
Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des particules de suie dans les flammes

Dans ce chapitre, nous effectuons quelques rappels sur la définition d'une flamme et plus particulièrement d'une flamme plate laminaire de prémélange stabilisée à basse pression, flamme modèle de laboratoire utilisée dans le cadre de cette étude. Nous présenterons ensuite quelques généralités sur les Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques (HAP) et les suies ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé. Par la suite, nous décrirons les principales étapes du mécanisme de formation des HAP et des particules de suie dans les flammes.

I Analyse de la structure d'une flamme

1.1 Définition d'une flamme

La combustion des hydrocarbures est un phénomène complexe mettant en jeu des centaines d'espèces réactives dans une multitude de réactions chimiques dans lesquelles interviennent à la fois des processus physiques et chimiques [Fristrom1965], [Bradley1969], [Griffiths1995]. La flamme se définit comme le lieu d'une réaction de combustion entre un combustible et un comburant formant des produits de combustion composés principalement de dioxyde de carbone et d'eau. Cette réaction très exothermique s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur et dans la plupart des cas d'une émission de lumière dans le domaine du visible. La réaction de combustion peut s'écrire sous cette forme :



La réaction de combustion est la combinaison de phénomènes physiques et chimiques. C'est un ensemble de réactions en chaîne à caractère non linéaire qui se propage dans le mélange gazeux par des phénomènes de diffusion d'espèces réactives et de chaleur provenant de la zone réactionnelle. La formation d'une flamme implique donc tout un ensemble de phénomènes chimiques :

- Un fort dégagement de chaleur dans le front de flamme qui induit de fortes variations de pression (dans le cas de flamme turbulente), de température et de masse volumique dans la flamme
- Des taux de réaction importants qui génèrent de grandes quantités d'espèces réactives responsables du phénomène de propagation de la flamme
- Une émission de lumière provoquée par la désexcitation de certaines espèces chimiques gazeuses et particulaires. Par exemple, les radicaux CH sont responsable de l'émission de lumière bleu, les radicaux de type C₂ d'une émission dans le vert alors que les particules de suie émettent dans la gamme spectrale s'étalant du visible au proche infrarouge. C'est ce type de particule qui est à l'origine de la couleur jaune observée dans des flammes riches dites suitées.

Celle-ci implique également tout un ensemble de phénomènes physiques :

- Transfert de chaleur par conduction
- Transport d'espèces chimiques par diffusion de la zone réactive vers les gaz frais qui initient la réaction de combustion
- Mécanique des fluides

Tous ces phénomènes en interaction les uns avec les autres sont fortement dépendants des conditions de génération de la flamme à savoir principalement la conception du brûleur, la nature du combustible et du comburant ainsi que leurs proportions, la pression ou encore la nature du flux gazeux (laminaire ou turbulent). On distingue deux familles de flamme (flammes de prémélange et flammes de diffusion) auxquelles on peut ajouter les flammes partiellement prémélangées :

- **Les flammes de diffusion** pour lesquelles il n'y a pas de mélange préalable du combustible et du comburant. Le comburant peut être soit au repos comme par exemple dans le cas de jets de gaz de combustible dans l'air soit en mouvement dans le cas de jets coaxiaux de combustible et de comburant. La combustion se produit au même moment que le mélange combustible/comburant. Celle-ci a lieu à la surface de discontinuité entre les composés. La vitesse de propagation de la flamme est essentiellement contrôlée par des phénomènes physiques de diffusion moléculaire.

- **Les flammes de prémélange** pour lesquelles il y a un mélange préalable du combustible et du comburant. La vitesse de propagation de la flamme est dans ce cas dépendante des vitesses de réactions d'oxydation régnant dans le front de flamme. Ce mode de combustion est donc gouverné par des processus chimiques.
- **Les flammes partiellement prémélangées** représentant des cas intermédiaires où les flammes prémélangées interagissent également avec l'air extérieur. Ce type de combustion se rencontre notamment dans les brûleurs domestiques.

1.2 Structure d'une flamme plate laminaire de prémélange

Une flamme de prémélange se définit comme étant une onde de déflagration qui se propage dans un mélange gazeux stationnaire à une vitesse caractéristique que l'on appelle vitesse de propagation ou vitesse de flamme. Une flamme de prémélange stationnaire peut être obtenue en ajustant un flux de gaz de manière à obtenir une vitesse équivalente à la vitesse de flamme mais opposée en direction. Il est donc possible de générer des flammes de prémélange plates et stationnaires par simple accrochage de la flamme sur un brûleur. L'utilisation d'un brûleur à flamme plate apporte différents avantages, il permet une homogénéisation du mélange combustible/comburant avant l'injection. La conception et le diamètre du brûleur sont choisis de telle manière à obtenir un flux laminaire. Il agit également comme un puits de chaleur et de radicaux ce qui permet non seulement un accrochage de la flamme mais limite également les fluctuations de la flamme. L'utilisation d'un disque poreux induit une homogénéisation des champs de vitesse des gaz permettant ainsi d'obtenir un front de flamme plat et parallèle à la surface du poreux. L'utilisation de ce type de brûleur permet donc de générer des flammes monodimensionnelles, idéales pour l'étude de structures de flamme. L'étude de la structure de flamme consiste à suivre l'évolution des températures et des fractions molaires des différentes espèces mesurées en fonction de la hauteur au dessus du brûleur (HAB) et donc en fonction du temps. L'allure générale d'une structure de flamme de prémélange monodimensionnelle est représentée sur la Figure I.1. La structure d'une flamme monodimensionnelle se compose de trois principales zones :

- **La zone de précombustion** appelée aussi **zone de préchauffage** correspondant à la région d'amorçage des réactions par des phénomènes de transfert de chaleur et de radicaux provenant du front de flamme.
- **La zone réactive** appelée aussi **front de flamme** qui correspond à la zone où ont lieu la majorité des réactions chimiques et caractérisée par une forte diffusion des radicaux.
- **La zone de postcombustion** appelée aussi **zone des gaz brûlés**.

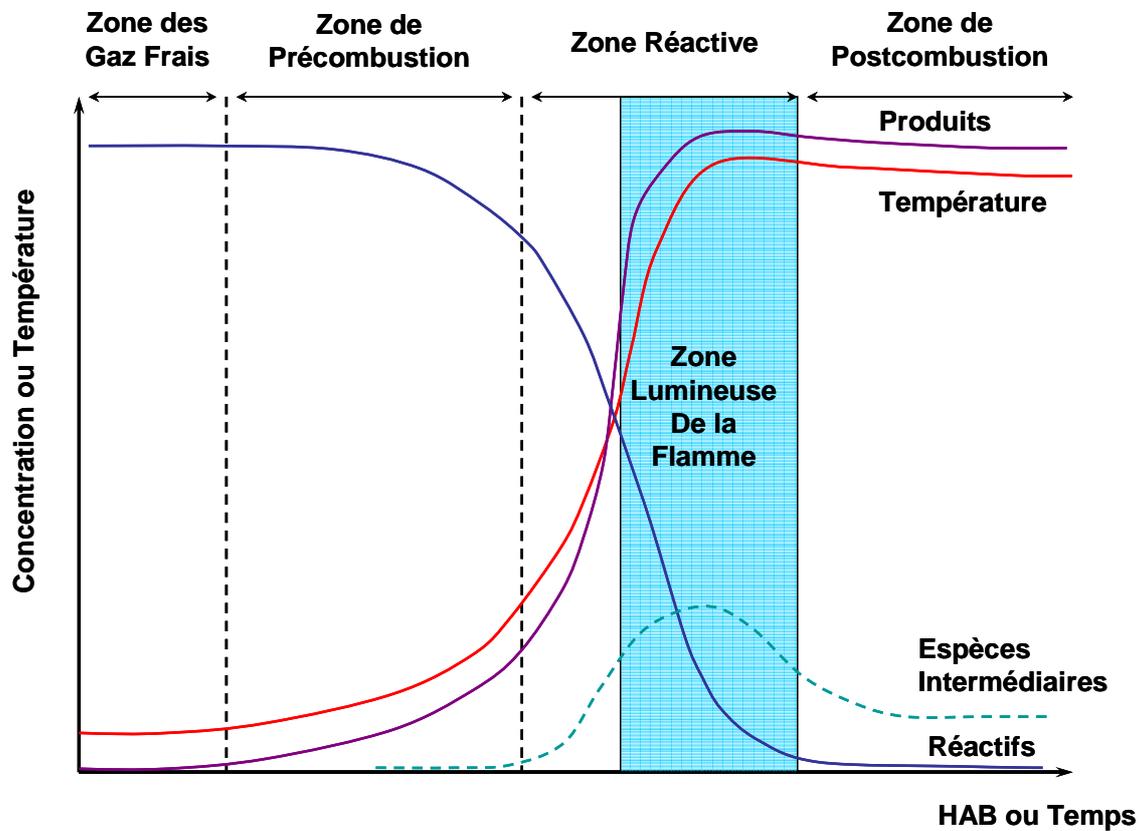


Figure I.1: Allure générale des profils de concentration et de température dans le cas d'une flamme de prémélange monodimensionnelle (d'après [Griffiths1995])

1.3 Paramètres d'étude d'une flamme laminaire de prémélange

Afin de caractériser et de comparer différentes flammes, il est nécessaire de définir les paramètres initiaux :

- La nature et le nombre de réactifs
- Le rapport d'équivalence combustible / comburant ϕ
- Le facteur de dilution α
- La pression P

Généralement, Les flammes étudiées sont générées à partir de deux réactifs et un diluant : le combustible qui peut se présenter sous différentes phases (solides, liquides ou gazeux), le comburant qui est en général de l'oxygène et le diluant qui diminue la température de flamme et module l'accrochage de la flamme sur le brûleur. Chaque réactif est défini par sa fraction molaire X_i désignée comme le rapport du débit volumique du réactif sur le débit volumique global Q_t .

Un des principaux paramètres pour la caractérisation d'une flamme est l'expression du rapport d'équivalence appelée aussi richesse. Celle-ci se définit comme étant le rapport de la somme des fractions molaires (ou des débits volumiques) de combustibles sur celles des comburants dans le mélange gazeux divisé par ce même rapport dans les conditions stœchiométriques :

$$\phi = \frac{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum X_{\text{combustible}}}{\sum X_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stœchiométrique}}} = \frac{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{mélange}}}{\left[\frac{\sum Q_{\text{combustible}}}{\sum Q_{\text{comburant}}} \right]_{\text{stœchiométrique}}} \quad \text{équation I-1}$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié une flamme plate de prémélange de méthane/oxygène diluée dans de l'azote stabilisée à basse pression, l'équation bilan de la réaction de combustion correspondante (dans les conditions stœchiométriques) s'écrit donc :



Dans ces conditions, la richesse s'exprime par la relation suivante :

$$\phi = \frac{2X_{\text{CH}_4}}{X_{\text{O}_2}} \quad \text{équation I-2}$$

Les conditions de combustion sont définies de manière différente selon la valeur du rapport d'équivalence :

- si $\phi = 1$, le mélange est stœchiométrique, la flamme est dite **stœchiométrique** ou neutre.
- si $\phi < 1$, le mélange est en excès de comburant, il s'agit d'une combustion oxydante et la flamme est dite **pauvre**.
- si $\phi > 1$, le mélange est en excès de carburant, il s'agit d'une combustion réductrice et la flamme est dite **riche**.

Ce type de flamme présente de nombreux intérêts pour l'étude de structure de flamme. Elles sont stables, laminaires et présentent des concentrations d'espèces homogènes suivant des plans parallèles à la surface du brûleur. La dimension réactionnelle est fortement dépendante de la pression d'étude. En effet, Fristrom et Westenberg [**Fristrom1965**] ont démontré expérimentalement que l'épaisseur du front de flamme s'élargit quand la pression diminue d'après cette loi empirique :

$$\delta_f = \frac{2,5}{P \times \nu_f} \quad \text{équation I-3}$$

avec δ_f : l'épaisseur du front de flamme (cm)

P : la pression (atm)

ν_f : la vitesse de propagation de la flamme (cm.s^{-1})

Ainsi, l'étude des flammes à basse pression permet, du fait de l'élargissement du front de flamme, d'optimiser la résolution spatiale lors des mesures de profils d'espèces réalisés dans la flamme.

II Généralités sur la formation des particules de suie

II.1 Origine des émissions de HAP et de suies

L'avènement de la première révolution industrielle au milieu du 19^{ème} siècle a profondément changé la société, l'économie, la politique et l'environnement puisque celle-ci a marqué le passage d'une société fortement agraire et artisanale à une société à dominante commerciale et industrielle. Cette première révolution a permis d'améliorer sensiblement les conditions de vie à l'échelle mondiale grâce à une forte croissance économique soutenue par un fort développement de l'industrie. Cette industrialisation de plus en plus forte s'accompagne bien évidemment de besoins énergétiques de plus en plus importants qui, jusqu'à présent, ont été comblés majoritairement par la combustion d'énergies fossiles, tout d'abord le charbon et le bois auxquels s'ajoutent depuis la deuxième révolution industrielle le pétrole et le gaz naturel (Figure I.2)

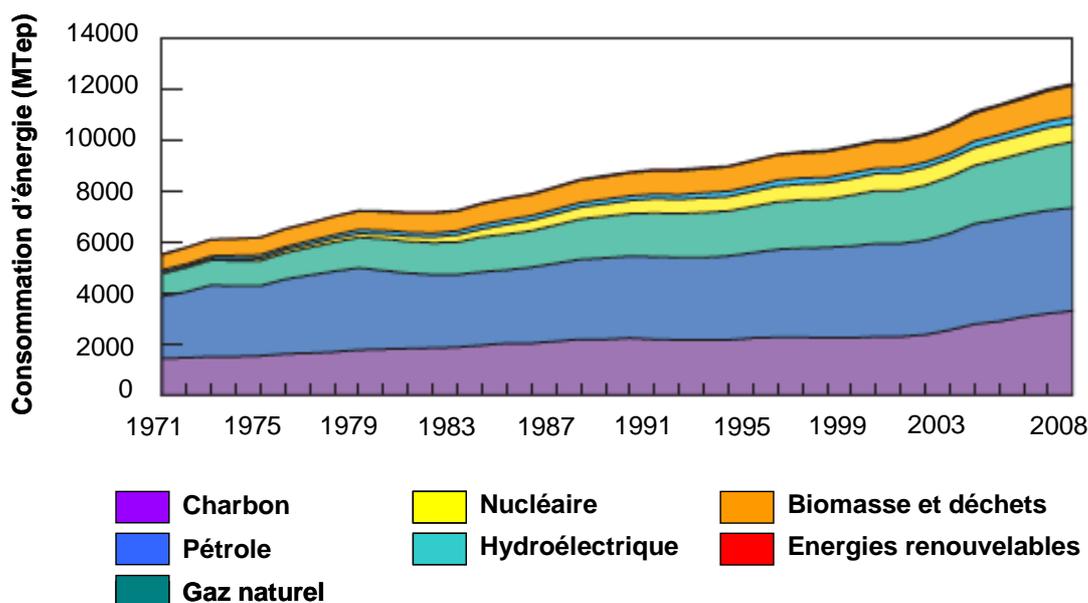


Figure I.2 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie par année et par source d'énergie
(Source : International Energy Agency (2008))

La combustion d'énergie fossile représente, à l'heure actuelle, la principale source de production d'énergie au niveau mondial puisqu'elle fournit plus de 80% des besoins mondiaux en énergie (Figure I.3). L'utilisation intensive de ces ressources s'accompagne d'un fort développement des connaissances et des techniques relatives aux processus de combustion. Malheureusement, ceux-ci restent à l'heure actuelle encore mal maîtrisés et sont à l'origine de la formation d'espèces polluantes. Ces émissions polluantes issues d'une combustion regroupent tout un ensemble de familles de polluants dont les principales sont les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de carbone (CO_x), les oxydes de soufre (SO_x), les hydrocarbures imbrûlés (COV, HAP,...) et les particules de suie.

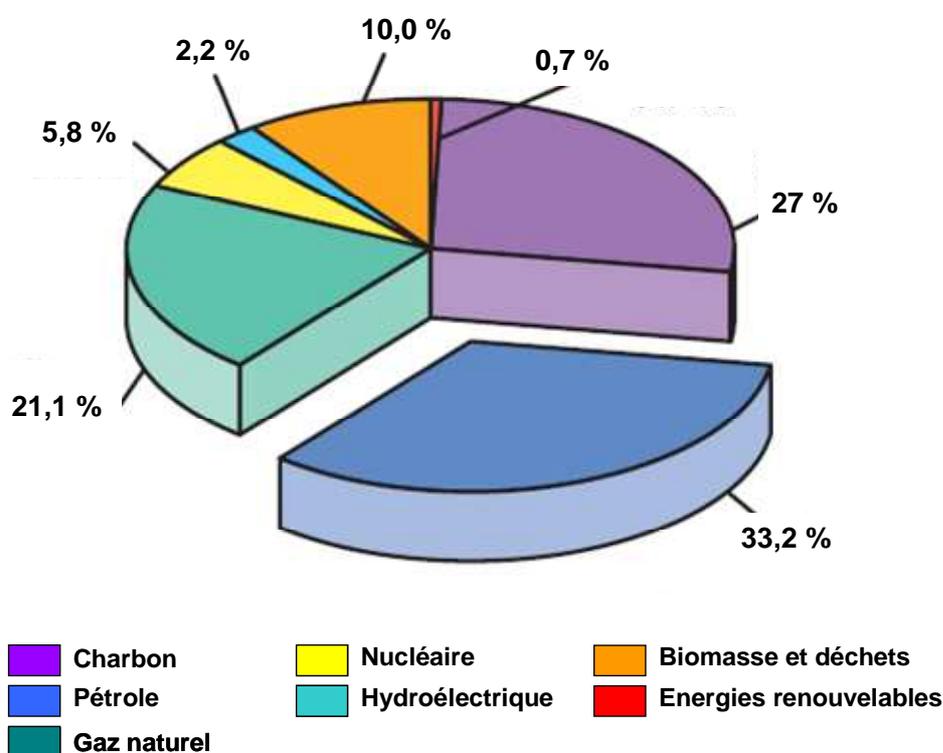


Figure I.3 : Répartition des sources de production d'énergie au niveau mondial (Source : International Energy Agency (2008))

L'émission d'espèces polluantes par les processus de combustion constitue une des principales sources de pollution anthropogénique ayant un impact évident sur l'environnement et la santé. C'est pour cette raison que la limitation des taux d'émissions de ces polluants représente un des enjeux technologique et économique majeurs de la société actuelle. Les processus de combustion ont des applications très diverses tant dans le domaine des transports (moteurs), de l'industrie (four, chaudière, brûleur,...) que de la production

d'énergie (centrale thermique). C'est donc cette grande variété de processus de combustion ayant lieu dans des conditions très diverses qui conduisent à la formation de polluants atmosphériques parmi lesquels figurent les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les particules de suie. La formation de ces deux familles de polluants atmosphériques résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures à haute température, cette combustion incomplète provenant d'un excès de combustible. Il est très difficile de s'affranchir de l'émission de HAP et de suie dans les procédés de combustion, la seule alternative étant une combustion prémélangée avec contrôle efficace des quantités de combustible et de comburant. Cependant, la majorité des applications des processus de combustion sont de type partiellement prémélangée présentant un excès de combustible, l'étude des mécanismes de formation des HAP et des suies en combustion s'avère donc être de première importance.

Il n'existe que peu de données relatives aux quantités de HAP et de suies émises dans l'atmosphère. Nous pouvons néanmoins citer à titre indicatif l'évolution des quantités d'émission annuelle en France métropolitaine par secteurs d'activité de quatre HAP : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et indeno(1,2,3-cd)pyrène définis par le Protocole d'Aarhus (Figure I.4).

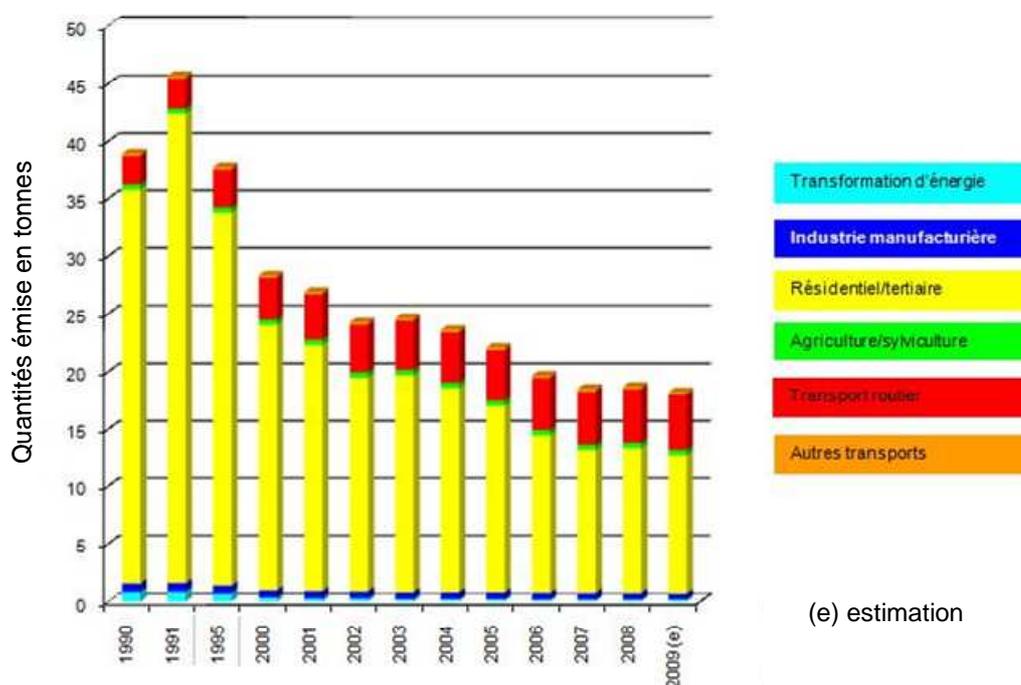


Figure I.4 : Evolution des quantités d'émissions de HAP par année et par secteurs d'activités en France métropolitaine (Source : Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique 2010)

Depuis le début des années 90, les taux d'émissions de ces quatre HAP ont diminué de plus de 50 % grâce à une forte amélioration des procédés de combustion et l'installation de pots catalytiques sur les véhicules. Depuis 2008, à peu près 19 tonnes de ces quatre HAP est émis dans l'atmosphère chaque année en France métropolitaine principalement dans les secteurs du transport (25 %) et du résidentiel (68 %). Ces deux secteurs restent prépondérants à cause d'une part de l'accroissement du trafic automobile et d'autre part de la combustion de la biomasse qui, se faisant le plus souvent à foyer ouvert, reste un procédé de combustion mal contrôlé en terme d'émission de polluants. Au niveau mondial, une étude récente de Zhang et Tao [Zhang2009] sur l'émission globale dans l'atmosphère de 16 HAP listés comme espèces polluantes prioritaires par US Environmental Protection Agency (EPA) estime celle-ci à 520.000 tonnes pour l'année 2004 en précisant que la majorité des émissions provient de la combustion de combustibles fossiles et de la biomasse. Les émissions de particules carbonées dans l'atmosphère à l'échelle mondiale sont, quant à elles, estimées à près de 8.000.000 de tonnes par an pour la combustion d'énergies fossiles et d'environ 6.000.000 de tonnes par an en ce qui concerne la combustion de la biomasse d'après les travaux de Cooke et al. [Cooke1996] corroborés par Junker et Lioussse [Junker2006].

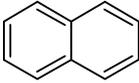
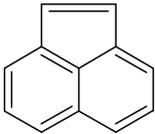
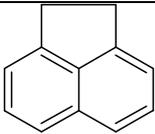
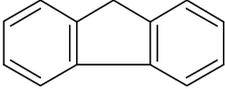
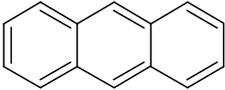
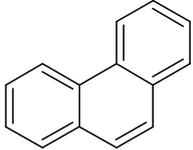
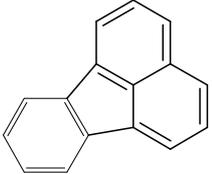
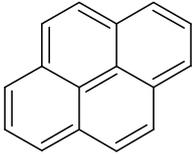
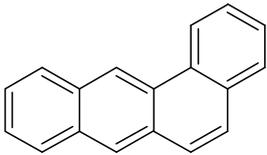
II.2 Caractéristiques des HAP et particules de suie

II.2.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques forment un sous groupe des hydrocarbures aromatiques. C'est une vaste famille composée de plusieurs centaines de molécules différentes, de formes planes, constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, structurées sous forme de cycles benzéniques accolés et pouvant posséder également des ramifications de chaînes alkylées. Ces espèces sont formées lors de la combustion incomplète d'hydrocarbure lorsque le mélange gazeux est en excès de carburant. Elles se présentent sous forme gazeuse dans les flammes en quantité et composition variables suivant la nature du combustible et le type de combustion. Les HAP représentant une famille de composés très vaste, il est difficile de pouvoir fournir une liste exhaustive des structures de chaque HAP. On peut citer à titre d'exemple les caractéristiques de 16 HAP listés par l'US Environmental Protection Agency apparaissant dans de nombreux processus de combustion

CHAPITRE I : Formation des HAP et des suies dans les flammes

et dont les effets nocifs sur l'environnement et la santé sont les plus connus. Ceux-ci sont représentés dans le Tableau I.1.

Molécule	Formule brute	Formule développée	Effets sur la santé
Naphtalène	$C_{10}H_8$		T, M, R
Acénaphthylène	$C_{12}H_8$		M
Acénaphthène	$C_{12}H_{10}$		M
Fluorène	$C_{13}H_{10}$		T, M
Anthracène	$C_{14}H_{10}$		T, M, R
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$		T, M, E
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$		T, M, E
Pyrène	$C_{16}H_{10}$		T, M, E
Benzo(a)anthracène	$C_{18}H_{12}$		T, M, C

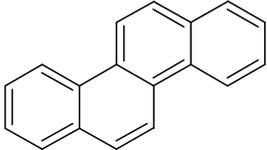
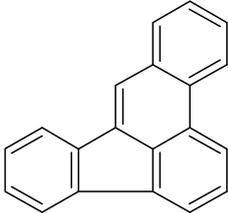
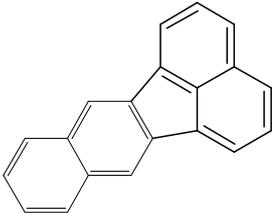
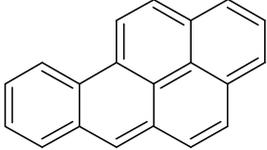
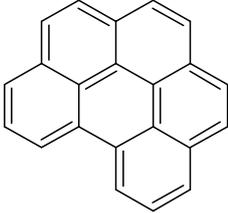
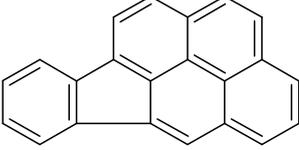
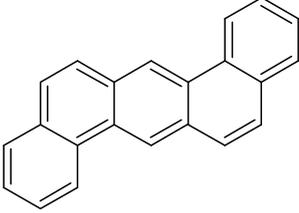
Chrysène	$C_{18}H_{12}$		T, M, E
Benzo(b)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		T, M, C
Benzo(k)fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		T, M, E
Benzo(a)pyrène	$C_{20}H_{12}$		T, M, R, C
Benzo(g,h,i)perylène	$C_{22}H_{12}$		T, M
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	$C_{22}H_{12}$		T, M, C
Dibenz(a,h) anthracène	$C_{22}H_{14}$		T, M, C

Tableau I.1: Tableau des caractéristiques des 16 HAP reconnus comme étant les plus nocifs selon l'US Environmental Protection Agency (EPA). C : cancérigène, E : Rôle probable dans l'apparition de tumeur, M : Mutagène, R : affecte l'appareil reproducteur, T : conduit à la formation de tumeur. Données provenant de [Topal2004]

De manière générale, les HAP sont des composés solides à pression et température ambiante caractérisés par une tension de vapeur très faible, ce sont des espèces non polaires et stables. Il en résulte donc que ces composés sont peu volatils, hydrophobes et persistants. Il est également à noter que ces tendances s'accroissent quand leur poids moléculaire augmente [Ferreira2001]. Ceux-ci sont d'ailleurs classés dans la catégorie des Polluants Organiques Persistants (POP) dans le protocole d'Aarhus.

II.2.2 Les particules de suie

Les particules de suie se forment de manière générale en condition faiblement oxydante soit par réaction de combustion en milieu riche soit par réaction de pyrolyse à haute température. Même si la structure et la taille des particules de suie diffèrent sensiblement selon les conditions de combustion, il est tout de même possible de définir de manière générale la structure des suies. Une particule de suie se présente d'un point de vue macroscopique sous la forme d'un agrégat de particules primaires de forme sphérique appelées sphérules qui se structurent selon un ensemble de chaînes ramifiées. Un exemple d'agrégat de suie mesuré par microscopie électronique à transmission par Kook et al. [Kook2010] est présenté en Figure I.5.

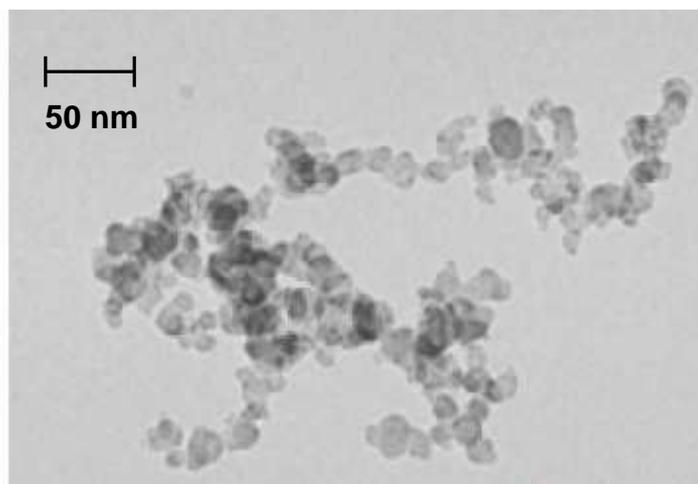


Figure I.5 : Exemple d'imagerie par microscopie électronique à transmission d'un agrégat de suie formé dans un spray de surrogate de carburant [Kook2010]

Les agrégats de suie ont une taille de l'ordre du micromètre et peuvent contenir plusieurs centaines de sphérules ayant chacune une taille variant de quelques nanomètres [Minutolo1998] à plusieurs dizaines de nanomètres. L'observation des sphérules au sein de l'agrégat par microscopie électronique à transmission à haute résolution [Ishigiro1997], [Hurt2000] révèle que chaque particule primaire est structurée selon un empilement de cristallites. Les cristallites se présentent sous la forme d'un empilement de structures hexagonales composées d'atomes de carbone et d'hydrogène et formant des plans graphitiques appelés plaquettes ou encore platelets (Figure I.6). Ainsi, chaque cristallite correspond à un empilement lamellaire de plusieurs platelets. L'écart entre deux couches varie entre 0,347 et 0,357 nm d'après [Shaddix2005], écart légèrement supérieur à celui observé pour le graphite ($d = 0,335$ nm) [Glassman1996].

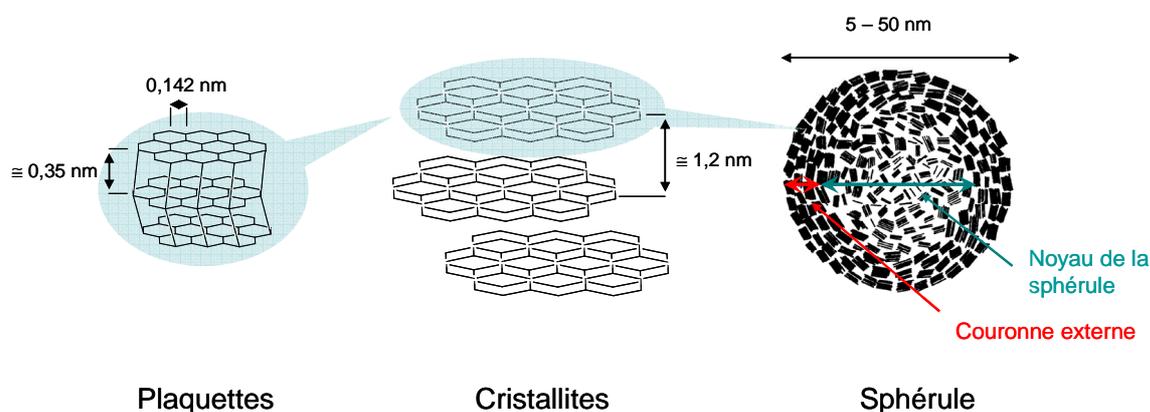


Figure I.6 : Sous structures et morphologie d'une particule de suie

Les cristallites forment par empilement des unités structurales de base appelées sphérules. Ces sphérules sont constituées chacune d'une couronne externe dans laquelle les cristallites sont orientées de manière concentrique. Dans la partie interne ou cœur de la sphérule, l'empilement des cristallites est aléatoire et désordonnée conférant donc une structure dite turbostratique (Figure I.7). Au cœur de la sphérule apparaît également des particules fines avec des noyaux sphériques enveloppés par des réseaux carbonés avec une structure courbée. Ceci indique que la couronne externe, composée de cristallites, est une structure rigide, alors que le noyau interne est chimiquement et structurellement moins stable à cause des instabilités thermodynamiques de sa structure [Ishigiro1997].

La longueur des cristallites ainsi que la distance entre les plans graphitiques sont des indicateurs du degré de graphitisation de la particule de suie, ces caractéristiques sont d'ailleurs très dépendantes des conditions dans lesquelles s'opèrent la combustion à savoir principalement la température, la richesse du mélange ainsi que le type d'hydrocarbure. Ainsi, une température plus importante conduit à une diminution de la distance entre les plans graphitiques alors que l'effet est plus variable selon le type d'hydrocarbure et la richesse [Shaddix2005].

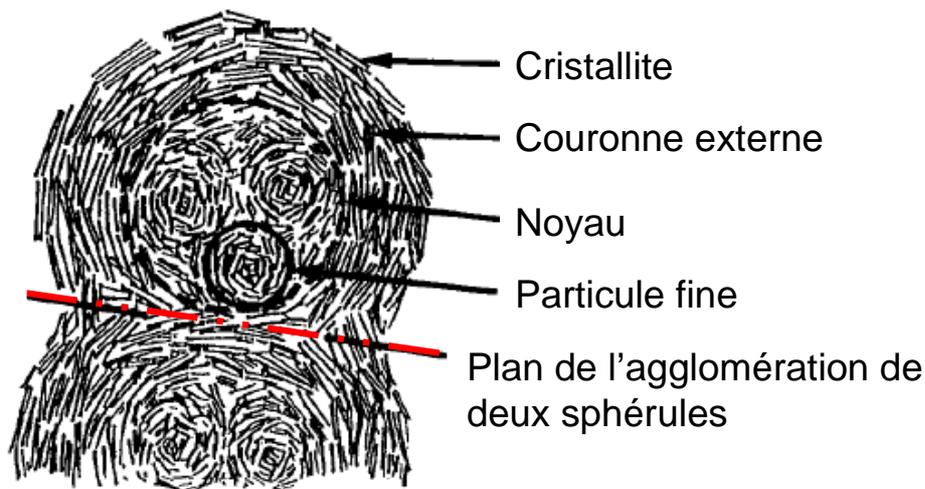


Figure I.7 : Microstructure d'une suie de diesel (d'après [Ishiguro1997])

Une température de flamme plus élevée ou un temps de réaction plus long conduisent à des suies plus ordonnées [Vander Wal2004]. Ceci a notamment été mis en évidence par Diffraction des Rayons X et Spectroscopie Raman lors de l'analyse d'échantillons de suie provenant de la pyrolyse de l'acétylène [Ruiz2007] et par Microscopie Electronique à Transmission lors de l'analyse d'échantillons de suies provenant d'un moteur d'avion [Popovicheva2003].

Du fait de la morphologie variable et non homogène des agrégats de suie, ceux-ci sont caractérisés par différentes grandeurs [Ouf2006] :

- La dimension fractale D_f rend compte de la compacité de l'agrégat de suie. Pour les agrégats de suie issus de phénomène de combustion, la dimension fractale est inférieure à 2 c'est-à-dire que les agrégats sont constitués de chaînes de sphérules

agencées comme indiqué sur la Figure I.5. Une dimension fractale de 3 représente un agrégat très compact.

- Le diamètre de giration d_g (m) est défini comme le diamètre d'une sphère de même masse et même moment d'inertie que l'agrégat.
- Le diamètre moyen des particules primaires qui constituent l'agrégat d_p (m).
- Le nombre de particules par unité de volume N_p (particule.m⁻³).
- La fraction volumique de suie f_v .

Les quatre premières grandeurs sont reliées par l'équation suivante :

$$N_p = k_f \left(\frac{d_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad \text{équation I-4}$$

où k_f est un préfacteur. La fraction volumique de suie est quant à elle définie à partir de la densité de particules et du diamètre des particules primaires :

$$f_v = \frac{1}{6} \pi d_p^3 N_p \quad \text{équation I-5}$$

Les particules de suie sont des structures de type graphitique composées à environ 90% d'atomes de carbone hybridés sp^2 [Takahiro2006], cristallisées dans un système hexagonal. Elles peuvent également contenir d'autres groupements organiques oxygénés [Collura2005] comme des groupements hydroxyles (-OH), carbonyles (-CO), carboxyles (-COOH) [Akhter1985], [Stanmore2001], des groupements carbonés aliphatiques [Cain2010] ou oléfiniques ainsi que des groupements azotés. Les particules de suie possèdent une surface spécifique importante et très variable selon l'origine de la suie. Nous pouvons citer à titre d'exemple l'étude de Kandas et al. [Kandas2005] qui estime celle-ci comprise entre 49 et 96 m²/g et pouvant atteindre des surface de 273 à 367 m²/g après volatilisation des espèces condensées à sa surface. De par leur grande surface spécifique et leur porosité [Rockne2000], les particules de suie sont susceptibles d'adsorber à leur surface de nombreuses molécules parmi lesquelles on peut retrouver les HAP [Faccinetto2011], des oxydes de soufre ou encore des molécules d'eau. C'est cette faculté d'adsorption de molécules à leur surface qui

conditionne leurs impacts sanitaires et environnementaux puisque ces espèces adsorbées sont susceptibles d'interagir avec les molécules environnantes.

II.3 Impacts environnementaux et sanitaires

II.3.1 Effets des particules de suie

Les particules de suie ont un rôle majeur en tant que polluants atmosphériques, elles sont d'ailleurs classées comme principaux polluants atmosphériques au même titre que le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, les oxydes de soufre ou encore le mercure et le plomb selon l'US Environmental Protection Agency. L'impact des particules de suie sur l'environnement et la santé diffère fortement selon la taille des particules. C'est pour cette raison que les particules sont référencées en quatre catégories en fonction de leurs tailles :

- PM₁₀ : particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm
- PM_{2,5} : particules fines dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm
- PM₁ : particules très fines dont le diamètre est inférieur à 1 µm
- PM_{0,1} : particules ultrafines dont le diamètre est inférieur à 0,1 µm

Les particules type PM₁₀ et PM_{0,1} ont des temps de résidence dans l'atmosphère très courts puisque les premières sont facilement sédimentables par effet conjugué de gravité et de précipitation et que les secondes se coagulent rapidement et engendrent des particules de classe supérieure. Les particules fines et très fines ont quant à elle des temps de résidence plus long de par leur caractère non sédimentable, estimée à plusieurs jours et peuvent donc être transportées sur de grandes distances ce qui leur confère un impact potentiel important sur l'environnement et la santé [Wilson1996].

II.3.1.1 Impacts sur l'environnement

Les particules carbonées participent activement au réchauffement climatique car celles-ci ont la faculté non seulement d'absorber une partie du rayonnement solaire mais également de réfléchir une partie du rayonnement infrarouge réémis par la Terre et provoque

en conséquence une intensification de l'effet de serre. Cet effet est d'autant plus marqué que ces particules sont les espèces atmosphériques les plus absorbantes, leur potentiel de réchauffement climatique étant environ 680 fois plus important que celui du dioxyde de carbone [MacCarty2008]. Récemment, il a été mis en évidence que la précipitation de particules de suie sur la neige serait responsable de 25 % du réchauffement climatique dû à la diminution de la réflexion des rayons solaires sur la glace [Hansen2004]. Outre le réchauffement climatique, ces particules peuvent catalyser différentes réactions chimiques hétérogènes dans l'atmosphère pouvant conduire entre autre à la formation d'acide nitreux et d'ozone troposphérique [Ammann1998]. A l'inverse, la contamination des plus hautes couches de l'atmosphère par les émissions provenant du trafic aérien engendre une dégradation de la couche d'ozone stratosphérique par le biais de réactions hétérogènes [Kamm1999]. De plus, les particules carbonées participent à la formation de nucléis de condensation observables visuellement sous la forme de traînées de condensation appelées aussi **contrails** (pour **condensation trails**) apparaissant au passage des avions (cf. Figure I.8). Ces traînées sont à l'origine de la formation de masses nuageuses dont des études tendent à montrer leur influence sur le réchauffement climatique [Schumann2005].



Figure I.8 : Exemple de contrails issus d'un avion (A gauche) et de smog à Tokyo (A droite)

L'association de fortes concentrations de particules de suie, d'aérosols et d'espèces hydrocarbonées gazeuses peut également engendrer l'apparition de brume blanche au dessus des zones urbaines plus connues sous le nom de **smog** (Figure I.8). Outre la perte de visibilité occasionnée par cette brume, l'exposition prolongée à cette pollution induit des problèmes sanitaires importants.

II.3.1.2 Impacts sur la santé

En parallèle de l'impact environnemental des particules de suie, de nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence un impact sanitaire important lié à l'émission de particules dans l'atmosphère par les activités humaines [Koelmans2006]. En effet, celles-ci sont responsables d'un certain nombre de pathologies dont principalement des problèmes respiratoires (toux, asthme, bronchite chronique,...) et cardiovasculaires pouvant conduire à des décès [Morawska2002]. La toxicologie des particules de suie est très dépendante de la nature des particules à savoir principalement leur taille et leur composition chimique [Mathieu2007].

Plusieurs études toxicologiques indiquent que la toxicité des particules dépend de leur taille, les particules fines et ultrafines étant plus nocives puisque celles-ci peuvent atteindre les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires [Donaldson1998]. En effet, les particules de diamètre supérieur à 10 μm ne sont pas respirées et celles comprises entre 3 et 10 μm sont retenues par le nez et la trachée. Par contre, les particules fines et ultrafines peuvent, quant à elles, parvenir jusqu'aux bronches et alvéoles pulmonaires (Figure I.9).

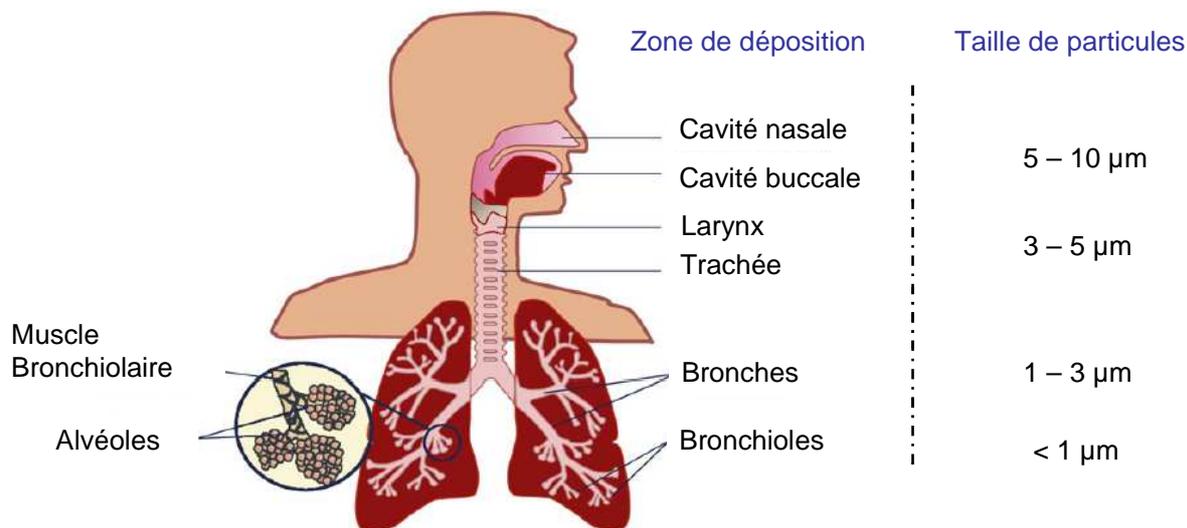


Figure I.9 : Déposition des particules au sein du système respiratoire chez l'homme (d'après [Rhodes2010])

Ces dernières sont considérées comme les plus toxiques puisque leur grande surface spécifique (rapport surface/volume) transporte potentiellement des quantités de polluants plus importantes [Rhodes2010]. C'est donc l'accumulation de particules dans les voies respiratoires qui provoque ces problèmes respiratoires. En effet, les degrés de pénétration des particules étant liés à leur taille, les particules fines et ultrafines ont en conséquence des temps d'élimination relativement long pouvant atteindre plusieurs années dans le cas par exemple d'inflammation des poumons.

Les particules ultrafines ayant un diamètre inférieur à 100 nm peuvent également, par le biais des alvéoles pulmonaires, contaminer et obstruer de manière indirecte le système sanguin (augmentation de la concentration en plaquettes sanguine provoquant une coagulation plus importante du sang, favorisant la formation de caillot sanguin). Ceci provoquant une diminution de la circulation du sang et en conséquence induire tout un ensemble de problèmes cardiovasculaires [Mills2005]. Sachant que les particules émises par les processus de combustion sont majoritairement des particules fines et ultrafines, il est clair que leur émission dans l'atmosphère a un impact important sur la santé.

La nocivité des particules de suie semble principalement due aux espèces adsorbées à la surface plutôt qu'à la structure carbonée même [Vedal1997]. En effet, les particules de suie peuvent contenir de nombreuses espèces chimiques de natures différentes telles que des métaux lourds, des composés inorganiques (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ...) ainsi que des espèces organiques parmi lesquelles figurent les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques [Valavanidis2006]. Les effets nocifs des espèces adsorbées à la surface des suies ont été démontrés dans de nombreuses études toxicologiques. On peut citer à titre d'exemple, une étude de Wiseman et al. [Wiseman1996] mettant en évidence que les particules métalliques présentes à la surface des particules de suie contribuent à la formation de radicaux hydroxyles, alkoxyyles et peroxyyles, agents mutagènes pouvant conduire à une altération de l'ADN provoquant ainsi l'apparition de cancers. Outre les métaux lourds, les HAP ont également de nombreux effets sur l'environnement et la santé, développés dans le paragraphe suivant.

II.3.2 Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'introduction des HAP dans l'environnement résultant des activités anthropogéniques a pour conséquence d'engendrer une pollution globale de l'écosystème à la fois dans l'atmosphère, l'eau, les sols, les sédiments ou encore dans la nourriture. Il est reconnu que ces espèces ont des effets néfastes sur l'environnement et la santé, leur toxicité étant essentiellement dépendante de leurs propriétés physicochimiques à savoir principalement leur volatilité. Du fait de leur faible volatilité et leur relative résistance aux réactions chimiques, ces espèces s'accumulent en conséquence dans ces différents environnements, ce qui en fait des polluants organiques persistants. Les HAP étant peu volatils, ceux-ci sont présents dans l'atmosphère principalement sous forme particulaire, c'est-à-dire adsorbés à la surface des particules. Les impacts sanitaires et environnementaux de ces composés sont très variables selon les zones considérées, effets d'autant plus importants que ces espèces se dispersent rapidement dans l'atmosphère. La concentration en HAP particulaire varie fortement dans l'atmosphère, allant de seulement quelques dizaines de pg/m^3 dans les zones reculées à plusieurs centaines de ng/m^3 dans les zones urbaines.

Après leur émission dans l'atmosphère, les HAP sont sujet à différentes dégradations possibles pouvant modifier leurs structures et leurs propriétés photophysiques [Esteve2004]. La dégradation des HAP dans l'atmosphère se fait principalement par réactions de photooxydation initiées par de nombreuses espèces oxydantes présentes dans la troposphère tels que le radical OH, l'ozone, les oxydes d'azotes ou encore l'acide nitrique [Atkinson2003]. La toxicité des HAP provient en conséquence de leur faculté à former d'autres espèces par photooxydation comme par exemple des acides organiques, du formaldéhyde ainsi que des cétones, ayant une toxicité plus importante que les HAP initiaux. Certaines études montrent également une réactivité importante des HAP en phase solide et liquide. En effet, une étude de Ram et Anastasio [Ram2009] sur la photochimie du phénanthrène, du pyrène et du fluoranthène dans la glace et la neige indique que les HAP peuvent former d'autres entités chimiques par photochimie avec le rayonnement solaire ou par réaction d'oxydation avec les radicaux OH présents dans la glace. De plus, certains travaux mettent en évidence que ces processus de dégradation peuvent conduire à la formation d'espèces organiques polluantes plus solubles dans l'eau et ayant une toxicité plus importante que celles des HAP, précurseurs de la réaction

[Dolinova2006]. L'impact des HAP sur l'environnement est en conséquence majoritairement indirect par le biais de formation d'autres espèces par dégradation photochimique.

Certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, en plus de leurs effets néfastes sur l'environnement, sont également responsables de nombreux problèmes sanitaires. Ce sont des molécules biologiquement actives, qui après être absorbés par l'organisme, peuvent se transformer par réaction enzymatique en d'autres espèces chimiques appelés métabolites. Ces composés conduisent à des altérations aux niveaux des protéines, de l'ARN ou de ADN pouvant conduire à l'apparition de tumeurs et de cancers **[Spink2008]**. De plus, certaines études toxicologiques sur les mammifères et les poissons collectées dans des eaux polluées **[Reynaud2006]** mettent en évidence l'action des HAP en tant qu'immunosuppresseurs affectant le système immunitaire et favorisant donc la propagation d'agents pathogènes, responsables d'infections et de lésions.

Outre l'inhalation et le passage par les voies respiratoires, d'autres études toxicologiques mettent en avant les risques liés à l'ingestion des HAP par la nourriture. Ainsi, une étude de Vyskocil et al. **[Vyskocil2000]** sur l'exposition aux HAP de 20 enfants âgés de six ans indique que les proportions en HAP dans l'air, l'eau et le sol sont très faibles en comparaison des teneurs en HAP dans la nourriture. Ils ont en effet mesurés des teneurs en HAP 40 fois plus élevés dans la nourriture que dans le sol, ce qui révèle que l'ingestion des HAP par le biais de l'alimentation peut se révéler être la principale voie d'absorption de HAP dans le corps humain.

En conclusion, les HAP représentent une vaste famille dont les effets sur la santé ne sont connus que pour les plus abondants d'entre eux. Cependant, leur dangerosité potentielle a été à l'origine de leur ajout dans la liste des 126 polluants prioritaires de l'US EPA dès 1976, intégrés par la suite dans la liste des principaux polluants de l'Organisation Mondiale pour la Santé et du Centre International de Recherche sur le Cancer. Les effets sur la santé des 16 HAP reconnus pour leurs effets toxiques sur la santé par l'US EPA sont présentés dans le Tableau I.1. Les données quant aux effets nocifs de ces 16 HAP proviennent du Registre des Effets Toxiques des Substances Chimiques, les données sont tirées de **[Topal2004]**.

III Formation des HAP et des particules de suies dans les flammes

La chimie de formation des HAP et des suies est complexe et fait encore l'objet de nombreuses études pour aboutir à une compréhension fine des mécanismes mis en jeu. Le mécanisme général de formation des HAP et des suies admis par la communauté scientifique est un mécanisme séquentiel basé en plusieurs phases : formation du premier cycle aromatique, formation des premiers HAP, nucléation des particules de suie, croissance de celle-ci par coagulation et croissance de surface puis agglomération pour former des agrégats de suie. Ce mécanisme est représenté de façon schématique sur la Figure I.10.

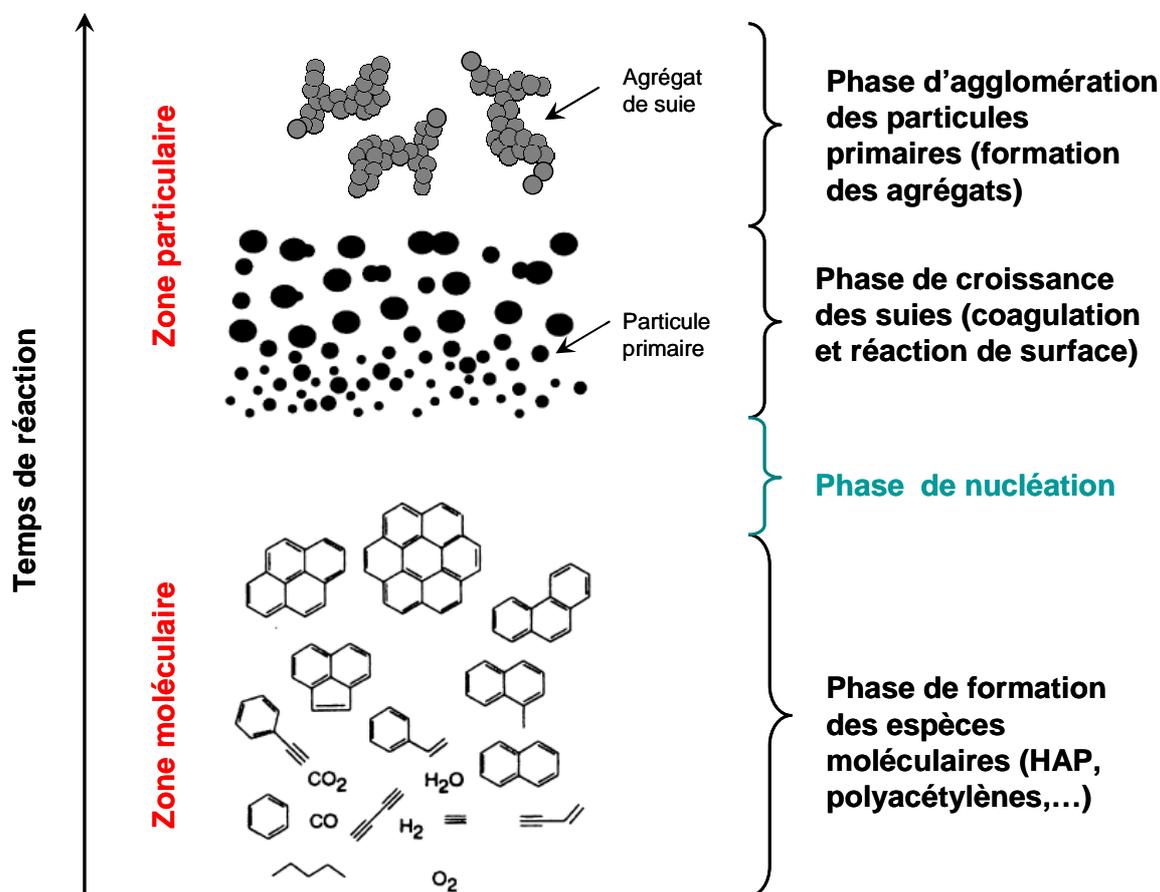


Figure I.10 : Schéma général du mécanisme de formation des particules de suie dans les flammes (d'après [Bockhorn1994])

La plupart des études sur la chimie des flammes s'accordent sur le fait que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont les molécules précurseurs à l'origine de la formation des premiers nucléis de suie (particules primaires ou sphérules). Malgré les efforts

importants (expérimentation et modélisation) s'intensifiant ces 20 dernières années pour tenter de comprendre ces mécanismes, il reste de nombreuses incertitudes. La principale concerne la phase de nucléation des premières particules de suie marquant le passage d'un système moléculaire à un système particulaire. En effet, la formation des suies est un mécanisme complexe mettant en jeu des centaines d'espèces différentes dans des milliers de réactions créant des entités chimiques de plusieurs millions d'atomes de carbone par agencement de molécules constituées uniquement de quelques atomes de carbone et d'hydrogène. C'est principalement pour cette raison qu'il n'existe pas encore à l'heure actuelle de modèle de cinétique chimique capable de rendre compte finement de ces mécanismes sur une large gamme de conditions expérimentales.

Les avancées de la communauté scientifique sur la compréhension des mécanismes de formation des HAP et des suies dans les flammes ont déjà fait l'objet de plusieurs revues détaillées. On peut citer à titre d'exemple celles de Richter [Richter2000], de Frenklach [Frenklach2002] et de McEnally [McEnally2006]. Les principales étapes de ces mécanismes sont décrites dans les points ci-dessous.

III.1 Formation du premier cycle aromatique

La formation du premier cycle aromatique, à savoir le benzène, constitue la première étape dans le mécanisme de formation des suies. Le benzène se forme dans la flamme par réactions radicalaires de recombinaison de fragments d'hydrocarbures issus de la décomposition thermique de l'hydrocarbure de départ. Il existe 3 voies réactionnelles majoritaires possibles pour aboutir à la formation du benzène. La contribution de chaque cheminement dépend des conditions de flamme, principalement de la pression, de la température de flamme ainsi que de la composition de l'hydrocarbure de départ [Richter2000].

La première voie de formation du benzène correspond à la réaction de recombinaison de radicaux alkylés de type C_4 avec de l'acétylène. En effet, Bittner et Howard [Bittner1981] proposent une réaction de recombinaison radicalaire de $n-C_4H_3$ (1-buten-3-yn-1-yl) avec de l'acétylène (C_2H_2) alors que Wang et Frenklach [Wang1994], eux proposent l'addition d'acétylène sur le radical $n-C_4H_5$ (1,3-butadien-1-yl) :



Les radicaux $\text{n-C}_4\text{H}_3$ et $\text{n-C}_4\text{H}_5$ sont obtenus par recombinaisons radicalaires de l'acétylène avec les radicaux éthyne (C_2H) [Frenklach1987] et vinyle (C_2H_3) [Cole1984] respectivement :



Ces voies de réactions (réaction I.2 et I.3) sont les voies les plus favorables pour la formation du benzène car d'une part celles-ci ne requièrent pas de transferts d'hydrogène d'un atome de carbone à un autre et d'autre part car l'acétylène est présent en forte concentration dans les flammes riches [McEnally2006].

La deuxième voie de formation du benzène passe par une recombinaison de radicaux carbonés de type C_3 , soit l'addition de deux radicaux propargyl (C_3H_3) d'après les travaux de Miller et Melius [Miller1992], soit par addition de propargyl et d'allyle (C_3H_5) d'après [Marinov1997] :



Les radicaux C_3H_3 et C_3H_5 sont obtenus par addition de radicaux type CH_x à de l'acétylène [Miller1992] :





Les réactions de la deuxième voie de formation du benzène requièrent des réactions d'isomérisation ce qui peut rendre potentiellement leurs contributions plus faibles. Cependant, compte tenu du fait que ces espèces sont des radicaux relativement stables, présents en grande concentration et que la réaction d'isomérisation est favorisée par de faibles énergies d'activation, celles-ci se révèle également significative et peut s'avérer compétitive à la première voie de formation selon les conditions expérimentales [Lindstedt1996]. D'après la revue détaillée de Mc Enally, c'est d'ailleurs cette voie réactionnelle qui est prépondérante dans le cas de la combustion du méthane.

La troisième voie majoritaire de formation du benzène passe par recombinaison de radicaux de type C₅ avec le radical méthyl (CH₃). La principale réaction de cette voie est celle du radical cyclopentadienyl (C₅H₅) avec CH₃ [Melius1996], C₅H₅ provenant de la recombinaison d'un radical propargyl avec de l'acétylène [Frenklach2002]:



Cette troisième voie de formation du benzène est aussi prépondérante puisque d'une part, le radical cyclopentadienyl est relativement stable par résonance et d'autre part, le radical méthyl est relativement peu réactif en condition de flamme riche [McEnally2006]. Comme il a été précisé dans ce paragraphe, la contribution des 3 principales voies de formation du benzène est fortement dépendante de la composition de l'hydrocarbure, un récapitulatif des mécanismes de formation du benzène dans le cas de la combustion du méthane et des alcanes est présenté de manière schématique sur la Figure I.11.

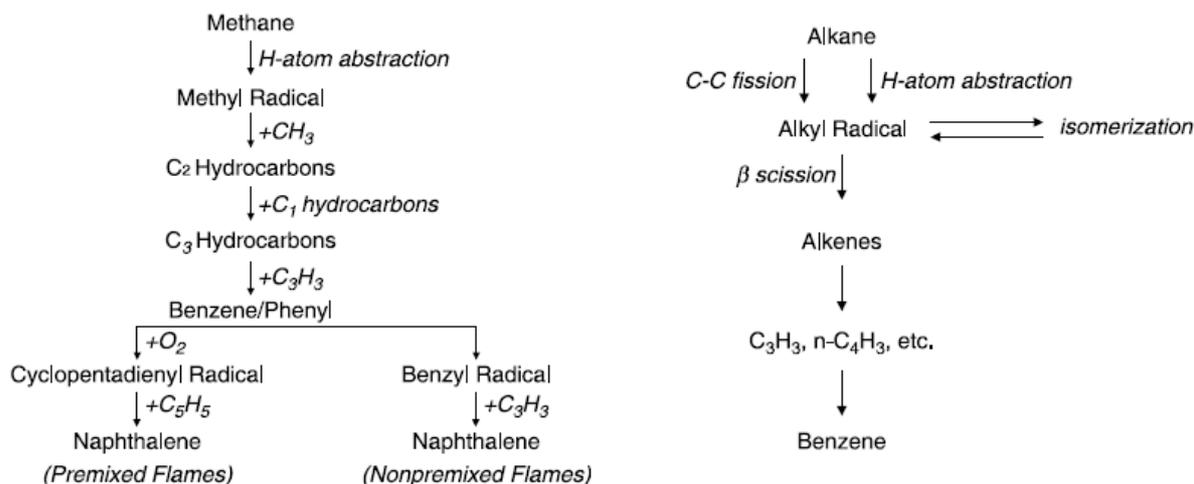


Figure I.11 : Schéma des voies de décomposition de l'hydrocarbure et de formation du benzène dans le cas du méthane (à gauche) et dans le cas d'un alcane (à droite) [McEnally2006]

III.2 Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Il existe différents mécanismes chimique permettant d'expliquer la formation des HAP dans les flammes.

III.2.1 Croissance des HAP par le mécanisme HACA

Parmi ceux-ci, le mécanisme HACA, acronyme de H-Abstraction C₂H₂-Addition, qui a été introduit par Frenklach et Wang [Frenklach1991] est généralement admis comme étant la principale voie de formation des HAP. Ce mécanisme est une séquence répétitive de deux processus chimiques : l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une espèce aromatique (en l'occurrence du benzène) par un atome d'hydrogène puis addition d'une molécule d'acétylène sur le radical formé. Cette addition forme une espèce chimiquement instable qui se stabilise par cyclisation après rupture d'une autre liaison C-H libérant un autre atome d'hydrogène. Après cette séquence il y a donc formation d'un nouveau cycle aromatique, la répétition de celle-ci conduit donc à la formation d'hydrocarbures aromatiques ayant un poids moléculaire de plus en plus important. Un schéma du mécanisme de formation des HAP suivant le mécanisme HACA est présenté sur la Figure I.12.

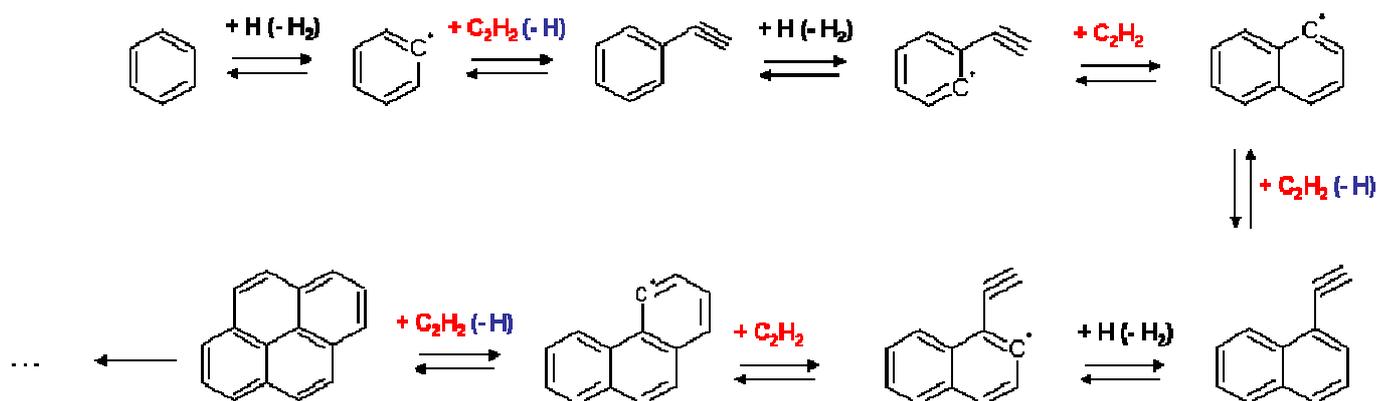


Figure I.12 : Schéma du mécanisme HACA [Wang1994]

III.2.2 Autres mécanismes de croissance des HAP

L'acétylène n'est pas la seule espèce envisagée comme molécule à l'origine de la propagation des cycles aromatiques. En effet, différentes études mettent en évidence que le mécanisme HACA ne permet pas à lui seul de rendre compte de la quantité totale de HAP formés [Castaldi1996a], [Braun-Unkloff1998]. D'autres espèces radicalaires telles que le méthyl, le propargyl, ou le cyclopentadienyl, ayant une structure stabilisée par résonance, sont susceptibles de participer à la croissance des HAP selon des mécanismes similaires à ceux mis en jeu dans la formation du benzène. Ainsi, Stein et al. [Stein1991] proposent la formation d'espèces aromatiques polycycliques via la contribution de cycles benzéniques substitués réagissant avec le radical propargyl (Figure I.13).

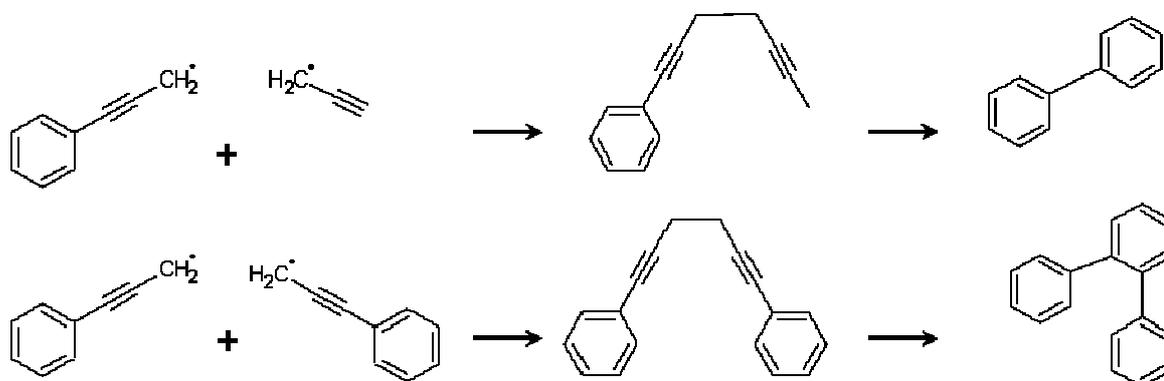
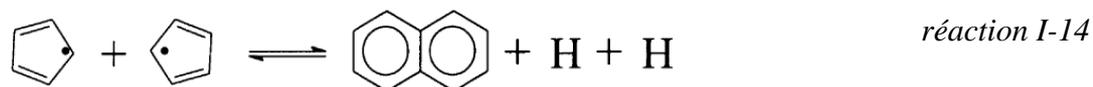
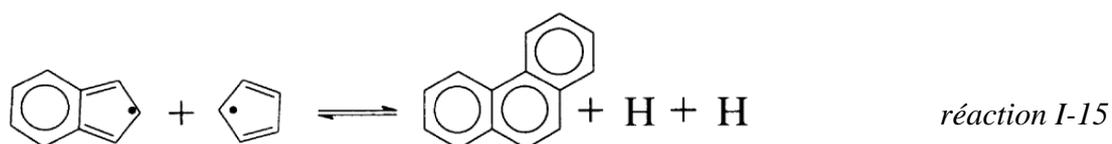


Figure I.13 : Formation d'espèces aromatiques polycycliques par recombinaison de cycle aromatique substitué avec du propargyl [Stein1991]

De leur côté, Castaldi et al. [Castaldi1996a] ont mis en évidence lors d'une étude sur la formation des HAP dans une flamme de méthane que ceux-ci pourraient être formés à partir du réarrangement de radicaux cyclopentadienyl. En particulier, ils suggèrent la formation du naphthalène à partir de la recombinaison de deux radicaux cyclopentadienyl :



De la même manière, le phénanthrène peut être formé à partir de l'addition de cyclopentadienyl sur un radical indenyl :



Une autre voie envisagée pour la croissance des HAP et la formation des particules de suie passerait par une phase ionique. En effet, plusieurs auteurs ont observé expérimentalement la présence de HAP sous forme ionique dans des flammes riches [Hayhurst1985], [Weilmünster1999]. Dans cette dernière publication, les auteurs indiquent que les HAP sous forme ionique proviennent de l'ionisation d'espèces aliphatiques et/ou oxygénés qui ensuite ionisent les HAP par réaction de protonation. Les mécanismes de croissance de ces ions HAP semblent similaires au mécanisme HACA pour les molécules neutres. La contribution des espèces ioniques dans la formation des HAP et des suies est encore mal connue car le manque de données thermodynamiques et cinétiques ne permet pas de les insérer dans les modèles cinétiques actuels. L'implication des espèces ioniques semble limitée et uniquement active pour des conditions de flamme bien spécifiques [Richter2000].

Plus récemment, D'Anna et al. [D'Anna2004] ont proposé un mécanisme de croissance des HAP par réactions entre HAP radicalaires et moléculaires basé sur l'abstraction d'un atome d'hydrogène à un HAP pour former un HAP radicalaire qui s'additionne ensuite avec un autre HAP moléculaire pour former une molécule aromatique plus lourde. Ce mécanisme de croissance se poursuit ensuite par la répétition de cette séquence qui produit des espèces aromatiques de poids moléculaires de plus en plus

importants (cf. Figure I.14). Outre la formation des HAP, ces auteurs ont également, à partir de ce mécanisme, développé un mécanisme cinétique détaillé capable de simuler la formation de particules dans une flamme de diffusion d'acétylène.

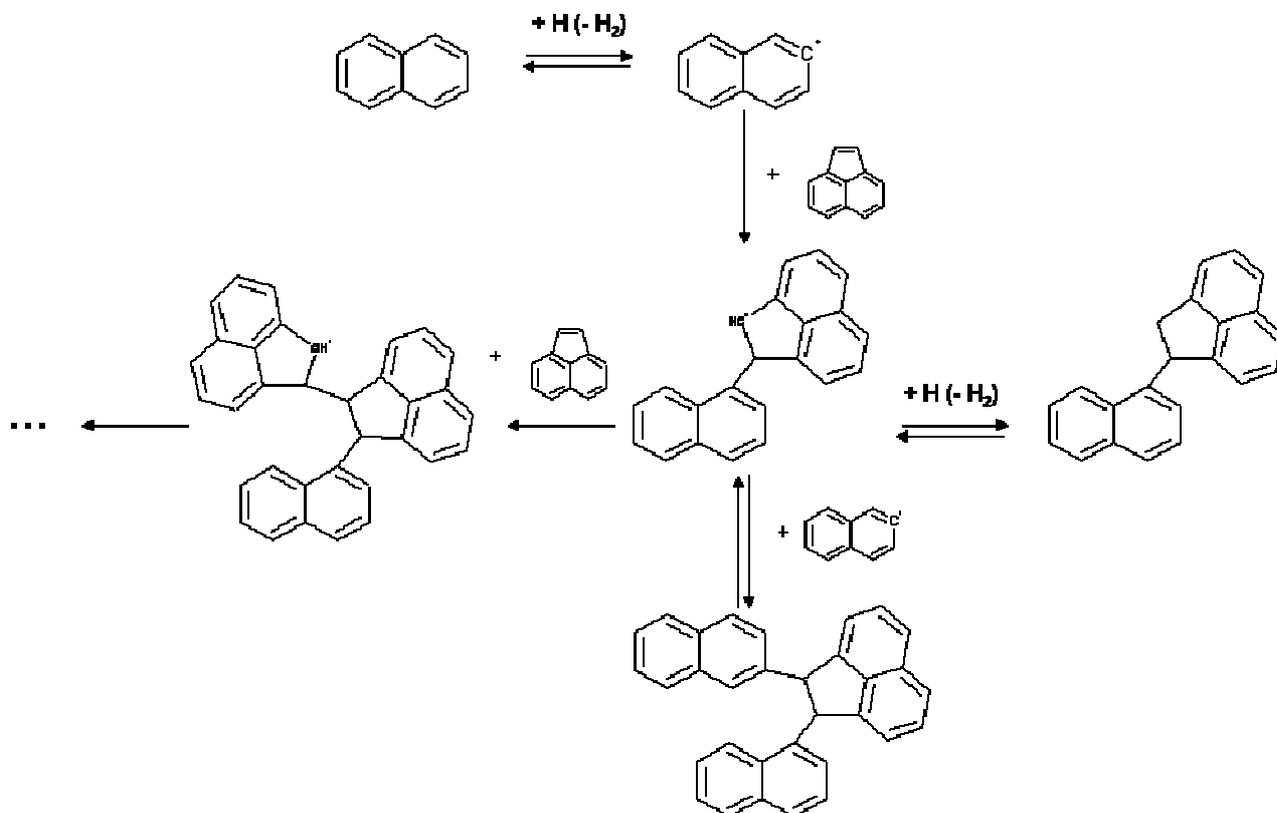


Figure I.14 : Schéma du mécanisme de croissance des HAP par réaction radicalaire [D'Anna2004]

III.2.3 Oxydation des HAP

L'oxydation des espèces aromatiques en phase gaz représente le principal processus compétitif à la croissance des HAP. Dans sa revue, Frenklach identifie l'oxygène moléculaire comme étant la principale espèce pouvant interférer avec les processus de croissance des HAP [Frenklach2002]. D'après des simulations numériques issues de travaux antérieurs sur des flammes laminaires de prémélange [Frenklach1987], l'oxydation par les radicaux OH serait moins importante. L'oxydation des espèces aromatiques a lieu préférentiellement avec de fortes concentrations en oxygène moléculaire en début de phase de croissance. En effet, l'oxygène moléculaire réagissant avec les espèces radicalaires diminue la concentration en atomes d'hydrogène. En conséquence, ceci ralentit la croissance des espèces aromatiques par le mécanisme HACA, ce processus étant gouverné par la production d'atome H. Le

mécanisme de croissance des suies étant par ailleurs similaire au mécanisme HACA, c'est pour cette même raison que les suies apparaissent en condition de flamme riche, pauvre en oxygène moléculaire et riche en atomes d'hydrogène.

L'oxydation des espèces aromatiques diminue la masse de carbone disponible pour la croissance de suies. Cependant d'autres mécanismes plus importants ont lieu bien avant la phase de croissance des HAP. En effet, d'autres espèces carbonées sont susceptibles de s'oxyder, notamment dans la zone précédant la formation des premiers cycles aromatiques où la concentration en oxygène moléculaire est très importante. Des simulations numériques relatives à la combustion de l'acétylène identifient l'oxydation de C_2H_3 comme étant l'étape clef entre la croissance des espèces carbonées et leurs oxydations [Frenklach1987].

III.3 Formation des particules de suie

La formation des premières particules de suie à partir d'espèces moléculaires présentes sous forme gazeuse est certainement l'étape réactionnelle la plus sujette à caution de la part de la communauté scientifique [Frenklach2002]. On trouve principalement deux grandes théories dans la littérature pour expliquer cette phase : la première qui est aussi la plus connue considérant les HAP comme précurseurs des particules de suie et la deuxième mettant en jeu les polyynes.

III.3.1 Formation des suies

III.3.1.1 Nucléation des suies

L'étape de nucléation des premières suies reste la phase réactionnelle la moins bien comprise du mécanisme de formation des suies dans les flammes. Les HAP sont considérés comme étant les composés précurseurs de la formation des suies [Richter2000]. Les premiers modèles [Frenklach1985] considéraient un mécanisme purement chimique. Au-delà d'une certaine taille, les HAP lourds formés selon le mécanisme HACA "transiteraient" vers un état solide. D'autres approches considèrent plutôt que les HAP au delà d'une certaine taille coalesceraient entre eux par le biais d'interactions de Van der Waals conduisant ainsi à la

formation de dimères. Puis, des collisions entre dimères et HAP ou d'autres dimères formeraient des clusters tridimensionnels composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques en couches superposées [Frenklach2002]. Ces clusters possèderaient également des groupements fonctionnels à leur surface permettant une réactivité avec d'autres molécules tels que des HAP ou de l'acétylène, poursuivant simultanément le mécanisme HACA. Cette succession d'étapes expliquerait le passage d'un état gazeux à l'apparition d'une phase solide pour former ainsi les premiers nucléis de suie. Concernant la nature des dimères formés, Appel et al. [Appel2001] à partir de calculs de chimie quantique, proposent que la formation des premiers nucléis de suie provienne de la coalescence de HAP composés de 16 à 18 atomes de carbone. Comparant la stabilité thermodynamique de dimères de différents HAP en fonction de la température, ils concluent que le pyrène serait le plus petit HAP susceptible de former des dimères dans une flamme, ceux-ci étant stables d'un point de vue thermodynamique à haute température ($\cong 1500\text{K}$). Cependant, notons que dans une étude plus récente consacrée à l'étude de la dimérisation du pyrène dans un jet supersonique, Sabbah et al. [Sabbah2010] montrent que le dimère de pyrène ne peut être stable dans les conditions de flamme remettant en cause son rôle dans le processus de formation des suies.

Des calculs de plus en plus élaborés, basés sur la dynamique moléculaire sont développés afin de rendre compte de la nucléation et de la croissance des particules de suie dans les flammes. Par exemple, dans le cadre de l'étude d'une flamme à contre courant, Chung et Violi [Chung2007] dans une approche originale couplant la dynamique moléculaire et une méthode de calcul Monte Carlo (Atomistic Model for Particle Inception (AMPI) Algorithm) reproduisent correctement la zone de formation des suies et mettent en avant que les deux mécanismes évoqués précédemment sont corrélés à la température et à la concentration de HAP et de H. Ainsi, dans la zone de haute température, le mécanisme purement chimique de croissance des HAP apparaît satisfaisant alors que dans des zones moins chaudes de la flamme, il est nécessaire de considérer un mécanisme impliquant l'agglomération de nanoparticules et la coagulation de HAP à leur surface. Notons que Chung et Violi définissent les nanoparticules comme étant des molécules aromatiques lourdes (notées R_iH) contenant i cycles péricondensés.

Plusieurs études dans la zone de nucléation des suies ont permis de mettre en évidence la présence de particules semi-transparentes. On peut citer celles de [Minutolo1998] et de [Sgro2001] qui, combinant des mesures de fluorescence, de diffusion laser et d'extinction, ont

permis d'observer des particules carbonées de taille nanométriques appelé NOC (Nano Organic Carbon) détectables dans l'UV, transparentes dans le visible et ayant un diamètre compris entre 2 et 3 nm. Plus récemment, Bruno et al. [Bruno2007] ont affiné ces observations en distinguant, au sein d'une flamme éthylène/air par fluorescence anisotropique résolue en temps, deux types de particules : Les premières ayant un diamètre compris entre 1 et 1,5 nm, fluorescent dans le domaine de l'UV, les deuxièmes de diamètres supérieurs à 2 nm émettant dans le domaine du visible. Concernant la structure de ces particules, D'Anna et al. [D'Anna1994] indiquent que celles-ci seraient principalement constituées d'assemblage de HAP à 2 ou 3 cycles. En étudiant la structure des particules de suie prélevées dans une flamme d'éthylène et analysées par couplage de technique de désorption laser et de spectrométrie de masse, Dobbins et al. [Dobbins1998] mettent en évidence que les particules de suie pourraient être composées de stabilomères constitués de 6 cycles aromatiques. Ils observent également la présence de structures plus lourdes aux alentours de 500 u.m.a correspondant à des aromatiques à 12 cycles et pouvant être les espèces à l'origine de la formation des premières particules de suie. Récemment, la technique de désorption laser/ionisation laser/ spectrométrie de masse a également été utilisée dans le cadre d'un travail de thèse [Faccinnetto2009] en collaboration entre notre laboratoire et le laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Phlam). L'application de cette technique sur des échantillons prélevés dans une flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 2,32$ et $P = 200$ Torr) qui représente notre flamme de référence de la présente étude a permis de mettre en évidence que l'apparition des premières particules de suie détectées par LII était coïncidente avec l'apparition de HAP lourds de masse > 300 u.m.a. Par contre, en amont de la formation des suies, seuls des HAP contenant au plus 7 cycles sont observés.

III.3.1.2 Croissance des suies

- **Croissance de surface**

La phase de nucléation conduit à la formation de nombreux nucléis de suie qui cependant ne constituent qu'une faible proportion de la masse totale de suie formée dans une flamme (seulement 3% de la masse totale de particules carbonées dans une étude de Bockhorn et al. sur des flammes de propane [Bockhorn1986]). Selon ces auteurs, après la phase de nucléation, le nombre de particules formées n'augmente plus et le mécanisme de formation

des suies change complètement au profit de l'augmentation de taille des particules de suie présentes. Le principal mécanisme de croissance en taille des particules de suie est l'étape de croissance de surface. Celles-ci s'effectue par le biais de réactions de surface hétérogènes entre les sites actifs présents à la surface des particules et les espèces hydrocarbonées présentes en phase gazeuse. Ce processus conduit à l'augmentation du diamètre des particules de suie et en conséquence à une augmentation de la masse et de la fraction volumique de suie. L'espèce principale à l'origine de ce mécanisme est l'acétylène, les réactions chimiques étant similaires à celles mises en jeu lors de la formation des HAP par le mécanisme HACA [Frenklach2002], [Richter2005]. Cependant, d'autres espèces sont susceptibles de participer au mécanisme de croissance de surface telle que les espèces aromatiques et plus particulièrement les HAP. Dans une étude sur la contribution de l'acétylène et des HAP sur la croissance des suies dans une flamme d'éthylène, Benish et al. [Benish1996] indiquent que non seulement les HAP sont présents en concentration suffisante pour participer à la croissance de surface des suies mais également que le coefficient de collision entre les suies et les HAP est 5000 fois plus important que celui entre les suies et l'acétylène. Ils en déduisent que dans le cas d'une flamme d'éthylène, la participation des HAP serait majoritaire, contribuant à 95% de la croissance de surface des suies. Plusieurs auteurs [Haynes 1982], [Bockhorn1984], [Bockhorn1986], [Kellerer2000] ont mis en évidence que la croissance de surface des suies suit une loi cinétique de premier ordre de cette forme :

$$\frac{df_v}{dt} = k_{SG} (f_v^\infty - f_v) \quad \text{équation I-6}$$

avec k_{SG} : la constante de croissance de surface des suies (s^{-1})

f_v^∞ : la fraction volumique de suie maximale

Cette équation n'exprimant qu'une approche phénoménologique de la croissance des particules de suie, celle-ci ne contient aucune dépendance aux concentrations d'espèces présentes dans la flamme. Les valeurs de k_{SG} ne dépendent que des conditions expérimentales et varient donc selon le type d'hydrocarbure. A titre d'exemple, [Bockhorn1984] dans des flammes de propane et d'acétylène, a mesuré des valeurs de k_{SG} comprises entre 100 et 200 s^{-1} . Notons que celle-ci peut augmenter fortement et dépasser 4500 s^{-1} pour des carburants plus lourds [Kellerer2000].

- **Processus de vieillissement de surface des suies ou "surface aging"**

La croissance de surface des suies suivant un processus similaire au mécanisme HACA, l'augmentation de la taille des particules de suie s'accompagne d'une augmentation du ratio C/H des suies. En conséquence, ce mécanisme de croissance est limité par deux principaux facteurs relatifs à l'étape d'abstraction d'hydrogène [Frenklach1994] : la concentration en atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse et le nombre de sites actifs occupés par des atomes d'hydrogène susceptibles d'entretenir le processus de croissance. En effet, une diminution de la quantité d'hydrogène atomique dans la flamme ralentit le mécanisme HACA alors que la diminution du nombre de sites actifs réduit l'activité de surface des suies [Frenklach2002]. Ce phénomène correspond à un vieillissement de surface (ou "Surface aging") dans lequel s'opère une graphitisation progressive des particules de suie par réduction du nombre de sites actifs, élimination des groupements fonctionnels présents à la surface ainsi que des phénomènes de cyclisation qui conduisent à des alignements d'aromatiques polycycliques sous forme de couches. Cette étape correspond au passage des suies dite jeunes ayant une structure plutôt amorphe à des suies dites matures structurées selon le modèle des sphérules présenté dans le paragraphe II.2.2.

III.3.1.3 Coagulation et agglomération de suies

La coagulation des particules de suie est un processus physique ayant lieu en même temps que le processus de croissance et de vieillissement de surface. Dans cette étape, les nombreuses particules fines de suie entrent en collision entre elles puis fusionnent pour former des particules plus grandes gardant leur forme sphérique [Frenklach2002]. Le phénomène de coagulation entraîne à la fois une augmentation de la taille des particules tout en diminuant leur nombre sans toutefois changer la masse totale de particules carbonées et donc ne modifie pas la fraction volumique de suie. La structure des particules formées dépend de la contribution des phénomènes de coagulation et de réaction de surface. En effet, si la particule de suie a une surface trop importante ou si la déposition de matière est trop lente, les réactions de surface ne sont pas assez rapides pour structurer les particules qui perdent leur aspect sphérique. La coagulation des particules de suie s'effectue donc en début de combustion où les suies sont jeunes, la vitesse de coagulation diminuant rapidement au cours de la croissance des suies. En fin de processus de croissance des suies, le nombre de particules

de suie diminue sensiblement, les particules de suie matures s'agglomèrent pour former des structures ressemblant à des chaînes de sphérules, c'est l'étape d'agglomération où ces chaînes forment ce que l'on appelle des agrégats de suie dont la structure est de type fractal [Haynes1982]. Les conditions de transitions entre l'étape de coagulation et d'agglomération restent mal connues [Frenklach2002]. Plusieurs voies sont possibles : la première considère que l'agglomération commence quand les réactions de surface sont trop lentes pour former des particules sphériques. Une deuxième voie propose que les particules de suie soient produites simultanément par réaction de surface et de coagulation et que l'agglomération des particules ne commence qu'après l'arrêt du processus de croissance de surface. Le mécanisme de croissance des particules de suie est donc un processus complexe dans lequel les différents régimes (croissance de surface, vieillissement de surface, coagulation, agglomération) peuvent se produire de manière simultanée et/ou consécutive selon les conditions de la combustion (voir Figure I.15). Ce mécanisme amène à la formation de particules de suie mature agencées sous forme de chaînes pour former ainsi des agrégats de suie pouvant contenir plusieurs centaines de sphérules, ce qui représente des structures carbonées composées de millions d'atomes de carbone.

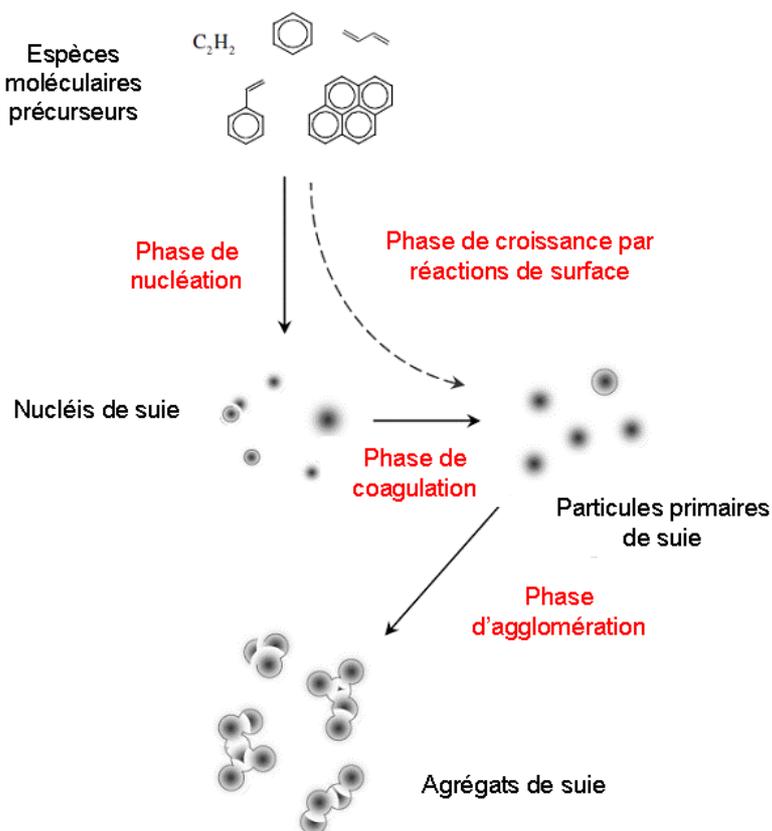


Figure I.15 : Mécanisme de croissance des particules de suie [Faccinnetto2009]

III.3.2 Théorie des polyynes

Les polyynes appelés également polyacétylènes sont des polymères d'acétylène se présentant sous la forme de molécules linéaires de formule brute $C_{2n}H_2$ (avec $n = 2, 3, 4, \dots$). Dans cette théorie, la formation des suies se décompose en trois étapes, représentées sur la Figure I.16 [Krestinin1998]:

- L'étape de polymérisation dans laquelle la dégradation de l'hydrocarbure de départ conduit à la formation de molécules d'acétylène qui, par polymérisation, forment des polyacétylènes.
- L'étape de croissance des polymères où l'addition de polyacétylènes et de radicaux insaturés mène à la formation d'espèces hydrocarbonées cycliques et polycycliques représentant le noyau de départ des suies.
- L'étape de formation du carbone pyrolytique qui correspond à la graphitisation de ces espèces hydrocarbonées polycycliques et donne naissance aux premières particules de suie.

La croissance des suies se fait ensuite après répétition de ces étapes à partir d'un site radicalaire présent à la surface de la particule primaire de suie.

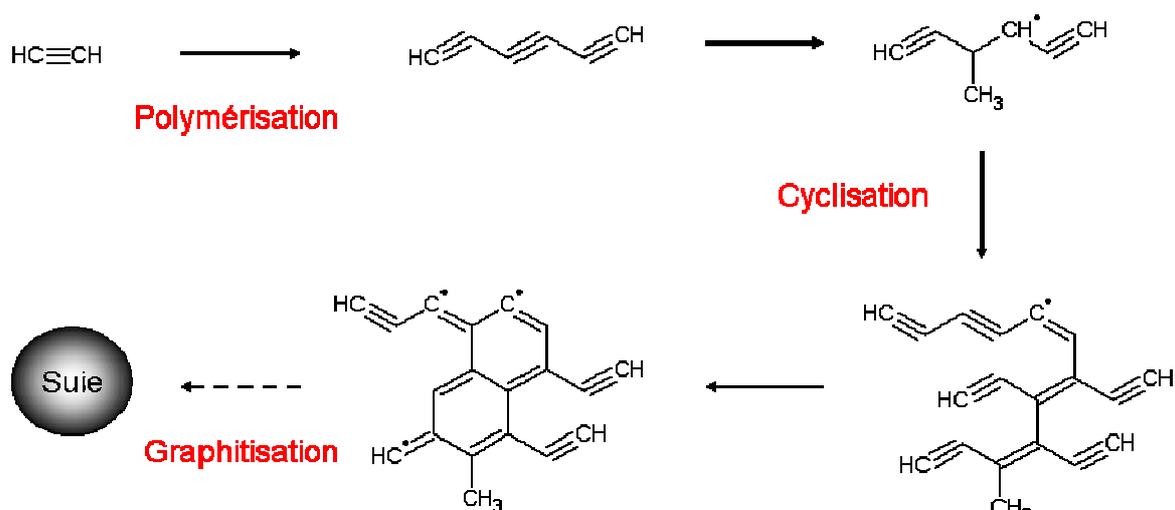


Figure I.16 : Mécanisme de formation des suies selon la théorie des polyacétylènes (d'après [Krestinin1998])

Selon Krestinin, les polyynes sont des espèces présentes dans la flamme de manière importante qui pourraient correspondre notamment à la matière condensée de couleur jaune brun observée dans certaines études expérimentales [D'Alessio1992]. Ces espèces condensées ont une masse moléculaire comprise entre 300 et 3000 u.m.a et possèdent une structure proche de celle des suies. D'Anna et al. [D'Anna1994] indiquent que ces espèces sont des particules de petites tailles, transparentes dans le visible mais détectables dans le domaine de l'UV. D'après ces auteurs, ces particules sont principalement composées de petits HAP de 2 à 3 cycles connectées par des liaisons aliphatiques voire oxygénées, assimilables à des composés formés par polymérisation. Cependant, il existe relativement peu de données expérimentales étayant ce modèle. Ainsi, cette théorie est généralement considérée comme une voie réactionnelle complémentaire à celle mettant en jeu les HAP. Krestinin indique d'ailleurs des connections entre les deux théories, validant la théorie des HAP pour la nucléation des suies [Krestinin1998] et privilégiant celle des polyynes pour la croissance de surface des suies [Krestinin2000].

III.3.3 Oxydation des suies

La présence d'espèces oxydantes peut contrebalancer la croissance des suies par le biais de réactions d'oxydation et engendrerait ainsi une diminution de la quantité de suie formée. Stanmore et al. [Stanmore2001] proposent une synthèse générale des mécanismes d'oxydation des particules de suie. Ils indiquent que selon les conditions, les oxydants des suies peuvent être l'oxygène, le radical OH, l'eau, le dioxyde de carbone et les oxydes d'azote. Les réactions d'oxydation des suies sont des réactions hétérogènes de surface entre les sites actifs présents à la surface des suies et les espèces oxydantes qui provoquent une diminution de la masse de particule de suie au profit de la formation de CO et de CO₂ sans toutefois réduire le nombre de particules. Les espèces oxydantes principalement présentes dans les flammes sont le radical OH, l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire. Neoh et al. [Neoh1985] mettent en évidence la forte implication du radical OH. Concernant O₂, ces mêmes auteurs indiquent que bien que celui-ci ne représente qu'une réactivité intrinsèque très faible en comparaison du radical OH, il peut infiltrer plus aisément les pores des particules de suie et provoquer des réactions d'oxydation interne. L'effet de l'oxygène moléculaire sur la formation des suies peut toutefois s'avérer variable. A faible concentration, celui-ci participe

à l'abstraction d'atome d'hydrogène à la surface des particules de suie formant des sites radicalaires promouvant ainsi la formation des particules de suie. Inversement, des concentrations élevées à un stade précoce du processus de combustion réduisent la quantité de carbone disponible pour la croissance des suies [Leusden2000]. Pour l'atome d'oxygène, l'efficacité de collision est similaire à celui de OH, leur contribution dépendra donc de leur concentration [Vierbaum2002]. Ainsi, dans des flammes de prémélange benzène/O₂/Ar à P = 5,5 kPa, Richter et al. [Richter2005] ont calculé que la contribution de O était négligeable par rapport à celle de OH.

IV Conclusion

Nous avons vu que l'étude des HAP et des particules de suie formés par les phénomènes de combustion est une thématique de recherche pluridisciplinaire tant sur le plan chimique en ce qui concerne leur mécanismes de formation dans les flammes que sur le plan environnemental et sanitaires afin de comprendre leur devenir en tant que polluants. Notre thématique de recherche sur les HAP et les suies a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des HAP et des suies dans les flammes. C'est un thématique de recherche complexe car la flamme est un milieu d'étude complexe où non seulement les espèces sont très nombreuses et fortement réactives entre elles, mais celle-ci s'avère être pour la plupart difficiles à mesurer car présentes en faibles concentrations. Nous présentons donc dans le chapitre II, les principales techniques analytiques et spectroscopiques de mesure des espèces aromatiques dans les flammes et notamment dans les flammes riches qui constitue notre domaine d'étude.