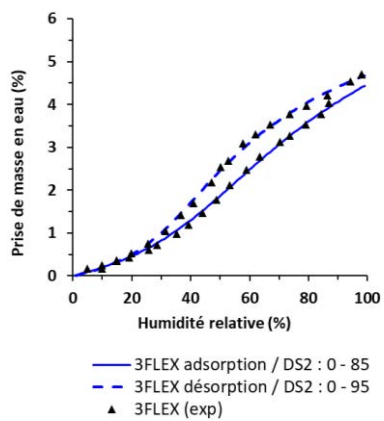
BAG SATURNE



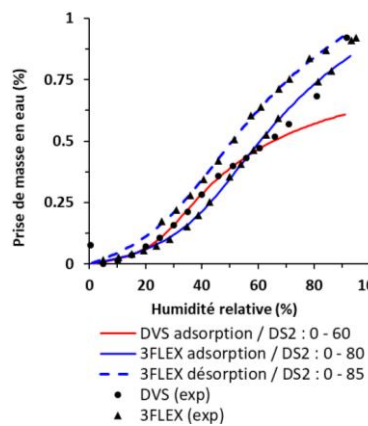
PRINTEX 90



CAST SP1



FLAMMRUSS 101

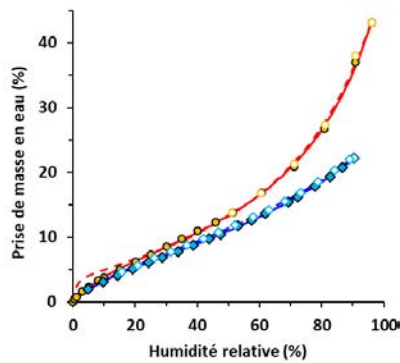


|                                  |       | A = adsorption<br>D = désorption | Gamme<br>d'humidité<br>relative (%) | c     | a <sub>0</sub> | k     | R <sup>2</sup> |
|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------------------------------------|-------|----------------|-------|----------------|
| Heptane 21%<br>PARIS             | DVS   | A                                | 0-80                                | 3.317 | 0.254          | 0.323 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 3.546 | 0.323          | 0.319 | 0.998          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-85                                | 1.542 | 1.688          | 0.149 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 2.867 | 0.936          | 0.198 | 0.999          |
| Heptane 19%<br>PARIS             | 3FLEX | A                                | 0 - 90                              | 1.245 | 2.403          | 0.126 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0 - 90                              | 2.183 | 1.722          | 0.172 | 0.999          |
| Heptane 17%<br>PARIS             | DVS   | A                                | 0-80                                | 2.153 | 1.255          | 0.207 | 0.997          |
|                                  |       | D                                |                                     |       |                |       |                |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-85                                | 1.433 | 2.722          | 0.115 | 0.998          |
|                                  |       | D                                | 0-85                                | 2.433 | 1.872          | 0.149 | 0.999          |
| Heptane 15%<br>PARIS             | DVS   | A                                | 0-80                                | 3.185 | 0.554          | 0.242 | 0.997          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 3.102 | 1.040          | 0.219 | 0.998          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0 - 95                              | 1.884 | 2.807          | 0.088 | 1.000          |
|                                  |       | D                                | 0 - 95                              | 2.879 | 2.156          | 0.105 | 1.000          |
| PMMA 21%<br>PARIS                | DVS   | A                                | 0-80                                | 2.864 | 0.711          | 0.269 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 2.574 | 1.279          | 0.271 | 0.995          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-94                                | 1.797 | 1.153          | 0.197 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-94                                | 3.370 | 0.453          | 0.248 | 0.999          |
| PMMA 19%<br>PARIS                | 3FLEX | A                                | 0-100                               | 1.662 | 1.456          | 0.168 | 0.998          |
|                                  |       | D                                | 0-100                               | 2.624 | 1.073          | 0.205 | 0.999          |
| PMMA 18%<br>PARIS                | DVS   | A                                | 0-90                                | 2.242 | 1.069          | 0.209 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-90                                | 2.273 | 1.392          | 0.219 | 0.999          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-95                                | 1.823 | 1.354          | 0.177 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-95                                | 2.915 | 0.852          | 0.214 | 0.999          |
| Huile DTE<br>Medium 21%<br>PARIS | DVS   | A                                | 0-90                                | 2.276 | 0.962          | 0.200 | 0.996          |
|                                  |       | D                                | 0-90                                | 3.232 | 0.903          | 0.231 | 0.999          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-76                                | 2.593 | 1.632          | 0.200 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-76                                | 3.681 | 1.166          | 0.212 | 0.998          |
| Huile DTE<br>Medium 18%<br>PARIS | DVS   | A                                | 0 - 90                              | 2.297 | 1.709          | 0.191 | 0.998          |
|                                  |       | D                                | 35 - 90                             | 2.305 | 2.102          | 0.196 | 0.999          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 4 - 80                              | 3.339 | 1.246          | 0.206 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 26 - 80                             | 4.820 | 0.435          | 0.211 | 0.999          |
| Heptane 21%<br>CADUCEE           | DVS   | A                                | 0-80                                | 1.876 | 1.805          | 0.213 | 0.998          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 1.407 | 3.330          | 0.198 | 0.997          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-94                                | 1.174 | 3.822          | 0.127 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 5 -94                               | 2.452 | 1.656          | 0.165 | 0.999          |
| Heptane 15%<br>CADUCEE           | DVS   | A                                | 0-80                                | 2.825 | 1.395          | 0.229 | 0.998          |
|                                  |       | D                                | 0-80                                | 3.102 | 1.040          | 0.219 | 0.998          |
|                                  | 3FLEX | A                                | 0-100                               | 0.221 | 28.323         | 0.059 | 0.999          |
|                                  |       | D                                | 0-100                               | 0.823 | 9.099          | 0.109 | 0.999          |
|                                  | DVS   | A                                | 0-80                                | 3.143 | 0.510          | 0.290 | 0.999          |

|                     |       |   |         |       |        |       |       |
|---------------------|-------|---|---------|-------|--------|-------|-------|
| PMMA 21%<br>CADUCEE | 3FLEX | D | 0-80    | 3.695 | 0.444  | 0.294 | 0.997 |
|                     |       | A | 0-70    | 0.313 | 12.910 | 0.021 | 0.999 |
|                     |       | D | 0-70    | 1.972 | 1.662  | 0.131 | 0.989 |
| PMMA 18%<br>CADUCEE | DVS   | A | 0-80    | 2.801 | 1.211  | 0.235 | 0.999 |
|                     |       | D | 0-80    | 2.862 | 1.442  | 0.233 | 0.999 |
|                     | 3FLEX | A | 0-80    | 1.481 | 2.170  | 0.191 | 0.999 |
|                     |       | D | 0-80    | 2.470 | 1.363  | 0.230 | 0.999 |
| BAG<br>SATURNE      | DVS   | A | 0 - 70  | 1.786 | 2.409  | 0.165 | 0.998 |
|                     |       | D | 0 - 70  | 2.020 | 2.111  | 0.159 | 0.997 |
|                     | 3FLEX | A | 0 - 75  | 1.092 | 6.168  | 0.135 | 0.999 |
|                     |       | D | 0 - 75  | 0.112 | 91.040 | 0.094 | 0.994 |
| PRINTEX 90          | DVS   | A | 0- 90   | 2.041 | 0.145  | 0.067 | 1.000 |
|                     |       | D | 20 - 90 | 2.452 | 0.403  | 0.079 | 0.981 |
|                     | 3FLEX | A | 0 -83   | 1.842 | 0.429  | 0.057 | 0.998 |
|                     |       | D | 0 -83   | 2.351 | 0.398  | 0.071 | 0.992 |
| FLAMMRUSS<br>101    | DVS   | A | 0 - 60  | 3.134 | 0.046  | 1.107 | 0.999 |
|                     |       | D |         |       |        |       |       |
|                     | 3FLEX | A | 0 - 80  | 1.978 | 0.096  | 0.604 | 0.999 |
|                     |       | D | 0 - 85  | 2.059 | 0.179  | 0.594 | 0.999 |
| CAST SP1            | DVS   | A |         |       |        |       |       |
|                     |       | D |         |       |        |       |       |
|                     | 3FLEX | A | 0 - 85  | 1.623 | 1.042  | 0.112 | 0.996 |
|                     |       | D | 0 - 95  | 2.359 | 0.636  | 0.133 | 0.998 |

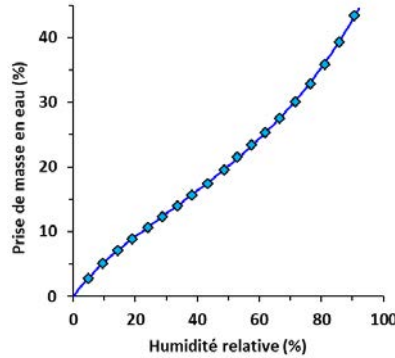
❖ D’Arcy et Watt

TBP/TPH 21% PARIS



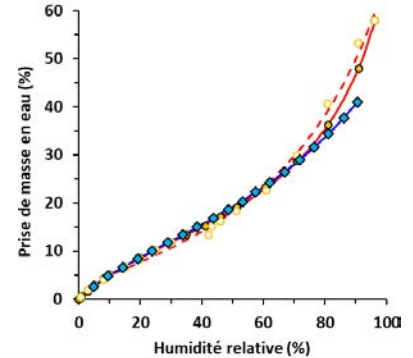
— DVS adsorption / DW : 0 -95  
 - - DVS désorption / DW : 0 -95  
 — 3FLEX adsorption / DW : 0 -90  
 - - 3FLEX désorption / DW : 0 -90  
 ● DVS adsorption (exp)  
 ○ DVS désorption (exp)  
 ◆ 3FLEX adsorption (exp)  
 ◇ 3FLEX désorption (exp)

TBP/TPH 19% PARIS

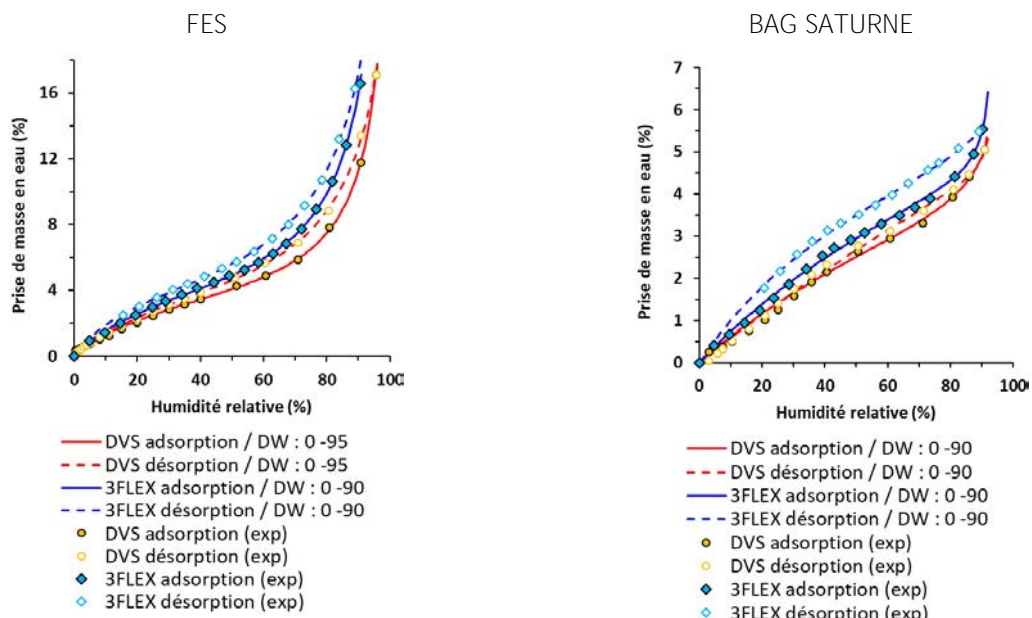
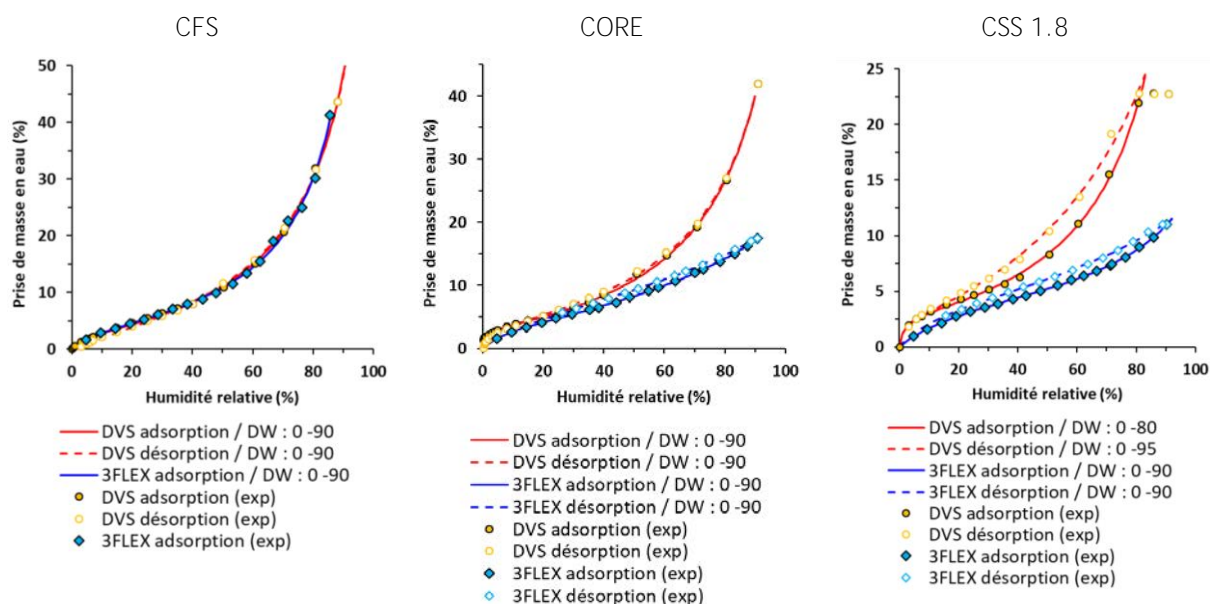


— 3FLEX adsorption / DW : 0 -90  
 ◆ 3FLEX adsorption (exp)

TBP/TPH 17% PARIS



— DVS adsorption / DW : 0 -95  
 - - DVS désorption / DW : 0 -95  
 — 3FLEX adsorption / DW : 0 -90  
 ● DVS adsorption (exp)  
 ○ DVS désorption (exp)  
 ◆ 3FLEX adsorption (exp)



| Echantillon          |       | A = adsorption<br>D = désorption | Gamme<br>d'humidité (%) | $a_{mL}$ | $K_L$ | c     | w     | R <sup>2</sup> |
|----------------------|-------|----------------------------------|-------------------------|----------|-------|-------|-------|----------------|
| TBP/TPH<br>21% PARIS | DVS   | A                                | 0 - 95                  | 8.506    | 0.208 | 0.784 | 1.607 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 95                  | 4.164    | 3.467 | 0.750 | 3.702 | 0.998          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 6.612    | 0.217 | 0.522 | 3.211 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 8.501    | 0.160 | 0.530 | 2.388 | 1.000          |
| TBP/TPH<br>19% PARIS | DVS   | A                                |                         |          |       |       |       |                |
|                      |       | D                                |                         |          |       |       |       |                |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 15.811   | 0.132 | 0.607 | 2.010 | 1.000          |
|                      |       | D                                |                         |          |       |       |       |                |
| TBP/TPH<br>17% PARIS | DVS   | A                                | 0 - 95                  | 19.087   | 0.098 | 0.807 | 0.873 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 95                  | 4.759    | 0.750 | 0.699 | 5.869 | 0.997          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 13.892   | 0.140 | 0.575 | 2.461 | 1.000          |
|                      |       | D                                |                         |          |       |       |       |                |
| CFS                  | DVS   | A                                | 0 - 90                  | 2.877    | 0.687 | 0.899 | 3.930 | 0.999          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 9.917    | 0.064 | 0.896 | 1.549 | 1.000          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 85                  | 5.015    | 0.285 | 0.959 | 1.768 | 0.997          |
|                      |       | D                                |                         |          |       |       |       |                |
| CORE                 | DVS   | A                                | 0 - 90                  | 2.936    | 5.797 | 0.865 | 3.603 | 0.999          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 4.306    | 0.695 | 0.866 | 2.473 | 1.000          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 4.379    | 0.324 | 0.565 | 3.210 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 7.301    | 0.159 | 0.493 | 2.367 | 1.000          |
| CSS 1.8              | DVS   | A                                | 0 - 80                  | 2.813    | 2.061 | 0.923 | 2.386 | 0.999          |
|                      |       | D                                | 0 - 80                  | 2.311    | 2.860 | 0.732 | 6.298 | 0.996          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 5.763    | 0.120 | 0.797 | 0.568 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 4.892    | 0.196 | 0.559 | 1.661 | 0.999          |
| FES                  | DVS   | A                                | 0 - 95                  | 5.195    | 0.099 | 0.959 | 0.306 | 0.999          |
|                      |       | D                                | 0 - 95                  | 5.068    | 0.112 | 0.910 | 0.504 | 1.000          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 5.316    | 0.123 | 0.967 | 0.424 | 1.000          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 4.986    | 0.174 | 0.930 | 0.611 | 1.000          |
| BAG<br>SATURNE       | DVS   | A                                | 0 - 90                  | 8.633    | 0.024 | 0.990 | 0.047 | 0.997          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 24.566   | 0.008 | 1.068 | 0.004 | 0.997          |
|                      | 3FLEX | A                                | 0 - 90                  | 11.053   | 0.022 | 1.055 | 0.014 | 0.999          |
|                      |       | D                                | 0 - 90                  | 8.267    | 0.043 | 0.882 | 0.057 | 0.998          |

Annexe C.3. Calcul de la prise de masse en eau avec la deuxième version du modèle de Dubinin-Serpinski

Afin d'obtenir les constantes des modèles de Dubinin Serpinsky, les points expérimentaux obtenues doivent être représentés de la manière inverse à celle de l'isotherme, c'est-à-dire que la pression relative de l'eau (*i.e.* l'humidité) est représentée en fonction de la prise de masse en eau :

$$h = \frac{a}{c(a_0 + a)F(a, h)_{dec}} \quad \text{équation C.3-1}$$

Concernant le modèle DS2, une fois les constantes déterminées et afin de représenter la prise de masse  $a$  en eau pour une pression relative donnée, il faut résoudre l'équation C.3-2<sup>1</sup> :

$$a = c(a_0 + a)(1 - ka)h \quad \text{équation C.3-2}$$

En développant l'équation DS2 et en la mettant sous la forme conventionnelle d'une équation du second degré on a :

$$Ax^2 + Bx + C = 0 \quad \text{équation C.3-3}$$

- avec :
- $x = a$
  - $A = khc$
  - $B = ch(ka_0 - 1) + 1$
  - $C = -cha_0$

Le discriminant de l'équation permettant de résoudre l'équation est calculé à partir des trois constantes A, B et C :

$$\Delta = B^2 - 4AC \quad \text{équation C.3-4}$$

Quelle que soit l'humidité (*i.e.* la pression relative), le discriminant est strictement positif, menant à deux solutions réelles possibles pour l'équation C.3-3, la seule ayant un sens physique dans ce cas correspond à la solution positive :

$$a = \frac{-B + \sqrt{\Delta}}{2A} \quad \text{équation C.3-5}$$

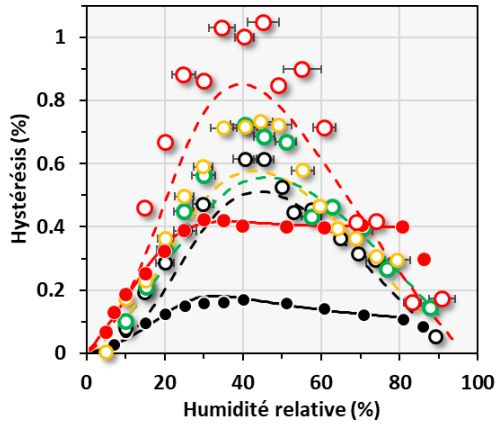
On peut ainsi représenter à partir des constantes déterminés après modélisation, la prise de masse en eau en fonction de l'humidité  $a(HR)$  et comparer les hystérésis issues du modèle avec les hystérésis expérimentales.

L'équation finale de la prise de masse en eau () permet notamment de déduire les isothermes minimale et maximale.

<sup>1</sup> Le paramètre  $k$  ne peut être supérieure à l'inverse de la capacité maximale d'adsorption.

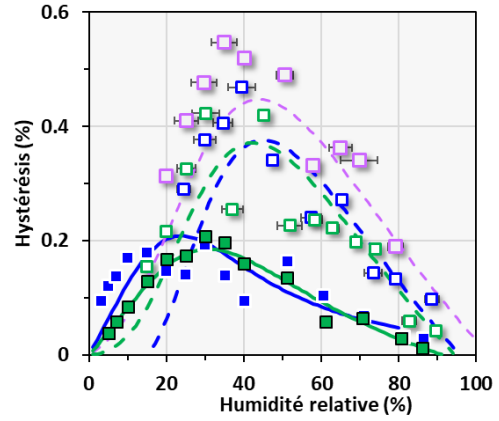
Annexe C.4. Hystérésis

Heptane PARIS



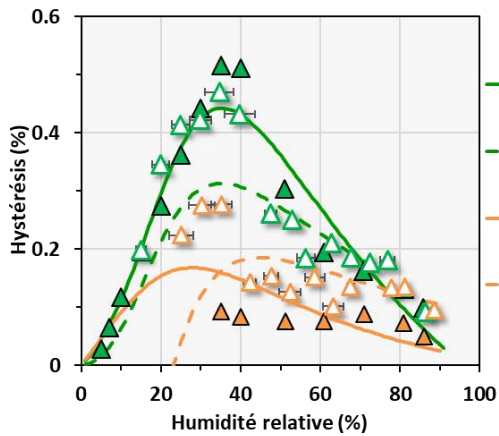
- heptane 21% PARIS (62 % +/- 3%) / DS2
- heptane 21% PARIS (62 % +/- 3%) / exp
- - heptane 21% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- heptane 21% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- - heptane 19% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- heptane 19% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- - heptane 17% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- heptane 17% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- heptane 15% PARIS (54% +/- 4%) / DS2
- heptane 15% PARIS (54% +/- 4%) / exp

PMMA PARIS



- PMMA 21% PARIS (54% +/- 4%) / DS2
- PMMA 21% PARIS (54% +/- 4%) / exp
- - PMMA 21% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- PMMA 21% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- - PMMA 19% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- PMMA 19% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- PMMA 18% PARIS (29% +/- 7%) / DS2
- PMMA 18% PARIS (29% +/- 7%) / exp
- - PMMA 18% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- PMMA 18% PARIS (96% +/- 1%) / exp

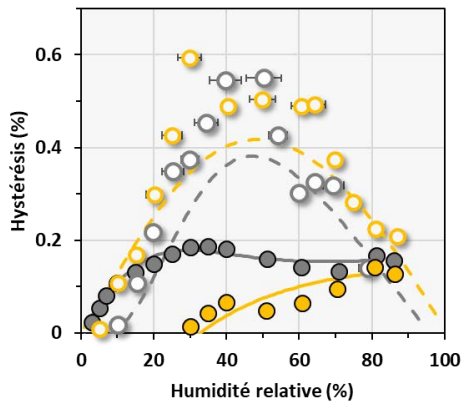
Huile DTE Medium PARIS



- Huile DTE Medium 21% PARIS (58% +/- 10%) / DS2
- ▲ Huile DTE Medium 21% PARIS (58% +/- 10%) / exp
- - Huile DTE Medium 21% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- △ Huile DTE Medium 21% PARIS (96% +/- 1%) / exp
- Huile DTE Medium 18% PARIS (56% +/- 10%) / DS2
- ▲ Huile DTE Medium 18% PARIS (56% +/- 10%) / exp
- - Huile DTE Medium 18% PARIS (96% +/- 1%) / DS2
- △ Huile DTE Medium 18% PARIS (96% +/- 1%) / exp

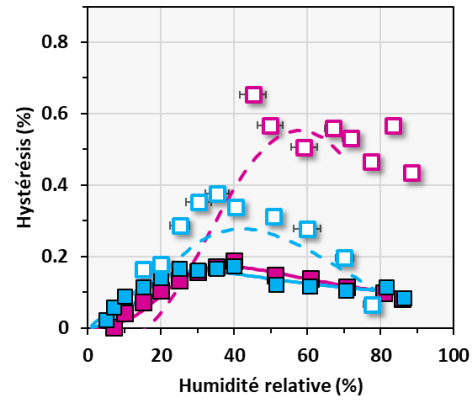


Heptane CADUCEE



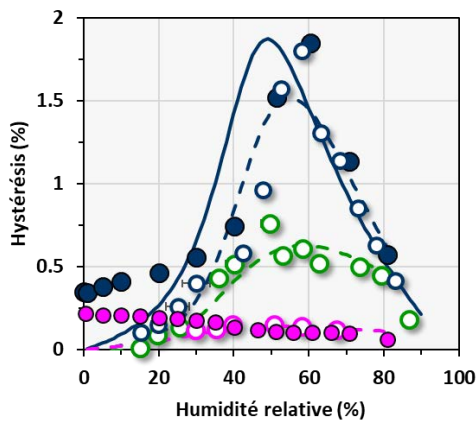
- Heptane 21% CADUCEE (66% +/- 3%) / DS2
- Heptane 21% CADUCEE (66% +/- 3%) / exp
- - Heptane 21% CADUCEE (96% +/- 1%) / DS2
- Heptane 21% CADUCEE (96% +/- 1%) / exp
- Heptane 15% CADUCEE (58% +/- 4%) / DS2
- Heptane 15% CADUCEE (58% +/- 4%) / exp
- - Heptane 15% CADUCEE (96% +/- 1%) / DS2
- Heptane 15% CADUCEE (96% +/- 1%) / exp

PMMA CADUCEE



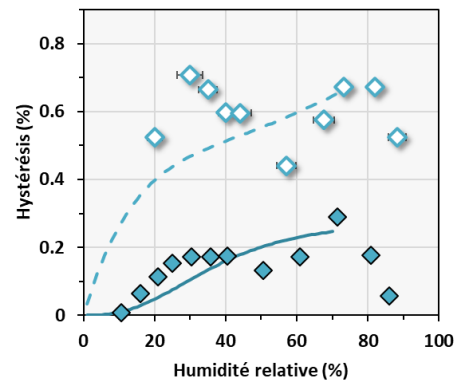
- PMMA 21% CADUCEE (59% +/- 4%) / DS2
- PMMA 21% CADUCEE (59% +/- 4%) / exp
- - PMMA 21% CADUCEE (96% +/- 1%) / DS2
- PMMA 21% CADUCEE (96% +/- 1%) / exp
- PMMA 18% CADUCEE (52% +/- 4%) / DS2
- PMMA 18% CADUCEE (52% +/- 4%) / exp
- - PMMA 18% CADUCEE (96% +/- 1%) / DS2
- PMMA 18% CADUCEE (96% +/- 1%) / exp

Noirs de carbone et suies CAST SP1



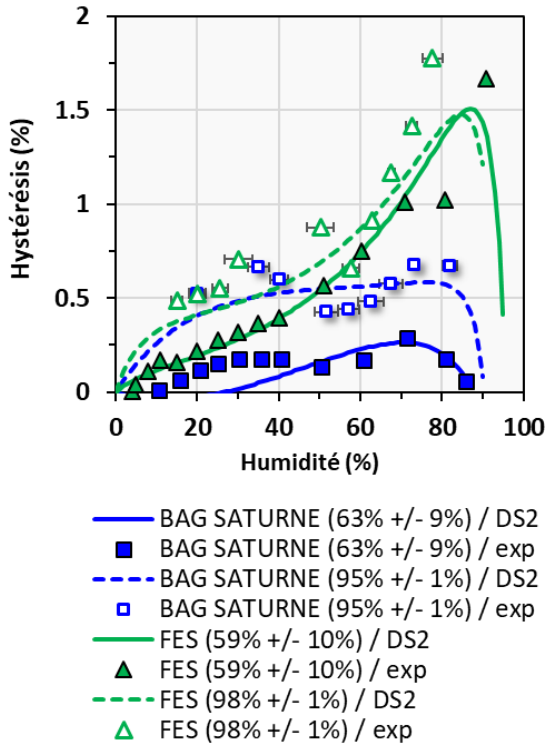
- - CAST SP1 (96% +/- 1%) / DS2
- CAST SP1 (96% +/- 1%) / exp
- PRINTEX 90 (57% +/- 7%) / DS2
- PRINTEX 90 (57% +/- 7%) / exp
- - PRINTEX 90 (88% +/- 2%) / DS2
- PRINTEX 90 (88% +/- 2%) / exp
- - FLAMMRUSS 101 (78% +/- 3%) / DS2
- FLAMMRUSS 101 (78% +/- 3%) / exp
- FLAMMRUSS 101 (74% +/- 4%) / exp

BAG SATURNE

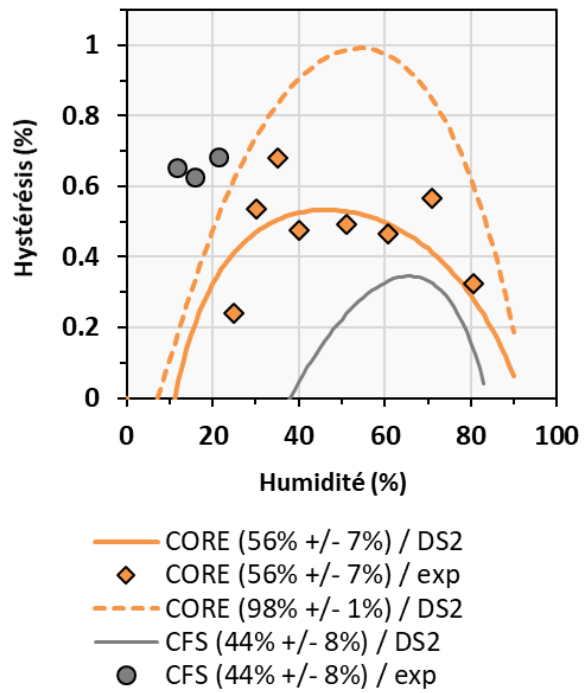


- BAG SATURNE (63% +/- 9%) / DS2
- ◆ BAG SATURNE (63% +/- 9%) / exp
- - BAG SATURNE (95% +/- 1%) / DS2
- ◆ BAG SATURNE (95% +/- 1%) / exp

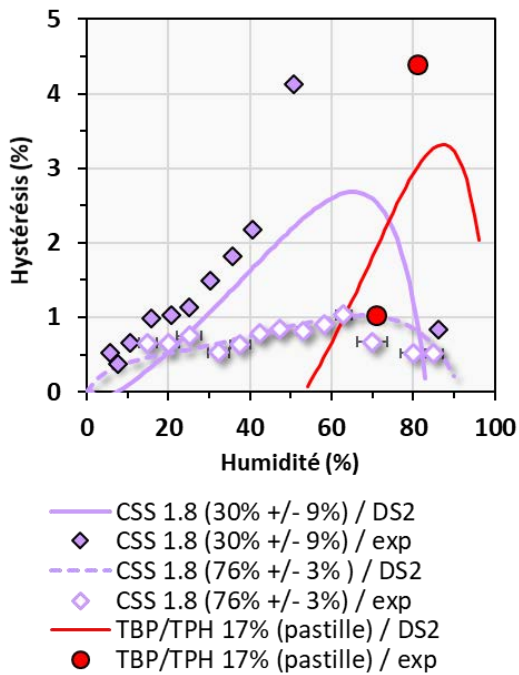
BAG SATURNE et FES



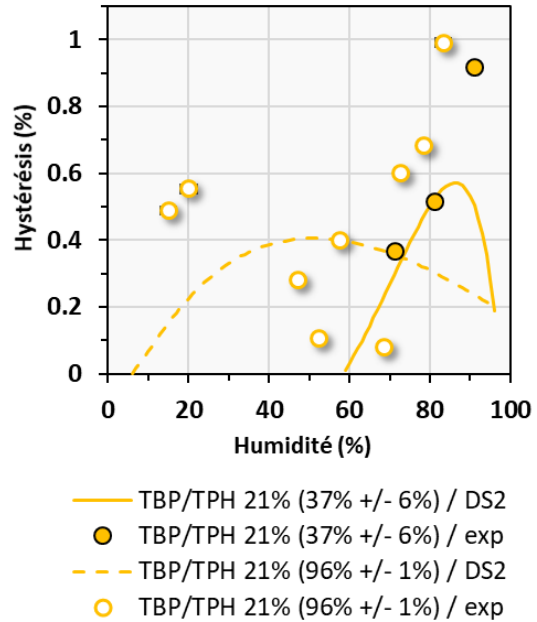
CORE et CFS



CSS 1.8 et TBP/TPH 17% PARIS



TBP/TPH 21% PARIS



## **Etude des phénomènes de sorption de l'eau sur des aérosols solides émis lors d'un incendie :** Identification des paramètres physico-chimiques d'influence

Mots clés : suies, carbone, aérosols, adsorption, physico-chimie

Au cours d'un incendie dans une installation nucléaire de base (INB), les filtres à très haute efficacité (THE) sont colmatés par un dépôt (ou « gâteau ») de suies (des agrégats de nanoparticules carbonées). **L'effet de l'humidité, observée au niveau du gâteau de suies par la présence d'un condensat, n'est pas encore pris en compte dans les modèles de colmatage développés dans la communauté scientifique.** Dans ce contexte, la présente étude vise à mieux comprendre le phénomène de sorption de l'eau sur les suies. **Pour ce faire, des suies dites « analytiques » ont été produites avec différents combustibles isolés, ceci à différents teneurs en dioxygène, et des suies « d'incendie » ont été produites à partir d'essais de feux à grande échelle, ceci à différentes ventilations et avec des combustibles réalistes (boîte à gants, câbles électriques, huile hydraulique).** Les propriétés physico-chimiques de ces suies (morphologie, porosité, surface spécifique, composition chimique et élémentaire) ont été **déterminées parallèlement à l'obtention des isothermes de sorption d'eau, pour des suies sous forme de pastilles et de poudres non tassées.** Les paramètres obtenus avec le modèle Dubinin-Serpinski pour une première catégorie de suies hydrophobes ont permis de proposer une modélisation pertinente des isothermes caractéristiques des suies analytiques. Par ailleurs, les **isothermes de sorption de l'eau sur des gâteaux de suies dites hydrophiles et essentiellement issues de combustibles et situations réelles d'incendie, ont été modélisées à l'aide de l'équation de D'Arcy et Watt (DW).** Pour cette seconde catégorie de suies, les paramètres du modèle DW apparaissent relativement dispersés, comparés à ceux obtenus pour les suies analytiques. Cette relative dispersion s'explique par **des propriétés très variables des suies d'incendie et notamment par la présence importante d'oxygène et d'halogènes (chlore, phosphore).** Cette étude a donc permis de mettre en évidence une adsorption plus importante pour les suies d'incendie, conduisant à la condensation capillaire, cette dernière étant favorisée pour les suies sous forme de pastilles. In-fine, la composition chimique et élémentaire des suies apparaît ainsi comme le paramètre prépondérant du phénomène de sorption de l'eau sur les suies.

Study of the water sorption phenomena on solid particles emitted during a fire:  
Identification of the influencing physicochemical parameters

Keywords : soot, carbon, aerosols, adsorption, physico-chemistry

During a fire in a nuclear plant, the high efficiency particle air (HEPA) filters are clogged by a deposit (or "cake") of soot, the latter corresponding to carbonaceous nanoparticles aggregates. The effect of humidity, observed on the filters by the presence of condensed water, is still not considered in the clogging models developed in scientific community. In this context, the aim of this study consists on a better understanding of the water sorption on the soot. The experimental approach was first the production of "analytical" soot with different isolated fuels and at different dioxygen concentrations, and of "fire" soot at large scale with different ventilations and complex elements (glove boxes, electrical cables, hydraulic oil). The physicochemical properties (morphology, porosity, specific surface area, elemental and chemical composition) and the water sorption isotherms, for samples at compacted pellet and powder state, have been determined. The parameters from the model of Dubinin-Serpinski, obtained for a first class of hydrophobic soot, enabled to propose a relevant model, characteristic of the analytical soot. Furthermore, water sorption isotherms on soot cake, coming from realistic fires and fuels, have been modeled with the D'Arcy and Watt (DW) equation. For this second class of hydrophilic soot, the DW parameters appear relatively more dispersed. This relative dispersion is due to the different properties of the fire soot and especially to the presence of high amounts of oxygen and halogens (chlorine, phosphorus). This study enabled to highlight a more significant water adsorption on fire soot, leading to the capillary condensation, which is favored for soot compacted into pellet. Soot chemical and elemental composition appeared to be the most influencing parameter on water sorption phenomenon.